



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GC/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème :

PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE

Présenté par

- 1- DJAROUM Aziza
- 2- DJELLOUL Soulef

Soutenu le 27/08/ 2020 devant le jury composé de :

Président :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	MEROUNI Réda Djillali	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BELARBI Ilhem	Docteur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Nos remerciements vont d'abord à «الله» le tout puissant, qui nous a dotées d'intelligence, de volonté, de patience, de capacité et de force et nous a maintenues en bonne santé pour bien mener nos années d'études et réaliser ce travail.

*Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (S.E.A.M.M) dirigé par Monsieur A. **BELOUTEK**, Professeur à l'université de Mostaganem. Nous le remercions de nous avoir accueillies au sein du laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.*

*Un remerciement exceptionnel à notre encadrant **Mme K. MAROUF**, Professeure à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger notre mémoire et de nous avoir proposé ce thème de fin d'études. Nos sincères remerciements pour ses précieux conseils, son orientation et sa disponibilité afin de réaliser ce modeste travail.*

*Nous sommes honorées par la présence de Monsieur A. **KHELIFA**, Professeur à l'université de Mostaganem, en tant que président de jury de soutenance en dépit de ses occupations. Nous tenons à lui exprimer nos vifs remerciements pour avoir mis tous les moyens à notre disposition afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Nos remerciements vont également à Monsieur **D.R. MEROUANI**, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous sommes très reconnaissantes à notre co-encadrant, **Mme I. BELARBI**, docteur à l'université de Mostaganem, de nous avoir dirigées et orientées durant notre séjour au laboratoire, d'avoir contribué à la réalisation de ce mémoire et pour sa disponibilité à tout moment.*

Notre gratitude s'adresse aux membres du jury et les autres professeurs de notre université, pour tout ce qu'ils ont pu nous apprendre durant notre cursus universitaire.

Nous adressons, aussi, nos remerciements à tous les membres du laboratoire SEAMM pour leur gentillesse, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable, bonne humeur et esprit d'équipe,

*particulièrement Monsieur **M. KHELIFA** et Mme **F. SALAA**, doctorants à l'université de Mostaganem..*

Et pour finir, nous remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail de fin d'études.

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma très chère mère,

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A tous les membres de ma famille qui étaient toujours là pour moi, leurs encouragements et leur confiance m'assurent des bases solides me permettant de me préserver et de me surpasser.

A « H », une personne qui m'est très chère et qui me soutient dans tout ce que j'entreprends.

A « Soulef » mon binôme, mon amie et mon camarade de classe depuis l'école primaire.

A mes meilleures amies et sœurs : Sarra et Hadjiba.

Aziza

Je dédie ce travail

A mes chers parents...

*Merci pour les valeurs nobles, l'éducation, l'orientation
et le soutien permanent venu de vous.*

Vous êtes mes modèles de vie pour toujours...Mon profond respect à vous.

A mon frère qui n'a pas cessé de me donner des précieux conseils...

A mes sœurs, qui m'ont toujours encouragé ...

A mes grands-parents maternels ...mon grand père paternel...

A la mémoire de ma grand-mère paternelle...

A toute ma famille...

*A mon binôme Aziza, mon amie proche et mon camarade depuis
l'école primaire.*

A ma meilleure amie S.B Nour Elhouda qui m'a toujours supporté...

A tous ceux qui me sont chers...

Soulef

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE	3
<i>Chapitre I</i>	
INTRODUCTION... ..	5
PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA).....	5
LA PHOTOCATALYSE.....	7
I.3.1. Définition.....	7
Photocatalyse homogène (système H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV) procédé Photo-Fenton.....	7
Photocatalyse hétérogène.....	8
Principe de la photocatalyse	10
Facteurs influençant la photodégradation hétérogène.....	11
Avantages et inconvénients de la photocatalyse	12
Les avantages de la photocatalyse	12
Les inconvénients de la photocatalyse	12
Catalyseurs utilisés.....	12
LES ARGILES	13
Introduction	13
Définition.....	13
Composition des minéraux argileux	14
Structure.....	14
Les différentes modifications des argiles	15
Modification par activation thermique	15
Modification par activation aux acides forts	15
Modification par intercalation.....	16
Utilisation des argiles	16
HALLOYSITE	17
Définition	17
Composition chimique.....	18
Utilisation de l'Halloysite comme catalyseur.....	18
DICLOFENAC	20
Introduction	20
Généralités	20
Propriétés physico-chimique du diclofénac	21

Propriétés physico-chimiques du diclofénac sodique.....	22
Utilisation du diclofénac	23
Dans la médecine humaine.....	23
Les dangers du diclofénac sur la santé humaine.....	24
Dans la médecine vétérinaire	25
Toxicité du diclofénac comme polluant.....	26

CONCLUSION.....	27
BIBLIOGRAPHIE	28

Chapitre II

INTRODUCTION.....	35
-------------------	----

PHOTODEGRADATION DU DICLOFENAC EN ABSENCE DE CATALYSEUR	35
Analyse par spectrophotométrie UV/VIS.....	35
Photodégradation du DCL sans catalyseur	37

PHOTODEGRADATION DU DICLOFENAC EN PRESENCE DE CATALYSEUR	39
Introduction.....	39
Traitement thermique et chimique de l'halloysite.....	39
Optimisation des paramètres.....	41
Détermination de la meilleure quantité adsorbée de l'halloysite.....	41
Optimisation du temps d'équilibre.....	43
Optimisation de la quantité de H600-5N.....	43
Optimisation pH.....	44
Cinétique de la photocatalyse	46
Activité catalytique	

Conclusion

CONCLUSION GENERALE	51
BIBLIOGRAPHIE	52

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: les catégories de la photocatalyse

Figure I.2: mécanisme de dégradation photocatalytique

Figure I.3: Schéma présentant le principe de la photocatalyse

Figure I.4: Schéma de principe de la photocatalyse

Figure I.5: Structure d'un feuillet d'argile

Figure I.6: Structure de l'argile

Figure I.7: Structure de l'halloysite hydratée

Figure I.8: Structure du nanotube d'Halloysite

Figure I.9: Nanotube d'Halloysite

Figure I.10: Structure chimique du Diclofénac

Figure I.11: Structure chimique du diclofénac sodique

Figure II.1: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde

Figure II.2: Détermination de la longueur d'onde du DCL par M.Azougagh et al

Figure II.3: Courbe d'étalonnage de diclofénac.

Figure II.4: Photo du dispositif expérimental

Figure II.5: Analyse spectrale de la dégradation du DCL sans catalyseur

Figure II.6 : Analyse spectrale de la dégradation de DCL sans catalyseur de L.Rizzo et al

Figure II.7: Les échantillons d'Halloysite

Figure II.8: Spectre d'optimisation du meilleur échantillon d'Halloysite pour la photodégradation du DCL

Figure II.9: l'évolution de la quantité du DCL adsorbée en fonction du temps

Figure II.10: l'évolution de la quantité de DCL adsorbée en fonction de la quantité H600-5N

Figure II.11: Effet du pH sur la photodégradation du DCL

Figure II.12: Etude spectrale de l'effet de pH sur la dégradation du DCL

Figure II.13: Courbe d'étalonnage du DCL

Figure II.14: L'évolution de la concentration de DCL en fonction du temps

Figure II.15: $[DCL] / [DCL_0]$ en fonction du temps

Figure II.16: L'évolution de C/C_0 en fonction du temps et différents pH de

M.E. Malefane et al

Figure II.17: $\ln ([DCL_0] / [DCL])$ en fonction du temps

Figure II.18: $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps de M.E. Malefane et al

Figure II.19: spectre comparatif de différentes dégradations du diclofénac

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Les différents types de procédés d'oxydation avancée

Tableau I.2: Pourcentage des composés des minéraux argileux

Tableau I.3: La composition chimique de l'Halloysite

Tableau I.4: Propriétés physico-chimiques du diclofénac

Tableau I.5: Les principaux dérivés du diclofénac

Tableau I.6: Propriétés physico-chimique du diclofénac sodique

Tableau II.1: Evolution de la composition chimique des différents échantillons modifiés

Tableau II.2: Propriétés texturales

Tableau II.3: Résultats d'adsorption

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, les ressources en eau sont constamment menacées par la pollution due aux activités urbaines, industrielles et agricoles.

Parmi les nombreux polluants qui ont été détectés dans les eaux naturelles et les eaux souterraines, on cite les produits pharmaceutiques qui sont consommés et utilisés quotidiennement. Leur présence dans les milieux aquatiques constitue un risque majeur pour la santé, l'hygiène, l'écosystème et l'environnement [1].

Des traitements chimiques classiques ont été réalisés de l'eau tels que : l'adsorption [2,3], coagulation [4], oxydation [5,6] et les méthodes électrochimiques [7], ces traitements ne sont pas efficace pour atteindre un taux d'élimination convenable [8]

Récemment, on a observé un développement de nouvelles technologies émergentes qui sont les procédés d'oxydation avancée (POA) pour surmonter l'inefficacité des techniques conventionnelles afin d'éliminer les produits pharmaceutiques, entre autres, de l'eau. [9]

Les procédés d'oxydation avancée (POA) regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques et parfois inorganiques en substances moins nocives par oxydation via des procédés photocatalytique à base d'un catalyseur performant, qui sont susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels [10].

Durant ces dernières années, la technologie photocatalytique à semi-conducteurs a attiré une attention considérable en tant que nouvelle approche pour faire face aux défis de la pollution de l'environnement et les crises énergétiques [11].

Dans ce contexte, notre travail de recherche a pour objectif d'étudier la photodégradation catalytique du diclofénac. Il s'agit d'un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien très utilisé pour lutter contre les douleurs inflammatoires. Sa présence dans les milieux aquatiques est considérée comme étant une menace pour la santé humaine et l'environnement.

Le catalyseur utilisé est l'halloysite, une argile provenant de Djebel Debbagh gisement n°3 situé à Guelma, connue sous la dénomination de DD3. Elle a subi une modification thermique et chimique pour améliorer ses propriétés afin qu'elle soit convenable à notre travail.

Ce travail est présenté sous forme de deux chapitres. Le premier est dédié à une étude bibliographique relative aux : procédés d'oxydation avancée, la photodégradation catalytique, les argiles, l'halloysite et le diclofénac.

Le second chapitre concerne l'étude expérimentale de la photodégradation du diclofénac en présence de l'halloysite modifiée. Plusieurs paramètres ont été considérés tels que le pH, la quantité du catalyseur et le temps. L'étude a été complétée par un suivi cinétique de la réaction photocatalytique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ME. Malefane, U. Feleni, AT. Kuvarega, Cobalt (II/III) oxide and tungsten (VI) oxide p-n heterojunction photocatalyst for photodegradation of diclofenac sodium under visible light, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2019),
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103560>
- [2] M. Bernardo, S. Rodrigues, N. Lapa, I. Matos, F. Lemos, M. K. S. Batista, A. P. Carvalho, I. Fonseca, High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste, *Journal of Environmental Science and Technology* 13 (2016) 1989–2000.
- [3] M. Malhotra, S. Suresh, A. Garg, Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics, *Journal of Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 32210–32220
- [4] W. Yang, Y. Wu, L. Zhang, J. Jiang, L. Feng, Removal of five selected pharmaceuticals by coagulation in the presence of dissolved humic acids and kaolin, *Journal Desalination and Water Treatment* 54 (2015) 1134-1140.
- [5] Y. Wang, H. Liu, Y. Xie, T. Ni, G. Liu, Oxidative removal of diclofenac by chlorine dioxide: Reaction kinetics and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 279 (2015) 409-415.
- [6] J. Chen, Y. Qian, H. Liu, T. Huang, Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: implication for ISCO, *Journal of Environmental Science and Pollution Research* 23 (2016) 3824–3833
- [7] Z. Ji, T. Liu, H. Tian, Electrochemical degradation of diclofenac for pharmaceutical wastewater treatment, *International Journal of Electrochemical Science* 12 (2017) 7807 – 7816.
- [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, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* (2019),
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112182>.

- [9] KS. Weng, CC. Woon, PL. Yean, KH. Chai, Mahmoudi Ebrahim, Abdul Wahab Mohammad Novel nitrogen and sulphur co-doped carbon quantum dots/titanium oxide photocatalytic membrane for in-situ degradation and removal of pharmaceutical compound, *Journal of Water Process Engineering*, 33 (2020) 101068 doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101068>.
- [10] S. Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries, Thèse de doctorat, Université de Grenoble 2014.
- [11] X. 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 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, *Science of the Total Environment*, 711 (2019) 134643.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

INTRODUCTION

L'impact de la révolution industrielle sur l'environnement s'est traduit par la pollution de l'air, de l'eau et du sol. Ces pollutions entraînent des modifications sur les écosystèmes dont les conséquences sont : La déforestation et la fragilisation des ressources naturelles entraînant une diminution en eaux consommables ce qui se répercute sur la demande alimentaire [1].

Avec le temps et durant plusieurs années, les chercheurs ont développé plusieurs technologies et divers opérations pour éliminer les polluants et diminuer leur impacte sur l'environnement. Parmi ces technologies, la plus efficace c'est la photocatalyse.

Après avoir exposé le principe de la photocatalyse, une présentation détaillée des applications environnementales est conduite. Celles pour le traitement de l'eau couvrent les polluants inorganiques et organiques. La désinfection par photocatalyse est un domaine très exploré, même si la compréhension des mécanismes d'action contre les micro-organismes doit être approfondie. Les applications pour le traitement de l'air concernent l'élimination des oxydes d'azote et le traitement des composés organiques volatils pour l'air intérieur [2].

Les mécanismes physico-chimiques fondamentaux de la photocatalyse sont l'absorption des photons UV, la génération de photo-électrons et de photo-trous, l'adsorption des réactifs, et la proportionnalité de la vitesse de réaction à la masse de catalyseur, au flux photonique et au taux de recouvrement des réactifs sur la surface. L'oxyde TiO_2 (anatase) reste le meilleur photocatalyseur et le seul apte à des applications environnementales [3].

PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase [4].

Les procédés d'oxydation avancée POA sont des procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

- 1) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3)
- 2) Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène
(H_2O_2/UV , O_3/UV , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ et TiO_2/UV)
- 3) Procédés d'oxydation sonochimique
- 4) Procédés d'oxydation électrochimique

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^\cdot) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels [5]. Le procédé principalement utilisé est la photocatalyse hétérogène en présence de dioxyde de titane, elle s'est révélée être un moyen efficace d'élimination de micropolluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière UV-Visible en phase aqueuse [4].

Les différents types de procédés d'oxydation avancée sont présentés dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Les différents types de procédés d'oxydation avancée

POA photochimiques	POA non photochimiques
UV/ H_2O_2	Peroxonation (O_3/ H_2O_2) Procédé
UV/ H_2O_2/O_3	Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) Sonochimie
Photo-Fenton Photocatalyse	Radiolyse
hétérogène Sonophotocatalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau	Oxydation électrochimique

LA PHOTOCATALYSE I

.3.1. Définition

En chimie, la photocatalyse est l'accélération d'une photoréaction en présence de catalyseur [6]. C'est une technique d'oxydation fondée sur l'absorption de lumière, solaire ou ultraviolette, par un catalyseur semi-conducteur. Le catalyseur est partagé avec deux catégories homogènes et hétérogènes [7].

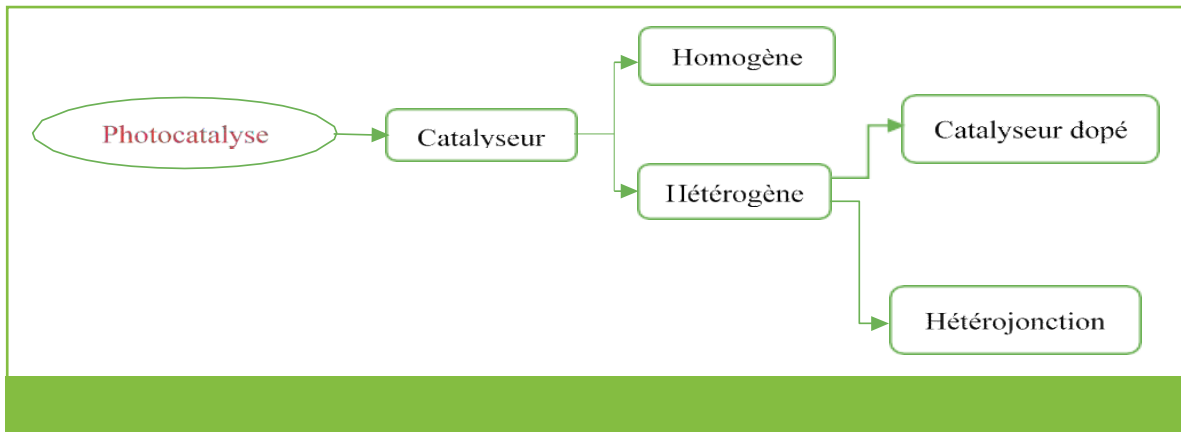
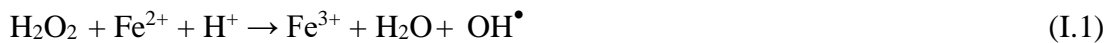


Figure I.1: les catégories de la photocatalyse

Photocatalyse homogène (système H₂O₂ / Fe²⁺ / UV) procédé Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺ (catalyseur) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH[•] par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique et photolyse du peroxyde d'hydrogène d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H₂O₂ absorbe peu ces radiations [8].



La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption (H₂O₂ /UV, H₂O₂ / Fe²⁺/ UV) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O₃/ UV, O₃/ H₂O₂ / UV). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV, O₃/ UV, O₃/ H₂O₂ / UV, H₂O₂ / UV), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés [8].

Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [9].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [10]:

- a) Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

- b) Adsorption d'au moins d'un réactif
- c) Réactions en phase adsorbée
- d) Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- e) Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

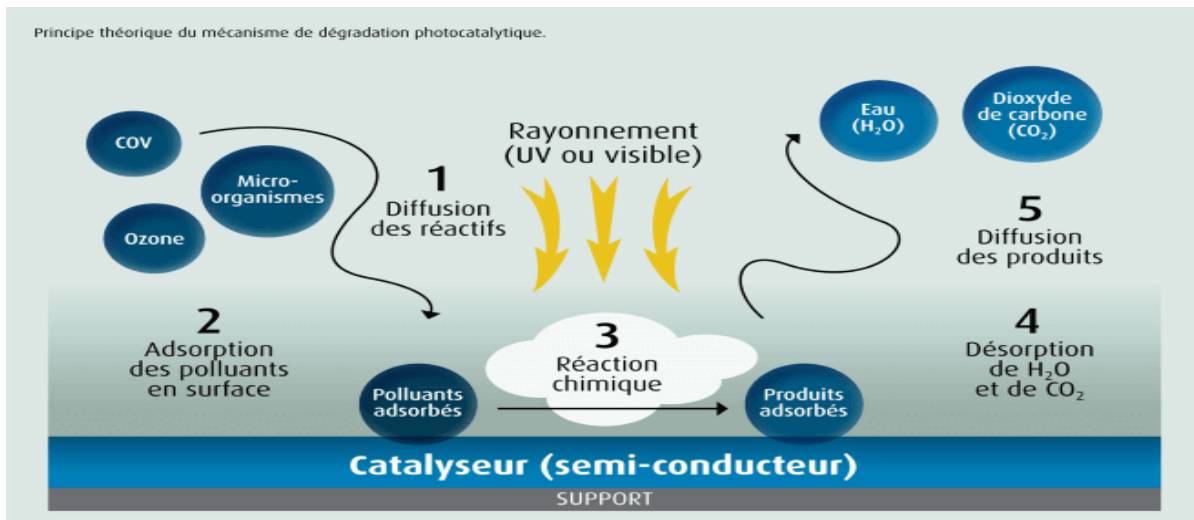


Figure I.2: mécanisme de dégradation photocatalytique

a) Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration.

En régime permanent, le flux J_i (en $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz. Ce qui s'explique par la loi de Fick dont l'expression est la suivante:

$$J_j = -\rho D_{ij} \nabla C_j \quad (\text{I.4})$$

La loi exprime une relation linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration de celle-ci Avec :

- J_j : flux massique ($\text{Kg m}^{-2} \text{S}^{-1}$)
- ρ : Masse volumique (Kg m^{-3})
- D_{ij} : Coefficient de diffusion binaire ($\text{m}^2 \text{S}^{-1}$)

- C_j : Fraction massique

b) Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Les espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui réagissent entre eux.

c) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenantes réellement dans une transformation.

d) Désorption des produits de la surface catalytique

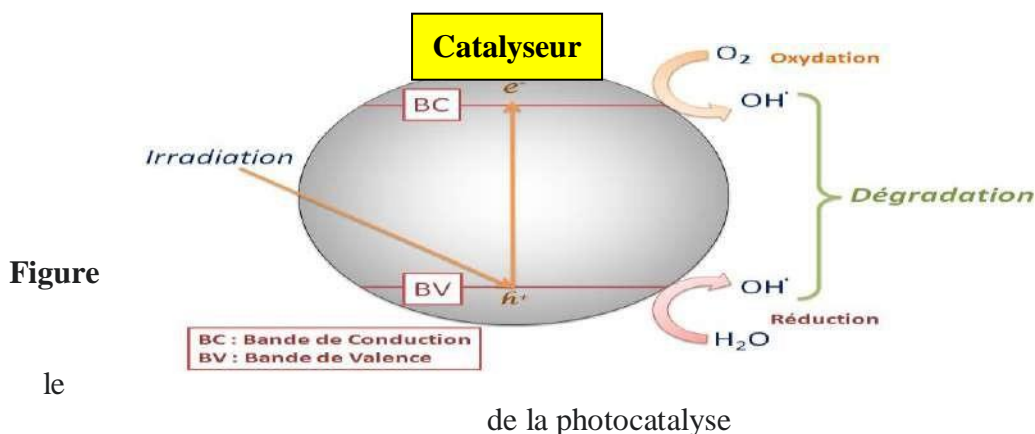
Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

e) Transfert des produits quittant le catalyseur

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide [11].

Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur [12].



C'est l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure à celle de gap (le niveau d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction). Il en résulte la formation d'une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau de

la bande de conduction et formation d'un trou positif sur la bande de valence. Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, soit se recombinaison suivant divers mécanismes. Chaque semi-conducteur possède une différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence qui lui est propre [12].

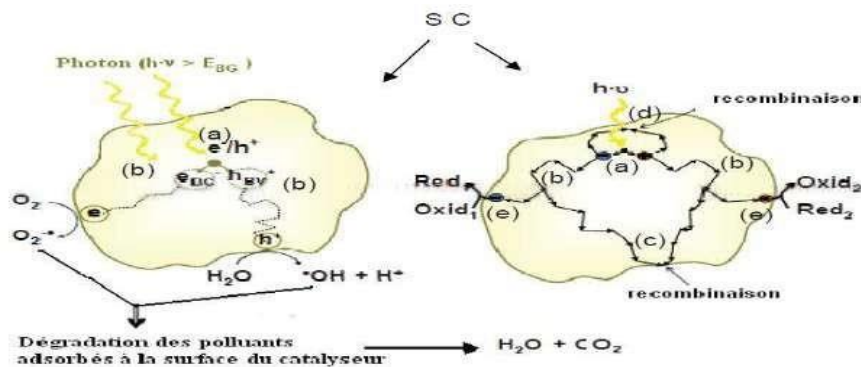


Figure I.4: Schéma de principe de la photocatalyse

- (a) absorption des photons et formation d'une paire (e-/h+)
- (b) migration de la paire (e-/h+) dans le catalyseur
- (c) recombinaison de la paire (e-/h+) en surface de la particule
- (d) recombinaison de la paire (e-/h+) dans le bulk de la particule
- (e) oxydoréduction de l'espèce adsorbée à la surface [9].

Facteurs influençant la photodégradation hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont [9] :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules

- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit

Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse

Parmi les avantages de la photocatalyse, on cite :

- Une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- Fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, économique
- Efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Nécessite une faible consommation d'énergie [9]

Les inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients majeurs. Comme indiqué précédemment, le photocatalyseur est seulement activé par irradiation UV, ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible et pour les applications intérieures. La recombinaison de charges photogénérées entre le moment de leur formation et leur diffusion à la surface du semi-conducteur, peut également diminuer l'efficacité du processus [13].

Catalyseurs utilisés

Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou *gap*. Souvent, ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO₂, ZnO, CeO₂, ZrO₂, SnO₂, CdS, ZnS, etc.). Les potentiels électrochimiques des semi-conducteurs et des couples redox O₂/H₂O et H₂/H₂O montre qu'une interaction entre ceux-ci est possible. En effet, les espèces radicalaires sont formées à partir d'O₂ (oxydation) et d'H₂O (réduction).

LES ARGILES

Introduction

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible coût en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation des matériaux naturels tels que les argiles qui sont caractérisés par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et ils sont capables d'éliminer

simultanément les polluants organiques et inorganiques [14,15]. Les domaines d'applications des argiles sont multiples : A l'état brut, sa plus importante application, après cuisson au dessus de 1000°C, est la production de céramiques (porcelaine, faïence...etc). A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (fabrication des médicaments, tels : Smecta et Bedelix) et dans la dégradation de composés polluants. A un degré moindre, l'argile est utilisée dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics, et la fabrication des alvéoles (pour stockage de déchets radioactifs) [16].

Définition

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante. Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait "Ardille", puis ce mot est devenu "arzille", puis "arsille" pour finir en "argile"[17]. Le terme générique, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires, cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Il n'existe pas une mais des argiles. Selon leurs compositions et concentrations en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes [18].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux de dimension moyenne de l'ordre de 2 μ [19]. Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre qu'une argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg) et de faibles quantités de sodium (Na) et de potassium (K) [11].

Composition des minéraux argileux

Tableau I.2: Pourcentage des composés des minéraux argileux

Elements	Pourcentage (%)
Silice	40 à 60
Alumine	15 à 48
Fer	0,5 à 4
Calcium	0,15 à 5
Potassium	0,85 à 4

Magnésium	0,05 à 2
Autre sels minéraux	4 à 15

Structure

Les argiles se distinguent les unes des autres par leur composition ainsi que leur structure. D'un point de vue géologique, une argile est un minéral dont la granulométrie est inférieure à 4 micromètres. Les argiles utilisées en thérapeutique sont de nature phyllosilicate, en feuillets hydratés d'alumine finement cristallisés. Les roches argileuses sont caractérisées par leur maille élémentaire. Quatre niveaux d'organisation de l'argile peuvent être distingués. La maille se répète de façon périodique pour former un réseau ou couche tétraédrique d'atomes, une combinaison de couches est appelée feuillet, un empilement de feuillets forme un cristal. Ce réseau cristallin est identifié par diffractométrie aux rayons X [20].

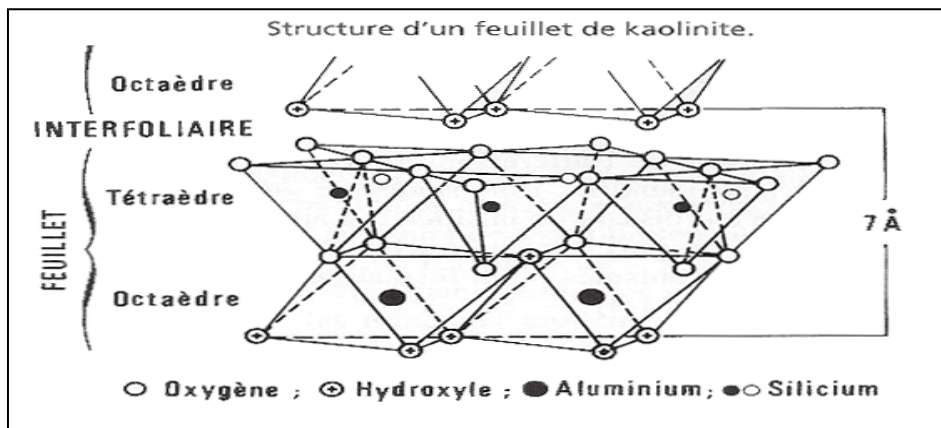
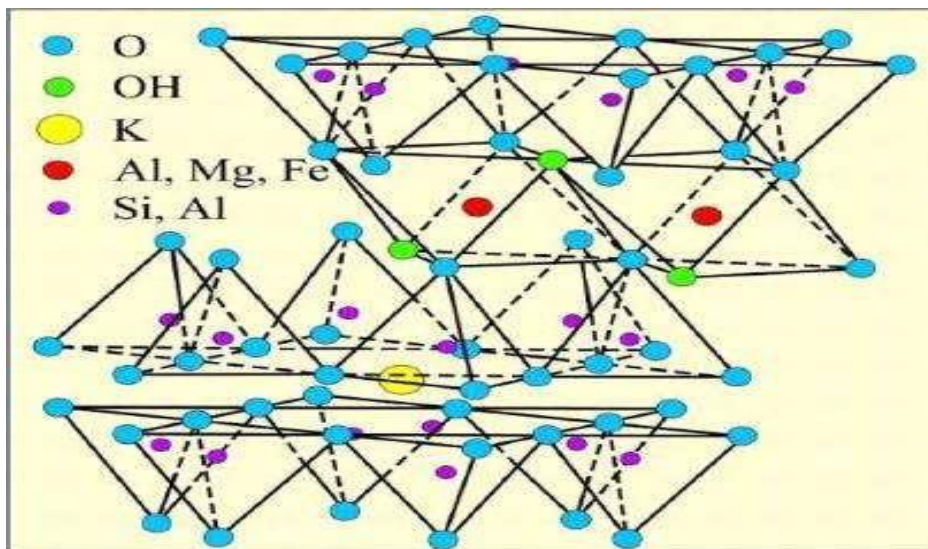


Figure I.5:
Structure
d'un
feuillet

d'argile



I.6:
de

Figure
Structure
l'argile

Les différentes modifications des argiles

Modification par activation thermique

L'activation thermique est un traitement de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius [21,22]. Ce traitement est limité par la résistance du

matériau aux élévations de températures qui pourrait détruire la structure de l'argile. Parfois le traitement thermique de l'argile préalablement imprégnée par l'acide est favorisé [22,23]. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans le matériau. Le départ de l'eau d'adsorption (eau interfoliaire) est presque total aux environs de 220 °C tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées entre 350 °C et 1000 °C [24,25].

Cette déshydratation libère des sites acides et accroît la surface spécifique de l'argile [26,27], par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée. Ce type de traitement est parfois le plus recommandé [28] mais son inconvénient est que l'argile traitée se réhydrate rapidement, donc des précautions s'imposent après un tel traitement [29].

Modification par activation aux acides forts

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue [30,31]. Toutefois l'activation à l'acide chlorhydrique est aussi utilisée [32,33]. Par comparaison, l'acide chlorhydrique est le plus efficace mais à l'échelle industrielle, l'acide sulfurique est préféré pour sa disponibilité et son bas prix [29].

L'activation chimique aux acides, sous des conditions, optimales augmente le nombre de sites acides de Brønsted dans l'argile, qui seraient selon certains auteurs responsables des propriétés d'adsorption [34].

L'attaque acide provoque la dissolution des éléments structuraux de l'argile, qui conduit à sa déshydratation, cependant il se forme de la silice amorphe qui s'agglomère lentement en anneaux [33,34].

Un traitement acide à chaud prolongé dépassant les 24 heures provoque une destruction de la structure conduisant à la formation excessive de silice hydratée alors qu'une quantité importante d'alumine sous forme d'impuretés résiste à l'attaque acide [29].

L'activation acide augmente de façon significative la surface spécifique de l'argile. Cette augmentation de surface est liée au départ des oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium. Plusieurs études ont montré que le taux d'élimination de ces composés augmente avec la concentration de l'acide [30]. Le départ de ces éléments minéraux crée un vide à l'intérieur du matériau se traduisant par un développement de la porosité du matériau traité. [29]

Modification par intercalation

L'intercalation des argiles entraîne une porosité importante [35,36]. Elle consiste à insérer dans l'espace inter-foliaire des argiles des espèces de grande taille telles que le polyhydroxyde d'aluminium [37,38], les cations organométalliques et/ou organiques, dans le but

d'obtenir des adsorbants hydrophiles ou hydrophobes permettant ainsi d'améliorer la capacité d'adsorption des argiles étudiées. [29]

Utilisation des argiles

Les argiles sont employées dans divers domaines pratiques comme : la céramique, les terres cuites, la cimenterie, la papeterie, la raffinerie, la catalyse, l'agriculture, l'industrie électrique et l'industrie thermique. Récemment, nombreux auteurs se sont intéressés à l'emploi des argiles en tant que catalyseurs dans les réactions catalytiques. C'est ainsi que la dégradation du phénol a été rendue possible par la présence du kaolin, modifié par l'acide phosphorique, comme catalyseur [39], la bentonite traitée par l'acide sulfurique dans la photodégradation de l'Acide orange 8 (AO 8) [40], la montmorillonite modifiée par LiOH dans l'estérification du glycérol [41].

HALLOYSITE

Définition

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge « Omalius d'Halloy ». C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que pour l'halloysite, les feuillets sont séparés par une couche de molécules d'eau. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place. [29]

L'halloysite connue sous le nom DD3 est une argile de type 1:1, de couleur grise, onctueuse au toucher, elle provient de Djebel Debbagh gisement n°3. La structure de ce matériau est représentée sur les figures (I7, I8) [11].

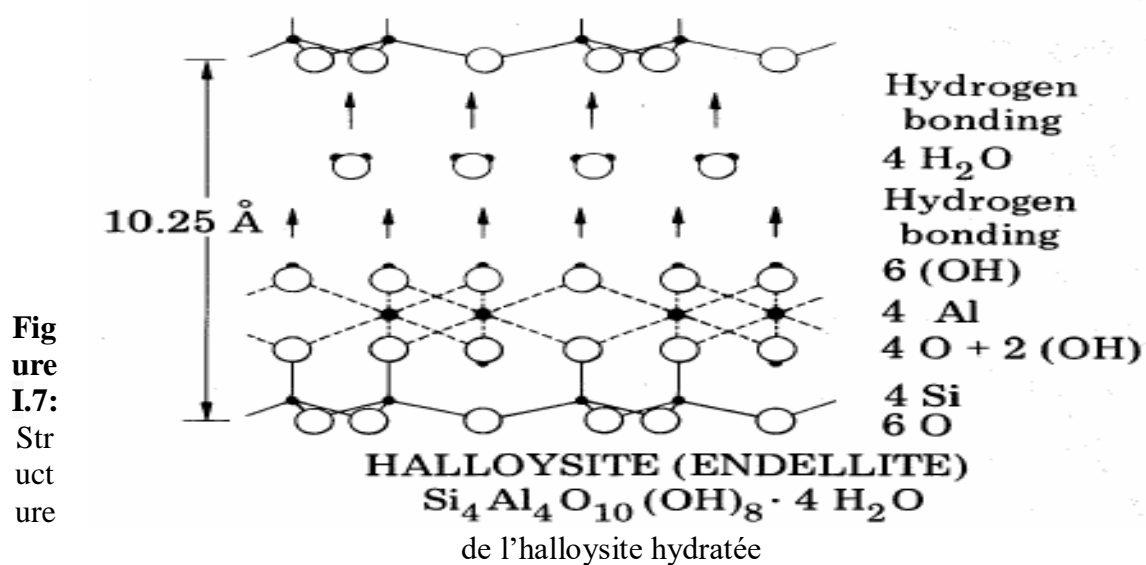


Figure I.7: Structure

Figure I.8:
Structure

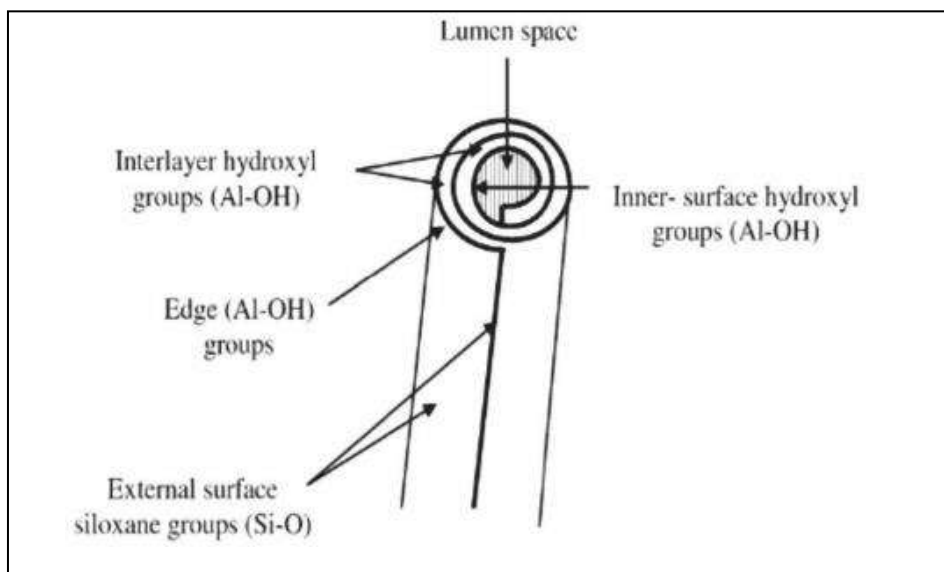
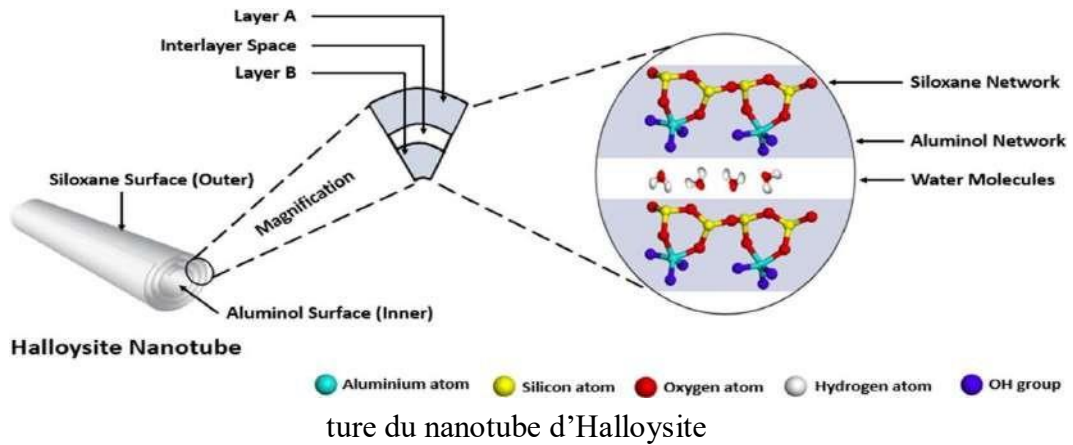


Figure I.9: Nanotube d'Halloysite

Composition chimique [42]

Tableau I.3: La composition chimique de l'Halloysite

Constituents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	P.F.*
Proportions (%)	46,34	37,96	0,05	0,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

PF* : perte au feu

Utilisation de l'Halloysite comme catalyseur

L'Halloysite est utilisée dans un vaste domaine d'applications tels que : le domaine biomédical, lutte anti corrosion, dépollution, extraction des métaux lourds, domaine des

polymères, céramique principalement la porcelaine, et comme support pour immobiliser les enzymes et les catalyseurs métalliques.

Durant ces dernières années, les recherches se sont orientées vers l'utilisation de l'halloysite dans le domaine de catalyse. Citons à titre d'exemple : bon catalyseur dans le domaine de la photodégradation, prenons comme exemple:

- la photodégradation du bleu de méthylène par le composé halloysite/TiO₂ qui a une activité catalytique efficace pour la dégradation de ce colorant [42] ;
- la photodégradation du bleu de méthylène par Halloysite modifiée par fixation de CeO₂ et AgBr à sa surface. Ces deux derniers ont considérablement favorisé l'activité photocatalytique de l'halloysite [42] ;
- Le nanocomposite Halloysite/ ZnO est un photocatalyseur très efficace grâce à son absorption lumineuse relativement forte et son activité catalytique très améliorée. Ce dernier a été utilisé comme catalyseur dans la dégradation du bleu de méthylène [43] ;
- L'activité photocatalytique a été évaluée par la photodégradation du Rouge Congo qui est un colorant organique, en utilisant Halloysite/TiO₂ comme catalyseur [44] ;
- la photodégradation du méthanol et de l'acide acétique par halloysite/TiO₂, qui a montré que le photocatalyseur TiO₂/halloysite présente une sensibilité au pH sur la dégradation du méthanol et une plus grande activité photocatalytique sur la dégradation de l'acide acétique [45] ;
- des tests de photocatalyse hétérogène en présence de l'halloysite/TiO₂ présentaient une activité photocatalytique en lumière visible pour la dégradation de la rhodamine B et du violet de gentiane plus efficace par rapport aux nanotubes d'halloysite purs et Degussa-P25 en raison de la structure hétérogène du TiO₂ [46] ;
- les nanocomposites d'halloysite /TiO₂ et /Fe₂O₃ ont été préparés en utilisant de l'halloysite traitée à l'acide provenant de Pologne. Le nanocomposite TiO₂/halloysite a été synthétisé en utilisant de l'isopropoxyde de titane comme précurseur sous des conditions hydrothermales traitement à 65 °C et le nanocomposite de Fe₂O₃/halloysite a été obtenu par la méthode sol-gel. L'halloysite TiO₂ et Fe₂O₃ nanocomposites ont montré une activité photocatalytique significativement plus élevée dans la décomposition de l'aniline et de ses dérivés chlorés que celle photocatalyseur commercial P25 [47].

DICLOFENAC

Introduction

Depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement, leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, entraînent des risques majeurs pour la vie aquatique et la santé humaine. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [48].

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Elles possèdent des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques [49].

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont l'un des médicaments les plus largement prescrits pour leurs propriétés analgésiques, anti-inflammatoires et antipyrétiques [50].

Un membre de ce groupe est le diclofénac, un des médicaments les plus détectés dans les environnements aquatiques du monde entier. Le diclofénac est souvent reconnu comme le médicament le plus populaire pour la douleur est également l'AINS le plus utilisé, avec une part de marché proche de celle des trois médicaments les plus populaires suivants (ibuprofène, acide méfénamique, naproxène). Un nombre croissant de publications confirme que le rejet de diclofénac dans l'environnement a un impact sur la faune, les écosystèmes et la santé humaine, il semble être le composé ayant la plus haute toxicité aiguë [51].

Généralités

Le diclofénac (DCL) est un médicament anti-inflammatoire très répandu et utilisé dans le monde entier en médecine humaine. Il appartient à la famille des médicaments non stéroïdiens (AINS). Il possède des propriétés antalgiques (contre les douleurs), antipyrétiques (contre la fièvre) et anti-inflammatoires (contre les inflammations). Il inhibe aussi les fonctions plaquettaires pendant une courte durée [52].

Le diclofénac a d'abord été synthétisé par Alfred Sallmann et Rudolf Pfister et breveté en 1965 [53]. Il a été introduit sous le nom de Voltaren par Ciba-Geigy une entreprise pharmaceutique suisse (aujourd'hui fusionnée à Novartis) en 1973, aujourd'hui par Glaxo Smith Kline [54].

Il a été approuvé pour la première fois par la FDA (Food and Drug Administration) en juillet 1988 sous le nom commercial de Voltaren, commercialisé par Novartis [55].

Propriétés physico-chimique du diclofénac

Le diclofénac est substance active anti-inflammatoire non stéroïdien, dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides aryl carboxyliques [56].

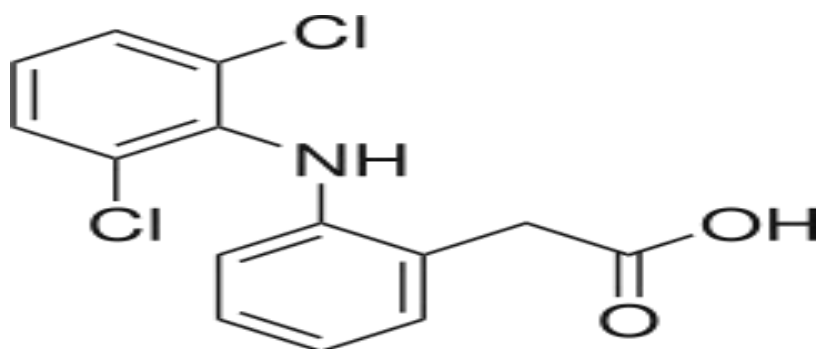


Figure I.10: Structure chimique du Diclofénac

Tableau I.4: Propriétés physico-chimiques du diclofénac [53]

Nomenclature	acide 2-[2-(2,6-dichlorophenyl) aminophényl] éthanoïque
Formule brute	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Masse molaire	296, 149 $g\ mol^{-1} \pm 0, 017$ C 56, 78 %, H 3, 74 %, Cl 23, 94 %, N 4, 73 %, O 10, 8 %
T° de fusion	283 à 285 °C
Solubilité	2, 37 $mg\ L^{-1}$ (eau, 25 °C)
PKa	4,15

Tableau I.5: Les principaux dérivés du diclofénac [57]

Diclofenac Sodique	
Diclofenac diéthylamine	

Nomenclature	[2-[(2,6-dichlorophényl) amino] phényle] acétate de Sodium
Formule brute	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N NaO ₂
Masse molaire	318,129 g mol ⁻¹ C 52,86%, H 3,17%, Cl 22,29%, N 4,40%, Na 7,23%, O 10,06%
T° de fusion	280-285 °C
Solubilité	peu soluble dans l'eau, dans l'acétone et très soluble dans l'alcool
pKa	4,0 ± 0,2 à 25 °C dans l'eau
L'absorption maximale dans UV/Vis	276 ± 2 nm
Pression de vapeur	8,17 10 ⁻⁶ Pa

Utilisation du diclofénac Dans la médecine humaine

Le diclofénac est principalement utilisé pour apaiser les douleurs. Il est indiqué pour le traitement des douleurs inflammatoires dans la polyarthrite rhumatoïde, l'arthrose, l'arthrite chronique juvénile, spondylarthrite ankylosante, les syndromes douloureux de la colonne vertébrale, la goutte aiguë, les douleurs post-traumatiques, les inflammations et les œdèmes postopératoires (exemple : chirurgie dentaire ou orthopédique), dysménorrhée primaire et comme adjuvant thérapeutique dans les douleurs inflammatoires sévères des infections ORL (Oto-Rhino-Laryngologie) comme les pharyngites et amygdalites ou les otites. Il est parfois prescrit aux femmes qui ont des règles douloureuses. Il peut même être utilisé en inoculation oculaire pour soulager les pathologies ophtalmologiques qui ont été traitées chirurgicalement [60,61].

Le diclofénac est souvent utilisé pour traiter la douleur chronique associée au cancer, en particulier si une inflammation est également présente (l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour le traitement de la douleur chronique) [62].

Le diclofénac peut être appliqué par [57]:

- Voie cutanée (gel en flacon pressurisé)
- Voie orale (comprimé enrobé gasterorésistant)
- Voie rectale (suppositoires)
- Voie intramusculaire (solution injectable)

Le diclofénac existe sous plusieurs formes et sous de nombreux noms commerciaux différents. Selon l'organisation des entreprises du médicament (LEEM), consultée en 2011, il existe actuellement 41 spécialités pharmaceutiques contenant le diclofénac comme principe actif [57].

Au Canada, le DCL est vendu sous le nom de Voltaren Emulgel et quelques autres noms communs sont : Votalin (Chine), Diclofenaco Normon (Espagne), Volini (Inde), Diclofenac-Asteria (États-Unis) et Corée), Diclo-Denk (Allemagne), Voltaren (Argentine, Australie, Belgique, Égypte, France, Allemagne, Nouvelle-Zélande, Norvège, Portugal, Russie, Afrique du Sud, Suède, Turquie) [55].

En Algérie, il existe sous les noms suivants : Biofenac, Clofenal, Diclofenal, Voltarène, Votrex, Voltum [63].

Les dangers du diclofénac sur la santé humaine

➤ **Des méfaits sur le cœur**

Comme tous les AINS, les médicaments à base de diclofénac ont un *risque cardiovasculaire bien connu, chose qui a été rappelée et communiquée en 2018 par l'Agence du médicament*. Une [étude menée au Danemark](#) sur le diclofénac a montré un **risque plus élevé d'événements cardiovasculaires** même à faible dose et pour des durées d'utilisation courtes (30 jours) comparé à d'autres traitements (paracétamol, ibuprofène, naproxène). *Si on prend le diclofénac, surtout pendant des mois, on peut avoir: des **thromboses**, des **accidents vasculaires cérébraux***, confirme le pharmacien Fraysse. *Il a cet effet paradoxal : au lieu de fluidifier le sang comme tous les anti-inflammatoires non stéroïdiens, il le coagule. La raison pour laquelle, ne faut jamais les associer avec l'aspirine. Il peut faire coaguler le sang plus vite en prise à long terme. Cette **coagulation anormale** favorise la formation de caillots de sang et amplifient les complications cardiovasculaires [64].*

➤ **Des risques d'hémorragies digestives**

*Les médicaments à base de diclofénac comme le Voltarène diminuent les prostaglandines qui protègent l'estomac donc on est susceptible de faire des hémorragies digestives **même à court terme, au bout d'une dizaine de jours*** prévient le pharmacien. Ce risque concerne avant tout les prises par voie orale : *Sous forme de gel, c'est plus rare d'avoir des soucis gastro-intestinaux [64].*

En 2012, une étude approfondie par les autorités européennes sur le diclofénac avait montré que cette molécule devait être :

- Contre-indiquée pour les individus atteints de maladies cardiovasculaires (insuffisance cardiaque congestive avérée, cardiopathie ischémique, artériopathie périphérique et/ou maladie vasculaire cérébrale)
- Prescrite à des patients seulement si leurs risques cardiovasculaires avaient bien été pris en compte
- Prescrite à des doses les plus faibles possible pendant les durées les plus courtes [65].

Dans la médecine vétérinaire

Le diclofénac a été très utilisé en médecine vétérinaire comme antalgique dans le traitement symptomatique et la gestion des états inflammatoires, fébriles et douloureux associés à une maladie ou à une blessure chez les animaux d'élevage. Au vu de l'effondrement du nombre de vautours en Asie du Sud, les organisations nationales et internationales de protection de la nature jugent impératif d'interdire toute utilisation du diclofénac chez les animaux d'élevage afin d'empêcher que ce produit se retrouve dans les viandes dont se nourrissent les vautours sauvages et charognards lors d'une réunion du Conseil national indien de la faune sauvage en mars 2005. Son utilisation est inutile, car il existe des alternatives vétérinaires également efficaces [66,67].

Toxicité du diclofénac comme polluant

Suite à son importante utilisation, le diclofénac est considéré comme l'un des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les effluents des stations d'épuration, les estuaires, les rivières, les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable à des concentrations plus faibles, tels que les nano grammes par litre à micro grammes par litre [59]. De ce fait, il peut exister des risques pour l'environnement associés à l'utilisation, le stockage et le rejet de ce médicament que ce soit par les industries pharmaceutiques ou par les consommateurs [57].

Le diclofénac a été confirmé comme un polluant persistant en raison de sa faible biodégradabilité, il peut se transformer en métabolites et augmente la présence des polluants organiques chlorés hautement toxiques et peuvent difficilement être éliminés par des procédés de traitement des eaux usées par conversion. Même un mélange de diclofénac avec d'autres produits pharmaceutiques peut augmenter l'effet de la toxicité dans un environnement aquatique [59].

Plusieurs études ont révélé que la présence de diclofénac dans les milieux aquatiques peut entraîner l'empoisonnement et le déclin des populations de poissons, de créatures aquatiques et des oiseaux. Il peut également influencer les fonctions biochimiques des poissons et conduire aux lésions tissulaires [68]. Eawag a montré qu'une fois dans les cours

d'eau, des petits crustacés transforment le diclofénac en un ester méthylé, un métabolite qui présente une toxicité aiguë plus élevée que la substance mère [69].

Le diclofénac est extrêmement toxique pour les vautours, Son utilisation sur le bétail a anéanti a menacé les populations de vautours en Inde, au Pakistan et au Népal, car les vautours consomment les carcasses de bétail [70], et son ingestion même à de très faibles concentrations, entraîne une insuffisance rénale aiguë suivie de la mort [66].

L'effet néfaste potentiel du diclofénac dans l'environnement aquatique a été révélé par de nombreuses études qui sont restées, cependant, à l'échelle du laboratoire.

CONCLUSION

Ce chapitre porte sur les argiles en particulier l'halloysite, sa modification thermique et chimique et son application en tant que catalyseur. Ce chapitre traite également les procédés faisant appel à la catalyse notamment la photodégradation. Enfin une ultime partie a été consacrée au diclofénac : propriétés physico-chimiques, utilisations et toxicité.

Dans ce contexte, pour la suite de nos travaux, il sera question d'éliminer ce produit pharmaceutique photodégradation, en utilisant l'halloysite comme catalyseur. Au préalable, cette dernière subira un traitement thermique à 600 °C ensuite une modification chimique par HCl.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Fedailaine, Photocatalyse des eaux usées par électrochimie Division bioénergie et environnement – CDER. 2017
- [2] C.Guillard, B. Karheuser, S.Lacombe, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants , Techniques de l'ingénieur, 2011.
- [3] J. Hermann, Bases de la photocatalyse hétérogène : de la théorie aux applications environnementales , Journal de la société chimique en France, 2015.
- [4] G. P. Atheba , Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Autre thèse de doctorat, Université Paul Verlaine – Metz, 2009.
- [5] F. Zaviska, P. Drogui, G., J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires , 2009.
- [6] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Photocatalyse>
- [7] F. Maamer , Photocatalyse des eaux usées par électrochimie Division bioénergie et environnement – CDER. 2017.
- [8] Z.R. Salah, élimination d'un polluant organique par photodégradation par des photos-indicateurs en phase homogène et hétérogène , thèse de doctorat Université Constantine, 2010.
- [9] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). thèse de doctorat Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [10] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today 53 (1999) 11512.
- [11] C. Hannan, C. Mahi, Photodégradation catalytique d'un colorant cationique mémoire de master, Université Mostaganem, 2019.
- [12] S. HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques

et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), thèse de doctorat, Université de Lyon 2012.

- [13] I. Sayah, Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Matériaux. thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2014.
- [14] M. Robert, Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement, Masson, Paris ,1996.
- [15] Eslingere et Peaver, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, US , 1988.
- [16] M. Boumelik, étude d'adsorption d'un polluant sur les matériaux de la région de Bechar , thèse de doctorat, Université d'Oran, 2016.
- [17] P. Chavanne, 200 remèdes à l'argile , Ed. First, 2011, ISBN : 978-2-7540-3136-3.
- [18] F. Hernot, L'argile, son utilisation a l'officine thèse de doctorat Université Angers 2016.
- [19] G. Millot, Géologie des argiles , Tome1, Masson 1954.
- [20] P. Adrienne , L'argile, médecine ancestrale de la tradition aux preuves scientifiques , Ed. Amirys SPRL, dépôt légal : 4^e trimestre 2003, ISBN : 2-930353-15-5.
- [21] Q. Guanzhou, J. Tao, L. Guanghui , F. Xiaohui, H. Zhucheng, Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process, Scandinavian Journal of Metallurgy. 33 (2004) 121-128.
- [22] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Applied Clay Science. 15 (1999) 367.
- [23] A. Boukerroui, M.S. Ouali, Annales de chimie science des matériaux. 25 (2000) 583.
- [24] K. Emmerich, M. Plotze, G. Kahr, Applied Clay Science. 19 (2001) 143.
- [25] E. Gonzalez-Pradas, E. Villafranca-Sanchez, M. Villafranca-Sanchez, F. D. Rey-Bueno, A.Valverde-Garcia, A.Garcia-Rodriguez, J. Chem Technol. and Biotech. 52 (1991) 211.
- [26] M. Pawlik, J. S. Laskowski, A. Ansari, J. Colloid Interface Sci. 260 (2003) 251.
- [27] P. M. Lmkovic, F. E. Milioli, J. D. Paglinso, Thermochem. Acta 447 (2006) 161.
- [28] E .Gonzalez-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, F. Canton-Cruz, S. Viciana, M. Fernandez-Perez, J. Chem Technol. and Biotech. 59 (1994) 289.
- [29] K. Belkassa, étude des propriétés physicochimique d'une halloysite modifiée

thermiquement et chimiquement, thèse de doctorat Université Mostaganem, 2014.

- [30] P. Kumar, R.V. Jasra, T.S.G. Bhat, *Industrial and engineering chemistry research*. 34 (1995) 1440.
- [31] E. Srasra, M. Trabelsi-Ayedi, *App. Clay Sc.* 17 (2000) 71.
- [32] A. Jimenez-Lopez, J.D. Lopez-Gonzalez, A. Ramirez-Saenz, F. Rodriguez-Reinoso, C. Valenzuela-Calahorro, L. Zurita-Herrera, *Clay Minerals*. 13 (1978) 375.
- [33] W.P. Gates, J.S. Anderson, M.D. Raen, G.J. Churchman, *App. Clay Sci.* 20 (2002) 189.
- [34] P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezou, G. Seiragakis, *Clay Minerals*. 34 (1999) 221.
- [35] S. Yamanaka, M. Hattori, Iron oxyde pillared clay, *Catalysis Today*. 2(1988) 261-268.
- [36] J.L. Burba, J.L. Matee, The orientation and interaction of ethylene di-amine copper (II) with montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*. 25 (1977) 113-118.
- [37] W. Matthes, F.T. Madsen, G. Kahr, Sorption of heavy metal cations by Al and Zn-Hydroxy-Intercalated and Pillared Bentonite, *Clays and Clay Miner.* 47(1999) 617-629.
- [38] U.K. Saha, S. Taniguchi, K. Sakurai, Simultaneous Adsorption of Cadmium, Zinc and Lead on Hydroxylaluminium- and Hydroxylaluminosilicate- montmorillonite Complexes, *J. Soil Sci. Soc. Am.* 66 (2002) 117-128.
- [39] P. Yuan, P. D. Southon, Z. Liu, M. E. R. Green, J. M. Hook, S. J. Antill, C. J. Kepert. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 15742–15751.
- [40] Q. Guanzhou, J. Tao, L. Guanghui, F. Xiaohui, H. Zhucheng, Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process, *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 33 (2004) 121-128.
- [41] O. Asao, K. Kazuhisa, O. SUGIO, Porous materials prepared by heating derivatives from halloysite, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 4541-4545.
- [42] F. Bessaha, modification thermique, chimique et application d'une argile type 1:1 à la coadsorption de colorants thèse de doctorat, Université Mostaganem, 2016.
- [43] H. Peng, X. Liu, W. Tang, R. Ma, Facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles grown on halloysite nanotubes for enhanced photocatalytic properties, *Scientific Reports* (2016), 2250.
- [44] M. N. Chong, V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. Chow, C. Saint, Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst, *Microp. and Mesop. Mater.* 117 (2019), 233-242.
- [45] W. Rinjing, J. Guahua, D. Yuanwei, W. Yin, S. Xinke, W. Xiaohong, Photocatalytic Activity of Heterostructures Based on TiO₂ and Halloysite Nanotubes, *ACS App. Mater. Interfaces* (2011), 3, 4154-4158.

- [46] L. Cuiping, W. Jiaqiang, F. Siquam, Y. Zhenglong, D. Shunjang, Low-temperature synthesis of heterogeneous crystalline TiO₂-halloysite nanotubes and their visible light photocatalytic activity, *J. Mater. Chem. A* (2013), 1, 8045.
- [47] S. Beata, R. Pawel, S. Pioter, B. Dariusz, K. Aldoma, S. Ilona, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-halloysite and Fe₂O₃-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water, *App. Clay Sci.* 149 (2017), 118-126.

CHAPITRE II: PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DU DICLOFENAC

INTRODUCTION

Les micropolluants organiques sont fréquemment détectés dans les écosystèmes aquatiques. Parmi ces derniers, nous trouvons les produits pharmaceutiques, largement utilisés, qui sont de véritables contaminants. Le diclofénac (DCF) est l'un de ces composés toxiques qui est utilisé comme un anti-inflammatoire non stéroïdien pour traiter la douleur et l'inflammation et est éliminé par l'urine et les excréments. La présence de DCF dans les eaux peut entraîner l'empoisonnement et le déclin des populations aquatiques et d'oiseaux. La source principale de sa présence est les eaux usées [5, 6] car son élimination par les stations d'épuration est difficile et une dégradation complète avant le rejet de l'eau traitée dans l'écosystème n'est généralement pas obtenue par des méthodes conventionnelles telles que l'adsorption [7, 8], les membranes [9, 10], la coagulation [13]...

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la photodégradation du diclofénac en présence et en absence de catalyseur. Les paramètres considérés sont le pH, temps et la quantité du catalyseur. Le catalyseur choisi est l'halloysite. Avant son utilisation, l'halloysite a subi une calcination suivie d'une attaque acide par HCl à différentes concentrations.

PHOTODEGRADATION DU DICLOFENAC EN ABSENCE DE CATALYSEUR

Analyse par spectrophotométrie UV/VIS

Avant d'entamer la dégradation du diclofénac, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-Visible de ce polluant, c'est-à-dire la détermination de λ , la longueur d'onde d'absorption du diclofénac et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration. Le spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau utilisé est un appareil de marque UV mini-1240 Shimadzu. Les cuves utilisées sont en quartz de 1cm de diamètre.

Nous avons effectué un balayage de longueur d'onde de 200 à 400 nm. Le spectre d'absorption, $A = f(\lambda)$ obtenu est représenté sur la figure II.1.

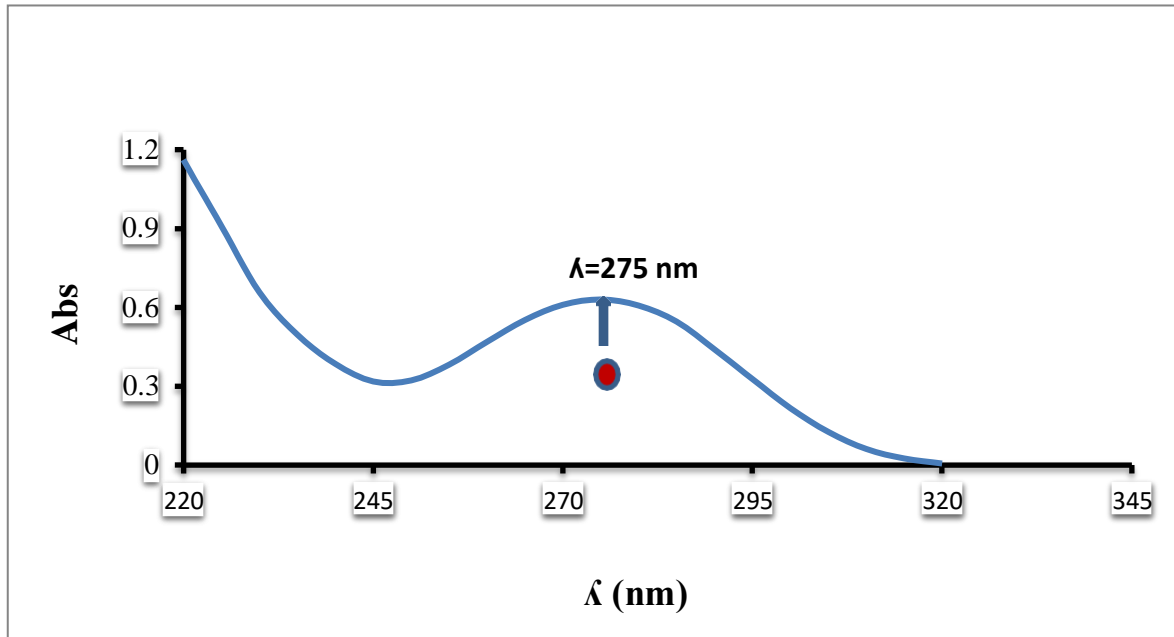


Figure II.1: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde
Le spectre d'absorption du DCL montre l'apparition d'une seule bande se situant à 275 nm.

Le spectre (figure II.2) trouvé est similaire à celui trouvé par Azougagh et al. qui ont également détecté une bande d'absorption du DCL à 275,2 nm [1].

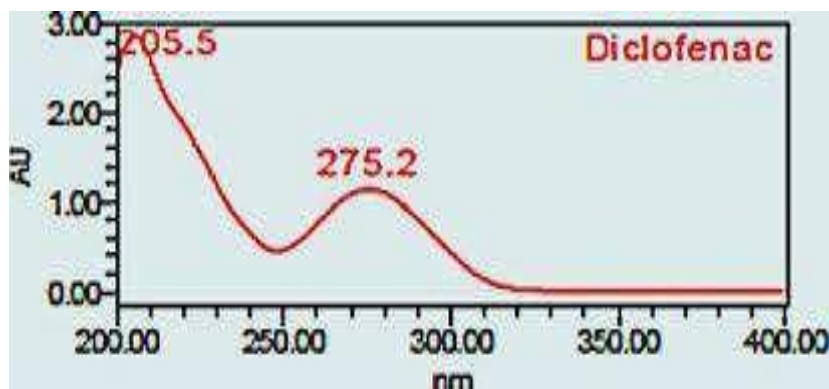


Figure II.2: Détermination de la longueur d'onde du DCL par Azougagh et al.

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, nous avons considéré les solutions étalons 10, 15, 20, 25 et 30 mg L⁻¹. Le dosage du DCL a été effectué à $\lambda = 275$ nm, le tracé obtenu est représenté sur la figure II.3.

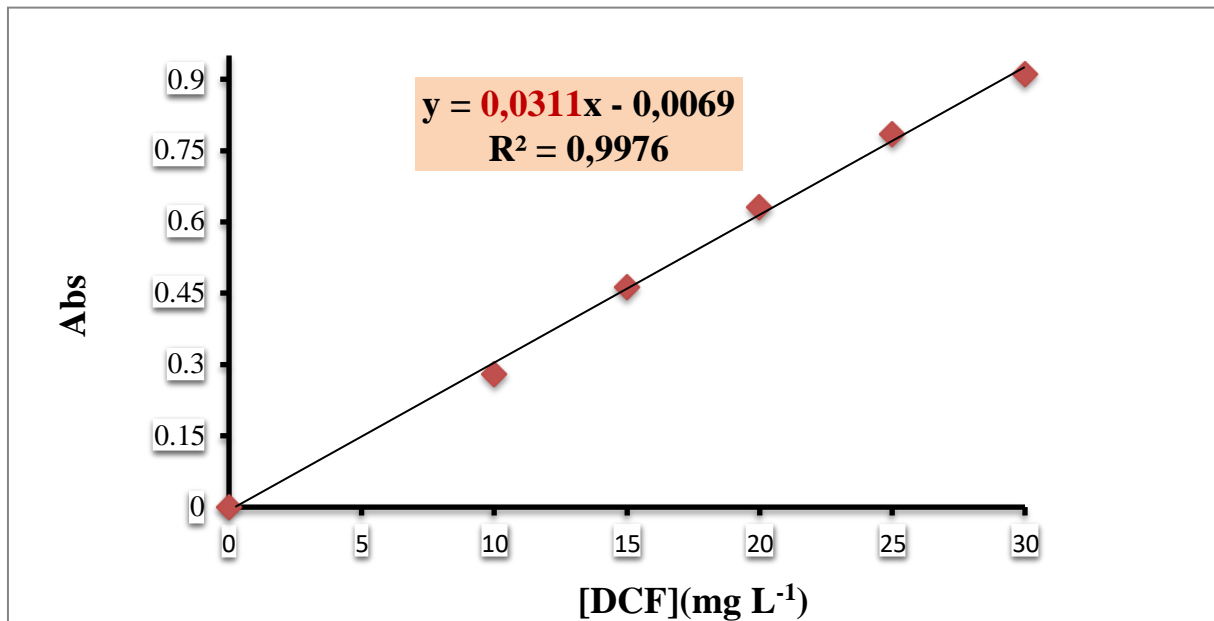


Figure II.3: Courbe d'étalonnage de diclofénac.

L'évolution de la densité optique en fonction de la concentration est linéaire jusqu'à 30 mg L⁻¹, avec un coefficient de détermination, R^2 , égale à 0,998.

Photodégradation du DCL sans catalyseur

Une solution de 20 ml de DCL de concentration égale 60 mg L⁻¹ est exposée aux radiations UV en variant le temps de traitement de 1 heure jusqu'à 4h. Le schéma du dispositif est représenté sur la figure II. , la photo de la chambre sur la figure II.



Figure II.4: Photo du dispositif expérimental

Après chaque traitement, les échantillons sont centrifugés et filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV/VIS. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.5.

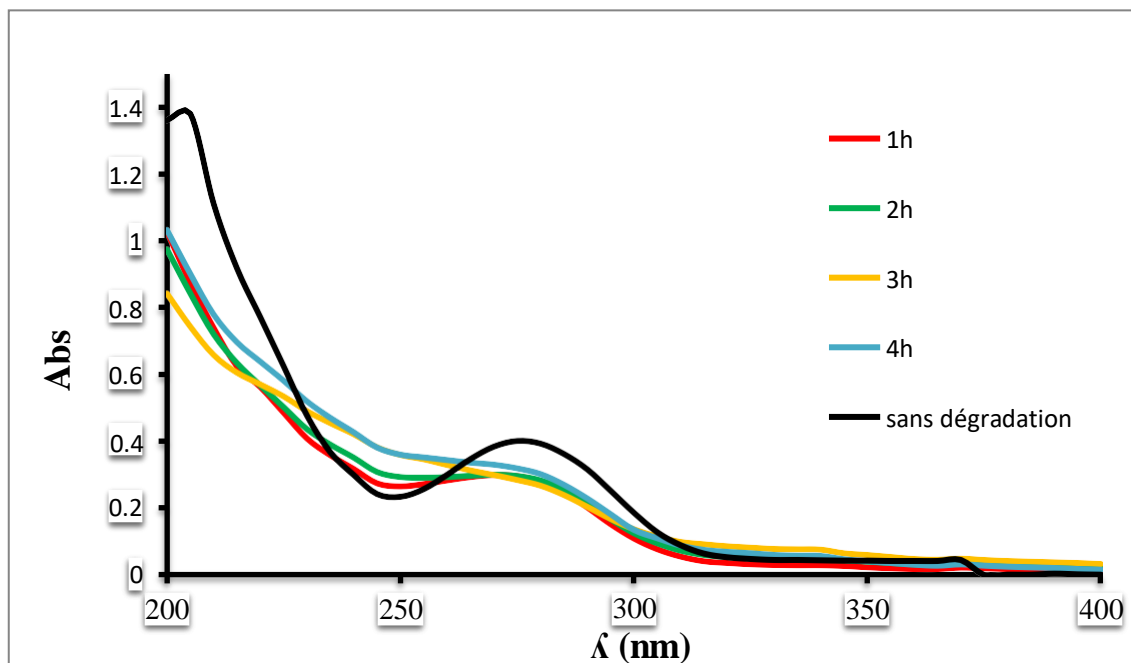


Figure II.5: Analyse spectrale de la dégradation du DCL sans catalyseur

D'après l'analyse spectrale de la photodégradation du DCL en absence du catalyseur et en fonction du temps d'irradiation, représenté sur la figure II.5, nous remarquons qu'il n'y a presque pas de dégradation du diclofénac car le taux de dégradation obtenu est très faible soit **17%**. Ce résultat est la conséquence d'une légère diminution de l'intensité de la bande à 275 nm. Les allures des différents balayages sont presque similaires. Par ailleurs, aucun changement dans les spectres c'est-à-dire, il n'y a pas eu d'apparition de nouvelles bandes.

Notre analyse spectrale de la photodégradation du DCL sans catalyseur est similaire à celle trouvée par Rizzo et al. [2], illustrée sur la figure II.6.

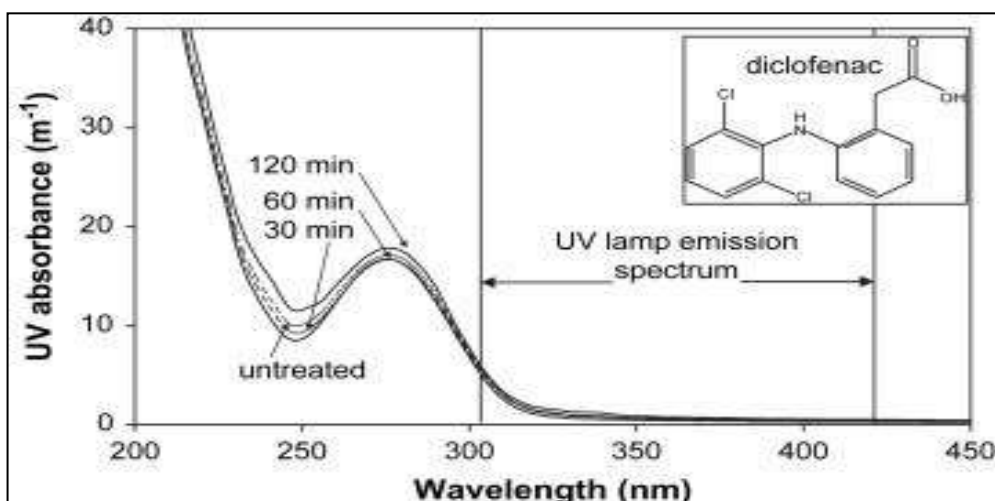


Figure II.6 : Analyse spectrale de la dégradation de DCL sans catalyseur de Rizzo et al.

PHOTODEGRADATION DU DICLOFENAC EN PRESENCE DE CATALYSEUR

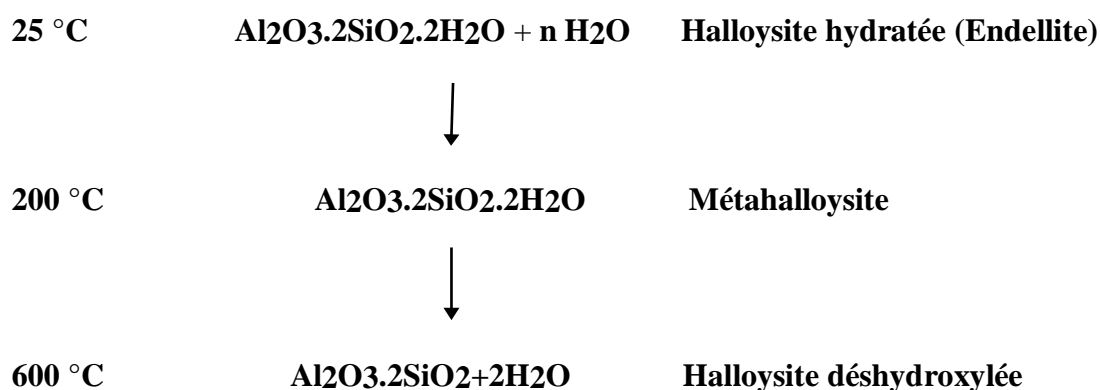
Introduction

Le catalyseur utilisé est le H600-5N. Il s'agit d'une argile de type 1 :1 connue sous le nom d'halloysite ou DD3 provenant de Djebel Debbagh, gisement n°3, situé à Guelma. Cette dernière a subi une calcination à 600 °C suivie d'une attaque acide par HCl à différentes concentrations. Si l'halloysite a été utilisée en tant qu'adsorbant au niveau du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) [3,4], il existe peu de travaux dédiés à l'emploi de l'halloysite en tant que catalyseur.

Traitement thermique et chimique de L'halloysite

Avant de procéder au traitement du diclofénac en présence de l'halloysite, nous avons effectué un traitement thermique à 600 °C puis chimique avec HCl (5N). La température 600°C est choisie sur la base d'une étude antérieure [5].

Le traitement thermique de l'halloysite conduit au départ de l'eau interfoliaire ainsi que celle de constitution selon:





1000 °C

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$

Alumine γ + silice amorphe

En revanche, l'attaque acide conduit à l'élimination de l'aluminium au fur et à mesure que la concentration en acide augmente. Les résultats relatifs à la composition chimique des solides halloysitiques sont regroupés dans le tableau II.1. Cette dernière a été rendue possible grâce à la technique ICP- AES (Spectroscopie d'Emission Atomique Inductivement Couplée au Plasma) [6].

Tableau II.1: Evolution de la composition chimique des différents échantillons modifiés

Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	Rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃
H600-0N	44,71	39,69	0,65	0,45	0,32	0,05	2,01	0,34	1,92
H600-0,5N	57,31	26,46	0,26	0,43	0,17	0,02	1,09	0,11	3,68
H600-3N	72,2	5,15	0,12	0,16	0,12	0,01	0,82	0,25	23,83
H600-5N	73,03	4,59	0,03	0,09	0,30	0,003	0,05	0,16	27,11
H600-7N	73,28	4,49	0,02	0,08	0,26	0,002	0,03	0,14	27,75

Nous remarquons que le traitement acide entraîne une augmentation de la teneur en SiO₂ au détriment de celle de Al₂O₃. Il existe, ainsi, une lixiviation des ions aluminium au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente. La désalumination provoque une augmentation du rapport SiO₂/Al₂O₃, passant, ainsi, de 1,92 à 27,75. La composition chimique change considérablement jusqu'à une concentration 3 N, laquelle est à corrélérer avec la perte de masse. La lixiviation réduit également la teneur en impuretés, telles que CaO, MnO et Fe₂O₃. A titre d'illustration, elle passe de 0,45 à 0,09% pour l'oxyde ferrique.

En parallèle, nous avons également mesuré le volume des pores et la surface spécifique par la méthode BET. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Propriétés texturales des halloysites modifiées

Echantillon	Volume total des pores (cm ³ /g)	Volume des micropores (cm ³ /g)	Volume des mésopores (cm ³ /g)	SBET (m ² g ⁻¹)
H600-0N	0,273	0,005	0,268	60,5
H600-0,5N	0,302	0,023	0,279	115,4
H600-3N	0,625	0,134	0,491	434,0
H600-5N	0,750	0,152	0,597	503,3
H600-7N	0,637	0,097	0,540	364,0

D'après les résultats du tableau II.2, nous remarquons que le volume total est représenté principalement par des mésopores. La surface spécifique de l'halloysite calcinée à 600 °C est de 60,5 m² g⁻¹. L'attaque avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m² g⁻¹ (H600-5N), soit un ratio de 8,3 par rapport à H600. Ceci montre que le départ de Al (phénomène de lixiviation) engendre une augmentation de la surface. La diminution de la surface de H600-7N de 503 à 364 m² g⁻¹ et le volume des mésopores de 0,597 à 0,54, pourrait s'expliquer par un effondrement de la structure.

Optimisation des paramètres

Pour la suite de nos travaux et avant d'entamer la photodégradation, nous avons réalisé l'adsorption du diclofénac sur H600-5N. Cette opération ayant pour but l'optimisation des paramètres: temps d'équilibre, la quantité de l'halloysite.

Optimisation du temps d'équilibre

Pour déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption du diclofénac sur les solides halloysitique, nous avons procédé comme suit : 60 mg/L de diclofénac sont mélangé à 1 g/L d'halloysite. Le tout dans un bain thermostaté à 25 °C sous agitation. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure II.7. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

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

Où

C_i: Concentration initiale pentaclorophénol (mg/L)

C_e: Concentration du pentaclorophénol à l'équilibre (mg/L)

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 adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

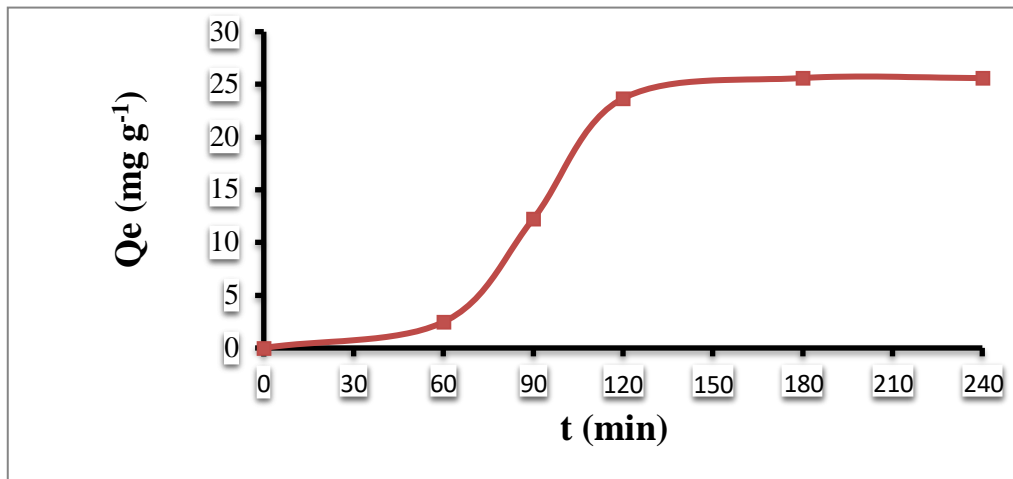


Figure II.7: l'évolution de la quantité du DCL adsorbée en fonction du temps

D'après la figure II.7, représentant la quantité adsorbée du diclofénac sur H600-N en fonction du temps, nous remarquons qu'il y a une augmentation continue de la quantité pour atteindre un palier, par la suite. L'équilibre est atteint à l'issue de 2 h de contact.

Détermination de la meilleure quantité adsorbée de l'halloysite

Pour déterminer la meilleure quantité adsorbée de l'halloysite, nous avons réalisé l'adsorption du diclofénac sur les solides halloysitiques H600, H600-0,5N, H600-3N et H600-5N. A des fins comparatives, nous avons également considéré l'échantillon brut. L'adsorption a été conduite à 25 °C, pH = 5, [DCF] = 60 mg L⁻¹, [halloysite] = 1g L⁻¹ pour un temps d'équilibre de 2 h. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II.8.

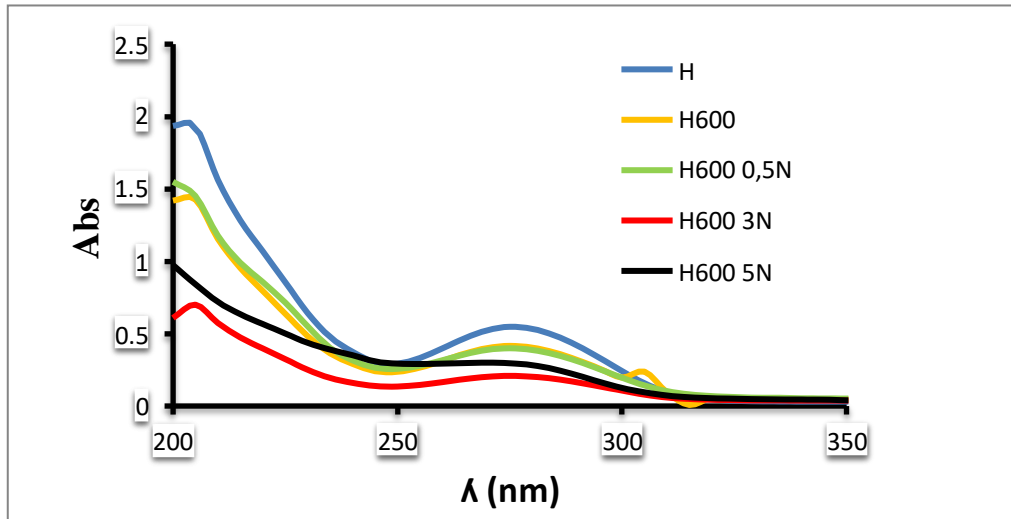


Figure II.8: Spectre d'optimisation du meilleur échantillon d'Halloysite pour l'adsorption du DCL

D'après les résultats représentés sur la figure II.8, la meilleure quantité adsorbée est attribuée à l'échantillon H600-3N suivi de H600-5N.

Pour se focaliser sur la photodégradation et éviter le phénomène d'adsorption, on a choisi l'échantillon H600-5N comme catalyseur dans la réaction de photodégradation du DCL. Le solide H600-5N possède la plus grande surface spécifique.

Optimisation de la quantité de H600-5N

Afin de déterminer la concentration au final, nous avons varié la quantité de H600-5N de 0,2 à 2 g L⁻¹ pour une concentration initiale de DCL de 60 mg L⁻¹. Nous avons déterminé, par la suite, la quantité adsorbée en fonction de la concentration de H600-5N (figure II.9).

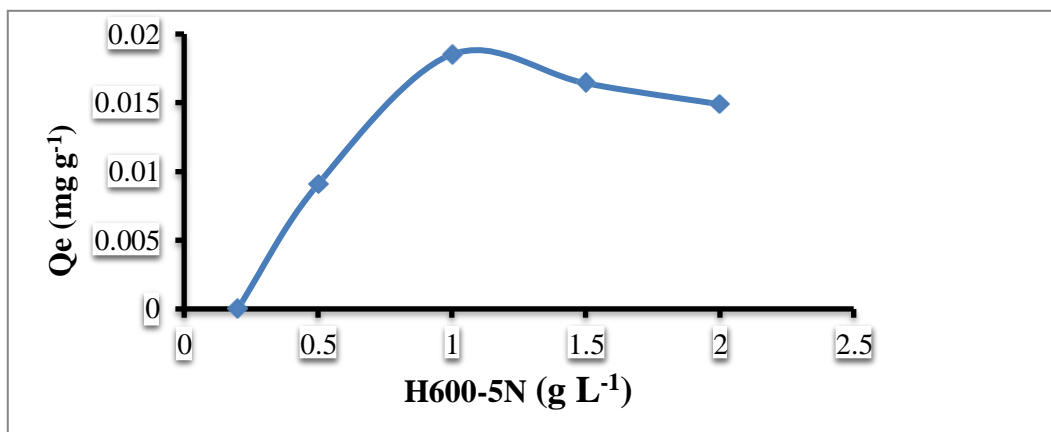


Figure II.9: Evolution de la quantité de DCL adsorbée en fonction de la quantité de H600-5N

D'après la figure II.10, nous remarquons une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la quantité de H600-5N augmente jusqu'à 1 g L⁻¹. Au-delà de cette valeur

la quantité diminue. Pour la photodégradation, on prend $0,2 \text{ g L}^{-1}$ afin d'éliminer la contribution de l'adsorption dans la photodégradation.

Optimisation pH

Vu l'importance de ce paramètre dans la photodégradation catalytique du DCL qui peut influencer sur la charge de la surface du photocatalyseur et sur la structure de la molécule du polluant (forme ionique ou forme moléculaire), nous avons étudié son impact sur la photocatalyse du DCL. Le pH a été ajusté par addition de NaOH (0,1 et 1N) en milieu basique et HCl (0,1 et 1 N) en milieu acide.



Figure II.10: Effet du pH sur la solution du DCL

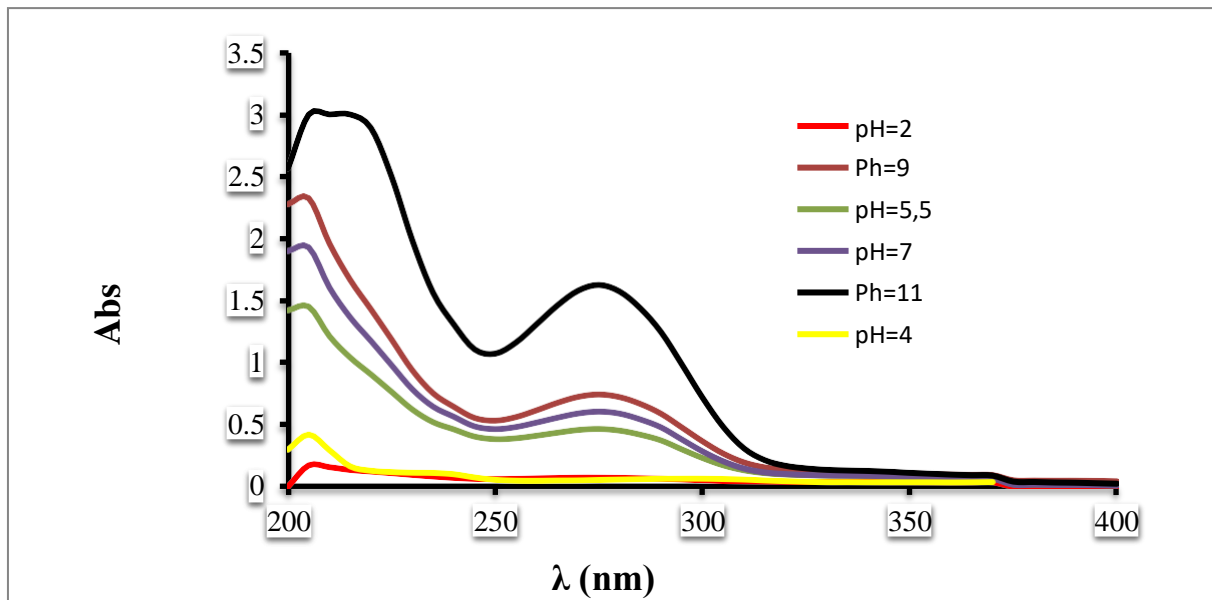


Figure II.11: Etude spectrale de l'effet de pH sur la dégradation du DCL

D'après les résultats obtenus, les meilleurs pH sont pH=2 et pH=4. Néanmoins, d'après Majunatha et al., le diclofénac à pH=2 est très peu soluble [8] ; et aussi son pourcentage de libération est très faible selon Khan et al. [9].

De plus, pour ajuster le pH de la solution du DCL à 2, on doit ajouter HCL. Or, selon Nuhrich, le DCL est vulnérable à HCL quand on dépasse une certaine dose. Ce ci ayant pour conséquence la fragilisation de la molécule de DCL et sa destruction par déchloration [10]. A cet effet, pour la suite de nos travaux, nous avons choisi un pH=4.

Optimisation de la quantité du catalyseur H600-N

Une solution de diclofénac à 60 mg/L a été exposée aux rayonnements UV pendant 2 heures en variant la quantité de H600-5N. Le taux de dégradation obtenu est illustré sur la figure II.12.

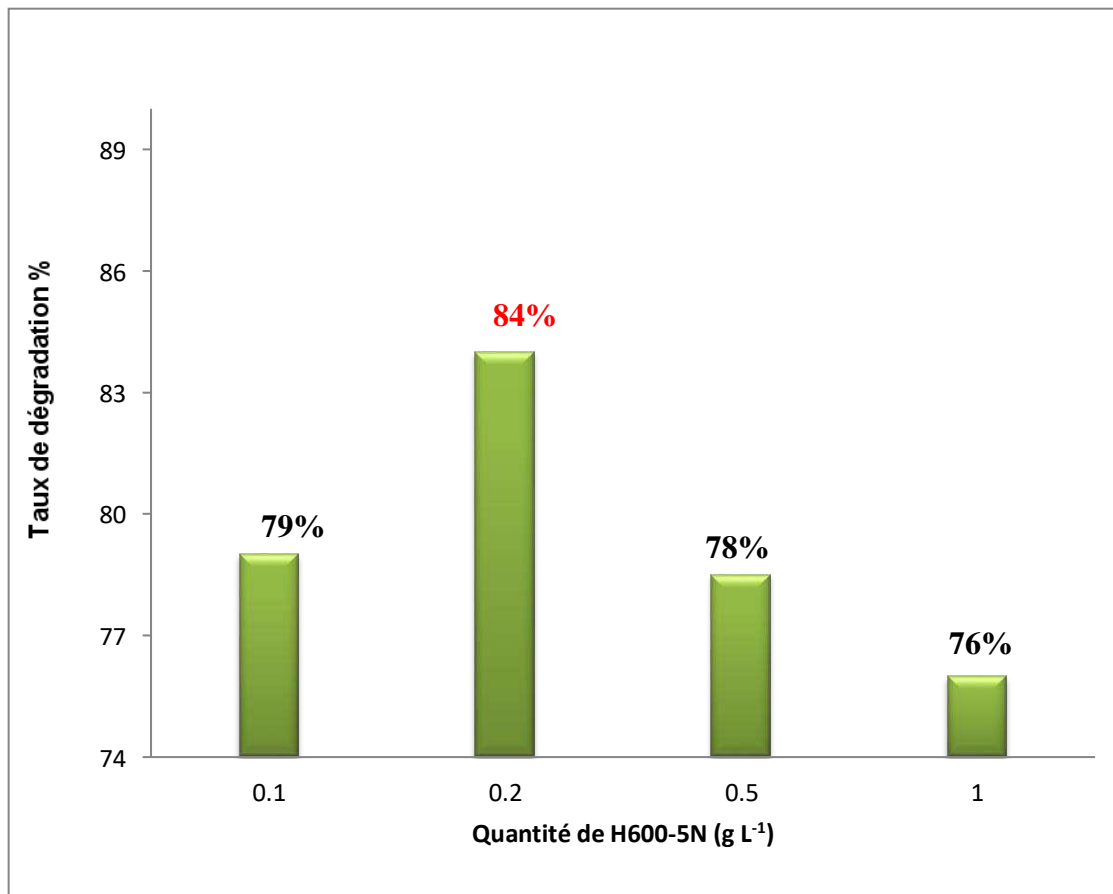


Figure II.12: Evolution du taux de dégradation en fonction de la quantité de H600-5N

La figure II.12 met en évidence une augmentation du taux de dégradation en fonction de la quantité du catalyseur jusqu'à 0,2 g/L. Au-delà, le taux diminue. Pour la suite, 0,2 g/L sera considérée comme la quantité optimum pour la photocatalyse de diclofénac.

Cinétique de la photocatalyse

Les absorbances déterminées à 275 nm ont permis de calculer les concentrations de DCL restantes dans la solution après son exposition au rayonnement UV. L'évolution de la concentration en fonction du temps est illustrée sur les figures II.13 et II.14.

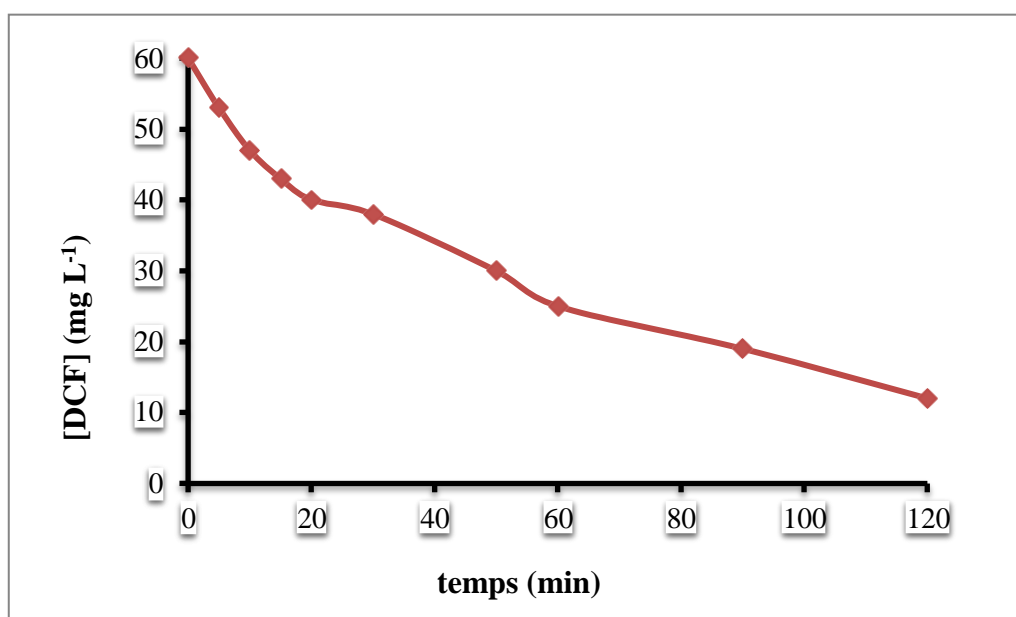


Figure II.13: L'évolution de la concentration de DCL en fonction du temps

La diminution de la concentration est rapide, entraînant une dégradation de 80% après un temps d'exposition de 2 h en présence de 0,2 g/L de H600-5N à pH=4.

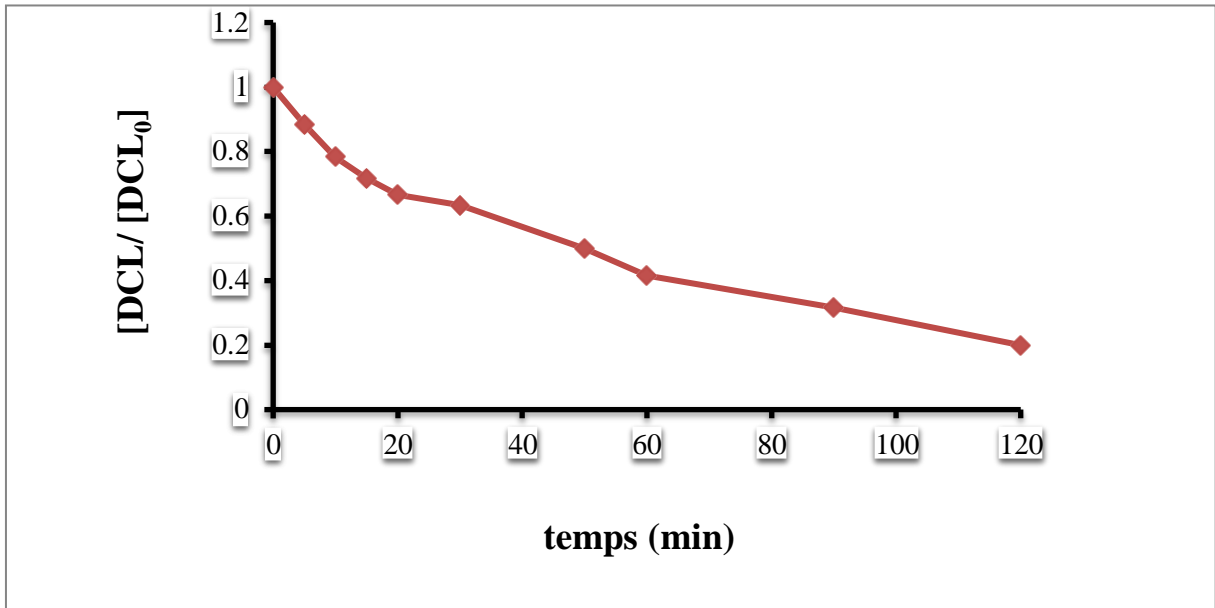


Figure II.14: [DCL] / [DCL₀] en fonction du temps

Cette diminution est semblable à celle trouvée par M.E. Malefane et al pour le pH=4, représenté sur la figure II.15. [11]

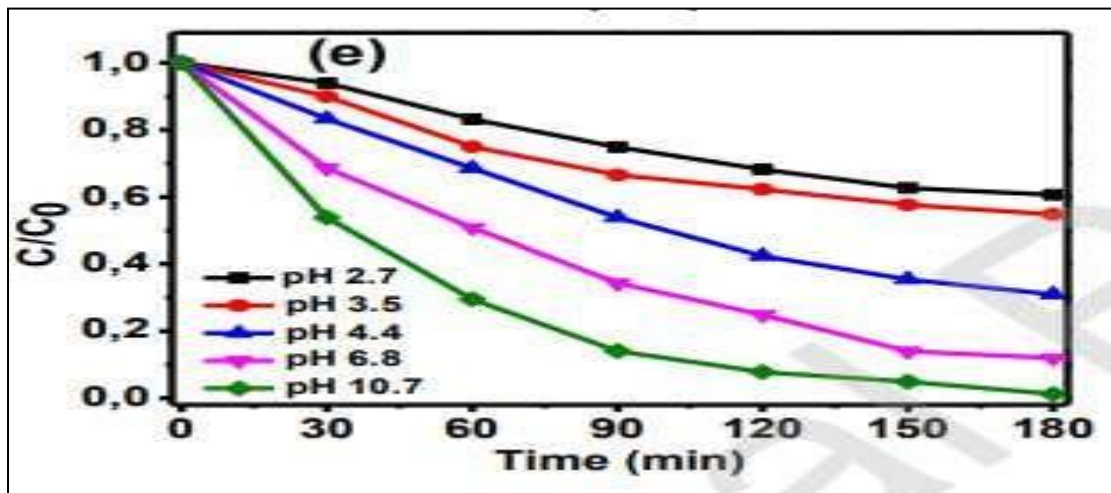


Figure II.15: Evolution de C/C_0 en fonction du temps et différents pH de Malefane et al.

La cinétique de la réaction de dégradation a été étudiée en traçant $\ln([DCL_0] / [DCL])$ en fonction du temps (figure II.16).

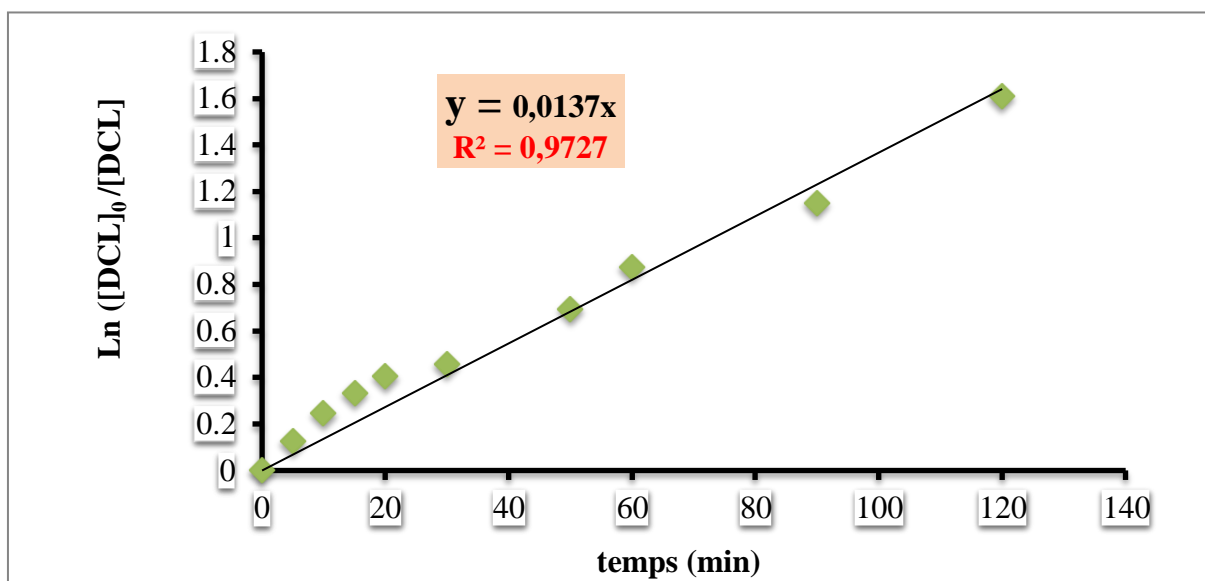


Figure II.16: Ln ([DCL]₀/ [DCL]) en fonction du temps

Nous avons obtenu une droite avec un coefficient de détermination $R^2=0,97$ ce qui indique que l'élimination du DCL suit une cinétique de pseudo premier ordre. La détermination de la constante de vitesse, k , aboutit à une valeur de $0,014 \text{ mn}^{-1}$.

Malefane et al. ont trouvé le même résultat pour le tracé vert ($R^2=0,99$) avec une constante de vitesse égale à $0,013 \text{ min}^{-1}$ en 180 min. Le tracé est représenté sur la figure II.17 [11].

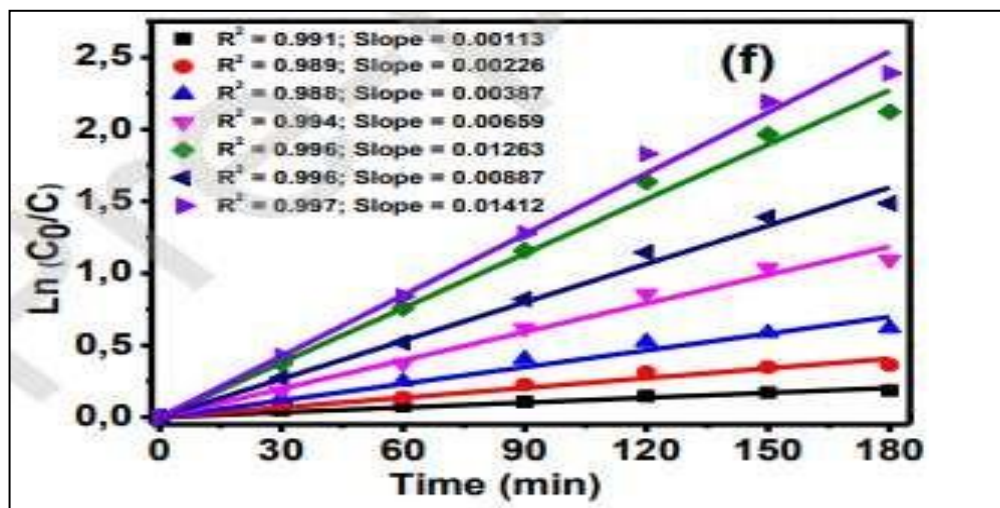


Figure II.17: Ln (C_0/C) en fonction du temps d'après Malefane et al. [11]

A des fins comparatives, nous avons représenté sur la figure II.18, le spectre d'absorption du DCL sans traitement, en absence et en présence de H600-5N comme catalyseur pour une durée de traitement de 2 heures.

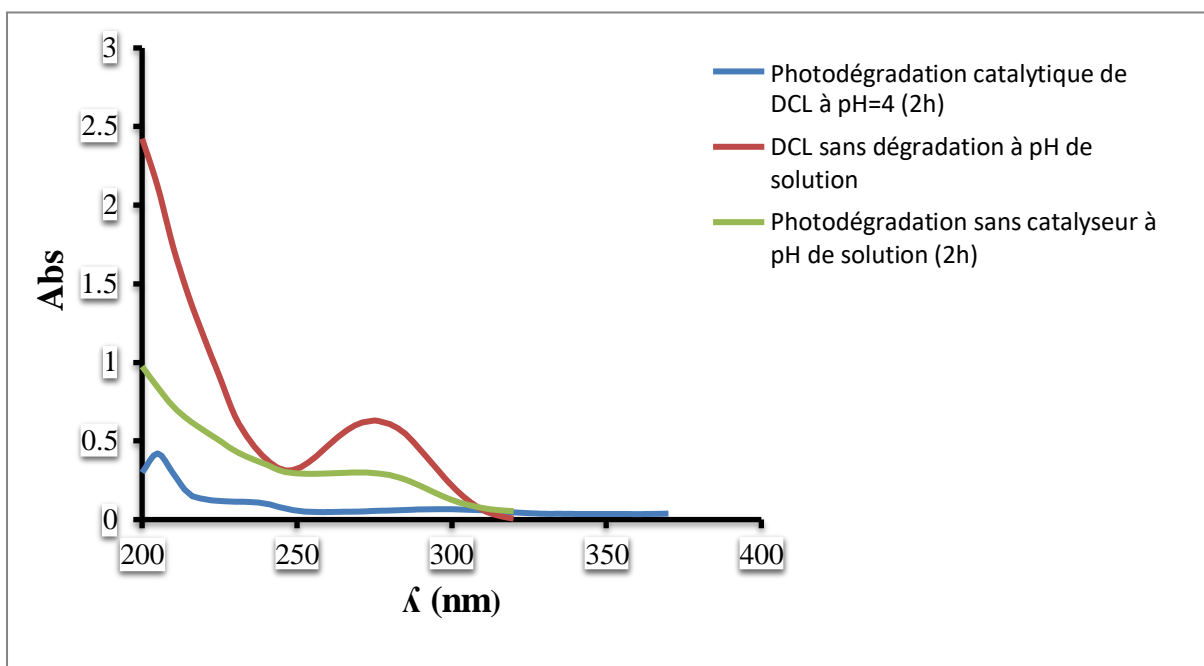


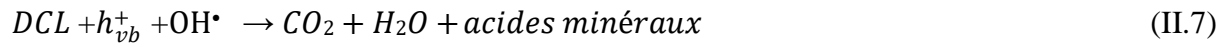
Figure II.18: Spectres d'absorption avant et après dégradation (en absence et en présence de catalyseur) du diclofénac

La figure II.18, montre que le diclofénac subit une très bonne photodégradation en présence de H600-5N à $0,2 \text{ g L}^{-1}$, pendant 2 h et à pH=4. Le taux de dégradation obtenu est de 84% contre 48% obtenu en absence de catalyseur pour la même durée de traitement qui est égale à 2 heures.

Activité catalytique

Les catalyseurs acides hydrophobes et mésoporeux ont démontré un potentiel élevé et une activité catalytique remarquable pour les réactions chimiques [12]. L'attaque acide de DD3 conduit à l'obtention de solides hydrophobes avec une porosité importante [13]. Par ailleurs, il a été montré qu'une grande surface spécifique et les effets de confinement dus à la microporosité de ces solides, sont responsables de leur grande activité. Or, il se trouve que le solide halloysitique H600-N réunit toutes ces conditions. Par rapport aux autres échantillons, il possède la plus grande surface ($503,3 \text{ m}^2/\text{g}$) et le plus grand volume poreux ($0,597 \text{ cm}^3/\text{g}$). Cette grande surface offre une grande possibilité pour la production des radicaux OH. En effet, une grande surface permet facilement l'absorption des radiations UV et accélère la génération des radicaux OH responsable de la dégradation du diclofénac.

Comme tout solide semi conducteur, l'irradiation de H600-5N génère des trous fortement oxydants ($h\nu_{VB}^+$) dans la bande de valence et des électrons réducteurs (e_{CB}) dans la bande de conduction. Le $h\nu_{VB}^+$ peut oxyder directement le DCL ou réagir avec H_2O pour générer les radicaux OH. Les réactions possibles sont comme suit :



CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à la photodégradation d'un anti-inflammatoire, le diclofénac. En premier lieu, la photodégradation a été menée en absence de catalyseur c'est-à-dire les rayonnements UV seulement. Il a fallu une durée de 4 heures pour atteindre un taux de dégradation de 48%. En présence de H600-5N, pour une concentration optimale de 200 mg/L, nous avons obtenu un taux de dégradation de 84%.

L'étude cinétique a révélé que la photocatalyse du DCL est une réaction de pseudo ordre 1 avec une constante apparente de vitesse k égale à $0,014 \text{ min}^{-1}$. Ce résultat montre que le H600-5N est un bon catalyseur.

L'activité catalytique de ce dernier est due à sa grande surface spécifique, son importante mésoporosité et son hydrophobicité.

CONCLUSION

Ce travail entre dans le cadre de la valorisation des matières premières locales. En effet, il s'agit d'une argile de type 1 :1, une halloysite, provenant d'un gisement n°3 situé à Guelma, connue sous la dénomination de DD3. Cette dernière a été utilisée comme catalyseur dans la photodégradation catalytique du diclofénac. Ce dernier fait partie de la classe des médicaments anti-inflammatoires, très utilisé et connu pour ses effets néfastes. Il est considéré comme l'un des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les effluents des stations d'épuration, les estuaires, les rivières, les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable à des concentrations plus faibles, Avant son utilisation, l'halloysite a été calcinée à 600 °C suivi d'une attaque par le HCl à différentes concentration.

Le traitement thermique de l'halloysite, constituée principalement de SiO_2 et Al_2O_3 , à 600 °C conduit à la déshydroxylation c'est à dire au départ de l'eau de surface et interfoliaire. L'attaque acide provoque la désalumination de l'halloysite. Le départ de l'aluminium conduit à une augmentation du rapport Si/Al et l'obtention de solides hydrophobes. Ces derniers sont nommés H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N. L'analyse texturale a révélé que le solide halloysitique H600-5N possède une mésoporosité importante et la plus grande surface spécifique soit une valeur de 503 m²/g. Caractéristiques importantes qui rendent le H600-5N un excellent choix comme catalyseur.

Avant d'entamer la photocatalyse, nous avons procédé à l'adsorption du diclofénac sur l'ensemble des solides halloysitique. La meilleure capacité d'adsorption a été attribuée à H600-3N suivie de H600-5N pour une quantité d'adsorbant de 1 g/L. Pour 200 mg/L, la quantité adsorbée est très négligeable, la raison pour la quelle cette concentration a été considérée dans la photocatalyse. En plus, la faible capacité d'adsorption permet d'éliminer directement la contribution de l'adsorption dans la dégradation du diclofénac.

L'irradiation du diclofénac par le rayonnement UV, en absence de catalyseur, a abouti à un taux de dégradation de 48% à l'issue de 2 heures qui est resté inchangé jusqu'à 4 heures de traitement. En présence de 200 mg/L de H600-5N, l'élimination de DCL a atteint un taux de dégradation de 84% au bout de 2h pour un pH de solution égal à 4. Ces différents paramètres expérimentaux ont été obtenus suite à une optimisation. Par ailleurs, la

photocatalyse de diclofénac suit une cinétique de pseudo ordre 1 avec une constante apparente de vitesse égale $0,014 \text{ min}^{-1}$.

Au final, la combinaison de ces paramètres avec l'hydrophobicité confère à l'halloysite de djebel Debbagh une importante activité catalytique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 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.
- [2] 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 Research*, 43, 4, (2009) 979-988.
- [3] F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies, *Desal. Wat. Treat.* 57 (2016) 14609–14621.

- [4] 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– 33.
- [5] S. Kadi, Etude des propriétés structurales, texturales et applications d'une argile de type 1:1 traitée thermiquement, Université de Mostaganem 2013.
- [6] F. Bessaha, thèse de doctorat, Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1:1 à la coadsorption de colorants, thèse de doctorat, Université de Mostaganem 2016.
- [7] S. Wang, H. Niu, J. Wang, T. Chen, G. Wang, Preparation and catalytic property of Pb- Zr mixed oxides for methyl phenyl carbonate disproportionation to synthesize diphenyl carbonate, *J. Alloys and Comp.* 777 (2019) 18-25.
- [8] K.M. Majunatha, M.V. Ramana, D. Satyanarayana, Design and evaluation of diclofenac sodium controlled drug delivery systems, *Indian J Pharm Sci*, (2007) 69 (3): 384-389
- [9] M.A.Khan, P. kaushik, P.K. Maheshawi, Studies of the effect of pH over dissolution diclofenac sodium, *Journal of drug Dilevry and therapeutics*, 2(5), (2012) 65-66.
- [10] A. Nuhric, UFR des sciences pharmaceutiques, université de Bordeaux, Juillet 2015.
- [11] 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, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2019) 103560.
- [12] D. DUBÉ, Matériaux mésostructurés organosiliciques fonctionnalisés acides. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques, Thèse de doctorat, Quebec 2009.
- [13] K. Belkassa, étude des propriétés physicochimique d'une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement, thèse de doctorat Université de Mostaganem, 2014.

