



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR 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 ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème :

ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR UNE ARGILE HALLOYSITIQUE MODIFIEE CHIMIOUEMENT

Présenté par

- BOUALEM Abdelhalim Yacine

Soutenu le dimanche 30 août 2020, devant le jury composé de :

Présidente:	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Examineur :	MEROUANI Djilali	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur:	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	KHELIFA Mounir	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

DEDICACES

Je dédie d'abord ce modeste travail à mes parents, pour leurs incessants encouragements. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

Je dédie aussi à toute ma famille, mes amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible.

REMERCIEMENTS

Pour commencer, je remercie Allah, Le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité à mener à bon terme ce travail.

Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M). Je remercie Mr Khelifa Amine, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger mon mémoire, de m'avoir proposé ce thème et d'avoir corrigé ce modeste travail.

L'honneur, je l'ai aussi en apprenant que Madame Marouf Kheira épouse Khelifa, Professeure à l'université de Mostaganem, va présider le jury.

Mes chaleureux remerciements vont à Mr Merouani Djillali, Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce mémoire.

Je remercie sincèrement Mr Khelifa Mounir, doctorant à SEA2M, université de Mostaganem, pour son suivi constant lors du travail expérimental, pour sa contribution prépondérante dans les parties optimisation et planification des expériences, pour avoir procédé à une première correction du manuscrit et pour son aide infinie dans la présentation PowerPoint. Je ne saurais passer sous silence ses conseils et sa disponibilité à toute sollicitation.

Je tiens aussi à remercier Mr Belouatek Aissa, Professeur à l'université de Mostaganem, directeur du laboratoire SEA2M, pour tous les moyens qu'il mit à ma disposition pour réaliser ce travail, sans oublier les membres du laboratoire pour leur esprit d'équipe, convivialité, bonne humeur et esprit de famille.

Je remercie, enfin, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE	2
I.1. INTRODUCTION	2
I.2. ARGILE	2
I.2.1. Structure d'argile	3
I.2.2. Différents types d'argile	4
I.2.3. Unité de base d'un minéral argileux	6
I.3. HALLOYSITE	7
I.4. MODIFICATION DE L'HALLOYSITE	9
I.5. ISOTHERMES D' ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE	11
I.6. CHLORAMPHENICOL	12
I.6.1. Généralités	12
I.6.2. Toxicité du chloramphénicol	13
I.7. CONCLUSION	14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	15
CHAPITRE II. ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR UNE ARGILE HALLOYSITIQUE MODIFIEE CHIMIQUEMENT	18
II.1. INTRODUCTION	18
II.2. PROTOCOLE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE	18
II.2.1. Préparation des échantillons	18
II.3. ADSORPTION DE CHLORAMPHENICOL	19
II.3.1. Mode opératoire	19
II.3.2. Balayage	20
II.3.3. Courbe d'étalonnage	21
II.3.4. Isothermes et affinité	21

II.3.5. Description des isothermes	24
II.4. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	30
II.5. OPTIMISATION DES ADSORBANTS	30
II.5.1. Définition	30
II.5.2. Détermination du meilleur adsorbant	31
II.6. APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES A L'ADSORPTION DE CP	33
II.6.1. Plan factoriel complet à 2 niveaux	33
II.7. CARACTERISATION PAR BET	35
II.8. CONCLUSION	38
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38
CONCLUSION GENERALE	40

INTRODUCTION GENERALE

L'argile est l'un des matériaux les plus anciens, utilisée par l'être humain. Abondante, peu coûteuse, dotée d'une structure spécifique et de propriétés multiples, elle est largement utilisée. La fraction la plus noble d'une argile est le ou les minéraux qu'elle contient. Plus cette fraction est élevée, plus l'argile devient intéressante. Parmi les minéraux argileux disponibles, l'halloysite est un minéral de type 1:1. Elle doit son nom au géologue Omalius d'Halloy. Elle diffère de la kaolinite non seulement par sa capacité à accepter de l'eau mais aussi par sa morphologie. Son enroulement met en évidence des cylindres creux, appelés nanotubes. L'intérieur, creux, a un diamètre de 10 nm et est nommé lumen. Ce dernier peut piéger différentes substances, telles que les colorants, métaux lourds, pesticides, produits pharmaceutiques ... et est le siège de réactions de catalyse et de photocatalyse.

Le but de notre mémoire de fin d'études est d'utiliser l'halloysite de Djebel Debbagh dans l'adsorption de chloramphénicol. Il s'agit d'un produit pharmaceutique, de type antibiotique, largement utilisé dans la prévention et le traitement des maladies infectieuses, notamment pour augmenter les rendements en élevage et en agriculture. Toutefois, d'autres organismes vivants qui font partie de processus écologiques, tel que le cycle des nutriments, sont inévitablement exposés. Ainsi, des bactéries résistantes à des antibiotiques ont été trouvées dans des environnements aquatiques et des sols relativement vierges. Des communautés de bactéries du sol étaient capables non seulement de tolérer les antibiotiques, mais également de les utiliser comme leur seule source de carbone.

Avant adsorption, l'halloysite de Djebel Debbagh a subi une attaque acide par différentes concentrations de solutions de H_2SO_4 , soit 0,5, 5, 7 et 10 M, ainsi que par une solution de HCl 5 N. Cette modification est susceptible d'augmenter la surface spécifique et le volume des pores. L'adsorption de chloramphénicol par les différents matériaux élaborés a été effectuée en variant la concentration initiale de la solution d'antibiotique. Une deuxième partie, dédiée à l'optimisation, servira à déterminer le meilleur adsorbant selon son efficacité, en se basant sur le coût et la capacité d'adsorption. Enfin la planification des expériences, a également été réalisée en utilisant le logiciel MINITAB 18. Le but est de compléter le travail expérimental par une étude statistique et trouver une corrélation entre les paramètres ainsi que leur influence sur l'adsorption de chloramphénicol.

CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE

I.1. INTRODUCTION

L'adsorption est devenue de plus en plus incluse à l'échelle industrielle grâce à sa grande utilité dans la production : soit pour traitement ou élimination des corps indésirables, soit pour récupération de produits organiques ou inorganiques. En ce sens, le but est de tirer avantage de cette opération unitaire par la recherche d'adsorbants efficaces. L'un des matériaux les plus intéressants est l'argile. En raison de sa capacité d'adsorption, son faible coût, ses propriétés (surface spécifique, taille des pores ...), l'argile a une large palette dans l'adsorption de différents polluants. Les traitements que peut subir ce matériau, afin d'améliorer ses capacités, font de lui, un excellent adsorbant.

I.2. ARGILE

Le mot argile provient du latin Argilla, ce mot signifie : une blancheur éclatante [1]. L'argile est connue depuis l'antiquité et est abondante dans la nature. C'est une matière rocheuse et humide, en générale, dont la couleur peut être blanche, rouge ou verte.

De nos jours, l'argile est incluse dans des productions modernes : les productions pétrochimiques utilisent l'argile dans le cadre des forages et du raffinage du pétrole en essence ; en pharmacie où les argiles sont utilisées dans des médicaments pour traiter certaines pathologies digestives. L'industrie agroalimentaire s'en sert pour purifier les huiles. Elle est aussi utilisée dans la production des céramiques [2].

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température et, surtout, altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines [3].

I.2.1. Structure d'argile

L'argile fait partie de la famille de phyllosilicates : des minéraux sont formés par des silicates ou aluminosilicates hydratés (oxydes de silicium et aluminium), de structure bidimensionnelle, constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie. Ces particules élémentaires ne dépassent pas les 2 micromètres ($< 2\mu\text{m}$) [4].

Ils sont constitués d'une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T_2O_5 (T pouvant être $Si^{4+}Al^{3+}Fe^{3+}$). Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques et/ou magnésiens. Ces couches constituent un feuillet élémentaire. La figure I.1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue 4 niveaux d'organisation :

- Plans : sont constitués par les atomes.
- Couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Feuillet : correspondent à des combinaisons de couches.
- Espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).

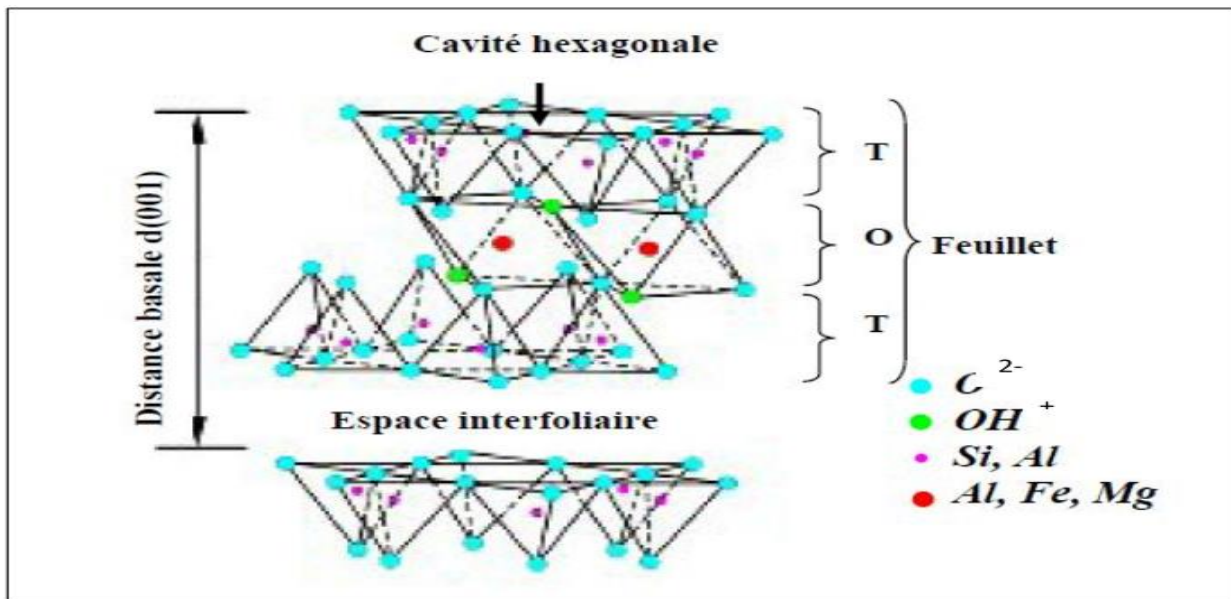


Figure I.1. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires.

I.2.2. Différents types d'argile

L'argile est classée selon le nombre, le placement et le vide entre ces feuillets.

a- Minéraux argileux type 1 :1 «TO» : constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique.

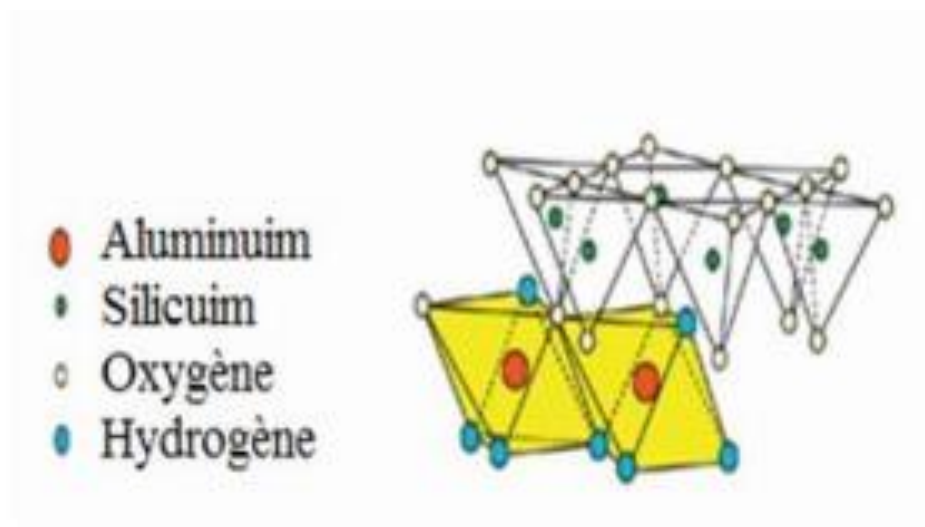


Figure I.2. Minéraux argileux de type 1:1.

Ils présentent typiquement une taille de 7 Å (TO + interfeuillet). La nature du feuillet octaédrique permet de distinguer les argiles TO à feuillet dioctaédrique (feuillet type brucite, $Mg(OH)_2$) et les argiles TO à feuillet trioctaédrique (feuillet de type gibbsite) [5].

b- Minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) : ils correspondent à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de [9,4 à 15 Å], selon la dimension de l'espace interfoliaire (espace entre deux feuillets consécutifs). A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas.

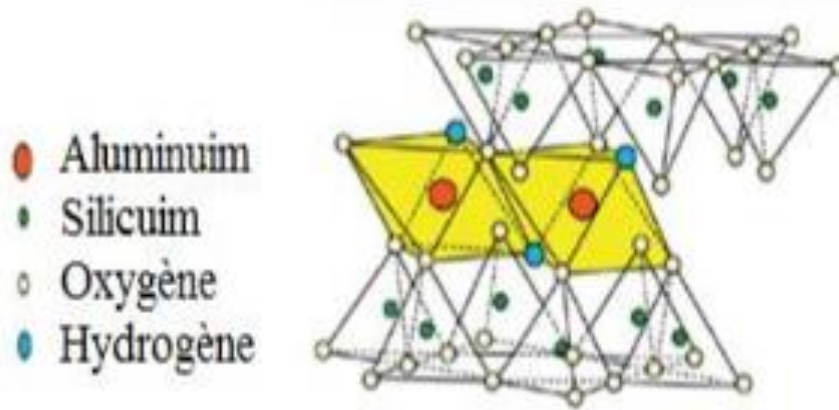


Figure I.3. Minéraux argileux de type 2:1.

c- Minéraux argileux dits 2:1:1 ou TOTO ils ont une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques, l'espace interfoliaire étant occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å.

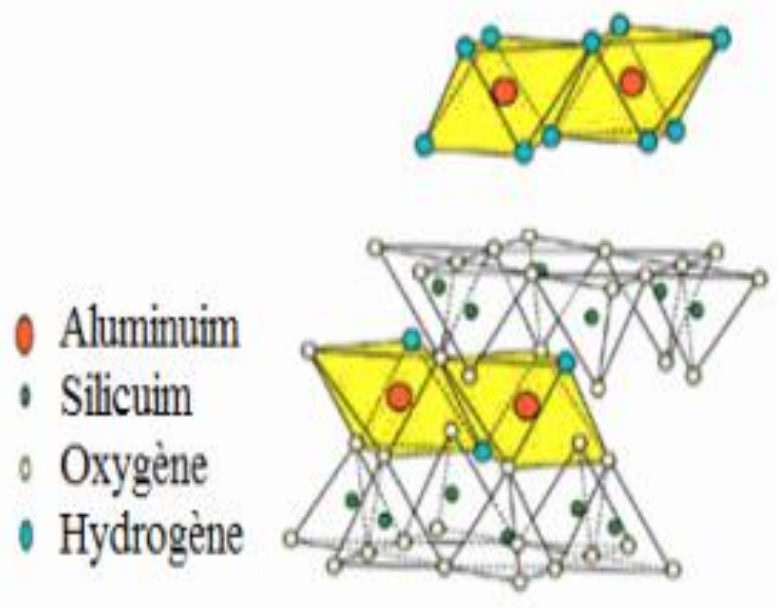


Figure I.4. Minéraux argileux de type 2:1:1.

d- Minéraux interstratifiés : Selon leur classement, on considère un minéral interstratifié contenant deux feuillets A et B, on peut en envisager trois types :

d1- Ségrégués : une particule donnée présente des séquences AAABBB.

d2- Réguliers : une particule donnée comporte des séquences ABABAB...AB.

d3- Aléatoires : les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment.

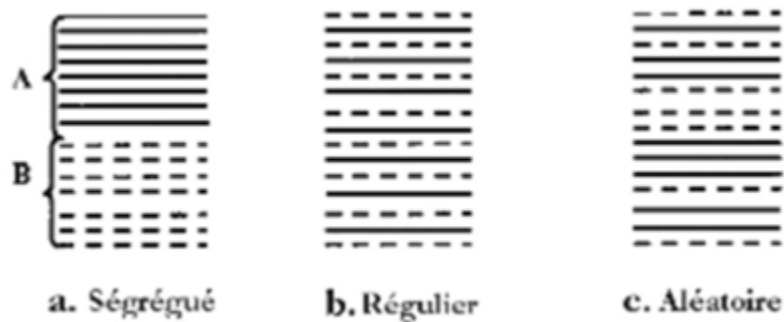


Figure I.5. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.

I.2.3. Unité de base d'un minéral argileux

- Couche du tétraèdre de silicium

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est le silicium (Si^{4+}) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O^{2-}). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$ [6].

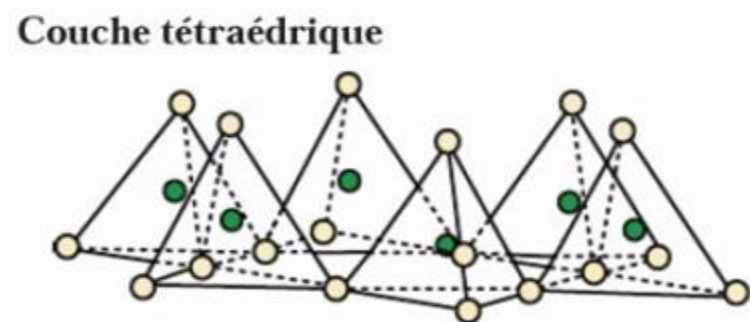


Figure I.6. Représentation de la couche tétraédrique.

- Couche d'octaèdre d'aluminium (ou éventuellement de magnésium)

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium (Al^{3+}), soit un ion de magnésium (Mg^{3+}). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde (OH^-). Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 3 unités octaédriques [6].

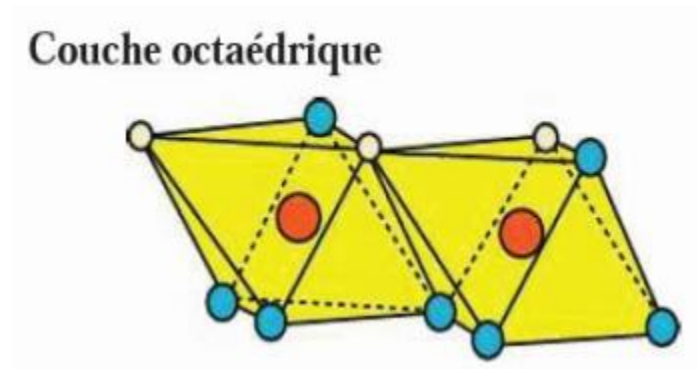


Figure I.7. Représentation de la couche octaédrique.

I.3. HALLOYSITE

La kaolinite (Fig. I.8) est un phyllosilicate de type [T.O]. On la trouve soit sous forme hydratée ou non. La kaolinite dioctaédrique non hydratée a une distance basale qui varie de 7,1 à 7,4 Å et sa formule structurale est $2[Si_2O_5Al_2(OH)_4]$ [7].

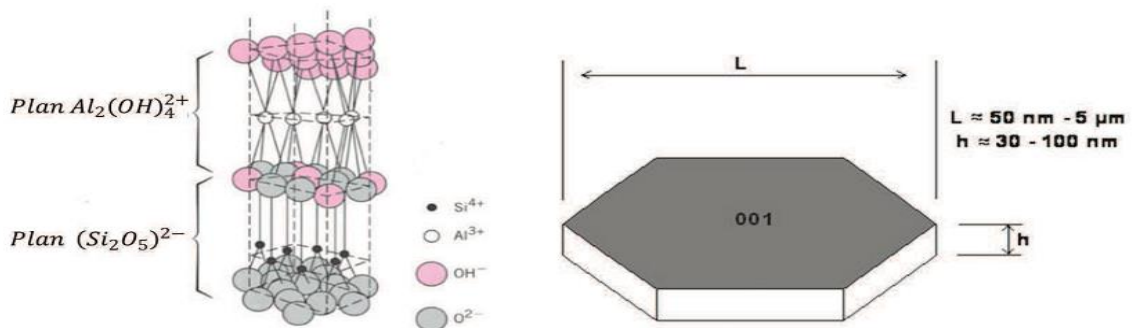


Figure I.8. Représentation de la structure de kaolinite.

L'halloysite appartient au groupe minéral des kaolinites contenant de l'eau. Le nom est donné par Pierre Berthier en 1826 qui dédia son nom à celui qui l'a découvert, Omalius d'Halloy.

Les halloysites sont des nanotubes séparés par une couche de molécules d'eau, dont la formule chimique est : $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La cohésion entre ses feuillets est assurée par des liaisons hydrogène [8].

Les figures I.9-11 montrent les différentes représentations de l'halloysite.

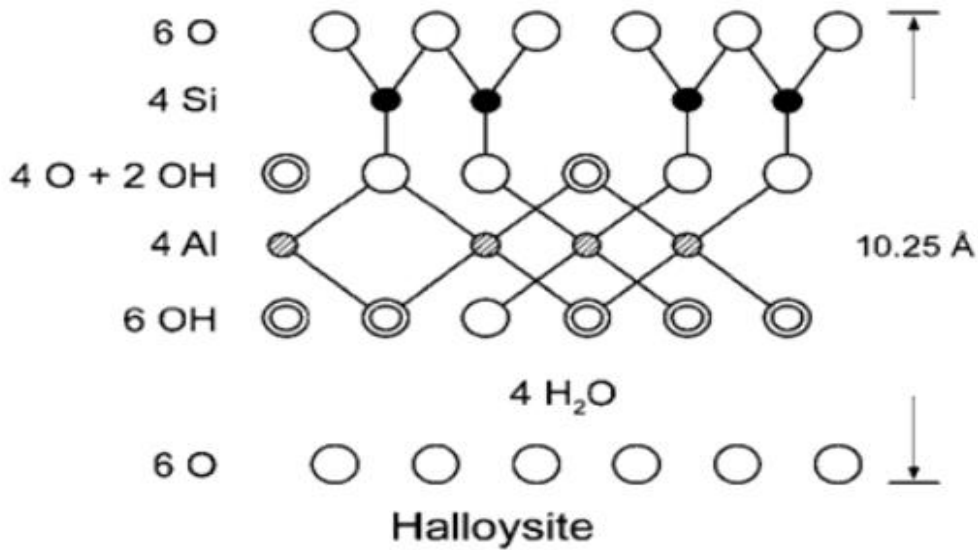


Figure I.9. Représentation de l'halloysite.

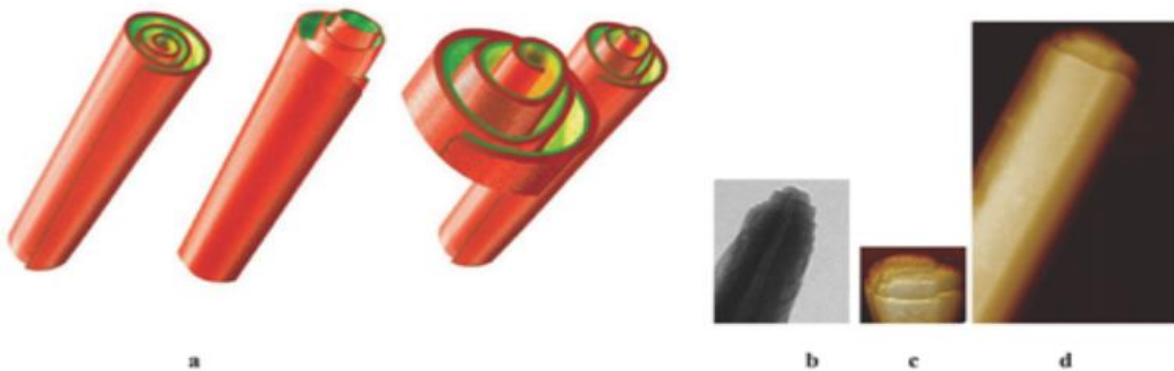


Figure I.10. La forme nanotube d'halloysite.

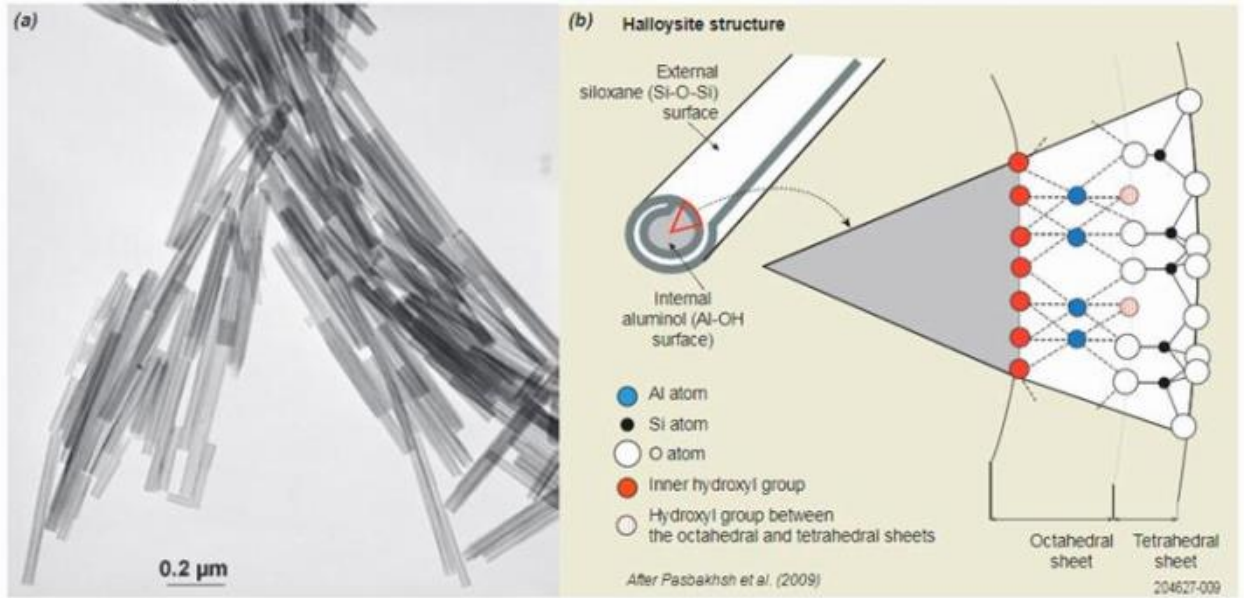


Figure I.11. Nanotubes d'halloysite selon MET; (b): morphologie d'halloysite et structure atomique.

L'halloysite est ainsi une variété hydratée de kaolinite et possède une surface spécifique plus élevée et un volume total de pores plus grand que ceux de la kaolinite [9].

I.4. MODIFICATION DE L'HALLOYSITE

On modifie l'halloysite pour améliorer ses propriétés physiques et chimiques : augmentation de la surface spécifique, volume des pores, porosité, neutralisation de la charge et l'élimination des impuretés. La modification change la structure (composition), l'organisation et la surface de l'argile.

L'halloysite se distingue de la kaolinite par la présence de groupes siloxane, Si-O-Si, sur la paroi externe des tubes, sur la paroi interne des tubes, les groupes aluminol, Al-O-H, et un cylindre creux, appelé lumen. Ces possibilités variées font que l'halloysite, une fois modifiée, révèle d'intéressantes propriétés physicochimiques.

Il faut distinguer les traitements qui affectent la composition et l'organisation du solide de ceux qui ne les modifient pas. La modification de la surface de l'argile de type 1:1, par une activation chimique, est réalisée en immergeant le solide dans des solutions acides, telles que HCl, H₂SO₄, HNO₃ ou dans une solution saline, telle Al₂(SO₄)₃, ce qui conduit à l'élimination d'Al³⁺ (désalumination de la structure). L'immersion dans des solutions basiques, telles que NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Al(OH)₃, ou dans des sels ioniques comme KH₂PO₄, conduit à l'élimination de silicium (Fig. I.12) [10].

La modification chimique permet l'amélioration des propriétés des surfaces externe, interne et catalytique. Elle provoque également l'augmentation de la surface spécifique, la porosité, la désagrégation des particules et l'élimination des impuretés.

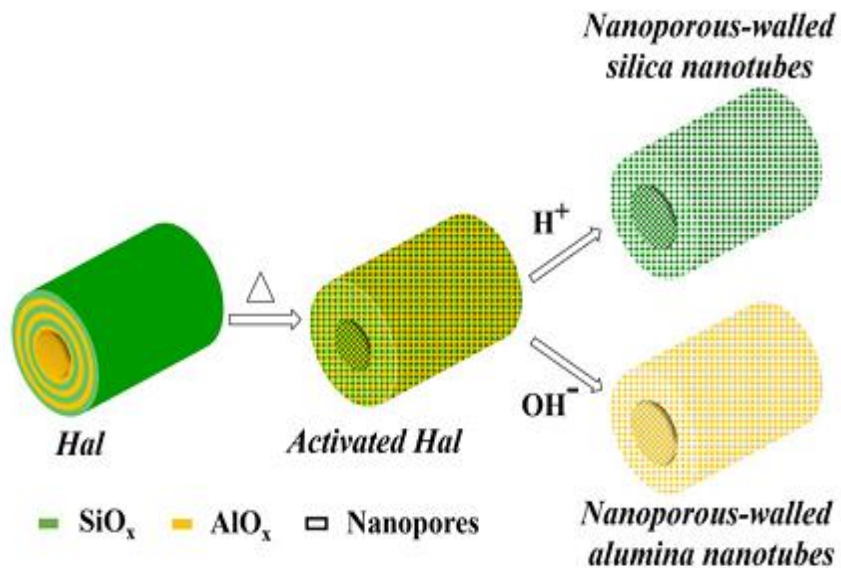


Figure I.12. Comportement de l'halloysite (nanotubes) en fonction des traitements acide et basique.

I.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration, dans le cas de phase liquide, ou en fonction de la pression, dans le cas de la phase gazeuse.

Ces courbes sont exprimées sous formes d'équation mathématique obtenues à partir des expériences réalisées [11].

Les isothermes d'adsorption permettent :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il existe 4 principales formes des isothermes (Fig. 1.13) [12] :

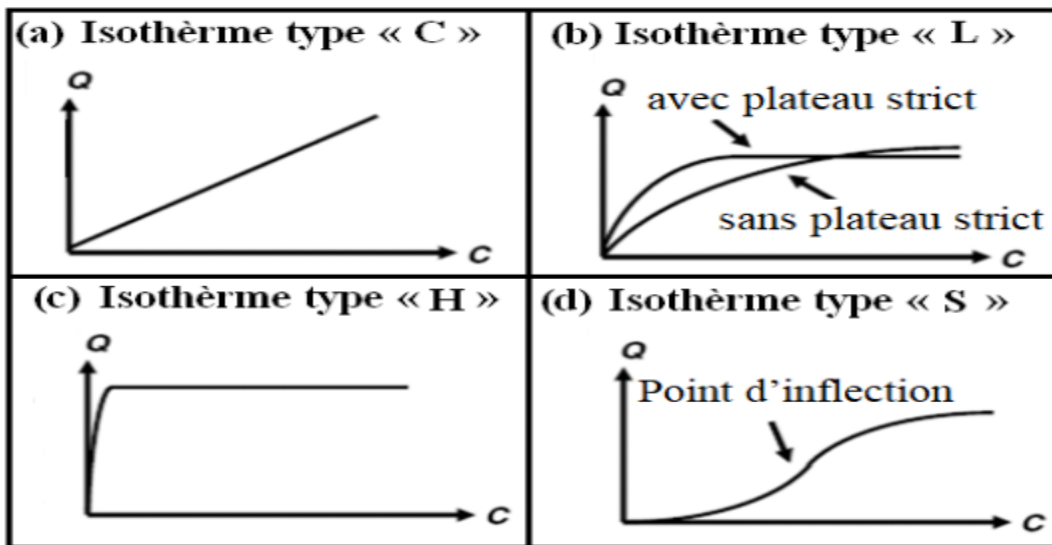


Figure I.13. 4 types d'isothermes d'adsorption.

- Forme «L» montre une affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Forme «H» indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

- Forme «S» indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat.
- Forme «C» est le signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant.
l'adsorption est proportionnelle à la concentration.

I.6. CHLORAMPHENICOL

I.6.1. généralités

Les antibiotiques font partie d'un groupe de composés antimicrobiens couramment utilisés pour traiter les maladies causées par les micro-organismes [13]. En un siècle, ils ont été largement utilisés pour tuer les bactéries avec une grande efficacité [14]. Parmi les antibiotiques les plus utilisés, il y a le chloramphénicol. Découvert en 1947 à partir de *Streptomyces venezuelae*, il fut préparé en 1948 par synthèse. Sa structure est donnée dans la figure I.14. C'est un solide cristallisé, blanchâtre, de saveur très amère, peu soluble dans l'eau, liposoluble, soluble dans l'éthanol et le propylène glycol. Largement utilisé en médecine humaine dans les années qui suivirent sa découverte en raison de son faible coût, la nature de son large spectre, ses excellents effets antibactériens contre de nombreuses bactéries [13,14] et de son excellente diffusion dans l'organisme, il est actuellement réservé, compte-tenu des troubles hématologiques et des inductions de résistance qu'il peut provoquer, au traitement des infections du système nerveux central, au traitement des salmonelloses, en particulier de la fièvre typhoïde [15].

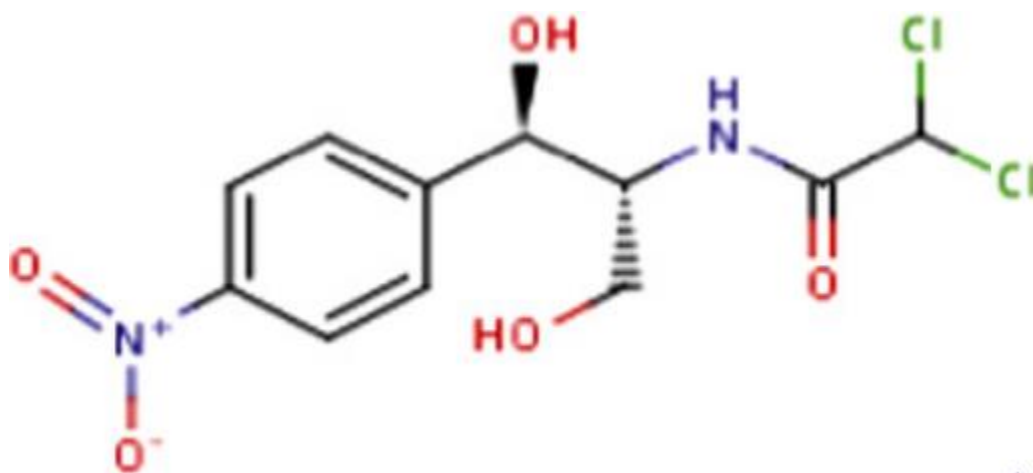


Figure I.14. Structure de chloramphénicol.

En médecine vétérinaire, son large spectre d'activité, son efficacité particulière sur les salmonelles, pasteurellas et coliformes et son coût modéré font du chloramphénicol un antibiotique très utilisé, comme en témoigne sa présence dans de nombreuses spécialités pharmaceutiques. Sa diffusion sous forme de matière première existerait également dans certains élevages.

I.6.2. Toxicité du chloramphénicol

Les effets néfastes sur l'écosystème aqueux et la santé humaine des antibiotiques ont été considérés comme un problème insoluble, ces dernières années [16]. Dans de nombreux pays, le CP a été interdit dans la production d'aliments pour animaux [17], en raison de la possibilité d'anémie aplastique, de myélosuppression et de cancer, etc. Malheureusement, l'antibiotique CP est encore utilisé dans certaines régions pour le bétail, en raison de son faible coût, de son efficacité bactériostatique et de sa stabilité [14].

En résumé, le chloramphénicol a de nombreux effets secondaires dangereux, notamment [18,19] :

- Anémie.
- Cancérogénicité.
- Génotoxicité.
- Syndrome du bébé gris.

La toxicité du chloramphénicol est dominée par les troubles hématologiques dont il est susceptible d'en produire.

Des accidents aigus ont été observés chez le nouveau-né ou le fœtus, lors d'accumulation de chloramphénicol, liés à un défaut de glucurono-conjugaison et d'élimination. La toxicité hématologique de chloramphénicol se manifeste par deux types d'accidents : une dépression réversible de l'érythroïèse et une pancytopénie provoquée par une aplasie médullaire irréversible. Ce syndrome se traduit par une diminution du nombre des hématies, une vacuolisation des érythroblastes et une élévation du fer sérique, avec ensuite baisse de la teneur en hémoglobine et, parfois, leucopénie et thrombopénie.

De nombreux rapports ont fait état de la présence de CP dans les eaux usées [20, 21]. Malgré son utilisation peu fréquente en médecine humaine, des concentrations de 112,3 ng/L et 0,1957 mg/kg ont été trouvées respectivement dans l'eau et les sédiments collectés dans le sud de la Chine [22]. En outre, les voies traditionnelles d'évacuation des eaux usées ne permettent pas d'éliminer le CP. Ceci est dû au fait que le CP est difficile à métaboliser. Etant peu dégradable, il est éjecté par les fèces des volailles et des animaux aquatiques et rejeté dans l'eau ou le sol [23]. Par conséquent, il existe une demande accrue pour le développement d'une technologie permettant d'éliminer le chloramphénicol avec une grande efficacité et à faible coût, afin de réduire les dommages potentiels pour la santé humaine et l'écosystème.

Concernant les animaux domestiques, le chat est celui qui est le plus sensible à ces troubles. Ils apparaissent aux doses thérapeutiques de 25 à 40 mg kg⁻¹ jour⁻¹, mais ils sont beaucoup plus graves avec des doses de 60 à 120 mg kg⁻¹. Il est bien établi que cette toxicité est due à l'inhibition de la synthèse des protéines dans les mitochondries, ce qui se traduit, entre autres, par une diminution de l'activité de la ferrochélatase.

I.7. CONCLUSION

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de passer en revue les divers types d'argiles susceptibles d'exister et d'identifier leurs principaux constituants minéralogiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de l'halloysite et le principe de sa modification chimique. L'adsorption, à travers les isothermes en phase liquide, ont également été discuté. Nous avons aussi rapporté les propriétés physicochimiques de chloramphénicol, car il sera adsorbé par les différentes halloysites modifiées. Nous avons terminé cette partie théorique par le rappel de la structure moléculaire de chloramphénicol et des dangers qu'il représente pour l'environnement et les être-vivants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Chavanne, 200 remèdes à l'argile, éditions First, dépôt légal (2011) 978-2-7540-3136-3.
- [2] J.M. Picard, Ecouissage thermique des argiles saturées : application au stockage des déchets radioactifs. Diss. Ecole nationale des ponts et chaussées-ENPC Paris/Marne la Vallée, (1994).
- [3] J. Gaombalet, Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage. Ecole polytechnique. (2004) 30.
- [4] M. Mrad, Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés, Institut national polytechnique de LORRAINE. (2005) 6.
- [5] Caillère et al, Le Sol: Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces, 1982.
- [6] L. Mekki, Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA. (2006) 6-10.
- [7] M.R. Boudchicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-Hadj Lakhder –BATNA, (2010) 3-14.
- [8] F. Valencia, Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, Département de génie civil faculté des sciences et de génie, Université Laval, Canada, (2008).
- [9] Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou, T. Li, D. Yu, Y. Wang, Appl Clay Sci, 112 (2015) 17–24.
- [10] Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou, T. Li, D. Yu, Y. Wang, Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications, Appl Clay Sci, 112 (2015) 17–24.

- [11] K. Bellir, E.L. Slejko, M. Dekker. Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, New York (1985) 36-37.
- [12] C.H. Giles, T.H. Mc Ewan, S.N. Makhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973–3993.
- [13] J.C. Hanekamp, A. Bast, Antibiotics exposure and health risks: Chloramphenicol, *Environ. Toxicol. Pharmacol* 39, (2015) 213–220.
- [14] M. Nie, C. Yan, M. Li, X. Wang, W. Bi & W. Dong, Degradation of chloramphenicol by persulfate activated by Fe²⁺ and zerovalent iron. *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 507–515.
- [15] D.A. Powell, M.C. Nahata. Chloramphenicol : new perspectives on an old drug. *Drug Intell Clin. Pharm.*, 16,(1982) 295-300.
- [16] X. Zhu, Y. Gao, Q. Yue, Y. Kan, W. Kong, B. Gao, Preparation of green alga-based activated carbon with lower impregnation ratio and less activation time by potassium tartrate for adsorption of chloramphenicol, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 145 (2017) 289-294.
- [17] A. Chatzitakis, C. Berberidou, I. Paspaltsis, G. Kyriakou, T. Sklaviadis, Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Res.* 42 (2008) 386–394.
- [18] B.A. Cunha. Antibiotic side effects. *Med. Clin. N. Am.* 85 (2001) 149–185.
- [19] K. Krasinski, R. Perkin, J.C. Rutledge. Gray baby syndrome revisited. *Clin. Pediatr.* 1982, 21 (1982) 571–572.
- [20] A.T. Mohd Din, M.A. Ahmad, B.H. Hameed, Ordered mesoporous carbons originated from non-edible polyethylene glycol 400 (PEG-400) for chloramphenicol antibiotic recovery from liquid phase, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 730–739.
- [21] L. Qin, Z. Zhou, J. Dai, P. Ma, H. Zhao, J. He, A. Xie, C. Li, Y. Yan,. Novel N-doped hierarchically porous carbons derived from sustainable shrimp shell for high-performance

removal of sulfamethazine and chlor-amphenicol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 62 (2016) 228–238.

[22] X.W. Lu, Z. Dang, C. Yang, Preliminary investigation of chloramphenicol in fish, water and sediment from freshwater aquaculture pond, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6 (2009) 597–604.

[23] J. Dai, J. He, A. Xie, L. Gao, J. Pan, X. Chen, Z. Zhou, X. Wei, Y. Yan, Novel pitaya-inspired well-defined core-shell nanospheres with ultrathin surface imprinted nanofilm from magnetic mesoporous nanosilica for highly efficient chloramphenicol removal. *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 812–822.

CHAPITRE II. ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR UNE ARGILE HALLOYSITIQUE MODIFIEE CHIMIQUEMENT

II.1. INTRODUCTION

Le travail réalisé consiste à traiter une halloysite, un minéral argileux de type 1:1, par des solutions d'acide sulfurique de différentes concentrations. Différents matériaux ont été élaborés et utilisés dans l'adsorption de chloramphénicol (CP), un antibiotique, sous des conditions expérimentales contrôlées: fixation de pH, temps d'équilibre déterminé et différentes concentrations de CP, à température constante. L'étude menée sert à établir les isothermes expérimentales, leur modélisation et évaluation de la rentabilité de chaque matériau, à travers une optimisation adéquate. Les résultats seront vérifiés par un plan d'expériences.

II.2. PROTOCOLE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE

II.2.1. Préparation des échantillons

L'halloysite a subi une activation acide en faisant réagir, sous agitation magnétique, 60 g de cette argile avec une solution de H_2SO_4 x M pendant 4 h, à 70 °C, le rapport solide/liquide étant de 1/25. Pour des raisons pratiques, les 60 g ont été répartis en quatre sous-échantillons de 15 g, chacun mélangé avec un volume d'acide de 375 mL dans des bouteilles hermétiquement fermées.

Les sous-échantillons ont été, par la suite, filtrés et lavés 4 fois avec 50 mL d'eau distillée, puis placés dans une étuve, à 80 °C, durant une nuit. Différents matériaux ont été préparés et nommés: H-0,5M, H-5M, H-7M et H-10M. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Conditions opératoires lors de la préparation des échantillons.

Echantillons	Masse (g)	Rapport Solide/Solution	Température solution (°C)	Agitation (h)	Concentration H ₂ SO ₄ (M)	Perte de masse %
H-0,5M	60	1/25	70	4	0,5	13,33
H-5M	60	1/25	70	4	5	28,83
H-7M	60	1/25	70	4	7	43,33
H-10M	60	1/25	70	4	10	39,17

II.3. ADSORPTION DE CHLORAMPHENICOL

II.3.1. Mode opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté (Julabo SW22, Germany), 20 mg de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution de chloramphénicol (CP), à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. Par la suite, la suspension a été filtrée. La quantité de CP adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

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 de CP (mg L^{-1}).

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

V: Volume de la solution (L) .

M: Quantité d'adsorbant (g).

Les conditions opératoires considérées lors de l'adsorption de chloramphénicol sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Conditions opératoires considérées lors de l'adsorption de chloramphénicol.

Adsorbants	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution
H brute	60	1	8
H-0,5M	100		
H-5M	150		
H-5N	200		
H-7M	300		
H-10M	400		
H-10M	500		
	600		

Température: 25 °C; temps de contact: 120 min.

II.3.2. Balayage

Le balayage est l'évolution de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. Il est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}), laquelle correspond à une absorption maximale. Pour y parvenir, on a fait un balayage de 200 à 400 nm (avec un pas de 5 nm), grâce au spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis. L'évolution est représentée sur la figure II.1.

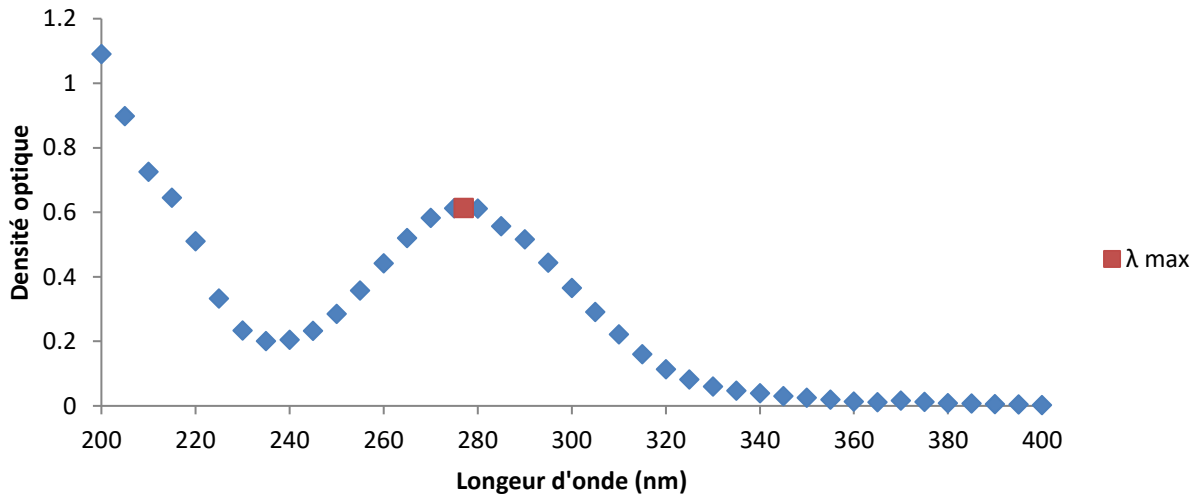


Figure II.1. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde, à pH 8.

Pour la suite des travaux, les échantillons de chloramphénicol ont été dosés à $\lambda_{\text{max}}=277$ nm.

II.3.3. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a fait varier la concentration de CP de 5 à 35 mg L⁻¹ (Fig. II.2).

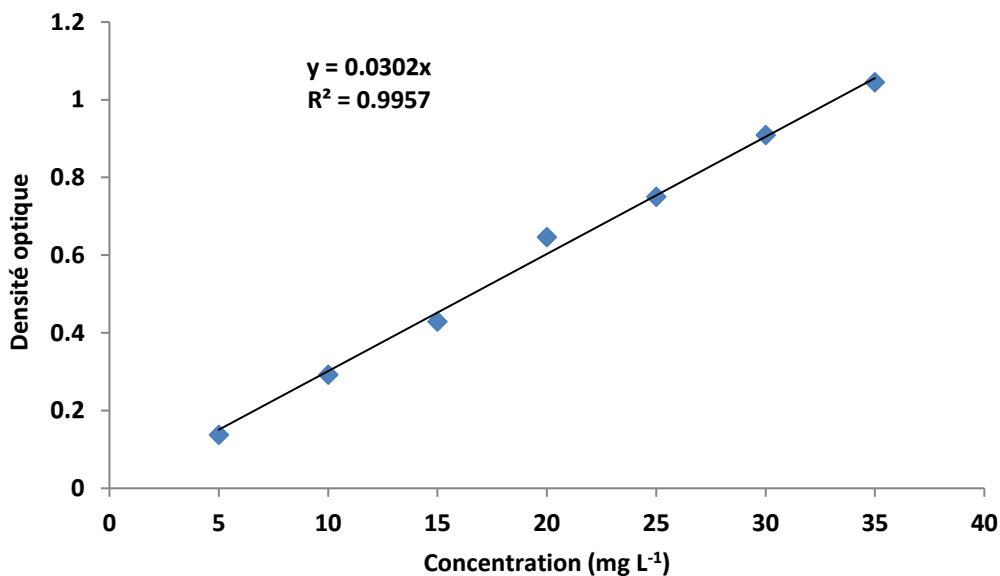


Figure II.2. Courbe d'étalonnage de chloramphénicol établie à 277 nm, à pH 8.

Dans l'intervalle de concentrations exploré, la courbe d'étalonnage est linéaire avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9957.

II.3.4. Isothermes et affinité

II.3.4.1. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de chloramphénicol, à 25 °C, sont représentées sur les figures II.3a,b, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité de CP restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Un temps d'équilibre de 120 minutes a été utilisé.

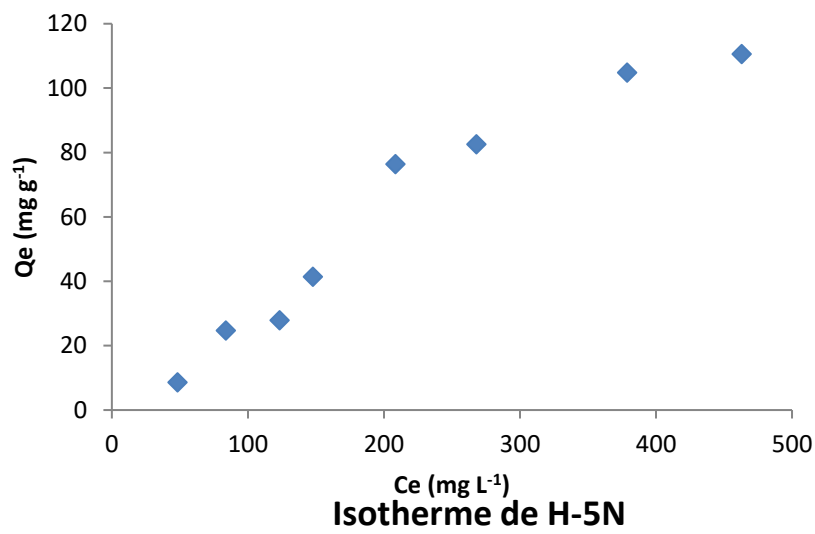
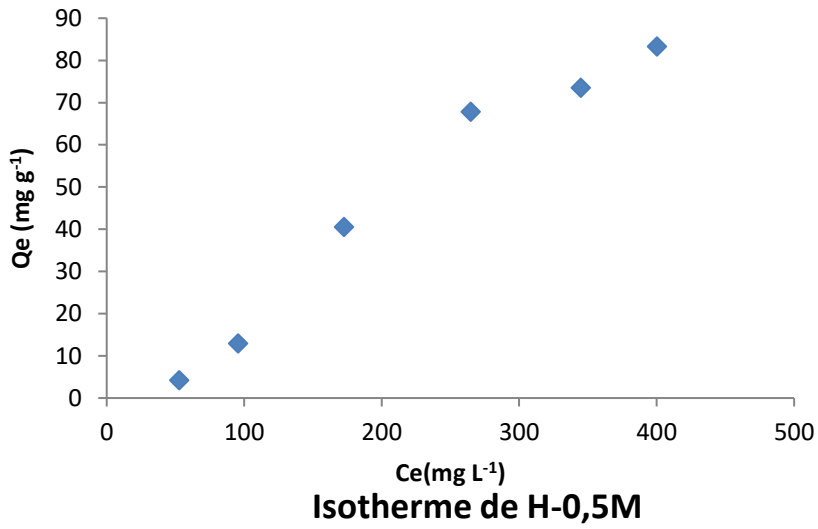
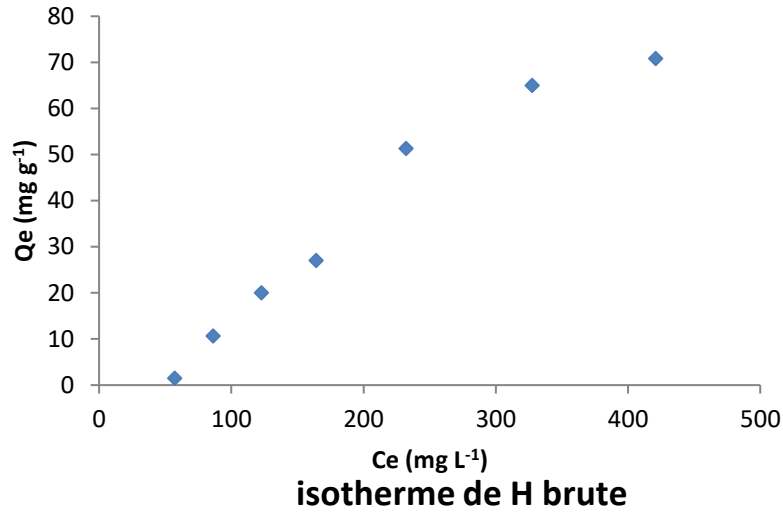
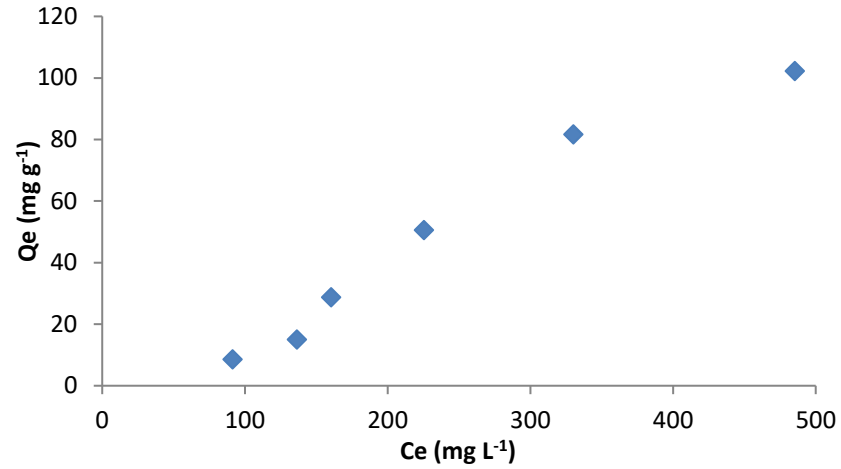
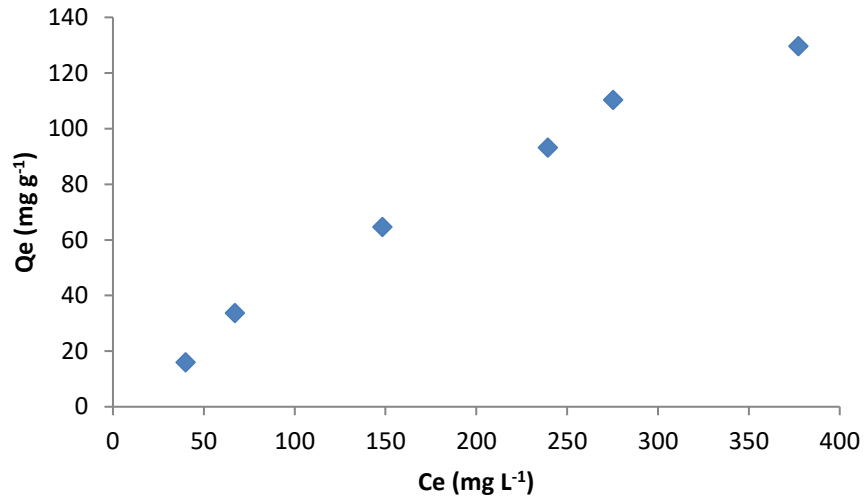


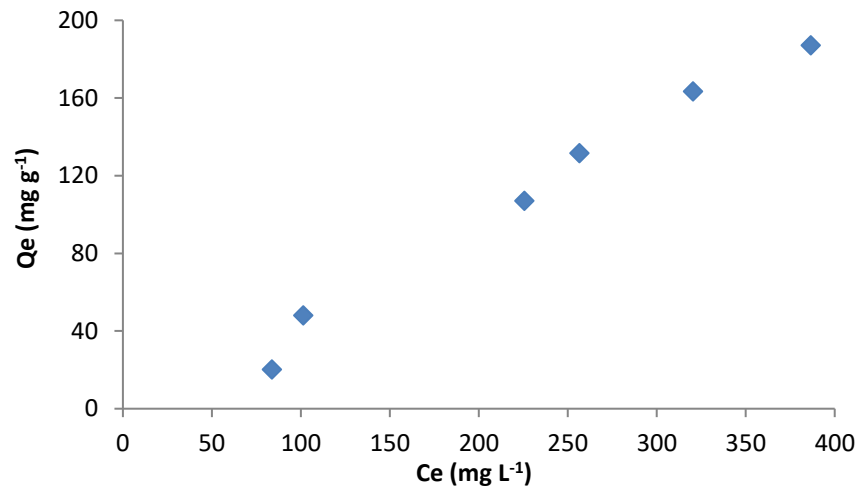
Figure II.3a. Isothermes d'adsorption de chloramphénicol par H brute, H-0,5M et H-5N.



Isotherme de H-5M



Isotherme de H-7M



isotherme de H-10M

Figure II.3b. Isothermes d'adsorption de chloramphénicol par H-5M, H-7M et H-10M.

II.3.4.2. Affinité

L'affinité d'adsorption est la quantité de chloramphénicol adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos échantillons, mesurée à 25 °C, est représentée sur la figure II.4.

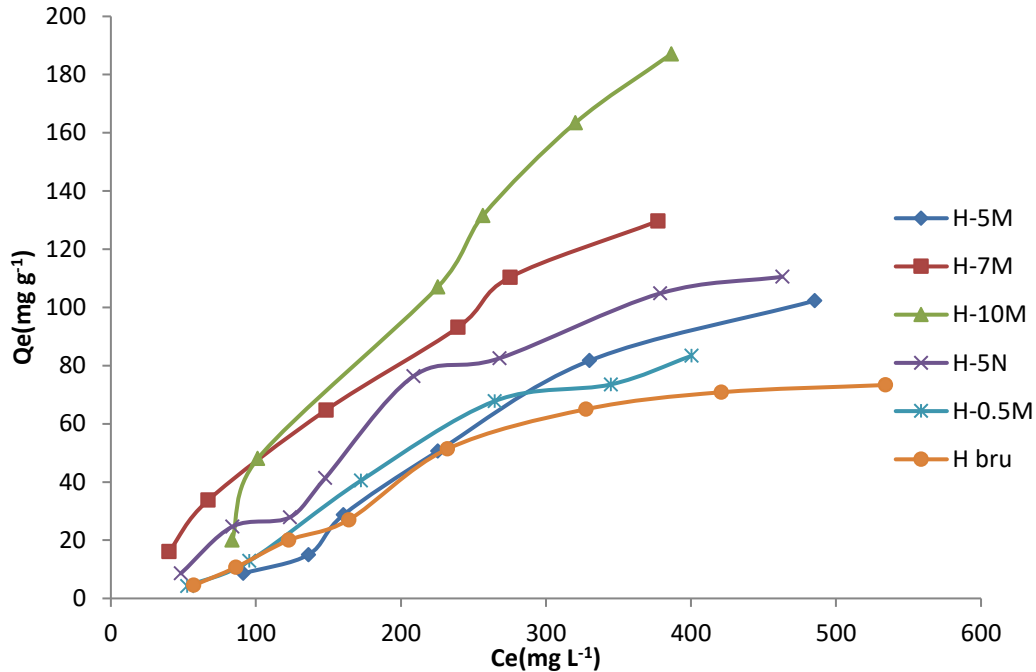


Figure II.4. Affinité des matériaux halloysitiques vis-à-vis de chloramphénicol, à 25 °C.

Nous remarquons que l'adsorption augmente avec la quantité d'acide ajoutée. C'est ainsi que H-10M se révèle comme étant le meilleur adsorbant. Cette séquence est le résultat de l'attaque acide qui libérerait l'espace intérieure du réseau halloysitique de nos adsorbants [1].

II.3.5. Description des isothermes

II.3.5.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante [2]:

$$Q = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{II.2})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg g^{-1}).

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

Q_m : Capacité d'adsorption à saturation (mg g^{-1}) correspondant à la formation d'une monocouche.

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

Sa forme linéaire est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{II.3})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les paramètres de la linéarisation figurent dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	Erm (%)	R^2
H brute	-156,3	-0,00037	56,0	0,1774
H-0,5M	-58,5	-0,00171	30,1	0,5277
H-5M	-75,2	-0,00139	29,1	0,5032
H-5N	-588,2	-0,00040	17,4	0,0753
H-7M	555,6	0,00085	6,4	0,0588
H-10M	-222,2	-0,00131	19,4	0,3869

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 , ainsi que sur l'erreur relative moyenne, Erm (%).

Erm (%) est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm (\%)} = \frac{100}{N_{exp}} \cdot \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_e - Q_{cal}|}{Q_e} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée expérimentale (mg g^{-1});

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée (mg g^{-1});

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

Les données expérimentales ne suivent pas le modèle de Langmuir, car les valeurs de R^2 sont trop faibles.

II.3.5.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich [3] s'applique pour des solutions diluées et est représenté par l'équation suivante:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{II.5})$$

Q : Capacité d'adsorption (mg g^{-1}).

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

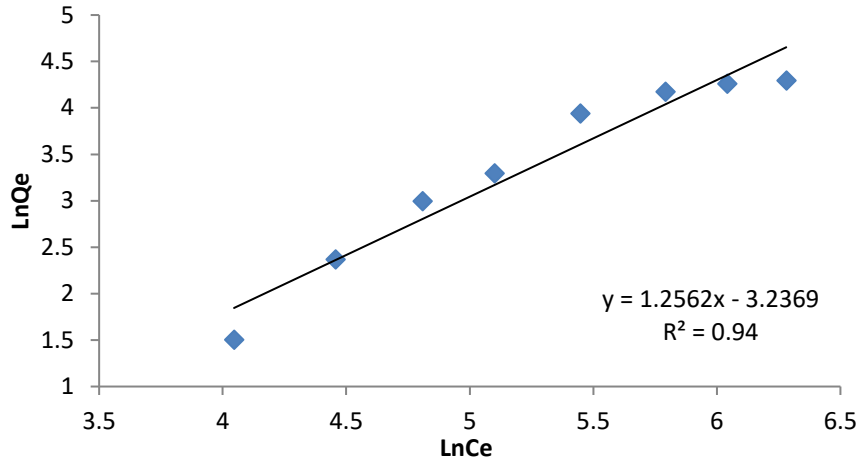
K_f et n : Constantes de Freundlich indicatives de la capacité et de l'intensité d'adsorption, respectivement.

Pour vérifier le modèle de Freundlich, nous devons utiliser la forme linéaire, en traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$. Si ce modèle s'applique, nous obtenons une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.4.

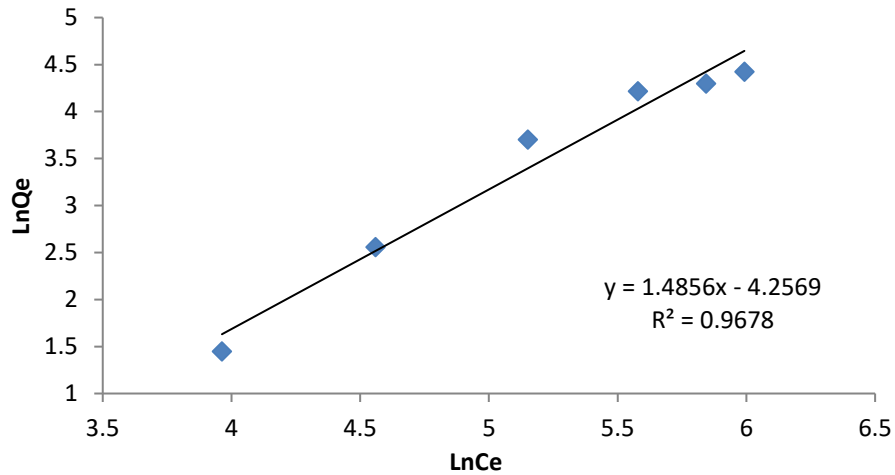
Tableau II.4. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	n	K_f	Erm (%)	R^2	Equation linéaire
H brute	1,2562	0,0393	20,6	0,9400	$Y = 1,2562X - 3,2369$
H-0,5M	1,4856	0,0142	17,6	0,9678	$Y = 1,4856X - 4,2569$
H-5M	1,5563	0,00867	19,1	0,9500	$Y = 1,5563X - 4,7482$
H-5N	1,1303	0,136	16,4	0,9514	$Y = 1,1303X - 1,9959$
H-7M	0,9123	0,6342	7,9	0,9842	$Y = 0,9123X - 0,4554$
H-10M	1,3357	0,0738	14,5	0,9428	$Y = 1,3357 X - 2,6062$

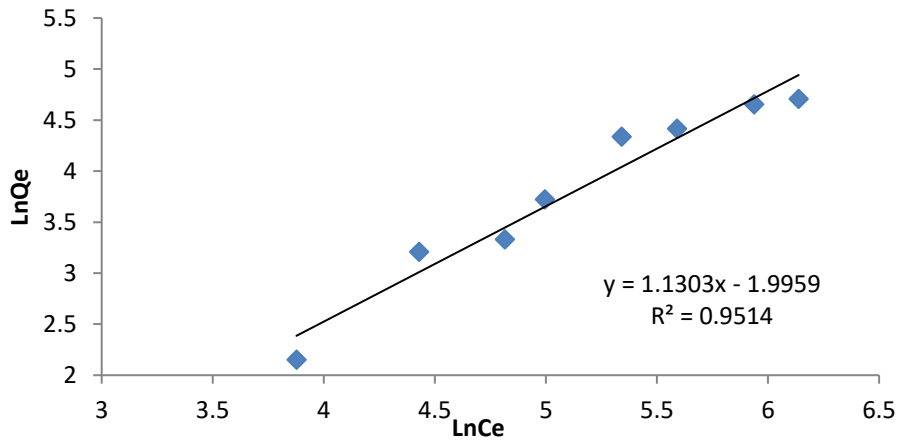
Nous remarquons que les valeurs de R^2 sont supérieures ou égales à 0,94 avec des valeurs de Erm assez faibles. Le modèle de Freundlich est ainsi applicable pour l'adsorption de chloramphénicol par nos matériaux halloysitiques. Ce modèle a aussi été appliqué, avec succès, pour l'adsorption de chloramphénicol par un polymère modifié par une silice fonctionnalisée par organosilanes [4]. Les isothermes linéarisées sont illustrées sur les figures II.5a,b.



H brute Freundlich



H-0,5M Freundlich



H-5N Freundlich

Figure II.5a. Isothermes d'adsorption de CP par H brute, H-0,5M et H-5N, linéarisées selon Freundlich. Données expérimentales (...) et théoriques (—).

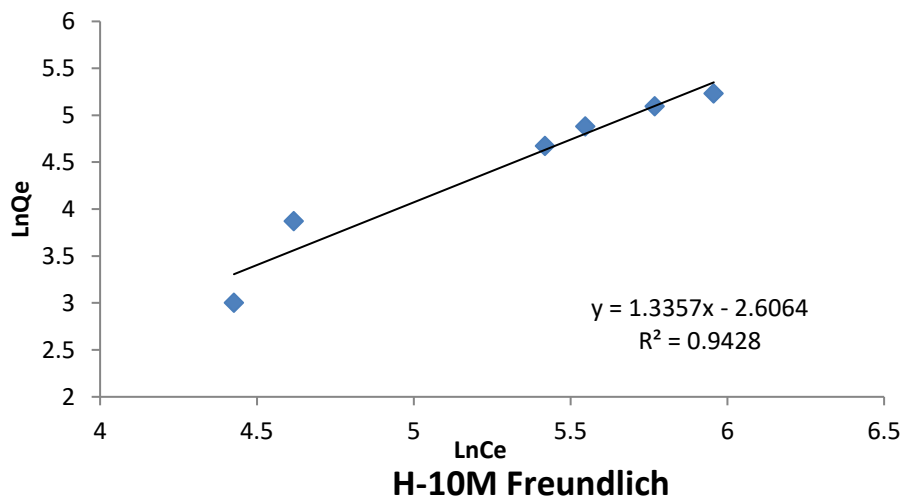
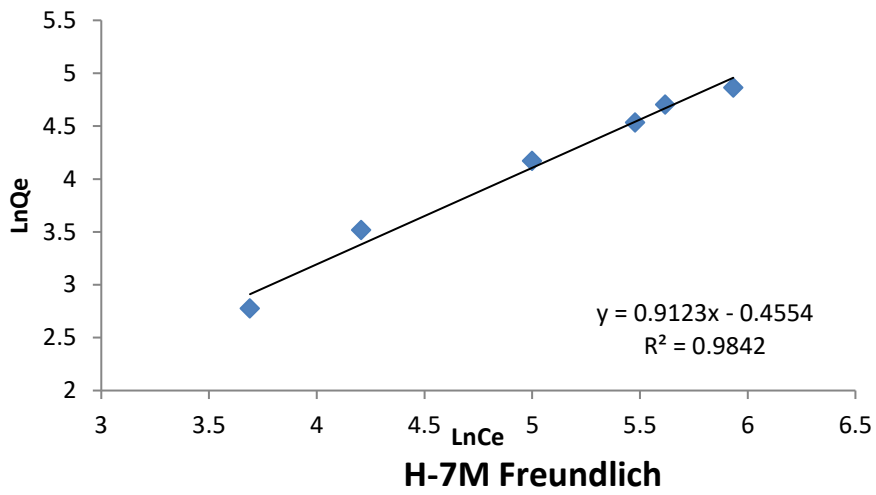
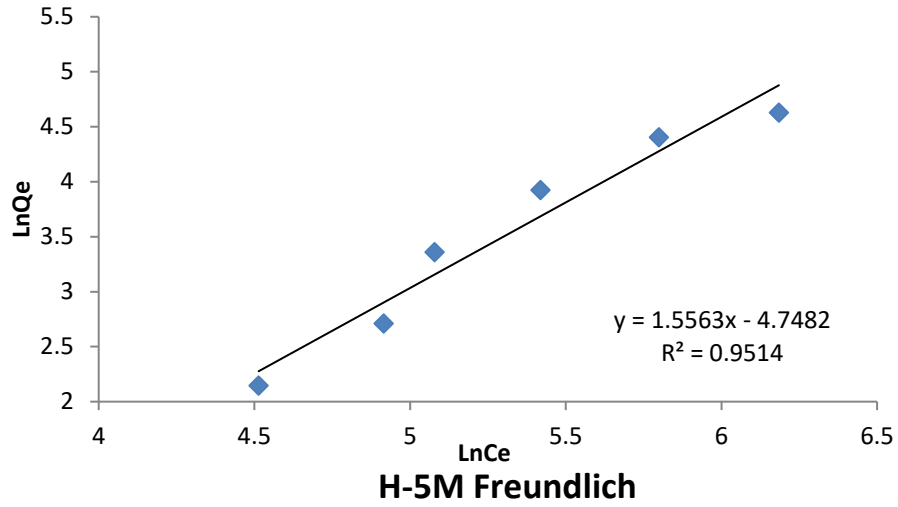


Figure II.5b. Isothermes d'adsorption de CP par H-5M, H-7M et H-10M, linéarisées selon Freundlich. Données expérimentales (...) et théoriques (—).

II.4. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.5 compare la quantité maximale adsorbée par H-10M avec d'autres adsorbants.

Tableau II.5. Capacités de fixation de CP par différents adsorbants selon bibliographie.

Adsorbants	Capacité de fixation (mg g ⁻¹)	Référence
Charbon de bambou	8,1	[5]
Cu ₃ (BTC) ₂	37,2	[6]
Biochar fonctionnalisé	75,3	[7]
Charpente métallo-organiques (MOF)	93,6	[8]
Carbone nanotube (MWCNT-10)	107,9	[9]
Calgon F400	140,3	[10]
H-10M	187,1	Cette étude

Les résultats montrent que H-10M présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à tous les autres adsorbants.

II.5. OPTIMISATION DES ADSORBANTS

II.5.1. Définition

L'optimisation est le fait de chercher la meilleure manière de réaliser une activité. Au niveau général, l'optimisation peut se réaliser dans différents domaines, toujours avec le même objectif : améliorer le fonctionnement de quelque chose au moyen d'une gestion perfectionnée des ressources. La conception et l'analyse du génie chimique sont dominées par l'utilisation de systèmes de calcul modulaires, ce qui limite l'utilisation de techniques d'optimisation globale rigoureuses [11].

Dans le cadre de l'étude mathématique, l'optimisation cherche à apporter des réponses à un type général de problèmes qui consistent à sélectionner le meilleur élément parmi plusieurs appartenant au même ensemble. Plusieurs facteurs peuvent être intégrés dans une optimisation.

Par exemple dans le cas d'une adsorption : la durée de vie, le temps de contact, la température, la quantité utilisée ... sont des facteurs potentiellement importants.

Dans ce travail, nous allons déterminer, parmi les adsorbants précédemment cités, l'extremum efficacité d'adsorption-prix permettant ainsi de les classer.

II.5.2. Détermination du meilleur adsorbant

Dans le but de déterminer le meilleur adsorbant, la notion de prix est indéniablement requise. En effet, une étude s'impose pour évaluer quel adsorbant est le plus performant et le plus rentable niveau qualité-prix. Dans cette optique, dans ce qui suit, nous tenterons d'expliquer comment et pourquoi un adsorbant est considéré meilleur qu'un autre. Nous avons regroupé dans le tableau II.6, la quantité adsorbée maximale pour chaque matériau.

Tableau II.6. Adsorbants utilisés et quantités maximales de CP adsorbées.

Matériaux	H	H-0,5M	H-5M	H-7M	H-10M
Q_{max} adsorbée (mg g⁻¹)	73,33	104,10	118,86	140,61	187,09

En partant du protocole expérimental, §. II.2.1, l'idée serait de déterminer le prix des 60 grammes préparés. Etant donné que pour la majorité des matériaux, la différence réside dans la concentration d'acide sulfurique utilisée et que la quantité d'halloysite de départ est toujours la même, le prix de revient de chaque matériau devient:

Prix matériau après traitement = prix d'halloysite de référence + prix de l'acide sulfurique

Sachant que le prix de 100 g d'halloysite est de 12900 DA, que deux litres et demi d'acide sulfurique 98 % coûte 4960 DA et considérant la TVA en vigueur, nous allons déterminer le prix unitaire du matériau (Tableau II.7).

Tableau II.7. Paramètres à calculer afin d'obtenir le prix unitaire.

Matériau	H	H-0,5M	H-5M	H-7M	H-10M
Prix (DA) 60 g halloysite	9055,8	9055,8	9055,8	9055,8	9055,8
V H₂SO₄ ajouté (mL)	0	40,2	401,96	562,75	803,93
Prix H₂SO₄ ajouté (DA)	0	94,91	949,01	1328,63	1898,05
Masse obtenue après traitement (g)	60	52,002	37,302	34,002	36,498
Prix du matériau après traitement (DA)	9055,8	9150,7	10004,8	10384,4	10953,9
Prix de 20 mg de matériau (DA)	3,02	3,52	5,364	6,11	6,00

La dernière étape consiste à comparer les adsorbants entre eux. En combinant le prix de 20 mg de matériau (Tableau II.7), la quantité maximale adsorbée par chaque matériau (Tableau II.6), le rapport coût du matériau par quantité maximale adsorbée permet d'évaluer le coût du mg g⁻¹ de chloramphénicol adsorbé (Tableau II.8).

Tableau II.8. Coût du mg g⁻¹ adsorbé de CP.

Matériau	H	H-0,5M	H-5M	H-7M	H-10M
Q_{max} adsorbée (mg.g⁻¹)	73,33	104,10	118,86	140,61	187,09
10³ * Rapport prix du matériau/Q_{max} DA/(mg/g)	41,18	33,81	45,13	43,45	32,07

Le prix de revient de mg g^{-1} de chloramphénicol adsorbé est plus élevé pour l'halloysite brute, H-5M et H-7M, contrairement à H-0,5M et H-10M. La différence entre ces derniers est peu significative, par conséquent, on peut considérer que ces deux matériaux sont les plus efficaces.

II.6. APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES A L'ADSORPTION DE CP

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [12]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i .

II.6.1. Plan factoriel complet à 2 niveaux

Dans ce travail, le plan factoriel a été utilisé, afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre (facteur) sur l'adsorption du chloramphénicol. Deux facteurs ont été considérés: la concentration et le volume de H_2SO_4 ajouté (Tableau II.9). Chacun d'eux peut prendre deux niveaux: -1 et +1.

Ayant deux facteurs prenant chacun deux niveaux, il est raisonnable de supposer que le modèle du premier degré avec interactions (modèle PDAI) soit suffisant pour expliquer les résultats. Il convient, ainsi, de choisir un plan d'expériences factoriel complet 2^2 [13].

Le tableau II.9 représente le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif à l'adsorption de chloramphénicol par les deux matériaux sélectionnés pour cette étude: H-0,5M et H-10M.

Tableau II.9. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

Facteurs	Symbole	Domaine et niveau	
		-1	+1
V(H_2SO_4)	Acide	40,2	803,9
Concentration	C0	300	600

Le tableau II.10, ci-dessous, représente la matrice du plan factoriel à 2 niveaux.

Tableau II.10. Plan factoriel complet à 2 niveaux pour l'adsorption de CP par H-0,5M et H-10M.

Essais	V(H ₂ SO ₄)	Concentration (mg L ⁻¹)	Qads (mg g ⁻¹)
1	-1	-1	67,81
2	+1	-1	90,69
3	-1	+1	104,10
4	+1	+1	187,09

II.6.1.1. Influence de chaque effet

La valeur de la différence de la réponse entre les niveaux +1 et -1, pour chaque paramètre, est dite « Effet ». La figure II.6 montre l'effet de chaque facteur sur la réponse.

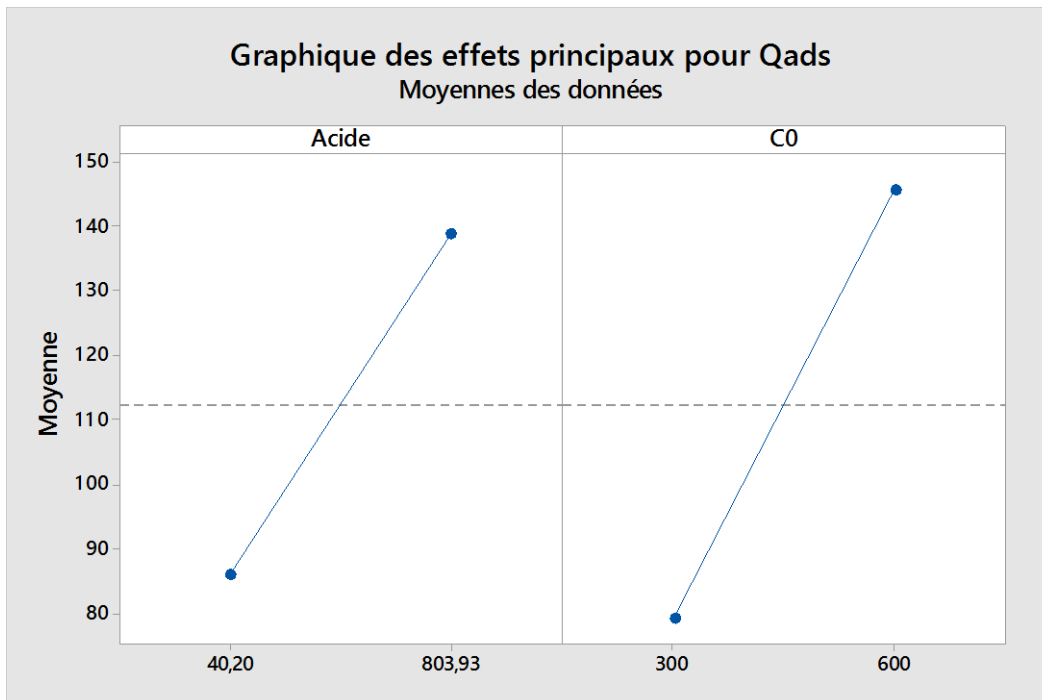


Figure II.6. Influence de chaque effet sur la réponse.

En ne considérant que l'effet des facteurs, cette figure montre que la concentration a légèrement une plus grande influence sur la quantité adsorbée que le volume d'acide ajouté.

II.6.1.2. Graphique de contour

Le graphique de contour (Fig. II.7) sert à explorer la relation éventuelle entre trois variables. Ce graphique affiche la relation tridimensionnelle en deux dimensions : les facteurs X_1 et X_2 (prédicateurs) étant représentés sur les échelles des abscisses et ordonnées, tandis que les valeurs des réponses sont représentées par des contours [14].

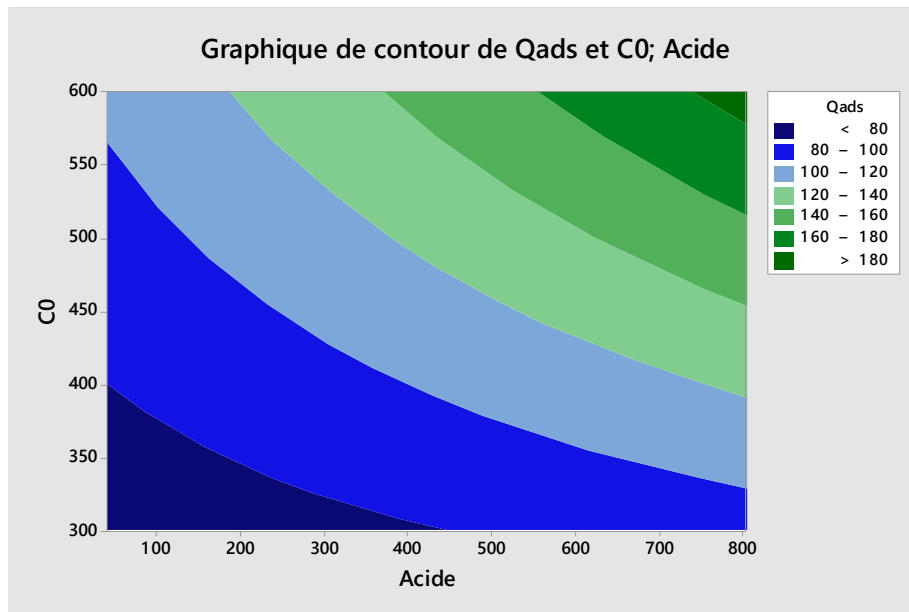


Figure II.7. Graphique de contour.

Ce graphique confirme que les meilleures valeurs de la réponse (quantité adsorbée) se situent aux niveaux +1 de la concentration et du temps (résultat similaire à ceux de l'affinité d'adsorption (II.3.4.2)). En ce sens, plus le volume de l'acide sulfurique augmente, plus la quantité adsorbée augmente dans le domaine d'étude.

II.7. CARACTERISATION PAR BET

Etant donné que le meilleur adsorbant après optimisation, fut H-10M, ce dernier a été caractériser par BET.

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique, ASAP 2010. Les isothermes relatives à l'halloysite brute, H, et traitée chimiquement, H-10M, sont représentées sur la figure II.8, en coordonnées volume adsorbé ($\text{cm}^3 \text{ TPN/g} = f(\text{pression relative})$).

Pour les deux isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait, les solides halloysitiques présentent une structure mésoporeuse.

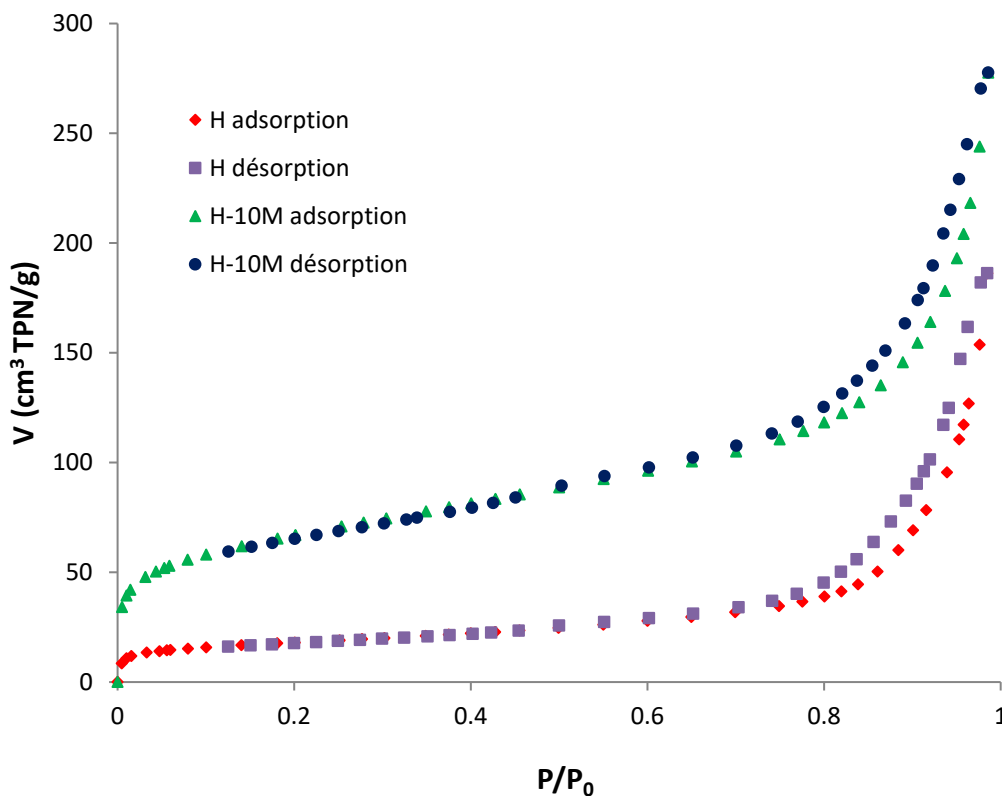


Figure II.8. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 par halloysite brute, H, et H-10M.

La quantité adsorbée par H est plus faible que celle adsorbée par H-10M. Pour confirmer ce fait, nous avons calculé l'aire spécifique en utilisant l'équation de Brunauer, Emmet et Teller (BET), représentée comme suit :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s} \quad (\text{II.6})$$

où :

V : quantité d'adsorbat à la pression P, exprimée en cm³ TPN par gramme

P_s : pression de vapeur saturée du gaz

V_m : capacité de la monocouche, en cm³ TPN par gramme

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche E₁ et de liquéfaction E_L. Elle est égale à :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II.7})$$

Pour utiliser l'équation de BET, on trace P/V(P_s-P) en fonction de P/P_s, dans l'intervalle 0,05– 0,30. On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B. L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous:

$$SU = \frac{0,2687 \cdot S}{(A + B)} \quad (\text{II.8})$$

Le résultat de ces calculs figure dans le tableau II.11.

Tableau II.11. Aire spécifique selon la méthode de BET.

Echantillon	SU (BET) (m ² g ⁻¹)	Coefficient de détermination	Equation des isothermes
Halloysite brute	63,0	R ² = 0,9997	y = 0,0688x + 0,0002
H-10M	239,8	R ² = 1	y = 0,018x + 0,0001

La surface spécifique de l'argile traitée avec H_2SO_4 10 M a augmenté de presque 4 fois par rapport à celle non modifiée, car, H-10M subit une extraction des cations Al^{+3} de la charpente halloysitique, d'où un plus grand volume disponible pour l'adsorption de N_2 [1].

II.8. CONCLUSION

L'halloysite a été modifiée chimiquement par H_2SO_4 , de sorte à avoir des matériaux de concentration chimique différente. Les isothermes d'adsorption de chloramphénicol obéissent au modèle de Freundlich. L'optimisation a montré que H-10M est l'adsorbant le plus efficace. Dès lors, ce dernier a été caractérisé par BET. Sa surface spécifique a augmenté de presque 4 fois par rapport au brut, atteignant une valeur de $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, contre $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pour le matériau brut.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Belkassa, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. BatonneauGener, J.D. Comparot, A. Khelifa, Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite, *Colloids Surf., A* 421 (2013) 26–33.
- [2] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [3] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [4] Z.M. Idris, B.H. Hameed, L. Ye, S. Hajizadeh, B. Mattiasson, A.T. Mohd Din, Amino-functionalised silica-grafted molecularly imprinted polymers for chloramphenicol adsorption, *J. Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103981.
- [5] P. Liao, Z. Zhan, J. Dai, X. Wu, W. Zhang, K. Wang, S. Yuan, Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 496–505.

- [6] T.V. Tran, D.T.C. Nguyen, H.T.N. Le, H.L. Ho, T.T. Nguyen, V-D. Doan, L.G. Bach, Response surface methodology-optimized removal of chloramphenicol pharmaceutical from wastewater using $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -derived porous carbon as an efficient adsorbent, *Comptes Rendus Chimie*, 22 (2019) 794–803.
- [7] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, M.A.H. Johir, K. Sornalingam, M. Sahedur Rahman, Chloramphenicol interaction with functionalized biochar in water: Sorptive mechanism, molecular imprinting effect and repeatable application. *Sci. Total Environ.* 609 (2017) 885–895.
- [8] L. Xiao, R. Xu, Q. Yuan, F. Wang, Highly sensitive electrochemical sensor for chloramphenicol based on MOF derived exfoliated porous carbon. *Talanta*, 167 (2017) 39–43.
- [9] H. Zhao, X. Liu, Z. Cao, Y. Zhan, X. Shi, Y. Yang, J. Zhou, J. Xu, Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 310 (2016) 235–245.
- [10] Y. Li, J. Zhang, H. Liu, Removal of Chloramphenicol from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Prepared from *Typha orientalis*, *Water* 10 (2018) 351–366.
- [11] S. Balendra, I.D.L. Bogle, Modular global optimisation in chemical engineering. *J. Glob. Optim.* 45 (2009) 169–185.
- [12] J. Goupy, *Les plans d'expériences*, revue MODULAD, 2006.
- [13] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, 3^{ème} éd., Dunod (2008).
- [14] Support Minitab, <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/>, 2019.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de modifier chimiquement l'halloysite par différentes concentrations de H_2SO_4 , afin d'obtenir plusieurs matériaux. Ces derniers ont été nommés H-xM (H: halloysite; xM: concentration x molaire de H_2SO_4) et utilisés dans l'adsorption de chloramphénicol (CP), une molécule antibiotique.

Les isothermes à l'équilibre mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la concentration de H_2SO_4 augmente. Ces isothermes sont convenablement décrites par le modèle de Freundlich. L'affinité de H-10M pour le chloramphénicol est beaucoup plus grande que celle des autres matériaux, celle de l'halloysite brute, H, étant la plus faible. Les quantités adsorbées par H-10M et H sont respectivement 187,1 et 73,3 $mg\ g^{-1}$. Un début d'explication se trouverait dans leurs propriétés texturales, mesurées par adsorption-désorption d'azote à 77 K. H-10M et H ont respectivement des surfaces spécifiques de 240 et 63 $m^2\ g^{-1}$, soit un rapport de presque 4. L'attaque acide provoque une extraction des cations Al^{+3} de la charpente halloysitique, d'où un plus grand volume disponible pour l'adsorption de N_2 et de chloramphénicol, l'extraction des cations Al^{+3} allant crescendo avec l'augmentation de la concentration de l'acide.

Vu l'important nombre d'échantillons préparés, une étude d'optimisation s'est imposée, pour évaluer quel adsorbant est le plus performant et le plus rentable niveau qualité-prix. En partant des critères coût de l'acide sulfurique et capacité maximale d'adsorption, nous avons montré que H-10M est le plus rentable.

En plus du travail expérimental et de l'étude d'optimisation, une planification des expériences a été effectuée. Deux facteurs ont été considérés: la concentration et le volume de H_2SO_4 ajouté. Le plan factoriel a été adopté, afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque facteur sur l'adsorption de chloramphénicol. Les diagrammes obtenus ont confirmé les résultats expérimentaux.