



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

N° D'ORDRE : D...../2021

**THESE**

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE  
SPECIALITE: GENIE DES PROCEDES

OPTION: Génie Chimique

Par

*M<sup>me</sup> SALAA Fahima*

Intercalation d'une argile de type 1:1 par HDTMA  
et application à la coadsorption  
de produits pharmaceutiques

**Soutenance\* prévue le mercredi 30 juin 2021** devant la commission d'examen :

Présidente :	K. MAROUF	Professeure	Université de Mostaganem
Examineur :	A. HASNAOUI	Professeur	Université d'Oran
Examineur :	N. GHALI	Professeur	Université de Saïda
Examineur :	A. BENTOUAMI	Professeur	Université de Mostaganem
Directeur de thèse :	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem

# *DEDICACES*

*A mes très chers et tendres parents*

*Pour leurs encouragement et soutien*

*A mon mari Hamza*

*A tous ceux qui me sont chers:*

*Mes frères et soeurs*

*A tous mes amis*

*A tous mes collègues*

## **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), en collaboration avec le Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, SPCTS (UMR CNRS 7315), Centre Européen de la Céramique, Limoges,*

*Je remercie profondément mon directeur de thèse Monsieur KHELIFA Amine, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'intérêt constant qu'il a réservé à ce travail, pour sa disponibilité permanente et pour ses orientations, remarques pointues et suivi tout au long de cette étude. J'ai aussi beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité et ses compétences scientifiques.*

*Je tiens à remercier vivement Madame MAROUF Kheira épouse KHELIFA, professeure à l'Université de Mostaganem de l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de présider le Jury de ma soutenance, en dépit de ses nombreuses occupations.*

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

*Je suis également très reconnaissante à Monsieur GHALI Nouredine, Professeur à l'Université de Saïda, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury.*

*Je voudrais également exprimer mes sincères remerciements à Monsieur BENTOUAMI Abdelhadi, Professeur à l'Université de Mostaganem, directeur du laboratoire Valorisation des Matériaux (LVM), d'avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier Mr BELOUATEK Aïssa, Professeur à l'université de Mostaganem, directeur du laboratoire SEA2M, lors de la réalisation de la thèse, pour les moyens qu'il a mis 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.*

*Mes remerciements vont également à Melle BESSAHA Gania et Melle LARBAOUI Salima, doctorantes au laboratoire SEA2M et LVM, issues de ma promotion, pour leur amitié.*

*Mes remerciements vont également à toute ma famille.*

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

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
BIBLIOGRAPHIE .....	4
CHAPITRE I	CONSIDERATIONS GENERALES
I.1. Argiles.....	6
I.1.1. Introduction.....	6
I.1.2. Structure Minéraux argileux .....	6
I.1.3. Classification .....	7
I.1.4. Types de structure .....	7
I.1.5. Terminologie .....	10
I.2. Minéraux 1:1.....	10
I.2.1. Kaolinite .....	10
I.2.2. Halloysite .....	11
I.2.3. Publications sur les halloysites nanotubes (HNT).....	12
I.2.4. Structure et propriétés des nanotubes d'halloysite HNT .....	13
I.3. Modification de la surface des nanotubes d'halloysite.....	14
I.3.4. Modifications structurelles et morphologiques sous traitement acide ou alcalin.....	14
I.3.4.1. Traitement alcalin .....	15
I.3.4.2. Traitement acide .....	16
I.3.5. Modifications structurelles et morphologiques sous traitement thermique .....	17
I.3.6. La modification d'halloysite par des polymères .....	18
I.4. Intercalation .....	19
I.4.1. Les méthodologies d'intercalation conventionnelles des matériaux 2-D .....	19
I.4.2. Tensioactifs cationiques : agents intercalant.....	20
I.4.3. Intercalation les minéraux argileux par tensioactifs cationiques .....	22
I.4.4. Mécanisme d'intercalation les minéraux argileux par tensioactifs cationiques.....	23
I.4.5. Adsorption de composés organiques par des argiles intercalées par des tensioactifs ...	25
I.4.6. Paramètres influençant l'adsorption par des argiles modifiées par des tensioactifs.....	26
I.5. LES MICROPOLLUANT.....	27
I.5.1. Les produits pharmaceutiques .....	28
I.5.2. les caractéristiques et l'effet toxicologique des produits pharmaceutiques.....	30
I.5.3. Adsorption des produits pharmaceutiques .....	31
I.6. COMPETITIVE ADSORPTION .....	33

I.6.1. Quantification de la compétition .....	33
I.6.2. La nature multifactorielle de l'adsorption compétitive.....	34
I.8. CONCLUSION .....	36
BIBLIOGRAPHIE .....	37
CHAPITRE II	CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE
II.1. INTRODUCTION .....	48
II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE NON TRAITEE.....	48
II.2.1. Composition chimique .....	48
II.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C.) .....	49
II.2.3. Propriétés électrocinétiques .....	50
II.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	51
II.3.1. Produits chimiques utilisés .....	51
II.3.2. Mode opératoire de préintercalation et l'intercalation.....	52
II.3.2.1. Intercalation directe avec HDTMA : HH6 .....	52
II.3.2.2. Mode opératoire de la pré-intercalation .....	53
II.3.2.3. Intercalation par HDTMA des matériaux pré-intercalés .....	53
II.4. ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE DE MATERIAU INTERCALES .....	54
II.4.1. Analyse par diffraction des rayons X .....	54
II.4.2. Analyse thermique .....	56
II.4.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	58
II.4.4. Analyse FTIR .....	61
II.4.5. Analyse texturale .....	63
II.6. Mécanisme d'intercalation des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire .....	65
II.7. CONCLUSION .....	66
BIBLIOGRAPHIE .....	66
CHAPITRE III	ADSORPTION DE DICLOFENAC ET TETRACYCLINE EN MODE
MONOSOLUTE .....	69
III.1. INTRODUCTION .....	69
III.2. ELIMINATION DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES.....	69
III.2.1. Conditions opératoires .....	69
III.2.2. Propriétés du diclofénac de sodium et tétracycline chloride .....	71
III.2.2.1. Propriétés physicochimiques .....	71
III.2.3. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE .....	72

III.3. ADSORPTION DE DICLOFENAC OU TETRACYCLINE .....	74
III.3.1. Effet du pH .....	74
III.3.1.1 Diclofénac .....	74
III.3.1.2. Tétracycline .....	75
III.3.2. Cinétique d'adsorption .....	77
III.3.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre .....	80
III.3.2.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	82
III.3.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	84
III.3.2.4. Elovitch .....	85
III.3.3. Isothermes d'adsorption .....	87
III.3.4. Affinité d'adsorption .....	90
III.3.5. Description des isothermes .....	91
III.3.5.1. Généralités .....	91
III.3.5.2. Isotherme de Langmuir .....	92
III.3.5.3. Isotherme de Freundlich .....	96
III.3.5.4. Modèles de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich .....	99
III.3.5.5. Grandeurs thermodynamiques .....	104
III.4. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS .....	108
III.5. DESORPTION ET REGENERATION .....	108
III.5.1. Désorption de diclofénac et tétracycline par différents solvants .....	108
III.5.2. Régénération par le méthanol .....	110
III.6. Analyse FTIR .....	111
III.7. MECANISME D'INTERCATION .....	113
III.8. CONCLUSION .....	115
BIBLIOGRAPHIE .....	116
<b>CHAPITRE IV COADSORPTION DICLOFENAC ET TETRACYCLINE</b>	
IV.1. INTRODUCTION .....	121
IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES DE COADSORPTION .....	121
IV.2.1. Choix de longueurs d'onde .....	121
IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage .....	122
IV.2.3. Paramètres considérés .....	123
IV.3. EFFET DU pH .....	126
IV.4. ETUDE CINETIQUE .....	127
IV.4.1. Cinétique d'adsorption .....	127
IV.4.2. Adsorptions relative et sélective .....	131

IV.4.3. Modèle de pseudo-premier ordre .....	134
IV.4.4. Modèle de pseudo-second ordre .....	135
IV.4.5. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	136
IV.4.6. Elovitch.....	137
IV.5. EQUILIRE DE COADSORPTION POUR CONDITIONS EQUIMOLAIRES .....	138
IV.5.1. Isothermes .....	138
IV.5.2. Affinité .....	141
IV.5.3. Adsorption en modes binaire et monosoluté à l'équilibre .....	143
IV.5.4. Mécanisme de coadsorption proposé .....	145
IV.5.5. Description des isothermes de coadsorption .....	145
IV.5.5.1. Généralités .....	145
IV.5.5.1.1. Modèle de Langmuir non modifié .....	146
IV.5.5.1.2. Modèle de Langmuir généralisé .....	147
IV.5.6. Isothermes et surfaces tridimensionnelles .....	152
IV.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	155
IV.7. CONCLUSION .....	157
BIBLIOGRAPHIE .....	158
CONCLUSION GENERALE .....	160

**Figure I.1.** Représentation des couches tétraédrique et octaèdre.

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

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

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

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

**Figure I.6.** Représentation schématique de la structure des phyllosilicates.

**Figure I.7.** Structure cristalline de la kaolinite.

**Figure I.8.** Structure de l'halloysite.

**Figure I.9.** Le nombre de publications scientifiques basées sur les enquêtes HNTs au cours des 10 dernières années (les données obtenues de la base de données Scopus en février 2020).

**Figure I.10.** Schéma de la structure cristalline de l'Halloysite.

**Figure I.11.** Comportements d'agrégation et de dispersion des nanotubes de Halloysite en solution à différents pH.

**Figure I.12.** Mécanisme de gravure de la surface extérieure des nanotubes d'halloysite à travers le NaOH.

**Figure I.13.** Schéma illustrant l'attaque acide du lumen interne de nanotubes d'halloysite.

**Figure I.14.** Principe d'obtention d'une argile organophile.

**Figure I.15.** Schéma d'intercalation du surfactant dans l'argile.

**Figure I.16.** Disposition des tensioactifs dans les argiles.

**Figure II.1.** Dosage conductimétrique de l'halloysite de référence.

**Figure II.2.** Evolution du potentiel Zêta de l'halloysite en fonction du pH.

**Figure II.3.** Taux d'intercalation de l'halloysite par une solution de HDTMA-Br (6 CEC) en fonction du temps de contact

**Figure II. 4.** les étapes de pré-intercalation et intercalation.

**Figure II.5.** Diagrammes XRD de l'halloysite de départ H ; HH6 ; HH6-d- H/halloysite, H/HDTMA-Br, 6/concentration de HDTMABr=6 fois la CEC de H ; Ihh réflexion de l'halloysite hydratée, Ih001 première réflexion basale de H, Ih002 réflexion basale de deuxième ordre de H, Ih réflexion non basale de H, Ii001 première réflexion basale de la phase intercalée, Ii00l réflexions basales d'ordre supérieur de la phase intercalée, Ii réflexions non basales de la phase intercalée, Ik001 première réflexion basale de la phase résiduelle, Ik002 deuxième réflexion basale de la phase résiduelle, Ik réflexion non basale de la phase résiduelle.

**Figure II.6.** Courbes ATD et TG pour HH6-d (H, halloysite ; H/HDTMABr, 6/concentration de HDTMABr= 6 fois la CEC de H;DmsO, diméthyl sulfoxyde).

**Figure II.7a.** Images MEB d'un H (à partir de l'halloysite), HH6.

**Figure II.7b.** Images MEB d'un HH6-Ac, HH6-d.

**Figure II.8.** Spectres FTIR de l'halloysite de départ H ; HH6 ;HH6-Ac ; HH6-d.

**Figure II.9a.** Adsorption-désorption de N<sub>2</sub> par HH6-d.

**Figure II.9b.** Adsorption-désorption de N<sub>2</sub> par l'halloysite non modifiée, H, et HH6-d.

**Figure II.10.** Représentation schématique de la disposition des cations HDTMA intercalés dans l'espace interfoliaire de HH6-d.

**Figure III.1.** Evolution du spectre d'absorption de DFC en fonction de la longueur d'onde.

**Figure III.2.** Evolution du spectre d'absorption de TC en fonction de la longueur d'onde.

**Figure III.3.** Obtention de la courbe d'étalonnage du diclofénac, à 276 nm

**Figure III.4.** Obtention de la courbe d'étalonnage du tétracycline, à 355 nm.

**Figure III.5.** Structure moléculaire et diagramme de spéciation du diclofénac (DCF) en fonction du pH. La molécule peut être neutre (0) et/ou anionique (-).

**Figure III.6.** Effet du pH sur l'adsorption du diclofénac.

**Figure III.7.** Structure moléculaire de la TC (a) et diagramme de spéciation de la TC en fonction du pH (b).

**Figure III.8.** Effet du pH sur l'adsorption du tétracycline.

**Figure III.9.** Evolution de la quantité adsorbée de DFC, en fonction du temps et de la température, par : H, HH6, HH6-Ac et HH6-d.

**Figure III.10.** Evolution de la quantité adsorbée de TC, en fonction du temps et de la température, par : H ; HH6 et HH6-d.

**Figure III.11.** Isothermes d'adsorption de DFC par :H,HH6,HH6-Ac et HH6-d.

**Figure III.12.** Isothermes d'adsorption de TC par : H, HH6, HH6-Ac et HH6-d.

**Figure III.13.** Affinité d'adsorption de DFC par les solides halloysitiques, à 55 °C.

**Figure III.14.** Affinité d'adsorption de TC par les solides halloysitiques, à 55 °C.

**Figure III.15.** Evolution du facteur RL en fonction de la concentration initiale de DFC.

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

**Figure III.17.** Isothermes de DFC expérimentales ( . . . ) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour : H, HH6, HH6-Ac et HH6-d

**Figure III.18.** Isothermes de TC expérimentales ( . . . ) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour : H, HH6, HH6-Ac et HH6-d.

**Figure III.19.** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (DFC).

**Figure III.20.** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (TC).

**Figure III.21.** Désorption de DFC à partir de HH6-d via différents éluants, à 25 et 55 °C.

**Figure III.22.** Désorption de TC à partir de HH6-d via différents éluants, à 25 et 55 °C.

**Figure III.23.** Régénération de HH6-d vis-à-vis de DFC par le méthanol, à 55 °C.

**Figure III.24.** Régénération de HH6-d vis-à-vis de TC par le méthanol, à 55 °C.

**Figure III.25.** Spectres FTIR de HH6-d, DFC, et HH6-d chargé de DFC.

**Figure III.26.** Mécanisme des interactions DFC-HH6-d.

**Figure IV.1.** Evolution des spectres d'absorption de DFC et/ou TC.

**Figure IV.2a.** Obtention des courbes d'étalonnage de DFC et TC à 276.

**Figure IV.2b.** Obtention des courbes d'étalonnage de DFC et TC à 356 nm.

**Figure IV.3.** Evolution de la quantité de diclofénac adsorbée par les matériaux halloysitiques en fonction du pH.

**Figure IV.4.** Evolution de la quantité de tétracycline par les matériaux halloysitiques en fonction du pH.

**Figure IV.5.** Evolution de la quantité de diclofénac adsorbée par les matériaux halloysitiques en fonction du temps et température.

**Figure IV.6.** Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée par les matériaux halloysitiques en fonction du temps et température.

**Figure IV.7.** Cinétiques d'élimination de DFC et TC par les matériaux halloysitiques en modes monosoluté et binaire, à 25 °C.

**Figure IV.8.** Cinétiques d'élimination de DFC et TC par HH6-d en modes monosoluté et binaire, à 25, 40, 55 °C.

**Figure IV.9.** Evolution de l'adsorption relative de DFC et TC par les matériaux halloysitiques (H) en fonction du temps, à 25 °C.

**Figure IV.10.** Evolution de l'adsorption relative de DFC et TC par les matériaux halloysitiques (HH6-d) en fonction du temps, à 25 °C.

**Figure IV.11.** Evolution de la sélectivité de H et HH6-d en fonction du temps, à 25 °C.

**Figure IV.12.** Evolution de la sélectivité de HH6-d en fonction du temps, à 25, 40 et 55 °C.

**Figure IV.13.** Isothermes d'adsorption de diclofénac par H, HH6 et HH6-d, en modes monosoluté et binaire.

**Figure IV.14.** Isothermes d'adsorption de tétracycline par H, HH6 et HH6-d, en modes monosoluté et binaire.

**Figure IV.15.** Affinité d'adsorption de diclofénac par des matériaux halloysitiques dans le mélange binaire, à 55 °C.

**Figure IV.16.** Affinité d'adsorption de tétracycline par des matériaux halloysitiques dans le mélange binaire, à 55 °C.

**Figure IV.17.** Isothermes expérimentales ( . . . ) et théoriques d'après le modèle de Langmuir étendu (—) pour l'adsorption de DFC par H et HH6-d.

**Figure IV.18.** Isothermes expérimentales ( . . . ) et théoriques d'après le modèle de Langmuir étendu (—) pour l'adsorption de TC par H et HH6-d.

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

**Figure IV.20.** Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de TC et DFC par H et HH6-d, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 25 °C.

**Figure IV.21.** Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de TC et DFC par HH6-d, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 40 et 55 °C.

**Figure IV.22.** Tracés de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , pour DFC et TC dans le mélange binaire.

**Tableau I.1.** Tensioactifs organiques de cations courants.

**Tableau I.2.** Synthèse de publications relatant du type d'argile, de la nature du tensioactif, des polluants ciblés et des principaux mécanismes d'adsorption du tensioactif et du polluant.

**Tableau I.3.** Les catégories et les principales caractéristiques de certains les produits pharmaceutiques.

**Tableau I.4.** L'adsorption de diclofénac par différents adsorbants.

**Tableau I.5.** L'adsorption de tétracycline par différents adsorbants.

**Tableau I.6.** Constantes isothermes multi-composantes pour la coadsorption de produits pharmaceutiques sur différents adsorbants.

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

**Tableau II.2.** Caractéristiques physicochimiques des produits chimiques utilisés.

**Tableau III.1a.** Conditions opératoires considérées.

**Tableau III.2.** Les Propriétés physicochimiques du diclofénac et tétracycline.

**Tableau III.3.** Paramètres cinétiques de DFC selon le modèle de pseudo-premier ordre.

**Tableau III.4.** Paramètres cinétiques de TC selon le modèle de pseudo-premier ordre.

**Tableau III.5.** Paramètres cinétiques de DFC selon le modèle de pseudo-second ordre.

**Tableau III.6.** Paramètres cinétiques de TC selon le modèle de pseudo-second ordre.

**Tableau III.7.** Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire (DFC)

**Tableau III.8.** Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire (TC).

**Tableau III.9.** Paramètres cinétiques de DFC selon le modèle d'Elovich.

**Tableau III.10.** Paramètres cinétiques de TC selon le modèle d'Elovich.

**Tableau III.11.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au diclofénac.

**Tableau III.12.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs à la tétracycline

**Tableau III.13.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au DFC.

**Tableau III.14.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au TC.

**Tableau III.15.** Paramètres de Redlich-Peterson relatifs au diclofénac.

**Tableau III.16.** Paramètres de Redlich-Peterson et langmuir Freundlich relatifs à la tétracycline.

**Tableau III.17.** Grandeurs thermodynamiques relatives au Diclofénac.

**Tableau III.18.** Grandeurs thermodynamiques relatives à la tétracycline.

**Tableau III.19.** Capacités de fixation de diclofénac par différents adsorbants.

**Tableau III.20.** Capacités de fixation de tétracycline par différents adsorbants.

**Tableau IV.1.** Quantités de diclofénac et tétracycline nécessaires pour chaque mélange

équimolaire.

**Tableau IV.2.** Conditions opératoires considérées.

**Tableau IV.3.** Paramètres de pseudo-premier ordre pour le DFC dans le mélange binaire.

**Tableau IV.4.** Paramètres de pseudo-premier ordre pour le TC dans le mélange binaire.

**Tableau IV.5.** Paramètres de pseudo-second ordre pour le DFC dans le mélange binaire.

**Tableau IV.6.** Paramètres de pseudo-second ordre pour le TC dans le mélange binaire.

**Tableau IV.7.** Cinétique de diffusion intra-particulaire pour DFC dans le système binaire.

**Tableau IV.8.** Cinétique de diffusion intra-particulaire pour TC dans le système binaire.

**Tableau IV.9.** Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich pour le DFC.

**Tableau IV.10.** Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich pour le TC.

**Tableau IV.11.** Quantités de DFC et de TC adsorbées en modes binaire et mono-soluté, à 25 et 55 °C.

**Tableau IV.12.** Evolution du rapport  $Q_{mix}/Q_0$  pour les différents solides halloysitiques.

**Tableau IV.13.** Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour le DFC.

**Tableau IV.14.** Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour le TC.

**Tableau IV.15.** Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour le DFC.

**Tableau IV.16.** Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour le TC.

**Tableau IV.17.** Grandeurs thermodynamiques pour le DFC dans le mélange binaire.

**Tableau IV.18.** Grandeurs thermodynamiques pour le TC dans le mélange binaire.

## LISTE D'ABREVIATIONS

**Ac** : Acétate de sodium

**AC** : Charbon actif

**ATD** : Analyse thermique différentielle

**ATG** : Analyse thermique gravimétrique

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller

**BTEA** : Benzyltriéthylammonium

**CC** : Coefficient de compétition

**CEC** : Capacité d'échange cationique

**CTAC** : Cyclamen persicum tuberculeux activé carbone

**CTMA** : Cétyltriméthylammonium

**DD3** : Djebel Debbagh gisement n°3

**DDDMA** : Didodécyltriméthylammonium

**DFC** : Diclofenac de sodium

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde

**DRX** : Diffraction des rayons X

**Erm** : Erreur relative moyenne

**FTIR** : Infrarouge à transformée de Fourier

**H** : Halloysite

**H-Ac** : Halloysite pré-intercalée avec Ac

**H-d** : Halloysite pré-intercalée avec DMSO

**HH6** : Halloysite intercalée avec HDTMA dont la concentration est 6 fois CEC

**HH6-Ac** : Halloysite pré-intercalée avec Ac, ensuite intercalée avec HDTMA de concentration 6 fois CEC

**HH6-d** : Halloysite pré-intercalée avec DMSO, ensuite intercalée avec HDTMA de concentration 6 fois CEC

**HDTMA** : Bromure d'hexadécyltriméthylammonium

**HMS** : Hexagonal mesoporous silicate

**HNT** : Halloysite nanotube

**LF** : Modèle de Langmuir–Freundlich

**LDH** : Layered double hydroxide

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**MMt** : Montmorillonite

**PCN** : Point de charge nulle

**PCP** : p-chlorophénol

**P.F.** : Perte au feu

**PNP** : p-nitrophénol

**PPCP** : Produits de soins personnels

**RP** : Modèle de Redlich–Peterson

**S<sub>BET</sub>** : Surface spécifique mesurée selon la méthode BET

**SS** : Surface spécifique

**TC** : Tétracycline chlorure

**TMPA** : Triméthylphénylammonium

## Résumé (français)

L'objectif de cette étude a été focalisé sur la préintercalation du minéral halloysite. Une organohalloysite a été préparée selon une nouvelle procédure. L'halloysite (H) a été pré-intercalée avec du diméthylsulfoxyde (DMSO) et acétate de sodium (Ac), ensuite mélangée avec une solution d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) ayant une concentration équivalente à six fois la CEC de l'halloysite de départ. Les nouveaux nanohybrides obtenus (HH6-d, HH6-Ac) ont été caractérisés et comparés à un échantillon intercalé dès le départ par HDTMA (HH6). L'intercalation de HDTMA dans l'espace interfoliaire a été mise en évidence par XRD avec une expansion de la distance basale de 7.6 à 26.0 Å, pour un taux d'intercalation de 75% (HH6-d) et 51% (HH6-Ac), contre 42% pour HH6.

Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, MEB, FTIR, BET et ATG/ATD). Après intercalation et caractérisation, les nanohybrides ont été utilisés comme adsorbants de produits pharmaceutiques, en tant que molécules modèles susceptibles d'être présentes dans l'environnement. L'adsorption a été menée en modes monosoluté et multisoluté, à partir de solutions aqueuses, pour s'approcher quelque peu des conditions réelles. Différents paramètres ont été pris en compte, à savoir pH, temps, concentration et température. Les isothermes ont été modélisées en utilisant la régression non linéaire, à travers les modèles de Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich. Des courbes 3D ont aussi été générées par MATLAB. Le meilleur adsorbant a subi plusieurs cycles d'adsorption/désorption, afin d'apprécier sa capacité de régénération, en vue d'une éventuelle utilisation à plus grande échelle. Un mécanisme d'interaction diclofénac-organohalloysite et tétracycline-organohalloysite a été proposé à partir d'une étude par FTIR, avant et après adsorption.

Mots clés : intercalation, préintercalation, matériaux argileux hybrides, diclofenac, tétracycline, co-adsorption, isotherme 3d.

## Résumé (English)

The objective of this study was focused on the preintercalation of the mineral halloysite. An organohalloysite was prepared using a new procedure. Halloysite (H) was pre-intercalated with dimethyl sulfoxide (DMSO) and sodium acetate (Ac), then mixed with a hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) solution having a concentration equivalent to six times the CEC of the starting halloysite. The new nanohybrids obtained (HH6-d, HH6 -Ac) were characterized and compared to a sample intercalated from the start with HDTMA (HH6). The intercalation of HDTMA in the interfoliar space was demonstrated by XRD with an expansion of the basal distance from 7.6 to 26.0 Å, for an intercalation rate of 75% (HH6-d) and 51% (HH6- Ac), against 42% for HH6.

The materials were characterized by different techniques (XRD, SEM, FTIR, BET and ATG/ATD). After intercalation and characterization, the nanohybrids were used as adsorbents of pharmaceuticals, as model molecules likely to be present in the environment. The adsorption was carried out in monosolute and multisolute modes, from aqueous solutions, to approach somewhat the real conditions. Different parameters were taken into account, namely pH, time, concentration and temperature. The isotherms were modeled using nonlinear regression, through the Redlich-Peterson and Langmuir-Freundlich models. 3D curves were also generated by MATLAB. The best adsorbent underwent several adsorption/desorption cycles, in order to assess its regeneration capacity, for a possible larger scale use. A mechanism of diclofenac-organohalloysite and tetracycline-organohalloysite interaction was proposed from a FTIR study, before and after adsorption.

Keywords: intercalation, preintercalation, hybrid clay materials, diclofenac, tetracycline, co-adsorption, 3d isotherm.

## Résumé (Arabe)

كان الهدف من هذه الدراسة هو التركيز على إعداد المواد الطينية. تم تحضير مواد عضوية جديدة وفقاً لإجراء جديد. تم إضافة Halloysite (H) مسبقاً مع ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وخلات الأمونيوم (Ac)، ثم خلطه بمحلول من (HDTMA) hexadecyltrimethylammonium بتركيز يعادل ستة أضعاف CEC لمواد الطينية أولية. تم تمييز المركبات النانوية الجديدة التي تم الحصول عليها (HH6-d، HH6-Ac) ومقارنتها بعينة مقسمة منذ البداية باستخدام HDTMA (HH6). تم توضيح إقحام HDTMA في مساحة الطبقة البينية بواسطة XRD مع توسيع المسافة القاعدية من 7.6 إلى 26.0 Å لمعدل إقحام 75% (HH6-d) و 51% (HH6-Ac) مقابل 42% لـ HH6-d.

تمت دراسة المواد المختلفة بتقنيات مختلفة (الإشعة تحت الحمراء، الإشعة السينية، المجهر الإلكتروني، وساحة السطح والتحليل الحراري). (DRX و MEB و FTIR و BET و ATG / DTA). بعد الإقحام والتوصيف، استخدمت هذه المواد كمتزازات للأفراد الصيدلانية كجزيئات نموذجية من المحتمل أن تكون موجودة في البيئة، من المحاليل المائية أحادية ومتعددة الحلقات، لتقريب الظروف الحقيقية إلى حد ما. تم أخذ معايير مختلفة في الاعتبار، وهي الرقم الهيدروجيني والوقت والتركيز ودرجة الحرارة. تم تصميم متساوي الحرارة باستخدام الانحدار غير الخطي، من خلال نماذج Redlich-Peterson و Langmuir-Freundlich. تم أيضاً إنشاء منحنيات ثلاثية الأبعاد بواسطة MATLAB. خضع أفضل مادة ماصة لعدة دورات امتزاز / امتصاص، من أجل تقييم قدرتها على التجديد، بهدف إمكانية استخدامها على نطاق أوسع. تم اقتراح آلية تفاعل ديكلوفيناك- مواد طينية عضوية وتتراسيكلين- مواد طينية عضوية من دراسة أجرتها FTIR، قبل وبعد الامتزاز.

الكلمات الأساسية: الإقحام، الإقحام المسبق، مواد الطين الهجينة، الديكلوفيناك، التتراسيكلين، الامتزاز المشترك، متساوي الحرارة ثلاثي الأبعاد.

## INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, la recherche sur les contaminants de l'eau s'est progressivement déplacé des polluants classiques vers les contaminants émergents (CE), parmi lesquels les produits pharmaceutiques constituent l'une des principales classes [1]. Selon leurs fonctions, les produits pharmaceutiques peuvent être divisés en plusieurs groupes, tels que les régulateurs de lipides,  $\beta$ -bloquants, hormones, anti-inflammatoires et antibiotiques. Ces deux derniers sont fréquemment détectés dans différents effluents, dus à leur utilisation dans les domaines hospitaliers, agricole et élevage des animaux [2]. Cette utilisation intensive a des répercussions néfastes sur l'environnement en raison de leur faible biodégradabilité, persistance et bio-accumulation [3].

Parmi les méthodes de traitement de ces contaminants, l'adsorption est une option économiquement viable et fiable, en raison de sa simplicité dans la conception du processus et de son faible coût d'exploitation. Le principe de base est le transfert de solutés nocifs de la phase liquide à la surface des adsorbants solides, grâce à des attractions intermoléculaires [4]. Différents matériaux ont été élaborés pour éliminer ces polluants, tels que charbon actif, polymère, MOF, sous-produits, zéolites et argiles [5]. Ces derniers sont de plus en plus utilisés grâce à leur abondance, faible coût et caractère inoffensif. [6]. Ces adsorbants ont généralement des avantages allant de l'économie à la sécurité, en passant par la protection de l'environnement, et de la viabilité à la durabilité environnementale [7]. Dans cet ordre d'idées, les minéraux argileux de type 2:1 ont été largement utilisés dans l'adsorption de produits pharmaceutiques, de façon générale, et des antibiotiques et anti-inflammatoires, de façon particulière. Des smectites, montmorillonites, vermiculites et nontronites ont ainsi été utilisés dans l'adsorption d'antibiotiques et d'anti-inflammatoires.

Contrairement aux minéraux argileux de type 2:1, ceux de type 1:1 ont été peu exploités dans l'adsorption de produits pharmaceutiques, en raison de propriétés adsorptives relativement médiocres. L'emploi de cette famille de minéraux, en tant qu'adsorbant, nécessite dès lors une modification. L'halloysite est un minéral de type 1:1, c'est-à-dire constitué par la juxtaposition d'une couche octaédrique à une couche tétraédrique. Elle a une structure chimique similaire à celle de la kaolinite, mais diffère par la possibilité d'insérer des molécules d'eau, ions et molécules organiques entre deux feuillets structurels consécutifs, par

une surface spécifique non négligeable ainsi que par sa capacité de gonflement et d'échange cationique [8]. Pour améliorer ses propriétés adsorptives, différents traitements ont été préconisés, tels que la modification thermique [9], chimique par attaque acide [10] et par intercalation d'acétates [11], entre autres.

L'intercalation est une méthode de choix pour modifier efficacement une argile. Elle permet à une espèce "invitée", molécule ou ion, de se loger au sein de la structure. Au cours de l'intercalation, les caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées. La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée, pour vérifier l'insertion des cations organiques dans l'espace interfoliaire. Cette insertion est mise en évidence en suivant l'augmentation de la distance basale  $d_{001}$  et le taux d'intercalation des feuillets de l'argile.

La modification par intercalation de cations organiques, à l'instar des cations ammonium quaternaire, modifie fortement les propriétés de surface, dès lors que le matériau bascule d'une structure hydrophile à hydrophobe/lipophile [12], de sorte que l'organohalloysite obtenue est susceptible d'adsorber efficacement les contaminants organiques [13]. Notre travail est une suite d'une étude précédente qui s'est intéressée à l'intercalation directe de l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) dans le réseau halloysitique et qui s'est soldé par un résultat assez décevant avec un taux d'intercalation de seulement 42% [14].

Le but de notre travail est d'augmenter le taux d'intercalation en considérant une nouvelle approche, à savoir une préintercalation par DMSO ou acétate de sodium, suivie par l'intercalation de HDTMA. Les matériaux élaborés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, analyse thermique, microscopie électronique à balayage et analyse texturale par adsorption/désorption d'azote à 77. Par la suite, ils ont été utilisés dans l'adsorption de diclofénac et tétracycline, en modes monosoluté et bisoluté.

Le travail réalisé s'articule autour de quatre chapitres. Les parties argile de type 1:1 et bibliographie relative à l'adsorption de produits pharmaceutiques ont été abordées dans le chapitre I. La caractérisation physicochimique des matériaux modifiés a fait l'objet du chapitre II. L'adsorption de diclofénac et tétracycline, en mode monosoluté, a été traitée dans le chapitre III. Une comparaison de la performance d'adsorption des organoargiles intercalées par HDTMA, directement et indirectement via une préintercalation, a été menée. Différents paramètres ont été étudiés tels que le pH, la concentration, la température, la désorption et la

régénération du meilleur adsorbant. Une étude spectroscopique a aussi été faite, pour élucider le mécanisme de l'interaction diclofénac ou tétracycline–organohalloysite.

Les eaux usées industrielles contiennent généralement des mélanges multicomposants. Il est donc important d'étudier le potentiel d'adsorption et de sélectivité d'un adsorbant dans un système multisolutés. En effet, il peut y avoir des effets synergiques ou antagonistes, ainsi qu'une interférence entre deux ou plusieurs composants ou une rivalité pour l'occupation des sites d'adsorption [15]. Le but du chapitre IV est d'étudier cette compétition entre les molécules de diclofenac et tétracycline. Une comparaison entre les systèmes monosolurés et multisolutés a été aussi établie. Une attention particulière a été portée sur la modélisation des isothermes en mode binaire et les surfaces tridimensionnelles qui en résultent.

**RÉFÉRENCES**

- [1] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35 (2009) 803–814.
- [2] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5–17.
- [3] S. Babic, A.J.M. Horvat, D.M. Pavlovic, M. Kas̃telan-Macan, Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients, *Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 1043–1061.
- [4] F. Moyo, R. Tandlich, B.. Wilhelmi, S. Balaz, Sorption of hydrophobic organic compounds on natural sorbents and organoclays from aqueous and non-aqueous solutions, A Mini-Review, *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* 11 (2014) 5020–5048.
- [5] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *J. Environ. Manag.* 113 (2012) 170–183.
- [6] Z. Zeng, J.Q. Jiang, Effects of the type and structure of modified clays on adsorption performance, *Int. J. Environ. Stud.* 62 (2005) 403–414.
- [7] F. Moyo, R. Tandlich, B.. Wilhelmi, S. Balaz, Sorption of hydrophobic organic compounds on natural sorbents and organoclays from aqueous and non-aqueous solutions, A Mini-Review, *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* 11 (2014) 5020–5048.
- [8] T. Zacher, V. Hronsky, M. Naftaly, M. Čaplovičova, K. Emmerich, A. Steudel, M. Mečiarova janek Maria, Terahertz time domain detection of imidazolium ionic liquid reactivity in nanohybrid materials based on Kaolinite and Halloysite, *Appl. Clay Sci. J.* 135 (2016) 475–484.
- [9] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cadmium ( II ) and lead ( II ) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite, *Desalin. Water Treat.* 113 (2018) 213–226.
- [10] F. Bessaha, N. Mahrez, S. Bendenia, F. Kasmi, K. Marouf-khelifa, Characterization and Spectroscopic Study of a Heat-Treated and Acid-Leached Halloysite Used in Congo Red Adsorption, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 10 (2019) 272–279.
- [11] S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf-khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cu ( II ) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 716–724.

[12] F. Tezcan, E. Gunister, G. Ozen, F.B. Erim, Biocomposite films based on alginate and organically modified clay, *Int. J. Biol. Macromol.* 50 (2012) 1165–1168.

[13] Thanhmingliana, D. Tiwari, Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 364–373.

[14] K. Mehdi, S. Bendenia, G. Laure, L. Nana, I. Batonneau, G. Fabrice, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite : preparation , characterization , and mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2019) 131–139.

[15] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment., *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641.

## CHAPITRE I

### CONSIDERATIONS GENERALES

#### I.1. ARGILES

##### I.1.1. Introduction

L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la composition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz.... Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Elles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grâce à leurs nombreuses propriétés physico-chimiques telles que la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, elles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires.

##### I.1.2. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire.

La couche tétraédrique est formée par un atome central A, le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (Figure I.1). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des

atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (Figure I.1). Chaque octaèdre est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arêtes entre eux.

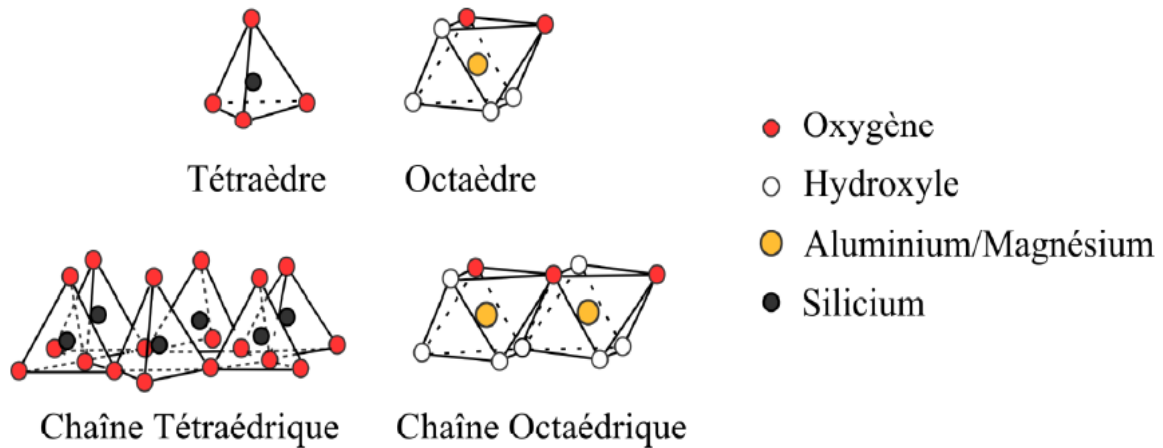


Figure I.1. Représentation des couches tétraédrique et octaédrique.

### I.1.3. Classification

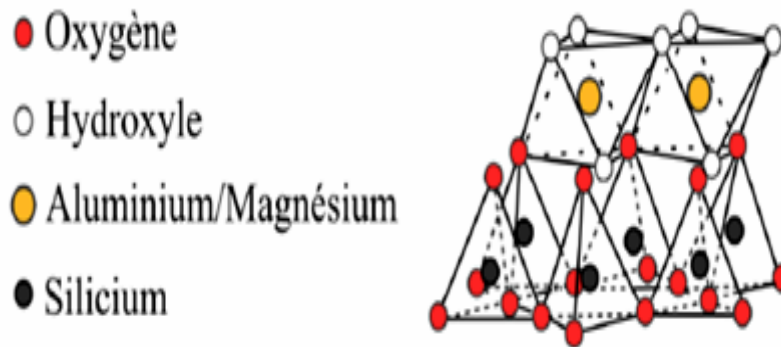
Il existe différentes classifications des argiles qui reposent sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets 1:1 ou 2:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

### I.1.4. Types de structure

#### I.1.4.1. Motif TO (1:1)

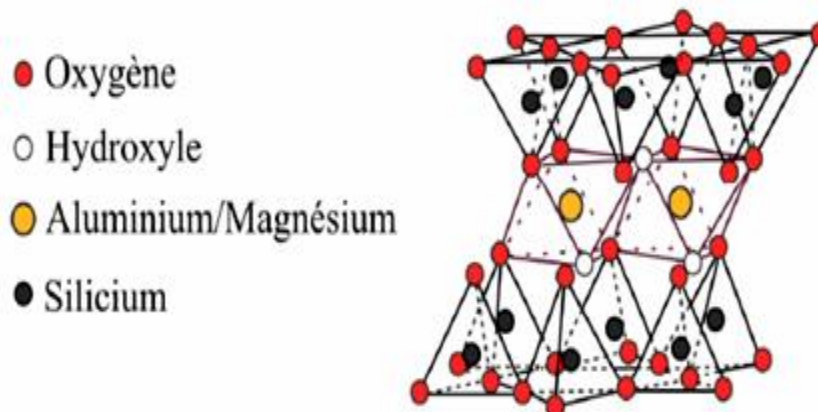
Chaque feuillet des minéraux TO ou 1:1 est constitué d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O) (Figure I.2). L'épaisseur de l'espacement basal est comprise entre 7 et 7,4 Å. La kaolinite  $Si_2O_5Al_2(OH)_4$  dioctaédrique et la chrysotile  $Si_2O_5Mg_3(OH)_4$  trioctaédrique sont des exemples de structure TO.



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

#### I.1.4.1. Motif TOT (2:1)

Les minéraux TOT ou 2:1 se caractérisent par la présence de deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique (Figure I.3). L'épaisseur de l'espace basal est comprise entre 10 et 16 Å. Les smectites (ex : montmorillonite dioctaédrique et saponite trioctaédrique) et les micas sont des minéraux TOT couramment utilisés dans la fabrication des abrasifs.



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

I.1.4.3. Motif TOTO (2:1:1)

Une couche octaédrique est associée aux couches caractérisant un motif TOT. Les minéraux ainsi formés sont dits TOTO ou 2:1:1 (Figure I.4). L'épaisseur de l'espace basal est d'environ 14 Å.

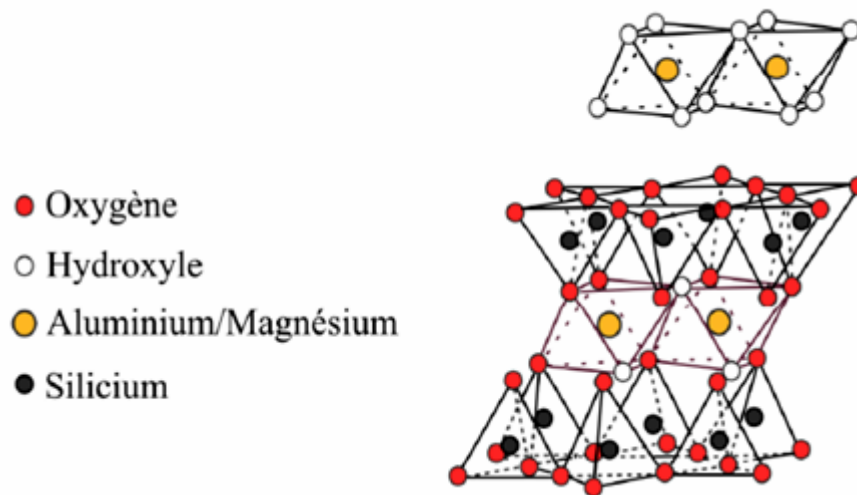


Figure I.4. Minéraux argileux de type 2:1:1

I.1.4.4. Minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles. C'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alternent de différentes manières (Figure I.5).

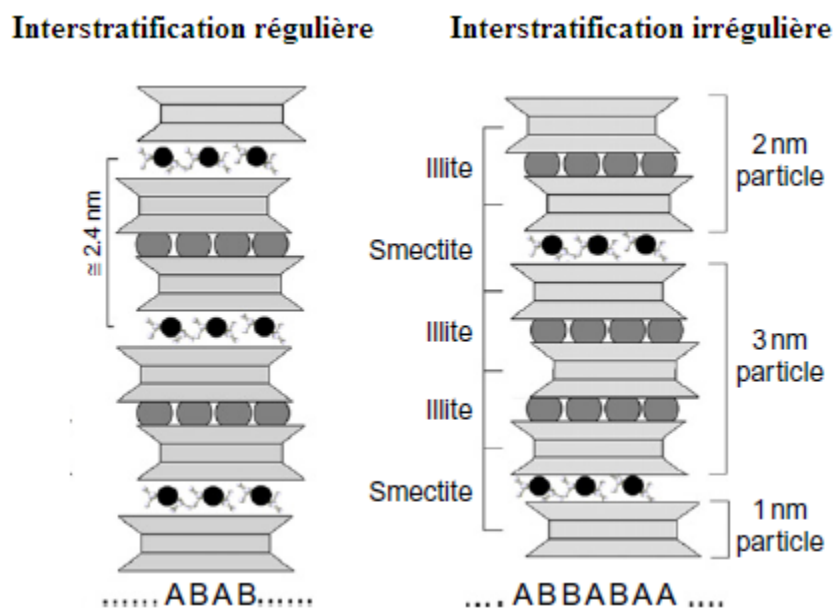


Figure I.5. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier

### I.1.5. Terminologie

La structure des phyllosilicates est définie à partir d'une terminologie bien précise prenant en compte quatre niveaux d'organisation comme le montre la figure I.6. Les plans sont composés d'atomes, les couches tétraédriques ou octaédriques faisant référence à un empilement de ces plans. Les feuillets définissent un assemblage de couches et la combinaison de feuillets qualifie le cristal [1,2].

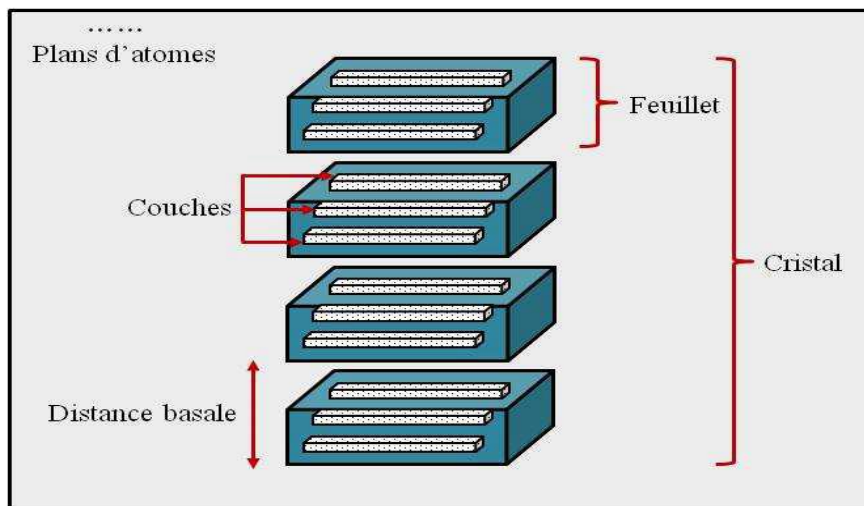


Figure I.6. Représentation schématique de la structure des phyllosilicates.

## I.2. MINÉRAUX 1:1

### I.2.1. Kaolinite

La kaolinite, dont l'épaisseur d'un feuillet élémentaire (distance basale) est d'environ 7,13 Å, est un minéral argileux dioctaédrique de type 1:1 dont les cristaux se présentent sous forme de plaquettes hexagonales (Figure I.7). Un feuillet de kaolinite est caractérisé par l'empilement de deux couches respectivement tétraédrique et octaédrique. Sa formule chimique est  $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ .

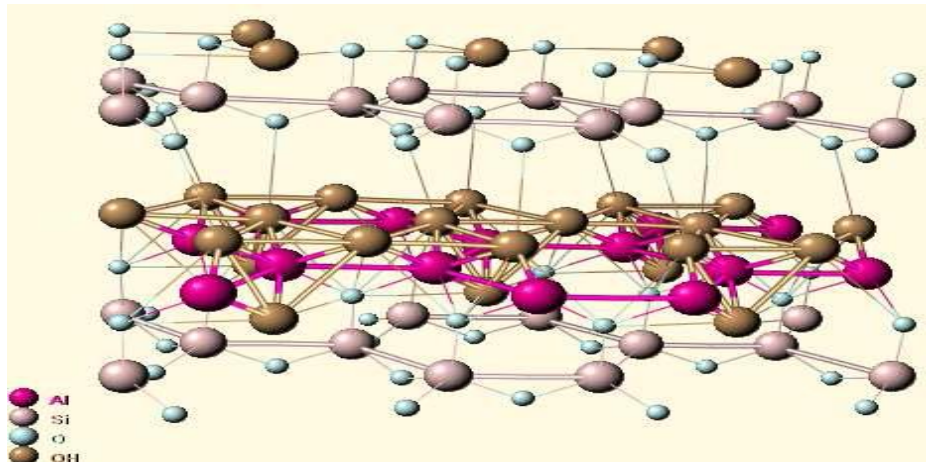


Figure I.7. Structure cristalline de la kaolinite.

### I.2.2. Halloysite

L'halloysite est chimiquement similaire à la kaolinite, mais les couches unitaires de l'halloysite sont séparées par une monocouche de molécules d'eau; par conséquent, sa formule chimique est  $Si_2Al_2O_5(OH)_4nH_2O$ . La forme hydratée de l'halloysite (lorsque  $n = 2$ ) est appelée "halloysite-(10 Å)", dans laquelle une couche de molécules d'eau est présente entre les couches multiples et où la désignation "10 Å" indique la valeur  $d_{001}$  des couches (Figure I. 8). La structure déshydratée de l'halloysite (quand  $n = 0$ ) est nommée "halloysite-(7 Å)", et peut être obtenue par la perte des molécules d'eau sous l'effet d'un chauffage doux et/ou un environnement sous vide.

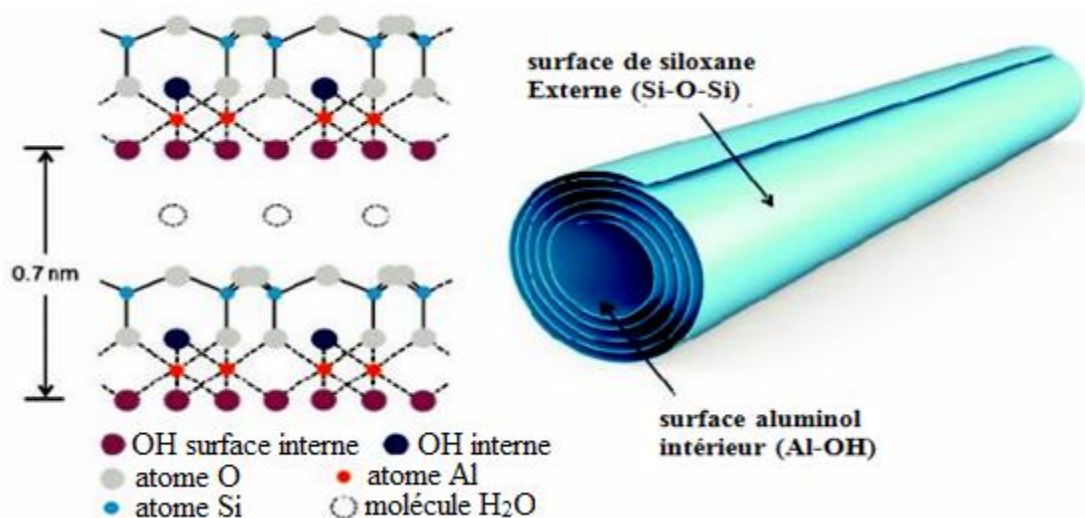
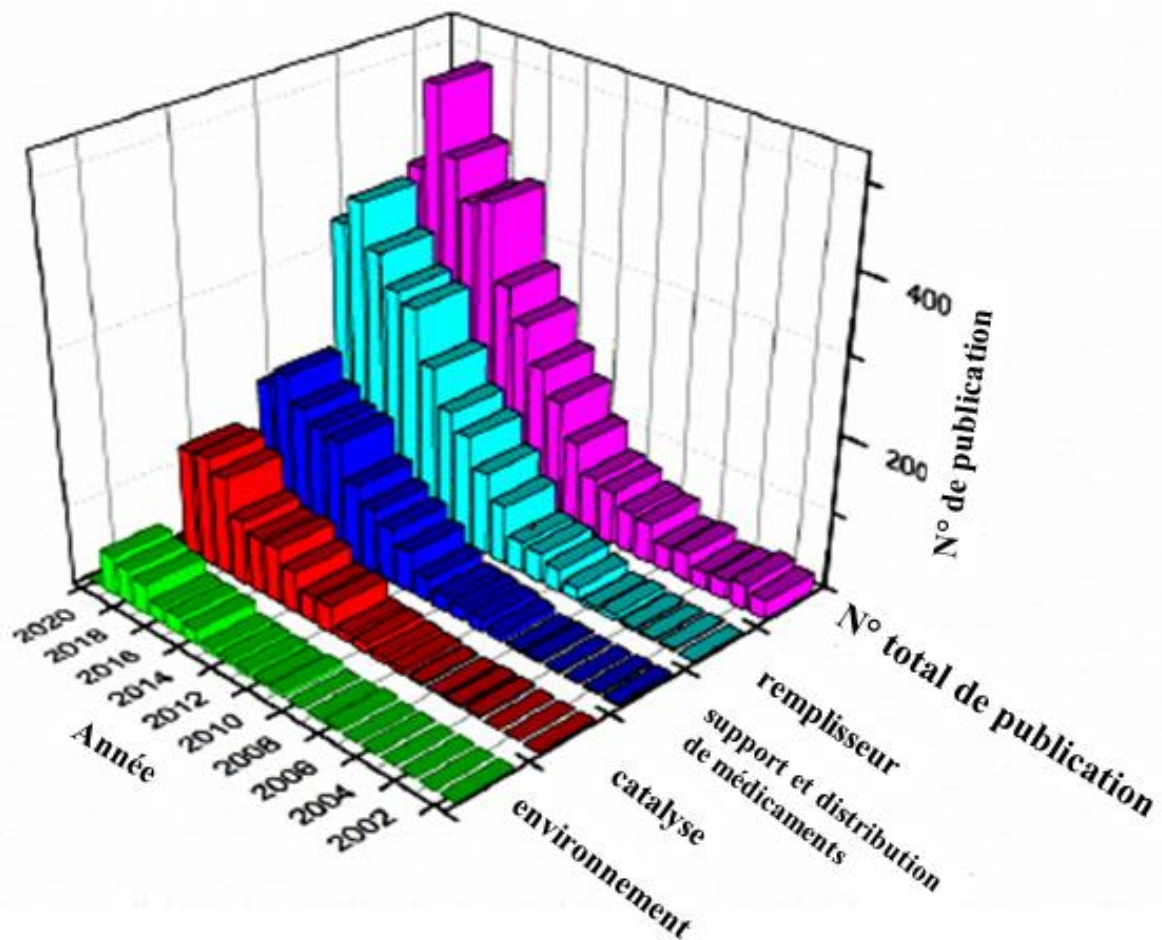


Figure I.8. Structure de l'halloysite.

### I.2.3. Publications sur les halloysites nanotubes (HNT)

Durant ces dernières années, l'halloysite, connue pour sa structure tubulaire à qui elle doit son appellation HNT, a fait l'objet de plusieurs recherches en sciences des matériaux et les nanotechnologies, comme en témoigne le grand nombre de publications. La figure I.9 illustre le nombre total d'articles dédiés aux applications des HNT depuis 2001 jusqu'à aujourd'hui, obtenues à partir de la base de données Scopus. Le développement et la large application des nanomatériaux à base de HNT ont rapidement progressé ces dernières années comme l'indique le grand nombre de publications qui est passé de 200 à 400 en 10 ans. Les propriétés uniques des HNT, le nombre de gisements d'halloysite et leur faible coût font que le nombre d'études ne va qu'augmenter dans les années à venir. Cette tendance révèle clairement l'importance mondiale des HNT et l'intérêt intense de la recherche scientifique dans ce domaine.



**Figure I.9.** Nombre de publications sur les HNT triées par année et par application. Les données ont été recueillies auprès de "Scopus". Le mot "halloysite" est entré dans le champ de recherche "topic" (date de la recherche : 22 septembre 2020). [3–7].

#### I.2.4. Structure et propriétés des halloysites nanotubes HNT

L'halloysite connue par sa structure tubulaire et nommée HNT est un aluminosilicate de type 1 :1. L'intérêt que porte les chercheurs à ce matériau ne cesse de croître à cause de ses avantages multiples tels que sa morphologie tubulaire naturelle, son diamètre à l'échelle nanométrique et sa chimie contrastée sur les surfaces externes et internes. Sa structure tubulaire lui confère des applications potentielles comme charges de microfibrilles, supports pour l'apport et la libération contrôlée ou prolongée d'agents actifs pour l'administration de médicaments et des revêtements anticorrosion, dans les nanoréacteurs. Sa nature tubulaire avec une structure cristalline la rendent facilement dispersable dans beaucoup de matrices telles que les polymères, par rapport aux autres nano-argiles.

La surface du HNT est poreuse avec un volume total de pores élevé (VTP). La surface spécifique (SS) de l'halloysite peut être facilement augmentée par simple modification. Toutefois, le volume total des pores et la surface spécifique varient pour différents HNT, et dépendent principalement de l'origine de provenance de l'halloysite. L'environnement géologique détermine la forme du tube (régulier ou non) et des pores. Les halloysites ayant des parois très uniformes et relativement minces, ont une concentration relativement élevée de pores et une surface spécifique élevée par rapport aux halloysites tubulaire de forme longue et pointue ou sphéroïdales et en forme de plaques [8–11].

La structure de HNT détermine également le type de propriétés qu'elle exposera. Makarermi et al. ont réalisé l'encapsulation de l'acide salicylique, un agent biocide, dans lumen des nanotubes d'halloysites différentes. Les résultats ont révélé que les nanotubes les plus courts avaient une meilleure capacité d'encapsulation de l'acide salicylique dans leur lumen, tandis que la structure en plaques et les tubes plus longs des nanotubes rendaient le processus d'encapsulation plus difficile, car ils pouvaient avoir besoin de plus de temps et d'énergie pour être entièrement chargés en acide salicylique [12]. La morphologie de surface de HNT obtenue à partir de différents gisements varie également de manière significative. Les nanotubes plus longs et plus fins ont des zones de surface spécifiques plus accessibles, tandis que les nanotubes plus larges ont une surface interne plus grande [13].

En général, la surface extérieure est principalement constituée de groupes siloxanes (Si–O–Si) et silanol (Si–OH) alors que le lumen interne est exclusivement constitué de groupes aluminol (Al–OH) (Figure I.10). Les groupes présents sur la surface extérieure de HNT lui confèrent un potentiel zêta négatif, tandis que les groupes présents dans le lumen lui confèrent un potentiel zêta positif à un pH compris entre 2,5 et 8,5. Le potentiel zêta est

également l'un des facteurs qui se modifie en premier, lors de la modification de la surface de HNT, laquelle conduirait à une interface tolérante vis-à-vis de différentes applications.

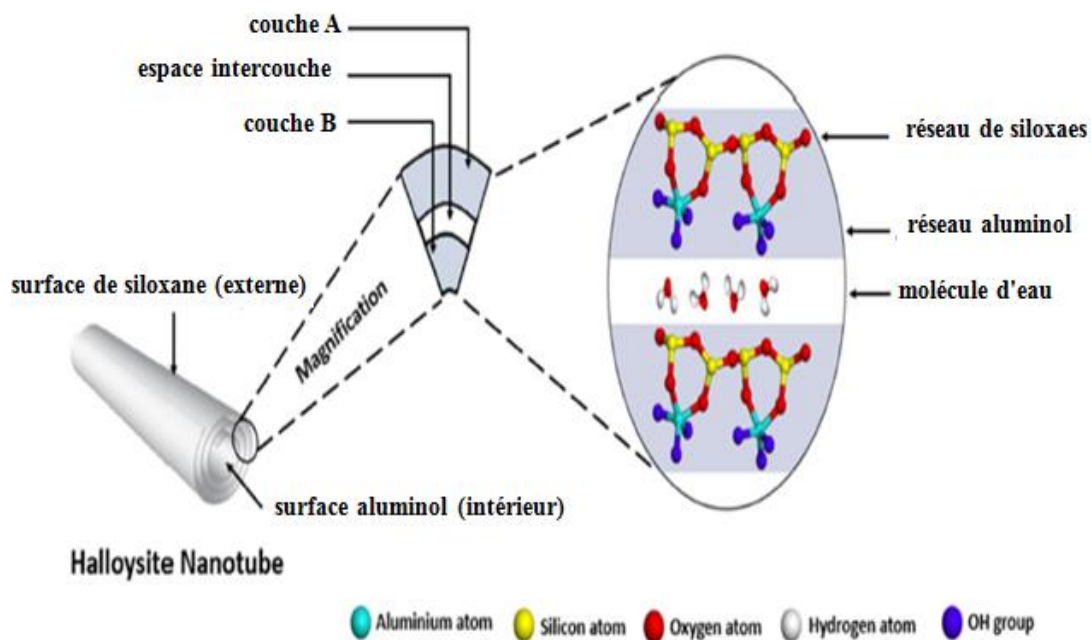


Figure I.10. Schéma de la structure cristalline de l'halloysite.

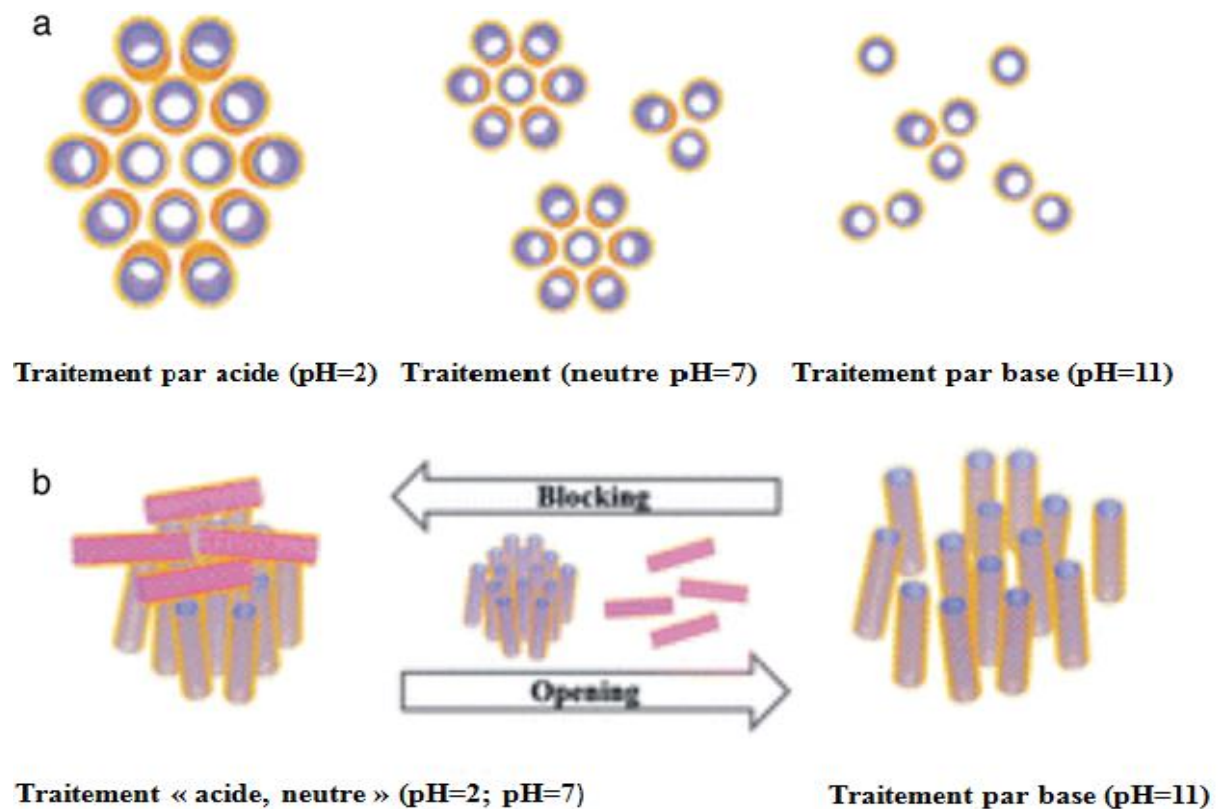
### I.3. MODIFICATION DE L'HALLOYSITE

La modification de la surface fait référence à l'introduction de groupes fonctionnels à la surface d'un matériau hôte, qui peut être réalisée par modifications physiques (emballage du modificateur sur l'hôte par force Van der Waals, liaison hydrogène et attraction électrostatique) ou chimiques (solubilité, dispersion, hydrophilicité/ hydrophobicité, etc.). Ceci est dans le but d'améliorer les performances du matériau pour qu'il soit appliqué dans divers domaines. Dans le cas de halloysite, la modification affecte la surface extérieure, intermédiaire et intérieure de lumen. Si la kaolinite a suscité beaucoup d'attention, il existe peu de travaux dédiés à la modification de l'halloysite.

#### I.3.1. Modifications structurelle et morphologique sous traitement acide ou alcalin

Le traitement acide ou alcalin est l'une des méthodes les plus utilisées. Théoriquement, l'attaque acide ou alcaline de l'halloysite pourrait potentiellement endommager sa structure à fortes concentrations. Le traitement acide conduit à la désalumination de l'halloysite quant à celui alcalin, il provoque la désilicisation au fur et à mesure que, respectivement, la

concentration en acide ou base augmente. Cette modification affecte de manière significative le diamètre et le volume des pores ainsi que la surface. Comme l'illustre schématiquement la figure I.11, en solution alcaline, l'halloysite est bien dispersée et chaque extrémité est séparée et distincte, ce qui libère l'accès des pores internes; alors que dans une solution acide, les nanotubes sont aléatoirement distribués, entraînant un blocage des pores intérieurs.

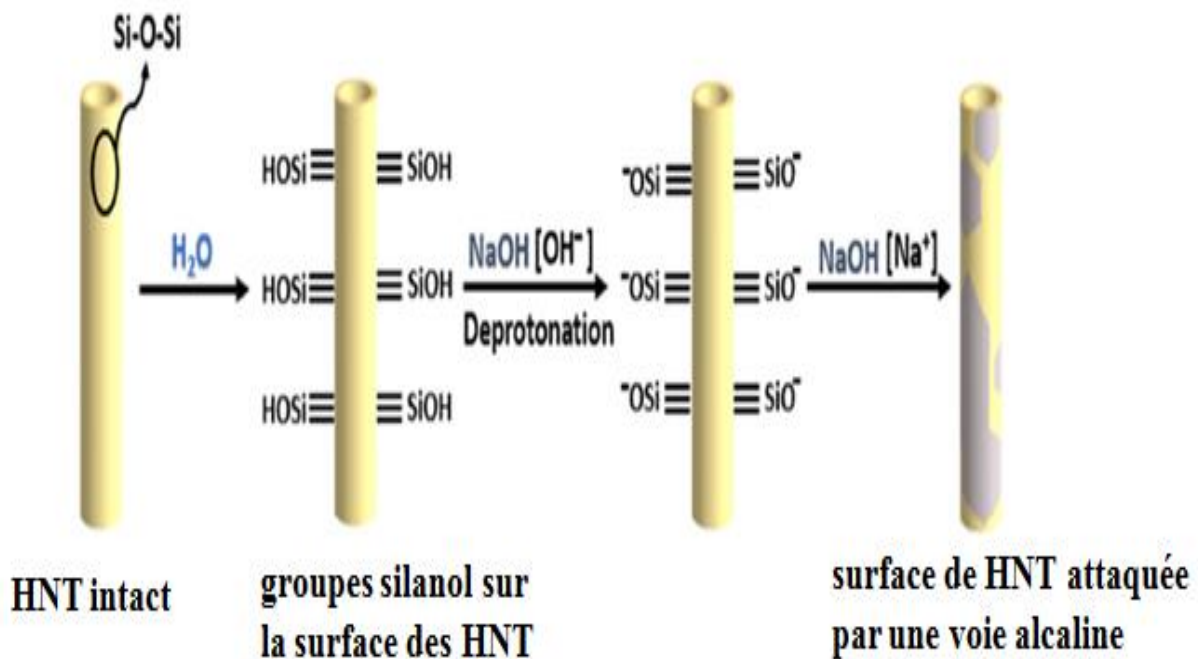


**Figure I.11.** Comportements d'agrégation et de dispersion des nanotubes de l'halloysite en solution à différents pH.

#### I.3.1.1. Traitement alcalin

La surface extérieure du HNT est principalement composée de siloxanes et des groupes silanol dont la surface peut être facilement modifiée par traitement alcalin. Ce dernier offre des avantages tels que l'amincissement des parois de HNT et l'augmentation de la densité des groupes hydroxyles à la surface [14]. Différentes conditions expérimentales, telles que la variation de la concentration de la base ou les vitesses d'agitation peuvent donner des résultats différents. L'hydroxyde de sodium (NaOH) est un alcalin couramment utilisé pour

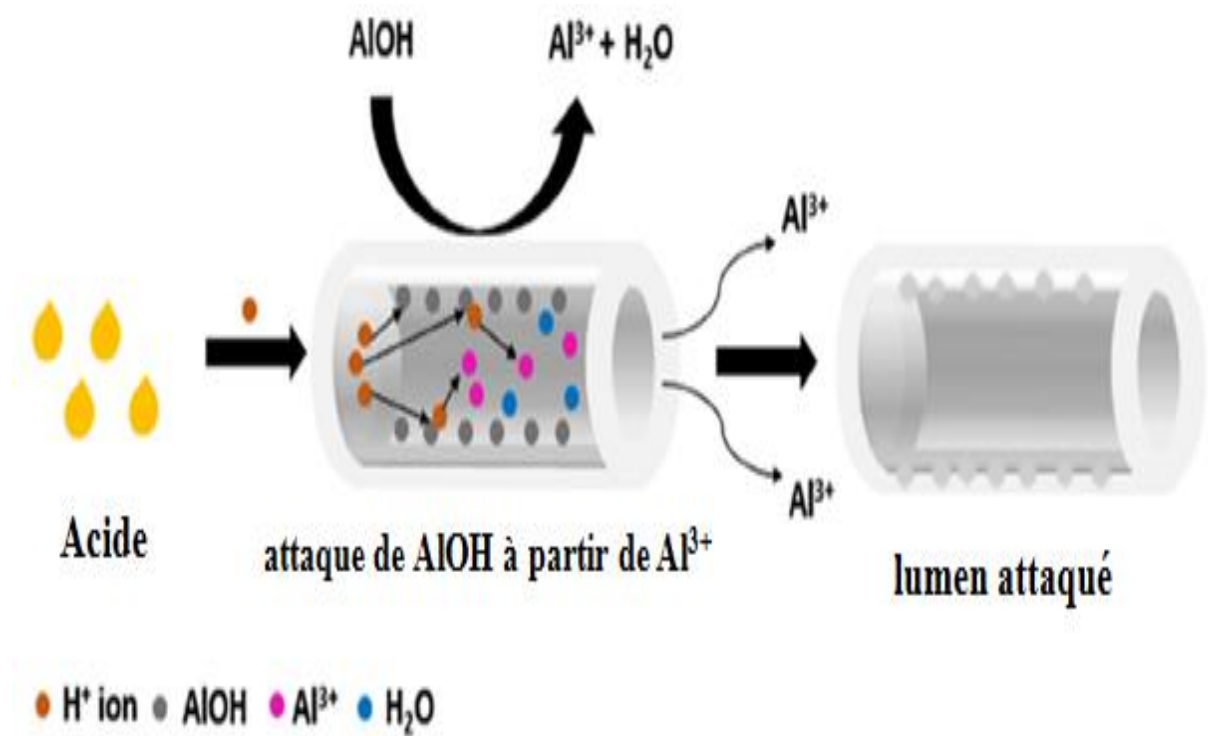
l'hydroxylation de surface et l'amincissement des parois des HNT [15]. Le mécanisme du traitement alcalin est illustré sur la figure I.12.



**Figure I.12.** Mécanisme de gravure de la surface extérieure des nanotubes d'halloysite à travers le NaOH.

### I.3.1.2. Traitement acide

Le traitement de l'halloysite par des acides provoque un élargissement du diamètre de lumen en raison de la dissolution des groupes d'alumine. Des acides tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, acrylique et acétique ont été utilisés pour élargir le lumen. A cet effet, Abdullayev et al. [16] avaient utilisé l'acide sulfurique à différentes concentrations et à différentes températures. Ils ont constaté que la température joue un rôle essentiel dans l'élargissement de lumen. Des températures plus élevées provoquent un élargissement non uniforme de lumen, tandis que le traitement acide à des températures en dessous de  $70\text{ }^\circ\text{C}$  avait produit des HNT avec un lumen uniforme (Figure I.13). D'autres études ont été menées sur l'halloysite de Djebel Debbagh (Guelma, Algérie) nommée DD3. Le DD3, constitué essentiellement d'halloysite, a été traité thermiquement à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , pendant 2 h, suivi par une attaque par l'acide chlorhydrique à différentes concentrations. La surface spécifique a augmenté significativement, dépassant  $500\text{ m}^2/\text{g}$ . Les échantillons ont servi à la récupération de rouge Congo et vert malachite [17,18].



**Figure I.13.** Schéma illustrant l'attaque acide du lumen interne de nanotubes d'halloysite.

### I.3.2. Modifications structurelle et morphologique sous traitement thermique

Smith et al. ont mené une étude exhaustive sur les halloysites pour étudier les changements structuraux lors de sa décomposition thermique sous chauffage progressif jusqu'à 1400 °C. Ces auteurs ont montré que la transformation thermique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite [19]. En général, la calcination conduit à une déshydroxylation entre 600 °C et 850 °C, où la plupart des groupes hydroxyles sont éliminés, ce qui réduit la coordination de l'aluminium octaédrique d'origine. A 1000°C, il y a formation de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et à 1400, les résultats de l'analyse par DRX ont montré la présence de mullite et de cristobalite. Yuan et al. [20] ont étudié les caractéristiques morphologique et texturale ainsi que la réactivité de surface des tubes halloysite calcinés. Cette étude est basée sur l'hypothèse que lorsque halloysite est calcinée, des changements significatifs de la porosité se produisent en raison de l'unidimensionnalité de la structure poreuse, qui contraste avec la structure en plaque et la nature non poreuse de la kaolinite. Cette étude a fourni une description détaillée des

changements morphologiques tels que la fermeture du nanotube au niveau d'un ou deux extrémités pour l'halloysite à environ 1100 °C. Cette dernière est restée intacte tant que la température de calcination était inférieure à 900 °C. Les valeurs de la surface spécifique et du volume des pores de halloysite calcinée à 900 °C sont 10 % plus élevées que celles de halloysite brute.

En parallèle à ces recherches, un certain nombre d'études a été consacré à ce minéral argileux, notamment au niveau du laboratoire de recherche SEA2M. C'est ainsi que Kadi et al. [21] ont étudié le comportement de l'halloysite en fonction de la température, dans un intervalle allant de 200 à 1000 °C. Le traitement à 600 °C permet la déshydroxylation de l'halloysite (élimination de OH de la structure). A 1000 °C, il y a la formation de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  et de silice amorphe,  $\text{SiO}_2$ . Ce traitement thermique affecte, toutefois, peu la surface spécifique. Ce paramètre reste constant, à environ 63 m<sup>2</sup>/g, pour l'ensemble des échantillons, sauf pour celui traité à 1000 °C, où elle chute à 17,8 m<sup>2</sup>/g. Les matériaux obtenus ont été utilisés pour la récupération de Pb(II) et Cd(II), en mode single et binaire.

### I.3.3. Modification de l'halloysite par des polymères

La modification de l'halloysite nanotube (HNT) avec des polymères lui confère une grande stabilité thermique et mécanique ainsi qu'une activité électrique accrue. Le composite HNT-polymère peut être préparé pour augmenter de manière significative la résistance mécanique, le module, la rigidité et la résistance à l'impact des polymères. Ceci dans l'optique d'augmenter éventuellement le potentiel des nanotubes pour différentes applications [22]. La surface de HNT présente des pores qui améliorent la diffusion des monomères en effectuant une polymérisation in situ. La surface de HNT modifiée par un polymère aide à réduire et à stabiliser les nanoparticules pendant leur immobilisation. Les halloysites modifiées par des polymères ont été mises à contribution dans la libération contrôlée. Ces matériaux sont non toxiques et répondent aux exigences environnementales [23,24].

La différence entre les charges de la surface intérieure et extérieure entraîne des différences de réactivité. Cette asymétrie de surface a permis une modification sélective de la surface interne via le greffage d'un copolymère. Ensuite, les nanoparticules obtenues ont été

incorporées à un mélange de polystyrène (PS)/polyamide-11 (PA11), en tant que matière de charge et de compatibilité. La modification de lumen interne avec les polymères dépend également de la quantité de groupes hydroxyles et d'eau présents sur la surface interne [25].

#### I.4. INTERCALATION

Diverses approches pour réaliser l'intercalation ont été développées, basées sur différents mécanismes de réaction/interaction physiques et chimiques [26]. En outre, plusieurs facteurs clés influençant le processus d'intercalation ont été vérifiés, tels que l'espacement entre les couches et sa régularité [27,28]. La connaissance des mécanismes qui régissent l'intercalation permet de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu à diverses interfaces.

Dans certains cas, la structure interfoliaire souhaitée peut être obtenue en une seule étape en intercalant directement un hôte en couches ; cependant, certaines espèces sont difficiles ou impossibles à intercaler directement en raison d'une inadéquation de taille et/ou d'un manque de force "motrice". Pour résoudre ces problèmes, il faut généralement plusieurs étapes pour réaliser l'intercalation. Certaines méthodes non conventionnelles, notamment l'auto-assemblage couche par couche et les méthodes de co-assemblage en une étape, ainsi que les méthodes synthétiques ascendantes ont également été développées pour répondre à certains besoins particuliers [29].

##### I.4.1. Les méthodologies d'intercalation conventionnelles des matériaux 2-D

Le processus d'intercalation consiste en l'insertion de molécules ou d'ions (appelés "invités") dans la couche intermédiaire de solides stratifiés (appelés "hôtes"). La majorité des intercalations reposent sur les réactions/interactions entre l'invité et l'hôte, y compris l'échange d'ions, la réaction acide-base, liaison hydrogène, réaction redox et réaction électrochimique, [30,31]. Ces réactions/interactions génèrent une force motrice, fournissant une énergie qui conduit l'invité dans les galeries de l'hôte.

L'intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh a été réalisée par le diméthylsulfoxyde (DMSO), sous diverses conditions. Le taux maximum d'intercalation a atteint 95%. Un degré d'expansion aussi élevé que 11,8 Å a été obtenu. L'adsorption du violet cristal par les halloysites intercalées par DMSO a abouti à des résultats très intéressants. Une quantité de 94

mg/g a été atteinte [32]. L'intercalation de DD3 par les acétates  $Mn(CH_3COO)_n$  ( $M = Na^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $Pb^{2+}$ ) a été également effectuée par Mellouk et al [33]. Cette modification est accompagnée d'une augmentation considérable de la surface spécifique, passant de  $58 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le matériau non modifié à  $884 \text{ m}^2/\text{g}$  pour l'échantillon intercalé par l'acétate de sodium. L'intercalation a, aussi, modifié la morphologie des cristallites. Le nombre de feuillets a sensiblement augmenté. Les matériaux intercalés ont été mis à contribution dans l'adsorption de  $Cu(II)$  [34]. Les auteurs ont constaté que l'halloysite intercalée par  $NaCH_3COO$  a une capacité de 2,2 fois plus grande, comparativement à l'halloysite non intercalée.

#### **I.4.2. Tensioactifs cationiques : agents intercalant**

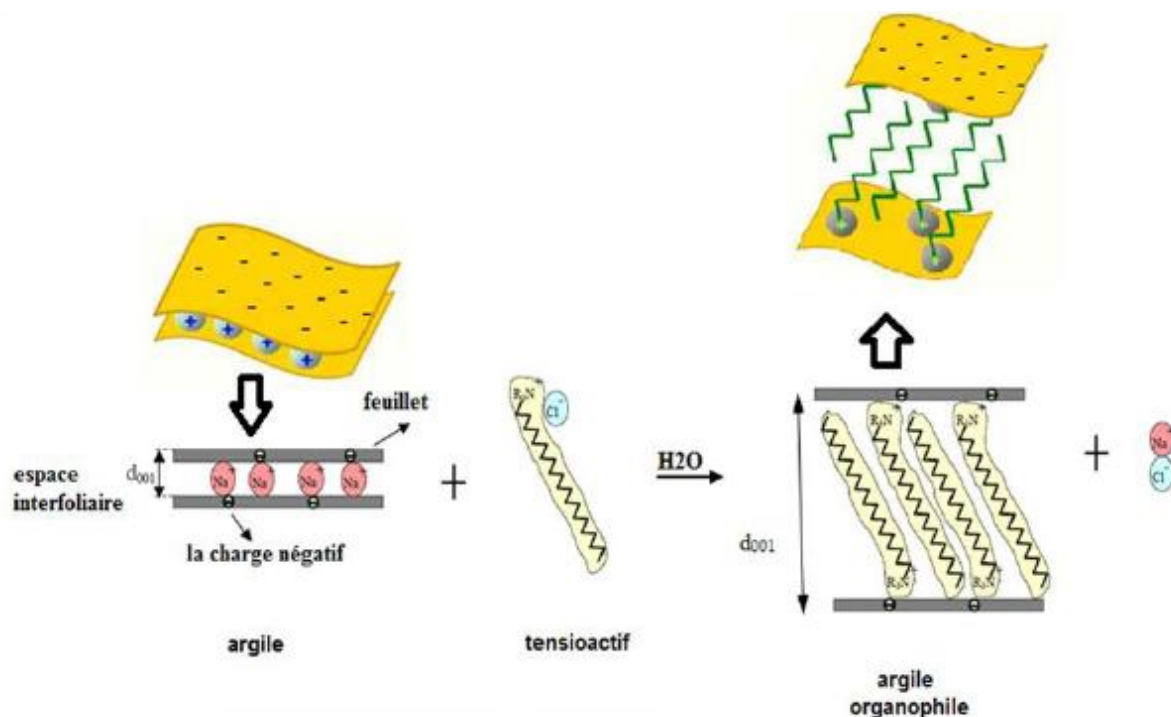
La capacité d'adsorption des argiles brutes peut être améliorée en insérant dans l'espace interfoliaire des cations ammonium quaternaire. L'amélioration des propriétés d'adsorption des argiles organiques résultantes est due, à la fois, à la surface hydrophobe ainsi que l'espacement accru entre les couches d'argiles. Les cations organiques utilisés pour modifier les argiles naturelles sont généralement classés en deux catégories: (a) des tensioactifs organiques à groupes benzyle, phényle et/ou alkyle à chaîne courte tels que tétraméthylammonium (TMA), triméthylphénylammonium (TMPA) et benzyltriéthylammonium (BTEA); (b) des tensioactifs avec un ou plusieurs groupes alkyle à longue chaîne tels que hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) et didodécyldiméthylammonium (DDDMA). Le tableau I.1 présente les tensioactifs les plus utilisés dans la modification de l'argile.

**Tableau I.1.** Exemple de tensioactifs cationiques, agents intercalants dans les argiles.

Tensioactifs	Structure chimique	Propriétés de la structure des organoargiles	Arrangement moléculaire et mécanisme d'adsorption	Réf
Tetramethylammonium (TMA <sup>+</sup> )		Poreuse, grande SS (~100-300m <sup>2</sup> /g)	Monocouche, adsorption de surface, isotherme non linéaire	[35]
Benzyltrimethylammonium (BTMA <sup>+</sup> )		Poreuse, grande SS	Adsorption de surface, isotherme non linéaire	[36]
Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA <sup>+</sup> )		faiblement poreuse, petite SS (1,9-35m <sup>2</sup> /g)	Bicouche, mécanisme de séparation, isotherme linéaire	[37]
Benzyltriethylammonium (BTEA <sup>+</sup> )		Poreuse, grande SS (> 60,31m <sup>2</sup> /g)	Monocouche, adsorption de surface, isotherme non linéaire	[38]
Cetyltrimethylammonium (CTMA <sup>+</sup> )		faiblement poreux, petite SS (5-11m <sup>2</sup> /g)	Mono/bi couches, et, pseudotrimoléculaire couche, isotherme linéaire	[39]
Trimethylphenylammonium (TMPA <sup>+</sup> )		Poreuse, grande SS (~117m <sup>2</sup> /g)	Monocouche, adsorption de surface, isotherme non linéaire	[40]
Didodecyldimethylammonium (DDDMA <sup>+</sup> )		faiblement poreux, petite SS	Bicouches, complexe pseudotrimoléculaire et paraffinique, mécanisme de partition et interactions électrostatiques	[41]
Octadecyltrimethylammonium (ODTMA)		faiblement poreux, petit SSA (28,92m <sup>2</sup> /g),	Bicouches, pseudotrimoléculaires, mécanisme de séparation et interaction électrostatique	[42]

### I.4.3. Intercalation des minéraux argileux par tensioactifs cationiques

Les minéraux argileux sont naturellement hydrophiles ce qui les rend difficilement miscibles avec la plupart des matrices. Par conséquent, l'argile doit être modifiée et traitée avec certaines substances organiques, pour les rendre miscibles. Compte tenu de leur capacité d'échange cationique élevée et leur grande surface spécifique, les argiles modifiées (organophiles) interagissent facilement avec de nombreuses substances, en particulier avec des molécules organiques. Les cations organiques les plus communs utilisés pour la préparation des argiles organophiles sont des tensioactifs cationiques (Figure I.14), qui s'adsorbent à la surface des minéraux argileux [43].



**Figure I.14.** Principe d'obtention d'une argile organophile

Les tensioactifs sont des espèces comprenant, à la fois, des cycles aromatiques et une chaîne alkyle. Les argiles modifiées avec de tels tensioactifs présentent l'avantage d'une hydrophobicité de surface ainsi que des interactions spéciales, de type  $\pi$ - $\pi$  avec l'adsorbat [44]. En fonction de la longueur de la chaîne des cations organiques, le mécanisme d'adsorption des contaminants organiques par les argiles organiques a été basé soit sur l'adsorption physique/surfacique (entraînée par les forces de Van der Waals), soit sur la séparation entre les phases (Figure I.15).

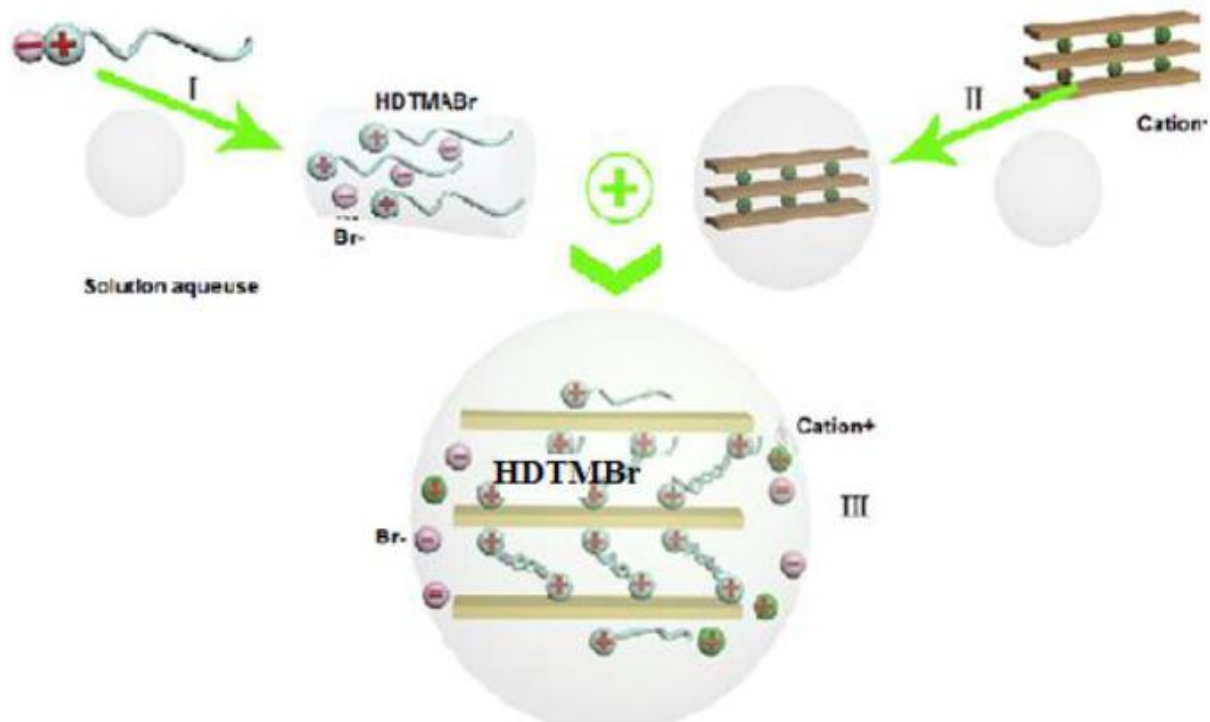


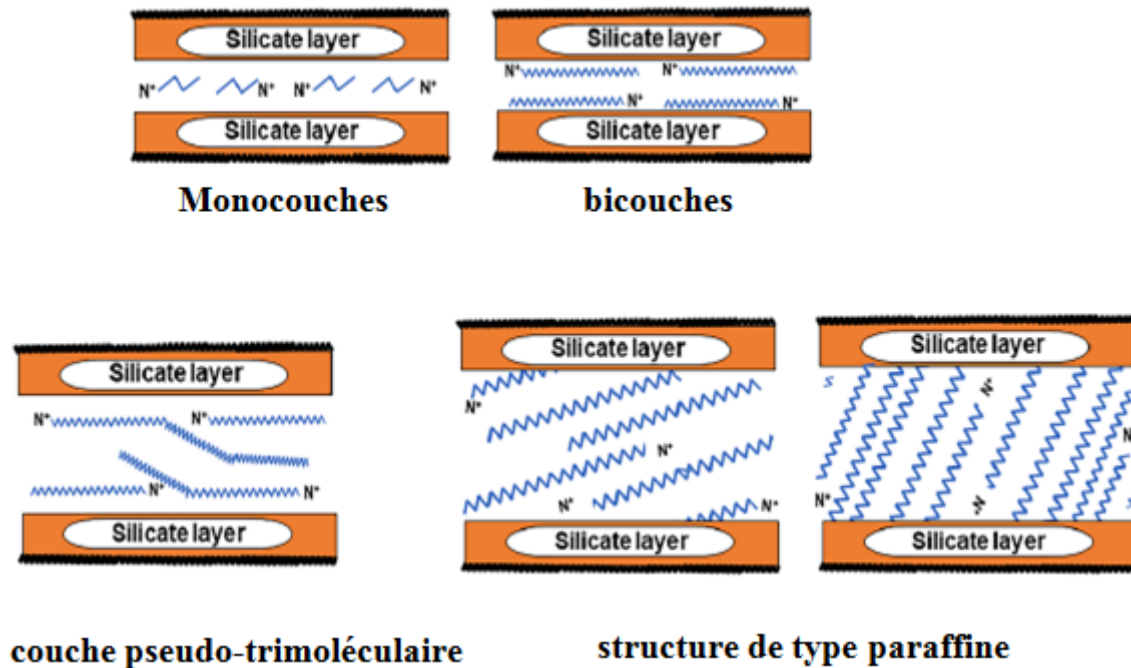
Figure I.15. Schéma d'intercalation du surfactant dans l'argile.

#### I.4.4. Mécanisme d'intercalation des minéraux argileux par tensioactifs cationiques

Comme le montre la figure I.16, d'après la taille des cations organiques et la densité de la charge de l'argile, les cations organiques sont connus pour former des complexes monocouches, bicouches ou paraffiniques [45]. En outre, il a été signalé que plus la chaîne alkyle (par exemple, DDDMA) est longue, plus les cations organiques sont susceptibles de former des complexes de type paraffine monocouche ou bicouche [45] et donc une plus grande capacité d'adsorption [46]. De plus, une structure paraffinique a été obtenue pour de fortes concentrations en DDDMA intercalé dans l'argile [47].

El-Nahhal et Safi [48] ont étudié l'intercalation d'une montmorillonite par phenyltriméthylammonium (PTMA), benzyltriméthylammonium (BTMA), hexadecyltriméthylammonium (HDTMA), tetraméthylammonium (TMA), tetraphenylphosphonium (TPP) et tetraheptylammonium (THA). Les résultats relatifs à la fixation de phénanthrène sur les organoargiles, suggèrent que l'interaction se produit via des forces physiques. L'adsorption de phénanthrène dépend de la taille et de la forme du cation organique préadsorbé. Par ailleurs, l'adsorption de phénol sur une bentonite intercalée se produit via son interaction avec l'agent intercalant [49]. D'autre part, les grands cations aliphatiques s'agrègent en créant un milieu de séparation entre une phase organique et une

phase aqueuse [50]. Cependant, Zhang et al. [51] ont affirmé que l'adsorption des chlorophénols sur une montmorillonite modifiée par CTMA est basée sur un mécanisme complexe qui combine les caractéristiques du cloisonnement, des attractions électrostatiques et Des forces de Van der Waals.



**Figure I.16.** Disposition des tensioactifs dans les argiles.

L'intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh par HDTMA a également été mise en évidence. Les résultats ont montré que les cations ammonium quaternaire sont greffés sur la surface des nanotubes pendant une période de 2 jours. De 2 à 7 jours, ils migrent dans les espaces interfoliaires, ce qui entraîne une expansion de la distance basale de 7,3 à 26,0 Å, avec un taux d'intercalation de 39%. Entre 7 et 14 jours, l'expansion reste inchangée, tandis que le taux varie légèrement pour atteindre 42% [52]. Le surfactant interagit avec les groupes hydroxyle de la surface interne. Il en résulte une diminution du diamètre extérieur des nanotubes intercalés avec un agrandissement du diamètre de lumen, jusqu'à 20 nm. La disposition des espèces HDTMA<sup>+</sup>, dans les espaces interfoliaires, reflète une configuration monocouche de type paraffine. Au final, l'interaction conduit à une organohalloysite nanotubulaire, hydrophobe, avec une expansion basale à 26.0 Å.

### I.4.5. Adsorption de composés organiques par des argiles intercalées par des tensioactifs

Les propriétés d'adsorption sont sensiblement affectées par la structure chimique, arrangement moléculaire et densité de charge des organoargiles [53,54]. L'intercalation de tensioactifs cationiques change la nature de l'argile d'hydrophile à hydrophobe. Ceci favorise l'adsorption des composés organiques. Par ailleurs, l'affinité d'adsorption vis-à-vis des composés pharmaceutiques, substances aromatiques (benzène et dérivés) et acides organiques est beaucoup plus élevée que celle de phénol et pesticides [55,56]. Le tableau I.2 montre l'étendue d'adsorption de ces substances par des argiles intercalées.

**Tableau I.2.** Publications relatives à l'adsorption de composés organiques et mécanisme.

Argiles	Tensioactifs	Mécanismes d'intercalation	Polluants	Mécanismes d'adsorption	Réf.
Vermiculite	Decyl-ammonium	Échange cationique	Herbicide (2,4-D)	Interaction moléculaire et/ou pont ionique	[57]
Smectite (SAz-1)	Hexadecyl trimethyl ammonium bromide	Échange cationique	Herbicide (Bentazone)	Interaction hydrophobe	[58]
Smectite (Ca-Sm)	Polyoxyethylene (10) cetyl-ether	Ion-dipôle	Phénol (Chlorophénols)	Non présenté	[59]
Montmorillonite (Na-Swy2)	Cystine dimethyl ester	Échange cationique	Herbicide (Simazine)	Interaction hydrophobe	[60]
Bentonite	Hexadecyl trimethyl ammonium bromide	Échange cationique	Phénol	Interaction Van der Waals	[61]
Kaolinite	Octadecyle-trimethyl-ammonium bromide	Échange cationique	Pesticides (Linuron)	Non présenté	[62]
Bentonite	Tetradecyl trimethyl bromide	Échange cationique	Phénol	Interaction hydrophobe	[63]
Montmorillonite	Tetra-butyl ammonium	Échange cationique	Produit pharmaceutique (Flurbiprofène)	Physisorption	[64]
Montmorillonite (Swy2)	Trimethyl-phenyl ammonium	Échange cationique	Produit pharmaceutique (Carbamazépine)	Interaction $\pi$ - $\pi$	[65]
Montmorillonite (Na-Swy2)	Benzyl-dimethyl-tetradecyl ammonium	Échange cationique	Produit pharmaceutique (Diclofénac)	Force électrostatique	[66]
Montmorillonite (Na-Swy2)	Tri-ethylen glycol mono n-decyl ether	Ion-dipôle	Herbicide (Paraquat)	Échange cationique	[67]
Kaolinite (KGa-1b)	Hexadecyl trimethyl ammonium bromide	Recouvrement de surface via des interactions hydrophobes	Produit pharmaceutique (Chloramphénicol)	Interaction hydrophobe	[68]

#### I.4.6. Paramètres influençant l'adsorption par des argiles modifiées par des tensioactifs

Les paramètres qui influencent l'adsorption de polluants par des argiles modifiées par des tensioactifs, à base d'ammonium quaternaire, se présentent comme suit :

##### a- Charge de tensioactifs (% CEC)

La quantité de tensioactifs dans l'argile a un effet significatif sur le degré d'adsorption. Ce dernier augmente avec la charge de tensioactifs jusqu'à 150 % de CEC, en raison soit des interactions de Van der Waals, plus fortes entre l'adsorbat et la surface d'argile modifiée, soit d'un effet de cloisonnement accru en cas de charge plus élevée [69]. Toutefois, la capacité d'adsorption a été réduite en raison d'une charge en tensioactifs supérieure à 150 % de CEC. La réduction de la capacité d'adsorption peut être due à l'occupation complète des couches internes de l'argile, entraînant une fixation plus faible [70]. En outre, l'adsorption est également contrôlée par le nombre de groupes alkyles de tensioactif [71].

##### b- Propriétés de l'argile non traitée

Les propriétés de l'argile originelle, à modifier, ont également un effet notable sur la capacité d'adsorption. Dans une étude de Celeis et al. [72], deux montmorillonites (MMT) provenant de Wyoming (riche en Na) et d'Arizona (riche en Ca) ont été modifiées avec HDTMA et utilisées dans l'élimination d'herbicides. Leur capacité d'adsorption respective étaient différentes. La MMT riche en Ca a montré un espacement basal de 24 Å contre 18 Å pour MMT riche en Na. Ce résultat est corroboré par des résultats similaires dans le cas de l'adsorption de différentes molécules organiques [73].

##### c- pH

Le processus d'adsorption est influencé de manière significative par le pH de la solution. Le pH contrôle la dissociation de l'adsorbat organique, entre anion, cation ou neutre. Alors que la capacité d'adsorption n'est pas affectée par le pH pour les molécules neutres, elle diminue considérablement lorsque le composé organique se déprotonise sous forme anionique, en raison de l'effet répulsif des interactions électrostatiques entre l'anion adsorbé et l'argile chargée négativement. Toutefois, plus la concentration en tensioactifs augmente, moins la capacité d'adsorption est influencée par le pH [74]. Dans ce cas, la surface se charge

positivement ce qui favorise l'interaction entre l'imazaquin anionique et la surface externe des organoargiles [75].

#### d- Dosage de l'adsorbant

L'effet du dosage de l'adsorbant sur l'efficacité de l'élimination des chlorophénols a fait l'objet d'une étude par Zhang et al. [76], où le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB) et de cétyltriméthylammonium (CTAB) ont été utilisés pour modifier la montmorillonite. Bien que la quantité adsorbée par l'argile non modifiée n'ait pas été affectée par l'augmentation de la dose d'adsorbant, l'élimination de chlorophénol a augmenté pour les argiles modifiées en raison du nombre plus élevé de sites vacants disponibles [76]. Des résultats similaires ont été observés pour l'élimination des molécules de composés phénoliques [74]. Cependant, Yu et al. [77] ont rapporté que la capacité d'adsorption du phénol et dérivés phénoliques a diminué lorsque la quantité d'adsorbant a augmenté.

#### e- Temps de contact

Le temps de contact est d'une importance économique pour les applications du monde réel quant à l'élimination de polluants. Il est établi que le processus d'adsorption augmente fortement au début jusqu'à ce que la concentration d'équilibre soit atteinte. On observe dès lors une baisse de la quantité adsorbée, en raison de l'augmentation des interactions adsorbat-adsorbat [74, 78, 79].

#### f- Concentration initiale

L'adsorption à l'équilibre augmente avec la concentration initiale de la solution organique, conséquence directe de l'augmentation de la force motrice (gradient de concentration entre la solution et la surface de l'argile) [79]. Néanmoins, et simultanément, le pourcentage d'élimination des matières organiques diminue [74].

## 1.5. MICROPOLLUANTS

Au cours des dernières décennies, la présence de micropolluants dans les environnements aquatiques est devenue un sujet de préoccupation mondiale. Les micropolluants, également appelés contaminants émergents, consistent en une grande quantité de substances d'origine

anthropique, telles que les produits pharmaceutiques, hormones stéroïdiennes et produits agrochimiques. Ces substances sont généralement présentes dans les eaux à faibles concentrations. Chaque substance a une forme et mécanisme d'action, qui non seulement compliquent leur détection et analyse, mais aussi leur élimination des eaux usées [80,81].

Les polluants émergents sont consommés en grandes quantités chaque jours et leur principale caractéristique est qu'ils n'ont pas besoin d'être persistants dans l'environnement pour avoir des effets négatifs. Leur élimination ou transformation est compensée par leur introduction continue [82]. Un fait important est qu'en raison de leur présence dans les eaux, ils peuvent nuire à la santé humaine car ce sont des perturbateurs endocriniens [80]. De plus, il faudra tenir compte du fait que les micropolluants ne se trouvent pas dans les eaux individuellement, mais sous forme de mélange, pouvant provoquer une synergie et rendant plus difficile leur détection, quantification et élimination [81].

### **I.5.1. Produits pharmaceutiques**

Les produits pharmaceutiques sont largement utilisés pour prévenir et traiter les maladies [83]. Ces composés sont classés par catégorie en tant que polluants émergents, en raison de leur stabilité et effets néfastes sur la santé humaine et vie aquatique [84]. Les principales sources de la pollution pharmaceutique sont les déchets des usines de médicaments, la santé, les centres, les ménages et les pharmacies [85]. Les produits pharmaceutiques sont généralement présents dans l'eau en mélanges, ce qui étend leur temps de résidence et augmente le risque de migration [86]. Ces groupes peuvent être toxiques même à de faibles concentrations, en raison de l'effet de coopération [87]. Les principaux produits pharmaceutiques sont les antibiotiques, anti-inflammatoires non stéroïdiens, régulateurs de lipides,  $\beta$ -bloquants et hormones [88]. Le tableau I.3 résume les catégories et les principales caractéristiques de certains produits pharmaceutiques.

**Tableau I.3.** Catégories et principales caractéristiques de produits pharmaceutiques.

Classification	Produits pharmaceutiques	Poids moléculaire (g/ mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Log K <sub>ow</sub>
Antibiotiques	Sulfamethazine	277	1500	0,28
	Sulfamethoxazole	253	610	0,89
	Sulfadiazine	250	77	-0,09
	Trimethoprim	290	400	0,91
	Penicillin	343	210	1,83
	Ciprofloxacine	331	30000	0,28
	Tétracycline	444	5000	- 1,37
	Oxytétracycline	460	313	-0,09
anti-inflammatoires non stéroïdiens	Ibuprofène	206	58	3,97
	Diclofénac	296	2000	4,51
	Paracétamol	151	14000	0,46
	Naproxène	230	44	3,18
	Ketoprofène	254	51	3,00
régulateurs de lipides	Atorvastatine	636	0,00112	6,36
	Clorfibric acid	214	-	2,88
	Gemfibrozil	250	11	4,77
β-bloquants	Atenolol	266	13000	0,16
	Metoprolol	267	-	9,70
	Propranolol	259	61,7	3,48
Hormones	Estriol	288	-	2,45
	Mestranol	310	-	4,68
	17α-	296	11,3	3,67
	17-β Estradiol	272	-	4,01
Antidépresseurs	Diazepam	284	50	2,82
	Fluoxétine	309	14000	4,10
	Oxazepam	286	-	2,92
Antiépileptiques	Carbamazépine	236	18	2,50
	Dilantin	252	32	2,47
	Primidone	218	500	0,91

### I.5.2. Caractéristiques et effet toxicologique de produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques sont des produits chimiques utilisés pour diagnostiquer, traiter, changer et prévenir des maladies. La définition est étendue aux services vétérinaires et peut également être appliquée aux drogues illicites [89]. Une grande variété de médicaments, y compris les antibiotiques, hormones de synthèse, anti-inflammatoires, statines et cytotoxines sont produits et consommés, certains en milliers de tonnes par an [90]. Les produits pharmaceutiques sont des contaminants chimiques en raison des caractéristiques suivantes [91]:

- (a) Ils peuvent être formés par d'innombrables molécules complexes qui varient en terme de poids moléculaire, structure, fonctionnalité et forme ;
- (b) Ils ont la capacité de passer via les membranes cellulaires et sont donc relativement persistants;
- (c) Il s'agit de molécules polaires comportant plus d'une charge et leur degré d'ionisation, entre autres caractéristiques, dépend du pH du milieu ;
- (d) Ils sont lipophiles et certains sont modérément solubles dans l'eau ;
- (e) Des médicaments tels que l'érythromycine, naproxène et sulfaméthoxazole peuvent persister dans l'environnement pendant plus d'un an ; d'autres, comme l'acide clofibrigue, peuvent persister pendant plusieurs années et devenir biologiquement actifs en raison de leur accumulation ;
- (f) Après administration, les molécules sont absorbées dans le corps humain, distribuées et soumises à des réactions métaboliques qui peuvent modifier leur structure chimique.

Ces substances ont suscité une grande inquiétude, car après leur consommation, des traces ou des métabolites sont excrétés et atteignent les sources d'eau, soit directement, soit après un traitement inefficace [92]. Même si les concentrations de produits pharmaceutiques dans les eaux de surface sont faibles, leur présence et persistance menace la vie aquatique et terrestre, et leur effet ne doit pas être ignoré, même s'il est très difficile à estimer à long terme [93]. De nombreuses études ont proposé des traitements pour les éliminer efficacement, tels que nanofiltration et osmose inverse [94], photocatalyse [95], ozonisation [96] et adsorption [97].

### I.5.3. Adsorption de produits pharmaceutiques

L'adsorption est considérée comme l'une des meilleures alternatives pour l'élimination de polluants organiques, en raison de son faible coût, simplicité de conception et facilité d'utilisation. De plus, au cours de ce processus, aucun produit dangereux n'est formé, une situation qui peut être vérifiée dans d'autres traitements [98]. Ce processus repose, essentiellement, sur l'accumulation d'un polluant à la surface d'un solide [99].

Etant donné que notre travail porte sur le diclofénac et tétracycline, nous avons recensé les différentes publications concernant l'adsorption de ces produits (Tableau I.4 et I.5).

**Tableau I.4.** Adsorption de diclofénac par différents adsorbants.

Matériaux	BET (m <sup>2</sup> /g)	C initial (mg/L)	T	pH	Cinétique	Isotherme	Q ads (mg/g)	Réf.
Charbon active modifié chimiquement	704–1016	25–100	25	4,2	Pseudo-second ordre	Langmuir	83,0	[100]
Isabel Grape bagasse	2	5-30	22	5.0	Pseudo-second ordre	Freundlich	25,2	[101]
Organo-bentonite	-	2-20	25	7	Pseudo-premier ordre	-	19,0	[102]
Mg/Al layered double hydroxide-Poly(m-Phenylenediamine) (LDH-PmPD)	-	20-800	25	4,5	Pseudo-second ordre	Langmuir	588 ,0	[103]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MOF-100(Fe) magnetic microspheres	198,47	20-1000	35	-	Pseudo-second ordre	Langmuir	377,4	[104]
Résine commerciale (SBA-15)	890	30–300	25	7,0	Pseudo-second ordre	Langmuir	45,0	[105]
AC à partir de l'enveloppe des cabosses de cacao	-	10–30	25	4,5	Pseudo-second ordre	Freundlich	5,5	[106]
hexagonal mesoporous silicate (HMS)	712	20-300	25	7.0	Pseudo-second ordre	Langmuir	55,0	[105]
Mercapto-functionalized hexagonal mesoporous silicate	912	30-200	25	7,4	Pseudo-second ordre	Langmuir	80,1	[107]
montmorillonite intercalated avec CTAB	-	5-100		7	Pseudo-second ordre	Langmuir	55,5	[108]
ZnAl-layered double hydroxide	-	15-400		7	Pseudo-second ordre	Langmuir	737,1	[108]
Maghemite nanoparticles (γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	79	500	25	7	Pseudo-premier ordre	Sips Langmuir	261,2	[109]
réseaux d'aluminosilicates modifiés par (HDTMA)	-	10	25	6,5	Pseudo-second ordre	Langmuir	0,880	[110]
zéolite naturelle modifiée avec du chlorure de cétylpyridinium	68,6	95-675	-	7,4	-	Langmuir	48,5	[111]
Cyclamen persicum tuberculeux activé carbone (CTAC)	799–880	0–50	34	6.0	-	Freundlich	22,22	[112]

**Tableau I.5.** Adsorption de tétracycline par différents adsorbants.

Matériaux	BET (m <sup>2</sup> /g)	C (mg/L)	T	pH	Cinétique	Isotherme	Q ads (mg/g)	Réf.
AC provenant de la pyrolyse des pneus	118–814	5–800	288 – 308	6,5	Pseudo-second ordre	Sips	455	[113]
Biochar modifié par des alcalis	117.8	100-1100	30	-	-	Langmuir	58,82	[114]
AC provenant des déchets de la transformation industrielle du raisin	1455	150–1000	288 – 308	5,7	Pseudo-second ordre	Langmuir	417–625	[115]
Amino-Fe(III) SBA fonctionnalisé	245,29	4.44–88.88	25	5,0	pseudo-second ordre	Langmuir	43,07	[116]
AC de coquilles de noix de macadamia	1524	250–800		7,5	Elovich	Temkin	455,3	[117]
Chitosan	-	120-240	25	5,6-7	pseudo-second ordre	Langmuir	13,3	[118]
Oxyde de graphène	-	8.33–800	25	3,6	pseudo-second ordre	Langmuir	313-480	[119]
AC du coke de pétrole	11.2-1122	60-2000	30–50	10,0	Pseudo-second ordre	Freundlich	897,6–1121,5	[120]
MCM-41 imprégné de zéolithe A (AMCM-41)	485	100-600	40	7,0	pseudo-second order , intra-particle diffusion model	Langmuir	417,5	[121]
Montmorillonite	-	100-250	25	5,5	-	Langmuir	54,0	[122]
Na-bentonite modifié par DODMA	-	10-100	25	8,5	Pseudo-second ordre	Freundlich	34,7	[123]
Rectorite	363	50-800	25	4,5	Pseudo-second ordre	Langmuir	140	[124]
Minéral argileux Ca-montmorillonite	717	100-1000	25	4,5	-	-	342	[125]
Kaolinite	13.1	2-25	25	4,0	Pseudo-second ordre	Langmuir	3,8	[126]
Boues activées en présence de Sol argileux (CAR)	-	100-1000	25	8,0	pseudo-premier order	-	476	[127]

Outre l'efficacité d'élimination de produits pharmaceutiques et des autres contaminants, il existe un grand nombre de matériaux qui peuvent être utilisés comme précurseurs des adsorbants. L'utilisation de déchets de l'industrie agricole, alimentaire et du bois est une option attrayante pour le développement de la technologie dite "à faible coût". Cette alternative a encouragé de nombreuses études sur les micropolluants par ces matériaux [128].

## I.6. ADSORPTION COMPÉTITIVE

Les expériences d'adsorption des micropolluants organiques présentées dans la littérature scientifique sont réalisées dans la grande majorité des cas en solutions à mélange synthétique et monosoluté [129]; ceci afin de réduire le nombre de paramètres influençant les processus en jeu et d'en simplifier les interprétations. L'objectif principal des chercheurs est de caractériser le comportement du complexe adsorbant/adsorbat et d'en déduire les mécanismes influençant l'adsorption. Les hypothèses émanant des résultats peuvent ainsi servir, par la suite, de base de réflexion quant aux processus interactionnels effectifs dans un milieu plus complexe que représente l'environnement naturel. Par cette démarche, les aspects compétition entre molécules ne sont pas considérés alors que l'environnement aquatique naturel est un milieu complexe multicomposant où de multiples effets antagonistes joueraient probablement un rôle majeur. Parmi les nombreux paramètres contrôlant l'adsorption, la charge apparente et l'hydrophobicité contribuent fortement [130, 131].

### I.6.1. Quantification de la compétition

Les causes probables initiant un effet de compétition au sein de solutions binaires, privilégiant ou pénalisant une molécule, sont principalement reliées aux paramètres physico-chimiques intrinsèques des substances. En comparant les quantités monosoluté et multisoluté, nous pouvons déduire un paramètre important pour évaluer concrètement le degré de compétition entre molécules. Il s'agit du coefficient de compétition CC qui est donné par l'équation suivante:

$$CC = \frac{Q_{\max}(\text{multisoluté})}{Q_{\max}(\text{monosoluté})} \quad (\text{I.1})$$

$Q_{\max}(\text{multisoluté})$  et  $Q_{\max}(\text{monosoluté})$  sont les quantités maximum adsorbées dans le cas de solutions multisoluté et monosoluté. Un coefficient inférieur à 1, indique que l'adsorption d'une solution comportant plusieurs molécules est diminuée par un effet de compétition pour les sites d'adsorption. Une valeur égale à 1 renseigne sur l'absence de compétition et une valeur supérieure à 1 indique que l'adsorption est améliorée en compétition.

L'évolution des coefficients de compétition pour les organoargiles est plus délicate à évaluer. En effet, via l'intercalation d'un environnement organique au sein des matériaux, plusieurs voies interactionnelles supplémentaires peuvent être envisagées, quant à l'adsorption

des produits pharmaceutiques. La compétition est donc une combinaison des mécanismes interactionnels de type électrostatique et via des interactions moléculaires de plus faibles énergies, à l'instar de celle de type Van der Waals ou hydrophobes [132]. Ces coefficients permettent d'obtenir une évaluation précise du phénomène de compétition et de son impact sur l'adsorption de chacune des molécules. Ces derniers expriment une évolution différente de l'effet de la compétition sur l'adsorption. Pour certaines molécules, la compétition n'apporte plus un effet négatif mais devient plutôt bénéfique, c'est le cas de tétracycline et amoxicilline. Pour le triméthoprime, l'effet de la compétition reste pénalisant. Enfin, pour le diclofénac, sulfaméthoxazole, norfloxacin et métoprolol, la compétition varie entre un système réduisant les quantités adsorbées et un système bénéfique, selon les adsorbants [133].

### **I.6.2. Nature multifactorielle de l'adsorption compétitive**

Les données sur l'adsorption à partir de solutions monosolutés sont souvent utilisées dans l'analyse de mélanges multicomposants appropriés [134]. L'adsorption compétitive ou multicomposants, tout comme l'adsorption monosoluté, entraîne une diminution de l'énergie libre du système. Dans ce cas, la contribution entropique ( $\Delta S^\circ$ ) est toujours déstabilisante. Les facteurs enthalpie et entropie dépendent de la taille moléculaire des adsorbats, de la composition chimique, structure des molécules, caractéristiques de la surface et du milieu, et type de complexes d'adsorption. La nature multifactorielle de la compétition (équilibre des facteurs thermodynamiques et dynamiques, effets de texture des adsorbants et milieu) dans l'adsorption statique et dynamique peut conduire à des résultats très différents.

Il convient de noter que l'effet des conditions d'adsorption à l'équilibre (statique) et en non-équilibre (dynamique) est plus important dans l'adsorption compétitive, car les adsorbats peuvent différer considérablement par leur vitesse de diffusion, cinétique, énergie libre d'adsorption, nature des interactions avec la surface et le milieu et concentration. Dans l'ensemble, l'adsorption compétitive conduit à un taux réduit d'atteinte de l'équilibre [135]. Plusieurs travaux ont été dédiés à l'adsorption de deux ou plusieurs produits pharmaceutiques dans une solution aqueuse (Tableau I.6).

**Tableau I.6.** Constantes relatives à la coadsorption de produits pharmaceutiques.

Adsorbant	Conditions d'adsorption	Système multiple	Q <sub>max</sub> (mg/g)	Isotherme	Réf.
Charbon actif	0,1–0,15 g/L, 4 h, 25 °C, 50 rpm, 0,02 mmol/L	Carbamazepine Oxazepam	122,2 62,22	Freundlich	[136]
Carbone modifié par HDTMA	6 g/L, 24 h, 25 °C, pH 5, 220 rpm, 10–100 mg/L	Sulfamethazine Sulfamethoxazole	8,462 15,37	Freundlich	[137]
Biocharbon de copeaux de pin	2 g/L, 7 days, pH 7, 500 rpm	Diclofenac Naproxen	231,0 155,0	Langmuir	[138]
Char de boue de papier	0,1–0,15 g/L, 4 h, 25 °C, 50 rpm, 0,02 mmol/L	Carbamazepine Paroxetine	11,81 22,06	Langmuir	[136]
Biochar de manioc	10 g/L, 48 h, 25 °C, pH 3, 220 rpm, 1,67–16,7 mg/L	Norfloxacin Oxytetracycline	1,00 3,33	Langmuir	[139]
Biochar modifié	0.1 g/L, 40 h, 25 °C, pH 3.5, 0.33–50 mg/L.	Sulfamethoxazole Sulfathiazole	25,11 34,01	Langmuir	[140]
Argile organique	2 g/L, 24 h, 25 °C, pH 6,5, 50 rpm, 10–4000 mg/L	Amoxicillin Sulfamethoxazole	64,31 46,60	Freundlich	[141]
Argile hybride	2.5 g/L, 7 days, 25 °C, pH 7, 0,045–0,432 mmol/L	Sulfamethoxazole Trimethoprim	156,8 28,74	Langmuir	[142]
Organo bentonite	1 g/L, 2 h, 25 °C, pH 7, 10–1000 mg/L DCF, 100 mg/L IBP	Diclofénaç Ibuprofen	188,6 83,40	Langmuir	[143]
Résine magnétique	1 ml/L, 2 h, 25 °C, pH 5-9, 150 rpm, 10–60 mg/L	acid Clofibrac Diclofenac	25,92 48,21	Freundlich	[144]
Silice magnétique	0.2 g/L, 2 h, 25 °C, pH 3, 0,005–0,06 mmol/L	Tetracycline Sulfamethazine	35,11 9,46	Langmuir	[145]
Acide humique	4 g/L, 24 h, 25 °C, pH 4–6, 10–100 mg/L	Sulfamethoxazole Ciprofloxacine	4,05 12,38	Freundlich	[146]
Ferrites magnétiques	1 g/L, 1.5 h, rT, pH 5200 rpm, 5–80 mg/L	Enrofloxacin Norfloxacin	4,85 4,64	Freundlich	[43]

## I.7. CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions et caractéristiques des minéraux argileux, particulièrement ceux de type 1:1 : structure, propriétés ..., afin d'approfondir nos connaissances sur le matériau utilisé. Une attention particulière a été prêté aux travaux réalisés par notre équipe de recherche, domiciliée au laboratoire SEA2M,.

Nous avons, également, passé en revue les différentes intercalations d'argiles par des tensioactifs cationiques ainsi que les résultats obtenus. Des exemples sur l'adsorption de polluants par des organoargiles et énumération des mécanismes mis en jeu, ont été proposés.

Ce chapitre traite aussi de polluants émergents notamment les produits pharmaceutiques : type, catégorie et principales caractéristiques. Une attention particulière a été portée sur le diclofenac, un anti-inflammatoire, et tétracycline, un antibiotique, notamment leur adsorption par différents adsorbants.

Enfin, une synthèse bibliographique a été dédiée à la coadsorption, à l'instar des exemples sur la co-élimination de produits pharmaceutiques par différents adsorbants. Dans cet ordre d'idées, nous nous proposons de récupérer le diclofenac et tétracycline par des solides halloysitiques. Ces derniers seront obtenus après intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh par HDTMA, un tensioactif cationique. Deux méthodes d'élaboration d'organohalloysites vont être mises en jeu. Comme ces contaminants ne sont jamais seuls dans l'environnement et interagissent, des phénomènes de rivalité pour les sites d'adsorption se produisent et mènent à une formulation mathématique complexe des équilibres. Nous nous proposons aussi de récupérer ces deux substances en mode binaire.

L'objectif du travail que nous comptons réaliser consiste aussi de comprendre les mécanismes d'adsorption, via l'identification du rôle de la charge apparente et caractère hydrophobe des espèces en présence.

## REFERENCES

- [1] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles - Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Univ. Strasbg. (2011).
- [2] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Univ. Bajaia l'Ecole Natl. Supérieure Des Mines Saint- Etienne. (2012).
- [3] V.. Vergaro, E.. Abdullayev, Y.M.. Lvov, A.. Zeitoun, R.. Cingolani, R.. Rinaldi, S. Leporatti, Cytocompatibility and Uptake of Halloysite Clay Nanotubes., *Biomacromolecules*. 11 (2010) 820–826.
- [4] W.O.. Yah, H.. Xu, H.. Soejima, W.. Ma, Y.. Lvov, A. Takahara, Biomimetic Dopamine Derivative for Selective Polymer Modification of Halloysite Nanotube Lumen., *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12134–12137.
- [5] M.. Massaro, G.. Barone, G.. Biddeci, G.. Cavallaro, F.. Di Blasi, G.. Lazzara, G.. Nicotra, C.. Spinella, G.. Spinelli, S. Riela, Halloysite nanotubes-carbon dots hybrids multifunctional nanocarrier with positive cell target ability as a potential non-viral vector for oral gene therapy., *J. Colloid Interface Sci.* 552 (2019) 236–246.
- [6] G.I.. Fakhrullina, F.S.. Akhatova, Y.M.. Lvov, R.F. Fakhrullin, Toxicity of halloysite clay nanotubes in vivo: A Caenorhabditis elegans study., *Environ. Sci. Nano.* 2 (2015) 54–59.
- [7] M.. Massaro, C.. Viseras Iborra, G.. Cavallaro, C.G.. Colletti, F.. García-Villén, G.. Lazzarad, S. Riela, Advanced material based on halloysite and hectorite clay minerals covalently linked with complementary properties, *Appl. Clay Sci.* 186 (2020) 1235–1246.
- [8] P. Pasbakhsh, G. Churchman, J. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Appl Clay Sci.* 74 (2013) 47–57.
- [9] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals– a review, *Clay Min.* 40 (2005) 383–426.
- [10] T. Bates, F. Hildebrand, A. Swineford, Morphology and structure of endellite and halloysite, 35 (1950) 463–84.
- [11] D. Rawtani, Y. Agrawal, Multifarious applications of Halloysite Nanotubes: a review, *Rev Adv Mater Sci.* 30 (2012) 95–282.
- [12] M. Makaremi, P. Pasbakhsh, G. Cavallaro, G. Lazzara, A. YK, S. Lee, Effect of Morphology and size of Halloysite Nanotubes on Functional Pectin Bionanocomposites for Food packaging applications., *ACS Appl Mater Interfaces.* 91 (2017) 76–86.
- [13] G. Cavallaro, L. Chiappisi, P. Pasbakhsh, M. Gradzielski, G. Lazzara, structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence, *Appl Clay Sci.* 160 (2018) 71–80.
- [14] S. Zeng, C. Reyes, J. Liu, P. Rodgers, S. Wentworth, L. Sun, Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications, *Polymer (Guildf).* 55

- (2014) 6519–6528.
- [15] R. White, D. Bavykin, F. Walsh, The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions, *Nanotechnology*. 23 (2012) 065705.
- [16] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, Y. Lvov, Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide, *ACS Nano*. 6 (2012) 7216–7226.
- [17] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A. Çoruh, Adsorption, Characterization and Spectroscopic Study of a Heat-Treated and Acid-Leached Halloysite Used in Congo Red, *Int. J. Intell. Eng. Syst.* 10 (2017) 272–279.
- [18] 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, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 14609–14621.
- [19] M.E. Smith, G. Neal, M.B. Trigg, J. Drennan, Structural characterization of the thermal transformation of halloysite by solid-state NMR., *Appl. Magn. Reson.* 4 (1993) 157–170.
- [20] P. Yuan, D.Y. Tan, F. Annabi-Bergaya, W.C. Yan, M.D. Fan, D. Liu, H.P. He, Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating., *Clay Clay Miner.* 60 (2012) 561–573.
- [21] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-khelifa, J. Schott, I. Gener-batonneau, Preparation , characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite, *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 47–54.
- [22] M. Liu, B. Guo, M. Du, X. Cai, D. Jia, Properties of halloysite nanotube–epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems, *Nanotechnology*. 18 (2007) 455703.
- [23] A. Rosas-Aburto, I. Gabaldón-Saucedo, E.-M. F. M. Ochoa-Lara, P. Roquero-Tejeda, M. Hernández-Luna, Intercalation of poly(3,4- ethylenedioxythiophene) within halloysite nanotubes: Synthesis of composites with improved thermal and electrical properties., *Microporous Mesoporous Mater.* 218 (2015) 118–129.
- [24] Y. Liu, M. Liu, Conductive carboxylated styrene butadiene rubber composites by incorporation of polypyrrole-wrapped halloysite nanotubes, *Compos Sci Technol.* 143 (2017) 56–66.
- [25] M. Sahnoune, A. Taguet, B. Otazaghine, M. Kaci, J. Lopez-Cuesta, Inner surface modification of halloysite nanotubes and its influence on morphology and thermal properties of polystyrene/polyamide-11 blends, *Polym Int.* 66 (2017) 300–412.
- [26] A. Clearfield, W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn, *Progress in Intercalation Research*, Dordrecht, Netherlands Kluwer Acad. Publ. 31 (1994) 240–263.
- [27] L. Sun, W. Boo, R. Browning, H. Sue, A. Clearfield, Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Layer Structure, *Chem Mater.* 17 (2005) 5606–5609.

- [28] W. Boo, L. Sun, J. Liu, A. Clearfield, H.-J. Sue, Effective Intercalation and Exfoliation of Nanoplatelets in Epoxy via Creation of Porous Pathways, *J Phys Chem C*. 111 (2007) 10377–10381.
- [29] Z. Chen, K. Leng, X. Zhao, S. Malkhandi, W. Tang, B. Tian, Interface confined hydrogen evolution reaction in zero valent metal nanoparticles-intercalated molybdenum disulfide., *Nat. Commun.* 8 (2017) 284–289.
- [30] R. Zhu, L. Zhu, L. Xu, Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density, *Colloids Surfaces A-Physicochemical Eng. Asp.* 294 (2007).
- [31] J. Zhu, K. Wen, Y. Wang, L. Ma, X. Su, R. Zhu, Superior thermal stability of Keggin-Al-30 pillared montmorillonite: A comparative study with Keggin-Al-13 pillared montmorillonite., *Microporous Mesoporous Mater.* 265 (2018) 104–111.
- [32] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide, *Compos. Interfaces.* 22 (2015) 403–417.
- [33] S. Mellouk, S. Cheri, M. Sassi, K. Marouf-khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, Intercalation of halloysite from Djebel Debagh ( Algeria ) and adsorption of copper ions, *Appl. Clay Sci. J.* 44 (2009) 230–236.
- [34] S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf-khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cu ( II ) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 716–724. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.001>.
- [35] R. Zhu, J. Zhao, F. Ge, L. Zhu, J. Zhu, Q. Tao, H. He, Restricting layer collapse enhances the adsorption capacity of reduced-charge organoclays, *Appl. Clay Sci.* 89 (2014) 73–77.
- [36] Y. Shen, Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 232 (2004) 143–149.
- [37] Y. Park, G.. Ayoko, E. Horvath, R. Kurdi, J. Kristof, R.. Frost, Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds, *J. Colloid Interface Sci.* 393 (2013) 319–334.
- [38] R. Gonulsen, N. Yildiz, A. Calimli, Adsorption of organic compounds on to bentonites modified with single or dual quaternary ammonium cations, *Adsorpt. Sci. Technol.* 21 (2003) 135–148.
- [39] L. Zhang, B. Zhang, T. Wu, D. Sun, Y. Li, Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 484 (2015) 118–129.
- [40] M. Huang, R. Zhu, Sorption of 2,4-dichlorophenol onto organobentonites: influence of organic cation structure and bentonite layer charge, *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 29–38.
- [41] O. Carmody, R. Frost, S. Xi, Y Kokot, Adsorption of hydrocarbons on organoclays— Implications for oil spill remediation, *J. Colloid Interface Sci.* 305 (2007) 17–24.

- [42] J. Sanchez-Martin, M.. Rodriguez-Cruz, M.. Andrades, M. Sanchez-Camazano, Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 216–228.
- [43] X. Liu, M. Liu, L. Zhang, Co-adsorption and sequential adsorption of the coexistence Functionalized, four heavy metal ions and three fluoroquinolones on the Microsphere., ferromagnetic 3D NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> porous hollow, *J. Colloid Interface Sci.* 511 (2018) 135–144.
- [44] F. Moyo, R. Tandlich, B.. Wilhelmi, S. Balaz, Sorption of hydrophobic organic compounds on natural sorbents and organoclays from aqueous and non-aqueous solutions, A Mini-Review, *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* 11 (2014) 5020–5048.
- [45] S.. Lin, M.. Cheng, Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration, *Waste Manag.* 22 (2002) 595–603.,.
- [46] Q. Yang, M. Gao, Z. Luo, S. Yang, Enhanced removal of bisphenol A from aqueous solution by organo-montmorillonites modified with novel Gemini pyridinium surfactants containing long alkyl chain, *Chem. Eng. J.* 285 (2016) 27–38.
- [47] T. Undabeytia, S. Nir, T. Sánchez-Verdejo, J. Villaverde, C. Maqueda, E. Morillo, clay-vesicle system for water purification from organic pollutants, *Water Res.* 42 (2008) 1211–1219.
- [48] Y.Z. El-Nahhal, J. Safi, Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water, *J. Colloid Interface Sci.* 269 (2004) 265–273.
- [49] N. Yilmaz, H. Yilmaz, S. Yapar, Removal of Phenol Using TDTAB- and HDTABBentonites, *Energy Sources, Part A Recover, Util. Environ. Eff.* 29 (2007) 67–77.
- [50] A. Yildiz, A. Gür, H. Ceylan, Adsorption of aniline, phenol, and chlorophenols on pure and modified bentonite, *Russ. J. Phys. Chem.* 80 (2006) 172–176.
- [51] Q. Zhang, Z. Meng, Y. Zhang, G. Lv, F. Lv, L. Wu, Modification of a Na-montmorillonite with quaternary ammonium salts and its application for organics removal from TNT red water, *Water Sci. Technol.* 69 (2014) 1798–1804.
- [52] K. Mehdi, S. Bendenia, G.L. Lecomte–Nana, I. Batonneau–Gener, F. Rossignol, K. Marouf- Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite : preparation , characterization , and mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2018) 131–139.
- [53] W.. Backhaus, E. Klumpp, H.. Narres, M.. Schwuger, Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: Influence of nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 242 (2001) 6–13.
- [54] P. Ferreira, C.. Nunes, J. Pires, A.. Carvalho, P. Brandão, J. Rocha, Hydrophobic porous benzene-silica hybrid clay heterostructure and its application in the adsorption of volatile organic compounds, *Mater. Sci. Forum.* 515 (2006) 470–474.
- [55] A.M. Awad, S.M.R. Shaikh, R. Jalab, M.H. Gulied, M.S. Nasser, A. Benamor, S. Adham, Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays : A

- comprehensive review, *Sep. Purif. Technol.* 228 (2019) 115719.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>.
- [56] R.. Puranik, P. Kumar, Y.. Bhat, B. Prakash, perspective of the interlamellar region of organo-clays by adsorption of aromatic hydrocarbons, *J. Porous Mater.* 17 (2010) 485–490.
- [57] M.C. Hermosin, J. Cornejo, Removing 2,4-D from water by organo-clays., *Chemosphere.* 24 (1992) 1493-1503.
- [58] M.J. Carrizosa, M.J. Calderón, M.C. Hermosín, J. Cornejo, Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone., *Sci. Total Environ.* 247 (2000) 285-293.
- [59] Y. Deng, J.B. Dixon, G.N. White, Intercalation and surface modification of smectite by two non-ionic surfactants., *Clays Clay Miner.* 51 (2003) 150-161.
- [60] M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M.C. Hermosín, J. Cornejo, Adsorption of the Herbicide Simazine by Montmorillonite Modified with Natural Organic Cations, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 180-186.
- [61] S. Yapar, V. Ozbudak, A. Dias, A. Lopes, Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite, *J. Hazard. Mater.* 121 (2005) 135-139.
- [62] M.S. Sanchez-Martin, M. J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades, M. Sanchez-Camazano, Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity, *Appl. Clay Sci.* 34 (2006) 216-228.
- [63] N. Yilmaz, H. Yilmaz, S. Yapar, Removal of Phenol Using TDTAB- and HDTAB-Bentonites., *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 29 (2007) 67-77.
- [64] G. Akçay, E. Kılınç, M. Akçay, The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM)., *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 335 (2009) 189-193.
- [65] W. Zhang, Y. Ding, S.A. Boyd, B.J. Teppen, H. Li, Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays., *Chemosphere.* 81 (2010) 954-960.
- [66] T. De Oliveira, R. Guégan, Coupled Organoclay/Micelle Action for the Adsorption of Diclofenac., *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 10209-10215.
- [67] R. Guégan, M. Giovanela, F. Warmont, M. Motelica-Heino, Nonionic organoclay: A ‘Swiss Army knife’ for the adsorption of organic micro-pollutants, *J. Colloid Interface Sci.* 473 (2015) 71-79.
- [68] K. Sun, Y. Shi, X. Wang, J. Rasmussen, Z. Li, J. Zhu, Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water., *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 1128-1136.
- [69] S.J. Park, Y.B. Kim, S. Do Yeo, Vapor adsorption of volatile organic compounds using organically modified clay, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 1174–1190.

- [70] H. Nourmoradi, M. Avazpour, N. Ghasemian, M. Heidari, K. Moradnejadi, F. Khodarahmi, M. Javaheri, F.M. Moghadam, Surfactant modified montmorillonite as a low cost adsorbent for 4-chlorophenol: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 59 (2016) 244–251.
- [71] J. Wang, M. Gao, F. Ding, T. Shen, Organo-vermiculites modified by heating and gemini pyridinium surfactants: Preparation, characterization and sulfamethoxazole adsorption, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 546 (2018) 143–152.
- [72] R. Celis, C. Trigo, G. Facenda, M.D.C. Hermosín, J. Cornejo, Selective modification of clay minerals for the adsorption of herbicides widely used in olive groves, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 6650–6658.
- [73] Z. Zeng, J.Q. Jiang, Effects of the type and structure of modified clays on adsorption performance, *Int. J. Environ. Stud.* 62 (2005) 403–414.
- [74] A. dos Santos, M.F. Viante, D.J. Pochapski, A.J. Downs, C.A.P. Almeida, Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant, *J. Hazard. Mater.* 355 (2018) 136–144.
- [75] Y. Park, Z. Sun, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 415 (2014) 127–132.
- [76] L. Zhang, B. Zhang, T. Wu, D. Sun, Y. Li, Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 484 (2015) 118–129.
- [77] J.Y. Yu, M.Y. Shin, J.H. Noh, J.J. Seo, Adsorption of phenol and chlorophenols on hexadecyltrimethylammonium- and tetramethylammonium-montmorillonite from aqueous solutions, *Geosci. J.* 8 (2004) 191–198.
- [78] Q. Yang, M. Gao, W. Zang, Comparative study of 2,4,6-trichlorophenol adsorption by montmorillonites functionalized with surfactants differing in the number of head group and alkyl chain, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 520 (2017) 805–816.
- [79] H. Nourmoradi, M. Avazpour, N. Ghasemian, M. Heidari, K. Moradnejadi, F. Khodarahmi, M. Javaheri, F.M. Moghadam, Surfactant modified montmorillonite as a low cost adsorbent for 4-chlorophenol: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 59 (2016) 244–251.
- [80] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination.* 239 (2009) 229–246.
- [81] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment., *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641.
- [82] M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water., *TrAC - Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 685–696.
- [83] B. Tiwari, B. Sellamuthu, Y. Ouarda, P. Drogui, R.D. Tyagi, G. Buelna, Review on

- fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach., *Bioresour. Technol.* 224 (2017) 1–12.
- [84] L.F. Stadlmair, T. Letzel, J.E. Drewes, J. Grassmann, Enzymes in removal of pharmaceuticals from wastewater: a critical review of challenges, applications and screening methods for their selection., *Chemosphere.* 205 (2018) 649–661.
- [85] R. Changotra, H. Rajput, J.P. Guin, L. Varshney, D. Amit, Hybrid coagulation, gamma irradiation and biological treatment of real pharmaceutical wastewater, *Chem. Eng. J.* 370 (2019) 595–605.
- [86] Y. Liu, X. Liu, G. Zhang, T. Ma, T. Du, Y. Yang, S. Lu, W. Wang, Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon., *Colloids Surf., A.* 564 (2019) 131–141.
- [87] X. Lu, Y. Shao, N. Gao, J. Chen, Y. Zhang, Q. Wang, Y. Lu, Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin., *Chemosphere.* 161 (2016) 400–411.
- [88] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemoller, Advanced oxidation process mediated removal of pharmaceuticals from water: a review, *J. Environ. Manag.* 219 (2018) 189–207.
- [89] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change, *Environ. Heal. Perspect. Bullet.* 111 (1999) 757–774.
- [90] C.D. Metcalfe, X.S. Miao, B.G. Koenig, J. Struger, Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada., *Environ. Toxicol. Chem.* 78 (2003) 90–98.
- [91] K.V. Thomas, K. Langford, Occurrence of pharmaceuticals in the aqueous environment, Chapitre 3.1, in *Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle*, M. Petrović, D. Barceló eds. 50 (2007) 337–359.
- [92] K. Kümmerer, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review., *Chemosphere.* 45 (2001) 957–969.
- [93] M.A. Asghar, Q. Zhu, S. Sun, Y. Peng, Q. Shuai, Suspect screening and target quantification of human pharmaceutical residues in the surface water of Wuhan, China, using UHPLC-Q-Orbitrap HRMS., *Sci. Total Environ.* 635 (2018) 828–837.
- [94] M. Kamrani, A. Akbari, A. Yunessnia lehi, Chitosan-modified acrylic nanofiltration membrane for efficient removal of pharmaceutical compounds., *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 583–587.
- [95] O.K. Dalrymple, D.H. Yeh, M.A. Trotz, Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 211 (2007) 235–253.
- [96] J. Wang, Z. Bai, Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chem. Eng. J.* 235 (2017) 606–612.

- [97] S. Alvarez-Torrellas, J.A. Peres, V. Gil- Alvarez, G. Ovejero, J. García, Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials., *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 319–329.
- [98] M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review., *Adv. Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48–67.
- [99] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *J. Environ. Manag.* 113 (2012) 170–183.
- [100] B. Bhadra, P. Seo, S. Jung, Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon., *Chem Eng J.* 301 (2016) 27–34.
- [101] M. Antunes, V.I. Esteves, R. Guégan, J.S. Crespo, N. Andreia, M. Giovanela, M. Antunes, V.I. Esteves, R. Guégan, J.S. Crespo, A.N. Fernandes, Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse To cite this version : HAL Id : insu-00684443, *Chem. Eng. J.* 192 (2012) 114–121.
- [102] D.T. Thanhmingliana, Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 364–373.
- [103] T. Xiong, X. Yuan, H. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg / Al layered double hydroxide-poly ( m-phenylenediamine ) composite, *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 83–91.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.069>.
- [104] X. Zheng, J. Wang, X. Xue, W. Liu, Y. Kong, R. Cheng, Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ MOF-100 ( Fe ) magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 100 (2018) 31705–31717.
- [105] N.. Suriyanon, P.. Punyapalukul, C. Ngamcharussrivichai, Mechanistic Study of Diclofenac and Carbamazepine Adsorption on Functionalized Silica-Based Porous Materials, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 208–218.
- [106] M. de Luna, W. Murniati, Budianta, K. Rivera, R. Arazo, Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks., *J Env. Chem Eng.* 5 (2017) 1465–1474.
- [107] K. Danina, D. Aleksandra, M. Maja, M. Anđelija, K. Milan, B. Danica, D. Vera, J.M. Danina Krajisnik, Aleksandra Dakovic, Maja Milojevic, Anđelija Malenovic, Milan Kragovic, Danica Bajuk Bogdanovic, Vera Dondur, Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride, *Colloids Surf B Biointerfaces.* 83 (2011) 165–172.
- [108] N. Boukhalfa, M. Boutahala, Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution, *Adsorpt. Sci. Technol.* 35 (2017) 20–36.
- [109] V.O.. Leone, M.C.. Pereira, S.F. d. . Aquino, L.C.D.. Oliveira, S.. A.Corrêa, T. d. C.. Ramalho, L.V.A.. Gurgel, A.C. d. Silva, Adsorption of Diclofenac on a Magnetic Adsorbent Based on Maghemite: Experimental and Theoretical Studies., *New J. Chem.* 42 (2018) 437–449.

- [110] P.A. Gamboa, J.J. Ramírez-García, M. Solache-Ríos, C. Díaz-Nava, J.L. Gallegos-Pérez, Comparison of different modified aluminosilicate networks for the removal of diclofenac, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 26401–26413.
- [111] D. Krajisnik, A. Dakovic, M. Milojevic, A. Malenovic, M. Kragovic, D.B. Bogdanovic, V. Dondur, J. Milic, Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride, *Colloids Surf. B.* 83 (2011) 165–172.
- [112] S. Jodeh, F. Abdelwahab, N. Jaradat, I. Warad, W. Jodeh, Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC), *J Assoc Arab Univ Basic Appl Sci.* 20 (2016) 32–38.
- [113] R. Acosta, V. Fierro, A. Martinez de Yuso, D. Nabarlantz, A. Celzard, Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char., *Chemosphere.* 149 (2016) 168–176.
- [114] P. Liu, W.-J. Liu, H. Jiang, J.-J. Chen, W.-W. Li, H.-Q. Yu, Modification of Bio-Char Derived from Fast Pyrolysis of Biomass and Its Application in Removal of Tetracycline from Aqueous Solution., *Bioresour. Technol.* 121 (2012) 235–240.
- [115] F. Guzel, H. Saygılı, Adsorptive efficacy analysis of novel carbonaceous sorbent derived from grape industrial processing wastes towards tetracycline in aqueous solution., *J Taiwan Inst Chem Eng.* 60 (2016) 236–240.
- [116] Z. Zhang, H. Lan, H. Liu, J. Qu, Removal of Tetracycline Antibiotics from Aqueous Solution by Amino-Fe (III) Functionalized SBA-15., *Colloids Surf., A.* 471 (2015) 133–138.
- [117] A. Martins, Removal of tetracycline by NaOH activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies., *Chem Eng J.* 260 (2015) 291–299.
- [118] J. Kang, H. Liu, Y. Zheng, J. Qu, J.P. Chen, Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 117–125.
- [119] Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S.M. Shah, Su, X., Adsorption and Removal of Tetracycline Antibiotics from Aqueous Solution by Graphene Oxide., *J. Colloid Interface Sci.* 368 (2012) 540–546.
- [120] D. Zhang, J. Yin, J. Zhao, H. Zhu, C. Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum cokederived highly porous activated carbon., *J Env. Chem.* 3 (2015) 1504–1512.
- [121] M. Liu, L. Hou, S. Yu, B. Xi, Y. Zhao, X. Xia, MCM-41 Impregnated with a Zeolite Precursor: Synthesis, Characterization and Tetracycline Antibiotics Removal from Aqueous Solution., *Chem. Eng. J.* 223 (2013) 678–687.
- [122] R.A. Figueroa, A. Leonard, A.A. Mackay, Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 476–483.
- [123] B.B. Sithole, R.D. Guy, Models for tetracycline in aquatic environments, *Water Air Soil Pollut.* 32 (1987) 303–314.

- [124] P.-H. Chang, J.-S. Jean, W.-T. Jiang, Z. Li, Mechanism of tetracycline sorption on rectorite, *Colloids Surf. A.* 339 (2009) 94–99.
- [125] P.-H. Chang, Z. Li, W.-T. Jiang, J.-S. Jean, Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals, *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 27–36.
- [126] N.F. Z. Li, L. Schulz, C. Ackley, Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges, *J. Colloid Interface Sci.* 351 (2010) 254–260.
- [127] R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, C. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, Kinetic Study of Tetracycline Adsorption on Sludge-Derived Adsorbents in Aqueous Phase, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 88–96.
- [128] D.H.K. Reddy, K. Seshaiyah, A.V.R. Reddy, M.M. Rao, M.C. Wang, Biosorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard Mater.* 289 (2012) 23–29.
- [129] C. Pelekani, V.L. Snoeyink, Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size, *Water Res.* 33 (1999) 1209–1219.
- [130] T. Thiebault, M. Boussafir, L. Forestier, L.M. L., M. C., G. L., Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral, *RSC Adv.* 6 (2016) 65257–65265.
- [131] B. Xing, J.J. Pignatello, B. Gigliotti, Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2432–2440.
- [132] J.L. Sotelo, A. Rodríguez, M. Mestanza, S. Díez, S. Álvarez, J. García, Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials, *J. Environ. Sci. Heal. B.* 47 (2012) 640–652.
- [133] J.L. Sotelo, A.R. Rodríguez, M.M. Mateos, S.D. Hernández, S.A. Torrellas, J.G. Rodríguez, Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials, *J. Environ. Sci. Heal. Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 47 (2012) 640–652.
- [134] M.T. Sekulic, N. Boskovic, M. Milanovic, N.G. Letic, E. Gligoric, S. Pap, An insight into the adsorption of three emerging pharmaceutical contaminants on multifunctional carbonous adsorbent: mechanisms, modelling and metal coadsorption, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 372–382.
- [135] C.P. Silva, G. Jaria, M. Otero, V.I. Esteves, V. Calisto, Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: has a step forward already been taken, *Bioresour. Technol.* 250 (2018) 888–901.
- [136] V. Calisto, G. Jaria, C.P. Silva, C.I.A. Ferreira, M. Otero, V.I. Esteves, Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons., *J. Environ. Manag.* 192 (2017) 15–24.
- [137] Y. Liu, X. Liu, G. Zhang, T. Ma, T. Du, Y. Yang, S. Lu, W. Wang, Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon., *Colloids Surf. A.* 564 (2019) 131–141.

- [138] C. Jung, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, J. Oh, M.C. Braswell, A. Son, Y. Yoon, Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study., *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 1–9.
- [139] J. Luo, X. Li, C. Ge, K. Müller, H. Yu, P. Huang, J. Li, D.C.W. Tsang, N.S. Bolan, J. Rinklebe, H. Wang, Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and Systems., oxytetracycline by KOH modified biochar under single and ternary, *Bioresour. Technol.* 263 (2018) 385–392.
- [140] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, K. Johir, M.A.H., Sornalingam, Biochar, Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized Water., for removing sulfonamide antibiotics from water, *Chem. Eng. J.* 311 (2017) 348–358.
- [141] D. Oliveira, T., Fernandez, M. Sohmiya, Y. Sugahara, R. Guegan, Competitive association of antibiotics with a clay Environment., mineral and organoclay derivatives as a control of their lifetimes in in the environment., *ACS Omega.* 3 (2018) 15332–15342.
- [142] J.I. Martínez-Costa, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, C.- Aragon-Pi~na, A., D.H. Alvarado, Antagonistic, synergistic and non-interactive competitive A, sorption of sulfamethoxazole-trimethoprim and sulfamethoxazole cadmium (ii) onnanosorbent., *Sci. Total Environ.* 640–641 (2018) 1241–1250.
- [143] R. Ghemit, A. Makhloufi, N. Djebri, A. Flilissa, L. Zerroual, M. Boutahala, Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution Dev., organobentonites: study in single and binary systems., *Groundw. Sustain.* 8 (2019) 520–529.
- [144] X. Lu, Y. Shao, N. Gao, J. Chen, Y. Zhang, Q. Wang, Y. Lu, Adsorption and Chemosphere, removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin., *Chemosphere.* 161 (2016) 400–411.
- [145] L. Xu, J. Dai, J. Pan, X. Li, P. Huo, Y. Yan, X. Zou, R. Zhang, Performance of Binary, rattle-type magnetic mesoporous silica spheres in the adsorption of single and Antibiotics., *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 221–230.
- [146] X. Iu, S. Lu, Y. Liu, W. Meng, B. Zheng, Adsorption of sulfamethoxazole (SMZ) RSC, and ciprofloxacin (CIP) by humic acid (HA): characteristics and mechanism., *RSC Adv.* 7 (2017) 50449–50458.

**CHAPITRE II****CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UNE HALLOYSITE  
INTERCALEE PAR HDTMA****II.1. INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation physicochimique de l'halloysite de Djebel Debbagh intercalée par un tensioactif cationique, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium, appelé simplement hexadécyltriméthylammonium (HDTMA). Dans une première étape, le matériau a été pré-intercalé par le diméthylsulfoxyde ou acétate de sodium, ensuite intercalé par HDTMA. Les solides préparés ont été analysés par différentes techniques.

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). La morphologie des cristallites a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses gravimétrique–différentielle (ATG-ATD) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont permis de suivre le comportement thermique et spectroscopique des matériaux modifiés. L'analyse texturale par adsorption d'azote, à 77 K, parachève l'étude physicochimique.

**II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE NON TRAITEE**

Le DD3 (Djebel Debbagh gisement n°3) est une argile de type halloysite, utilisée principalement dans le domaine de la céramique : céramique fine, matériaux de construction et briques réfractaires. Pour les besoins de cette étude, nous avons reporté les résultats de l'analyse chimique, capacité d'échange cationique et potentiel zêta.

**II.2.1. Composition chimique**

Sa composition chimique, déterminée par fluorescence X, est représentée dans le tableau II.1.

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

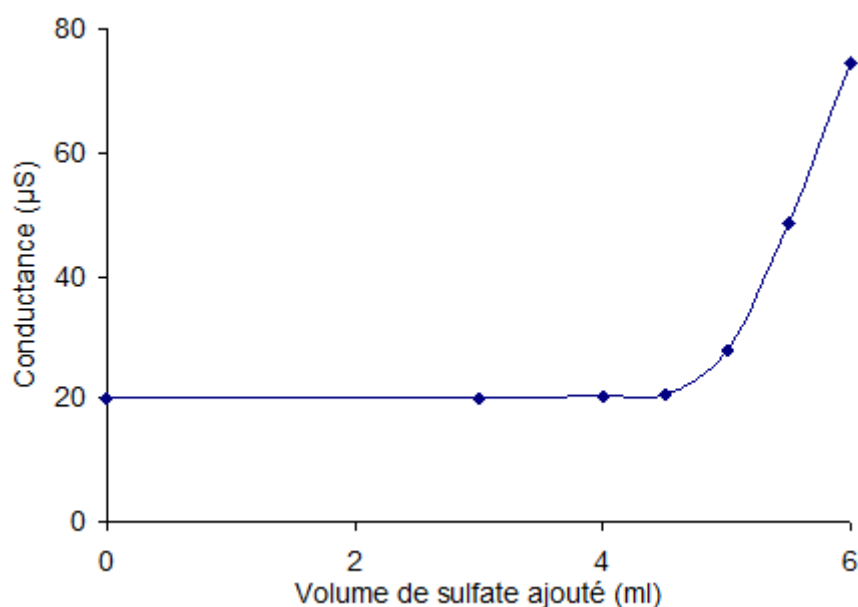
Constituants	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	P.F.*
Proportions (%)	46,34	37,96	0,05	0,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

\*P.F. : Perte au feu

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de ce matériau. Le rapport massique SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 1,22. La perte au feu est due à l'élimination, entre autres, de l'eau de constitution.

### II.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C.)

La capacité d'échange cationique a été déterminée par dosage conductimétrique. 2 g d'halloysite sont suspendus dans 50 mL de chlorure de baryum, 0,01 M. La suspension est mise sous agitation énergique pendant 24 heures, puis filtrée. On procède à 3 lavages successifs du substrat par 20 mL d'eau distillée, à chaque fois, suivis par un séchage 60°C, pendant une heure.

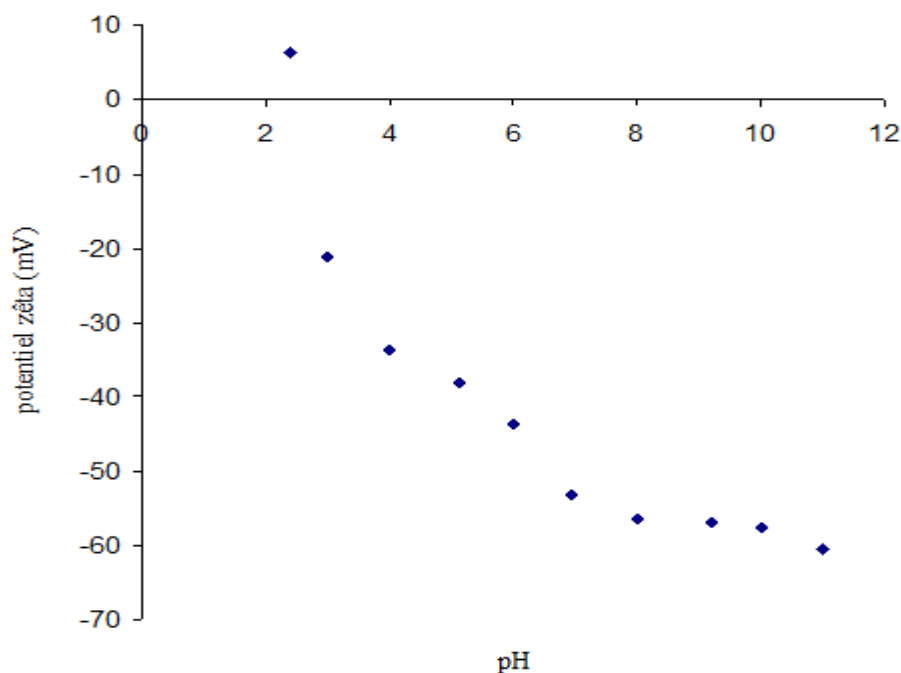
**Figure II.1.** Titrage conductimétrique de l'halloysite.

Par la suite, le solide est resuspendu dans 50 mL de chlorure de baryum 0,01 M et agité pendant 48 heures. 5 lavages successifs à l'eau distillée sont effectués, suivis par un séchage à 80 °C pendant 24 heures. 1 g d'argile échangé au baryum est suspendu dans 10 mL d'eau distillée et agité pendant 48 heures, puis complété jusqu'à 40 mL avec l'eau distillée. Un dosage conductimétrique avec une solution de sulfate de magnésium 0,02 M est effectué, afin de déterminer la C.E.C. La variation du volume de sulfate de magnésium versé en fonction de la conductivité est représentée sur la figure II.1. Le calcul donne un volume au point équivalent égal à 4,8 mL de sulfate 0,02 M, ce qui correspond à une capacité d'échange cationique de 19,2 méq / 100 g d'halloysite.

### II.2.3. Propriétés électrocinétiques

La plupart des solides dispersés dans des solutions présentent une charge de surface. Cette dernière doit être compensée par des ions de signe opposé. Le potentiel zêta mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il donne une description détaillée du mécanisme de la dispersion et constitue un élément essentiel dans le contrôle de la dispersion électrostatique, laquelle est à l'origine de la stabilité des suspensions.

L'instabilité peut se matérialiser par leur agglomération. La figure II.2 met en évidence l'évolution du potentiel zêta de l'halloysite, mise en contact avec des solutions aqueuses à différent pH.



**Figure II.2.** Evolution du potentiel Zêta de l'halloysite en fonction du pH.

D'après la figure II.2, le potentiel zêta de l'halloysite varie considérablement en fonction du pH de la solution. A pH= 2,4, le potentiel est égal à 6,24 mV, tandis qu'à 11, il est de -60,49 mV. Par ailleurs, la charge de la surface de ce minéral est légèrement positive à très faible valeur de pH. Le point de charge nulle, noté PCN, de notre matériau, est approximativement égal à 2,5. Il correspond au pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire où  $\varphi$  (charges positives) =  $\varphi$  (charges négatives), et où il n'y a plus de répulsion électrique entre les différentes particules.

### II.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

#### II.3.1. Produits chimiques utilisés

Pour les besoins de cette étude, nous avons utilisé un certain nombre de produits chimiques, afin de pré-intercaler et intercaler l'argile. Nous avons représenté dans le tableau II.2 leurs caractéristiques physicochimiques.

**Tableau II.2.** Caractéristiques physicochimiques des produits chimiques utilisés.

	HDTMA	DMSO	Ac
Identification (CAS)	57-09-0	67-68-5	127-09-3
Formule chimique	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>
Nom	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	Diméthylsulfoxyde	Acétate de sodium
Masse molaire (g/mol)	364,65	78,13	82,0
Famille	Tensioactif	Solvant	Sel
Structure	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{Br}^-$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{Na}^+$

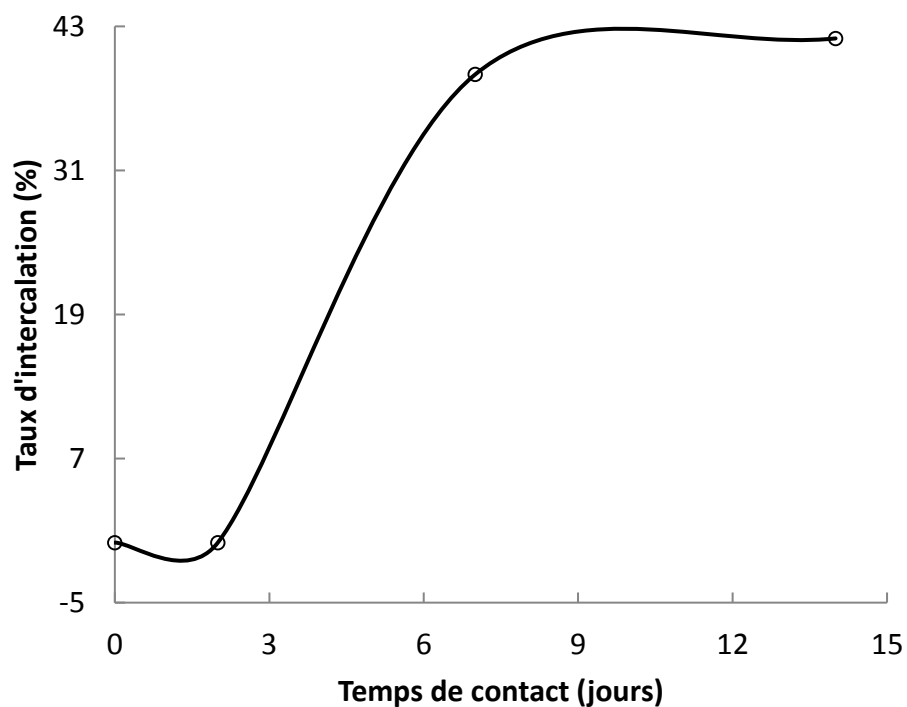
### II.3.2. Mode opératoire de pré-intercalation et intercalation

Les produits chimiques ont été obtenus par différents fournisseurs et utilisés sans traitement. L'halloysite et les organohalloysites ont été abrégées ainsi : H, HH6, HH6-Ac et HH6-d; avec H: halloysite; H: HDTMA; 6: 6 fois la CEC de l'halloysite ; Ac : acétate de sodium et d : DMSO.

#### II.3.2.1. Intercalation directe avec HDTMA : HH6

Une solution aqueuse de HDTMA égale à 6 fois la CEC a été mixée avec une quantité adéquate d'halloysite et agitée pendant 14 jours à température ambiante. À l'issue de l'agitation magnétique, la suspension a été centrifugée pendant 30 minutes. Le surnageant a été éliminé et l'organohalloysite récupérée, lavée cinq fois avec de l'eau distillée, séchée à 70 °C et conservée pour un usage ultérieur. Des lavages répétés et abondants à l'eau distillée donnent un matériau hybride sans halogénure [1]. La procédure détaillée figure dans la référence [2].

Le choix d'un temps de contact de 14 jours n'est pas fortuit. Il a été fixé suite à une optimisation préalable [2]. Trois temps ont été choisis : 2, 7 et 14 jours. Le résultat de l'intercalation est représenté sur la figure II.3.



**Figure II.3.** Taux d'intercalation de l'halloysite par une solution de HDTMA (6 fois CEC) en fonction du temps de contact [2].

La proportion d'halloysite intercalée avec HDTMA (Figure II.3) reste insignifiante jusqu'à 2 jours, puis augmente progressivement de 2 à 7 jours. Entre 7 et 14 jours, la courbe atteint un palier, avec des taux d'intercalation respectifs de 39 et 42 %, soit un gain de 3 % pour une semaine supplémentaire, d'où notre choix de 14 jours pour l'intercalation de HDTMA. Une explication détaillée à propos du comportement du système HDTMA-halloysite, à différent temps, a été reportée ultérieurement [2].

#### II.3.2.2. Mode opératoire de la pré-intercalation

##### Pré-intercalation de l'halloysite avec DMSO: H-d

Un mélange DMSO/halloysite de 10 mL g<sup>-1</sup> a été préparé, agité à température ambiante pendant 80 h, centrifugé et séché à 70 °C [3].

##### Pré-intercalation de l'halloysite avec acétate de sodium: H-Ac

Le produit de pré-intercalation acétate de sodium/halloysite a été préparé par dispersion de l'halloysite dans une solution saturée d'acétate de sodium et agitation à température ambiante. La suspension a été maintenue sous agitation magnétique pendant 14 jours. L'excès de solution a été éliminé et le solide séché pendant une nuit à 60 °C [4].

#### II.3.2.3. Intercalation par HDTMA des solides pré-intercalés

Les échantillons pré-intercalés avec DMSO ou avec acétate de sodium ont été mélangés avec HDTMA de concentration 6 fois CEC et agités pendant 14 jours, à température ambiante. Par la suite, la suspension a été centrifugée, le surnageant éliminé et l'organohalloysite récupérée, lavée cinq fois avec de l'eau distillée et séchée à 70 °C.

L'organigramme ci-dessous (Figure II.4) résume les étapes de pré-intercalation et intercalation.

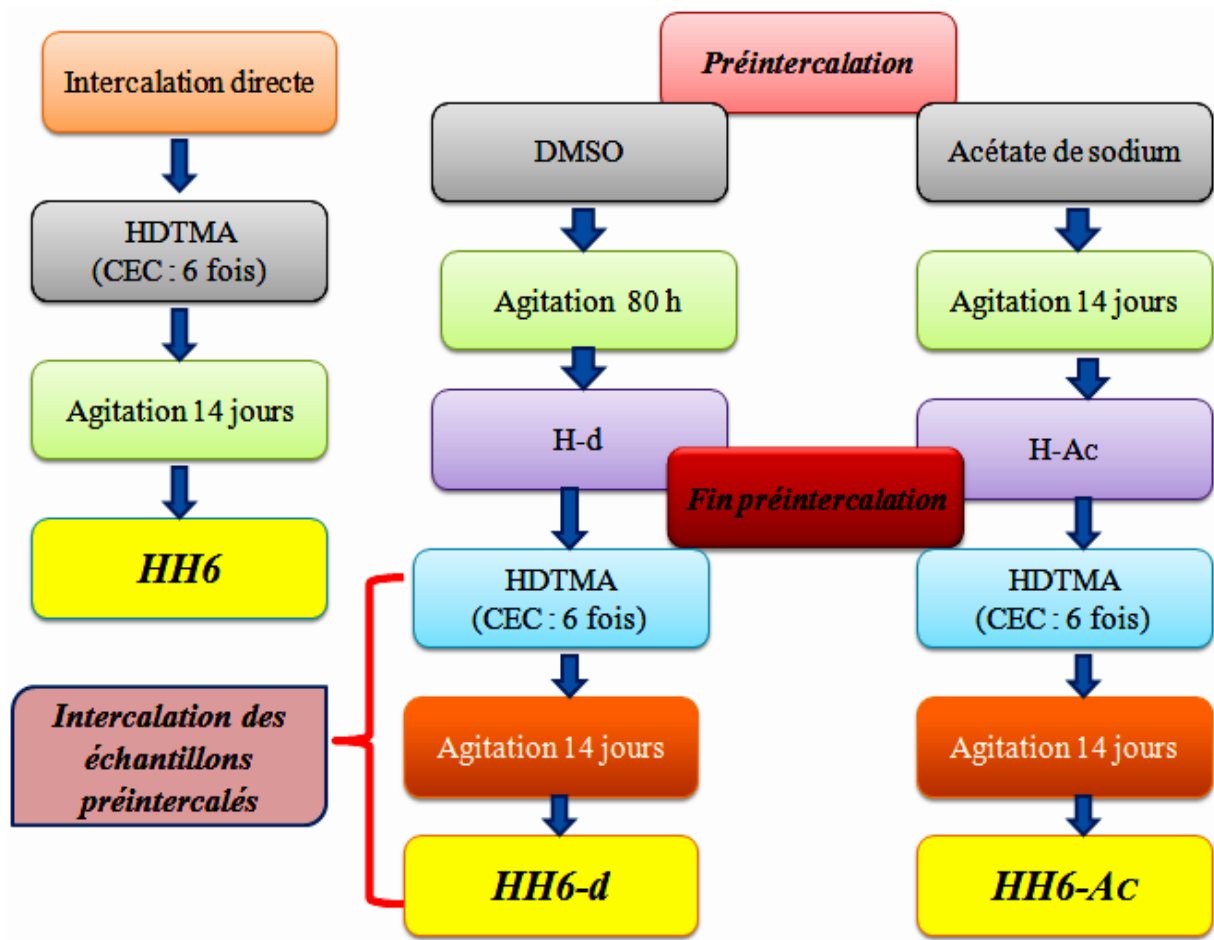
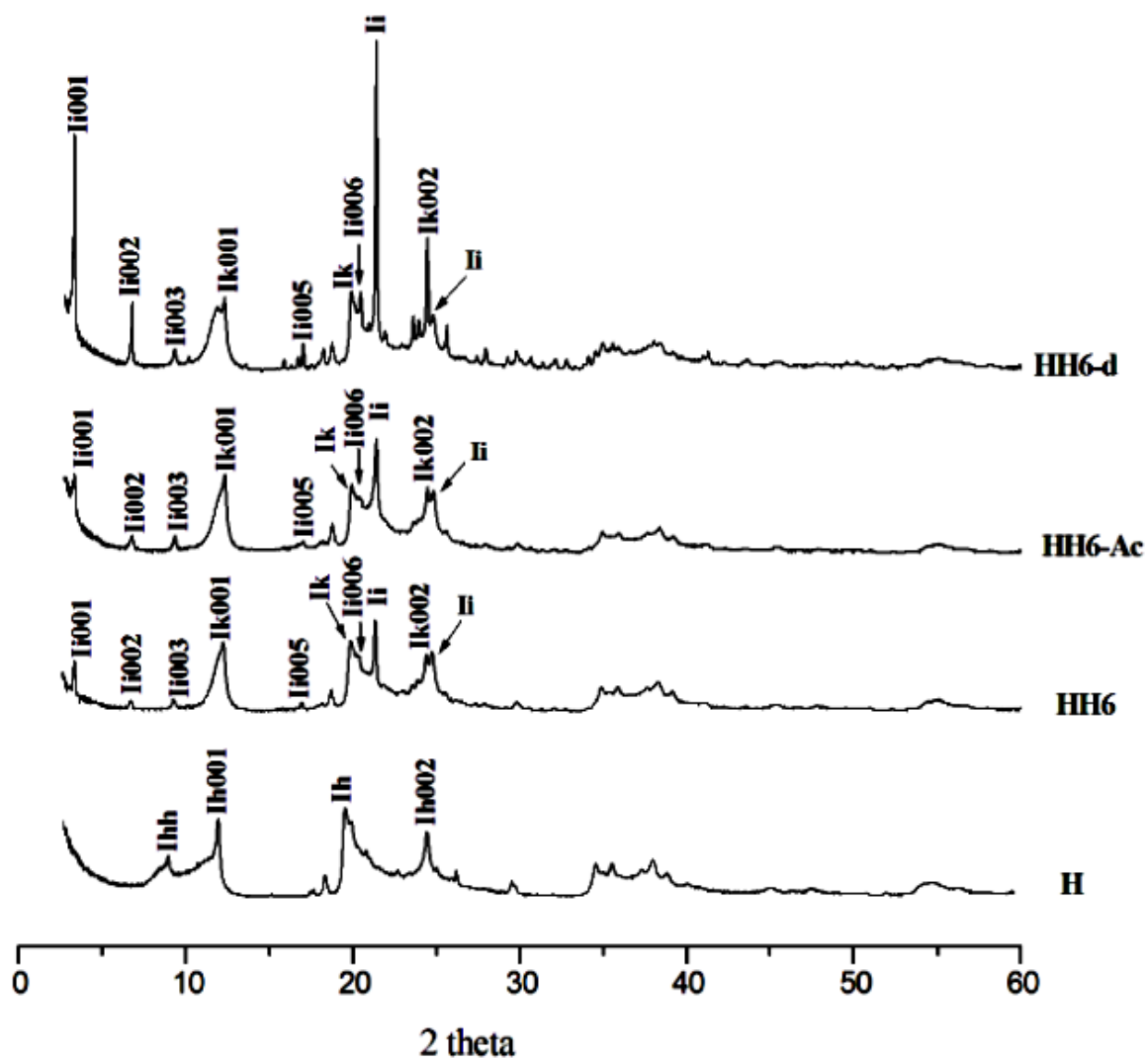


Figure II.4. Etapes de pré-intercalation et intercalation.

## II.4. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES MATERIAUX INTERCALES

### II.4.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été obtenus en utilisant un diffractomètre de type D8 Bruker Advance dont les caractéristiques étaient: radiation  $\text{CuK}\alpha 1$ , intensité 40 mA et voltage 40 kV. Les données ont été enregistrées dans l'intervalle  $2\theta$  de  $2-60^\circ$ . Les résultats sont montrés dans la figure II.5. Le diffractogramme de l'halloysite non modifiée montre une réflexion basale à  $7,3 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 12,1^\circ$ ) correspondant au plan (001) et nommée  $I_{h001}$ . Il met également en évidence une réflexion importante à  $2\theta$  d'environ  $20^\circ$  ( $I_h$ ), correspondant à une distance interréticulaire de  $4,4 \text{ \AA}$  et aux réflexions non basales (020/110). Ce pic très intense caractérise des halloysites nanotubulaires. Un autre pic, moins intense, a été trouvé à  $10 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 8,8^\circ$ ;  $I_{hh}$ ), indiquant une halloysite partiellement hydratée.



**Figure II.5.** Diffractogrammes de l'halloysite non modifiée, H, HH6, HH6-Ac et HH6-d avec: Ihh: réflexion de l'halloysite hydratée; Ih001: première réflexion basale de H; Ih002: réflexion basale de deuxième ordre de H; Ih: réflexion non basale de H; Ii001: première réflexion basale de la phase intercalée; Ii002: réflexions basales d'ordre supérieur de la phase intercalée; Ii: réflexions non basales de la phase intercalée; Ik001: première réflexion basale de la phase résiduelle; Ik002: deuxième réflexion basale de la phase résiduelle; Ik: réflexion non basale de la phase résiduelle.

Le déplacement de l'angle  $2\theta$  vers les faibles valeurs indique que l'agent intercalant, HDTMA, pénètre dans l'espace interfoliaire, formant ainsi un nouveau nanohybride [5]. Le diffractogramme de HH6 met en évidence un angle  $2\theta$  à  $3,41^\circ$ , correspondant à la première réflexion basale, Ii001, et un espacement basal de  $26,0 \text{ \AA}$ . L'intensité de Ii001 augmente au détriment de la réflexion basale résiduelle Ik001, laquelle correspond à la phase non intercalée dans le nouveau nanohybride. Les réflexions basales de la phase intercalée, d'ordre supérieur, correspondant à Ii002, Ii003, Ii005 et Ii006 ont aussi été mises en évidence; idem pour les

réflexions non basales (Ii). Pour HH6, l'intensité de la première réflexion basale, Ii001, est inférieure à celle de la phase résiduelle, Ik001, ce qui montre que l'utilisation de la méthode d'intercalation directe conduit à une fraction de HDTMA intercalée, dans l'espace interfoliaire, inférieure à 50%.

Les matériaux pré-intercalés par acétate de sodium et DMSO, respectivement HH6-Ac et HH6-d, mettent en évidence une intensité de Ii001 plus importante que celle de Ik001. Cette augmentation est relative pour HH6-Ac mais très importante pour HH6-d, de sorte que la fraction intercalée dans HH6-d devrait être plus importante. Dans cette ordre d'idées, la réflexion Ii002 de HH6-d est plus intense que celle de HH6-Ac.

Pour quantifier le taux d'intercalation (IR), nous avons utilisé la formule de Wiewióra [6] laquelle se présente comme suit :

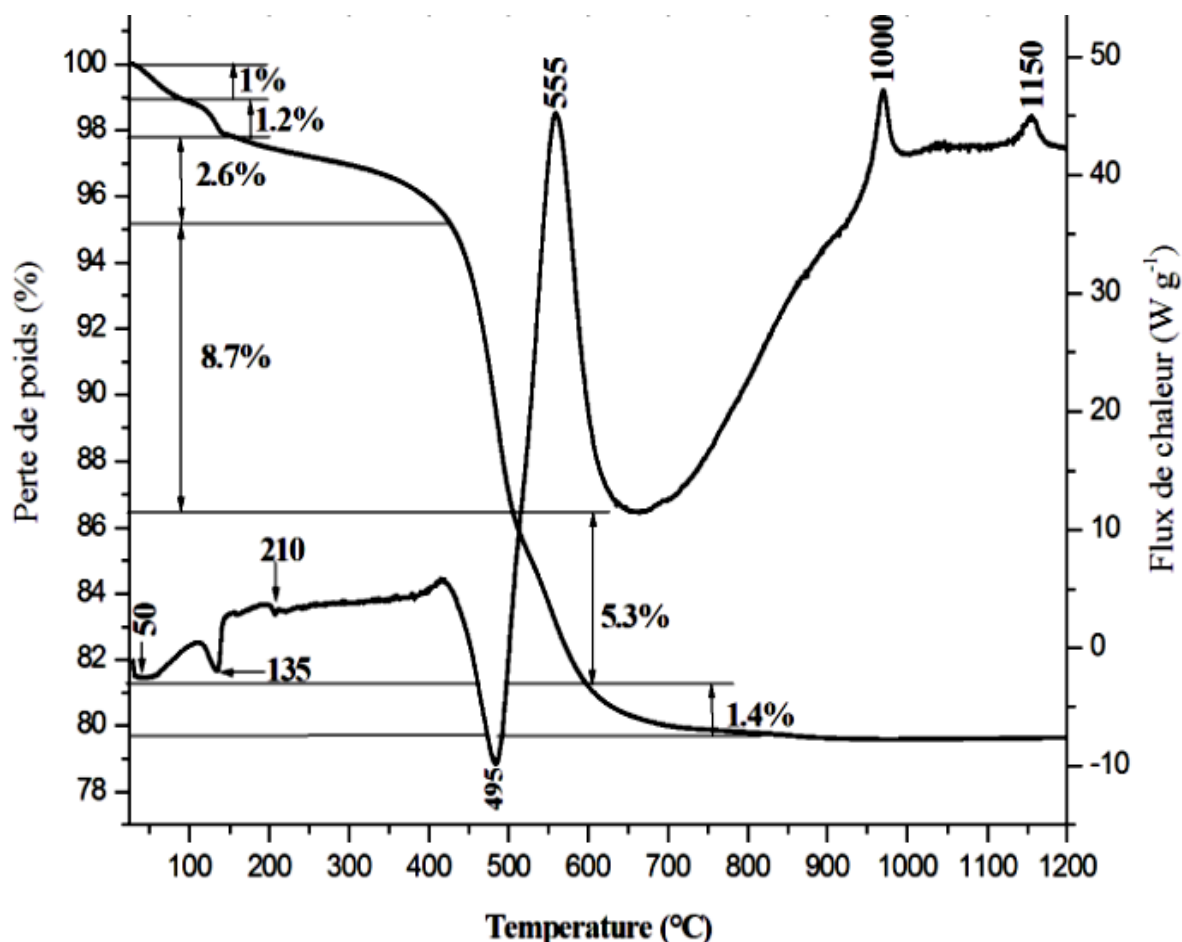
$$IR = I_{i001} / (I_{i001} + I_{k001}) \quad (II.1)$$

Où Ii001 et Ik001 représentent respectivement l'intensité de la première réflexion basale des phases intercalées et non intercalées.

Les fractions de HDTMA insérées dans l'espace interfoliaire de HH6, HH6-Ac et HH6-d sont respectivement 42, 52 et 75%, pour un espacement basal de 26,0 Å. Cela montre l'effet bénéfique de la pré-intercalation sur l'insertion de HDTMA.

#### II.4.2. Analyse thermique

L'analyse thermique a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Netzsch STA 449 Jupiter. Une quantité de HH6-d, l'échantillon dont la fraction intercalée est la plus importante, a été soumise à l'action de la chaleur avec une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup>, sous un flux d'air sec de 40 mL min<sup>-1</sup>. Les résultats sont illustrés sur la figure II.6. Dans l'intervalle de températures de 40–600 °C, la courbe de l'analyse thermique différentielle (ATD) montre quatre pics endothermiques, centrés respectivement autour de 50, 135, 210 et 495 °C, correspondant à des pertes de poids de 1, 1,2, 2,6 et 8,7%. Chaque perte a été estimée entre deux pics consécutifs.



**Figure II.6.** Courbes ATD et TG pour HH6-d (H, halloysite ; H/HDTMABr, 6/concentration de HDTMABr = 6 fois la CEC de H; d/DMSO).

Le premier pic, à 50 °C, correspond à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée sur la surface externe, avec une perte de 1 %. Le second pic, à 135 °C, pourrait être dû à la libération de DMSO non intercalé (1,2 %). Une étude précédente [3] a montré que le DMSO intercalé est libéré à 195 °C, car sa libération nécessite plus d'énergie thermique. Le pic à 210 °C est attribué à l'évaporation de HDTMA adsorbé à la surface (2,6%) [7]. Le pic à 495 °C est assigné à la déshydroxylation de HH6-d, c'est-à-dire à l'élimination des unités hydroxyle octaédriques. Mahrez et al. [3] ont trouvé un pic de déshydroxylation centré autour de 491 °C, lors de l'intercalation de DMSO dans une halloysite. Cependant, le pic à 495 °C ne peut être attribué exclusivement à une déshydroxylation, car le flux de chaleur généré est de -10 contre -0,06 W g<sup>-1</sup> pour celui obtenu par Mahrez et al. [3]. Le flux de -10 W g<sup>-1</sup> s'expliquerait aussi par la décomposition des molécules de tensioactif [8]. Une fois l'énergie d'activation atteinte, une réaction exothermique se produit, matérialisée par un pic exothermique aigu, à 555 °C. Elle conduit à la combustion des fragments organiques résultant de la décomposition de

HDTMA [9]. La libération ultérieure de résidus de fragments volatils est responsable de la diminution progressive de la ligne de base de la courbe TG, jusqu'à 850 °C. Nous avons pu distinguer les étapes de décomposition et d'oxydation, grâce à la faible vitesse de chauffe utilisée, à savoir 5 °C min<sup>-1</sup>. La déshydroxylation, la désintercalation de HDTMA et sa décomposition ultérieure, suivie par la combustion de la matière organique, entraînent une perte de poids de 15,4%. Les pics exothermiques à 1000 et 1150 °C sont respectivement dus à la formation de structure cristalline de type spinelle (3SiO<sub>2</sub>.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et mullite (2SiO<sub>2</sub>.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [10].

#### II.4.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les modifications de surface ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Quanta 450 FEG de la société FEI (Field Electron and Ion). La taille des particules a été examinée par le logiciel ImageJ. Un agrandissement de 50000 fois a été considéré. Les clichés MEB de l'halloysite non modifiée et des organohalloysites de type HH6, HH6-Ac et HH6-d sont représentés sur les figures II.7a,b.

Les particules du matériau de départ, H, se présentent sous forme de tubes, orientés aléatoirement, de longueur et diamètre variables. Ces tubes enroulés sont constitués de feuillets aluminosilicates courbés. Le diamètre des nanotubes est assez important, variant de 100 à 400 nm. Leur surface externe se compose de groupes siloxane (Si-O-Si), lesquels présentent un caractère hydrophobe [11].

Après intercalation, les images MEB de HH6, HH6-Ac et HH6-d mettent en évidence des nanotubes polydispersés, car seulement une partie de ces derniers est concernée par le phénomène d'intercalation, comme discuté à partir des résultats de DRX. Une prolifération de tubes étroits de diamètre proche de 100 nm est observée, conséquence du déroulement des nanotubes enroulés. Ce phénomène s'accroît au fur et à mesure que la fraction intercalée dans l'espace interfoliaire devient importante. A titre d'illustration, l'échantillon HH6-d dont la fraction intercalée est la plus importante, à savoir 75%, présente une multitude de nanotubes de diamètre compris entre 86 et 105 nm.

Cette étude confirme ainsi que l'insertion de molécules tensioactives à longue chaîne hydrocarbonée, dans l'espace interfoliaire, affecte non seulement l'espacement basal mais aussi la taille des nanotubes halloysitiques, à l'instar de ce qui a été discuté par Road [12] dans une publication de type "review".

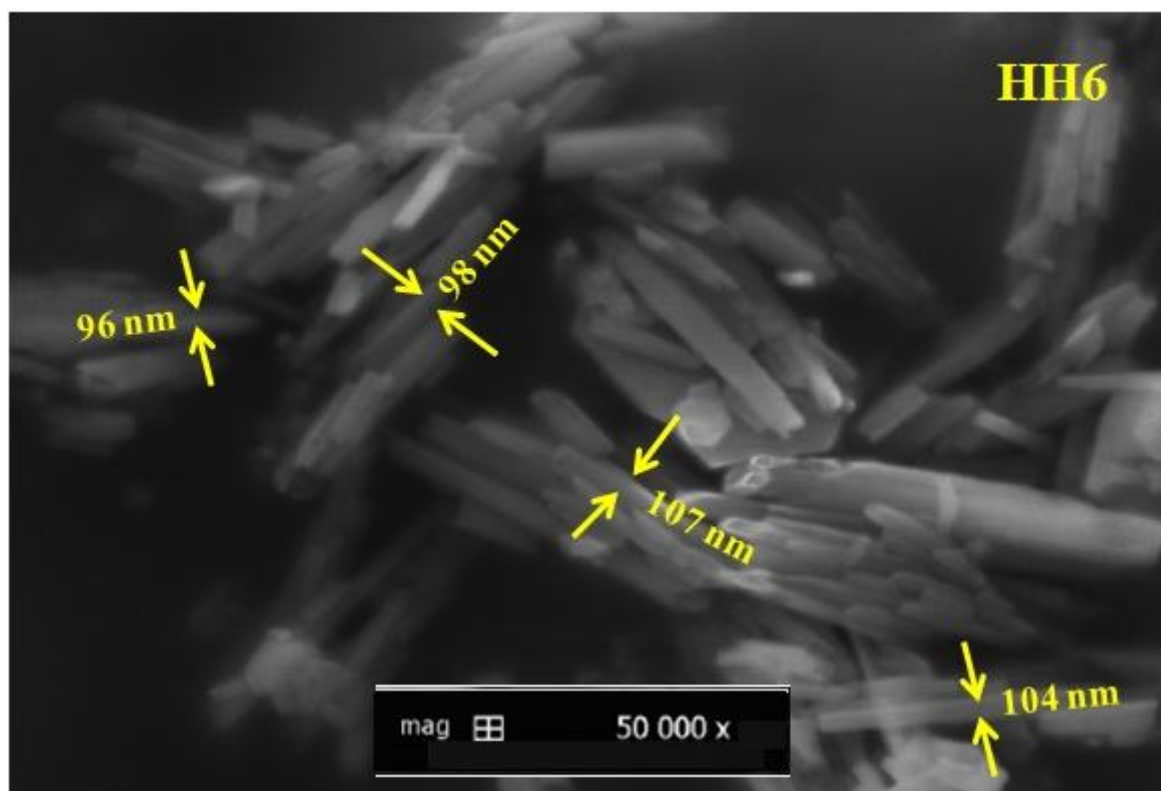
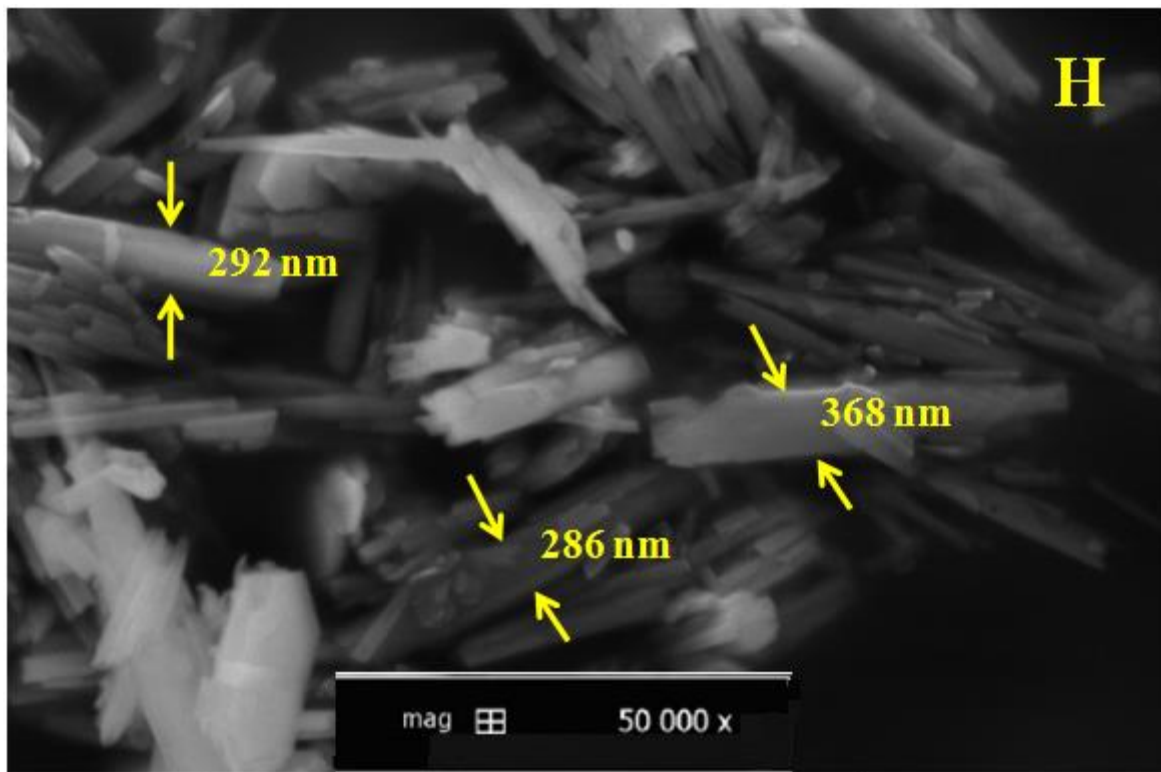


Figure II.7a. Images MEB d'un H (à partir de l'halloysite), HH6.

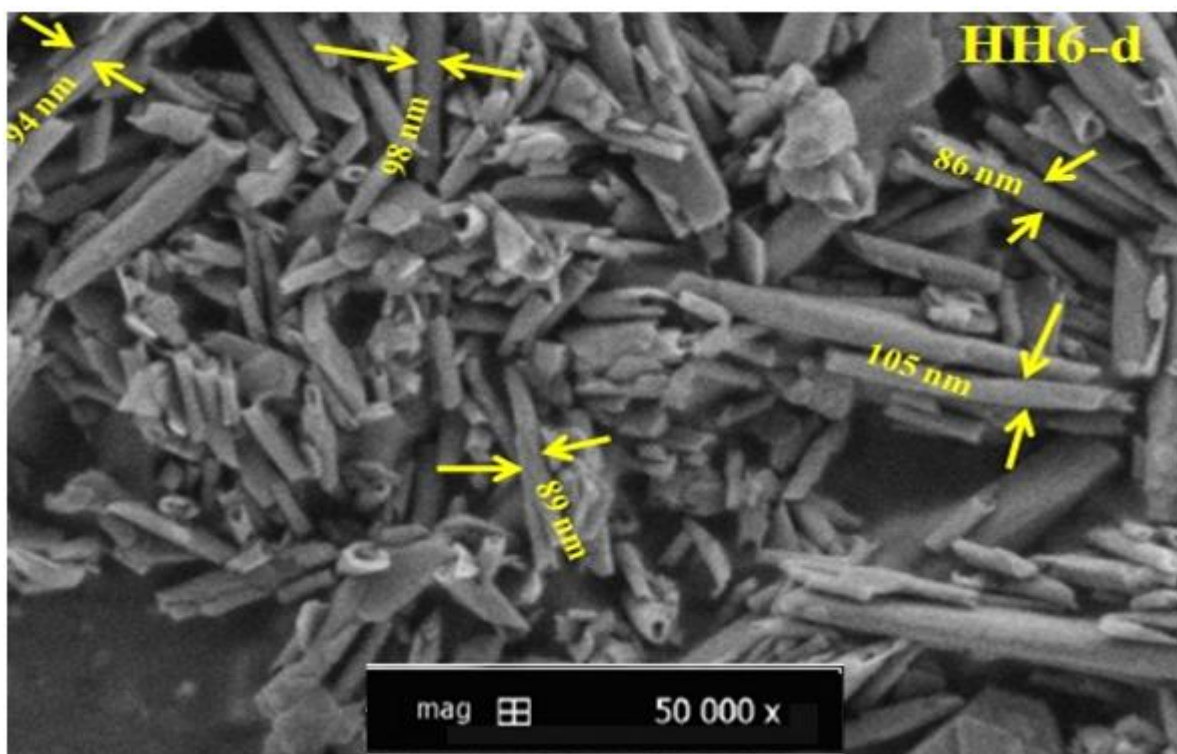
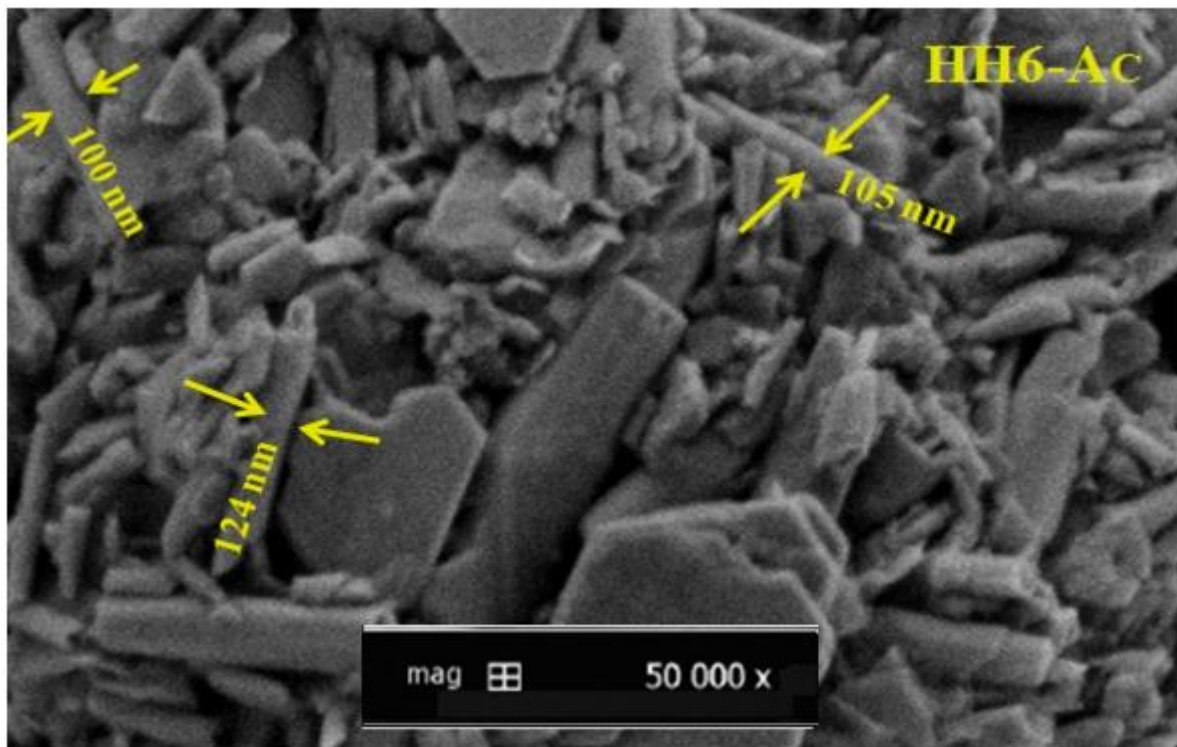


Figure II.7b. Images MEB d'un HH6-Ac, HH6-d.

#### II.4.4. Analyse FTIR

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans l'intervalle  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu Prestige 21 (résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ ) et en utilisant des pastilles KBr contenant 0,5% de l'analyte. Les spectres FTIR de l'ensemble des matériaux sont représentés sur la figure II.8.

Dans le domaine  $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ , le spectre du matériau de départ (H) met en évidence deux bandes à  $3694$  et  $3619\text{ cm}^{-1}$ , attribuées respectivement à la vibration de valence des hydroxyles de la surface interne et des hydroxyles internes [13]. La bande à  $3455\text{ cm}^{-1}$  est due au chevauchement des élongations antisymétrique et symétrique des groupes hydroxyles appartenant aux molécules d'eau [14]. Dans cet ordre d'idées, les bandes appartenant à l'intervalle  $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  sont causées par la vibration de déformation de l'eau adsorbée. Les bandes de la gamme  $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes  $\nu(\text{Si-O-Si})$  [15], tandis que celles à  $696$ ,  $535$  et  $468\text{ cm}^{-1}$  sont dues respectivement aux modes  $\nu(\text{Si-O})$ ,  $\delta(\text{Al-O-Si})$  et  $\delta(\text{Si-O-Si})$  [16].

Après intercalation, des changements significatifs se produisent dans le spectre vibrationnel. La diminution de l'intensité de la bande  $3694\text{ cm}^{-1}$  pour tous les échantillons de type organohalloysite indique que les cations HDTMA interagissent avec les hydroxyles de la surface interne, autrement dit, ils s'intercalent dans l'espace interfoliaire. L'analyse FTIR conforte ainsi les résultats de la DRX. Les bandes à  $2923$  et  $2851\text{ cm}^{-1}$  sont la conséquence des élongations antisymétrique et symétrique des groupements  $\text{CH}_2$  [17]. La mise en évidence de ces pics reflète, à nouveau, l'interaction du tensioactif avec le réseau halloysitique. Dans ce contexte, la bande à  $1462\text{ cm}^{-1}$  ( $1473\text{ cm}^{-1}$  pour HH6 et HH6-Ac) correspond à la déformation dans le plan de  $\text{CH}_2$ .

Les bandes relatives aux vibrations de valence et de déformation des groupes Si-O-Si, situées respectivement à  $1034$  et  $468\text{ cm}^{-1}$  [18] diminuent en intensité au fur et à mesure que la fraction intercalée augmente. Ceci indique une implication de ces groupes dans une interaction avec les espèces HDTMA. Vu leur caractère hydrophobe [11], ils établiraient une liaison hydrophobe de type chaîne hydrocarbonée (HDTMA)-siloxane. Comme la surface externe des nanotubes d'halloysite est composée de groupes siloxane (Si-O-Si), les cations HDTMA sont présents non seulement sur la paroi des nanotubes mais aussi dans l'espace interfoliaire.

La bande à  $3455\text{ cm}^{-1}$  devient large et intense pour le matériau pré-intercalé avec DMSO, HH6-d. Ce large profil spectral est attribué à la vibration d'élongation des hydroxyles dus à

l'eau adsorbée. On pourrait s'attendre à ce que l'eau soit intercalée avec les cations HDTMA. les molécules de H<sub>2</sub>O serviraient ainsi à hydrater ces cations lors de leur insertion dans l'espace interfoliaire [19].

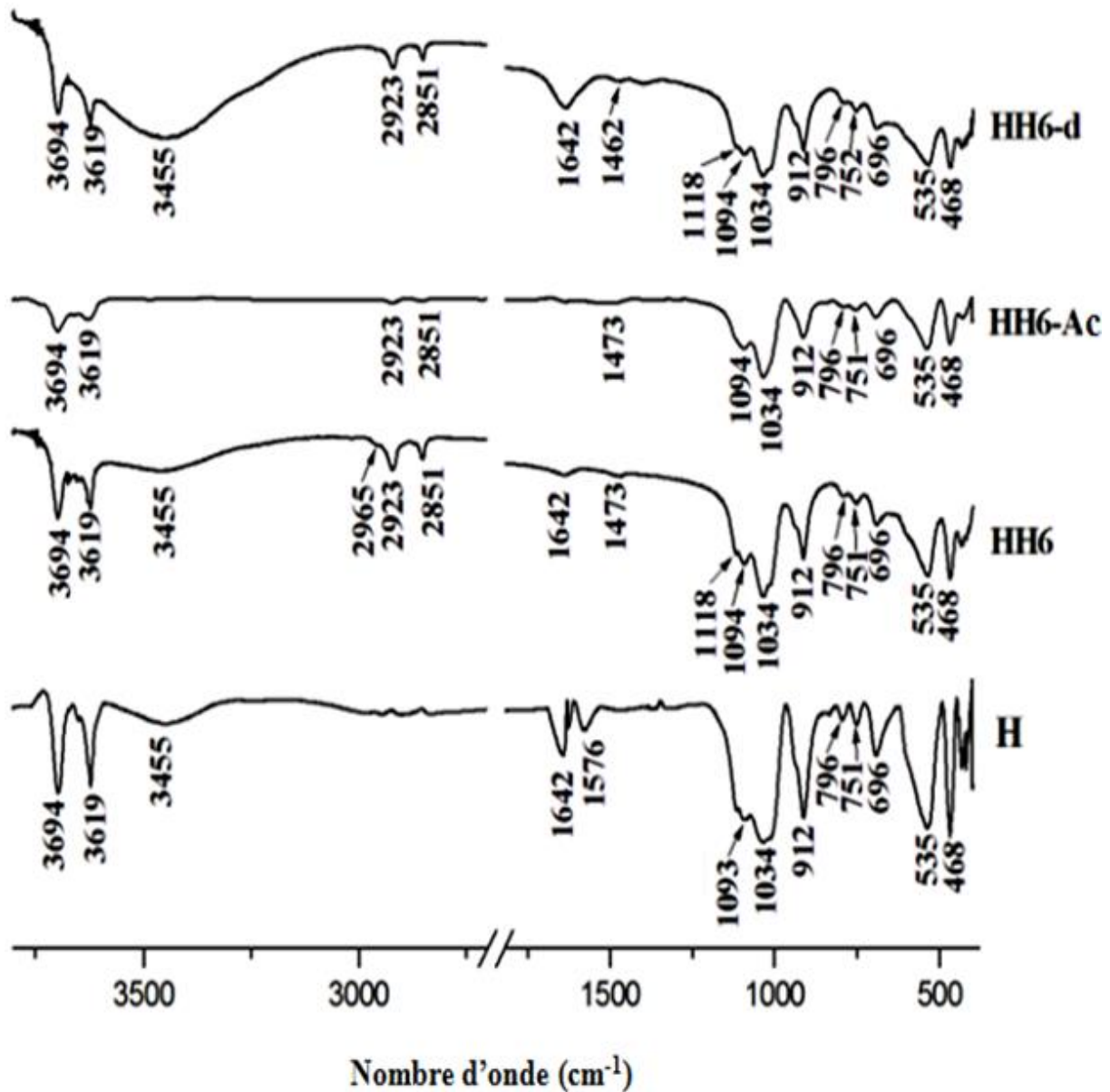


Figure II.8. Spectres FTIR de l'hallowite non modifiée (H), HH6, HH6-Ac et HH6-d.

### II.4.5. Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K par H et HH6-d ont été obtenues à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP 2020 (Figure II.9a,b). L'adsorption de N<sub>2</sub> par HH6-d (Figure II.9a) suit le type IIb [20], ce qui indique une adsorption multicouche et la présence de mésopores. La boucle d'hystérésis est de type H3. Cette dernière est obtenue pour des particules contenant des pores en forme de fente. Le calcul de la surface spécifique donne une surface BET de 28,3 m<sup>2</sup>/g.

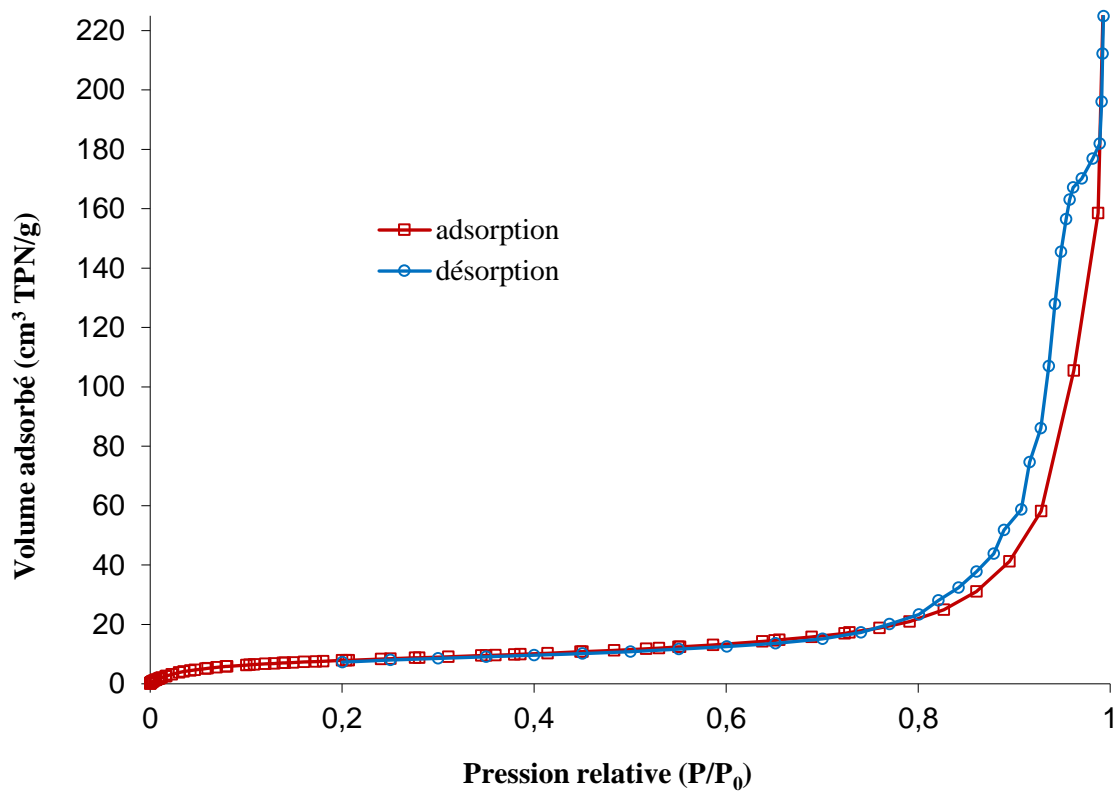
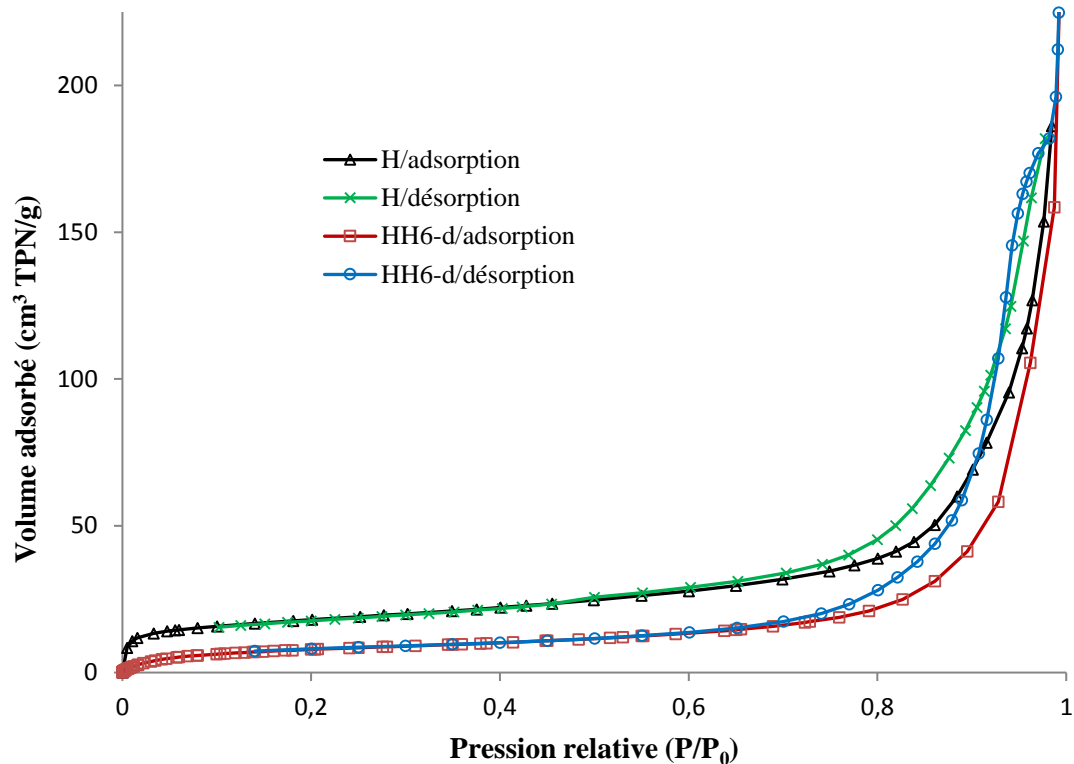


Figure II.9a. Adsorption-désorption de N<sub>2</sub> par HH6-d.

La figure II.9b établit une comparaison entre l'adsorption/désorption d'azote par HH6-d, c'est à dire l'échantillon dont la fraction intercalée est la plus importante, et le matériau non modifié, H.



**Figure II.9b.** Adsorption-désorption de N<sub>2</sub> par l'halloysite non modifiée, H, et HH6-d.

La figure II.9b montre que l'adsorption de N<sub>2</sub> par H est plus importante que celle par HH6-d, car l'isotherme de ce dernier se trouve en deçà. Le calcul de la surface BET du matériau non modifié donne ainsi une valeur de 63,0 m<sup>2</sup>/g qui représente plus du double de celle de HH6-d (28,3 m<sup>2</sup>/g). Ces résultats prouvent que la surface spécifique diminue lorsque l'halloysite est modifiée par HDTMA. Naranjo et al. [21] ont également obtenu une diminution de  $S_{BET}$  pour une bentonite intercalée par HDTMA. Ainsi, le processus d'intercalation n'augmente pas la surface spécifique, contrairement aux traitements thermique/acide [22]. L'introduction de volumineux cations ammonium quaternaire, à longue chaîne hydrocarbonée, dans le réseau halloysitique, restreint la taille des pores et entrave l'accès des molécules d'azote aux sites d'adsorption. Dans cet ordre d'idées, l'analyse texturale de H et HH6-d a abouti à des diamètres moyens de pores, respectivement, de 21,6 et 15,1 nm.

### II.5. Mécanisme d'intercalation des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire

Les molécules tensioactives peuvent adopter différentes configurations dans l'espace interfoliaire, selon la longueur de la chaîne hydrocarbonée, l'espacement basal obtenu et leur densité. C'est ainsi que des arrangements de type monocouche ou bicouche latérales et monocouche ou bicouche de type paraffine ont été reportés dans la littérature scientifique [23]. Sachant que la longueur de la chaîne HDTMA est 23,6 Å [24] et que l'espacement basal est 26,0 Å, il est raisonnable de considérer une configuration monocouche de type paraffine.

Pour calculer l'angle d'inclinaison de HDTMA dans l'espace interfoliaire, nous avons utilisé l'expression suivante :

$$\alpha = \sin^{-1} \left( \frac{d - d_0}{L} \right) \quad (\text{II.2})$$

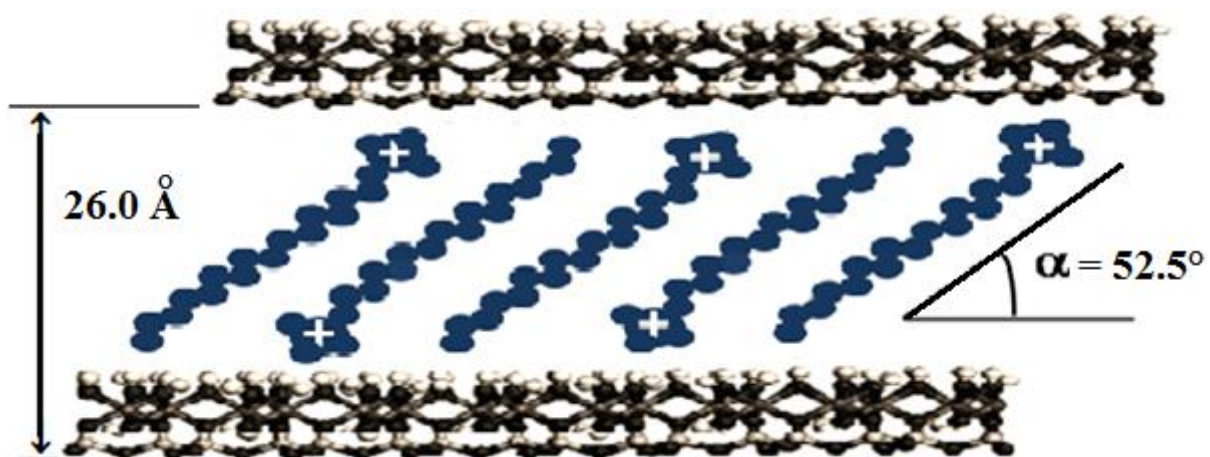
$\alpha$  : angle d'inclinaison entre la chaîne HDTMA et la surface basale de l'halloysite intercalée;

L : longueur de HDTMA, soit 23,6 Å;

d : distance interréticulaire basale, d'ordre 1, de la phase intercalée,

$d_0$  : distance interréticulaire basale, d'ordre 1, de l'halloysite non intercalée.

Une valeur de  $\alpha$  de 52,5° a été trouvée, indiquant une orientation oblique de HDTMA par rapport à la surface (Figure II.10). Cet angle est en étroite concordance avec la valeur de 53,6° trouvée pour HDTMA–Séricite [25].



**Figure II.10.** Représentation schématique de la disposition des cations HDTMA intercalés dans l'espace interfoliaire de HH6, HH6-Ac et HH6-d.

## II.6. Conclusion

Des nanohybrides halloysitiques ont été préparés en utilisant deux protocoles différents. Dans la première procédure, classique, l'halloysite (H) a été intercalée directement avec des cations HDTMA, dans la seconde, une nouvelle approche a été considérée : une pré-intercalation avec acétate de sodium ou DMSO, suivie par une intercalation avec des cations HDTMA. Ces deux méthodes ont permis d'obtenir trois nanohybrides halloysitiques, nommées respectivement HH6, HH6-Ac et HH6-d. L'intercalation des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire a été mise en évidence par diffraction des rayons X qui a abouti à une expansion de la distance basale de 7,3, pour l'halloysite non intercalée (H), à 26,0 Å, pour les trois organohalloysites, avec des taux d'intercalation de 42 (HH6), 52 (HH6-Ac) et 75% (HH6-d). La spectroscopie IR a confirmé la présence des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire mais également sur la surface externe des nanotubes halloysitiques, composée de groupes siloxane (Si-O-Si). L'analyse thermique a corroboré la présence de HDTMA, à la fois, sur la surface externe et dans l'espace interfoliaire, avec mise en évidence de deux intervalles distincts en relation avec l'élimination du tensioactif : 150-400 °C et 400-600 °C. L'analyse MEB a révélé une prolifération de tubes étroits de diamètre proche de 100 nm, conséquence du déroulement des nanotubes enroulés. L'introduction de volumineux cations HDTMA dans le réseau halloysitique restreint la taille des pores et entrave l'accès des molécules d'azote aux sites d'adsorption. L'analyse texturale de H et HH6-d a ainsi abouti à des surfaces spécifiques et diamètres moyens de pores, respectivement, de 63,0 et 28,3 m<sup>2</sup>/g et 21,6 et 15,1 nm.

## RÉFÉRENCES

- [1] Thanhmingliana, D. Tiwari, Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 364–373.
- [2] K. Mehdi, S. Bendenia, G. Laure, L. Nana, I. Batonneau, G. Fabrice, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chem. Pap.* 73 (2019) 131–139.
- [3] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl

- sulfoxide, *Compos. Interfaces*. 22 (2015) 403–417.
- [4] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions, *Appl. Clay Sci. J.* 44 (2009) 230–236.
- [5] Z. Wang, W. Zheng, Z. Zhang, L. Chen, Z. Zhang, Y. Li, N. Ma, P. Du, Formation of a kaolinite-serine intercalation compound via exchange of the pre-intercalated transition molecules in kaolinite with serine, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 378–385.
- [6] B. Wiewióra, Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics, *Jerusalem*. 285 (1969) 727–733.
- [7] H. He, Q. Zhou, W.N. Martens, T.J. Klopogge, P. Yuan, Y. Xi, J. Zhu, R.L. Frost, Microstructure of HDTMA<sup>+</sup>-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics, *Clays Clay Miner.* 54 (2006) 689–696.
- [8] D. Sternik, A. Gładysz-Płaska, E. Grabias, M. Majdan, W. Knauer, A thermal, sorptive and spectral study of HDTMA-bentonite loaded with uranyl phosphate, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 1277–1289.
- [9] P.M. Naranjo, J. Molina, E.L. Sham, E.M.F. Torres, Synthesis and characterization of HDTMA organoclays: insights into their structural properties, *Quim. Nov.* 38 (2015) 166–171.
- [10] P.A. Alaba, M. Sani, W. Mohd, A. Wan, Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis, *RSC Adv.* 5 (2015) 101127–101147.
- [11] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: hydrophobicity, performance, and interaction, *J. Hazard. Mater.* 415 (2021) 125656.
- [12] A.I. Road, Properties and modification methods of halloysite nanotubes : a state-of-the-art review, *J. Chil. Chem. Soc.* 3 (2018) 4109–4125.
- [13] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298, *K. J Colloid Interface Sci.* 226 (2000) 318–327.
- [14] J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies., *Vib Spectrosc.* 31 (2003) 1–10.
- [15] J. Madejová, M. Pentrák, H. Pálková, P. Komadel, IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites *Spectrosc.*, *Prop Inorg Organomet Compd.* 41 (2010) 22–71.
- [16] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, S.J. Hook, J. Antill, Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane., *J Phys Chem C.* 112 (2008) 15742–15751.

- [17] Sadtler Spectral Handbooks, Inc., Info, Bio-Rad Laboratories, 2005.
- [18] M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Wat Res.* 39 (2005) 922–932.
- [19] M. Shirzad-siboni, A. Khataee, A. Hassani, S. Karaca, Preparation , characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions : Kinetic and equilibrium studies, *Comptes Rendus - Chim.* 18 (2015) 204–204.
- [20] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders & porous solids, principles, methodology and applications, Acad. Press. London. (1999).
- [21] P. Naranjo, J. Molina, E. Sham, E. Torres Farfán, Synthesis and characterization of HDTMA-organoclays: insights into their structural properties., *Quim Nov.* 38 (2015) 166–171.
- [22] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies, *Inter. J. Env. Sci. Technol.* 16 (2019) 4253–4260.
- [23] G.E. Vaia RA, Teukolsky RK, Interlayer structure and Silicates, molecular environment of alkylammonium layered, *Chem Mater.* 6 (1994) 1017–1022.
- [24] F.Y. Wang L, Chen Z, Wang X, Yan S, Wang J, Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: a comparative study., *Appl Clay Sci.* 51 (2011) 151–157.
- [25] W.G. Liang Y, Ding H, Wang Y, Liang N, Intercalation of cetyl trimethylammonium ion into sericite in the solvent of dimethyl sulfoxide., *Appl Clay Sci.* 74 (2013) 119–114.

## CHAPITRE III

### ADSORPTION DE DICLOFENAC ET TETRACYCLINE EN MODE MONOSOLUTE

#### III.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser les halloysites brute et intercalées dans l'adsorption de diclofénac et tétracycline à partir de phases aqueuses. Différents paramètres sont considérés, tels que le pH, la concentration de la solution, la température, la désorption et la régénération. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption, une étude thermodynamique et une régénération à différents cycles.

#### III.2. ELIMINATION DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES

##### III.2.1. Conditions opératoires

Les expériences d'adsorption ont été réalisées avec un rapport solide/liquide constant. Un volume de 20 mL de solution de polluant de concentration initiale prédéterminée a été ajouté à 20 mg d'adsorbants (H, HH6, HH6-Ac et HH6-d). Le mélange est agité dans un bain thermostaté vibrant. Le mélange est centrifugé pendant 30 min pour séparer la suspension.

La quantité adsorbée a été calculée par la différence entre la concentration initiale et la concentration finale qui nous a permis de déterminer les isothermes d'adsorption. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par :

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

Où:  $C_i$  : Concentration initiale de polluant (mg/L)

$C_e$  : Concentration 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).

Les conditions expérimentales sont décrites dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Conditions opératoires considérées.

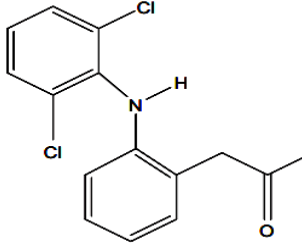
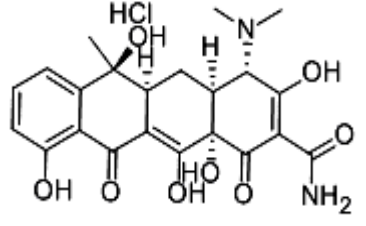
<b>1/ pH</b>						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution		Température (°C)	
120	100	1	<b>DFC</b>	<b>TC</b>	25	
			<b>6,5</b>	<b>2,4</b>		
			<b>8</b>	<b>4</b>		
			<b>10</b>	<b>6,1</b>		
			<b>12</b>	<b>8,5</b>		
			<b>10,7</b>	<b>11,8</b>		
<b>2/ Cinétique</b>						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution		Température (°C)	
			<b>DFC</b>	<b>TC</b>		
<b>1</b>	100	1	6,5	8,5	25	
<b>3</b>						
<b>5</b>						
<b>10</b>						
<b>15</b>						
<b>30</b>						
<b>60</b>						
<b>120</b>						
<b>240</b>						
					55	
<b>3/ Isothermes d'adsorption</b>						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution		Température (°C)	
120	<b>20</b>	1	<b>DFC</b>	<b>TC</b>	25	
	<b>40</b>					
	<b>60</b>					
	<b>80</b>		6,5	8,5		40
	<b>100</b>					
	<b>150</b>					
	<b>200</b>					
	<b>300</b>					
	<b>400</b>					
					55	
Les adsorbants sont : Halloysite brute : H Halloysite intercalée par HDTMA : HH6 Halloysite pré-intercalée par acétate de sodium puis par HDTMA : HH6-Ac Halloysite pré-intercalée par DMSO puis par HDTMA : HH6-d						

### III.2.2. Propriétés de diclofénac et tétracycline

#### III.2.2.1. Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques de diclofénac sodium et tétracycline chlorure sont regroupées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2.** Propriétés physicochimiques de diclofénac et tétracycline.

Propriétés	Diclofénac sodium	Tétracycline chlorure
Abréviation	DFC	TC
N°- CAS	15307-86-5	64-75-5
Classe	Anti-inflammatoire	antibiotique
Forme moléculaire	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	$C_{22}H_{25}ClN_2O_8$
Masse molaire (g/mol)	318,13	480,9
pKa	4,15	pKa (acide le plus fort) = 3,26 pKa (base la plus forte) = 9,25
Solubilité	20 g/L	50 g/L
Log Kow	1,56	-1,37
Surface polaire topologique	52,2 Å <sup>2</sup>	182 Å <sup>2</sup>
Forme structurale		

### III.2.3. Balayage et courbe d'étalonnage

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de diclofénac et tétracycline, un balayage entre 200 et 400 nm est nécessaire, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. Les spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur les figures III.1 et III.2.

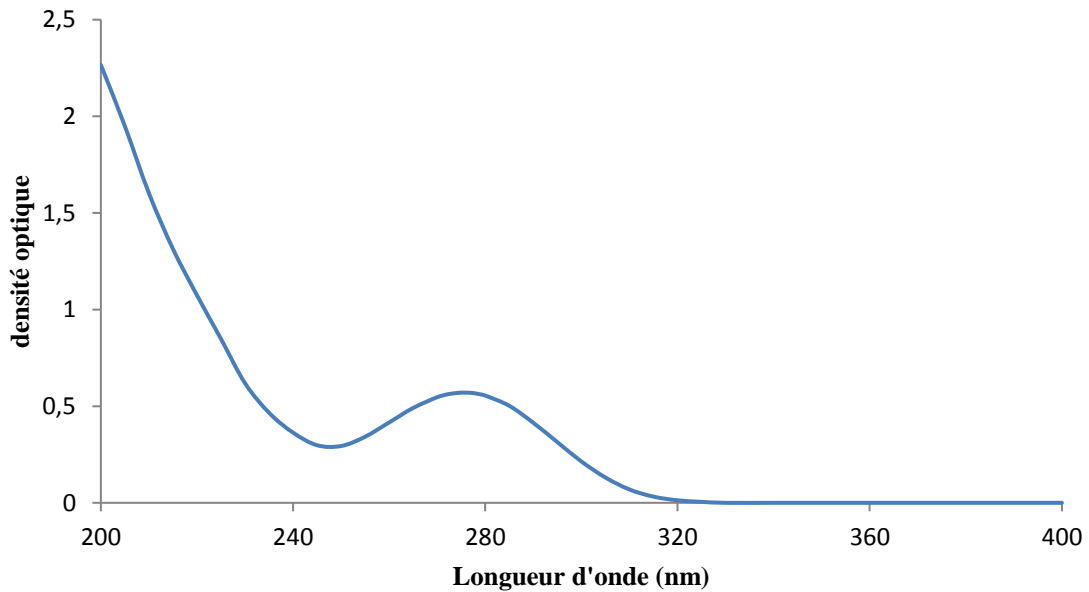


Figure III.1. Evolution de la densité optique de DFC en fonction de la longueur d'onde.

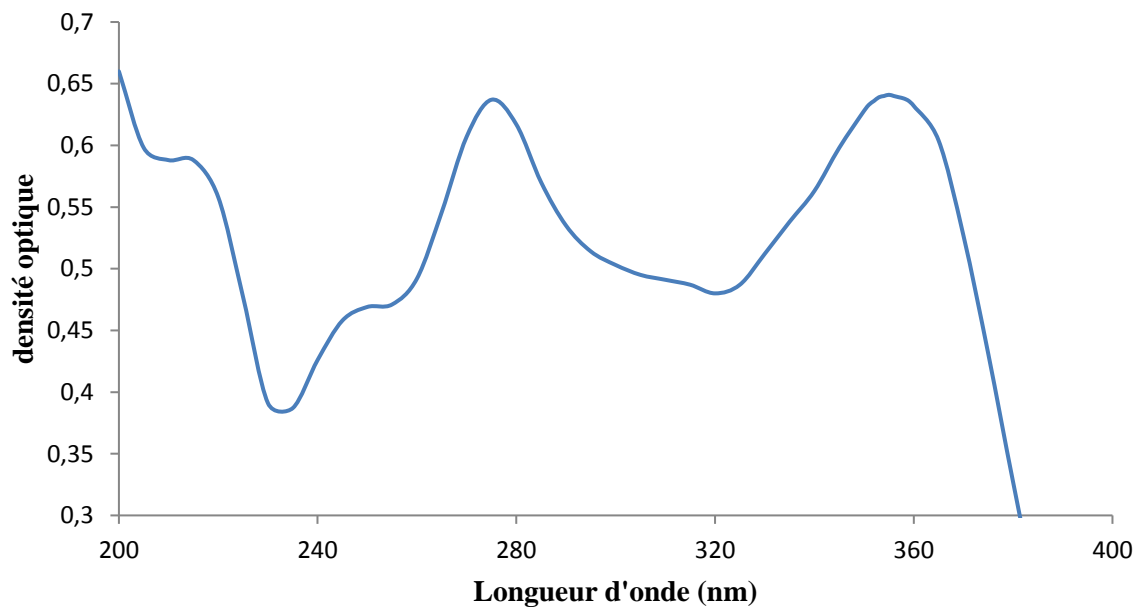


Figure III.2. Evolution de la densité optique de TC en fonction de la longueur d'onde.

Nous remarquons que les spectres de diclofénac et tétracycline sont assez homogènes avec des maximums à 276 et 355 nm, respectivement. Ces  $\lambda_{\max}$  seront utilisées pour établir la courbe d'étalonnage de chacun des polluants et pour la suite des travaux.

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis. Les figures III.3 et III.4 présentent les courbes d'étalonnage.

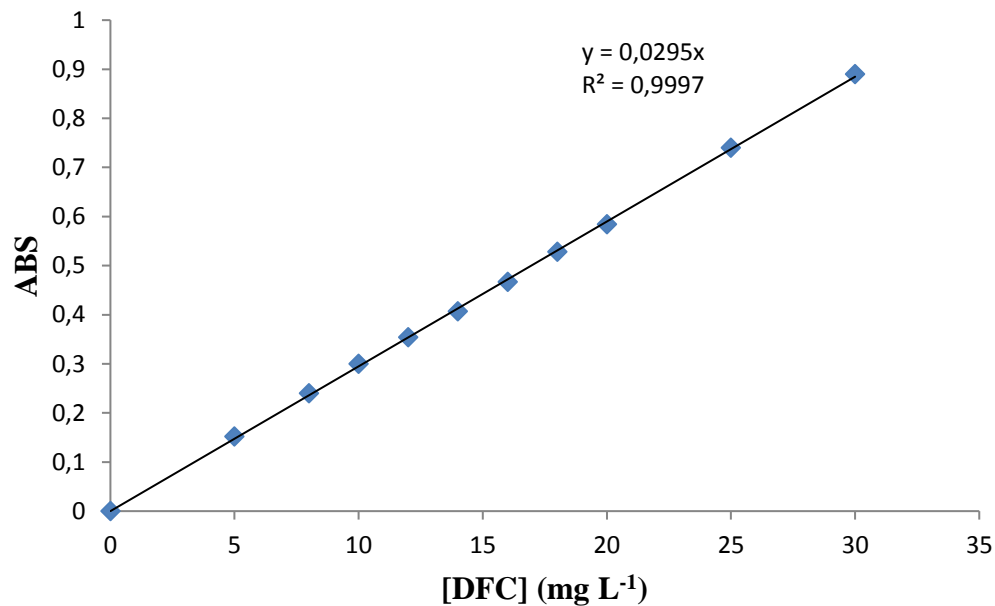


Figure III.3. Obtention de la courbe d'étalonnage de diclofénac, à 276 nm.

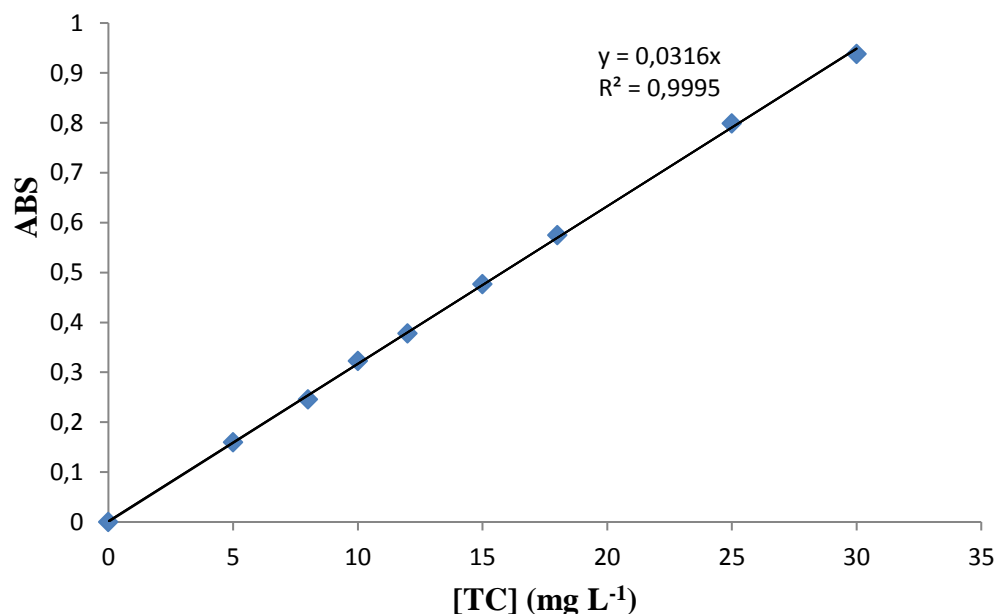


Figure III.4. Obtention de la courbe d'étalonnage de tétracycline, à 355 nm.

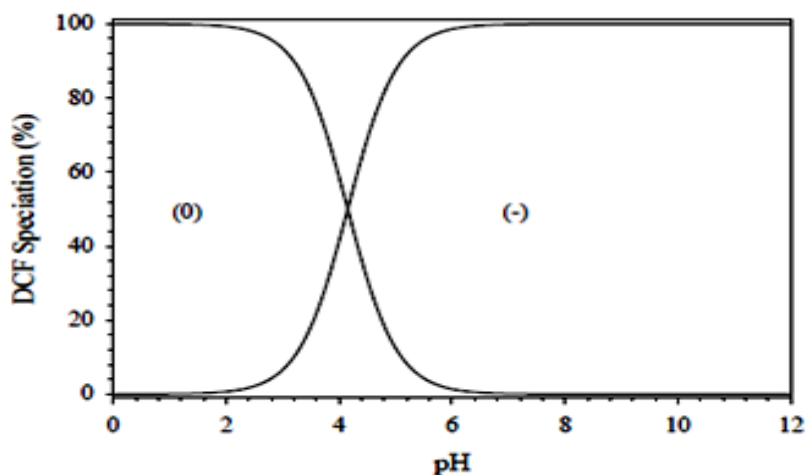
L'évolution de la densité optique est linéaire pour les deux polluants, avec des coefficients de détermination,  $R^2$ , égaux à 0,999 pour diclofénac et tétracycline.

### III.3. ADSORPTION DE DICLOFENAC OU TETRACYCLINE

#### III.3.1. Effet du pH

##### III.3.1.1. Diclofénac

Le diclofénac di-aromatique de formule chimique  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$  possède une masse molaire de  $296,14 \text{ g mol}^{-1}$  pour une solubilité très faible de  $2,37 \text{ mg L}^{-1}$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$ . Cependant, pour les besoins de l'étude, c'est le diclofénac sous forme de sel de sodium qui a été sélectionné (Figure III.5), ce qui caractérise un comportement particulièrement hydrophobe. Le  $pK_a$  de l'acide fort est de 4,15. Un état de charge électrique négatif est donc majoritaire à un pH de 6 [1].



**Figure III.5.** Structure moléculaire et diagramme de spéciation de diclofénac (DCF) en fonction du pH. La molécule peut être neutre (0) et/ou anionique (-).

Pour étudier l'effet du pH, nous avons considéré une plage de 6 à 12 (Figure III.6). Le DFC est un acide organique faible avec un  $pK_a = 4,15$  et il est peu soluble dans les solutions aqueuses dont le pH est inférieur à 5,0. La figure III.6 montre que la quantité adsorbée est quelque peu indépendante du pH puisqu'elle varie peu entre 6 et 12.

L'intercalation et/ou l'adsorption de tensioactifs confère un effet hydrophobe à l'organoargile et agit comme un revêtement de la surface de l'aluminosilicate, ce qui donne une surface à peu près homogène à n'importe quel pH de la solution [2]. Comme la molécule de diclofénac est chargée négativement à partir d'un pH de 4,15 [3], la quantité adsorbée ne peut varier que légèrement. Un résultat identique a été observé pour l'adsorption de diclofénac par une organobentonite [4].

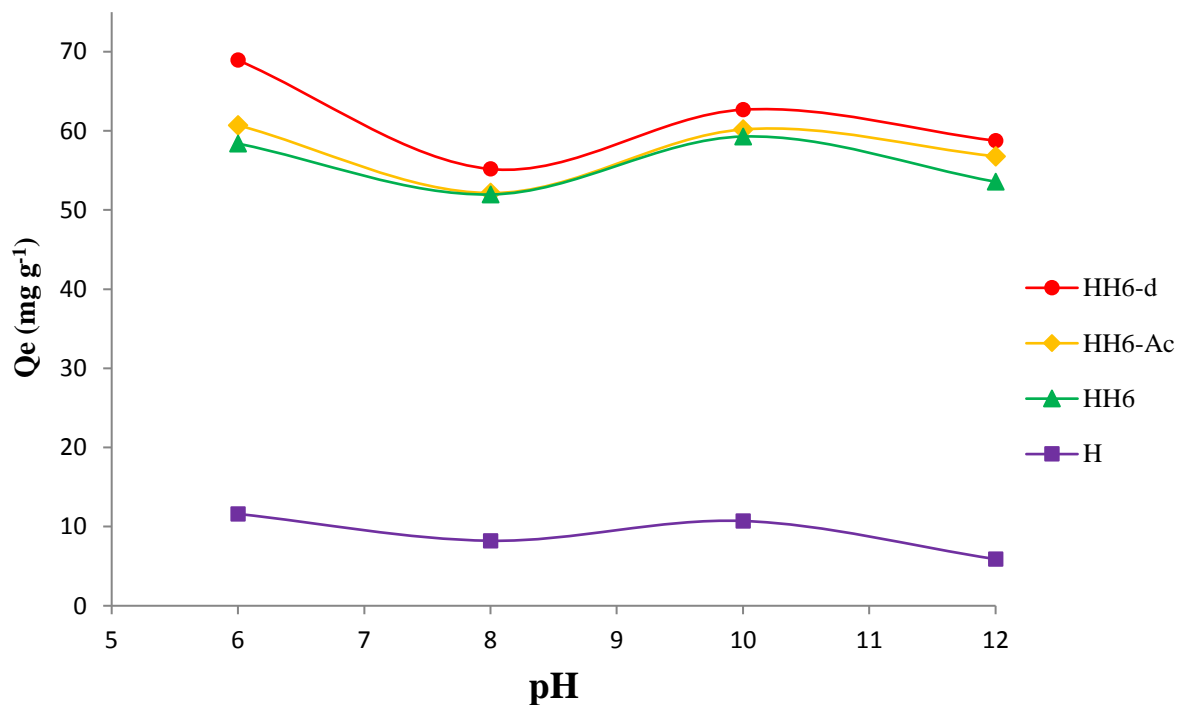


Figure III.6. Effet du pH sur l'adsorption de diclofénac.

### III.3.1.2. Tétracycline

A différents pH, la molécule de tétracycline (TC) pourrait exister sous la forme de différentes espèces, en raison de sa classification en tant que molécule amphotère avec de nombreux groupes fonctionnels ionisables [5]. Comme le montre la figure III.7, la molécule TC est hydrophile et existe en tant que  $TC^+$ , lorsque la valeur du pH est inférieure à 3,3,  $TC^0$ , lorsque la valeur du pH est comprise entre 3,3 et 7,7,  $TC^-$ , lorsque la valeur du pH est comprise entre 7,7 et 9,7, et  $TC^{2-}$ , lorsque la valeur du pH est supérieure à 9,7 [5].

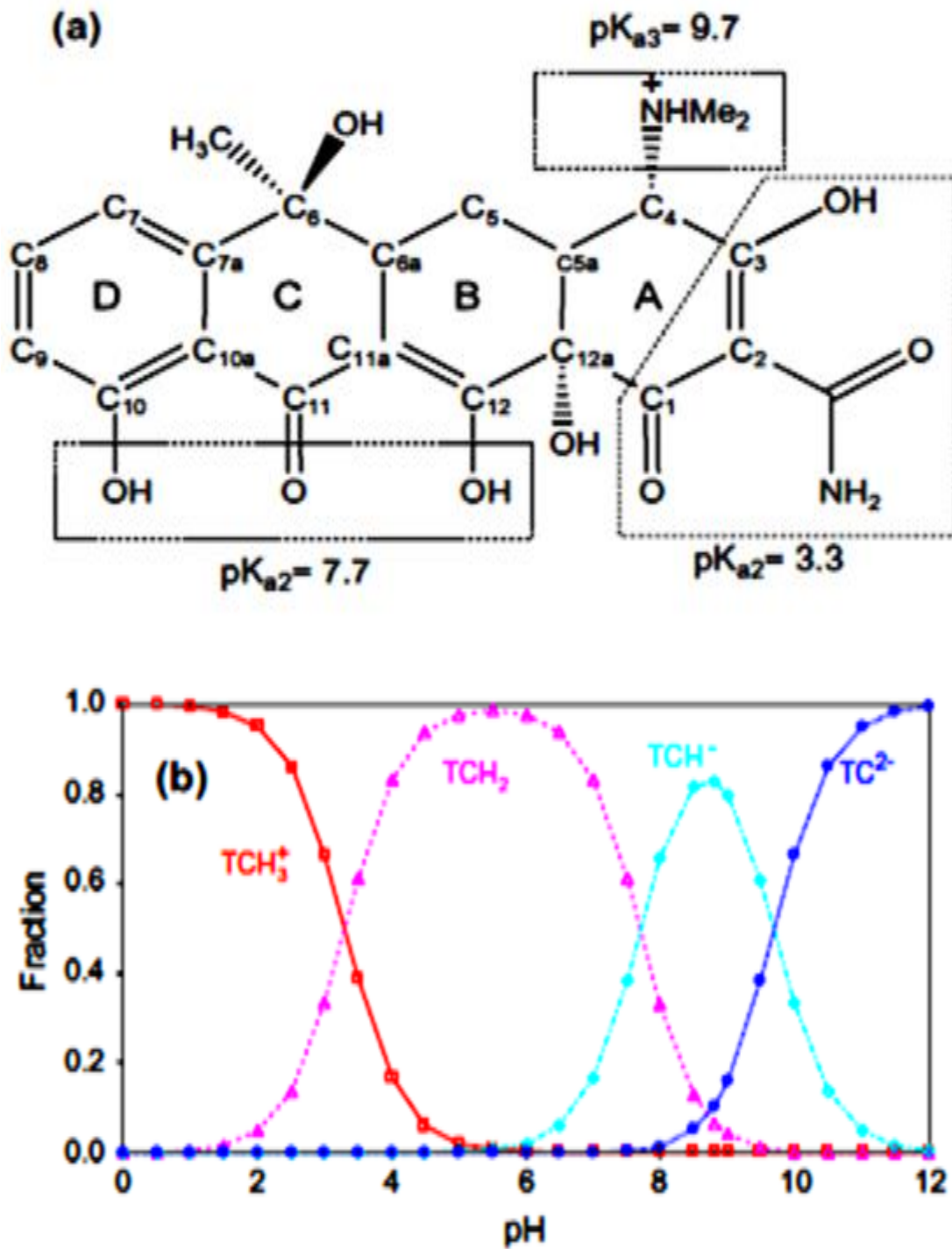
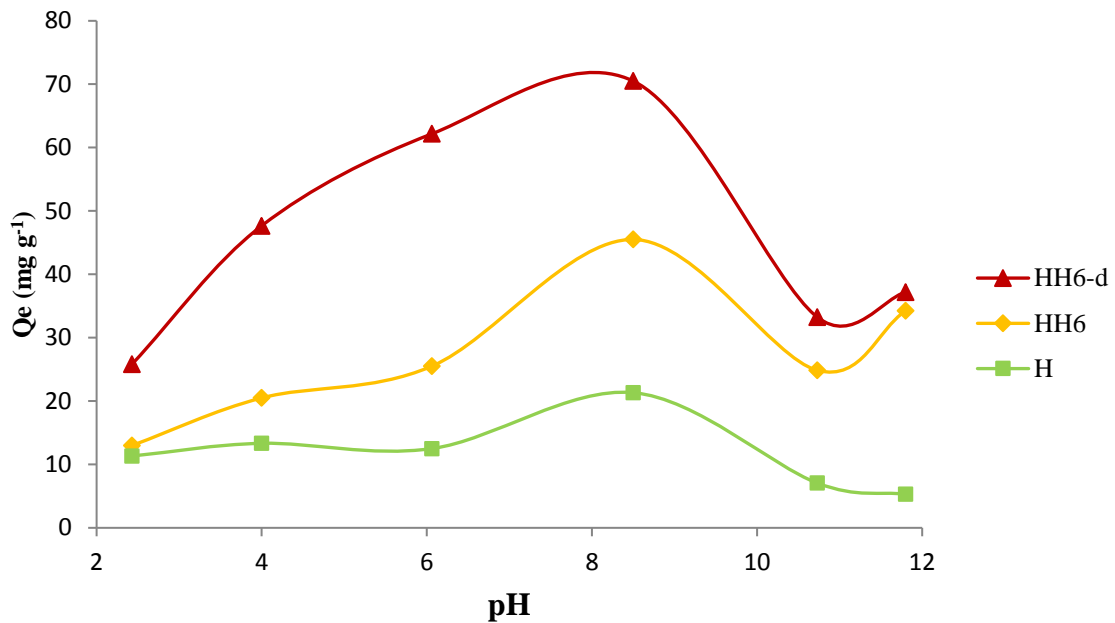


Figure III.7. Structure moléculaire de TC (a) et diagramme de spéciation de TC en fonction du pH (b).

La figure III.8 montre l'évolution de l'adsorption de TC en fonction du pH.



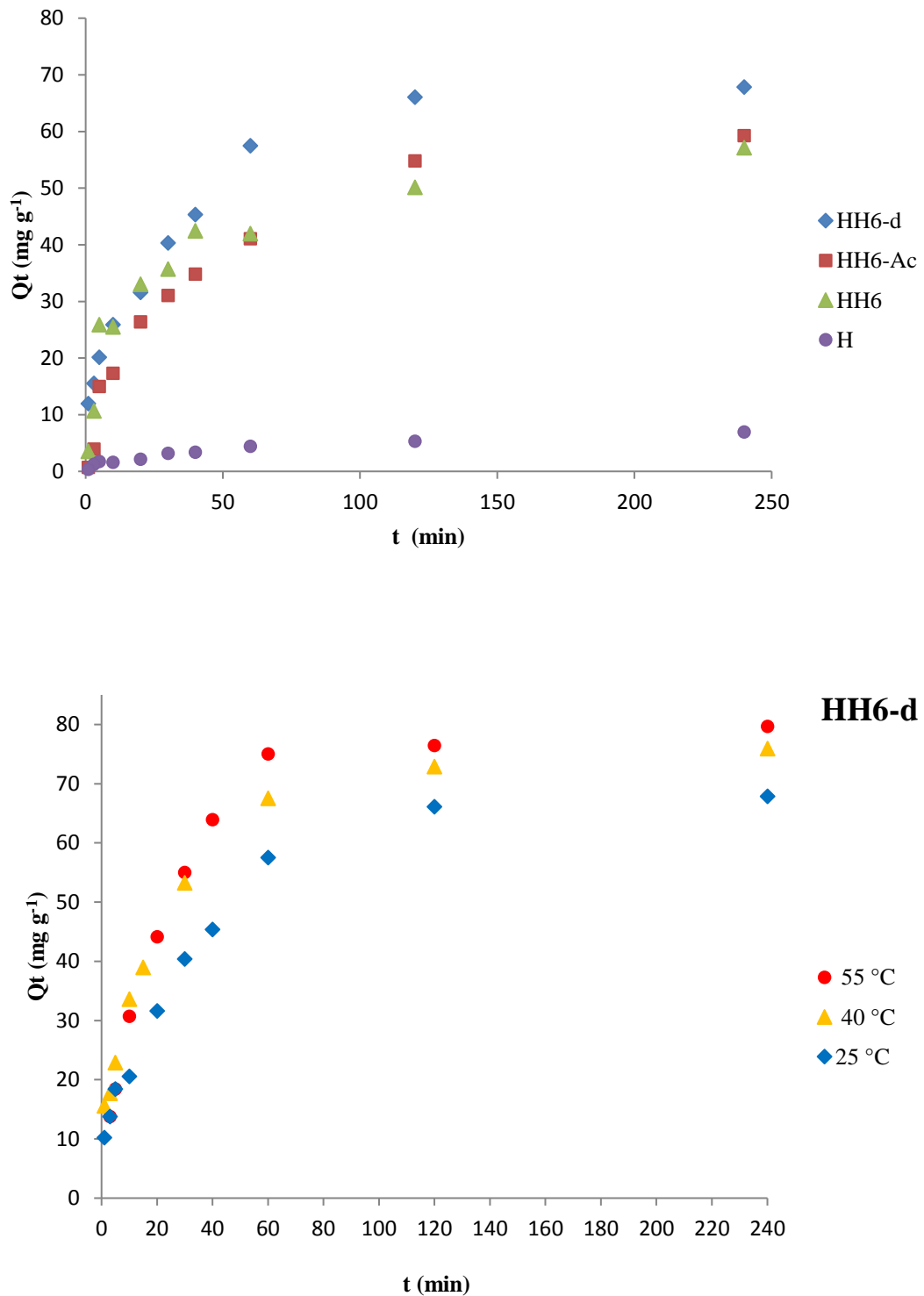
**Figure III.8.** Effet du pH sur l'adsorption de tétracycline.

Pour l'échantillon H, la quantité adsorbée reste environ constante jusqu'à un pH de 6, passe par un maximum à 8,5 pour chuter par la suite. Ces résultats concordent bien avec d'autres travaux où l'adsorption de TC était moins importants à faible pH [6]. Pour HH6 et HH6-d, la quantité adsorbée augmente progressivement jusqu'à un pH de 8,5 pour diminuer par la suite. Ce comportement s'expliquerait par la structure intercalaire des halloysites modifiées par des cations HDTMA et par les schémas d'ionisation de la tétracycline dans différentes conditions de pH [7]. L'augmentation de la quantité adsorbée dans l'intervalle de pH 4–7, alors que la charge de surface de TC est nulle, indiquerait qu'une interaction hydrophobe se produit [7]. A  $7,5 < \text{pH} \leq 8,5$ , l'interaction électrostatique entre les molécules de TC, chargées négativement, et l'organohalloysite, chargée positivement, devient prépondérante, d'où l'adsorption maximale.

### III.3.2. Cinétique

La cinétique, exprimée en terme de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [8].

L'évolution de la quantité adsorbée de DFC et TC en fonction du temps d'agitation et de la température est représentée sur les figures III.9 et III.10.



**Figure III.9.** Evolution de la quantité adsorbée de DFC, en fonction du temps et de la température, par : H, HH6, HH6-Ac et HH6-d.

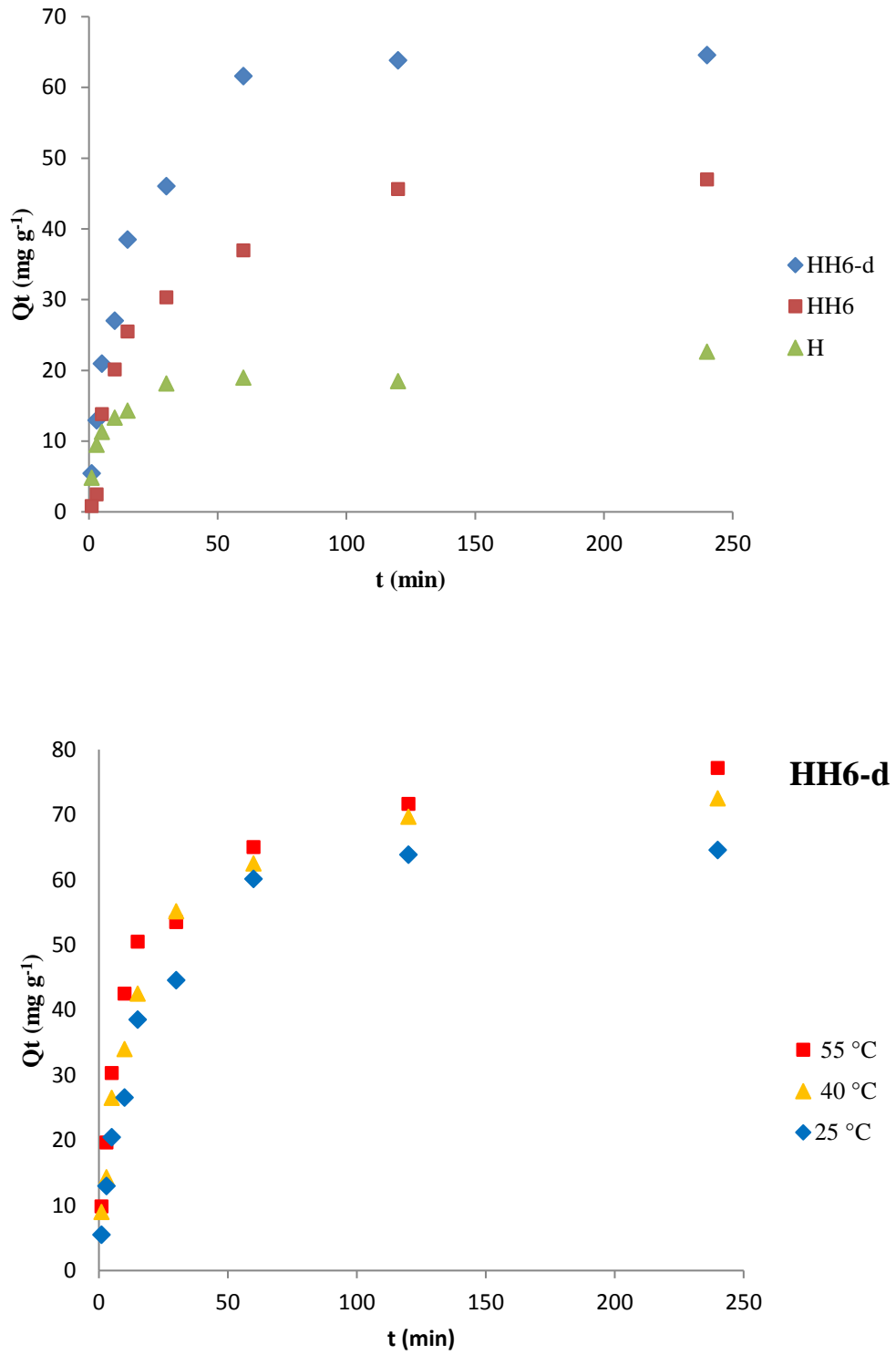


Figure III.10. Evolution de la quantité adsorbée de TC, en fonction du temps et de la température, par : H, HH6 et HH6-d.

L'adsorption de diclofénac et tétracycline est rapide au cours des vingt premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de diclofénac et tétracycline par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours rapide lors des premières minutes [9, 10]. Pour la suite de nos travaux, nous avons considéré 2 h comme temps d'équilibre.

La quantité adsorbée augmente avec le taux d'intercalation. A titre d'illustration, la séquence suivie, lors de l'adsorption de DFC à 25 °C, est : HH6-d > HH6-Ac > HH6 > H. En outre, la quantité de DFC adsorbée augmente à mesure que la température augmente. Pour HH6-d, elle passe ainsi de 66,1 à 76,6 mg/g, entre 25 et 55 °C. Les mêmes considérations restent valables pour l'adsorption de tétracycline.

Pour étudier la cinétique d'adsorption et l'étape qui la régit, nous avons mis à contribution plusieurs modèles. Ces derniers peuvent être classés en deux catégories : (1) les modèles de cinétique de réactions d'adsorption, tels que le pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre; (2) les modèles de cinétique de diffusion, tels que la diffusion intra-particulaire, Elovitch, ...

### III.3.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren [11]. Il est donné par :

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

où :  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ .

L'équation III.2 peut être intégrée comme suit:

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

où:  $Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

$K_1$  : constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  : temps de contact (min)

Si la cinétique suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps donne une droite de pente  $- K_1/2,303$  et d'ordonnée à l'origine  $\log Q_e$ . Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux III.3 et III.4.

**Tableau III.3.** Paramètres de l'adsorption de DFC selon le modèle de pseudo–premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo–premier ordre			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	5,37	4,76	0,028	0,958
<b>HH6</b>	<b>25</b>	50,18	35,41	0,029	0,862
<b>HH6-Ac</b>	<b>25</b>	54,82	43,03	0,019	0,925
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	66,07	56,94	0,028	0,958
	<b>40</b>	72,85	61,13	0,040	0,999
	<b>55</b>	76,42	64,78	0,062	0,990

**Tableau III.4.** Paramètres de l'adsorption de TC selon le modèle de pseudo–premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo–premier ordre			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	18,50	8,34	0,049	0,612
<b>HH6</b>	<b>25</b>	45,67	38,05	0,026	0,913
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	66,83	57,68	0,053	0,978
	<b>40</b>	69,66	49,69	0,043	0,931
	<b>55</b>	71,66	53,57	0,036	0,960

Nous constatons que ce modèle ne décrit pas la totalité de nos isothermes, car des coefficients de détermination,  $R^2$ , de l'ordre de 0,612, 0,862 ... ont été obtenus. Cette inadéquation a aussi été trouvée par Baki et al. [12]. Dans la plupart des études, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais, généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées.

## III.3.2.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [13] ont représenté le modèle de pseudo-second ordre par l'équation :

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

En intégrant l'équation III.4 et en notant que  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation obtenue après réarrangement devient:

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

où  $K_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg min)

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie par :

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

$Q_e$ ,  $K_2$  et  $h$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ . Les paramètres cinétiques sont présentés dans les tableaux III.5 et III.6.

**Tableau III.5.** Paramètres de l'adsorption de DFC selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	5,35	7,57	0,223	0,0390	0,965
<b>HH6</b>	<b>25</b>	50,18	62,50	3,759	0,00096	0,994
<b>HH6-Ac</b>	<b>25</b>	54,82	66,66	2,949	0,00066	0,988
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	66,07	76,92	4,225	0,00072	0,990
	<b>40</b>	72,85	83,33	6,896	0,00099	0,994
	<b>55</b>	76,42	86,33	10,526	0,00152	0,999

**Tableau III.6.** Paramètres de l'adsorption de TC selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	18,5	22,72	2,882	0,00558	0,990
<b>HH6</b>	<b>25</b>	45,67	55,55	1,672	0,000542	0,975
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	66,83	71,42	8,547	0,00167	0,998
	<b>40</b>	69,66	76,92	6,944	0,00117	0,999
	<b>55</b>	71,66	83,33	8,020	0,00015	0,998

Les résultats montrent que le modèle de pseudo-second ordre ajuste convenablement nos données cinétiques. Les valeurs de  $R^2$  sont, en effet,  $\geq 0,97$ . Une assez bonne adéquation existe entre les quantités adsorbées expérimentales et calculées. Il a été appliqué avec succès dans un certain nombre de systèmes tels que : organomontmorillonites–diclofénac [14] et organomontmorillonites–tétracycline [15]. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , le solide HH6-d adsorbe très rapidement. Cette vitesse est pour l'adsorption de DFC à 25 °C, par exemple, 20 fois plus grande que celle relative à l'halloysite non modifiée, H. Le matériau dont la fraction intercalée est la plus importante, HH6-d, pourrait ainsi révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées. Le temps de contact est, en effet, un paramètre primordial dans tout procédé industriel.

L'analyse des données de cinétique d'adsorption de polluants à la surface de matériaux révèle qu'un modèle de second ordre fournit de meilleurs résultats que ceux d'ordre inférieur. Ceci s'explique par l'hétérogénéité des sites de fixation, laquelle se caractérise par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide de solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase, plus lente, qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

## III.3.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de vitesse de diffusion intra-particulaire est appliqué pour les matériaux poreux. Il a été proposé par Weber et Morris [16] qui ont indiqué que, dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation:

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{III.7})$$

où  $K_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ )

L'ordonnée à l'origine,  $l$ , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse.

Les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire relatifs à l'adsorption de DFC et TC sont représentés dans les tableaux III.7 et III.8, respectivement.

**Tableau III.7.** Paramètres relatifs à DFC selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle de diffusion intra-particulaire			
		$Q_{eexp}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_{id}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$l$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
H	25	5,35	0,440	0,498	0,761
HH6	25	50,18	3,417	6,93	0,967
HH6-Ac	25	54,82	3,574	12,35	0,945
HH6-d	25	66,07	5,786	8,85	0,972
	40	72,85	9,00	9,22	0,964
	55	76,43	10,13	11,08	0,966

**Tableau III.8.** Paramètres relatifs à TC selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle de diffusion intra-particulaire			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$l$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	18,5	2,217	6,024	0,969
<b>HH6</b>	<b>25</b>	45,66	9,974	11,93	0,925
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	66,83	10,36	1,956	0,969
	<b>40</b>	69,66	8,959	6,506	0,954
	<b>55</b>	71,66	6,909	18,73	0,835

A deux exceptions, le modèle de diffusion intra-particulaire s'applique à nos données expérimentales. Quelque soit le polluant, la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire est nettement plus importante pour les échantillons intercalés. Pour DFC, elle évolue selon la séquence : HH6-d > HH6-Ac > HH6 > H, tandis que pour TC, on obtient : HH6-d > HH6 > H. Dans les deux cas, elle évolue selon le taux d'intercalation. Plus ce dernier est important, plus il y a de cations HDTMA qui interagissent avec les molécules de DFC, ou TC, et plus la diffusion serait favorisée.

Pour l'ensemble des échantillons, l'épaisseur de la couche limite,  $l$ , est différente de zéro. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes pourraient intervenir [16].

#### III.3.2.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'une des plus utilisées. Elle convient pour des systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle s'applique lorsqu'on a affaire à un processus activé,

c'est à dire que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de température. Elle s'exprime comme suit [17] :

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

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [18] supposent  $\alpha\beta t \gg 1$ .

En appliquant les conditions :  $Q_t = 0$ , à  $t = 0$  et  $Q_t = Q_t$ , à  $t = t$ ,

l'équation III.8 devient :

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

où :  $Q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

$\alpha$  : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

$\beta$  : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg).

Les résultats relatifs au modèle d'Elovich sont regroupés dans les tableaux III.9 et III.10.

**Tableau III.9.** Paramètres relatifs à l'adsorption de DFC selon le modèle d'Elovich.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	5,35	1,51	0,785	0,906
<b>HH6</b>	<b>25</b>	50,18	14,78	0,103	0,973
<b>HH6-Ac</b>	<b>25</b>	54,82	10,87	0,097	0,963
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	66,07	15,88	0,086	0,928
	<b>40</b>	72,85	22,73	0,077	0,954
	<b>55</b>	76,43	32,12	0,072	0,950

**Tableau III.10.** Paramètres relatifs à l'adsorption de TC selon le modèle d'Elovich.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle Elovich			
		Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>H</b>	<b>25</b>	18,5	33,56	0,451	0,961
<b>HH6</b>	<b>25</b>	45,66	11,46	0,106	0,973
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	66,83	27,02	0,086	0,962
	<b>40</b>	69,66	20,73	0,076	0,975
	<b>55</b>	71,66	28,43	0,078	0,982

Nous remarquons que le modèle d'Elovich convient globalement, car les valeurs de R<sup>2</sup> sont convenables. Ceci signifie que l'adsorption de DFC et TC est un processus activé. Une augmentation de température favoriserait la fixation de ces molécules pharmaceutiques.

### III.3.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de DFC et TC à 25, 40 et 55 °C sont représentées sur les figures III.11 et III.12, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q<sub>e</sub> (mg/g), en fonction de la concentration de soluté restante en solution à l'équilibre, C<sub>e</sub> (mg/L). Suite à l'étude cinétique précédente, un temps d'équilibre de 120 min a été considéré pour la suite des travaux.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes de DFC et TC mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente. Ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, HH6-d adsorbe 105,0 et 154,3 mg/g de DFC, à 25 et 55 °C, respectivement, et 165,3 et 210,3 mg/g de TC, dans le même gap de températures.

D'après la classification de Giles et al. [19], nos isothermes expérimentales sont de type L (Langmuir). Ce type est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées [20].

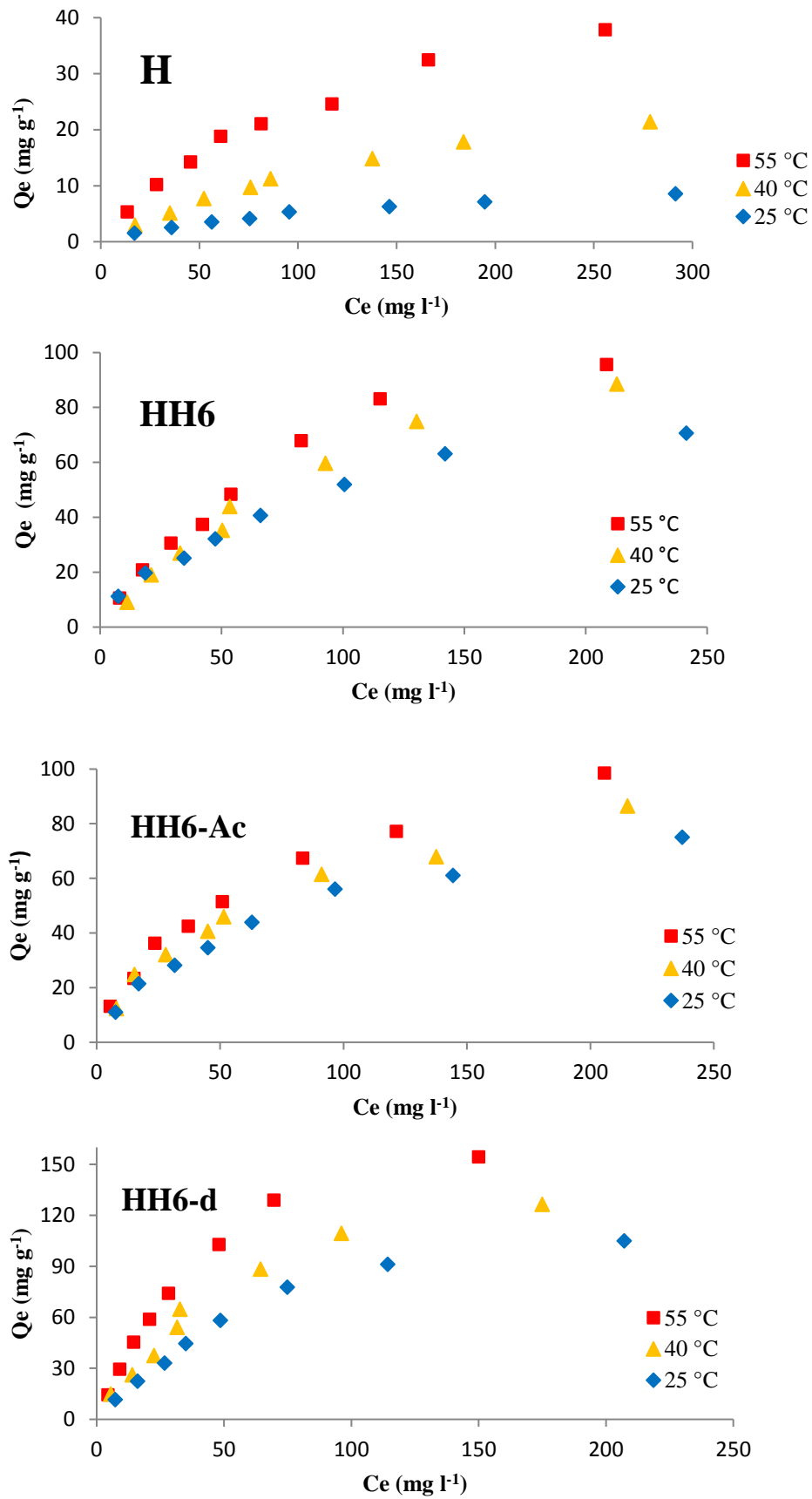


Figure III.11. Isothermes d'adsorption de DFC par H, HH6, HH6-Ac et HH6-d.

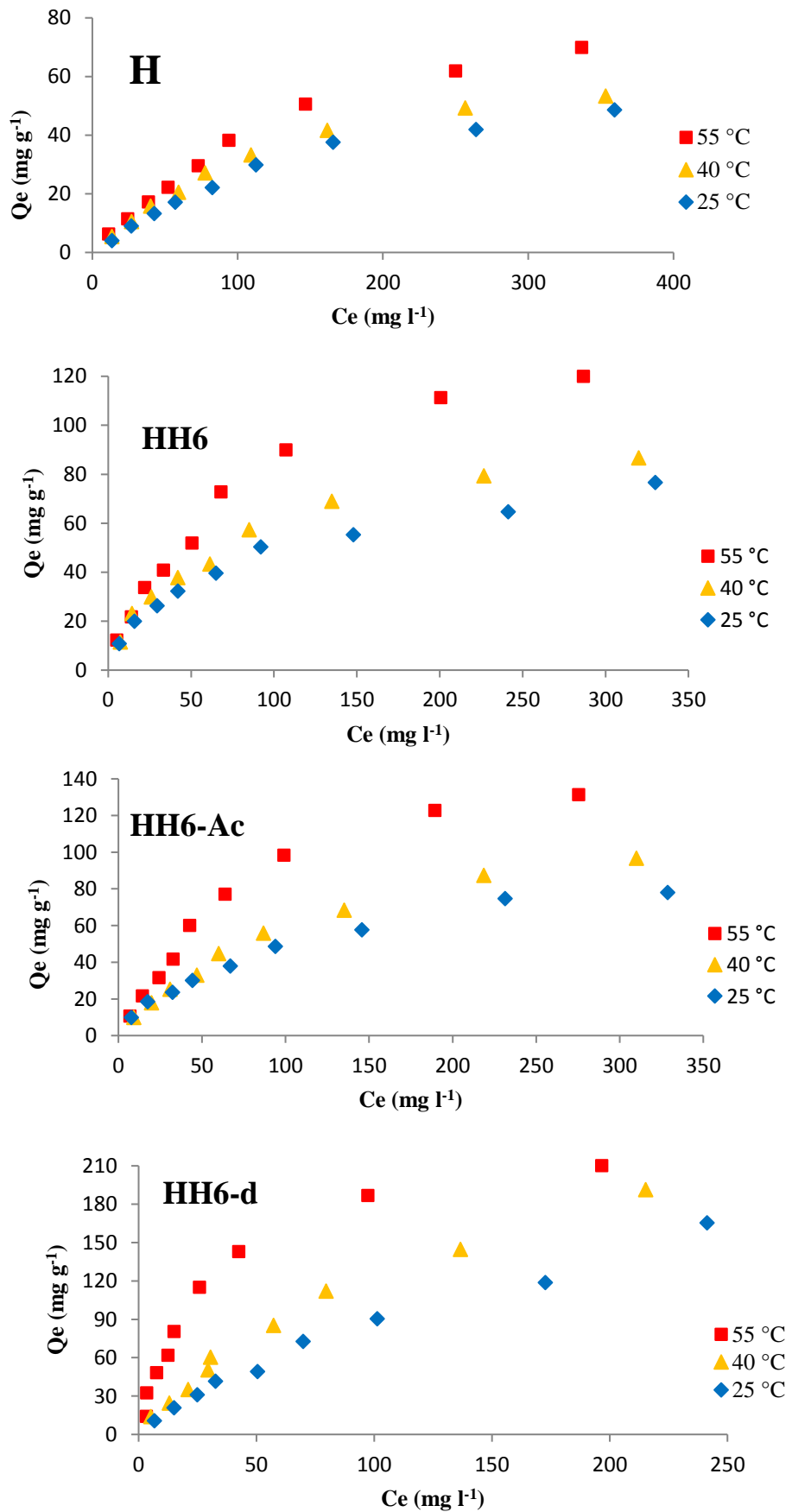


Figure III.12. Isothermes d'adsorption de TC par H, HH6, HH6-Ac et HH6-d.

### III.3.4. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de DFC ou TC adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. L'affinité relative aux solides halloysitiques est représentée sur les figures III.13 et III.14. Pour DFC (Figure III.13), l'évolution à 55 °C se présente comme suit : HH6-d > HH6-Ac > HH6 > H. HH6-d et H présentent respectivement la plus grande et la plus petite affinité. Autrement dit, elle évolue en fonction de la fraction intercalée. Une séquence identique a été notée à 25 et 40 °C. L'adsorption de DFC à 55 °C est de 154,3, 98,6, 95,7 et 37,8 mg/g pour, respectivement, HH6-d, HH6-Ac, HH6 et H. HH6-d adsorbe ainsi quatre fois plus que le matériau non intercalé, de sorte que les cations HDTMA interagissent avec les molécules de DFC.

La séquence suivie à 55 °C, pour TC (Figure III.14), est la même, à savoir : HH6-d > HH6-Ac > HH6 > H. Une comparaison entre H et HH6-d montre que ce dernier a une capacité de récupération trois fois plus élevée.

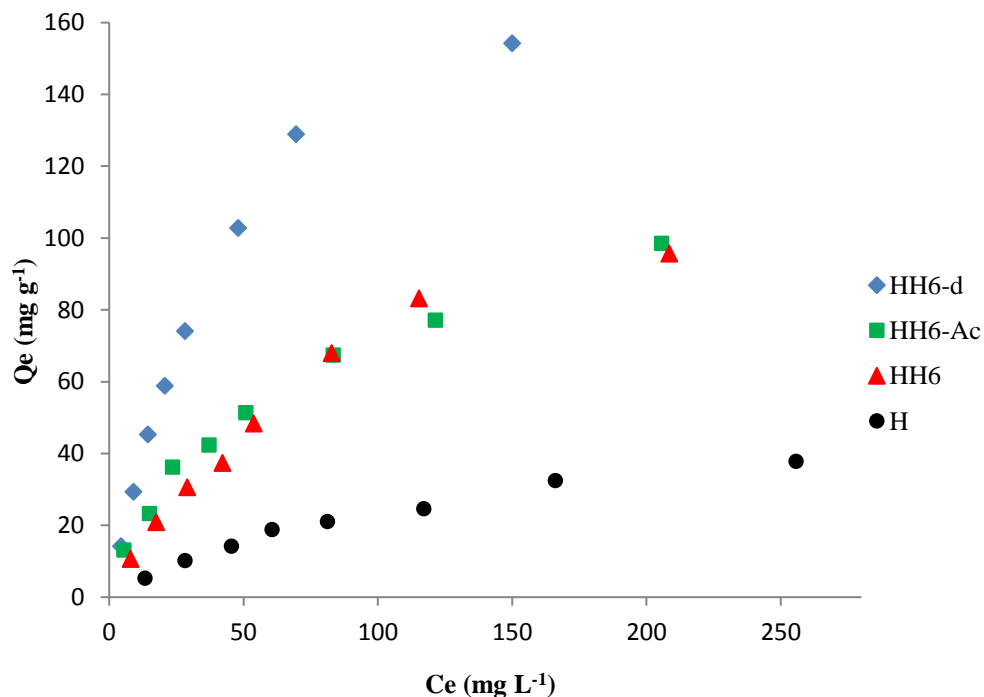


Figure III.13. Affinité d'adsorption de DFC par H, HH6, HH6-Ac et HH6-d, à 55 °C.

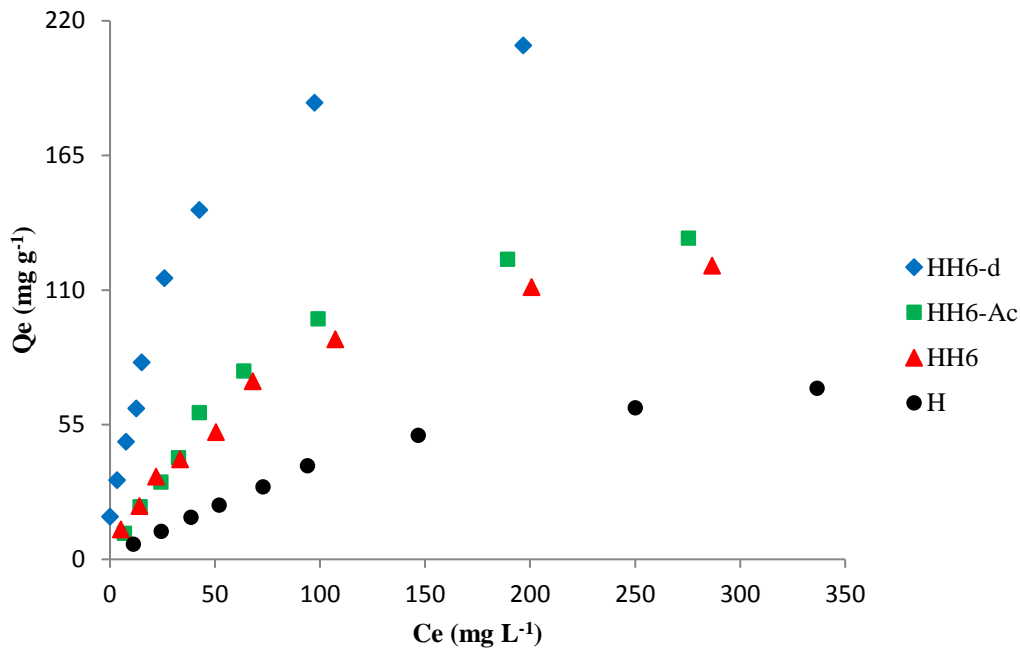


Figure III.14. Affinité d'adsorption de TC par H, HH6, HH6-Ac et HH6-d, à 55 °C.

### III.3.5. Description des isothermes

#### III.3.5.1. Généralités

Plusieurs modèles d'adsorption dont ceux de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Langmuir–Freundlich, ... ont été mis au point pour adapter les données expérimentales, afin de prédire le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbat–adsorbant qui en découlent (monocouche, multi-couches, homogène, hétérogène, interaction latérale, ...).

Le coefficient de détermination,  $R^2$ , est un outil statistique fiable pour définir le modèle le mieux adapté. Il doit être couplé à l'erreur relative moyenne qui est une fonction qui minimise la distribution des erreurs fractionnaires à travers tout l'intervalle de quantités adsorbées. Elle est exprimée par la relation suivante:

$$Erm(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_e - Q_{cal}}{Q_e} \right| \quad (\text{III.10})$$

avec : Erm(%) : Erreur relative moyenne

n : nombre de points expérimentaux

$Q_e$  : quantité adsorbée, à l'équilibre, expérimentale (mg/g)

$Q_{cal}$  : quantité adsorbée, à l'équilibre, calculée à partir du modèle (mg/g).

## III.3.5.2. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle d'isotherme d'adsorption le plus régulièrement étudié, basé sur l'hypothèse de la formation d'une monocouche de molécules d'adsorbat de façon homogène sur l'adsorbant, sans interactions latérales entre elles. L'équation de Langmuir est exprimée par [20]:

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

Avec:

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_m$  : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

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

$K_L$ : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

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

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

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  $1/Q_m.K_L$ . Les paramètres de linéarisation relatifs à DFC et TC figurent respectivement dans les tableaux III.11 et III.12.

Tableau III.11. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au diclofénac.

Echantillon	T (°C)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	Erm(%)
<b>H</b>	25	12,2	0,0074	0,989	3,5
	40	37,0	0,0039	0,988	4,6
	55	58,8	0,0072	0,981	4,2
<b>HH6</b>	25	111,1	0,0056	0,970	6,1
	40	142,9	0,0068	0,960	6,1
	55	167,0	0,0082	0,974	5,2
<b>HH6-Ac</b>	25	100,0	0,0139	0,988	7,9
	40	111,0	0,1560	0,980	7,3
	55	125,0	0,0146	0,978	9,4
<b>HH6-d</b>	25	166,7	0,0110	0,982	9,4
	40	200,0	0,0120	0,970	8,0
	55	250,0	0,0160	0,989	12,8

Tableau III.12. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs à la tétracycline.

Echantillon	T (°C)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	Erm(%)
<b>H</b>	25	83,3	0,0045	0,970	5,2
	40	90,9	0,0053	0,988	5,1
	55	125,0	0,0044	0,986	5,3
<b>HH6</b>	25	90,9	0,0145	0,982	9,9
	40	111,1	0,0141	0,975	9,3
	55	166,6	0,0114	0,992	8,3
<b>HH6-Ac</b>	25	100,0	0,0106	0,982	8,5
	40	142,9	0,0072	0,992	3,9
	55	200,0	0,0089	0,982	7,1
<b>HH6-d</b>	25	200,0	0,0075	0,955	7,3
	40	250,0	0,0086	0,987	10,7
	55	333,3	0,0200	0,945	17,2

Nous remarquons que le modèle de Langmuir décrit convenablement les isothermes d'adsorption de diclofénac, car les valeurs de  $E_{rm}$  sont inférieures à 10%, dans la majorité des cas. En outre les valeurs de  $R^2$  sont toutes  $\geq 0,96$ . La validité de ce modèle est justifiée d'un point de vue phénoménologique, car l'évolution du pH indique que la surface des organohalloysites est assez homogène (Figure III.6). Un bon accord a été trouvé dans le cas de l'adsorption de DFC par différents matériaux aluminosilicatés [21]. Pour l'ensemble des matériaux, la capacité maximale adsorbée,  $Q_m$ , déterminée par l'équation de Langmuir, augmente avec la température du bain thermostaté, confirmant à nouveau le caractère endothermique de l'adsorption de diclofénac.

Le modèle de Langmuir décrit aussi assez bien les isothermes expérimentales de TC, à une exception près, à savoir HH6-d à 55 °C où  $R^2 = 0,945$  et  $E_{rm} = 17,2\%$ , soit une erreur qui dépasse largement 10%. Pour le reste des échantillons, les valeurs de  $R^2$  sont  $\geq 0,96$ . Sa validité, légèrement restreinte, trouve un début d'explication dans l'évolution de la courbe  $Q_e = f(\text{pH})$  laquelle n'est pas homogène (Figure III.8). Ce modèle a également été appliqué avec succès dans l'élimination de TC par des kaolinites [7]. L'évolution des valeurs de  $Q_m$  indique aussi un caractère endothermique.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation,  $R_L$ , qui est calculé par la relation suivante:

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

$C_0$  étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de  $R_L$  renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour  $R_L > 1$
- Linéaire pour  $R_L = 1$
- Irréversible pour  $R_L = 0$
- Favorable pour  $0 < R_L < 1$

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale est représentée sur les figures III.15 et III.16. Quelque soit l'échantillon, les valeurs de  $R_L$  sont inférieures à 1. Ceci prouve que l'adsorption de diclofénac et tétracycline par nos matériaux est un processus favorable.

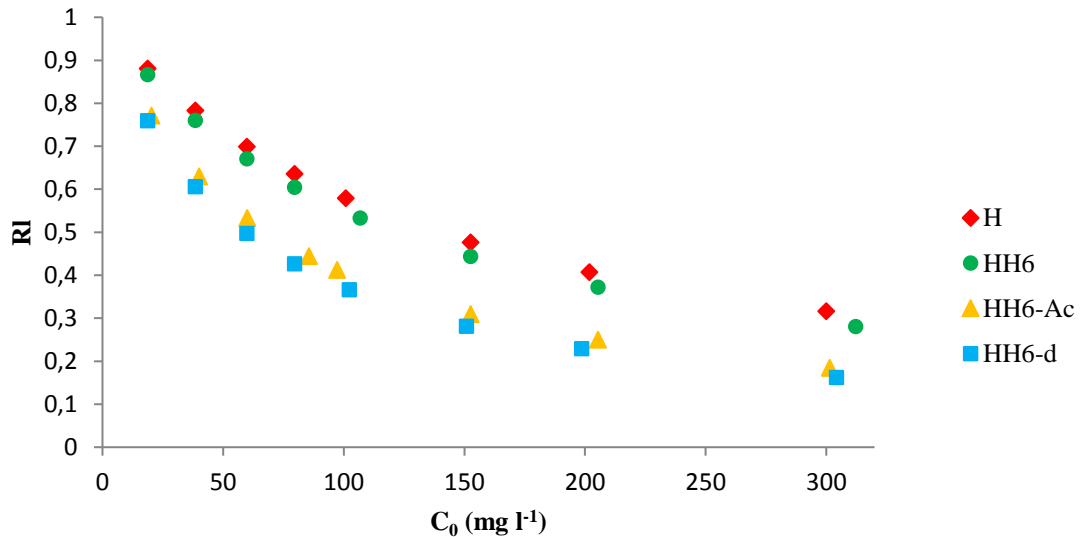


Figure III.15. Evolution du facteur RL en fonction de la concentration initiale de DFC.

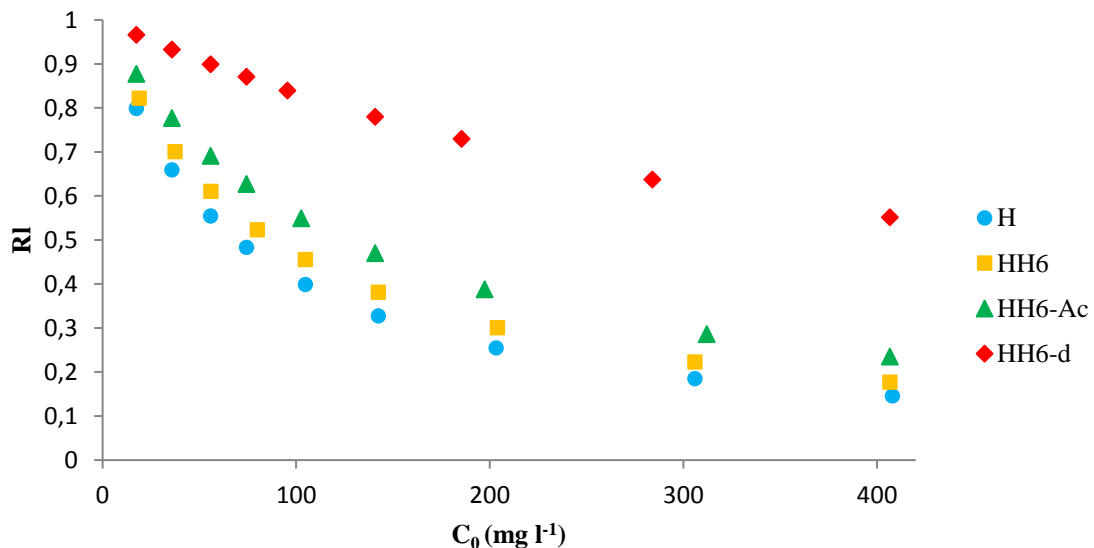


Figure III.16. Evolution du facteur RL en fonction de la concentration initiale de TC.

### III.3.5.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [22] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{III.14}$$

Avec:  $Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

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

$K_F$  : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

$n$  : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Des valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs  $< 1$  révèlent une faible adsorption. Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ . Les paramètres de linéarisation sont représentés dans les tableaux III.13 et III.14.

**Tableau III.13.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au DFC.

Echantillon	T (°C)	$K_F$	$n$	$R^2$	Erm(%)
<b>H</b>	25	1,05	1,29	0,978	24,8
	40	1,50	4,17	0,970	17,2
	55	1,49	1,64	0,978	15,6
<b>HH6</b>	25	1,66	1,38	0,876	19,7
	40	1,70	1,30	0,961	11,1
	55	2,76	1,43	0,980	8,2
<b>HH6-Ac</b>	25	4,10	1,81	0,979	7,6
	40	1,24	3,54	0,979	13,9
	55	5,99	1,90	0,987	5,3
<b>HH6-d</b>	25	3,41	1,44	0,962	16,5
	40	4,81	1,46	0,965	10,6
	55	6,49	1,45	0,956	8,9

**Tableau III.14.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au TC.

Echantillon	T (°C)	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	Erm(%)
<b>H</b>	25	1,46	4,13	0,978	74,4
	40	1,47	4,11	0,970	60,8
	55	1,20	1,37	0,978	9,1
<b>HH6</b>	25	4,97	2,06	0,876	7,1
	40	1,28	3,54	0,961	89,5
	55	5,01	1,9	0,980	22,5
<b>HH6-Ac</b>	25	3,45	1,78	0,979	5,4
	40	2,55	1,51	0,979	7,7
	55	3,5	1,44	0,987	14,3
<b>HH6-d</b>	25	2,7	1,33	0,962	5,8
	40	4,16	1,36	0,965	7,6
	55	18,7	1,99	0,956	25,6

D'après les tableaux III.13 et III.14, l'ajustement des données relatives au diclofénac par le modèle de Freundlich, s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir. Dans beaucoup de cas, l'erreur relative moyenne, Erm(%), est supérieure à 10%. Pour HH6-d, la constante K<sub>F</sub>, qui tient compte de la capacité d'adsorption, augmente avec la température conformément aux résultats de l'expérience. Le paramètre n qui renseigne sur l'intensité d'adsorption est pratiquement constant, sa valeur est  $1,45 \pm 0,01$ . Ceci montre que l'échantillon dont la fraction intercalée est la plus importante a une surface assez homogène

avec des cations HDTMA présents dans l'espace interfoliaire et sur la surface externe des nanotubes halloysitiques, lesquels vraisemblablement interagissent avec les molécules de DFC [23].

L'ajustement des données relatives à la tétracycline est inapproprié. Des valeurs considérables de  $E_{rm}(\%)$  ont été trouvées. A titre d'exemple, l'isotherme de Freundlich de HH6 à 40 °C aboutit à une valeur de  $E_{rm}$  de 89,5% par rapport à celle expérimentale.

#### III.3.5.4. Modèles de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich

Les modèles de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich font appel à la régression non linéaire. Ils s'appliquent à la fois aux systèmes homogène et hétérogène et sont représentés par les formules suivantes [24, 25] :

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

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

Avec :

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$C_e$  : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L)

$K_{RP}$  et  $a_{RP}$  : Paramètres du modèle de Redlich–Peterson

$K_{LF}$  et  $a_{LF}$  : Paramètres du modèle de Langmuir–Freundlich

$\beta$  : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

L'ajustement des paramètres  $K_{RP}$ ,  $a_{RP}$ ,  $K_{LF}$ ,  $a_{LF}$  et  $\beta$  par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. Les figures III.17 et III.18 montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et théoriques obtenues par les équations de Redlich–Peterson ou Langmuir–Freundlich. Les valeurs des paramètres de la régression non linéaire sont rapportées dans les tableaux III.15 et III.16.

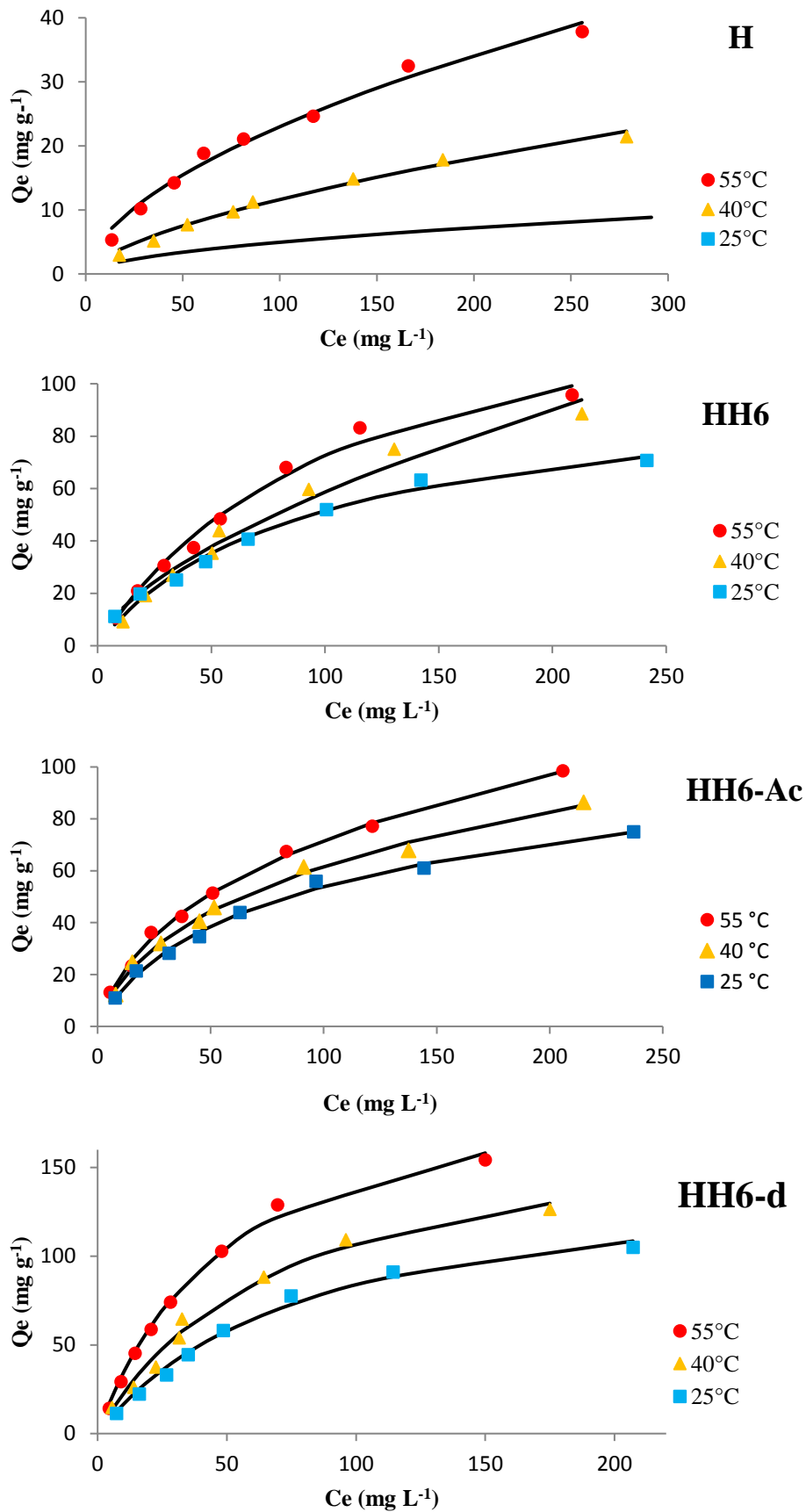
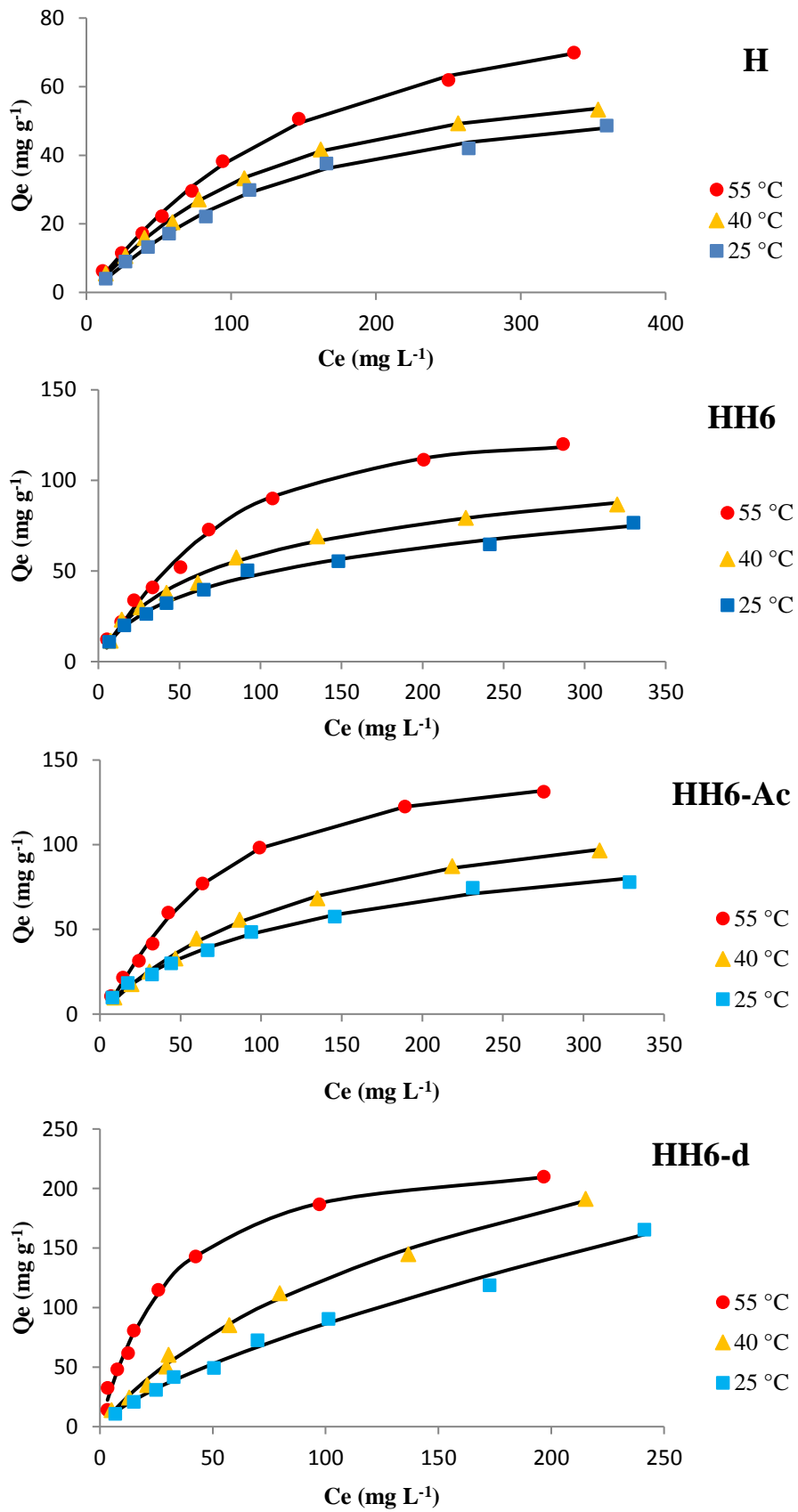


Figure III.17. Isothermes de DFC expérimentales ( . . . ) et théoriques d'après le modèle de Redlich–Peterson (—) pour : H, HH6, HH6-Ac et HH6-d.



**Figure III.18.** Isothermes de TC expérimentales (. . .) et théoriques d’après les modèles de Redlich–Peterson ou Langmuir–Freundlich (—) pour : H, HH6, HH6-Ac et HH6-d.

Tableau III.15. Paramètres de Redlich–Peterson relatifs au diclofénac.

Echantillon	Température (°C)	$Q_{exp}$ (mg/g)	$K_{RP}$ (L g <sup>-1</sup> )	$\beta$	$a_{RP}$ (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-<math>\beta</math></sup>	$R^2$	Erm(%)
<b>H</b>	25	12,2	1,56	0,4692	3,5235	0,986	6,1
	40	37,0	2,87	0,3800	4,0996	0,988	7,7
	55	58,8	6,49	0,4435	3,5321	0,986	8,5
<b>HH6</b>	25	111,1	1,20	0,9264	0,0186	0,988	8,3
	40	142,9	13,42	0,3897	3,6445	0,975	8,6
	55	167,0	1,38	1,0000	0,0091	0,988	4,7
<b>HH6-Ac</b>	25	100,0	1,83	0,8051	0,0585	0,994	3,8
	40	111,0	2,99	0,6955	0,1561	0,993	5,2
	55	125,0	3,51	0,6785	0,1711	0,997	3,5
<b>HH6-d</b>	25	200,0	1,88	0,9999	0,0125	0,991	6,5
	40	200,0	2,59	1,0000	0,0143	0,987	8,2
	55	250,0	4,09	1,0000	0,0192	0,995	5,0

Tableau III.16. Paramètres de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich relatifs à TC.

Echantillon	Température (°C)	Q <sub>eexp</sub> (mg/g)	K (L g <sup>-1</sup> )	β	a (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>β</sup>	Modèle utilisé	R <sup>2</sup>	Erm(%)
<b>H</b>	25	83,3	0,1817	1,2130	0,0030	LF	0,9954	3,3
	40	90,9	0,2424	1,1989	0,0036	LF	0,9989	2,5
	55	125,0	0,2950	1,1786	0,0032	LF	0,9979	5,0
<b>HH6</b>	25	90,9	2,6366	0,7268	0,1567	RP	0,9928	3,0
	40	111,1	2,1193	0,8242	0,0580	RP	0,9920	4,6
	55	166,6	1,4923	1,2555	0,0021	RP	0,9937	8,9
<b>HH6-Ac</b>	25	100,0	1,8237	0,8151	0,0139	LF	0,9936	4,9
	40	142,9	0,9909	1,0094	0,0071	LF	0,9975	3,9
	55	200,0	0,6692	1,3132	0,0044	LF	0,9974	6,6
<b>HH6-d</b>	25	200,0	15,7292	0,3051	4,2236	RP	0,9922	6,8
	40	250,0	2,4221	0,7945	0,0245	RP	0,9957	7,0
	55	333,3	7,2446	1,0564	0,0219	RP	0,9940	6,3

Comme le montre le tableau III.15, l'équation de Redlich–Peterson fournit une bonne description de l'adsorption de diclofénac par H, HH6, HH6-Ac et HH6-d. Les paramètres de validation sont les suivants :  $R^2 \geq 0,98$  et  $E_{rm} < 9,0 \%$ , c'est-à-dire meilleur que ceux obtenus à travers les autres modèles. Ce modèle a également ajusté de manière adéquate les isothermes d'adsorption du DFC par des composites LDH–charbon actif [26]. Les valeurs de  $K_{RP}$  augmentent globalement avec la température, pour un matériau donné, conformément à l'évolution de la capacité d'adsorption. Les valeurs de  $\beta$  tendent vers 1 pour HH6-d, ce qui indique que le modèle de Redlich–Peterson bascule vers le modèle de Langmuir et explique l'évolution d'autres paramètres à l'instar du pH.

Les résultats de l'adsorption de tétracycline ont été analysés avec les modèles de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich. Les valeurs de  $R^2$  et  $E_{rm}$  sont respectivement  $\geq 0,99$  et  $< 9,0 \%$ . Ces équations se révèlent dès lors supérieures à celles issues de la régression linéaire, c'est à dire Langmuir et Freundlich. Le paramètre  $a_{RP}$  qui représente en quelque sorte la "résistance du milieu" diminue pour les organohalloysites au fur et à mesure que la température augmente. Ceci implique qu'une élévation de température favorise l'adsorption de tétracycline.

### III.3.5.5. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , de l'enthalpie,  $\Delta H^\circ$ , et de l'entropie,  $\Delta S^\circ$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H^\circ$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [27].

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

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

Où

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H^\circ$ : Enthalpie (kJ/mole)

$\Delta S^\circ$ : Entropie (kJ/mole K)

T: Température absolue (K)

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

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

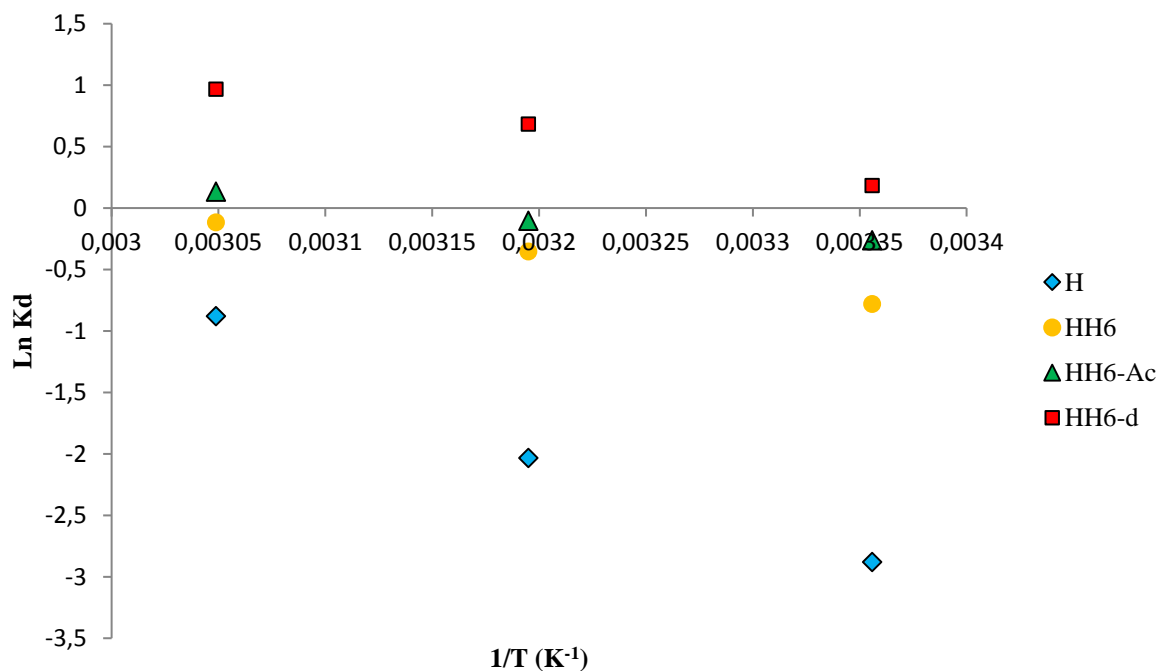
$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.18})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température. L'enthalpie standard,  $\Delta H^\circ$ , et l'entropie standard,  $\Delta S^\circ$ , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$  :

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

Les tracés de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , pour l'ensemble des échantillons, relatifs au diclofénac et tétracycline, sont représentés sur les figures III.19 et III.20, respectivement.



**Figure III.19.** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (DFC).

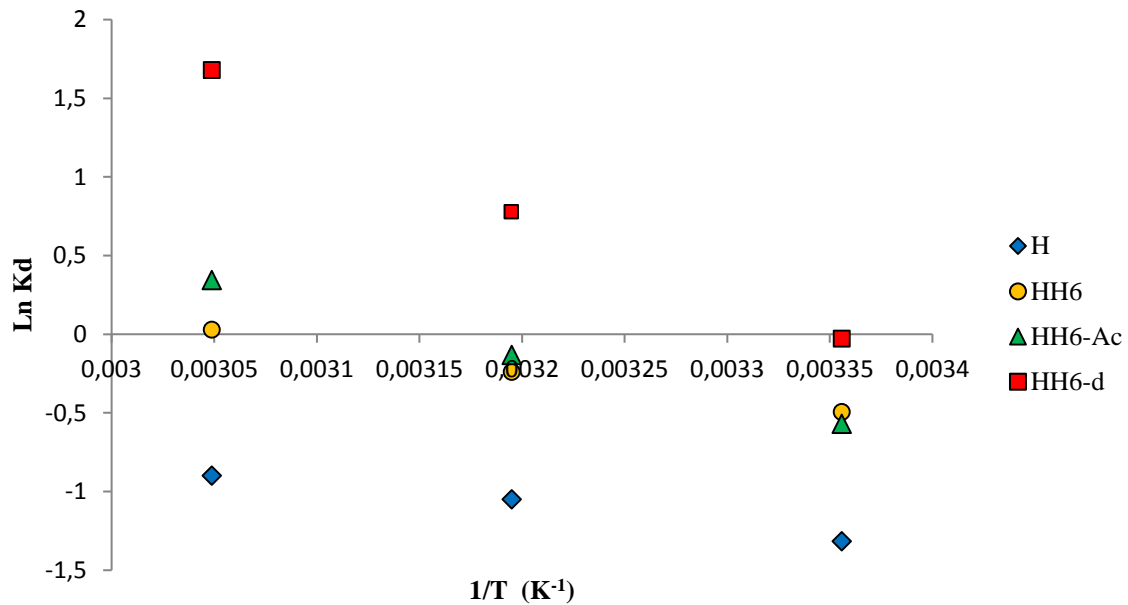


Figure III.20. Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (TC).

Tableau III.17. Grandeurs thermodynamiques relatives au diclofénac.

Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mole K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
H	54,0	0,156	7,31	4,95	2,60
HH6	18,0	0,066	-1,66	-2,56	-3,64
HH6-Ac	10,69	0,039	-0,97	-1,56	-2,14
HH6-d	21,3	0,073	-0,52	-1,62	-2,72

Le tableau III.17 regroupe les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de DFC. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  pour HH6, HH6-Ac et HH6-d soulignent le caractère spontané du processus, contrairement à l'argile non modifiée. L'augmentation de l'amplitude de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température signifie que le processus est soutenu par l'énergie thermique. Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  montrent que l'élimination des DFC est endothermique. Cependant, des valeurs inférieures à  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$  sont caractéristiques de la physisorption [28], qui est le cas de cette étude. En outre, le système adsorbat-adsorbant est beaucoup plus désordonné ( $\Delta S^\circ > 0$ ). La principale contribution à la valeur négative de

l'énergie de Gibbs est la valeur positive élevée de l'entropie, considérant que l'enthalpie est positive.

Lorsque deux entités non polaires, constituées de la fraction organique de DFC et de la longue chaîne alkyle de HDTMA, sont susceptibles de se rencontrer, elles génèrent une interaction hydrophobe, parfois appelée liaison hydrophobe. Cette interaction est entropique et la valeur positive de l'entropie générée est la conséquence de la perte de l'eau structurée qui entoure les molécules de DFC et le transfert de ces derniers de la solution vers les organohalloysites, lequel est aussi la conséquence de la libération des molécules d'eau initialement présentes à la surface de ces matériaux [1]. La diminution de l'organisation du solvant et donc une nette augmentation de l'entropie du système ( $\Delta S^\circ > 0$ ) est suffisamment significative pour induire l'association spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ) d'entités hydrophobes dans un solvant polaire [29, 30]. Par ailleurs, l'attraction hydrophobe est également renforcée par l'augmentation de la température [30], en étroite collaboration avec l'évolution de la quantité de DFC adsorbée par les organohalloysites, en fonction de la température. Un processus endothermique, aléatoire et spontané a également été trouvé pour l'adsorption de diclofénac par une montmorillonite intercalée par HDTMA [31].

Les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de TC sont affichés dans le tableau III.18.

**Tableau III.18.** Grandeurs thermodynamiques relatives à la tétracycline.

Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mole K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
H	11,31	0,027	3,22	2,80	2,40
HH6	14,15	0,043	1,23	0,58	- 0,07
HH6-Ac	24,71	0,078	1,44	0,27	-0,90
HH6-d	46,16	0,154	0,15	-2,16	-4,48

Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  montrent le caractère endothermique de l'adsorption de tétracycline, laquelle est de nature physique [28]. Le système adsorbat-adsorbant est aussi beaucoup plus désordonné ( $\Delta S^\circ > 0$ ). Toutefois, cette augmentation de désordre, conséquence

de la perte de l'eau structurée qui entoure les molécules de tétracycline et le transfert de ces derniers de la solution vers les matériaux, ne provoque pas une liaison hydrophobe suffisamment forte, de sorte que l'adsorption de TC par les organohalloysites n'est spontanée qu'à haute température, c'est à dire à 55 °C pour HH6 et HH6-Ac et 40 et 55 °C pour HH6-d.

### III.4. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau III.19 compare la quantité maximale de diclofénac ou tétracycline adsorbée par HH6-d par rapport à celle des matériaux de nature différente.

**Tableau III.19.** Capacités de fixation de diclofénac ou tétracycline par différents adsorbants.

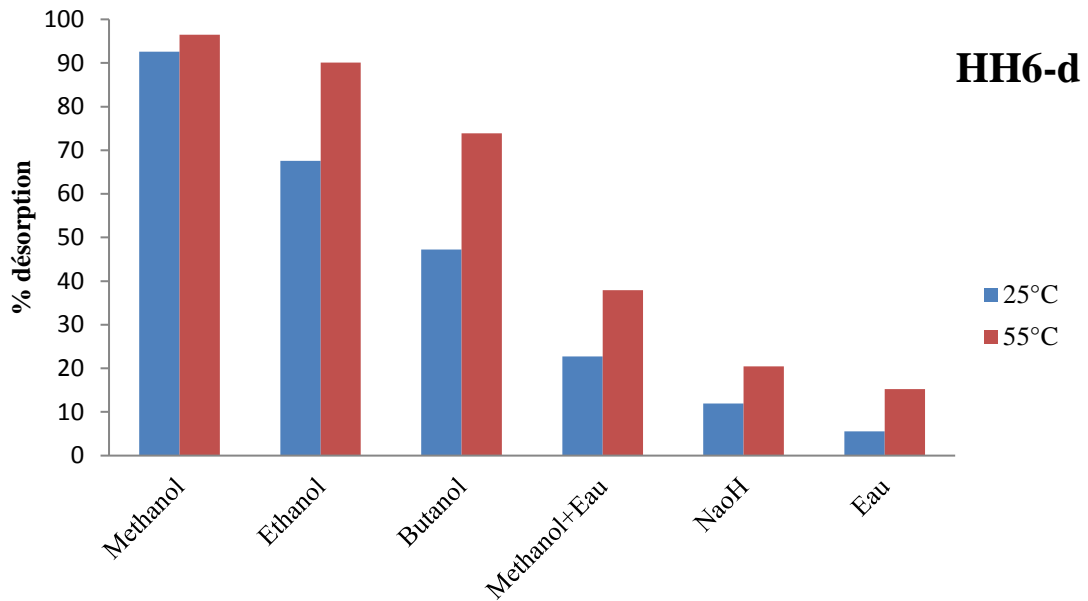
Diclofénac			Tétracycline		
Adsorbants	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Réf.	Adsorbants	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Réf.
Argile-HDTMA	0,9	[22]	Complexe subst. humique-argile	11,1	[36]
Organo-bentonite	19,0	[4]	Chitosan	19,2	[37]
Biochar	32,0	[32]	Apatite	33,7	[38]
HDTMA-Montmorillonite	52,5	[33]	Boues activées par fer	52,9	[39]
Charbon actif commercial	76,0	[31]	Fe-SBA15	74,9	[40]
LDH Zn/Al	94,0	[34]	Coquille pistache– ZnO	95,1	[41]
Charbon actif (noix de coco)	103,0	[35]	Argile rectorite	135,0	[42]
Fer zéro-valent	148,0	[32]	Nanotubes carbone multiparois	148,0	[43]
<b>HH6-d</b>	<b>154,3</b>	–	<b>HH6-d</b>	<b>210,0</b>	–

Nous remarquons que l'échantillon dont la fraction intercalée est la plus importante a une excellente capacité d'adsorption en DFC et TC, car elle est supérieure à beaucoup d'autres matériaux, à l'instar d'organobentonite, LDH, charbon actif, chitosan, apatite, argile, boue activée, ...

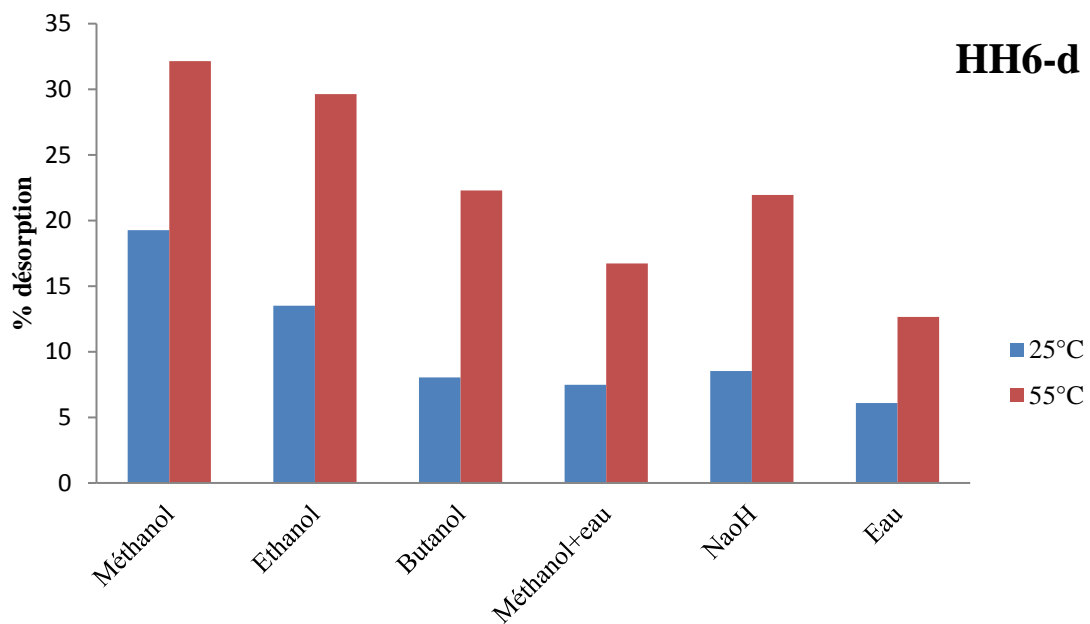
### III.5. DESORPTION ET REGENERATION

#### III.5.1. Désorption de diclofénac et tétracycline par différents solvants

La désorption et la régénération fournissent des indications précieuses sur le potentiel de régénération de notre meilleur adsorbant, c'est à dire HH6-d. Six éluants ont été utilisés pour éliminer DFC ou TC. Le résultat est représenté sur les figures III.21 et III.22.



**Figure III.21.** Désorption de DFC à partir de HH6-d via différents éluants, à 25 et 55 °C.



**Figure III.22.** Désorption de TC à partir de HH6-d via différents éluants, à 25 et 55 °C.

L'eau est l'éluant le moins efficace dans la récupération de DFC ou TC. Ceci prouve que ces produits pharmaceutiques ont plus d'affinité pour HH6-d que pour l'eau, à cause de leurs composantes hydrophobes.

La capacité de désorption décroît selon la séquence : méthanol > éthanol > butanol, c'est à dire conformément à leur masse molaire et encombrement croissants. La réduction de la masse molaire améliore leur performance de désorption, car les plus petites molécules pénètrent facilement le réseau des organohalloysites en extrayant les molécules de TC ou DFC [44].

Quelque soit le produit pharmaceutique, la désorption augmente avec la température du bain thermostaté. Comme l'adsorption est favorisée avec l'augmentation de température, une solution d'éluant à 55 °C favoriserait le chemin inverse des molécules adsorbées, c'est à dire un taux de désorption plus élevé.

### III.5.2. Régénération par le méthanol

L'étude de la régénération a consisté à l'évaluation de cinq cycles d'adsorption–désorption, en utilisant le méthanol comme éluant. Les résultats sont représentés sur les figures III.23 et III.24.

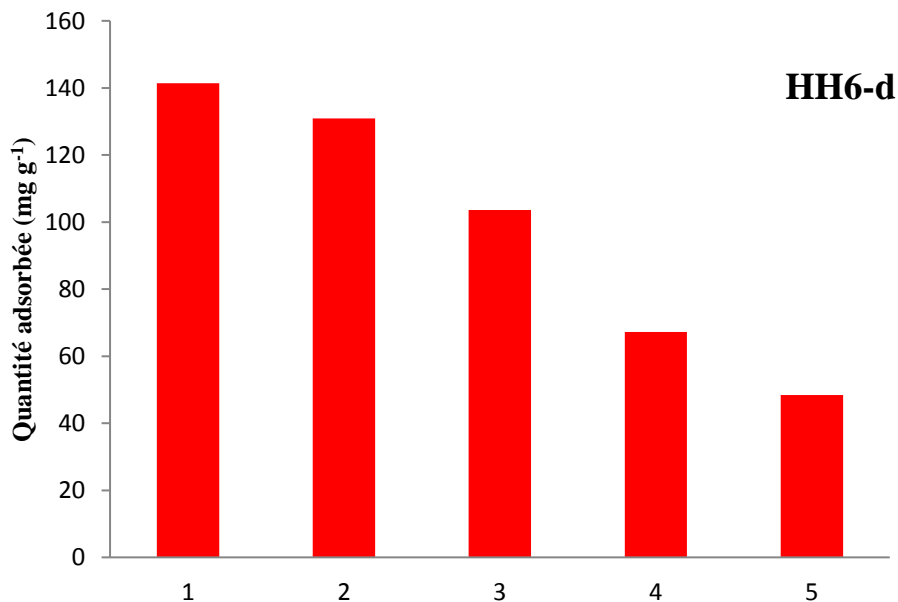
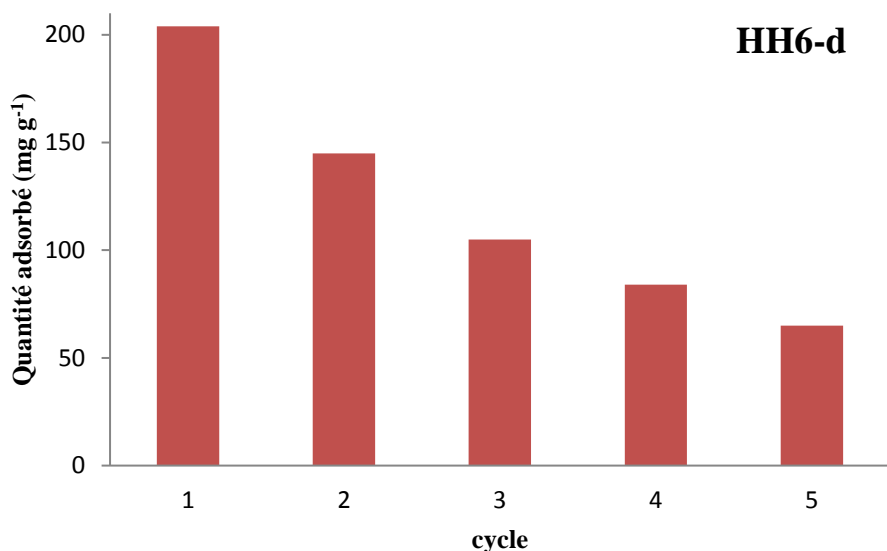


Figure III.23. Régénération de HH6-d vis-à-vis de DFC par le méthanol, à 55 °C.



**Figure III.24.** Régénération de HH6-d vis-à-vis de TC par le méthanol, à 55 °C.

Pour diclofénac, HH6-d conserve une capacité d'adsorption comparable pour trois cycles. Elle diminue ensuite à 67,3 pour atteindre 48,4 mg g<sup>-1</sup> pour le cinquième cycle. Les mêmes considérations restent valables pour la tétracycline. Le taux de désorption est assez important pour les trois premiers cycles d'adsorption-désorption de TC et diminue graduellement par la suite. L'un des problèmes rencontrés est qu'à chaque cycle une quantité de HH6-d est perdue. Une autre difficulté est qu'à chaque désorption, le méthanol occupait en permanence des sites d'adsorption [45]. Ceci explique pourquoi qu'à partir d'un certain nombre de cycles, l'adsorption diminue.

### III.6. ANALYSE FTIR

Les spectres infrarouges de HH6-d, DFC et HH6-d après adsorption de DFC (HH6-d chargé en DFC) sont représentés sur la figure III.25. Le spectre de HH6-d met en évidence deux bandes à 3694 et 3619 cm<sup>-1</sup>, attribuées respectivement à la vibration de valence des hydroxyles de la surface interne et des hydroxyles internes [46]. La bande à 3455 cm<sup>-1</sup> est due au chevauchement des élongations antisymétrique et symétrique des groupes hydroxyles appartenant aux molécules d'eau [47]. Les bandes à 2923 et 2851 cm<sup>-1</sup> sont la conséquence des élongations antisymétrique et symétrique des groupements CH<sub>2</sub> [48]. La mise en évidence

de ces pics reflète l'interaction du tensioactif avec le réseau halloysitique. La vibration de déformation de l'eau se produit à 1642, tandis que celle à 1462  $\text{cm}^{-1}$  est due à la déformation dans le plan de  $\text{CH}_2$ . La vibration d'élongation de C–C se produit à 1118  $\text{cm}^{-1}$  [48]. Les pics à 1093 et 1034  $\text{cm}^{-1}$  sont la conséquence des modes d'élongation de Si–O apical et de Si–O–Si. Les bandes à 910, 752, 690, 537, 470 et 430  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement provoquées par les vibrations de déformation Al–O–H, d'élongation Si–O–Al et de déformation Al–OH, Al–O, Si–O–Si et Si–O [49].

L'identification des pics de DFC est la suivante : 3387  $\text{cm}^{-1}$  (élongation N–H) ; 1580 et 1398  $\text{cm}^{-1}$  (élongations asymétrique et symétrique de l'ion carboxylate) ; 1605, 1505 et 1455  $\text{cm}^{-1}$  (élongation C=C aromatique) ; 1306  $\text{cm}^{-1}$  (élongation C–N) ; 1092  $\text{cm}^{-1}$  (déformation dans le plan C–H aromatique) ; 770  $\text{cm}^{-1}$  (déformation de type balancement C–H aromatique); 746  $\text{cm}^{-1}$  (élongation C–Cl). L'attribution des bandes de diclofénac a été faite à partir de différentes sources [50, 51].

Après l'adsorption de diclofénac, des modifications importantes ont lieu (Figure III.25 HH6-d chargé en DFC). Certains pics se déplacent alors que d'autres disparaissent. Une augmentation de l'intensité du pic à 3694  $\text{cm}^{-1}$ , associée à la vibration d'élongation des hydroxyles de la surface interne, est observée, suggérant une implication de l'espace interfoliaire dans l'adsorption de DFC. L'intensité de la bande à 3455  $\text{cm}^{-1}$  diminue considérablement, ce qui indique que l'adsorption du produit pharmaceutique se fait au détriment de l'eau initialement présente. Cette hypothèse est confortée par la forte diminution de la bande à 1645  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes à 1462 et 1118  $\text{cm}^{-1}$  (respectivement déformation  $\text{CH}_2$  et élongation C–C, chaîne hydrocarbonée de HDTMA), celles à 1605, 1505 et 1455  $\text{cm}^{-1}$  (élongation C=C aromatique, DFC) et à 1092 et 770  $\text{cm}^{-1}$  (respectivement déformation dans le plan et balancement des C–H aromatiques, DFC), mettent en évidence un déplacement de leur fréquence et/ou augmentation ou affaiblissement de leur intensité, de sorte qu'une interaction se produit entre la chaîne hydrocarbonée de HDTMA et la structure aromatique de la molécule de diclofénac. Comme il s'agit de deux entités hydrophobes, l'interaction serait de type liaison hydrophobe. La même observation s'applique aux bandes d'anions carboxylate (1580 et 1398  $\text{cm}^{-1}$ ) et à celles des groupes aluminol, positifs, qui recouvrent les parois du lumen (910, 752, 690 et 537  $\text{cm}^{-1}$ ) [52].

## HH6-d chargé en DFC

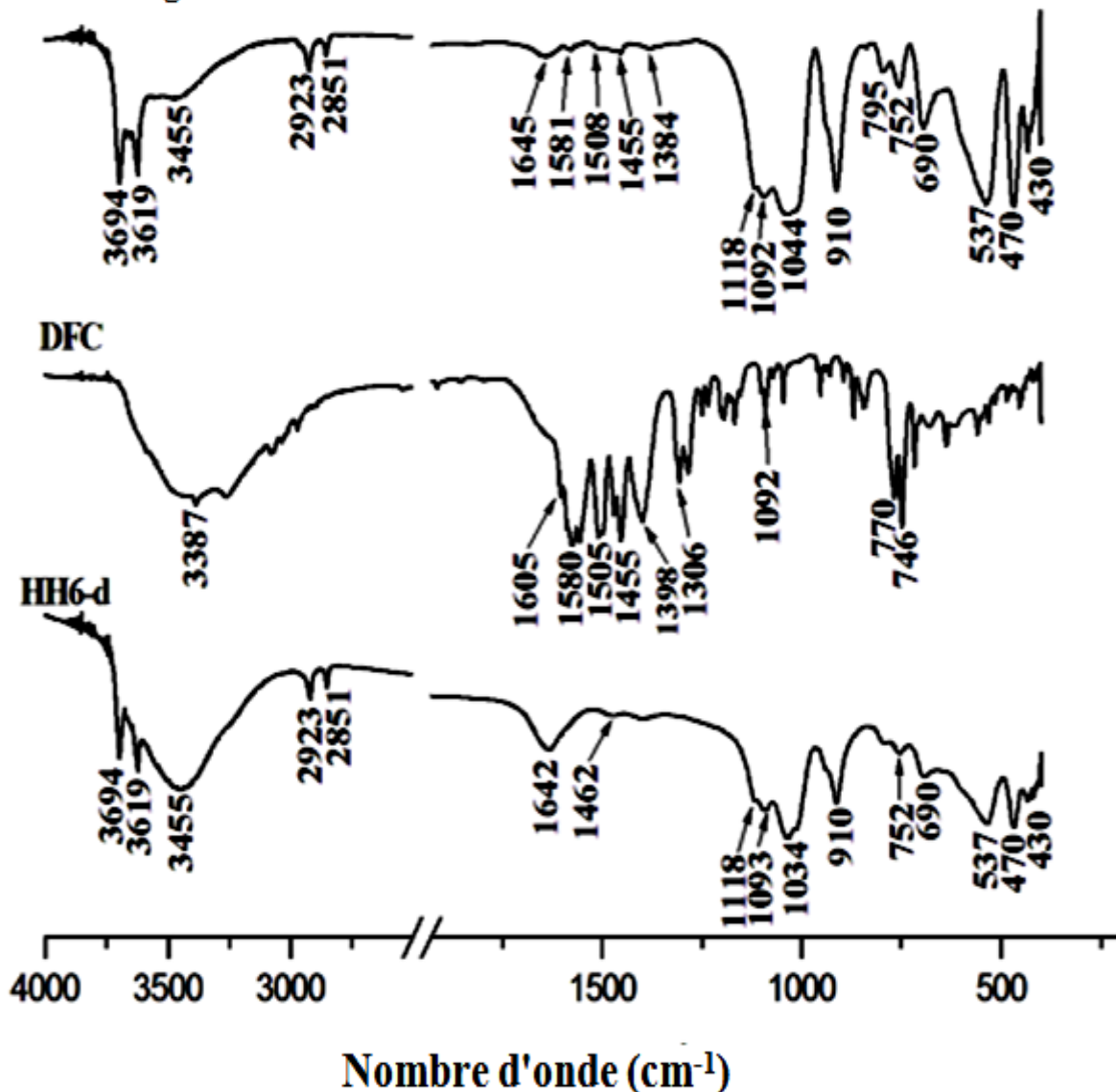


Figure III.25. Spectres FTIR de HH6-d, DFC et HH6-d chargé en DFC.

### III.7. MECANISME D'INTERACTION

D'après la discussion de l'analyse FTIR, il est évident que le mécanisme d'interaction DFC-HH6-d implique deux voies: interaction entre deux entités hydrophobes, appelée également liaison hydrophobe, et interaction électrostatique entre la partie anionique de DFC et le groupe aluminol du lumen chargé positivement.

La liaison hydrophobe a été mise en évidence indirectement à travers l'évolution des paramètres thermodynamiques. L'interaction DFC–organohalloysite était entropique et la valeur positive de l'entropie était la conséquence de la libération de molécules d'eau de la surface de HH6-d, suite à leur remplacement par des molécules de DFC adsorbées. Cette libération d'eau a été montrée par FTIR: diminution significative de l'intensité des bandes à 3455 et 1645  $\text{cm}^{-1}$ , après adsorption de DFC. La liaison hydrophobe impliquerait la chaîne hydrocarbonée de HDTMA et la partie hydrophobe de DFC représentée par des groupes aromatiques. Elle se produit non seulement à la surface des nanotubes halloysitiques composée de siloxane (Si–O–Si), compte tenu de l'implication des bandes 1034, 470  $\text{cm}^{-1}$  (Si–O–Si), 1093 et 430  $\text{cm}^{-1}$  (Si–O), mais aussi à l'intérieur de l'espace interfoliaire, où les cations HDTMA sont intercalés. De Oliveira et Guégan [53] ont montré qu'une interaction hydrophobe se produit dans l'espace interfoliaire entre les molécules de diclofénac et les cations benzyldiméthyltétradécyl ammonium, un tensioactif semblable à HDTMA, intercalés dans la montmorillonite. L'introduction de HDTMA dans le réseau de la bentonite a permis de renforcer la nature organophile de sa surface, ce qui a conduit à une meilleure adsorption de diclofénac [4] et tétracycline [54].

L'interaction électrostatique intervient entre la charge négative de l'ion carboxylate ( $\text{COO}^-$ ) et la charge positive des groupes aluminol qui recouvrent le lumen. Chen et al [55] ont montré que le lumen a pour propriété de piéger des substances chimiques anioniques, comme le méthylorange, via une interaction électrostatique entre sa charge positive représentée par les groupes aluminol et la charge négative de la substance piégée. Dans cet ordre d'idées, des régions fortement électronégatives entourant l'ion carboxylate de DFC ont été identifiées par la théorie quantique [56]. Une étude infrarouge a également confirmé l'implication des anions carboxylate de DFC dans une interaction électrostatique avec une bentonite intercalée par HDTMA [3]. Dans un article précédent [57], notre équipe de recherche a montré que les cations HDTMA intercalés dans l'espace interfoliaire adoptent une configuration monocouche de type paraffine, avec un angle d'inclinaison de 52,5°. Sur cette base, nous avons schématisé l'interaction des molécules de DFC avec HH6-d (Figure III.26).

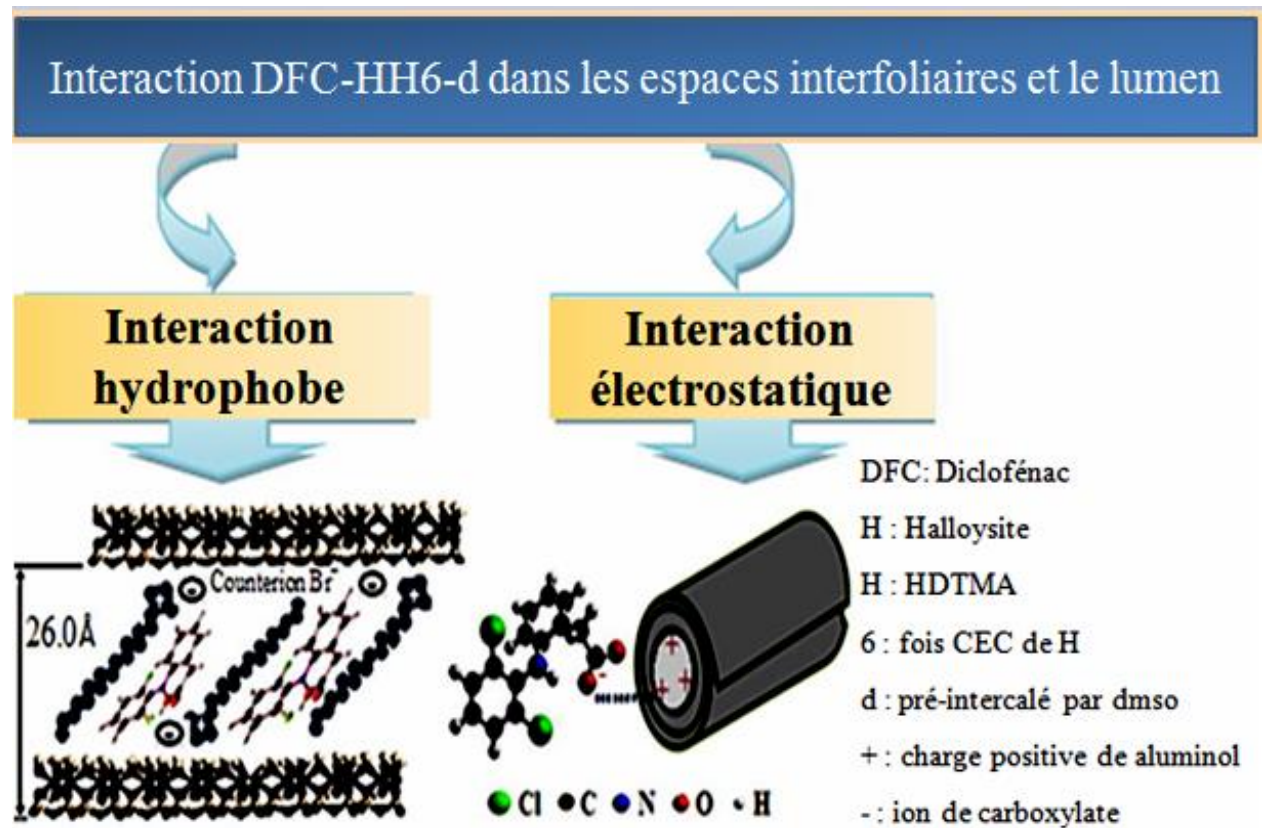


Figure III.26. Mécanisme d'interactions DFC–HH6-d.

### III.8. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de diclofénac et tétracycline, en mode monosoluté, par des matériaux halloysitiques intercalés directement ou préalablement pré-intercalés. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV aux longueurs d'onde caractéristiques de 276 et 355 nm, respectivement pour DFC et TC. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont : pH de la solution: 6,5 (DFC) et 8,5 (TC), temps de contact à l'équilibre: 120 min.

L'adsorption de diclofénac et tétracycline est rapide au cours des vingt premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, 4 modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. L'adsorption des deux polluants suit convenablement le modèle de pseudo-second ordre, avec une contribution de la diffusion

intra-particulaire et Elovich. Ce dernier modèle signifie que l'adsorption de DFC et TC est un processus activé.

Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. L'affinité vis-à-vis du diclofénac et tétracycline évolue selon la séquence suivante: HH6-d > HH6-Ac > HH6 > H, c'est à dire conformément au taux d'intercalation. Les équations de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich décrivent très convenablement les isothermes d'adsorption de DFC et TC. Il s'agit de modèles mathématiques à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prennent en considération les propriétés de surface des matériaux. Les paramètres de validation de ces modèles étaient les suivants :  $R^2 \geq 0,98$  et  $E_{rm} < 9,0$  %.

Les grandeurs thermodynamiques ont révélé un caractère spontané vis-à-vis de l'adsorption de DFC par les organohalloysites et spontané à haute température pour TC. De plus, il s'agit d'un processus endothermique, même s'il est de nature physique, avec un système adsorbat–adsorbant beaucoup plus désordonné. L'eau est le désorbant le plus médiocre, tandis que le méthanol est le plus efficace, pour les deux produits pharmaceutiques. L'étude de la régénération a montré que HH6-d, le meilleur adsorbant, conserve une capacité d'adsorption comparable pour trois cycles.

D'après l'analyse FTIR, le mécanisme d'interaction DFC–HH6-d et TC–HH6-d implique deux voies: interaction entre deux entités hydrophobes, appelée également liaison hydrophobe, et interaction électrostatique entre la partie anionique de DFC et le groupe aluminol du lumen chargé positivement.

## RÉFÉRENCES

- [1] V.O.. Leone, M.C.. Pereira, S.F. d. . Aquino, L.C.D.. Oliveira, S.. A.Corrêa, T. d. C. Ramalho, L.V.A.. Gurgel, A.C. d. Silva, Adsorption of diclofenac on a magnetic adsorbent based on maghemite: experimental and theoretical studies., *New J. Chem.* 42 (2018) 437–449.
- [2] A.M. Awad, S.M.R. Shaikh, R. Jalab, M.H. Gulied, M.S. Nasser, A. Benamor, S. Adham, Adsorption of Organic Pollutants by Natural and Modified Clays : A Comprehensive Review, *Sep. Purif. Technol.* 231 (2019) 115719.
- [3] J.I. Martinez-Costa, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac, *Clays Clay Miner.* 66 (2018) 515–528.
- [4] Thanhmingliana, D. Tiwari, Efficient use of hybrid materials in the remediation of

- aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 364–373.
- [5] P.-H. Chang, Z. Li, W.-T. Jiang, C.-Y. Kuo, J.-S. Jean, Adsorption of tetracycline on montmorillonite influence of solution pH , temperature , and ionic strength Adsorption of tetracycline on montmorillonite : influence of solution pH , temperature , and ionic, *Desalin. Water Treat.* 96 (2015) 105–115.
- [6] H. Wu, H. Xie, G. He, Y. Guan, Y. Zhang, Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 161–169.
- [7] Z. Li, L. Schulz, C. Ackley, N. Fenske, adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges, *J. Colloid Interface Sci.* 351 (2010) 254–260.
- [8] S. Sinha Ray, R. Gusain, N. Kumar, Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics, in *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, (2020) 101–118.
- [9] M. Kaur, M. Datta, Diclofenac sodium adsorption onto montmorillonite : Adsorption equilibrium, *Adsorpt. Sci. Technol.* 32 (2014) 365–388.
- [10] N. Mosaleheh, M.N. Sarvi, Minimizing the Residual Antimicrobial Activity of Tetracycline after Adsorption into the Montmorillonite : Effect of Organic Modification, Elsevier Inc., 2020.
- [11] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1–39.
- [12] M.H. Baki, F. Shemirani, R. Khani, M. Bayat, Applicability of diclofenac – montmorillonite as a selective sorbent for adsorption of palladium ( II ); kinetic and thermodynamic studies, *Anal. Methods.* 6 (2014) 1875–1883.
- [13] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [14] N. Boukhalifa, N. Djebri, M. Boutahala, Remediation of polluted water by diclofenac drug by adsorption technology, *Algerian J. Env. Sci. Technol.* 3 (2017) 409-413
- [15] N. Liu, M. Wang, M. Liu, F. Liu, L. Weng, L.K. Koopal, W. Tan, Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites, *J. Hazard. Mater.* 225–226 (2012) 28–35.
- [16] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 1963 (89AD) 31–59.
- [17] M. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids., *Chem Rev.* 60 (1960) 267–312.
- [18] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–268.

- [19] C.H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755–765.
- [20] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [21] P.A. Gamboa, J.J. Ramírez-García, M. Solache-Ríos, C. Díaz-Nava, J.L. Gallegos-Pérez, Comparison of different modified aluminosilicate networks for the removal of diclofenac, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 26401–26413.
- [22] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [23] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, H. He, Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water : A review, *Appl. Clay Sci.* 123 (2016) 239–258.
- [24] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024–1024. [22]
- [25] M. Jaroniec, A. Derylo, A.W. Marczewski, The Langmuir–Freundlich equation in adsorption from dilute solutions on solids, *Monatsh. Chem.* 114 (1983) 393–397.
- [26] P. Vanessa, S. Lins, D. Carlos, A. Honjo, J. Leandro, G. Luiz, A. Yazidi, A. Erto, C. Lucia, D. Paiva, S. Zanta, L. Meili, Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl / LDH- activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 586 (2020) 124217.
- [27] E. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption., *J Mol Liq.* 273 (2019) 425–434.
- [28] H. Mahmoodian, O. Moradi, I. Tyagi, A. Maity, M. Asif, V.K. Gupta, Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite, *J. Mol. Liq.* 202 (2015) 189–198.
- [29] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry for the Life Sciences*, Oxford, UK: Oxford University Press, 2006.
- [30] H.Y. Erbil, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing, 2006.
- [31] B.N. Bhadra, P.W. Seo, S.H. Jung, Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon, *Chem. Eng. J.* 301 (2016) 27–34.
- [32] T. Xiong, X. Yuan, H. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg / Al layered double hydroxide-poly ( m-phenylenediamine) composite, *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 83–91.

- [33] T. De Oliveira, R. Guégan, T. Thiebault, C. Le Milbeau, F. Muller, V. Teixeira, M. Giovanela, M. Boussafir, Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions, *J. Hazard. Mater.* 323 (2017) 558–566.
- [34] N. Boukhalfa, M. Boutahala, Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution, *Adsorpt. Sci. Technol.* 35 (2017) 20–36.
- [35] M.D. Vedenyapina, P. Stopp, D. Weichgrebe, A.A. Vedenyapin, Adsorption of Diclofenac Sodium, *Solid Fuel Chem.* 50 (2016) 48–52.
- [36] J.R.V. Pils, D.A. Laird, Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-Saturated soil clays, humic substances, and Clay–humic complexes, *Environ., Sci. Technol.* 41 (2007) 1928–1933.
- [37] N.A. Oladoja, R.O.A. Adelagun, A.L. Ahmad, E.I. Unuabonah, H.A. Bello, Preparation of magnetic, macro-reticulated cross-linked chitosan for tetracycline removal from aquatic systems, *Colloids Surf. B Biointerfaces.* 117 (2014) 51–59.
- [38] S. Cazalbou, G. Bertrand, C. Drouet, Tetracycline-Loaded Biomimetic Apatite: An Adsorption Study, *J. Phys. Chem. B.* 119 (2015) 3014–3024.
- [39] X. Yang, G. Xu, H. Yu, Z. Zhang, Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal, *Bioresour. Technol. Rep.* 211 (2016) 566–573.
- [40] Z. Zhang, H. Lan, H. Liu, H. Li, J. Qu, Iron-incorporated mesoporous silica for enhanced adsorption of tetracycline in aqueous solution, *RSC Adv.* 5 (2015) 42407–42413.
- [41] A.A. Mohammed, S.L. Kareem, Adsorption of tetracycline from wastewater by using Pistachio shell coated with ZnO nanoparticles : Equilibrium , kinetic and isotherm studies, *Alexandria Eng. J.* 154 (2019) 0–11.
- [42] P.-H. Chang, J.-S. Jean, W.-T. Jiang, Z. Li, Mechanism of tetracycline sorption on rectorite, *Colloids Surf. A.* 339 (2009) 94–99.
- [43] L. Ji, W. Chen, S. Zheng, Z. Xu, D. Zhu, Adsorption of sulfonamide antibiotics to multiwalled carbon nanotubes, *Langmuir.* 25 (2009) 11608–11613.
- [44] M.A. Fard, B. Barkdoll, Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 193–202.
- [45] S.. Lin, M.. Cheng, Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration, *Waste Manag.* 22 (2002) 595–603.
- [46] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298, K. *J Colloid Interface Sci.* 226 (2000)

- 318–327.
- [47] J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies., *Vib Spectrosc.* 31 (2003) 1–10.
- [48] Sadtler Spectral Handbooks, Inc., Info, Bio-Rad Laboratories, 2005.
- [49] K.S. Abou-El-Sherbini, E.A.M. Elzahany, M.A. Wahba, S.A. Drweesh, N.S. Youssef, Evaluation of some intercalation methods of dimethylsulphoxide onto HCl-treated and untreated Egyptian kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 137 (2017) 33–42.
- [50] B.D. Mistry, *Handbook of Spectroscopic Data Chemistry*, Oxford Book Company, Jaipur, India, 2009.
- [51] P.J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier Waltham, 2011.
- [52] K. Sun, Y. Shi, X. Wang, J. Rasmussen, Z. Li, J. Zhu, Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 1128–1136
- [53] T. De Oliveira, R. Guégan, Coupled Organoclay/Micelle Action for the Adsorption of Diclofenac, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 10209–10215.
- [54] Thanhmingliana, S.M. Lee, D. Tiwari, S.K. Prasad, Efficient attenuation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) and tetracycline using novel hybrid materials: batch and column reactor studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 46834–46842
- [55] H. Chen, H. Yan, Z. Pei, J. Wu, R. Li, Y. Jin, J. Zhao, Trapping characteristic of halloysite lumen for methyl orange, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 769–776.
- [56] R.N. Devi, A.D. Stephen, P. Justin, K. Saravanan, P. Macchi, C. Jelsch, Topological and electrostatic properties of diclofenac molecule as a non-steroidal anti-inflammatory drug: An experimental and theoretical study, *J. Molec. Struct.* 1196 (2019) 42–53.
- [57] K. Mehdi, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chem. Pap.* 73 (2019) 131–139.

## CHAPITRE IV

### COADSORPTION DE DICLOFENAC ET TETRACYCLINE

#### IV.1. INTRODUCTION

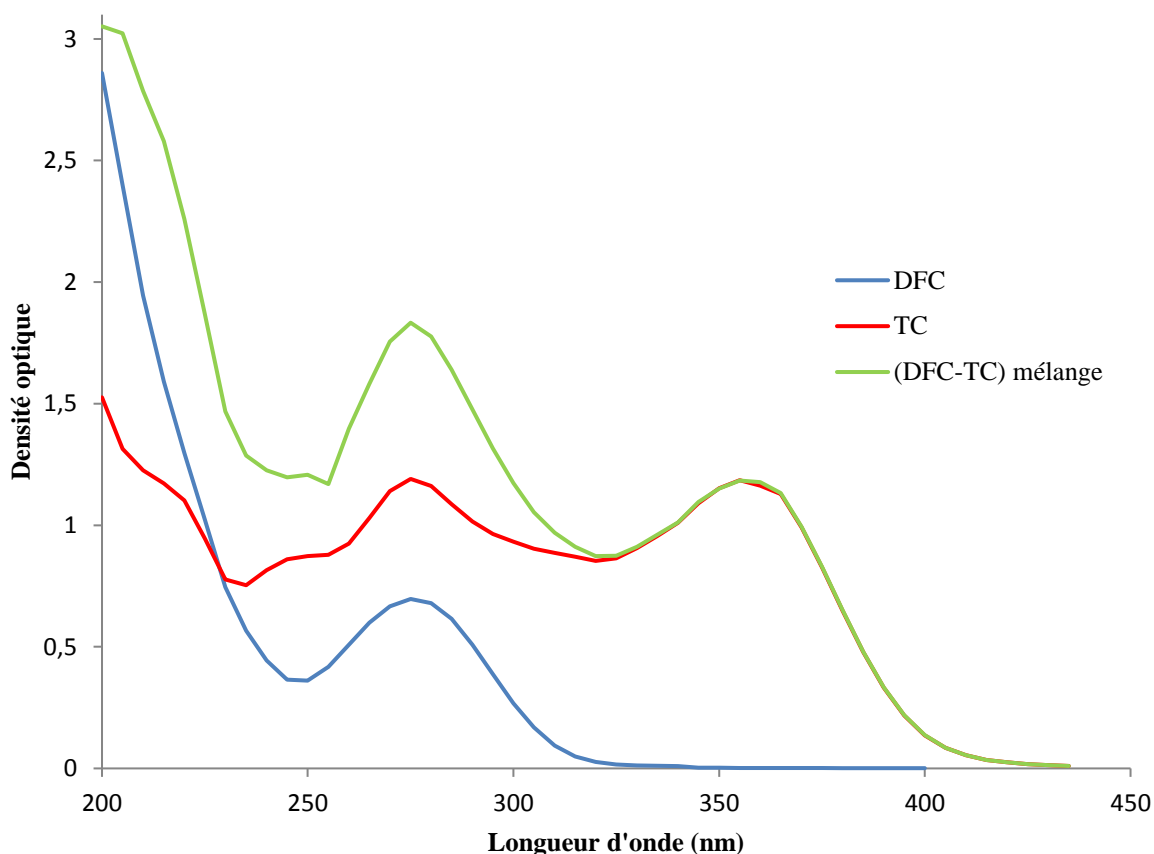
Les rejets multi-polluants sont généralement la règle et la multiplicité peut affecter le comportement de ces polluants, dans la mesure où il peut y avoir des interactions entre eux. Leurs effets antagonistes ou synergiques, dès lors, ne devraient pas être ignorés [1,2]. Dans cet ordre d'idées, nous avons mélangé le diclofénac (DFC) et la tétracycline (TC), pour obtenir une solution artificielle complexe, pour se rapprocher quelque peu de la réalité.

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du précédent dans lequel nous avons étudié les différents paramètres influençant l'adsorption monosoluté de DFC et TC. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la coadsorption de diclofénac et tétracycline par des halloysites non modifiée (H), modifiée directement par HDTMA, HH6, et indirectement via une pré-intercalation par DMSO, HH6-d. Les effets du pH, temps de contact, concentration initiale et température ont été déterminés. Une comparaison entre les systèmes monosoluté et bisoluté a été établie. Les isothermes expérimentales de coadsorption ont été modélisées par des équations à plusieurs paramètres. Les surfaces tridimensionnelles ont également été tracées en utilisant le logiciel Matlab.

#### IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES DE COADSORPTION

##### IV.2.1. Choix de longueurs d'onde

Une solution du mélange binaire de DFC et TC a été analysée par spectrophotométrie UV, dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 200 et 400 nm. Le but est de vérifier si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque polluant. Le résultat est présenté sur la figure IV.1.



**Figure IV.1.** Evolution de la densité optique de DFC et/ou TC en fonction de longueur d'onde.

Les spectres de diclofénac et tétracycline, en mode monosoluté, montrent des  $\lambda_{\max}$  à 276 et 356 nm, respectivement. Dans le cas du mélange binaire, le spectre met aussi en évidence deux fortes bandes correspondant à ces  $\lambda_{\max}$ . Ceci montre que, mis en compétition, chaque polluant absorbe à sa longueur d'onde maximale caractéristique. Toutefois, nous devons aussi tenir compte de l'absorption résiduelle du polluant 2 à  $\lambda_{\max}$  1 et vice versa.

#### IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Chaque polluant a été dosé à 276 et 356 nm. Ce qui fait que le diclofénac et tétracycline disposent de deux courbes d'étalonnage, chacun. Le tracé de ces quatre courbes est représenté sur les figures IV.2a et IV.2b. L'évolution de la densité optique est linéaire avec un coefficient de détermination,  $R^2 \geq 0,999$ , excepté pour la courbe de DFC à 356 nm où  $R^2$  n'était que de 0,975, car l'adsorption était insignifiante avec une pente de  $10^{-6}$ .

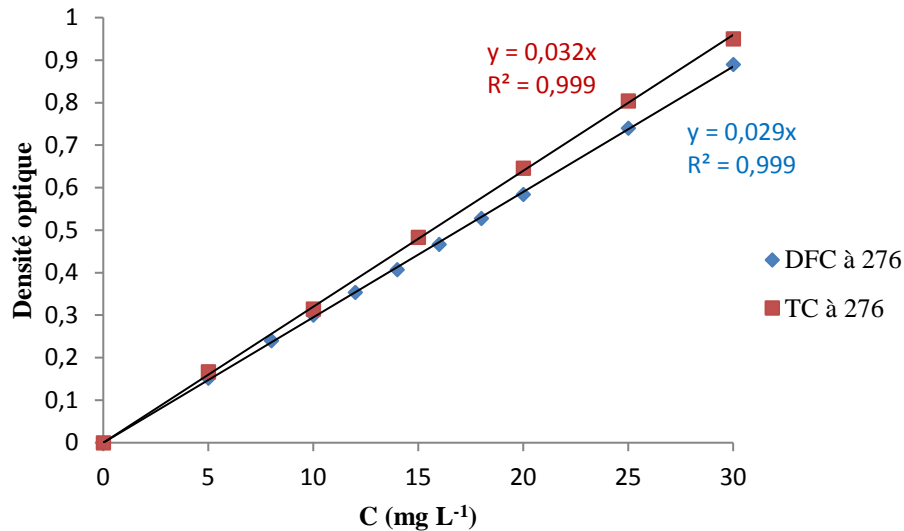


Figure IV.2a. Obtention des courbes d'étalonnage de DFC et TC à 276 nm.

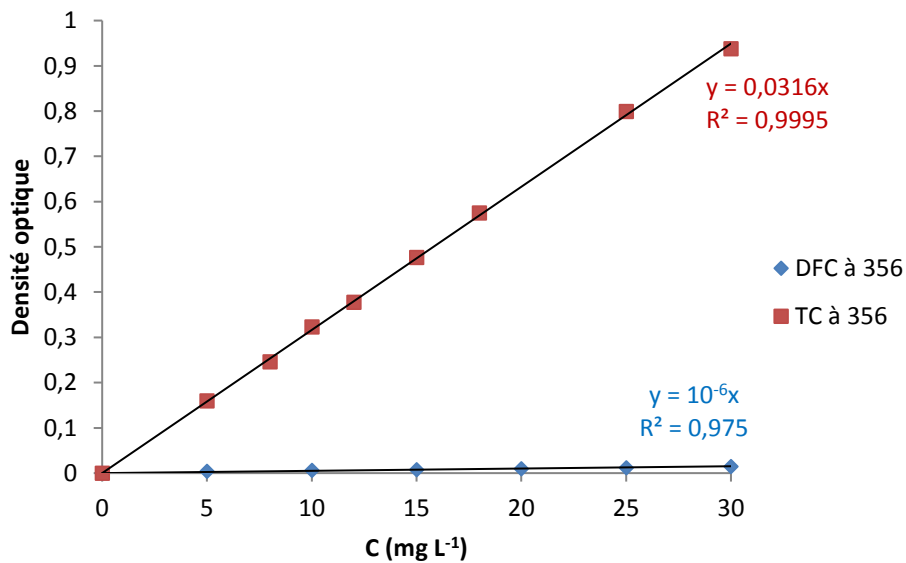


Figure IV.2b. Obtention des courbes d'étalonnage de DFC et TC à 356 nm.

### IV.2.3. Paramètres considérés

Pour chaque expérience, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 0,02 g de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution du mélange binaire, équimolaire, de diclofénac et tétracycline, à la concentration désirée. Le tableau IV.1 regroupe les quantités utilisées pour chaque concentration du mélange.

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

<b>Concentration du mélange (mg/L)</b>	<b>Quantité de tétracycline (mg)</b>	<b>Quantité de diclofénac (mg)</b>
50	30,07	19,93
100	60,15	39,84
200	120,3	79,69
300	180,45	119,54
400	240,6	159,39
500	300,75	199,24
600	360,9	239,09
700	421,05	278,94
800	481,2	318,79

Nous avons étudié, dans ce chapitre, les effets de pH, temps de contact, concentration initiale de chacun des produits pharmaceutiques et température d'adsorption. Les matériaux considérés sont : H, HH6 et HH6-d. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Conditions opératoires considérées lors de la coadsorption de DFC et TC.

<b>1/pH</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	200	1	<b>6</b> <b>8</b> <b>10</b> <b>12</b>	25
<b>2/Cinétique</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
<b>5</b>	200	1	6	25 40 55
<b>10</b>				
<b>15</b>				
<b>30</b>				
<b>60</b>				
<b>120</b>				
<b>240</b>				
<b>3 / Isothermes d'adsorption</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	<b>50</b>	1	6	25 40 55
	<b>100</b>			
	<b>200</b>			
	<b>300</b>			
	<b>400</b>			
	<b>500</b>			
	<b>600</b>			
	<b>700</b>			
<b>800</b>				
Les adsorbants sont :				
Halloysite brute : H				
Halloysite intercalée directement par HDTMA : HH6				
Halloysite pré-intercalée par DMSO ensuite par HDTMA : HH6-d				

### IV.3. EFFET DU pH

Les figures IV.3 et IV.4 montrent l'évolution de la quantité adsorbée par chaque matériau, à l'équilibre, en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention de diclofénac diminue avec l'augmentation du pH, du moins pour HH6-d, contrairement à celle de tétracycline. Cette dernière est, en effet, légèrement favorisée lorsque le pH augmente jusqu'à 8. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 6.

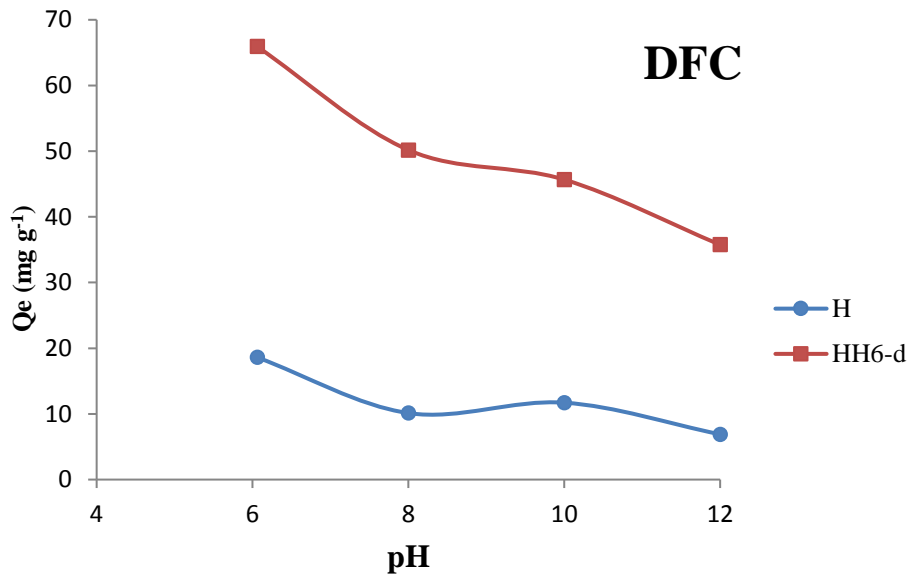


Figure IV.3. Evolution de la quantité de diclofénac adsorbée en fonction du pH.

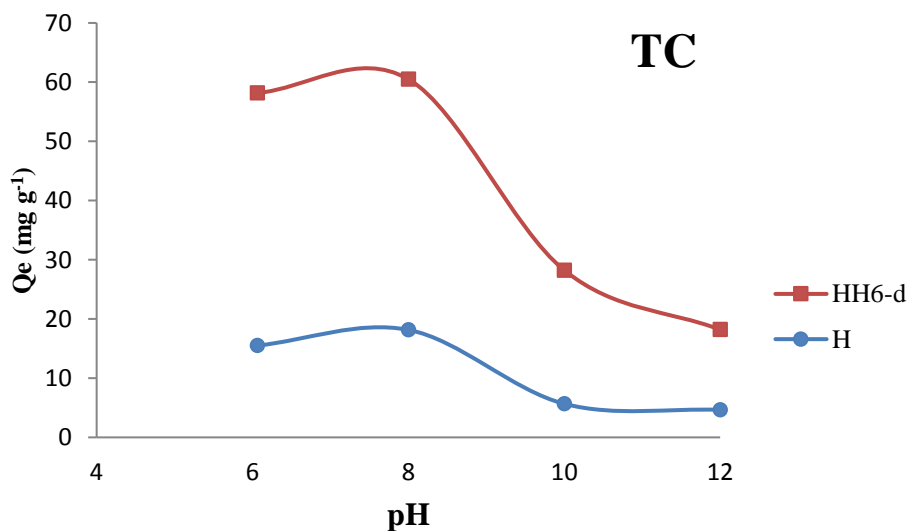
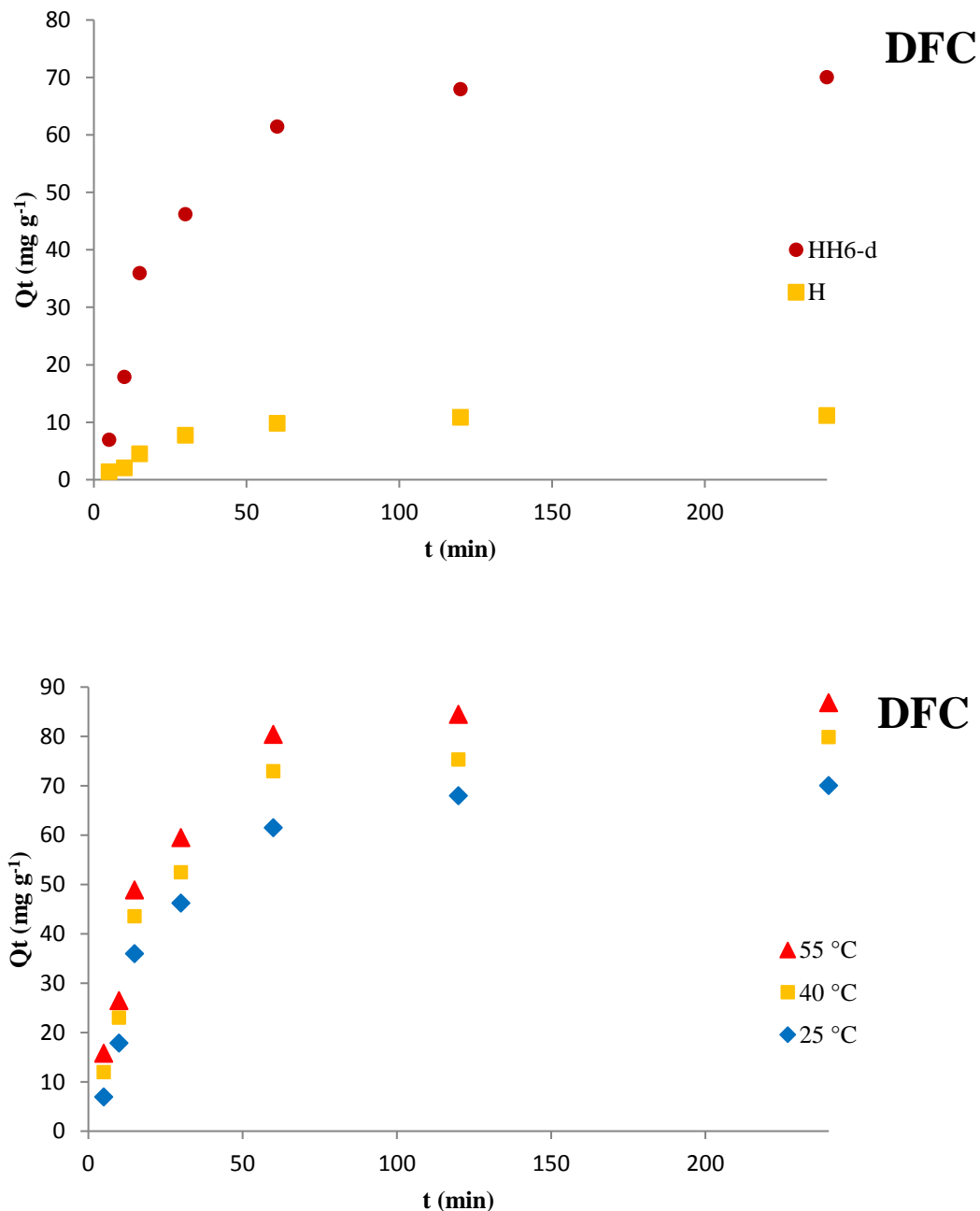


Figure IV.4. Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction du pH.

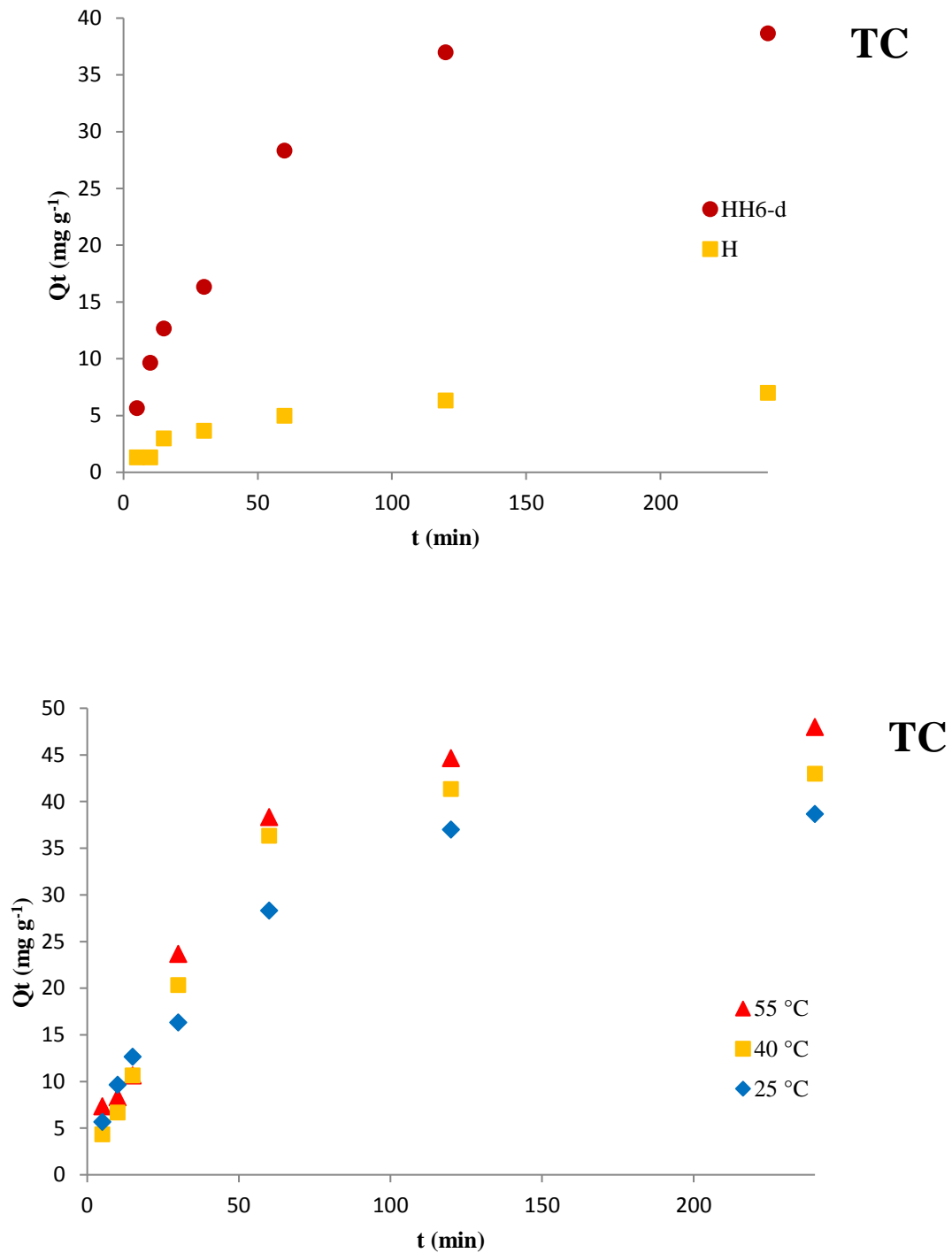
## IV.4. ETUDE CINETIQUE

## IV.4.1. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, nous avons fait varier le temps de contact dans l'intervalle 5–240 min à pH = 6. La concentration initiale du mélange diclofénac-tétracycline est 200 mg/L. La cinétique a été étudiée à 25 °C, pour H et HH6-d, et 25, 40 et 55 °C, pour HH6-d. Les courbes sont représentées sur les figures IV.5 et IV.6.



**Figure IV.5.** Evolution de la quantité de diclofénac adsorbée par les matériaux hallositiques en fonction du temps et température.

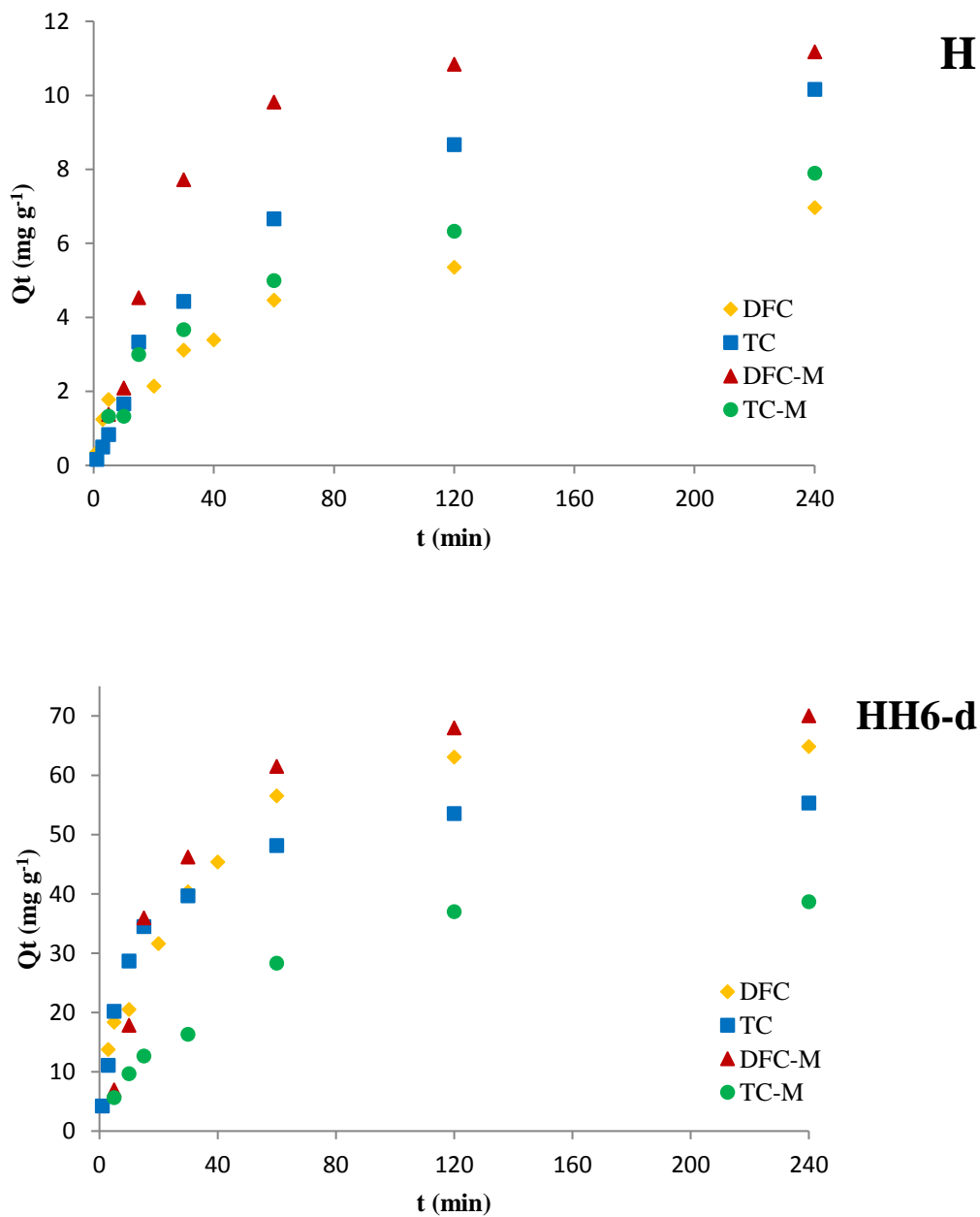


**Figure IV.6.** Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée par les matériaux halloysitiques en fonction du temps et température.

L'adsorption dans le système binaire est rapide au début. En effet, presque 50% de DFC et TC ont été adsorbés respectivement en 15 et 30 min. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative.

L'adsorption de diclofénac augmente avec l'augmentation de température. A titre d'exemple, HH6-d adsorbe 67,96 et 84,47 mg/g à 25 et 55 °C, respectivement. Le même comportement a été obtenu lors de la rétention de diclofénac, en mode monosoluté.

L'élimination de tétracycline à partir d'une solution bisolulée est aussi favorisée par l'augmentation de température. Pour HH6-d, elle est de 37,0 mg/g à 25 °C et 44,67 mg/g à 55 °C. Une comparaison entre les cinétiques des deux polluants, en modes monosoluté et binaire, est présentée sur les figures IV.7 et IV.8.



**Figure IV.7.** Cinétiques d'élimination de DFC et TC par H et HH6-d en modes monosoluté et binaire, à 25 °C.

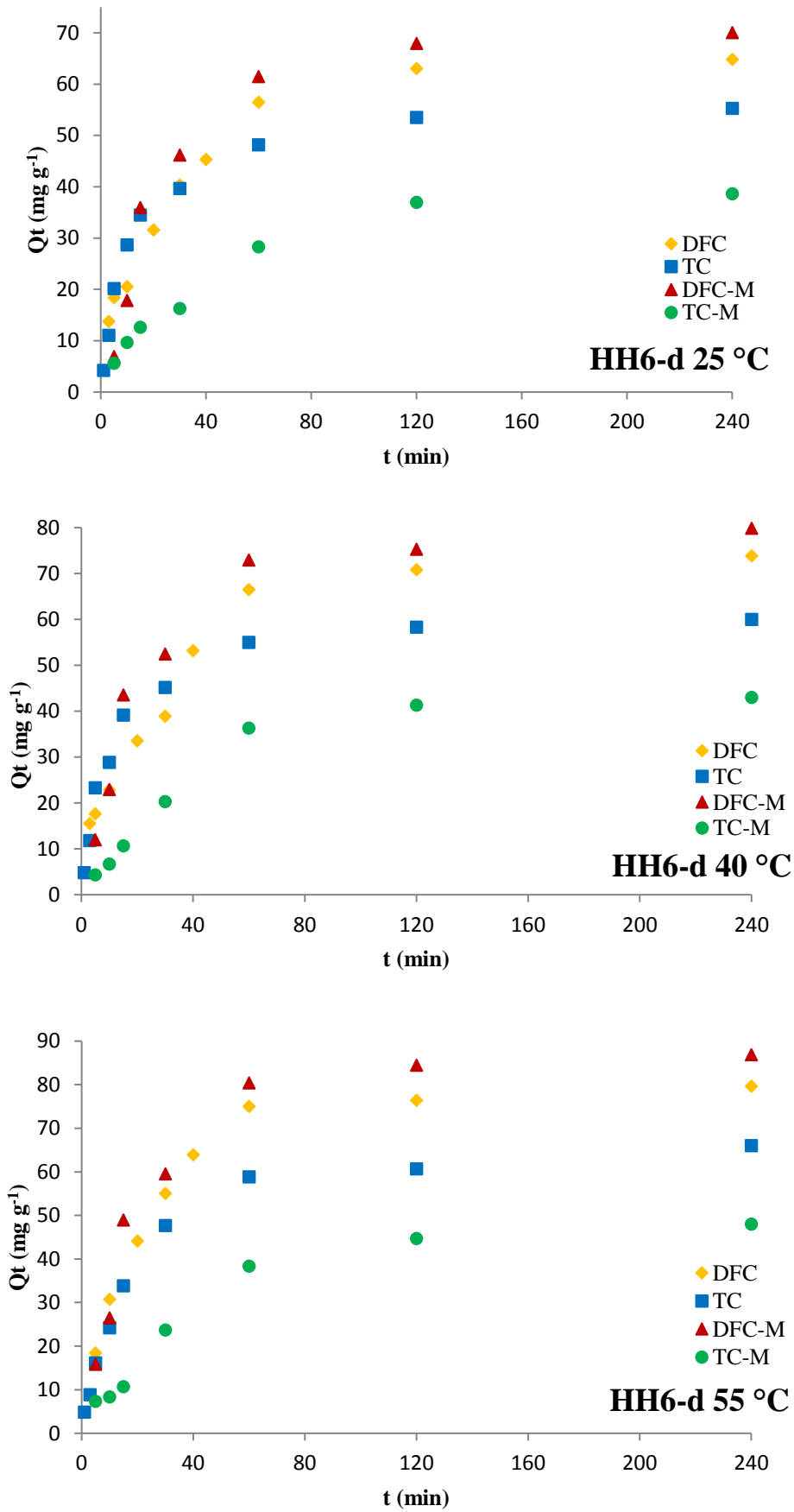


Figure IV.8. Cinétiques d'élimination de DFC et TC par HH6-d en modes monosoluté et binaire, à 25, 40 et 55 °C.

Nous constatons (Figures IV.7 et IV.8) une nette diminution de la quantité de tétracycline adsorbée dans le mélange binaire, comparativement à celle adsorbée en mode monosoluté. Le diclofénac a, en revanche, un comportement opposé. Il s'adsorbe plus en présence de tétracycline.

#### IV.4.2. Adsorptions relative et sélective

L'adsorption relative dans un système binaire est obtenue en utilisant l'équation suivante [3] :

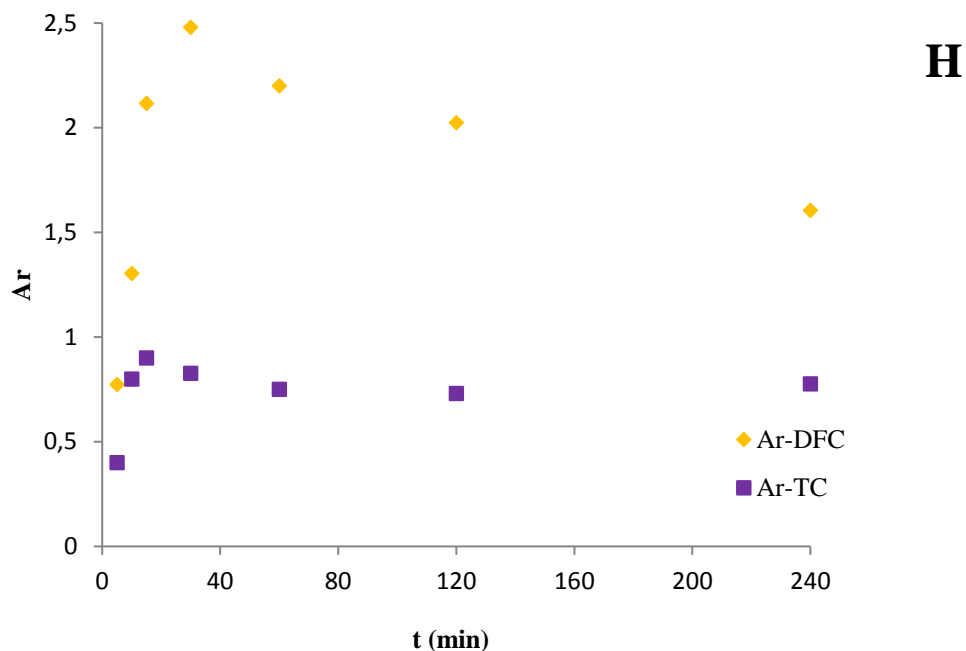
$$A_r = \frac{[Qt]_B}{[Qt]_s} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

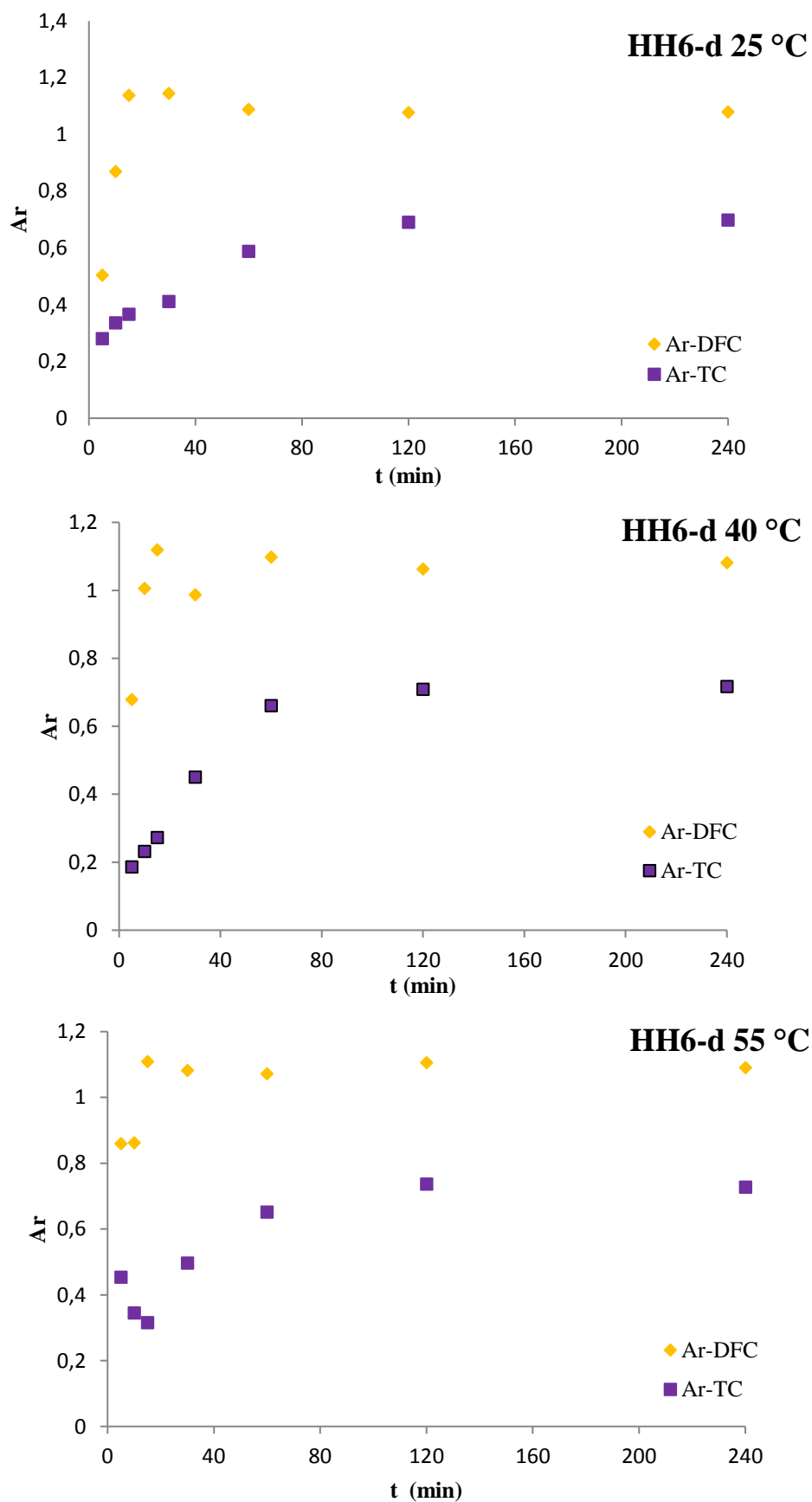
$[Qt]_B$  : quantité adsorbée dans le système binaire, à l'instant t

$[Qt]_s$  : quantité adsorbée dans le système monosoluté, au même instant t.

L'évolution de l'adsorption relative de diclofénac (Ar-DFC) et de tétracycline (Ar-TC), en fonction du temps, est présentée sur les figures IV.9 et IV.10.



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



**Figure IV.10.** Evolution de l'adsorption relative de DFC et TC par HH6-d en fonction du temps, à 25, 40 et 55 °C.

Les valeurs de Ar-DFC et Ar-TC, à 25 °C, ne sont pas constantes mais augmentent ou diminuent en fonction du matériau, du temps et de la nature du polluant. Ces résultats montrent que la présence simultanée de diclofénac et tétracycline influence réciproquement leur adsorption respective. A l'équilibre, les valeurs de Ar-TC sont inférieures à 0,75, tandis que celles de Ar-DFC sont supérieures à 1. Ceci prouve que la mise en compétition de ces deux polluants inhibe l'adsorption de TC mais favorise celle de DFC. Autrement dit, la tétracycline et le diclofénac s'adsorbent mieux respectivement en modes monosoluté et bisoluté.

L'adsorption sélective, ou sélectivité, de tétracycline par rapport à diclofénac, dans le système binaire, est obtenue en utilisant l'équation suivante [4]:

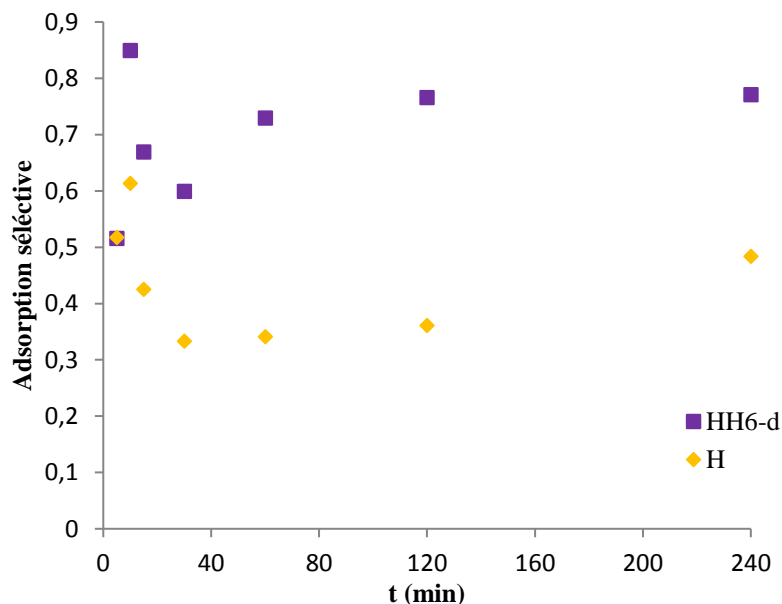
$$S = \frac{(Ar)_{TC}}{(Ar)_{DFC}} \quad (IV.2)$$

Avec :

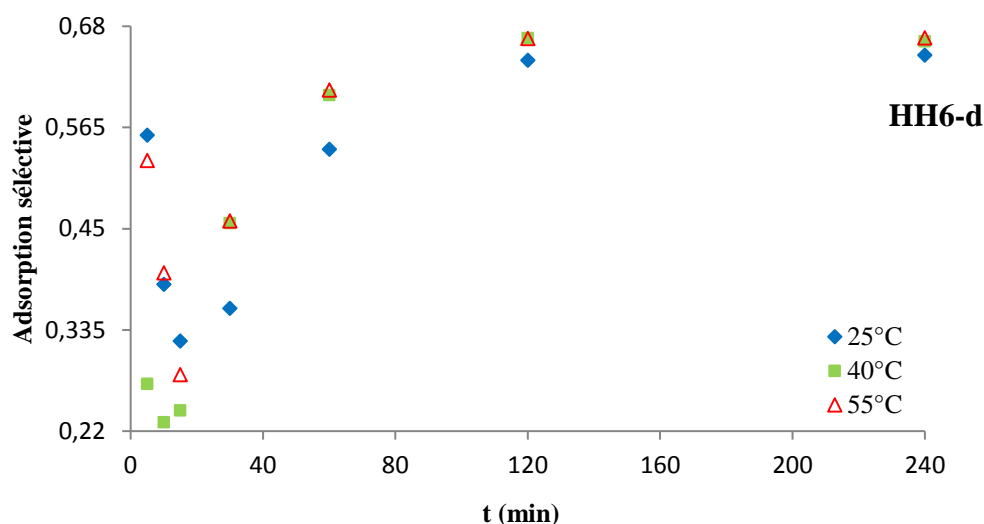
$(Ar)_{TC}$ : Adsorption relative de tétracycline

$(Ar)_{DFC}$ : Adsorption relative de diclofénac

L'évolution de la sélectivité de TC/DFC en fonction du temps est présentée sur les figures IV.11 et IV.12 à 25 et 55 °C, respectivement.



**Figure IV.11.** Evolution de la sélectivité de H et HH6-d en fonction du temps, à 25 °C.



**Figure IV.12.** Evolution de la sélectivité de HH6-d en fonction du temps, à 25, 40 et 55 °C.

Jusqu'à 15 min, la sélectivité diminue globalement. A partir de 15 min, la sélectivité augmente et atteint un palier à 120 min. Le fait que la sélectivité TC/DFC soit inférieure à 0,8 montre qu'un avantage certain existe en faveur de diclofénac.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène de rétention de ces polluants, plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés.

#### IV.4.3. Modèle de pseudo-premier ordre

Afin de déterminer le modèle qui convient le mieux, nous avons utilisé celui de pseudo-premier ordre (§. III.3.2.1.). Ses paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.3 et IV.4.

**Tableau IV.3.** Paramètres de pseudo-premier ordre pour DFC dans le mélange binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>H</b>	<b>25</b>	10,84	11,97	0,041	0,993
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	67,96	69,54	0,039	0,986
	<b>40</b>	75,3	92,11	0,059	0,971
	<b>55</b>	84,47	90,83	0,050	0,982

**Tableau IV.4.** Paramètres de pseudo–premier ordre pour TC dans le mélange binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo–premier ordre			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	6,33	5,58	0,024	0,965
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	37,0	35,48	0,022	0,976
	<b>40</b>	41,33	51,11	0,037	0,970
	<b>55</b>	46,66	50,96	0,033	0,978

Les valeurs de coefficient de détermination,  $R^2$ , sont convenables ( $R^2 \geq 0,97$ ) et les valeurs de quantité adsorbée calculée,  $Q_{ecal}$ , sont relativement en adéquation avec celles obtenues expérimentalement,  $Q_{eexp}$ . Ceci prouve que ce modèle s'applique dans le cas de coadsorption de DFC et TC.

#### IV.4.4. Modèle de pseudo–second ordre

Le modèle de pseudo–second ordre a également été utilisé (§. III.3.2.2.). Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.5 et IV.6.

**Tableau IV.5.** Paramètres de pseudo–second ordre pour DFC dans le mélange binaire.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle de pseudo–second ordre				
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	10,84	13,15	0,400	0,00231	0,979
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	67,96	83,33	2,119	0,00031	0,994
	<b>40</b>	75,3	90,90	2,817	0,00034	0,996
	<b>55</b>	84,47	100,0	3,322	0,00033	0,996

**Tableau IV.6.** Paramètres de pseudo-second ordre pour TC dans le mélange binaire.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>H</b>	<b>25</b>	6,33	8,06	0,236	0,00362	0,990
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	37,0	47,62	1,667	0,00051	0,976
	<b>40</b>	41,33	55,56	1,008	0,00033	0,970
	<b>55</b>	46,66	62,5	1,233	0,00032	0,975

Les résultats montrent que l'adsorption de diclofénac et tétracycline dans le système binaire ne suit pas parfaitement le modèle de pseudo-second ordre [5]. Quand bien même les valeurs de R<sup>2</sup> sont ≥ 0,97, il existe un écart certain entre les quantités adsorbées expérimentales et calculées.

#### IV.4.5. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire (§. III.3.2.3.) sont illustrés dans les tableaux IV.7 et IV.8.

**Tableau IV.7.** Cinétique de diffusion intra-particulaire pour DFC dans le système binaire.

Adsorbants	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>id</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	l (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>H</b>	<b>25</b>	10,84	2,058	3,656	0,946
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	67,96	12,44	19,14	0,931
	<b>40</b>	75,3	12,91	14,87	0,908
	<b>55</b>	84,47	14,01	14,00	0,915

**Tableau IV.8.** Cinétique de diffusion intra-particulaire pour TC dans le système binaire.

Adsorbants	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$l$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	6,33	0,798	0,610	0,848
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	37,0	3,255	0,920	0,949
	<b>40</b>	41,33	5,087	8,259	0,953
	<b>55</b>	46,66	5,219	6,744	0,889

Les coefficients de détermination sont inférieurs à 0,96 dans la majorité des cas, confirmant la non validité de ce modèle. Le fait que  $l \neq 0$  révèle l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. D'autres mécanismes, à l'instar de la diffusion externe, pourraient intervenir [6].

#### IV.4.6. Modèle d'Elovich

Les résultats du modèle d'Elovich (§. III.3.2.4.) sont représentés dans les tableaux IV.9 et IV.10, pour diclofénac (DFC) et tétracycline (TC), respectivement.

Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas car les valeurs de  $R^2$  sont dans la majorité des cas  $< 0,96$ . Ce modèle s'est également révélé inefficace dans le cas de l'adsorption compétitive de colorants par des pommes de pin modifiés [7].

**Tableau IV.9.** Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich pour DFC.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		$Q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	10,84	8,78	0,348	0,935
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	67,96	67,58	0,058	0,940
	<b>40</b>	75,30	50,28	0,054	0,931
	<b>55</b>	84,47	40,77	0,051	0,926

**Tableau IV.10.** Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich pour TC.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		$Q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>H</b>	<b>25</b>	6,33	2,84	0,623	0,960
<b>HH6-d</b>	<b>25</b>	37,0	9,46	0,106	0,953
	<b>40</b>	41,33	11,75	0,085	0,947
	<b>55</b>	44,66	12,41	0,081	0,946

## IV.5. EQUILIRE DE COADSORPTION POUR CONDITIONS EQUIMOLAIRES

### IV.5.1. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de diclofénac et tétracycline à 25, 40 et 55 °C sont représentées sur les figures IV.13 et IV.14.

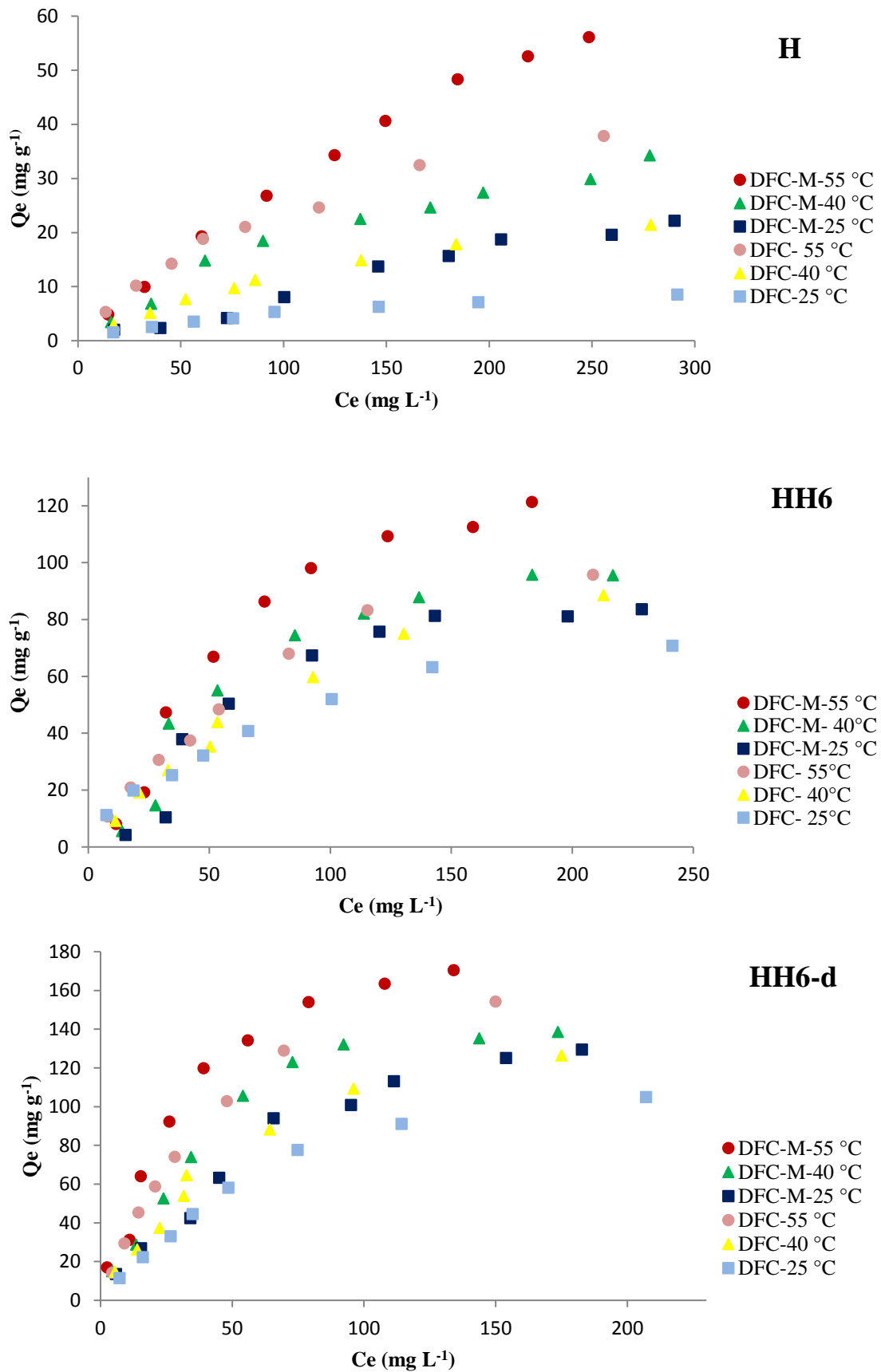


Figure IV.13. Isothermes d'adsorption de diclofénac par H, HH6 et HH6-d, en modes monosoluté et binaire.

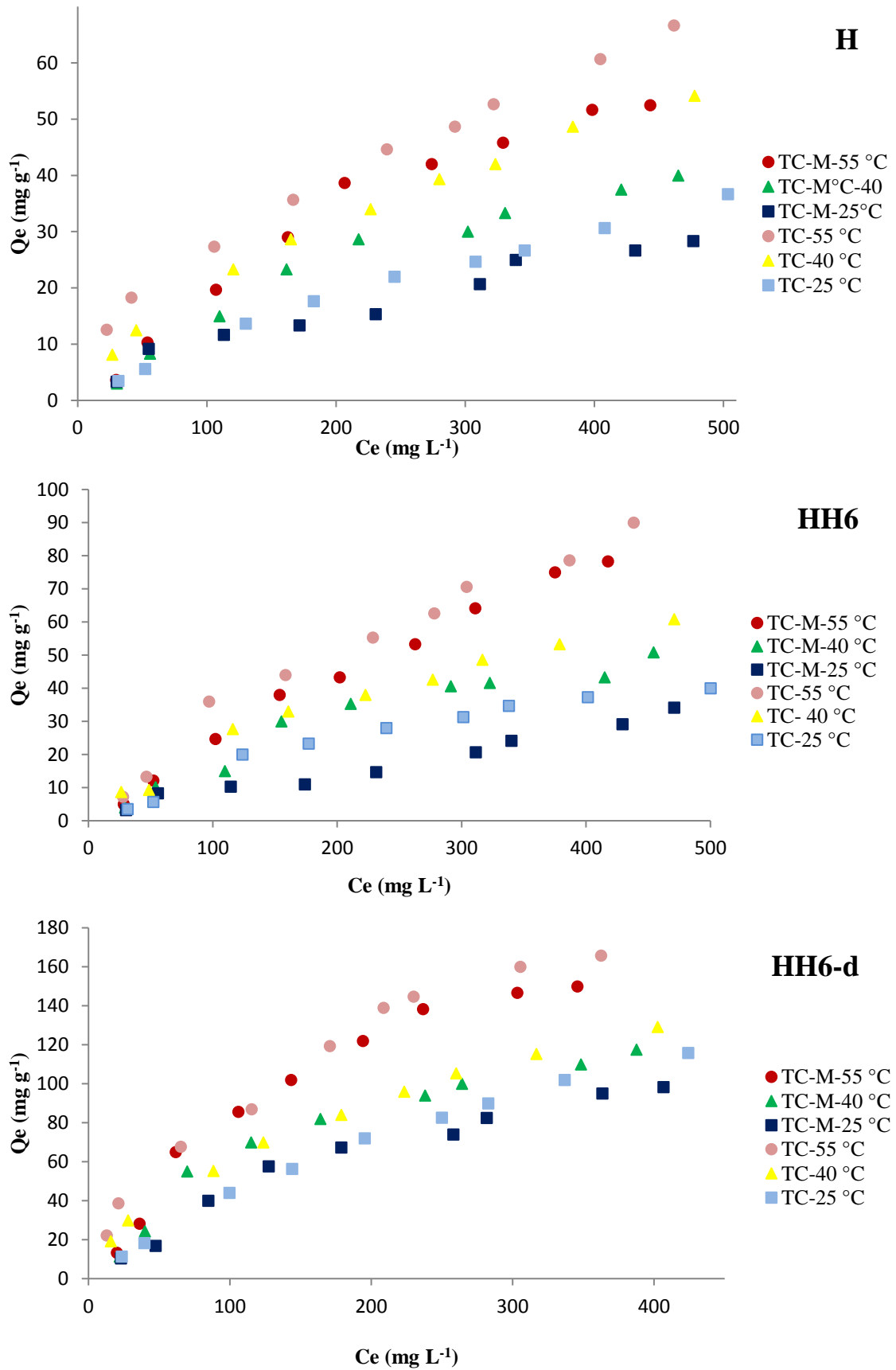


Figure IV.14. Isothermes d'adsorption de tétracycline par H, HH6 et HH6-d, en modes monosoluté et binaire.

Les isothermes sont de type L (Langmuir) selon Giles et al. [8]. Ce type de courbe est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Nous avons représenté les isothermes en modes monosoluté et binaire.

L'évolution de la capacité d'adsorption de DFC par HH6 et HH6-d se présente comme suit (Figure IV.13) :

Pour HH6, la séquence obtenue est : binaire-55 > binaire-40 > monosoluté-55 > monosoluté-40 > binaire-25 > monosoluté-25.

Pour HH6-d, la séquence obtenue est : binaire-55 > monosoluté-55 > binaire-40 > binaire-25 > monosoluté-40 > monosoluté-25.

Nous remarquons que le DFC s'adsorbe mieux dans le mélange binaire qu'en mode monosoluté. Il existe ainsi un effet synergique qui favorise l'adsorption de DFC en présence de TC. En outre, à l'instar de l'adsorption en mode monosoluté, la coadsorption de DFC est favorisée par l'augmentation de la température. A titre d'illustration, les valeurs maximales adsorbées en mode binaire sont : 170,5 (DFC-55 °C), 138,7 (DFC-40 °C) et 129,5 mg/g (DFC-25 °C). Une comparaison entre les modes monosoluté et bisoluté montre que HH6-d à 55 °C adsorbe respectivement 154,3 et 170,5 mg/g.

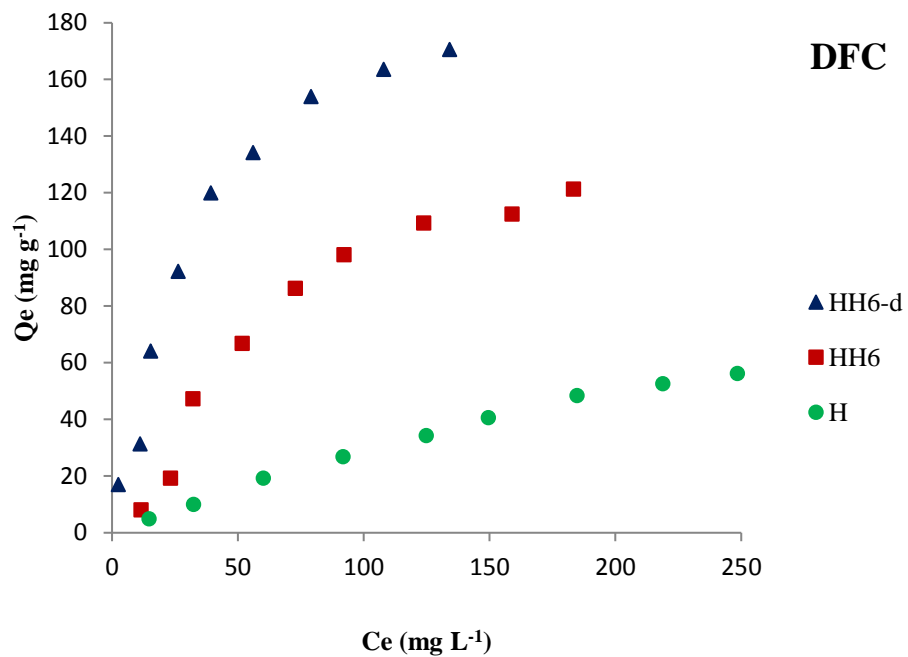
L'évolution de la capacité d'adsorption de TC par HH6 et HH6-d se présente comme suit (Figure IV.14) : monosoluté-55 > binaire-55 > monosoluté-40 > binaire-40 > monosoluté-25 > binaire-25.

A titre d'illustration, la quantité de tétracycline adsorbée diminue de 165,8 (monosoluté) à 150 mg/g (binaire), pour HH6-d, à 55 °C. La tétracycline s'adsorbe, ainsi, moins en mode binaire. Il existe un effet inhibiteur qui entrave la fixation des molécules de TC, lorsqu'elles sont mises en compétition avec celles de DFC. La quantité adsorbée augmente avec la température. HH6-d adsorbe ainsi 98,3, 117,5 et 150 mg/g à 25, 40 et 55 °C, respectivement. Ceci indique que le processus mis en jeu est fondamentalement endothermique.

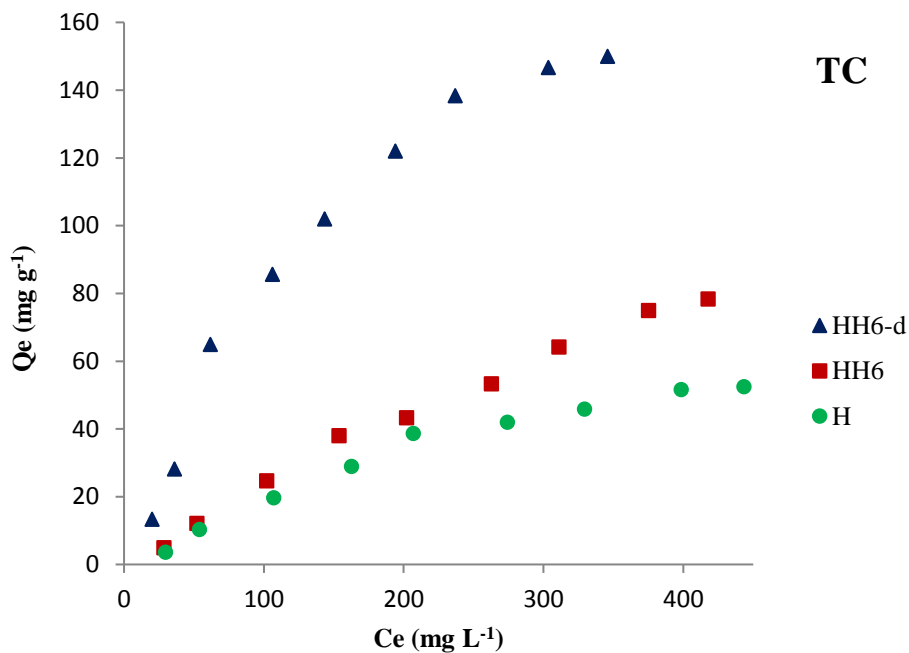
#### IV.5.2. Affinité

L'affinité d'adsorption est la quantité adsorbée par les échantillons dans le système binaire, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à

nos différents solides, mesurée à 55 °C, est représentée sur les figures IV.15 et IV.16, respectivement pour le diclofénac et la tétracycline.



**Figure IV.15.** Affinité d'adsorption de diclofénac par H, HH6 et HH6-d, dans le mélange binaire et à 55 °C.



**Figure IV.16.** Affinité d'adsorption de tétracycline par H, HH6 et HH6-d, dans le mélange binaire et à 55 °C.

L'évolution à 55 °C se présente comme suit : HH6-d > HH6 > H, quelque soit la nature du polluant. HH6-d et H présentent respectivement la plus grande et la plus petite affinité. Autrement dit, elle évolue en fonction de la fraction intercalée. Une séquence identique a été notée à 25 et 40 °C.

### IV.5.3. Adsorption en modes binaire et monosoluté

Les quantités de diclofénac, tétracycline et totale, adsorbées en modes binaire et monosoluté, et le ratio  $\frac{Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mél}}$  sont représentés dans le tableau IV.11.

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

Echantillon	T (°C)	DFC <sup>mono</sup> (mg/g)	DFC <sup>mélange</sup> (mg/g)	TC <sup>mono</sup> (mg/g)	TC <sup>mélange</sup> (mg/g)	$Q_{tot}^{mono}$ (mg/g)	$Q_{tot}^{mél}$ (mg/g)	$\frac{Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mél}}$ (%)
<b>H</b>	25	8,57	22,20	36,6	28,33	45,17	50,53	10,60
	40	21,42	34,40	54,16	40,0	75,58	74,4	-1,58
	55	37,50	56,16	66,6	52,66	104,1	108,82	4,33
<b>HH6</b>	25	70,71	83,60	40,0	34,16	110,71	117,76	5,98
	40	88,57	95,5	60,83	50,83	149,4	146,33	-2,09
	55	95,71	121,30	90,0	78,33	185,71	199,63	6,97
<b>HH6-d</b>	25	105,0	129,52	115,83	98,33	220,83	227,85	3,08
	40	126,43	138,66	129,12	117,50	255,55	256,16	0,23
	55	154,28	170,53	165,83	150,0	320,11	320,53	0,13

La quantité totale adsorbée en mode monosoluté,  $Q_{tot}^{mono}$ , est légèrement inférieure à la quantité adsorbée en coadsorption,  $Q_{tot}^{mél}$ , pour une majorité d'échantillons. A titre d'illustration, elle est respectivement de 220,83 et 227,85 mg/g, pour HH6-d à 25 °C. Ceci montre qu'il y a un effet légèrement synergique tendant à augmenter la fixation globale des deux polluants, lorsqu'ils sont mis en compétition. Pour HH6-d, l'effet synergique

$\left(\frac{Q_{tot}^{mel} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mel}}\right)$  est défavorisée avec l'augmentation de température. Il est de 3,08, 0,23 et 0,13% à 25, 40 et 55 °C, respectivement.

L'effet de l'adsorption du polluant 1 (mélange binaire) à partir d'une solution, en présence du polluant 2, peut être représenté par le rapport  $Q_{mix}/Q_0$ .

Avec :

$Q_{mix}$  : quantité du polluant 1 adsorbée à partir du mélange binaire.

$Q_0$  : quantité du polluant 1 adsorbée en mode monosoluté.

Selon ce rapport, nous distinguons:

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

L'évolution de ce rapport est présentée dans le tableau IV.12.

**Tableau IV.12.** Evolution du rapport  $Q_{mix}/Q_0$  pour H, HH6 et HH6-d.

Echantillon	Température (°C)	$Q_{mix}/Q_0$	
		Diclofénac	Tétracycline
<b>H</b>	25	4,27	1,27
	40	2,52	1,16
	55	1,77	0,93
<b>HH6</b>	25	0,56	0,40
	40	0,68	0,53
	55	0,94	0,64
<b>HH6-d</b>	25	1,10	0,75
	40	1,02	0,84
	55	1,07	0,87

Pour HH6-d, le rapport est inférieur à 1 pour TC quelque soit la température. Ceci prouve que la présence de DFC entrave la fixation de TC [9]. Le ratio  $Q_{mix}/Q_0$  est, par contre, supérieur à 1 pour DFC (HH6-d), ce qui montre, à nouveau, que sa rétention est favorisée en présence de TC.

#### IV.5.4. Mécanisme de coadsorption proposé

Pour les organohalloysites, les résultats montrent une augmentation de l'adsorption de diclofénac au détriment de la tétracycline. Il est important de préciser que les paramètres physico-chimiques comme la masse molaire, la polarisabilité et les pKa ne sont pas exactement identiques pour les deux molécules et peuvent expliquer ces différences de comportement. Le couple moléculaire constitué de diclofénac et tétracycline met respectivement en compétition un composé à forte hydrophobicité avec un composé légèrement hydrophobe. Malgré une spéciation différente, nous pouvons envisager que la forte hydrophobicité de diclofénac améliore son adsorption au sein de l'environnement hydrophobe généré par l'intercalation du surfactant. Étant légèrement hydrophobe, la molécule de tétracycline est naturellement moins attirée par l'hydrophobicité du matériau, donc moins adsorbée. En effet, les deux polluants s'adsorbent via des interactions similaires de plus faible énergie avec l'environnement organique hydrophobe du surfactant [10].

Toutefois, il apparaît difficile d'imputer la différence d'efficacité d'adsorption à exclusivement l'hydrophobicité. Les différences viennent aussi des états ioniques des molécules. En effet, le diclofénac qui montre une adsorption privilégiée sur HH6-d s'explique par sa hydrophobicité et espèces chargées négativement [11]. A l'opposé, la faible adsorption de tétracycline sur HH6-d provient non seulement de sa faible polarité, autrement dit, de sa neutralité électrique au pH d'expérimentation, mais aussi de sa plus faible hydrophobicité, lesquels conduisent à une réduction des possibilités interactionnels [12].

Shirzad-siboni et al. [13] ont mis en évidence que l'adsorption d'un composé, interagissant préférentiellement avec la phase organique du matériau, peut grandement être limitée par la présence d'une autre molécule s'adsorbant à la fois sur la phase inorganique et la phase organique du matériau.

#### IV.5.5. Description des isothermes de coadsorption

##### IV.5.5.1. Généralités

Les isothermes théoriques peuvent être utilisées pour décrire et mettre en corrélation les résultats de mesures de coadsorption. Ces modèles sont utilisés pour optimiser la conception et prédire la performance d'un système de sorption, afin d'éliminer les polluants des eaux usées dans une gamme de conditions. Toutefois, aucun modèle d'adsorption compétitive n'a pu être généralisé à tous les systèmes. Parmi ceux disponibles, en coadsorption, celui de Langmuir est largement utilisé [14].

## IV.5.5.2. Modèle de Langmuir non modifié

L'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour prédire un système multi-composant. Elle utilise les formules suivantes pour le mélange binaire [15]:

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

Les résultats figurent dans les tableaux IV.13 et IV.14.

**Tableau IV.13.** Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour DFC.

Echantillons	T (°C)	$Q_{max2}$ (mg/g)	$K_{L2}$ (L/mg)	$R^2$	Erm (%)
<b>H</b>	25	12,2	0,0074	0,789	47,2
	40	37,0	0,0039	0,819	38,1
	55	58,8	0,0072	0,893	26,4
<b>HH6-d</b>	25	166,7	0,0110	0,921	17,3
	40	200,0	0,0120	0,916	18,5
	55	250,0	0,0160	0,890	20,4

**Tableau IV.14.** Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour TC.

Echantillons	T (°C)	$Q_{max1}$ (mg/g)	$K_{L1}$ (L/mg)	$R^2$	Erm (%)
<b>H</b>	25	83,3	0,0045	0,914	15,6
	40	90,9	0,0053	0,891	52,9
	55	125,0	0,0044	0,868	56,6
<b>HH6-d</b>	25	200,0	0,0075	0,914	14,8
	40	250,0	0,0086	0,907	17,1
	55	333,3	0,0200	0,862	22,3

Nous remarquons que le modèle de Langmuir non modifié ne décrit pas les isothermes expérimentales de coadsorption. Les valeurs du coefficient de détermination ne dépassent pas 0,92, tandis que celles de l'erreur relative moyenne sont supérieures à 15%, dont une atteint même 57%, ce qui est considérable. Ce modèle ne s'applique pas, car les paramètres utilisés sont ceux de Langmuir en mode monosoluté, c'est à dire que chaque polluant est censé se comporter, en solution, de manière indépendante par rapport à l'autre. Or, les résultats obtenus montrent que la présence simultanée de diclofénac et tétracycline influence réciproquement leur adsorption respective. En conclusion, les paramètres  $K_L$  et  $Q_{max}$ , déterminés à partir de solutions monosolutés, ne peuvent pas être utilisés en coadsorption, du moins dans notre cas.

#### IV.5.5.3. Modèle de Langmuir généralisé

L'isotherme de Langmuir peut être étendue pour prédire un système multi-composant. Le modèle utilise les formules suivantes pour le mélange binaire [16]:

$$Q_{e1} = \frac{K_{l1} Q_{max1} C_{e1}}{1 + K_{l1} C_{e1} + K_{l2} C_{e2}} \quad (IV.5)$$

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

Les résultats figurent dans les tableaux IV.15 et IV.16.

**Tableau IV.15.** Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour DFC.

Echantillons	T (°C)	$Q_{max2}$ (mg/g)	$K_{L2}$ (L/mg)	$R^2$	Erm (%)
<b>H</b>	25	77,5	0,0021	0,952	13,7
	40	85	0,0044	0,957	9,2
	55	152	0,0039	0,947	15,2
<b>HH6-d</b>	25	320	0,0083	0,993	6,9
	40	350	0,0111	0,981	8,8
	55	450	0,0122	0,973	9,9

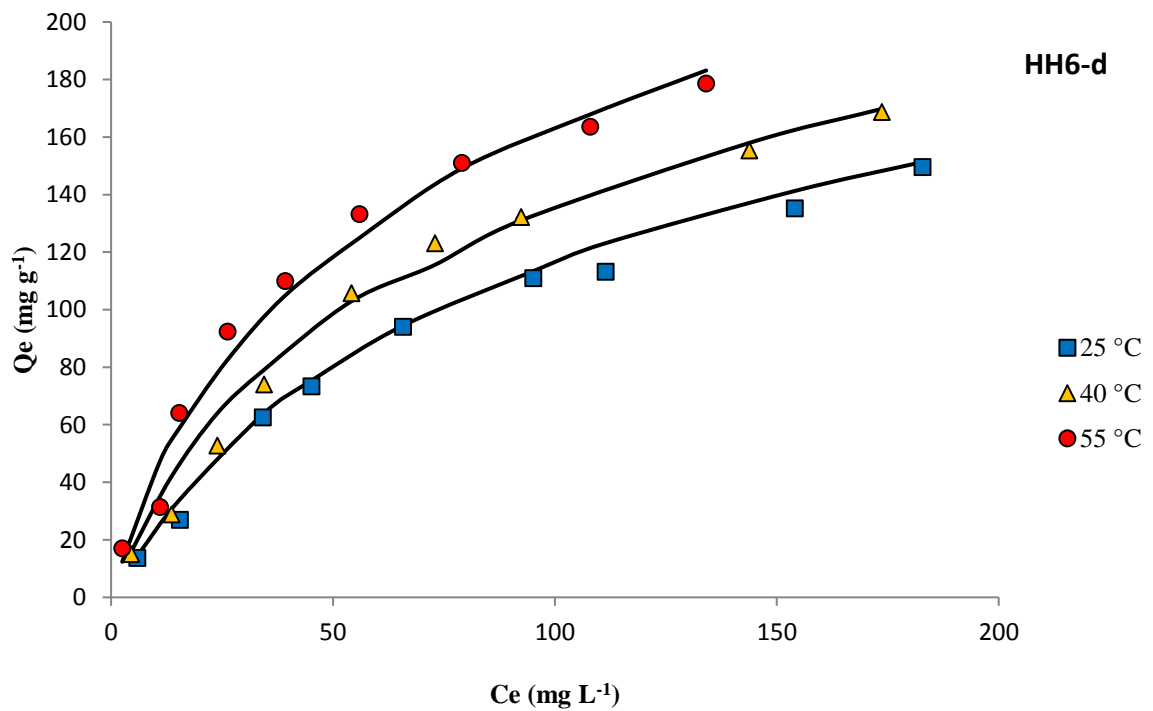
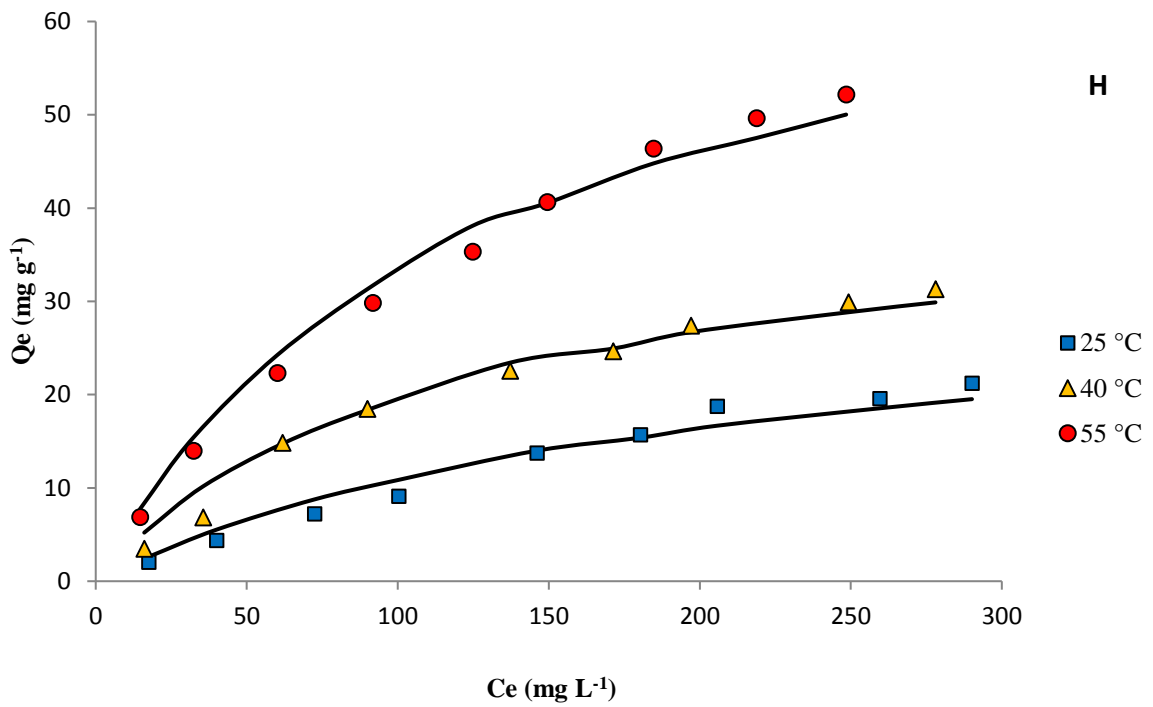
**Tableau IV.16.** Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour TC.

Echantillons	T (°C)	$Q_{max1}$ (mg/g)	$K_{L1}$ (L/mg)	$R^2$	Erm (%)
<b>H</b>	25	80	0,0017	0,982	9,5
	40	100	0,0027	0,971	12,2
	55	150	0,0022	0,980	11,8
<b>HH6-d</b>	25	260	0,0031	0,969	12,9
	40	300	0,0039	0,981	11,1
	55	400	0,004	0,953	14,1

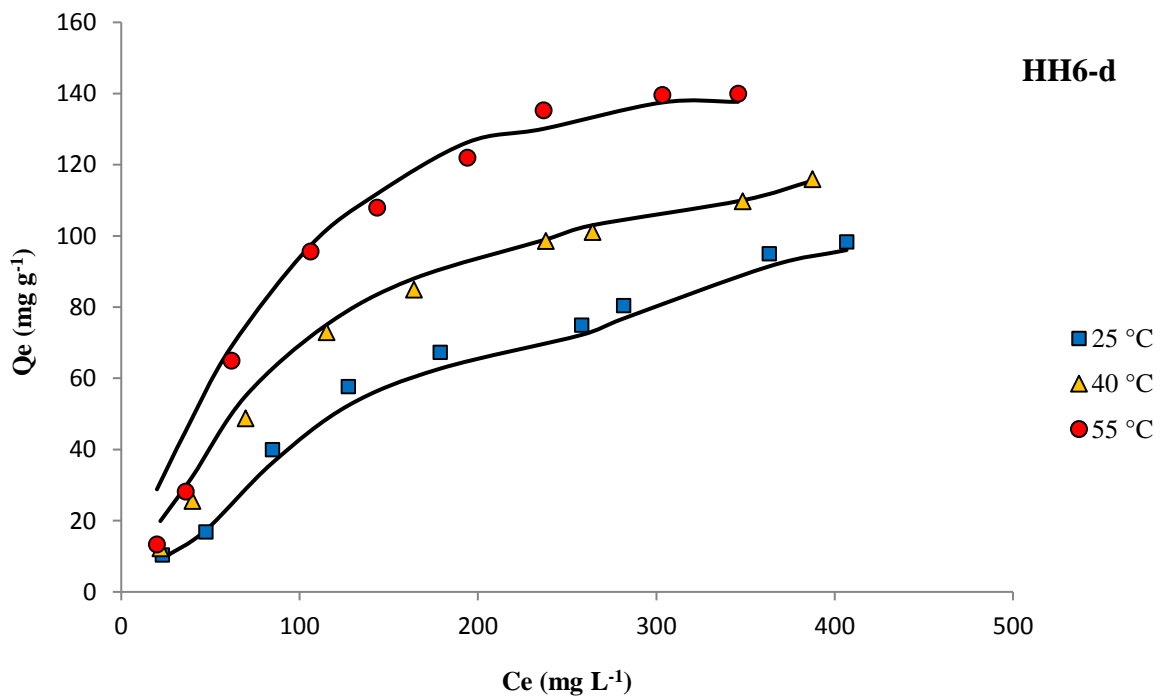
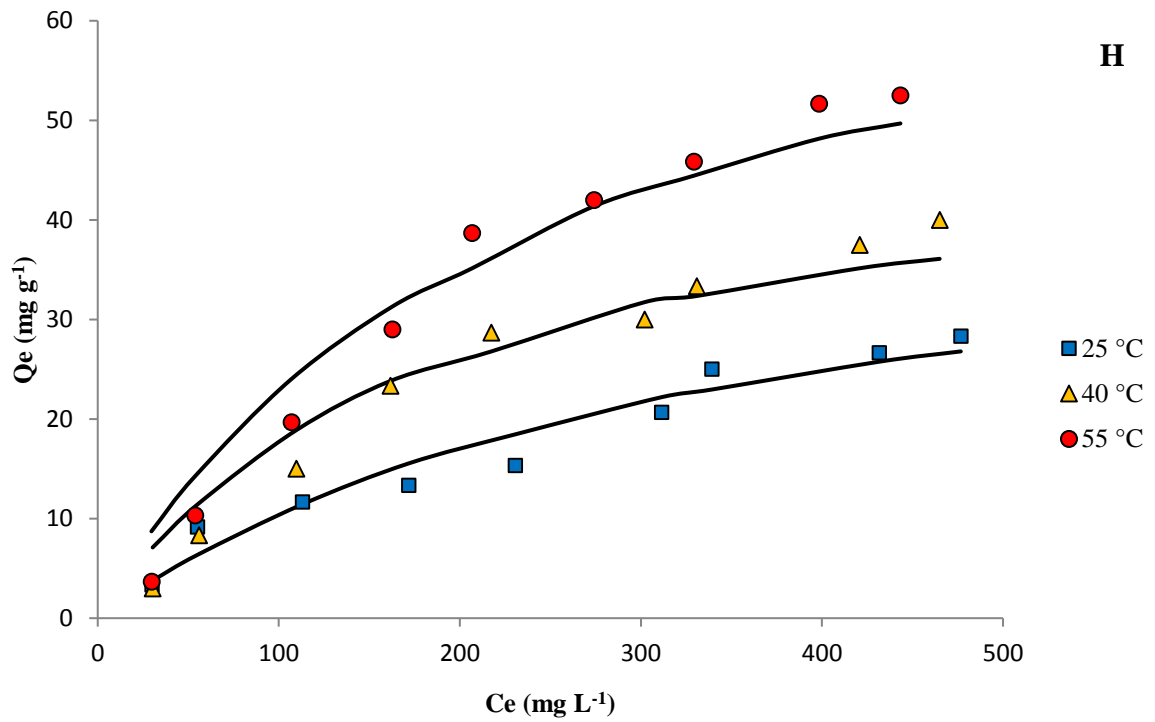
Le modèle de Langmuir généralisé décrit convenablement les isothermes expérimentales relatives à l'adsorption compétitive de diclofénac et tétracycline. Les valeurs de  $R^2$  sont élevées, car  $\geq 0,95$ , tandis que les erreurs relatives moyennes sont  $\leq 15\%$ . Les valeurs de Erm supérieures à 10% sont essentiellement causées par le premier point de chaque isotherme expérimentale, lequel diverge par rapport au reste. Après élimination du premier point (la première concentration à l'équilibre dans le mélange binaire, pour chaque expérience), l'erreur se réduit et  $R^2$  augmente (résultats non montrés). La concentration la plus faible, utilisée dans le mélange binaire, conduit à une valeur de l'erreur assez importante et modifie les paramètres de ce modèle [14].

Les constantes d'équilibre d'adsorption,  $K_L$ , augmentent avec la température pour HH6-d, quelque soit le produit pharmaceutique. Ceci est en adéquation avec l'augmentation de la quantité adsorbée avec la température. Le modèle de Langmuir généralisé a été appliqué avec succès pour la fixation de polluants pharmaceutiques [17]. Il a été, aussi, efficacement utilisé dans le cas de la coadsorption de reactive black 5 (RB5) et rouge Congo par des dolomies modifiées thermiquement [18].

A partir des paramètres  $K_L$  et  $Q_{max}$ , des isothermes théoriques ont été générées. Les figures IV.17 et IV.18 représentent les isothermes théoriques et expérimentales. Nous remarquons une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues par le modèle de Langmuir généralisé.



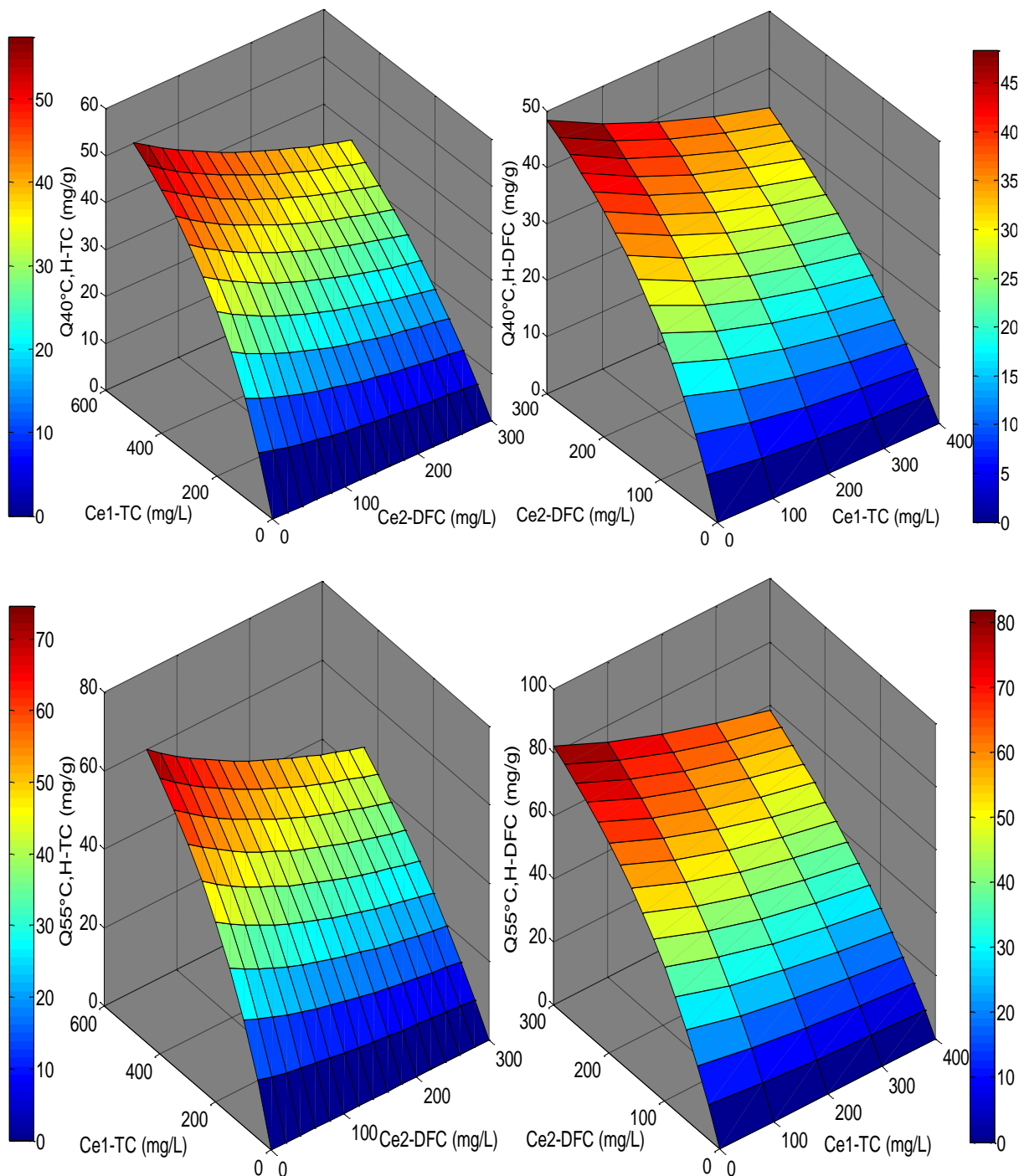
**Figure IV.17.** Isothermes expérimentales ( . . . ) et théoriques d'après le modèle de Langmuir généralisé (—) pour l'adsorption de DFC par H et HH6-d.



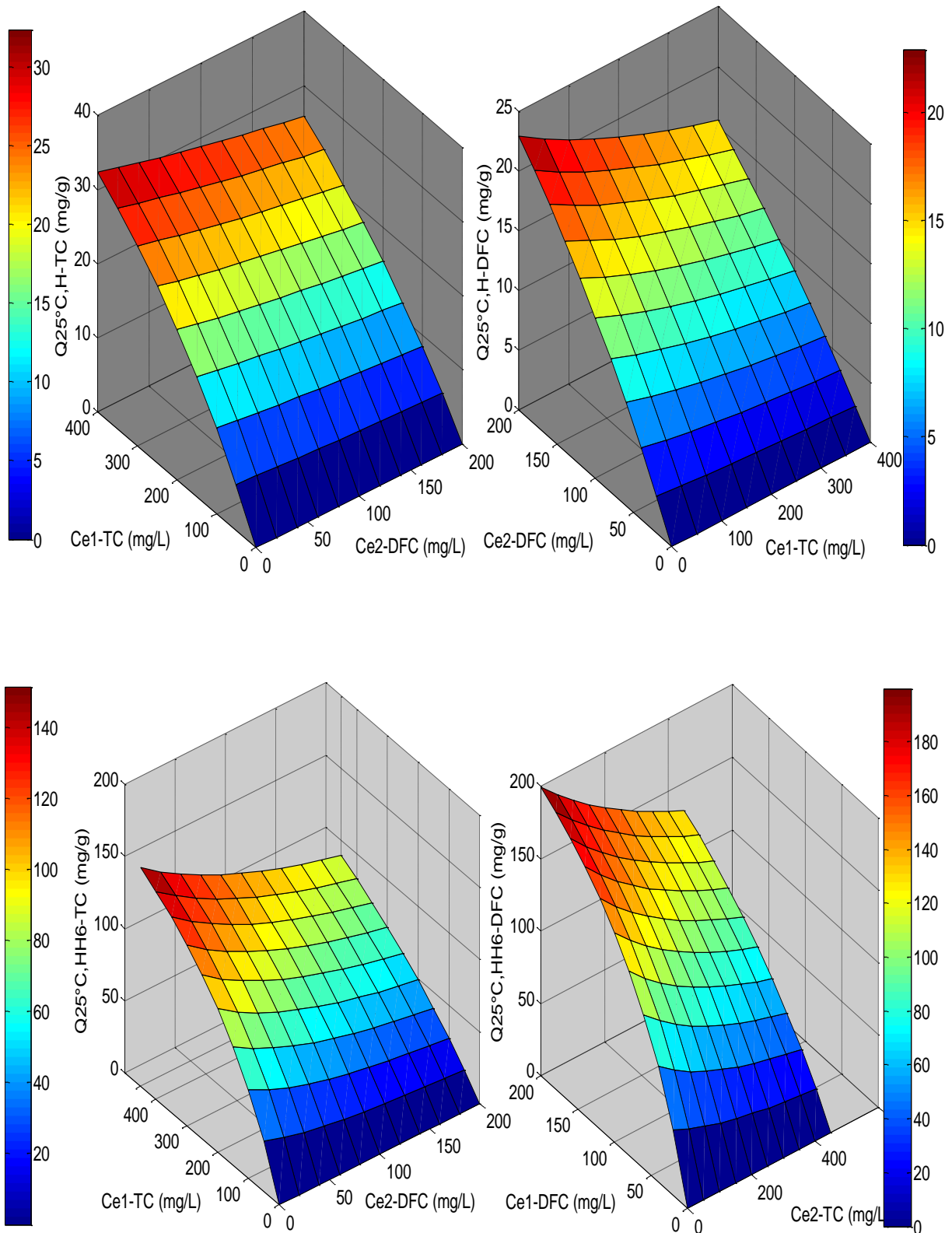
**Figure IV.18.** Isothermes expérimentales ( . . . ) et théoriques d'après le modèle de Langmuir généralisé (—) pour l'adsorption de TC par H et HH6-d.

## IV.5.5.4. Isothermes et surfaces tridimensionnelles

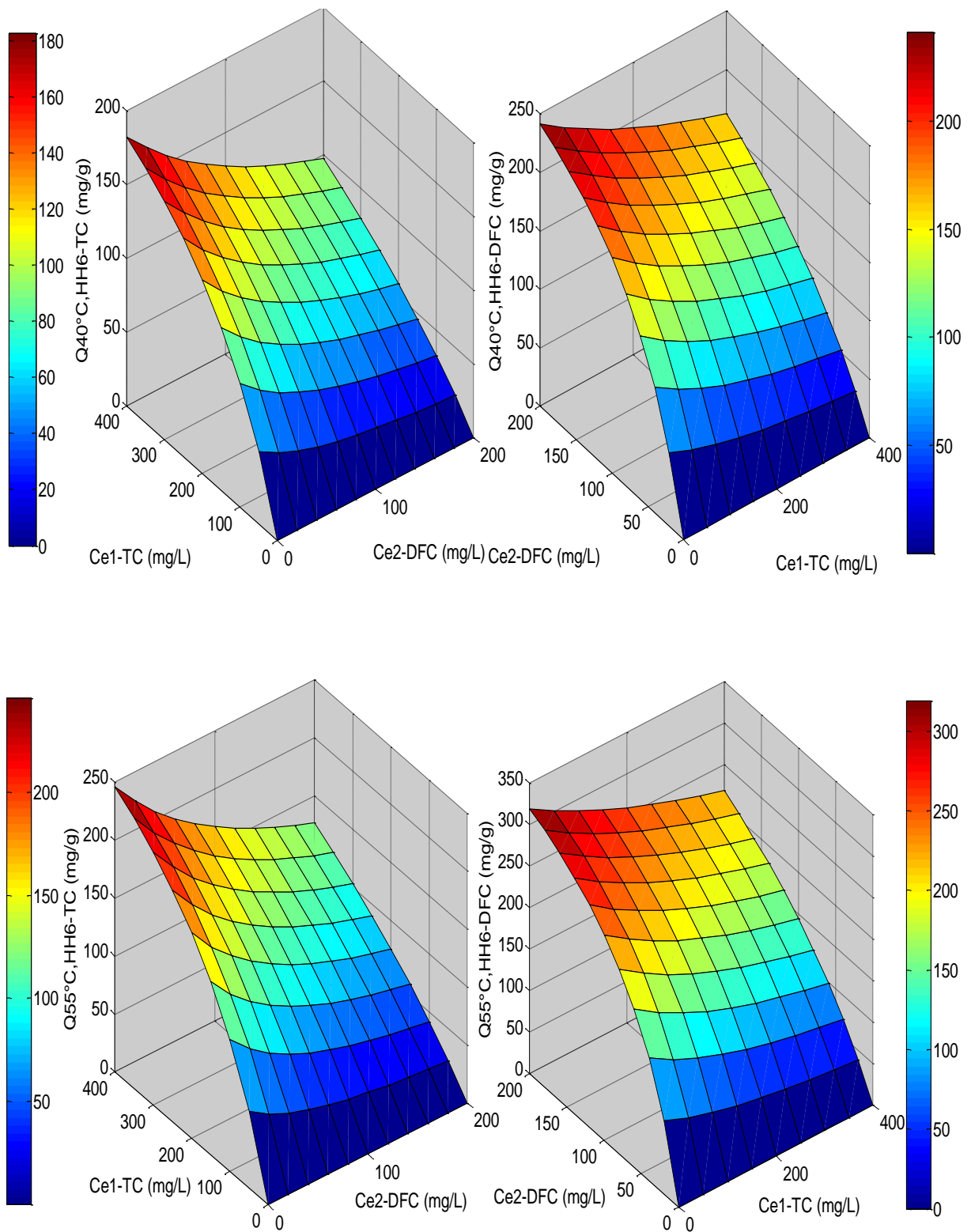
Afin de montrer les résultats expérimentaux de la manière la mieux appropriée, plusieurs courbes en 3D ont été tracées, pour présenter la quantité adsorbée de chacun des polluants en fonction de la concentration à l'équilibre des deux polluants pharmaceutiques. Les surfaces tridimensionnelles ont été produites en utilisant le MATLAB. Les tracés sont présentés sur les figures IV.19–21.



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



**Figure IV.20.** Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de TC et DFC par H et HH6-d, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 25 °C.



**Figure IV.21.** Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de TC et DFC par HH6-d, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 40 et 55 °C.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de TC et DFC est fonction de leur concentration à l'équilibre respective. De façon générale, la quantité adsorbée par un polluant (TC ou DFC) augmente avec sa concentration à l'équilibre et diminue avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre du second polluant. La tendance est à peu près identique pour la majorité des systèmes (Figures IV.19–21). Anggraini et al. [19] ont montré que dans le cas de la coadsorption de Amoxicilline/Ampicilline par une montmorillonite modifiée, la capacité de rétention de chacun des antibiotiques est influencée par la présence du deuxième.

#### IV.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les grandeurs thermodynamiques ont été déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff (§. III.3.5.5.). A partir de la figure IV.22, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Les tableaux IV.17 et IV.18 regroupent les grandeurs correspondantes.

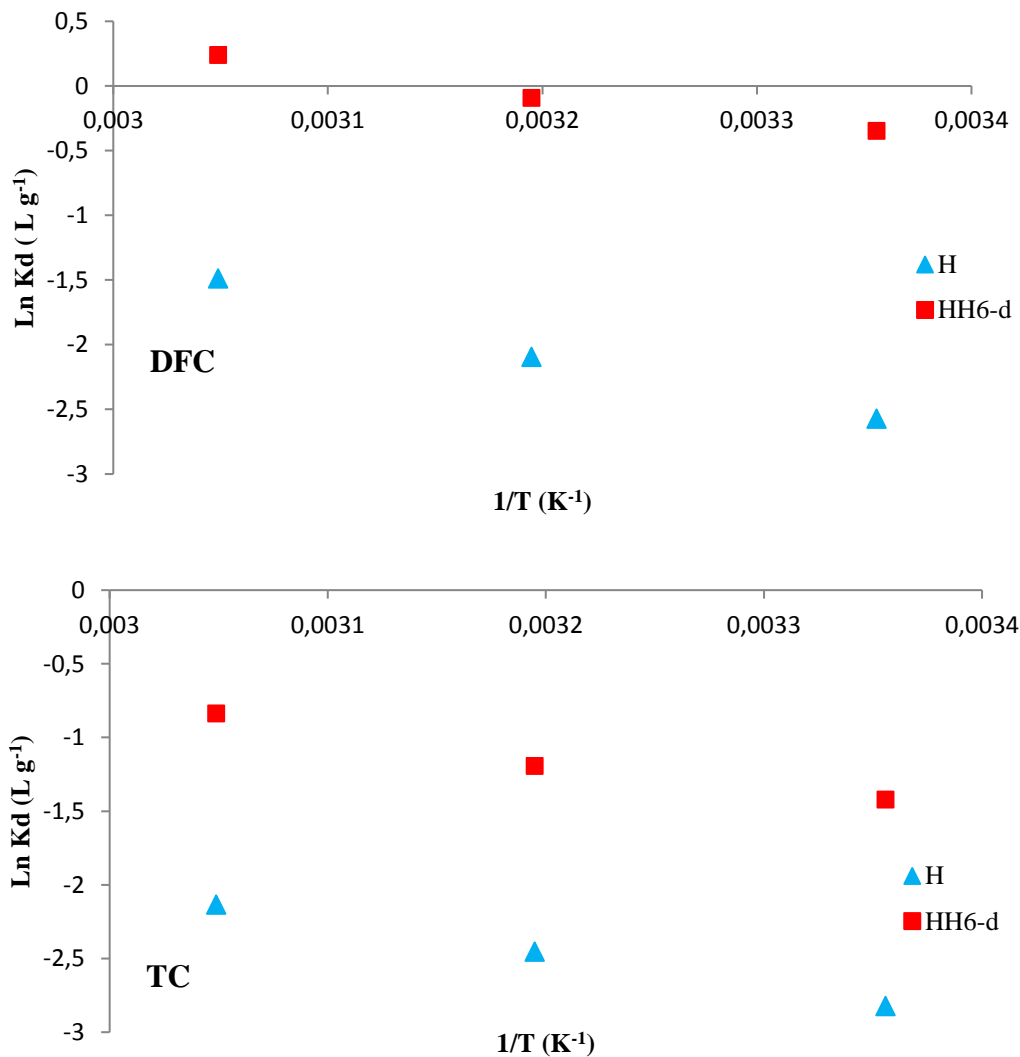


Figure IV.22. Tracés de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , pour DFC et TC dans le mélange binaire.

**Tableau IV.17.** Grandeurs thermodynamiques pour DFC dans le mélange binaire.

Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mole K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
<b>H</b>	83,73	0,268	3,80	-0,22	-4,24
<b>HH6-d</b>	55,35	0,186	-0,08	-2,86	-5,65

**Tableau IV.19.** Grandeurs thermodynamiques pour TC dans le mélange binaire.

Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mole K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
<b>H</b>	18,67	0,065	-0,617	-1,58	-2,56
<b>HH6-d</b>	15,75	0,058	-1,43	-2,29	-3,16

L'adsorption compétitive des deux polluants conduit à des valeurs positives de  $\Delta H^\circ$ , c'est-à-dire à un caractère endothermique. Celles relatives au diclofénac sont plus élevées. Pour HH6-d, elles sont de 55,35 et 15,75 kJ/mole pour DFC et TC, respectivement. Les solides halloysitiques ont, ainsi, besoin d'absorber plus de chaleur pour fixer les deux produits pharmaceutiques. Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  indiquent qu'on a affaire à des systèmes DFC– et TC–solides halloysitiques désordonnés. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  à 25, 40 et 55 °C, pour le diclofénac et tétracycline, impliquent la spontanéité du processus de fixation de ces polluants. Leur coadsorption par H montre que le processus est spontané pour une majorité d'échantillons. Dans le cas du système monosoluté, l'adsorption de DFC et TC par H était non spontanée quelque soit la température. La compétition fait ainsi basculer le processus de non spontané à spontané, pour le matériau de départ.

## IV.7. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, à la coadsorption de diclofénac et tétracycline par H, HH6 et HH6-d. Pour cela, nous avons considéré des mélanges équimolaires avec un pH de solution de 6.

L'adsorption dans le système binaire est très rapide au cours des 30 premières minutes, quelque soit le polluant et le matériau. Les courbes tendent par la suite vers un palier. La cinétique suit convenablement le modèle de pseudo-premier ordre, les valeurs de  $R^2$  étant  $\geq 0,97$ . Le suivi de l'adsorption relative a montré qu'une mise en compétition de ces deux polluants inhibe l'adsorption de TC mais favorise celle de DFC. Autrement dit, la tétracycline et le diclofénac s'adsorbent mieux respectivement en modes monosoluté et bisoluté. Cette affirmation a été confortée par l'évolution de la sélectivité.

L'évolution de la capacité d'adsorption de DFC par HH6-d se présente comme suit : binaire-55 > monosoluté-55 > binaire-40 > binaire-25 > monosoluté-40 > monosoluté-25. Pour TC, elle devient: monosoluté-55 > binaire-55 > monosoluté-40 > binaire-40 > monosoluté-25 > binaire-25. La capacité de coadsorption suit la séquence suivante: HH6-d > HH6 > H, quelque soit la nature du polluant, autrement, elle est fonction de la fraction intercalée.

Le modèle de Langmuir non modifié ne décrit pas les isothermes expérimentales. Les valeurs du coefficient de détermination sont  $\leq 0,92$ , tandis que celles de l'erreur relative moyenne sont  $> 15\%$ . Ce modèle ne s'applique pas, car les paramètres utilisés sont ceux de Langmuir en mode monosoluté, c'est à dire que chaque polluant est censé se comporter, en solution, de manière indépendante par rapport à l'autre. Or, les résultats obtenus montrent que la présence simultanée de diclofénac et tétracycline influence réciproquement leur adsorption respective. Le modèle de Langmuir généralisé qui, justement tient compte des interactions mutuelles, décrit convenablement les isothermes expérimentales. Les valeurs de  $R^2$  sont élevées, car  $\geq 0,95$ , tandis que les erreurs relatives moyennes sont  $\leq 15\%$ . La quantité adsorbée par un polluant (TC ou DFC) augmente avec sa concentration à l'équilibre et diminue au fur et à mesure que la concentration du second polluant augmente.

L'adsorption compétitive conduit à un caractère endothermique avec des systèmes DFC- et TC-solides halloysitiques désordonnés. En outre, le processus est spontané quelque soit le matériau et le polluant.

## RÉFÉRENCES

- [1] C. Pelekani, V.L. Snoeyink, Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size, *Water Res.* 33 (1999) 1209–1219.
- [2] T. Thiebault, M. Boussafir, L. Le Forestier, C. Le Milbeau, L. Monnin, R. Guégan, Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral, *RSC Adv.* 6 (2016) 65257–65265.
- [3] Y.S. Ho, G. Mckay, Sorption of Copper(II) from Aqueous Solution by Peat, *Water. Air. Soil. Pollut.* 158 (2004) 77–97.
- [4] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. Mckay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water. Air. Soil. Pollut.* 141 (2002) 1–33.
- [5] J.L. Sotelo, A. Rodríguez, M. Mestanza, S. Díez, S. Álvarez, J. García, Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials, *J. Environ. Sci. Heal. B.* 47 (2012) 640–652.
- [6] B. Xing, J.J. Pignatello, B. Gigliotti, Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2432–2440.
- [7] S. Debnath, N. Ballav, A. Maity, K. Pillay, Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with  $\beta$ -cyclodextrin, *J. Molec. Liq.* 225 (2017) 679–688.
- [8] C.H. Giles, D. Smith, A General treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755–765.
- [9] J.L. Sotelo, A.R. Rodríguez, M.M. Mateos, S.D.Hernandez, S.A. Torrellas, J.G. Rodríguez, Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials, *J. Environ. Sci. Heal. Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 47 (2012) 640–652.
- [10] R. Gonulsen, N. Yildiz, A. Calimli, Adsorption of organic compounds on to bentonites modified with single or dual quaternary ammonium cations, *Adsorpt. Sci. Technol.* 21 (2003) 135–148.
- [11] Y. Sugahara, R. Guégan, Competitive association of antibiotics with a clay mineral and organoclay derivatives as a control of their lifetimes in the environment, *ACS Omega.* 195 (2018) 15332–15342.
- [12] T. De Oliveira, E. Fernandez, L. Fougere, E. Destandau, M. Boussafir, M. Sohmiya, Y. Sugahara, R. Guegan, Competitive association of antibiotics with a clay mineral and

- organoclay derivatives as a control of their lifetimes in the environment., ACS Omega 3. 256 (2018) 653–662.
- [13] M. Shirzad-siboni, A. Khataee, A. Hassani, S. Karaca, Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions : Kinetic and equilibrium studies, *Comptes Rendus - Chim.* 18 (2015) 204–204.
- [14] C. Jung, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, B. Oh, J., S. M.C., Y. A., Yoon, Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 1–9.
- [15] K.H. Choy, J.F. Porter, G. McKay, Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon, *Chem Eng. J.* 45 (2000) 575–584.
- [16] B. Noroozi, G.A. Sorial, Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 419–429.
- [17] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review, *J. Environ. Manag.* 182 (2016) 620–640.
- [18] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 1245–1253.
- [19] M. Anggraini, A. Kurniawan, L. K. Ong, M. A. Martin, J.-C. Liu, F. E. Soetaredjo, N. Indraswati, S. Ismadji, Antibiotic detoxification from synthetic and real effluents using a novel MTAB surfactant-montmorillonite (organoclay) sorbent *RSC Advances* 4 (2014) 16298–16311.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de pré-intercaler l'halloysite de Djebel Debbagh par le diméthylsulfoxyde, DMSO, ou l'acétate de sodium, Ac, ensuite de l'intercaler par l'hexadécyltriméthylammonium, HDTMA, un tensioactif cationique, le but étant de préparer des organohalloysites, c'est à dire des argiles à caractère hybride. Cette nouvelle approche a été comparée avec une procédure classique, à savoir l'intercalation directe de HDTMA, sans passer par une pré-intercalation. Les matériaux de base et intercalés ont servi, par la suite, à l'adsorption de diclofénac (DFC) et/ou tétracycline (TC) à partir de phases aqueuses, en modes monosoluté et binaire.

Avant application en adsorption et coadsorption, ces matériaux halloysitiques ont été caractérisés par différentes techniques. L'insertion des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire a été mise en évidence par diffraction des rayons X qui a abouti à une expansion de la distance basale de 7,3, pour l'halloysite non intercalée (H), à 26,0 Å, pour les trois organohalloysites, avec des taux d'intercalation de 42 (HH6), 52 (HH6-Ac) et 75% (HH6-d). Ceci montre l'efficacité de la nouvelle approche utilisée qui a conduit à une augmentation de la fraction intercalée de 1,8, pour HH6-d. La spectroscopie IR a confirmé la présence des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire mais également sur la surface externe des nanotubes halloysitiques, composée de groupes siloxane (Si-O-Si). L'analyse thermique a corroboré leur présence dans ces deux régions. L'analyse MEB a révélé une prolifération de tubes étroits de diamètre proche de 100 nm, conséquence du déroulement des nanotubes enroulés.

Comme application, nous avons examiné la possibilité de récupérer le diclofénac, un anti-inflammatoire, et la tétracycline, un antibiotique, en modes monosoluté et bisoluté. L'adsorption monosoluté des deux produits pharmaceutiques est rapide au cours des vingt premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. Elle suit convenablement le modèle de pseudo-second ordre, avec une contribution de la diffusion intra-particulaire et Elovich. Ce dernier modèle signifie que l'adsorption de DFC

et TC est un processus activé. L'affinité vis-à-vis des deux substances évolue selon la séquence: HH6-d > HH6-Ac > HH6 > H, c'est à dire conformément au taux d'intercalation. Les équations de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich décrivent très convenablement les isothermes expérimentales. Il s'agit de modèles mathématiques à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prennent en considération les propriétés de surface des matériaux. Les grandeurs thermodynamiques ont révélé un caractère spontané vis-à-vis de DFC et spontané à haute température pour TC. De plus, il s'agit d'un processus endothermique, même s'il est de nature physique, avec un système adsorbat–adsorbant beaucoup plus désordonné. L'eau est le désorbant le plus médiocre, tandis que le méthanol est le plus efficace, pour les deux produits pharmaceutiques.

La capacité de coadsorption de DFC par HH6-d évolue comme suit : binaire-55 > monosoluté-55 > binaire-40 > binaire-25 > monosoluté-40 > monosoluté-25. Pour TC, elle devient: monosoluté-55 > binaire-55 > monosoluté-40 > binaire-40 > monosoluté-25 > binaire-25. Par ailleurs, elle suit la séquence suivante: HH6-d > HH6 > H, quelque soit la nature du polluant, autrement, elle est fonction de la fraction intercalée, à l'instar de l'adsorption monosoluté. Le modèle de Langmuir généralisé qui tient compte des interactions mutuelles, décrit convenablement les isothermes expérimentales. Les valeurs de  $R^2$  sont élevées, car  $\geq 0,95$ , tandis que les erreurs relatives moyennes sont  $\leq 15\%$ . La quantité adsorbée par un polluant (TC ou DFC) augmente avec sa concentration à l'équilibre et diminue au fur et à mesure que la concentration du second polluant augmente.

L'adsorption dans le système binaire montre qu'une mise en compétition inhibe l'adsorption de TC mais favorise celle de DFC. Autrement dit, TC et DFC s'adsorbent mieux respectivement en modes monosoluté et bisoluté. Cette affirmation a été confortée par l'évolution de la sélectivité. Le couple moléculaire constitué des molécules anti-inflammatoire et antibiotique met respectivement en compétition un composé à forte hydrophobicité avec un composé légèrement hydrophobe. Malgré une spéciation différente, la forte hydrophobicité de DFC améliore son adsorption au sein de l'environnement hydrophobe généré par l'intercalation du surfactant. Étant légèrement hydrophobe, la molécule de TC est naturellement moins attirée par l'hydrophobicité du matériau, donc moins adsorbée. Une autre

raison qui plaide en faveur de DFC est la différence des états ioniques des molécules. Le DFC est une espèce chargée négativement, tandis que TC est faiblement polaire, au pH de l'expérimentation. Autrement dit, l'adsorption synergique de DFC au dépens de TC s'explique par une plus grande hydrophobicité et une charge négative avérée, lesquelles interagissent avec les cations HDTMA.

Au final, ce travail a permis de mettre l'accent sur la supériorité de la nouvelle approche adoptée, basée sur une pré-intercalation de DMSO, suivie par une intercalation avec des cations HDTMA, par rapport à la procédure classique, consistant en une intercalation directe de ces cations. Il a permis aussi d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme qui régit l'adsorption de produits pharmaceutiques par les organohalloysites. Comme perspectives, nous comptons développer la modélisation des isothermes de coadsorption, en utilisant des équations à six paramètres. Il sera également question de développer l'application de ces matériaux modifiés dans le domaine de la récupération de micropolluants, voire de la catalyse.



## Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism



Fahima Salaa<sup>a,\*</sup>, Souhila Bendenia<sup>a</sup>, Gisèle Laure Lecomte-Nana<sup>b</sup>, Amine Khelifa<sup>a</sup>

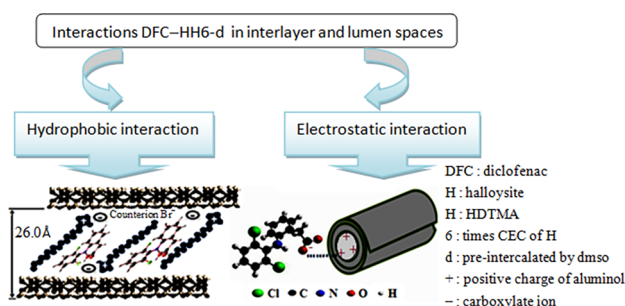
<sup>a</sup> Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem, B.P. 981, R.P., Mostaganem 27000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, SPCTS (UMR CNRS 7315), Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, France

### HIGHLIGHTS

- Halloysite was intercalated with HDTMA via a novel procedure.
- An expansion of basal distance occurred with 26.0 Å for intercalation rate of 75%.
- The resulting nanohybrids were used as diclofenac (DFC) adsorbents.
- The aim is to understand the interaction mechanism for effective use in depollution.
- The mechanism would involve a hydrophobic bond and electrostatic interaction.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Organohalloysite  
Nanohybrid  
HDTMA  
Diclofenac  
Mechanism  
Hydrophobic bond

### ABSTRACT

An organohalloysite was prepared using a new procedure. Halloysite (H) was pre-intercalated with dimethyl sulfoxide and then mixed with a solution of hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) having a concentration equivalent to six times the CEC of the starting Algerian halloysite. The novel nanohybrid obtained (HH6-d) was characterized and compared with a sample intercalated from the beginning by HDTMA (HH6). Intercalation of HDTMA cations in the interlayer space was evidenced by XRD with an expansion of the basal distance from 7.6 to 26.0 Å for an intercalation rate of 75% (HH6-d) versus 42% for HH6. All materials were used to remove diclofenac (DFC). pH influence, isotherm, thermodynamic data, reusability of the best adsorbent and the mechanism of interaction have been examined. The experimental isotherms were appropriately adjusted by the Redlich-Peterson equation. The best adsorbent adsorbs 154.3 mg g<sup>-1</sup>, with an adsorption sequence as follows: HH6-d > HH6 > unmodified clay, i.e. according to the intercalated fraction, so that the HDTMA intercalating agent interacts with the diclofenac molecules. This interaction was entropically driven, endothermic and spontaneous. It would involve not only hydrophobic bond between the tail group of HDTMA represented by the hydrocarbon chain and the hydrophobic moiety of DFC represented by the aromatic groups, but also an electrostatic interaction between the negative charge of the carboxylate ion (COO<sup>-</sup>) and the positive charge of the aluminol groups coating the lumen.

\* Corresponding author.

E-mail address: [fahima.salaa@gmail.com](mailto:fahima.salaa@gmail.com) (F. Salaa).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125226>

Received 18 February 2020; Received in revised form 23 April 2020; Accepted 24 April 2020

Available online 28 April 2020

1385-8947/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Non-steroidal anti-inflammatories are broadly prescribed around the world based on their effectiveness as anti-inflammatory and analgesic drugs [1]. As such, diclofenac (DFC) has been extensively used and, as a result, there has been a marked rise in the wastewater remediation facility effluents, sewage water, groundwater, and surface water [2–4]. Its ubiquity and persistence caused by its high solubility in water at  $\text{pH} > \text{pKa}$ , its polarity, diclofenac being an anionic molecule in surrounding environment with a  $\text{pKa}$  of 4.2 [5], its hepatotoxicity in certain individuals [6], its potential influence on endocrine disruption [7] make it a hazardous contaminant for living organisms and aquatic life-systems [8]. This pollutant identified as an emerging contaminant has been displaced from aqueous solutions via different adsorbents [9–13], its degradation being relatively hard [14]. Adsorptive removal is an effective process that has been used for the disposal of several pharmaceuticals, such as tetracycline [15,16], a broad-spectrum antibiotic.

Nanohybrid materials combining organic and inorganic entities at the molecular scale offer the potential to create a wide variety of new functional surfaces. The layered structure of phyllosilicates addresses this concern by inserting organic compounds into a two-dimensional environment. Halloysite is a quite abundant clay mineral belonging to 1:1 phyllosilicate. Its remarkable property is that its layers roll up in the form of hollow nanotubes that delimit spaces called lumens featuring interesting properties [17,18]. The intercalation of organic compounds into the interlayer space of halloysite, such as sodium acetate [19], urea [20], imidazolium [21], hydrazine [22], and HDTMA [23], enables to obtain organohalloysite capable of reacting strongly with organic contaminants like the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac.

In an earlier paper [23], we synthesized an organohalloysite by directly mixing hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) and halloysite. The result was quite disappointing with an intercalation rate of no more than 42% for an expansion of 26.0 Å. For this study, a new approach was taken by pre-intercalating halloysite with dimethyl sulfoxide (DMSO). In a second step, the resulting hybrid was mixed with HDTMA in a guest-displacement reaction, i.e. HDTMA replacing DMSO. The resulting organoclays were analyzed by XRD and TGA/DTA. Thereafter, the raw and intercalated samples were used for the elimination of diclofenac. A comparison of the adsorption performance of organoclays intercalated by HDTMA directly and indirectly via pre-intercalation with DMSO was made. Different parameters were studied such as pH, concentration, temperature, desorption, regeneration, and IR spectroscopy. The aim is to elucidate the mechanism of the diclofenac-organohalloysite interaction. The knowledge of such an interaction represents a key approach for the effective application of these nanohybrids in wastewater remediation.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The material examined in this paper is halloysite of Djebel Debbagh (Algeria). The characterization of the raw material has been previously reported [24,25]. Before use, the clay was ultrasonically dispersed. Dimethyl sulfoxide and hexadecyltrimethylammonium bromide were furnished by Sigma-Aldrich and employed without purification. The untreated halloysite and organohalloysites were abbreviated to H, HH6 and HH6-d with H: halloysite; H: HDTMA; 6: 6 times CEC of halloysite, and d: DMSO.

#### - Direct intercalation with HDTMA: HH6

An aqueous solution of HDTMA equal to 6 times CEC was combined with an adequate quantity of the starting halloysite and stirred for 14 days at room temperature. At the end of the magnetic stirring, the suspension was centrifuged for 30 min. The supernatant was

removed and the organohalloysite recuperated, washed five times with distilled water, dried at 70 °C and stored for further use. Repeated and abundant washing with distilled water results in a halide-free hybrid material [4]. The detailed procedure is given in ref. [23].

#### - Pre-intercalation with DMSO followed by intercalation with HDTMA: HH6-d

A DMSO/halloysite mixture of 10 mL  $\text{g}^{-1}$  was prepared, shaken at room temperature for 80 h, centrifuged and dried at 70 °C [26]. Subsequently, the sample pre-intercalated with DMSO was mixed with HDTMA according to the procedure detailed in Ref.[23].

### 2.2. Characterization

A D8 Bruker Advance diffractometer was used for powder X-ray diffraction ( $\text{CuK}\alpha 1$  radiation, 40 mA, 40 kV). Peak intensities and angle positions were evaluated using the X Pert Plus software. This program also has a facility for the profile fitting and the decomposition of overlapping diffractions. Thermal analysis (DTA-TG) was performed on a Netzsch STA 449 Jupiter. An amount of HH6-d was heated at 5 °C  $\text{min}^{-1}$  with a dry air flow of 40 mL  $\text{min}^{-1}$ . The IR spectra were gathered using a Shimadzu Prestige 21 spectrophotometer via KBr tablets containing 0.5% of the analyte.

### 2.3. Diclofenac adsorption

A 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  of diclofenac sodium solution ( $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$ , Sigma-Aldrich, Table 1) was prepared. The adsorption experiments were conducted by mixing 0.020 g of the material and 0.020 L of the drug solution at different concentrations. The suspension was thereafter centrifuged and the supernatant dosed using a Shimadzu 1240 UV/Vis instrument. Three temperatures were considered: 25, 40 and 55 °C. The adsorption isotherms were carried out in triplicate. For this purpose, we represented the corresponding error bars. The operating conditions are summarized in Table 2.

### 2.4. Theoretical approach

Langmuir isotherm [27]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (1)$$

Freundlich isotherm [28]:

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Redlich–Peterson isotherm [29]:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (3)$$

$C_e$ : concentration at equilibrium ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K_L$ : affinity parameter ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$Q_m$ : Quantity fixed in monolayer ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_F$ : factor correlated with adsorption capacity ( $\text{L g}^{-1}$ );  $1/n$ : factor due to the intensity of adsorption;  $K_{RP}$  and  $a_{RP}$ : Redlich-Peterson constants;  $\beta$ : factor correlated to surface heterogeneity.

$$\ln K_d = (-\Delta H^0/RT) + (\Delta S^0/R) \quad (4)$$

$\Delta H^0$ : Enthalpy variation ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

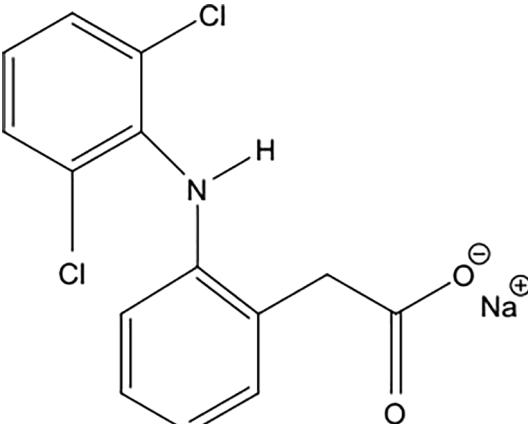
$\Delta S^0$ : Entropy variation ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

$$K_d = Q_e/C_e \quad (5)$$

$K_d$ : Distribution coefficient ( $\text{L g}^{-1}$ );

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

**Table 1**  
Structural and chemical properties of diclofenac sodium.

Molecular formula	Structural formula	Molecular weight (g mol <sup>-1</sup> )	pKa
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub>		318.13	4.2 [5]

$\Delta G^0$ : Gibbs energy change (kJ mol<sup>-1</sup>).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of intercalation

##### 3.1.1. X-ray diffraction analysis

The X-ray patterns of the unmodified and intercalated halloysite are shown in Fig. 1. The X-ray patterns of the unmodified and intercalated halloysites are shown in Fig. 1. The XRD diagram of the starting material shows a basal reflection at 7.6 Å ( $2\theta = 13.5^\circ$ ) corresponding to the (0 0 1) plane, and named as Ih001. It also highlights a prominent reflection at  $2\theta$  value of  $23.5^\circ$ , corresponding to d-spacing of 4.4 Å and (020/110) reflections. Another peak, less intense, was found at 10 Å ( $2\theta = 8.8^\circ$ ; Ihh), indicating a partially hydrated halloysite.

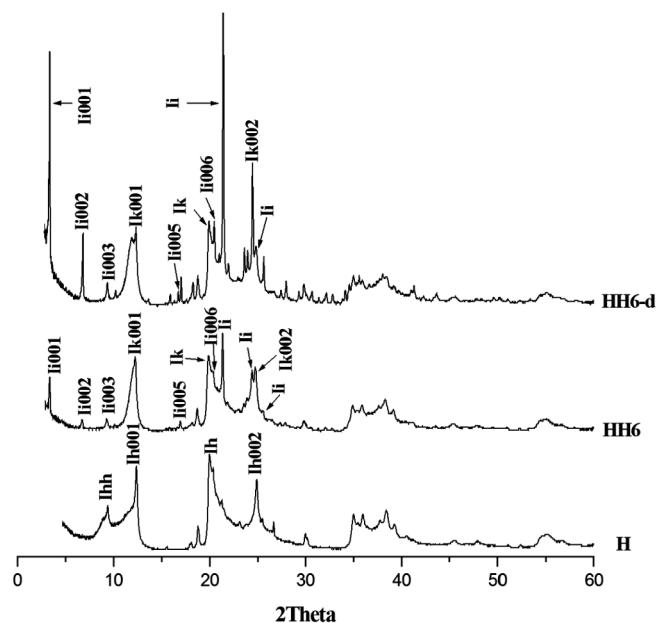
The displacement of the  $2\theta$  angle towards the low values indicates that guest molecules have penetrated into the interlayer space, forming a new intercalation compound [30]. The diffractogram of HH6 shows an angle at  $3.41^\circ$  corresponding to the first basal reflection, Ii001, and a basal spacing of 26.0 Å. The intensity of Ii001 increases on the expense of that at 7.6 Å. The latter constitutes the residual (0 0 1) reflection and is symbolized by Ik001. Higher order basal reflections corresponding to Ii002, Ii003, Ii005, and Ii006 and non-basal reflections (Ii), were also indexed. The intensity of Ii001 is lower than that of Ik001.

To remedy this, we pre-intercalated halloysite with DMSO for 80 h [26] and then mixed with HDTMA for 14 days. The diffractogram of the obtained sample (HH6-d) is shown in Fig. 1. A large increase in the Ii001 intensity of HH6-DMSO is observed compared to that of HH6; the same for the Ii002 reflection. In addition, the intensity of Ii001 is significantly higher compared to Ik001.

The intercalation ratio (IR) was calculated according to [31]:

$$IR = I_{i001}/(I_{i001} + I_{k001}) \quad (7)$$

where Ii001 and Ik001 represent the intensities of the first basal



**Fig. 1.** XRD patterns of H— starting halloysite; HH6; HH6-d— H/halloysite; H/HDTMABr; 6/concentration of HDTMABr = 6 times CEC of H; d/dimethyl sulfoxide; Ihh reflection of hydrated halloysite, Ih001 first basal reflection of H, Ih002 second order basal reflection of H, Ih non-basal reflection of H, Ii001 first basal reflection of the intercalated phase, Ii001 higher order basal reflections of the intercalated phase, Ii non-basal reflections of the intercalated phase, Ik001 first basal reflection of the residual phase, Ik002 second order basal reflection of the residual phase, Ik non-basal reflection of the residual phase.

reflection of the intercalated and unreacted phases, respectively.

The fractions of HDTMA inserted into the interlayer space of HH6-d and HH6 were 75 and 42%, respectively, for a basal spacing of 26.0 Å.

**Table 2**  
Experimental conditions during the adsorption/desorption of DFC.

Concentration	20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300 mg L <sup>-1</sup> [Solid]/[solution]: 1 g L <sup>-1</sup> ; contact time: 2 h; pH: 6
pH	6–8–10–12 C <sub>initial</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> [Solid]/[solution]: 1 g L <sup>-1</sup> ; contact time: 2 h; T: 25 °C
Temperature	25, 40, 55 °C
Desorption	Solvents: water (H <sub>2</sub> O); methanol (CH <sub>3</sub> OH); ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O); butanol (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O); NaOH(0.1 N); 50% (water) + 50% (methanol); T: 55 °C [Solid]/[solution]: 1 g L <sup>-1</sup> ; contact time: 2 h; T: 55 °C; C <sub>initial</sub> = 300 mg L <sup>-1</sup>
Regeneration	5 cycles of adsorption/desorption; solvent: methanol; T: 55 °C

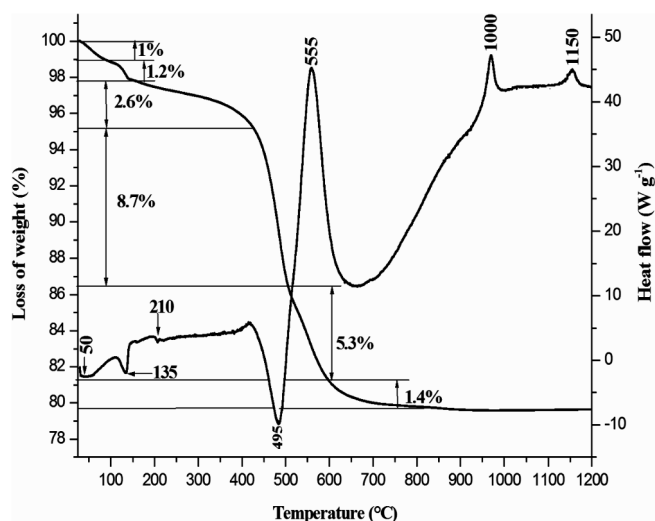


Fig. 2. DTA and TG curves for HH6-d (H/halloysite; H/HDTMABr; 6/concentration of HDTMABr = 6 times CEC of H; d/dimethyl sulfoxide).

Pre-intercalation of DMSO enhanced the intercalation of HDTMA, with a 79% increase over the non-pre-intercalated sample.

### 3.1.2. Thermal analysis

The TG and TDA curves of the HH6-d material are depicted in Fig. 2. In the range 40–600 °C, the DTA curve shows four endotherms centered at 50, 135, 210 and 495 °C respectively, corresponding to weight losses of 1, 1.2, 2.6 and 8.7%. Each loss was estimated between two consecutive peaks. The first peak at 50 °C corresponds to the removal of water physically adsorbed on the external surface with a loss of 1%. The second endotherm at 135 °C could be due to the release of DMSO non-intercalated (1.2%). A previous study showed that the intercalated DMSO is released at 195 °C [26], since its release requires more thermal energy. The peak at 210 °C is attributed to the evaporation of surface-adsorbed HDTMA (2.6%) [32]. The 495 °C endotherm is assigned to the dehydroxylation of HH6-d, i.e. the removal of the octahedral hydroxyl units. In a previous research, we found a dehydroxylation peak centered at 491 °C for DMSO intercalated into halloysite [26]. However, this peak cannot be attributed exclusively to dehydroxylation, since the heat absorbed during this process is much more important than a simple dehydroxylation, namely ca.  $-10$  against  $-0.06$   $\text{W g}^{-1}$  for dehydroxylation of organohalloysite [26]. During this endothermic procedure, heat leads to defragmentation of surfactant cations [33]. Once the activation energy is reached, an exothermic reaction occurs, materialized by an acute exotherm at 555 °C, leading to the combustion of organic groups resulting from the decomposition of HDTMA [34]. Further release of volatile fragments is the cause of the progressive decrease of the baseline of the TG curve up to 850 °C. We distinguished the decomposition and oxidation steps because of the low heating rate used, i.e.  $5$   $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Dehydroxylation, de-intercalation of HDTMA and its subsequent decomposition, and combustion of organic matter result in a total weight loss of 15.4%. The exotherms at 1000 and 1150 °C are caused by the formation of spinel crystal structure ( $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and mullite ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ), respectively [35].

## 3.2. Diclofenac adsorption

### 3.2.1. Effect of pH

To investigate the effect of pH, we considered a pH range of 6–12 (Fig. 3). DFC is a weak organic acid with  $\text{pK}_a = 4.2$  and it is sparingly soluble in aqueous solutions at  $\text{pH} < \text{pK}_a$ . Fig. 3 shows that the adsorbed quantity is somewhat independent of pH since it varies little between 6 and 12. The intercalation and/or adsorption of the surfactant confers a hydrophobic character to the organoclay and acts as a coating

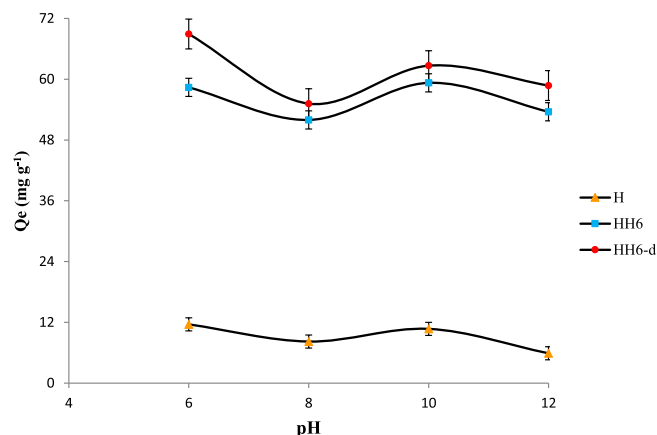


Fig. 3. Effect of initial pH on the adsorption of DFC onto H, HH6, and HH6-d.

of the aluminosilicate surface resulting in a roughly homogeneous surface at any pH of the solution [36]. As diclofenac molecule is negatively charged from a pH of 4.2 [37], the amount adsorbed can only slightly vary. An identical change in pH was observed for the adsorption of diclofenac by an organobentonite [4].

### 3.2.2. Isotherms and affinity

For both adsorption and desorption of diclofenac, a shaking time of 2 h was used. This time was chosen on the basis of a kinetic study (data not shown) which showed that equilibrium is reached within 2 h. Different systems resulted in an adsorption equilibrium in 2 h, such as  $\text{Cu(II)/CH}_3\text{COO}$ -intercalated halloysite [19], pentachlorophenol/Al-MCM-41 [38], dye/dolomite [39], ... The isotherms at equilibrium shown in Fig. 4 are L-shaped, indicating that there is no meaningful competition between water molecules and those of DFC for the occupancy of adsorption sites. The isotherms also show an increase in the amount adsorbed with temperature, which proves that the DFC removal is an activated process.

The affinity of our materials vis-à-vis DFC at 55 °C is presented in Fig. 5. The evolution is as follows: HH6-d > HH6 > unmodified clay, i.e. in function of the intercalated fraction. An identical sequence was noted at 25 and 40 °C. The uptake of DFC at 55 °C is 154.3, 95.7 and 37.8  $\text{mg g}^{-1}$  for HH6-d, HH6 and H, respectively. In other words, HH6-d adsorbs four times more than non-intercalated halloysite, so that the HDTMA intercalation agent interacts with diclofenac molecules.

### 3.2.3. Adsorption capacity of different materials

Table 3 highlights the quantities of DFC adsorbed at saturation for different adsorbents. HH6-d appears to be a better adsorbent than materials like agricultural by-product, commercial activated carbon, zeolite and even organobentonite.

### 3.2.4. Fitting the experimental data with various models

Table 4 presents the fitting parameters of the Freundlich, Langmuir and Redlich-Peterson equations. A model is validated on the basis of the parameters non-linear regression coefficient ( $R^2$ ) and mean relative error (E%), and the adequacy between experimental and theoretical maximum adsorbed quantities. Langmuir's model describes the experimental isotherms fairly well even though an E value greater than 10% was found. The validity of this model is justified from a phenomenological viewpoint, as the pH evolution indicated that the surface of organohalloysites is quite homogeneous. E values mostly above 10% were found for Freundlich's model, although  $R^2$  values appear to be adequate. The parameter  $K_F$  reflects the adsorption capacity. It decreases as temperature rises for HH6 and HH6-d, in accordance with the experiment results. The exponential coefficient, n, remains fairly constant with temperature for HDTMA intercalated samples. As it reflects

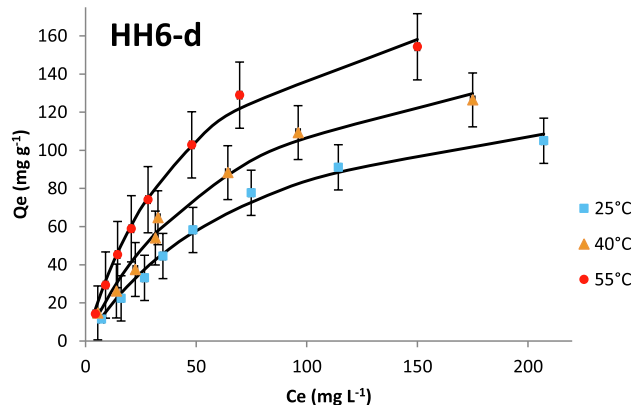
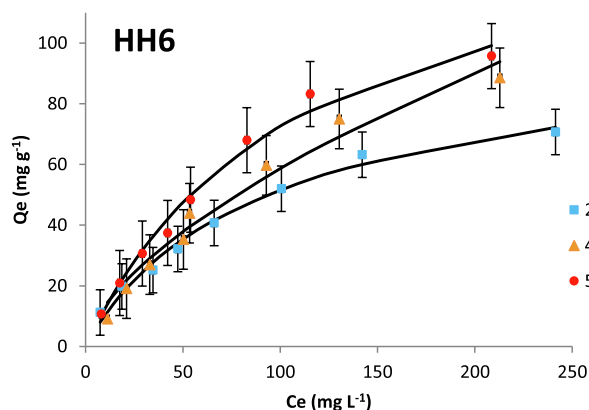
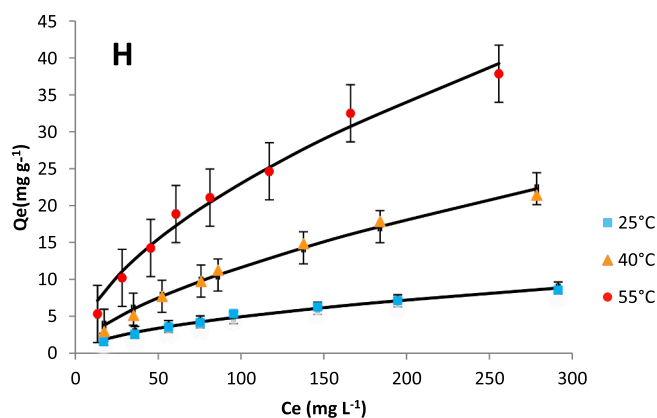


Fig. 4. Adsorption isotherms of DFC, according to the experimental data (...) and RP model (—), onto H, HH6 and HH6-d.

the intensity of adsorption, its mean value of  $1.38 \pm 0.08$  proves that the interaction of DFC with HH6 and HH6-d most likely occurs through the HDTMA intercalating agent.

The Redlich-Peterson (RP) equation includes three factors and uses non-linear regression. It is applicable to homogeneous and heterogeneous adsorption. As seen from Table 4, this equation provides a good description of diclofenac adsorption onto H, HH6 and HH6-d. The validation parameters of this model are as follows:  $R^2 \geq 0.98$  and  $E < 9.0\%$ , i.e. better than the other models. This model was also adequately fitted the adsorption isotherms of DFC by LDH-biochar composite [44]. The experimental and theoretical isotherms derived from the Redlich-Peterson equation are given in Fig. 4. With one exception,  $K_{rp}$  values increase with temperature for a given material, i.e. in full agreement with adsorption capacity. We note that the  $\beta$  values tend towards 1 for HH6 and HH6-d, indicating that the Redlich-

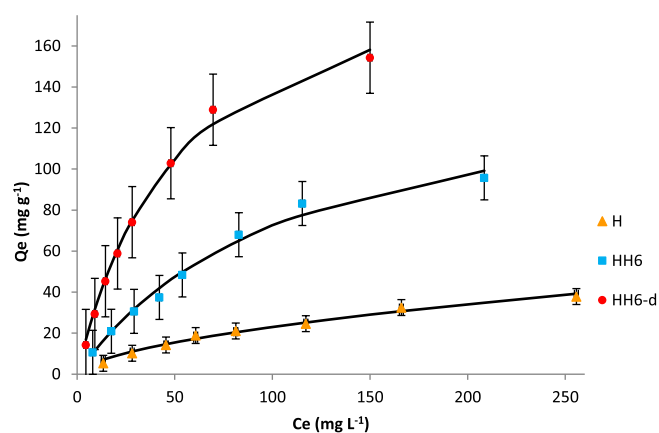


Fig. 5. Adsorption affinity of DFC, at 55 °C, toward H, HH6 and HH6-d.

Table 3

Maximum adsorption capacities for diclofenac removal by various adsorbents.

Adsorbents	Qmax (mg g <sup>-1</sup> )	References
HDTMA modified clay	0.9	[40]
Organo-bentonite	19.0	[4]
Biochar	32.0	[41]
HDTMA-Montmorillonite	52.5	[10]
Commercial activated carbon	76.0	[11]
Zn/Al LDH	94.0	[42]
Coconut shell activated carbon	103.0	[43]
Zero-valent Iron	148.0	[41]
HH6-d	154.3	Present study

Peterson model switches to the Langmuir model, and explaining the evolution of other parameters such as pH.

### 3.2.5. Thermodynamic parameters

The thermodynamic factors are gathered in Table 5. Negative values of  $\Delta G^\circ$  for HH6 and HH6-d highlight the spontaneous character of the process, in contrast to unmodified clay. The increase in the amplitude of  $\Delta G^\circ$  with increasing temperature means that the process is supported by thermal energy. Positive values of  $\Delta H^\circ$  show that the elimination of DFC is endothermic. However, values lower than  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$  are characteristic of physisorption [45], which is the case of this study. In addition, the adsorbate-adsorbent system is much more disorderly ( $\Delta S^\circ > 0$ ). The main input to the negative value of Gibbs energy is the high positive value of entropy, considering that enthalpy is positive.

When two non-polar entities, consisting of the organic fraction of DFC and the long alkyl-chain of HDTMA, are likely to meet, they generate a hydrophobic interaction sometimes called hydrophobic bond. This interaction is entropically driven and the positive value of entropy generated is the consequence of the loss of the structured water that surrounds the solute molecules and the liberation of water molecules from the surface of HH6-d due to the transfer of DFC molecules from solution to the surface of HH6-d [46]. The decrease in solvent organization and hence a clear increase in entropy of the system ( $\Delta S^\circ > 0$ ) is sufficiently significant to induce the spontaneous association ( $\Delta G^\circ < 0$ ) of hydrophobic entities in a polar solvent [47,48]. On the other hand, hydrophobic attraction is also enhanced by the increase in temperature [48], in close agreement with the temperature-dependent evolution of the amount of DFC adsorbed by HH6-d. An endothermic, random and spontaneous process was also found for the adsorption of diclofenac onto HDTMA-intercalated montmorillonite [11].

### 3.2.6. Desorption and regeneration

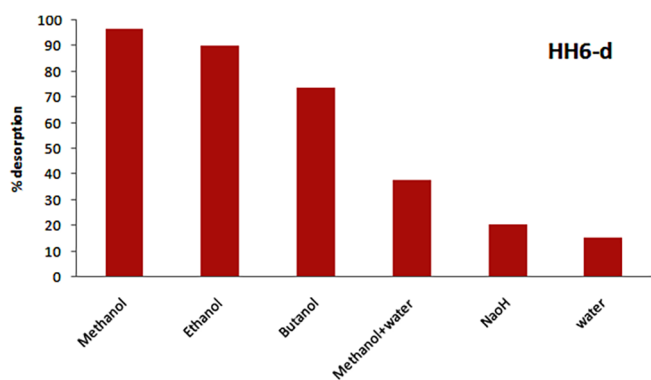
Desorption and regeneration provide valuable indications on the regenerative potential of our best adsorbent. Six eluents were employed to remove DFC from HH6-d (Fig. 6). Water is the least efficient eluent

**Table 4**  
Adjustable parameters of the Langmuir, Freundlich and RP models.

Sample	T (°C)	Langmuir model			Freundlich model				Redlich–Peterson model					
		Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E (%)	K <sub>F</sub> (L g <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>	E (%)	K <sub>RP</sub> (L g <sup>-1</sup> )	β	a <sub>RP</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-β</sup>	R <sup>2</sup>	E (%)
H	25	12.2	0.0074	0.989	3.5	1.05	1.29	0.978	24.8	1.56	0.4692	3.5235	0.986	6.1
	40	37.0	0.0039	0.988	4.6	1.50	4.17	0.970	17.2	2.87	0.3800	4.0996	0.988	7.7
	55	58.8	0.0072	0.981	4.2	1.49	1.64	0.978	15.6	6.49	0.4435	3.5321	0.986	8.5
HH6	25	111.1	0.0056	0.970	6.1	1.66	1.38	0.876	19.7	1.20	0.9264	0.0186	0.988	8.3
	40	142.9	0.0068	0.960	6.1	1.70	1.30	0.961	11.1	13.42	0.3897	3.6445	0.975	8.6
	55	167.0	0.0082	0.974	5.2	2.76	1.43	0.980	8.2	1.38	1.0000	0.0091	0.988	4.7
HH6-d	25	166.7	0.0110	0.982	9.4	3.41	1.44	0.962	16.5	1.88	0.9999	0.0125	0.991	6.5
	40	200.0	0.0120	0.970	8.0	4.81	1.46	0.965	10.6	2.59	1.0000	0.0143	0.987	8.2
	55	250.0	0.0160	0.989	12.8	6.49	1.45	0.956	8.9	4.09	1.0000	0.0192	0.995	5.0

**Table 5**  
Thermodynamic parameters for the DFC adsorption onto H, HH6 and HH6-d.

Samples	ΔH° (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS° (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	ΔG° (kJ mol <sup>-1</sup> )			R <sup>2</sup>
			25 °C	40 °C	55 °C	
H	54.0	156.8	7.31	4.95	2.60	0.986
HH6	18.0	66.0	-1.66	-2.56	-3.64	0.981
HH6-d	21.3	73.3	-0.52	-1.62	-2.72	0.982



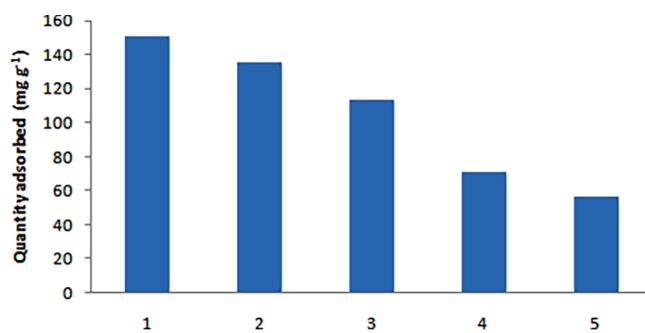
**Fig. 6.** Desorption percentage of DFC from HH6-d with different solvents at 55 °C.

since 15.3% of DFC have been recovered, due to the strong hydrophobic–hydrophobic interactions. Methanol has the highest desorption with a content of 96% of the total amount adsorbed. Diclofenac is strongly soluble in alcohols owing to the existence of hydroxyls. Also, reducing the molecular weight of alcohols can enhance their desorption performance, as the smaller molecules readily penetrate the organic halloysite lattice and extract diclofenac [49]. This would explain why the desorption capacity of methanol (MW = 32) is better than that of ethanol (MW = 46) and butanol (MW = 74).

Regeneration ease is an important factor in the industry applications of any sorbent. Five adsorption/desorption cycles were tested with methanol as solvent (Fig. 7). HH6-d conserves a comparable adsorption capacity for three cycles. It subsequently decreases to 67.3 to reach 48.2 mg g<sup>-1</sup> for the fifth cycle. One of the problems encountered is at every adsorption-desorption cycle, a quantity of HH6-d was lost. Another difficulty is that at each desorption, methanol was permanently occupying adsorption sites [50].

### 3.3. FTIR analysis

The infrared spectra of HH6-d, DFC and DFC-loaded HH6-d (HH6-d after adsorption of DFC) are depicted in Fig. 8. The FTIR spectrum of HH6-d highlights two bands at 3694 and 3619 cm<sup>-1</sup> attributed to the



**Fig. 7.** Adsorption capacity of HH6-d according to the successive cycles at 55 °C.

stretching of the inner surface- and inner-hydroxyls. The broad band at 3455 cm<sup>-1</sup> is ascribed to the overlapping of asymmetric and symmetric stretchings of hydroxyl groups belonging to water molecules available on the external layer [51]. The bands at 2923 and 2851 cm<sup>-1</sup> arise from asymmetric and symmetric stretches of C–H in the CH<sub>2</sub> of the HDTMA alkyl chain. The highlighting of these peaks reflects the interaction of the surfactant with the halloysite lattice. The water-bending vibration occurs at 1642 cm<sup>-1</sup>, while the 1462 cm<sup>-1</sup> band corresponds to CH<sub>2</sub> in-plane deformation. The band at 1118 cm<sup>-1</sup> corresponds to the C–C skeletal vibration of out-of-phase C–C stretching type [52]. The 1093 and 1034 cm<sup>-1</sup> peaks are the consequence of the stretching modes of apical Si–O and Si–O–Si. The bands at 910, 752, 690, 537, 470 and 430 cm<sup>-1</sup> are caused by bending mode of Al–O–H, Si–O–Al stretching, Al–OH, Al–O, Si–O–Si and Si–O deformations, respectively [53].

The identification of DFC peaks is as follows (Fig. 8-DFC): 3387 cm<sup>-1</sup> (N–H stretching); 1580 and 1398 cm<sup>-1</sup> (COO<sup>-</sup> asymmetric and symmetric stretches of carboxylate ion); 1605, 1505 and 1455 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C stretches); 1306 cm<sup>-1</sup> (stretching of C–N bonding); 1092 cm<sup>-1</sup> (aromatic C–H in-plane deformation); 770 cm<sup>-1</sup> (aromatic C–H wag); 746 cm<sup>-1</sup> (C–Cl stretching). The allocation of DFC bands was made from various sources [52,54,55].

After adsorption of diclofenac, significant modifications take place (Fig. 8-DFC-loaded HH6-d). Some peaks shift while others vanish. There is an increase in 3694 cm<sup>-1</sup> intensity associated with inner surface

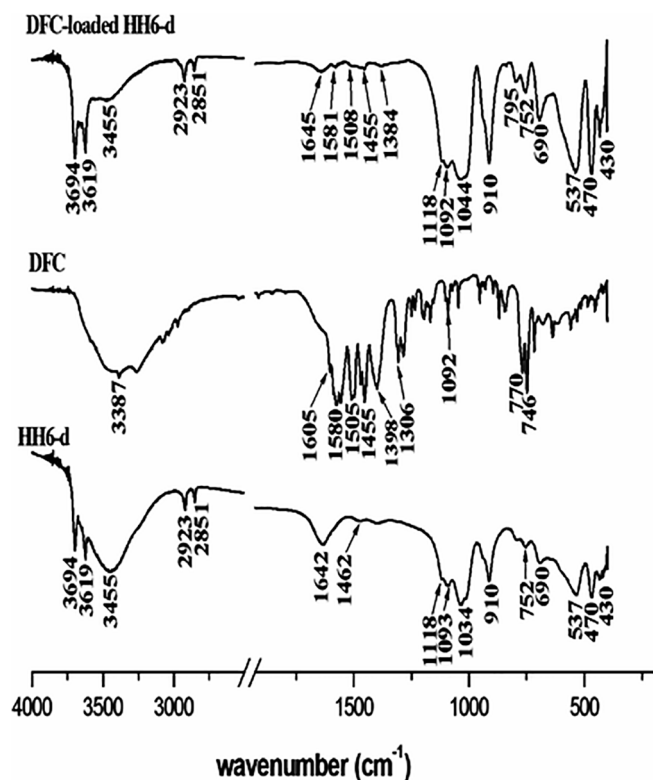


Fig. 8. FTIR spectra of HH6-d, DFC, and DFC-loaded HH6-d.

hydroxyl stretching, suggesting the involvement of the interlayer space in DFC adsorption. The intensity of the band at  $3455\text{ cm}^{-1}$  decreases drastically, indicating that DFC adsorption occurs at the expense of the water initially present. This is supported by the sharp decrease in the  $1645\text{ cm}^{-1}$  band. The bands likely to be involved in hydrophobic-hydrophobic interaction, such as  $1462$  ( $\text{CH}_2$  deformation, tail group of HDTMA),  $1118\text{ cm}^{-1}$  (C–C skeletal stretching, tail group of HDTMA) and  $1605$ ,  $1505$ ,  $1455$ ,  $1092$  and  $770\text{ cm}^{-1}$  (aromatic C=C and C–H vibrations), show an increase, vanishing or displacement of their intensity, so that an interaction would occur between these two entities. The same observation applies to the carboxylate anion bands ( $1580$  and  $1398\text{ cm}^{-1}$ ) and those of positive aluminol groups coating the lumen ( $910$ ,  $752$ ,  $690$ ,  $537\text{ cm}^{-1}$ ) [56].

### 3.4. Mechanism of interaction

From the discussion of the FTIR analysis, it is clear that the DFC-

HH6-d interaction mechanism involves two distinct pathways: hydrophobic-hydrophobic interaction, also termed hydrophobic bond, and electrostatic interaction between anionic DFC molecules and positively charged aluminol groups of lumen.

Hydrophobic bond was evidenced indirectly through the evolution of thermodynamic parameters. Interaction DFC-organohalloysite was found to be entropically driven and the positive value of entropy generated was the consequence of the release of water molecules from the surface of HH6-d, due to the DFC adsorption. This release of water has been proven by FTIR. The intensity of the  $3455$  and  $1645\text{ cm}^{-1}$  bands decreased significantly after adsorption of DFC (Fig. 8-DFC-loaded HH6-d). Hydrophobic bond would involve the tail group of HDTMA represented by the hydrocarbon chain and the hydrophobic moiety of DFC represented by the aromatic groups. It arises not only at the external siloxane surface (Si–O–Si), considering the involvement of bands  $1034$ ,  $470\text{ cm}^{-1}$  (Si–O–Si),  $1093$  and  $430\text{ cm}^{-1}$  (Si–O), but also within the interlayer space, taking into account that HDTMA is intercalated in the interlayer space and the implication of the bands assigned to this space. De Oliveira and Guégan [57] showed that a hydrophobic interaction takes place within the interlayer space between diclofenac and benzyltrimethyltetradecyl ammonium, a HDTMA-like cationic surfactant intercalated in montmorillonite. The introduction of HDTMA within the clay network of bentonite caused to enhance the hydrophobicity with enhanced organophilic nature of the surface, leading to improved adsorption capacity vis-à-vis diclofenac [4] and tetracycline [15].

Electrostatic interaction takes place between the negative charge of the carboxylate ion ( $\text{COO}^-$ ) and the positive charge of the aluminol groups coating the lumens, i.e. hollow nanotubes delimited by the rolling up of the halloysite layers, representing 10.7–39% of the BET surface area of halloysite [58]. Chen et al. [59] showed that lumen has a trapping feature for anionic chemicals like methyl orange through electrostatic interaction between its positive charge embodied by aluminol groups and the negative charge of the chemical. In this line, high electronegative areas surrounding the carboxylate ion of DFC have been identified by quantum theory [60]. An infrared study also confirmed the involvement of carboxylate anions of DFC in electrostatic interaction with HDTMA-bentonite [37]. In a previous paper [23], we found that the conformation of HDTMA groups in the interlamellar space indicated a paraffin-like monolayer arrangement of all-trans nature with an inclination angle of  $52.5^\circ$ . On this basis, we have schematized the interaction of DFC with HH6-d in the interlayer and lumen spaces (Fig. 9).

### 4. Conclusion

The intercalation of halloysite with HDTMA was verified by X-ray

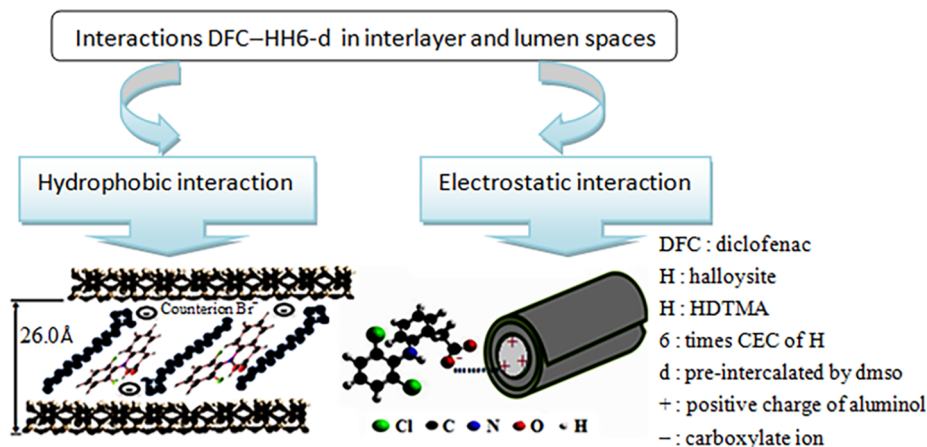


Fig. 9. Mechanisms of interaction diclofenac-HH6-d.

diffraction and thermal analysis. A basal distance expansion from 7.6 to 26.0 Å was achieved for an intercalation rate of 75% for the sample pre-intercalated by DMSO versus 42% for the sample directly mixed with HDTMA. Adsorption of diclofenac was somewhat independent of pH and followed the sequence: HH6-d > HH6 > unmodified clay, i.e. in accordance with the intercalated fraction. The equilibrium data were well described by the Redlich-Peterson equation. HH6-d adsorbed four times more than non-intercalated halloysite. The process revealed a physical interaction, entropically driven, endothermic and spontaneous. The DFC-HH6-d interaction involves two distinct pathways: hydrophobic bond between two hydrophobic moieties and electrostatic interaction between anionic DFC and positively charged aluminol groups of lumen. This efficient adsorbent was easily desorbed by methanol with a desorption rate of 96% and retained its adsorption capacity for three cycles. Consequently, it will be subsequently used for the removal of other emerging pollutants.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### References

- M. Kaur, M. Datta, Diclofenac sodium adsorption onto montmorillonite: adsorption equilibrium, *Adsorpt. Sci. Technol.* 32 (2014) 365–388, <https://doi.org/10.1260/2F0263-6174.32.5.365>.
- S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35 (2009) 803–814, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>.
- T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5–17, [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3).
- Thanhmingliana, D. Tiwari, Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 364–373, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.102>.
- S. Babic, A.J.M. Horvat, D.M. Pavlovic, M. Kas\*telan-Macan, Determination of p Ka values of active pharmaceutical ingredients, *Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 1043–1061, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.09.004>.
- R. Bort, X. Ponsoda, R. Jover, M.J. Gomez-Lechon, R.J.V. Castell, Diclofenac toxicity to hepatocytes: a role for drug metabolism in cell toxicity, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 288 (1998) 65–72, [https://doi.org/10.1016/S0014-0139\(98\)00655-0](https://doi.org/10.1016/S0014-0139(98)00655-0).
- I. Klopčič, T. Markovič, I. Mlinarič-Raščan, M.S. Dolenc, Endocrine disrupting activities and immunomodulatory effects in lymphoblastoid cell lines of diclofenac, 4-hydroxydiclofenac and paracetamol, *Toxicol. Lett.* 294 (2018) 95–104, <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.05.022>.
- J. Lienert, T. Buerki, B.I. Escher, Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine, *Water Sci. Technol.* 56 (2007) 87–96, <https://doi.org/10.2166/wst.2007.560>.
- N. Suriyanon, P. Punyapalaku, C. Ngamcharussrivichai, Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 208–218, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.052>.
- T. De Oliveira, R. Guégan, T. Thiebault, C. Le Milbeau, F. Muller, V. Teixeira, M. Giovanela, M. Boussafir, Adsorption of diclofenac onto organoclays: effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions, *J. Hazard. Mater.* 323 (2017) 558–566, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.001>.
- B.N. Bhadra, P.W. Seo, S.H. Jung, Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon, *Chem. Eng. J.* 301 (2016) 27–34, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>.
- M. Barczak, Amine-modified mesoporous silicas: morphology-controlled synthesis toward efficient removal of pharmaceuticals, *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2019) 354–365, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.012>.
- D. Naghipour, L. Hoesinzadeh, K. Taghavi, J. Jaafari, Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree, *Data Br.* 18 (2018) 1082–1087, <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.068>.
- A. Jelic, M. Gros, M. Petrovic, A. Ginebreda, D. Barceló, Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment, in: H. Guasch, A. Ginebreda, A. Geiszinger (Eds.), *Emerging and Priority Pollutants in Rivers*, 2012. DOI:10.1007/978-3-648-25722-3\_1.
- Thanhmingliana, S.M. Lee, D. Tiwari, S.K. Prasad, Efficient attenuation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) and tetracycline using novel hybrid materials: batch and column reactor studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 46834–46842, <https://doi.org/10.1039/C4RA17197G>.
- A. Dehghan, A. Zarei, J. Jaafari, M. Shams, A.M. Khaneghah, Tetracycline removal from aqueous solutions using zeolitic imidazolate frameworks with different morphologies: a mathematical modeling, *Chemosphere* 217 (2019) 250–260, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.166>.
- K.A. Zahidah, S. Kakooei, M.C. Ismail, P.B. Raja, Halloysite nanotubes as nano-container for smart coating application: a review, *Prog. Org. Coatings* 111 (2017) 175–185, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.018>.
- L. Xu, Zhang Jun, Jia Beibei, T. Ning, Zhao Bi, Metal-enhanced fluorescence detection and degradation of tetracycline by silver nanoparticle-encapsulated halloysite nano-lumen, *J. Hazard. Mater.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121630>.
- S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf-khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 716–724, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.001>.
- F. Tezcan, E. Günister, G. Özen, F.B. Erim, Biocomposite films based on alginate and organically modified clay, *Int. J. Biol. Macromol.* 50 (2012) 1165–1168, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.01.006>.
- T. Zacher, V. Hronský, M. Naftaly, M. Čaplovičová, K. Emmerich, A. Studel, M. Mečiarová Janek Mariá, Terahertz time domain detection of imidazolium ionic liquid reactivity in nanohybrid materials based on Kaolinite and Halloysite, *Appl. Clay Sci.* 135 (2016) 475–484, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.036>.
- E.S. Goda, B.S. Singu, K.R. Yoon, Halloysite nanotubes based electrochemical sensors: a review, *Microchem. J.* 147 (2019) 1083–1096, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.011>.
- K. Mehdi, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chem. Pap.* 73 (2019) 131–139, <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0558-8>.
- S. Mellouk, S. Cherif, M. Sassi, K. Marouf-khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, Applied Clay Science Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions, *Appl. Clay Sci.* 44 (2009) 230–236, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.008>.
- 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, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 14609–14621, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1063090>.
- N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide, *Compos. Interfaces* 22 (2015) 403–417, <https://doi.org/10.1080/09276440.2015.1036581>.
- I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403, <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, 1024–1024, *J. Phys. Chem.* 63 (1959), <https://doi.org/10.1021/j150576a611>.
- Z. Wang, W. Zheng, Z. Zhang, L. Chen, Z. Zhang, Y. Li, N. Ma, P. Du, Formation of a kaolinite-serine intercalation compound via exchange of the pre-intercalated transition molecules in kaolinite with serine, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 378–385, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.020>.
- B.G. Wiewióra, A. Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics, *Jerusalem.* (1969) 723–733.
- H. He, Q. Zhou, W.N. Martens, T.J. Kloprogge, P. Yuan, Y. Xi, J. Zhu, R.L. Frost, Microstructure of HDTMA<sup>+</sup>-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics, *Clays Clay Miner.* 54 (2006) 689–696, <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540604>.
- D. Sternik, A. Gladysz-Plaska, E. Grabias, M. Majdan, W. Knauer, A thermal, sorptive and spectral study of HDTMA-bentonite loaded with uranyl phosphate, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 1277–1289, <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6384-3>.
- P.M. Naranjo, J. Molina, E.L. Sham, E.M.F. Torres, Synthesis and characterization of HDTMA organoclays: insights into their structural properties, *Quim. Nov.* 38 (2015) 166–171, <https://doi.org/10.5935/0100-4242.20140302>.
- P.A. Alaba, M. Sani, W. Mohd, A. Wan, Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis, *RSC Adv.* 5 (2015) 101127–101147, <https://doi.org/10.1039/C5RA18884A>.
- A.M. Awad, S.M.R. Shaikh, R. Jalab, M.H. Gulied, M.S. Nasser, A. Benamor, S. Adham, Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review, *Sep. Purif. Technol.* 115719 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>.
- J.I. Martinez-Costa, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, Sorption of diclofenac from aqueous solution on an Organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac, *Clays Clay Miner.* 66 (2018) 515–528, <https://doi.org/10.1346/CCMN.2018.064119>.
- K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A. Belhakem, R. Marouf, F. Abdelmalek, A. Addou, The adsorption of pentachlorophenol from aqueous solutions onto exchanged Al-MCM-41 materials, *Ads. Sci. Technol.* 22 (2004) 1–12, <https://doi.org/10.1260/026361704323150953>.
- S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, H. Benmekki, J. Schott, A. Khelifa, Removal of a reactive textile azo dye by dolomitic solids: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and FTIR studies, *Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 695–708, <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.941308>.
- P.A. Gamba, Comparison of different modified aluminosilicate networks for the removal of diclofenac, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 26401–26413, <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1166396>.
- T. Xiong, X. Yuan, H. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg / Al layered double hydroxide-

- poly (m-phenylenediamine) composite, Chem. Eng. J. 366 (2019) 83–91, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.069>.
- [42] N. Boukhalifa, M. Boutahala, Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution, Adsorpt. Sci. Technol. 35 (2017) 20–36, <https://doi.org/10.1177/0263617416666548>.
- [43] M.D. Vedenyapina, P. Stopp, D. Weichgrebe, A.A. Vedenyapin, Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions on activated carbon, Solid Fuel Chem. 50 (2016) 48–52, <https://doi.org/10.3103/S0361521916010109>.
- [44] P. Vanessa, S. Lins, D. Carlos, A. Honjo, J. Leandro, G. Luiz, A. Yazidi, A. Erto, C. Lucia, D. Paiva, S. Zanta, L. Meili, Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl / LDH- activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 586 (2020) 124217, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124217>.
- [45] H. Mahmoodian, O. Moradi, I. Tyagi, A. Maity, M. Asif, V.K. Gupta, Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite, J. Mol. Liq. 202 (2015) 189–198, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.10.040>.
- [46] V.O. Leone, M.C. Pereira, S.F. Aquino, L.C.A. Oliveira, S. Correa, T.C. Ramalho, L.V.A. Gurgel, A.C. Silva, Adsorption of diclofenac on a magnetic adsorbent based on maghemite: experimental and theoretical studies, New J. Chem. 42 (2018) 437–449, <https://doi.org/10.1039/C7NJ03214E>.
- [47] P. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry for the Life Sciences, Oxford, Oxford University Press, UK, 2006.
- [48] H.Y. Erbil, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing, 2006.
- [49] M.A. Fard, B. Barkdoll, Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions, J. Mol. Liq. 249 (2018) 193–202, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.039>.
- [50] J. Chern, C. Wu, Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH, and alcohol, Water Res. 35 (2001) 4159–4165, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00127-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00127-0).
- [51] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, Vib. Spectrosc. 31 (2003) 1–10, [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6).
- [52] Sadtler Spectral Handbooks Inc., Info, Bio-Rad Laboratories, 2005.
- [53] K.S. Abou-El-Sherbini, E.A.M. Elzahany, M.A. Wahba, S.A. Drweesh, N.S. Youssef, Evaluation of some intercalation methods of dimethylsulphoxide onto HCl-treated and untreated Egyptian kaolinite, Appl. Clay Sci. 137 (2017) 33–42, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.005>.
- [54] B.D. Mistry, Handbook of Spectroscopic Data Chemistry, Oxford Book Company, Jaipur, India, 2009.
- [55] P.J. Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation, Elsevier Waltham, 2011.
- [56] K. Sun, Y. Shi, X. Wang, J. Rasmussen, Z. Li, J. Zhu, Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water, Chem. Eng. J. 330 (2017) 1128–1136, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.057>.
- [57] T. De Oliveira, R. Guégan, Coupled organoclay/micelle action for the adsorption of diclofenac, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 10209–10215, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03393>.
- [58] L. Yu, H. Wang, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment, Environ. Sci. Nano 3 (2016) 28–44, <https://doi.org/10.1039/C5EN00149H>.
- [59] H. Chen, H. Yan, Z. Pei, J. Wu, R. Li, Y. Jin, J. Zhao, Trapping characteristic of halloysite lumen for methyl orange, Appl. Surf. Sci. 347 (2015) 769–776, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.167>.
- [60] R.N. Devi, A.D. Stephen, P. Justin, K. Saravanan, P. Macchi, C. Jelsch, Topological and electrostatic properties of diclofenac molecule as a non-steroidal anti-inflammatory drug: an experimental and theoretical study, J. Molec. Struct. 1196 (2019) 42–53, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.027>.