



*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
**Université ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM**  
*Faculté des Sciences et de la Technologie*  
*Département de Génie des Procédés*



N° D'ORDRE : D .../2025

**THESE**

Présentée par

**Mme BELKACEM Fatima Zohra**

Pour l'obtention du

**DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE**

Filière : Génie des procédés

Spécialité : génie chimique

**Coadsorption de pesticides par une argile  
de type 1:1 intercalée**

**Date de soutenance** ...../2025

**Devant le jury :**

Président:	AZIZ Abdallah	Professeur	Univ. de Mostaganem
Examineurs:	BOUKABCHA Nourdine	Professeur	Université de Chlef
	DRIOUCH Aouatef	Professeure	Univ. de Mostaganem
	BESSAHA Fatiha	Professeure	Univ. de Mostaganem
Rapporteur:	KHELIFA Amine	Professeur	Univ. de Mostaganem

**ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2024/2025**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à ceux qui occupent une place précieuse dans mon cœur :*

*À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible tout au long de mon parcours.*

*À mon mari, Mohamed, pour sa patience, sa compréhension et son appui constant dans les moments les plus exigeants.*

*À mon fils Wassim, source inépuisable de motivation et de joie.*

*À mes sœurs et à mes frères, pour leur présence rassurante et leurs encouragements sincères.*

*À ma belle-famille, pour sa gentillesse et sa bienveillance.*

*À mes amis, pour leur soutien moral et leur amitié fidèle.*

*À mes collègues, pour les échanges enrichissants, l'entraide et l'esprit d'équipe partagés au fil de cette aventure.*

## **REMERCIEMENTS**

*Cette recherche a été menée au 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 à Limoges, ainsi qu'avec l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP-UMR 7285 CNRS – Université de Poitiers), en France.*

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

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

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur BOUKABCHA Nourdine, Professeur à l'Université Hassiba Benbouali, Chlef, qui me fait l'honneur d'être parmi les membres du jury et d'avoir voulu examiner ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame DRIOUCH Aouatef, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté de donner de son temps pour examiner mon travail et participer au jury.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Mademoiselle BESSAHA Fatiha, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour avoir eu l'amabilité d'accepter d'examiner cette thèse, malgré ses obligations multiples. Je la remercie également pour son implication dans la modélisation des isothermes de coadsorption ainsi que dans la réalisation de leurs représentations 3D sous MATLAB.*

*Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Madame NEMCHI Fadela, Professeure à l'université de Mostaganem, ex directrice du laboratoire SEA2M, et Monsieur BELHAKEM Mostefa, actuel directeur de SEA2M, pour les moyens qu'ils ont mis à ma disposition, lors de la réalisation de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à Mr AMAR Amine et Mr KHELIFA Mounir, docteurs au laboratoire SEA2M, pour leur aide multiforme, dont une partie calcul et modélisation et autres, encouragements, amitié et esprit d'équipe.*

*Je remercie également les membres du laboratoire et mes collègues doctorants pour leur esprit d'équipe, leur soutien et les moments agréables partagés au cours de cette expérience.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille, notamment à mes parents et à mon mari, pour leur soutien, leurs encouragements et leur présence tout au long de ce parcours.*

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

## LISTE D'ABREVIATIONS

- 2,4-D** : Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
- AM40** : Amitraz 40
- ATD** : Analyse thermique différentielle
- BET** : Brunauer–Emmett–Teller
- CEC** : Capacité d'échange cationique
- CTAB** : Bromure de cetyltriméthylammonium
- DD3** : Djebel Debbagh gisement n°3
- DMA®** : Diméthénamide
- DMSO** : Diméthylsulfoxyde
- DRX** : Diffraction des rayons X
- EPA** : Agence de protection de l'environnement des États-Unis
- Erm** : Erreur relative moyenne
- FAO** : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
- FEI** : Field Electron and Ion
- FTIR** : Infrarouge à transformée de Fourier
- H** : Halloysite
- H-d** : Halloysite pré-intercalée avec DMSO
- HC6** : Halloysite intercalée avec du CTAB à une concentration équivalente à six fois sa capacité d'échange cationique (CEC)
- HC6-d** : Halloysite pré-intercalée avec DMSO, puis intercalée avec du CTAB à une concentration six fois la CEC
- HPA6** : Halloysite intercalée avec de l'acide phénylphosphonique à une concentration équivalente à six fois la CEC
- IVM** : Ivermectine
- LDH** : Hydroxyde double lamellaire
- MEB** : Microscopie électronique à balayage
- MET** : Microscopie électronique à transmission
- OMS** : Organisation mondiale de la santé
- PCP** : Pentachlorophénol
- PIE** : Point isoélectrique
- POA** : Procédés d'oxydation avancée
- PVC** : Polychlorure de vinyle
- SIP** : Spectroscopie d'impédance électrochimique
- US EPA** : Agence de protection de l'environnement des États-Unis
- UV** : Ultra violet

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b> Représentation des tétraèdre .....	6
<b>Figure I.2.</b> Représentation des octaèdres .....	6
<b>Figure I.3.</b> Types de minéraux argileux, (a) : 1/1 ; (b) : 2/1 ; (c) : 2/1/1 .....	8
<b>Figure I.4.</b> Structure détaillée des nanotubes d'halloysite .....	9
<b>Figure I.5.</b> Modèle structurel possible pour le complexe d'intercalation kaolinite-hydrazine .....	10
<b>Figure I.6.</b> Représentation du mode d'interaction entre la ciprofloxacine et l'halloysite intercalée par l'acide phénylphosphonique (HPA6) .....	11
<b>Figure I.7.</b> Utilisation de pesticides par superficie cultivée en 2022 .....	14
<b>Figure I.8.</b> Classification des pesticides selon l'organisme cible .....	14
<b>Figure I.9.</b> Classification des pesticides en pourcentage d'utilisation, en fonction du groupe d'organismes nuisibles visé .....	16
<b>Figure I.10.</b> Performances des publications par rapport aux citations sur le 2,4-D entre 1949 et 2018 .....	23
<b>Figure I.11.</b> Nombre d'études par année (a), selon les tendances (b), et pourcentage du total des études (c) utilisant différents procédés d'oxydation avancée (POA) pour dégrader le 2,4-D .....	24
<b>Figure II.1.</b> Analyse conductimétrique de l'halloysite .....	34
<b>Figure II.2.</b> Influence du temps de contact sur le taux d'intercalation de l'halloysite par une solution de CTAB ( $6 \times \text{CEC}$ ) .....	35
<b>Figure II.3.</b> Protocole suivi pour la pré-intercalation et l'intercalation .....	36
<b>Figure II.4.</b> Diffractogramme de l'halloysite brute, H, HC6, HC6-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; 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 .....	37
<b>Figure II.5.</b> Diagramme ATD de HC6-d .....	39
<b>Figure II.6a.</b> Clichés MEB de H brute et de HC6 .....	41
<b>Figure II.6b.</b> Cliché MEB de HC6-d .....	42

<b>Figure II.7.</b> Analyse statistique des diamètres extérieurs des nanotubes déterminée par imagerie MEB sur un ensemble de 450 observations .....	43
<b>Figure II.8.</b> Comparaison des spectres FTIR de l'halloysite brute et ses formes modifiées, HC6 et HC6-d .....	45
<b>Figure II.9.</b> Images MET de : a/ H (halloysite non modifiée) ; b, c, d/ halloysite intercalée à différents grossissements. ....	47
<b>Figure II.10.</b> Variation du potentiel zêta de l'halloysite vis-à-vis du pH.....	48
<b>Figure II.11a.</b> Courbes d'adsorption et de désorption de N <sub>2</sub> sur HC6 .....	49
<b>Figure II.11b.</b> Évolution de l'adsorption/désorption de N <sub>2</sub> sur H brute et HC6.....	50
<b>Figure II.12.</b> Représentation schématique de l'organisation des cations CTAB interfoliaires dans les échantillons HC6 et HC6.....	51
<b>Figure III.1.</b> Variation de l'absorbance de 2,4-D selon la longueur d'onde .....	56
<b>Figure III.2.</b> Variation de l'absorbance de PCP selon la longueur d'onde .....	57
<b>Figure III.3.</b> Courbe d'étalonnage de 2,4-D à 284 nm .....	57
<b>Figure III.4.</b> Courbe d'étalonnage de PCP à 321 nm.....	58
<b>Figure III.5.</b> Diagramme de spéciation du 2,4-D (pK <sub>a</sub> = 2,8) en fonction du pH :les courbes noire et rouge représentent respectivement la forme protonée et la forme anionique .....	58
<b>Figure III.6.</b> Influence du pH sur la capacité d'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d..	60
<b>Figure III.7.</b> Diagramme de spéciation du PCP (pK <sub>a</sub> = 4,7) en fonction du pH : les courbes rouge et bleue représentent respectivement la forme protonée et la forme .....	60
<b>Figure III.8.</b> Influence du pH sur la capacité d'adsorption de PCP par H et HC6-d.....	61
<b>Figure III.9a.</b> Cinétique d'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d à température ambiante .....	62
<b>Figure III.9b.</b> Cinétique d'adsorption de 2,4-D par HC6-d à différentes température.....	63
<b>Figure III.10a.</b> Cinétique d'adsorption de PCP par H et HC6-d à température ambiante .....	63
<b>Figure III.10b.</b> Cinétique d'adsorption de PCP par HC6-d à différentes températures .....	64
<b>Figure III.11.</b> Isothermes d'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d.....	73
<b>Figure III.12.</b> Isothermes d'adsorption de PCP par H et HC6-d.....	74
<b>Figure III.13.</b> Affinité d'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d, à 55 °C.....	75
<b>Figure III.14.</b> Affinité d'adsorption de PCP par H et HC6-d, à 55 °C .....	75
<b>Figure III.15.</b> Evolution du facteur R <sub>L</sub> en fonction de la concentration initiale de PCP .....	79
<b>Figure III.16.</b> Isothermes d'adsorption de 2,4-D d'après l'expérience (...) et selon l'équation de Langmuir–Freundlich (—) pour H, HC6 et HC6-d.....	85

<b>Figure III.17.</b> Isothermes d'adsorption de PCP d'après l'expérience (...) et selon l'équation de Redlich–Peterson (—) pour H et HC6-d.....	86
<b>Figure III.18.</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de 2,4-D .....	87
<b>Figure III.19.</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de PCP .....	89
<b>Figure III.20.</b> Pourcentage de désorption de 2,4-D à partir du matériau HC6-d par différents solvants, à 55°C.....	91
<b>Figure III.21.</b> Pourcentage de désorption de PCP à partir du matériau HC6-d par différents solvants, à 55°C.....	92
<b>Figure III.22.</b> Régénération de HC6-d vis-à-vis du 2,4-D par le méthanol, à 55 °C .....	93
<b>Figure III.23.</b> Régénération de HC6-d vis-à-vis du PCP par le méthanol, à 55 °C .....	93
<b>Figure III.24.</b> Spectres FTIR de HC6-d, 2,4-D et HC6-d chargé en 2,4-D (2,4-D–HC6-d).	95
<b>Figure III.25.</b> Mécanisme de l'interaction entre l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et HC6-d .....	97
<b>Figure IV.1.</b> Variation de l'absorbance de 2,4-D et/ou de PCP dans les intervalles de longueurs d'onde 215–245 nm (a) et 250–370 nm (b) .....	100
<b>Figure IV.2a.</b> Courbes d'étalonnage de 2,4-D et PCP à 229 nm.....	101
<b>Figure IV.2b.</b> Courbe d'étalonnage de PCP à 321 nm.....	102
<b>Figure IV.3.</b> Variation de la quantité de 2,4-D adsorbée par H et HC6-d selon le pH .....	104
<b>Figure IV.4.</b> Variation de la quantité de PCP adsorbée par H et HC6-d selon le pH .....	104
<b>Figure IV.5.</b> Évolution de la quantité de 2,4-D adsorbée en fonction du temps à 25 °C pour H et HC6-d, et à 25, 40 et 55 °C pour HC6-d.....	105
<b>Figure IV.6.</b> Évolution de la quantité de 2,4-D adsorbée en fonction du temps à 25 °C pour H et HC6-d, et à 25, 40 et 55 °C pour HC6-d.....	106
<b>Figure IV.7.</b> Cinétiques d'adsorption de 2,4-D et de PCP par les matériaux H et HC6-d à 25 °C, en systèmes monosoluté et binaire .....	107
<b>Figure IV.8.</b> Cinétiques d'adsorption de 2,4-D et de PCP par le matériau HC6-d à 40 °C et 55 °C, en systèmes monosoluté et binaire .....	108
<b>Figure IV.9.</b> Cinétiques d'adsorption relative de 2,4-D et de PCP par H et HC6-d à 25 °C.	109
<b>Figure IV.10.</b> Cinétiques d'adsorption relative de 2,4-D et de PCP par HC6-d à 40 et 55 °C .....	110
<b>Figure IV.11.</b> Évolution de l'adsorption sélective de PCP/2,4-D pour H et HC6-d, à 25 °.	111
<b>Figure IV.12.</b> Évolution de l'adsorption sélective de PCP/2,4-D pour HC6-d, à 25, 40 et 55 °C .....	112

<b>Figure IV.13.</b> Isothermes d'adsorption de 2,4-D par H et HC6-d, dans les systèmes monosoluté (2,4-D-température) et mélange (2,4-D-M-température) .....	117
<b>Figure IV.14.</b> Isothermes d'adsorption de PCP par H et HC6-d, dans les systèmes monosoluté (PCP-température) et mélange (PCP-M-température) .....	118
<b>Figure IV.15.</b> Affinité d'adsorption de 2,4-D en système binaire à 55 °C par H et HC6-d . .....	120
<b>Figure IV.16.</b> Affinité d'adsorption de PCP en système binaire à 55 °C par H et HC6-d ... .....	121
<b>Figure IV.17.</b> Isothermes expérimentales (.....) et théoriques d'après le modèle de Sips étendu (—) pour la coadsorption de 2,4-D par H et HC6-d .....	128
<b>Figure IV.18.</b> Isothermes expérimentales (.....) et théoriques d'après le modèle de Sips étendu (—) pour la coadsorption de PCP par H et HC6-d .....	129
<b>Figure IV.19.</b> Représentations tridimensionnelles à 25 °C des isothermes de coadsorption de 2,4-D et de PCP par H et HC6-d, simulées à l'aide du modèle de Sips étendu .....	130
<b>Figure IV.20.</b> Représentations tridimensionnelles à 40 °C des isothermes de coadsorption de 2,4-D et de PCP par H et HC6-d, simulées à l'aide du modèle de Sips étendu .....	131
<b>Figure IV.21.</b> Représentations tridimensionnelles à 55 °C des isothermes de coadsorption de 2,4-D et de PCP par H et HC6-d, simulées à l'aide du modèle de Sips étendu .....	132
<b>Figure IV. 22a.</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour 2,4-D en mode binaire.....	134
<b>Figure IV. 22b.</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour PCP en mode binaire .....	134

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1.</b> Classification des herbicides selon leur nature chimique et leur mode d'action .....	17
<b>Tableau I.1 suite 1.</b> Classification des herbicides selon leur nature chimique et leur mode d'action .....	18
<b>Tableau I.1 suite 2.</b> Classification des herbicides selon leur nature chimique et leur mode d'action .....	19
<b>Tableau I.2.</b> Présence de 2,4-D dans différents milieux environnementaux et dans l'urine humaine.....	21
<b>Tableau I.2 suite.</b> Présence de 2,4-D dans différents milieux environnementaux et dans l'urine humaine .....	22
<b>Tableau I.3.</b> Comparaison des paramètres et performance de l'adsorption de 2,4-D par différents adsorbants.....	26
<b>Tableau I.4.</b> Comparaison des paramètres et performance de l'adsorption de PCP par différents adsorbants. ....	28
<b>Tableau I.5.</b> Synthèse bibliographique sur l'adsorption compétitive de 2,4-D ou PCP .....	29
<b>Tableau I.5 suite.</b> Synthèse bibliographique sur l'adsorption compétitive de 2,4-D ou PCP .....	30
<b>Tableau II.1.</b> Analyse chimique des oxydes en pourcentage massique. ....	33
<b>Tableau II.2.</b> Données statistiques sur la répartition des diamètres externes des nanotubes, établie à partir d'un échantillon de 450 mesures MEB .....	44
<b>Tableau III.1.</b> Paramètres opératoires prises en compte durant l'adsorption de pesticides ...	54
<b>Tableau III.2.</b> Caractéristiques physicochimiques des composés 2,4-D et PCP. ....	55
<b>Tableau III.3.</b> Paramètres de l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d selon le modèle de pseudo-premier ordre.....	66
<b>Tableau III.4.</b> Paramètres de l'adsorption de PCP par H et HC6-d selon le modèle de pseudo-premier ordre.....	66
<b>Tableau III.5.</b> Paramètres de l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d selon le modèle de pseudo-second ordre .....	67
<b>Tableau III.6.</b> Paramètres de l'adsorption de PCP par H et HC6-d selon le modèle de pseudo-second ordre .....	68

<b>Tableau III.7.</b> Paramètres relatifs à l'adsorption du 2,4-D par H, HC6 et HC6-d, selon le modèle de diffusion intra-particulaire .....	69
<b>Tableau III.8.</b> Paramètres relatifs à l'adsorption du PCP par H et HC6-d, selon le modèle de diffusion intra-particulaire .....	69
<b>Tableau III.9.</b> Paramètres relatifs à l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d, selon le modèle d'Elovich .....	71
<b>Tableau III.10.</b> Paramètres relatifs à l'adsorption de PCP par H et HC6-d, selon le modèle d'Elovich .....	71
<b>Tableau III.11.</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au 2,4-D.....	77
<b>Tableau III.12.</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au PCP.....	78
<b>Tableau III.13.</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au 2,4-D. ....	80
<b>Tableau III.14.</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au PCP. ....	81
<b>Tableau III.15.</b> Paramètres de Langmuir-Freundlich relatifs au 2,4-D .....	83
<b>Tableau III.16.</b> Paramètres de Redlich–Peterson relatifs au PCP .....	83
<b>Tableau III.17.</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d .....	88
<b>Tableau III.18.</b> Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de PCP par H et HC6-d .....	89
<b>Tableau III.19.</b> Comparaison des capacités d'adsorption du 2,4-D et du PCP par HC6-d avec celles obtenues d'autres adsorbants.....	90
<b>Tableau IV.1.</b> Concentrations nécessaires de 2,4-D et de PCP pour chacun des mélanges équimolaires .....	102
<b>Tableau IV.2.</b> Paramètres pris en compte durant la coadsorption de 2,4-D et de PCP.....	103
<b>Tableau IV.3.</b> Paramètres de pseudo-premier ordre pour 2,4-D dans le mélange binaire ...	112
<b>Tableau IV.4.</b> Paramètres de pseudo-premier ordre pour PCP dans le mélange binaire .....	113
<b>Tableau IV.5.</b> Paramètres de pseudo-second ordre pour 2,4-D dans le mélange binaire.....	113
<b>Tableau IV.6.</b> Paramètres de pseudo-second ordre pour PCP dans le mélange binaire.....	114
<b>Tableau IV.7.</b> Paramètres de diffusion intra-particulaire pour 2,4-D dans le mélange binaire .....	114
<b>Tableau IV.8.</b> Paramètres de diffusion intra-particulaire pour PCP dans le mélange binaire .....	115
<b>Tableau IV.9.</b> Paramètres du modèle d'Elovich pour 2,4-D dans le mélange binaire .....	115
<b>Tableau IV.10.</b> Paramètres du modèle d'Elovich pour PCP dans le mélange binaire .....	116
<b>Tableau IV.11.</b> Quantités de 2,4-D et de PCP adsorbées en monosoluté et en binaire.....	121

<b>Tableau IV.12.</b> Variation du ratio $Q_{mél}/Q_0$ pour les matériaux H et HC6-d.....	122
<b>Tableau IV.13.</b> Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour 2,4-D.....	124
<b>Tableau IV.14.</b> Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour PCP.....	124
<b>Tableau IV.15.</b> Paramètres du modèle de Sips étendu pour 2,4-D.....	127
<b>Tableau IV.16.</b> Paramètres du modèle de Sips étendu pour PCP.....	127
<b>Tableau IV.17.</b> Paramètres thermodynamiques de 2,4-D en mode binaire.....	133
<b>Tableau IV.18.</b> Paramètres thermodynamiques de PCP en mode binaire.....	133

## Résumé (Arabe)

ركز هذا البحث على تعديل معدن الالوسيت الخام باستخدام طريقة مبتكرة، تمثلت في الإقحام المسبق. حيث تم تعديل الالوسيت الخام أولاً باستخدام ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، من ثم وضعت في مزيج مع محلول سيتيل تريميثيل الأمونيوم (CTAB) الذي كان تركيزه ستة أضعاف قدرة التبادل الموجبة (CEC) للالوسيت الخام. تم توصيف الطين العضوي الذي تم تشكيله (HC6-d) عن طريق سلسلة من التحاليل ومقارنته مع العينة المعدلة مباشرة بـ CTAB (HC6). تم تأكيد إقحام CTAB بين صفائح الالوسيت عن طريق حيود الأشعة السينية، مما يدل على توسيع المسافة القاعدية من 7.6 إلى 26.0 Å. كان معدل الإقحام الناتج 75% لـ HC6-d، مقارنة بـ 42% لـ HC6. قد خضعت المواد المطورة لسلسلة من التحليلات الفيزيائية والكيميائية باستخدام تقنيات مختلفة من أجل توصيفها، بما في ذلك حيود الأشعة السينية، والمجهر الإلكتروني الماسح، و المجهر الإلكتروني النافذ بالإرسال، والتحليل الطيفي، والمطياف بالأشعة تحت الحمراء لفورييه، وتحليل BET والتحليل الحراري. بعد تعديل المعدن و توصيفه، تم استخدامه لامتناز مركبات المبيدات التالية: حمض 2,4-ديكلوروفينوكسي استيك و البانتاكلوروفينول، كنماذج للملوثات البيئية المحتملة. قد أجريت التجارب باستخدام محاليل مائية، في تركيبات أحادية ومتعددة المذاب، لمحاكاة ظروف مشابهة لتلك التي تُصادف في البيئة الطبيعية. تم دراسة تأثير العديد من العوامل التجريبية، مثل درجة الحموضة ومدة التحريك والتركيز الابتدائي ودرجة الحرارة. تم نمذجة بيانات الامتناز باستخدام نماذج التوازن الحراري، من خلال الانحدار غير الخطي، باستخدام معادلات Redlich-Peterson و Langmuir-Freundlich. كما تم إنشاء منحنيات ثلاثية الأبعاد باستخدام برنامج MATLAB. قد خضعت المواد ذات الفعالية العالية في الامتناز لعدة دورات من الامتناز/ إزالة الامتناز لتقييم استقرارها وقدرتها على التجديد لاستخدامها على المدى الطويل. أخيراً، اقترحت دراسة مطيافية (FTIR) قبل الامتناز وبعده آلية للتفاعل بين حمض 2,4-ديكلوروفينوكسي استيك أو بانتاكلوروفينول والالوسيت العضوية.

**الكلمات المفتاحية:** الهالوسيت؛ الإقحام؛ التوصيف؛ المبيدات؛ الامتناز التنافسي؛ الانحدار الخطي الغير خطي؛ توازن الامتناز ثلاثي الأبعاد؛ الآلية.

## Résumé (français)

Cette recherche s'est centrée sur la modification préalable du minéral halloysite par intercalation. Une organohalloysite a été élaborée en suivant une méthode innovante. Le matériau de départ a d'abord été pré-intercalé avec du diméthylsulfoxyde (DMSO), puis mis en contact avec une solution de cetyltriméthylammonium (CTAB) dont la concentration représentait six fois la capacité d'échange cationique (CEC) de l'halloysite brute. L'organoargile ainsi formé (HC6-d) a ensuite été soumis à une série de caractérisations et comparés à un échantillon traité directement avec CTAB (HC6). L'insertion de CTAB entre les feuillettes du minéral a été confirmée par diffraction des rayons X, mettant en évidence un élargissement de la distance basale de 7,6 à 26,0 Å. Le taux d'intercalation obtenu a été de 75 % pour HC6-d, contre 42 % pour HC6.

Les matériaux élaborés ont fait l'objet d'une série d'analyses physico-chimiques à l'aide de différentes techniques, notamment par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission, zétamétrie, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, analyse BET et analyse thermique. Une fois les nanohybrides intercalés et caractérisés, ils ont été employés pour l'adsorption de composés pesticides modèles, à savoir l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et le pentachlorophénol, représentatifs de polluants environnementaux potentiels. Les essais ont été réalisés à partir de solutions aqueuses, dans des configurations à soluté unique et à solutés multiples, afin de reproduire des conditions proches de celles rencontrées dans le milieu naturel. L'effet de plusieurs facteurs expérimentaux, tels que le pH, la durée de contact, la concentration initiale et la température, a été examiné. Les données d'adsorption ont été ajustées à l'aide de modèles isothermes, via une régression non linéaire, en recourant aux équations de Redlich-Peterson et de Langmuir-Freundlich. Des représentations tridimensionnelles ont été générées à l'aide du logiciel MATLAB. Le matériau présentant les meilleures performances a été soumis à plusieurs cycles d'adsorption/désorption pour évaluer sa stabilité et sa capacité de régénération en vue d'une utilisation à plus long terme. Enfin, une étude spectroscopique (FTIR) avant et après adsorption a permis de proposer un mécanisme d'interaction entre l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique ou le pentachlorophénol et l'organohalloysite.

**Mots-clés :** Halloysite; intercalation; caractérisation; pesticides; adsorption compétitive; régression non linéaire; isothermes 3D; mécanisme

## Résumé (English)

This research focused on the modification of the halloysite mineral by intercalation. An organohalloysite was developed using an innovative method. The starting material was first intercalated with dimethylsulfoxide (DMSO), then brought into contact with a solution of cetyltrimethylammonium (CTAB) at a concentration six times the cation exchange capacity (CEC) of raw halloysite. The organoclay thus formed (HC6-d) was then subjected to a series of characterizations and compared with a sample treated directly with CTAB (HC6). The insertion of CTAB between the mineral's layers was confirmed by X-ray diffraction, revealing a widening of the interlamellar distance from 7.6 to 26,0 Å. The intercalation rate obtained was 75% for HC6-d, compared with 42% for HC6.

The materials developed were subjected to a series of physico-chemical analyses using a variety of techniques, including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, zetametry, Fourier transform infrared spectroscopy, BET analysis and thermal analysis. Once the nanohybrids had been intercalated and characterized, they were used to adsorb model pesticide compounds: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and pentachlorophenol, which are representative of potential environmental pollutants. The tests were carried out using aqueous solutions, in both single-solute and multi-solute configurations, in order to reproduce conditions close to those encountered in the natural environment. The effect of several experimental factors, such as pH, contact time, initial concentration and temperature, was examined. Adsorption data were fitted to isothermal models via non-linear regression, using the Redlich-Peterson and Langmuir-Freundlich equations. Three-dimensional representations were generated using MATLAB software. The best-performing material was subjected to several adsorption/desorption cycles to assess its stability and ability to regenerate for longer-term use. Finally, a spectroscopic study (FTIR) before and after adsorption enabled us to propose an interaction mechanism between 2,4-dichlorophenoxyacetic acid or pentachlorophenol and organohalloysite.

**Keywords:** Halloysite; intercalation; characterization; pesticides; competitive adsorption; nonlinear regression; 3D isotherms; mechanism.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>4</b>
I.1. INTRODUCTION.....	4
I.2. MINERAUX ARGILEUX .....	4
I.2.1. Définition et origine .....	4
I.2.2. Structure et composition chimique des minéraux argileux.....	5
I.3. HALLOYSITE NANOTUBULAIRE .....	8
I.4. INTERCALATION.....	9
I.4.1. Intercalation de la kaolinite.....	9
I.4.2. Intercalation de l'halloysite .....	11
I.5. CONTAMINANTS EMERGENTS.....	12
I.5.1. Pesticides .....	12
I.6. ADSORPTION DE L'ACIDE 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIQUE (2,4-D) ET PENTACHLOROPHENOL.....	25
I.6.1. Adsorption de 2,4-D.....	26
I.6.2. Adsorption de pentachlorophénol .....	27
I.7. ADSORPTION COMPETITIVE.....	28
I.7.1. Adsorption compétitive des pesticides .....	29
I.8. CONCLUSION .....	31
<b>CHAPITRE II. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE PAR INTERCALATION DE CTAB.....</b>	<b>32</b>
II.1. INTRODUCTION .....	32

II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE BRUTE .....	32
II.2.1. Constitution chimique .....	33
II.2.2. Mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C.).....	33
II.3. ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS .....	34
II.3.1. Procédure de pré-intercalation de DMSO .....	34
II.3.2. Procédure d'intercalation de l'halloysite par le CTAB .....	34
II.4. CARACTERISATION STRUCTURALE ET PHYSICO-CHIMIQUE APRES INTERCALATION .....	37
II.4.1. Analyse cristallographique par DRX .....	37
II.4.2. Étude des propriétés thermiques .....	39
II.4.3. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	40
II.4.4. Spectroscopie infrarouge (FTIR) des matériaux .....	44
II.4.5. Étude structurale à l'aide de la microscopie électronique en transmission .....	46
II.4.6. Étude des propriétés électrocinétiques .....	48
II.4.7. Évaluation des propriétés texturales.....	49
II.5. MECANISME PROPOSE DE L'INTERCALATION DE CTAB DANS L'ESPACE INTERFOLIAIRE.....	51
II.6. CONCLUSION.....	52
<b>CHAPITRE III. ADSORPTION MONOSOLUTE DE L'ACIDE 2,4- DICHLOROPHENOXYACETIQUE ET PENTACHLOROPHENOL .....</b>	<b>53</b>
III.1. INTRODUCTION .....	53
III.2. ADSORPTION DE PESTICIDES .....	53
III.2.1. Mode et paramètres d'expérience .....	53
III.2.2. Caractéristiques de 2,4-D et PCP.....	55

III.2.3. Balayage .....	56
III.2.4. Courbe d'étalonnage .....	57
III.2.5. Spéciation et influence du pH.....	58
III.2.6. Cinétique d'adsorption.....	62
III.2.7. Modélisation de la cinétique.....	65
III.2.8. Isothermes .....	72
III.2.9. Affinité .....	74
III.2.10. Modélisation des isothermes .....	76
III.2.11. Paramètres thermodynamiques.....	87
III.3. ETUDE COMPARATIVE AVEC DIFFERENTS MATÉRIAUX.....	90
III.4. DESORPTION ET REGENERATION .....	91
III.4.1. Désorption de 2,4-D et PCP par divers solvants .....	91
III.4.2. Régénération de HC6-d par le méthanol.....	92
III.5. ANALYSE FTIR DE L'INTERACTION .....	94
III.6. MECANISME D'INTERACTION.....	95
III.7. CONCLUSION .....	97
<b>CHAPITRE IV. COADSORPTION DE L'ACIDE 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIQUE ET PENTACHLOROPHENOL .....</b>	<b>99</b>
IV.1. INTRODUCTION.....	99
IV.2. PARAMÈTRES OPÉRATOIRES CONSIDÉRÉS LORS DE LA COADSORPTION .....	99
IV.2.1. Détermination de longueur d'onde .....	99
IV.2.2. Détermination des courbes d'étalonnage .....	100
IV.2.3. Facteurs pris en considération .....	102
IV.3. INFLUENCE DU pH .....	103
IV.4. ETUDE CINÉTIQUE.....	105
IV.4.1. Courbes obtenues.....	105

IV.4.2. Adsorptions relative et sélective.....	109
IV.4.3. Modélisation cinétique.....	112
IV.5. EQUILIBRE DE COADSORPTION EN CONDITIONS EQUIMOLAIRES.....	116
IV.5.1. Isothermes .....	116
IV.5.2. Affinité.....	120
IV.5.3. Adsorptions monosoluté et binaire.....	121
IV.5.4. Description des isothermes de coadsorption.....	123
IV.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	133
IV.7. MECANISME DE COADSORPTION PROPOSE .....	135
IV.8. CONCLUSION .....	136
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>138</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>161</b>

## INTRODUCTION GENERALE

À l'échelle mondiale, les pesticides représentent une catégorie importante de contaminants de l'environnement. Utilisés pour éliminer les organismes nuisibles (insectes, ravageurs, champignons, mauvaises herbes ...), leur usage a fortement augmenté en réponse à la croissance démographique et à la demande accrue en denrées alimentaires (Agoramoorthy, 2008). En 2020, la consommation annuelle de pesticides en agriculture était estimée à 2,7 millions de tonnes (FAO). Ces produits polluent fortement les milieux aquatiques via les rejets industriels, agricoles, miniers et urbains (Gharsallah et al., 2022; Mushtaq et al., 2020). L'enrichissement des eaux usées par les pesticides provient notamment du nettoyage des équipements de pulvérisation et des fruits et légumes contaminés, ainsi que de la présence de résidus dans les eaux grises (Algieri et al., 2022; Solangi et al., 2022). Les sources domestiques et industrielles déversent continuellement des eaux chargées en pesticides. Ceux-ci se propagent par ruissellement, lixiviation, drainage souterrain et dérive de pulvérisation (Cosgrove et al., 2019). Leur persistance dans l'environnement, leur capacité à s'accumuler dans les organismes vivants et leur toxicité entraînent des effets néfastes durables sur la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes (Tudi et al., 2021; Solangi et al., 2023).

L'élimination des pesticides présents dans les systèmes aquatiques contaminés fait actuellement l'objet de nombreuses recherches. Diverses méthodes ont été explorées, notamment la biodégradation (Quan et al., 2015), la photodégradation (Iliev et al., 2018), l'ozonation (Lü et al., 2015) et les techniques électrochimiques (Nunes de Morais et al., 2023). Ces approches présentent toutefois plusieurs inconvénients, tels que la complexité des équipements requis, des coûts élevés, une fiabilité limitée, des difficultés de mise à l'échelle, ainsi que des exigences importantes en temps et en énergie. Leur application pratique reste restreinte et ces méthodes de traitement peuvent conduire à la formation de sous-produits encore plus toxiques (Trivedi et Mandavgane., 2018). L'adsorption est reconnue, en revanche, comme une technique particulièrement efficace, économique et respectueuse de l'environnement. Elle a été largement utilisée pour le traitement des polluants en phase gazeuse (Bendenia., 2011; Khelifa et al., 2001) et liquide (Bessaha et al., 2023; Ziane et 2015).

La recherche de nouveaux matériaux, à la fois performants et économiques, demeure une priorité. Dans cette perspective, les minéraux argileux représentent une solution prometteuse en raison de leur disponibilité dans la nature, de leur faible coût, de leur inertie chimique, ainsi que de leur structure feuilletée et de leur compatibilité environnementale (Guan et Zhao., 2020). Sous leur forme naturelle, leurs performances en adsorption peuvent se révéler, toutefois, limitées. Plusieurs techniques de modification ont été développées pour en accroître l'efficacité. Parmi celles-ci, l'intercalation de substances organiques dans les interfeuillets constitue une approche particulièrement intéressante, car elle permet la formation de matériaux hybrides combinant une structure minérale avec des composés organiques. Ces argiles modifiées présentent généralement une caractéristique hydrophobe remarquable, ce qui favorise leur interaction avec des polluants organiques non polaires, notamment les pesticides (Haciosmanoglu et al., 2022).

Les minéraux de type 1:1, contrairement à ceux de type 2:1, ont été peu exploités pour l'adsorption de polluants organiques, en raison de leur faible capacité d'adsorption. Ainsi, pour qu'ils soient utilisés comme adsorbants efficaces, une modification s'avère nécessaire. L'étude exposée dans cette thèse porte sur l'halloysite provenant de Djebel Debbagh, un minéral argileux de type 1:1 qui se distingue par une caractéristique particulière : sa structure nanotubulaire, composée de nanotubes creux entourant un espace vide appelé lumen, permettant une variété d'applications attrayantes. Les organoargiles sont généralement synthétisées en une seule étape en mélangeant l'argile avec un composé organique. Dans une étude précédente, Mehdi (2019) a synthétisé une organohalloysite en combinant directement le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) avec l'halloysite. Cette approche a toutefois donné un taux d'intercalation de seulement 42%, plus de 50% de feuillets restants ainsi non intercalés.

Dans cette étude, nous avons utilisé une nouvelle méthode pour la synthèse de l'organohalloysite en mettant en oeuvre une approche en deux étapes. L'halloysite a été, tout d'abord, préintercalée avec le diméthylsulfoxyde (DMSO), afin de maximiser le nombre de feuillets impliqués dans le procédé d'intercalation. Dans un deuxième temps, l'hybride résultant a été combiné avec le CTAB dans une réaction de remplacement où le CTAB est substitué au DMSO. Les matériaux étudiés, à savoir les halloysites non intercalée et intercalées à travers une et deux étapes, ont fait l'objet de diverses caractérisations, notamment par diffraction des rayons X, spectroscopie FTIR, analyse thermique, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission, zétamétrie et analyse

texturale par adsorption d'azote. Ils ont ensuite été appliqués à l'adsorption des pesticides acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et pentachlorophénol, aussi bien en solution simple (mode monosoluté) qu'en mélange binaire.

La thèse présentée s'articule autour de quatre chapitres. Le premier est dédié à l'étude bibliographique sur les argiles ainsi qu'à une exploration des travaux scientifiques antérieurs liés à l'adsorption de pesticides. Le second chapitre est consacré à l'analyse des propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés. Le troisième porte sur l'adsorption de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, un herbicide largement employé dans le domaine agricole, et de pentachlorophénol en solutions individuelles, c'est-à-dire en présence d'un seul pesticide. A ce titre, une comparaison des performances d'adsorption d'argiles modifiées, par intercalation de CTAB directement (une seule étape) et indirectement (deux étapes), a été effectuée. L'influence de caractéristiques tels que le pH, la concentration des pesticides, la température, la capacité de désorption et de régénération, a été examinée. Des analyses spectroscopiques ont été enfin réalisées afin de mieux comprendre les interactions entre pesticides et surfaces des matériaux adsorbants.

Les rejets industriels sont souvent constitués de mélanges complexes contenant plusieurs substances en simultanée. Il est ainsi essentiel d'évaluer la capacité d'un matériau adsorbant à capter sélectivement certaines molécules dans des environnements multisolutés. En présence de plusieurs composés, des phénomènes de synergie, d'inhibition ou de compétition peuvent survenir, entraînant une interaction directe ou une concurrence pour les sites actifs du support. Le quatrième chapitre de cette étude vise à analyser ces effets compétitifs entre l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et le pentachlorophénol. Une comparaison a été faite entre les performances d'adsorption en solution simple et en mélange. L'étude s'est aussi focalisée sur la modélisation des isothermes d'adsorption en milieu binaire, ainsi que sur la représentation des surfaces en trois dimensions correspondantes. Ce travail se termine par une conclusion générale récapitulant les résultats majeurs obtenus et proposant des pistes pour des recherches ultérieures.

# CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. INTRODUCTION

L'argile est un matériau d'origine naturelle constitué essentiellement de minéraux à structure cristalline suffisamment fine, généralement de taille plus petite que 2 micromètres. Elle résulte de l'altération physicochimique et biologique de roches mères. Sa composition chimique est proche de celle de la croûte terrestre, comprenant majoritairement des aluminosilicates partiellement hydratés, accompagnés de minéraux secondaires tels que les hydroxydes et oxydes de fer, quartz ou encore carbonates. La partie noble d'une argile est le ou les minéraux qu'elle contient. L'halloysite est un minéral argileux qui se distingue par ses caractéristiques remarquables et sa diversité morphologique, ce qui la rend exploitable dans de nombreux secteurs industriels. Ce chapitre passe en revue les différentes catégories de minéraux argileux, dont l'halloysite, la modification de cette dernière par intercalation qui permet d'obtenir des matériaux hybrides et les différents types de pesticides, des contaminants émergents. Une attention particulière a été accordée à l'étude de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, un herbicide couramment utilisé, ainsi qu'au pentachlorophénol, en mettant l'accent sur leur présence dans l'environnement, leur toxicité et les méthodes disponibles pour leur élimination, dont l'adsorption. Dans ce contexte, une analyse bibliographique approfondie a permis d'identifier et d'évaluer les divers adsorbants employés pour leur récupération.

### I.2. MINÉRAUX ARGILEUX

#### I.2.1. Définition et origine

Les minéraux argileux se forment principalement par altération diagénétique ou hydrothermale des roches en présence d'eau (Tong, 2000). On les retrouve fréquemment dans les roches sédimentaires à grain fin telles que les schistes, les argilites ou les siltstones. Grâce à la charge électrique déséquilibrée à leur surface, les minéraux argileux jouent un rôle de « éponges chimiques », capables de retenir l'eau ainsi que des nutriments essentiels issus de l'altération d'autres minéraux (Kerr, 1952). Étant donné que la présence d'eau est essentielle à leur genèse, les minéraux argileux appartiennent majoritairement à la famille des aluminosilicates ou phyllosilicates d'aluminium hydratés. Leurs propriétés physicochimiques

et minéralogiques dépendent fortement des conditions de formation et de la nature de la roche mère. Les formations argileuses sont abondantes à la surface de la terre et accessibles, contenant à la fois des phases argileuses et non argileuses. Les processus d'altération physique, chimique et biologique contribuent à la composition hétérogène des argiles naturelles.

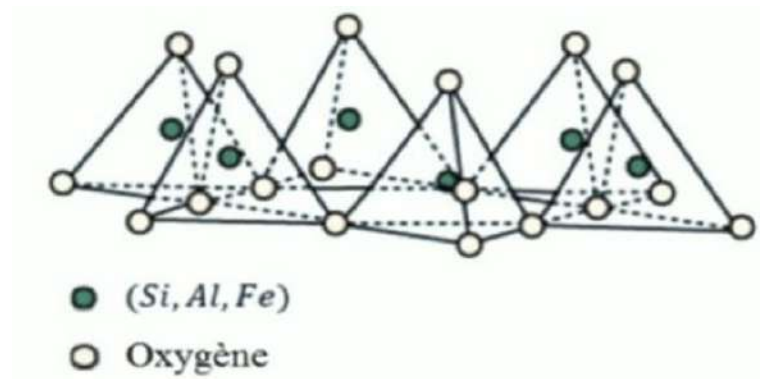
## **I.2.2. Structure et composition chimique des minéraux argileux**

Les propriétés des minéraux argileux découlent de leur composition chimique, de la disposition symétrique des atomes et ions, ainsi que des forces de liaisons qui les unissent. Ces minéraux sont essentiellement des silicates complexes contenant divers ions tels que l'aluminium, le magnésium et le fer (Benjamin, 2004). Deux unités cristallines de base structurent les minéraux argileux :

- Le tétraèdre silicium–oxygène, formé d'un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène, à l'origine de la couche de silice ;
- L'octaèdre d'aluminium ou de magnésium, composé de six groupes hydroxyles autour d'un cation central, formant une couche de gibbsite (avec l'aluminium) ou une couche de brucite (avec le magnésium) (Kumari et Mohan, 2021).

### **I.2.2.1. Couche tétraédrique**

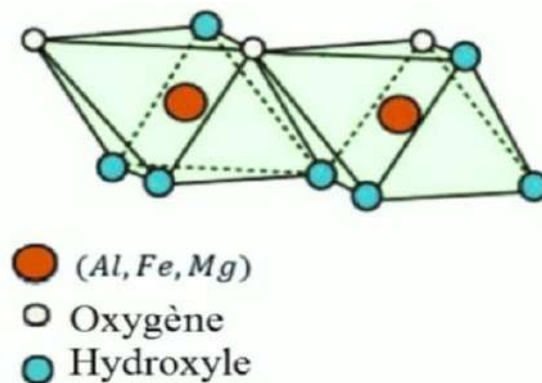
La couche tétraédrique des minéraux argileux (Figure I.1) est principalement constituée de tétraèdres de silice, formés d'un atome central de  $\text{Si}^{4+}$  entouré de quatre atomes d'oxygène. Trois de ces oxygènes, appelés oxygènes basaux, sont partagés avec les tétraèdres voisins, formant ainsi un plan continu. Le quatrième, appelé oxygène apical, reste libre et établit une liaison avec la couche octaédrique voisine (Kumari et Mohan, 2021). Une charge négative apparaît dans cette structure lorsqu'une substitution isomorphe du  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  se produit. Les cations les plus fréquemment rencontrés dans cette couche sont  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figure I.1.** Représentation des tétraèdres (Murray, 2007).

#### I.2.2.2. Couche octaédrique

Les couches octaédriques de minéraux argileux sont constituées de cations centraux, principalement  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , entourés de six atomes d'oxygène ou de groupes hydroxyles, formant une structure polyédrique à huit faces appelée octaèdre. Ces couches existent sous deux formes : dioctaédrique et trioctaédrique. Dans la structure dioctaédrique, deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des ions  $\text{Al}^{3+}$ , ce qui permet d'équilibrer les charges, menant à une unité de formule  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , souvent simplifiée en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Kumari et Mohan, 2021). En revanche, la structure trioctaédrique est formée lorsque tous les sites sont occupés par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , générant une formule  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ , également représentée par  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Les minéraux typiques associés à ces structures sont la gibbsite ou hydrargillite ( $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) et la brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), fréquemment cités dans les études de chimie, minéralogie et structure des argiles. Les octaèdres s'unissent par le partage de deux atomes d'oxygène adjacents, assurant ainsi la cohésion latérale des couches (Figure I.2) (Schultz, 1989; Sarkar et al., 2018).



**Figure I.2.** Représentation des octaèdres (Murray, 2007).

### I.2.2.3. Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux, en particulier les phyllosilicates, sont constitués d'unités structurales de base formées par l'agencement de couches tétraédriques riches en silicium et de couches octaédriques dominées par l'aluminium et/ou le magnésium. Ces couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène partagés, formant des structures en couches caractéristiques des phyllosilicates. La classification des minéraux argileux repose sur le nombre et l'arrangement de ces couches dans les feuillets. Ainsi, les principaux groupes présents dans les sols comprennent les silicates en couches et en chaînes, les sesquioxydes, ainsi que d'autres minéraux inorganiques (Pohl, 2011).

Selon leur structure cristalline, les minéraux argileux sont classés en quatre grandes catégories :

#### 1. Minéraux de type 1:1

Cette catégorie se compose du feuillet élémentaire formé par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure I.3a). La stabilité de cette structure est assurée par des liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique et les groupes hydroxyles de la couche octaédrique. Cette forte cohésion empêche l'insertion d'ions ou de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, ce qui limite le gonflement. La distance basale est d'environ 7 Å. Les principaux représentants de cette catégorie sont la kaolinite, l'halloysite et la dickite.

#### 2. Minéraux de type 2:1

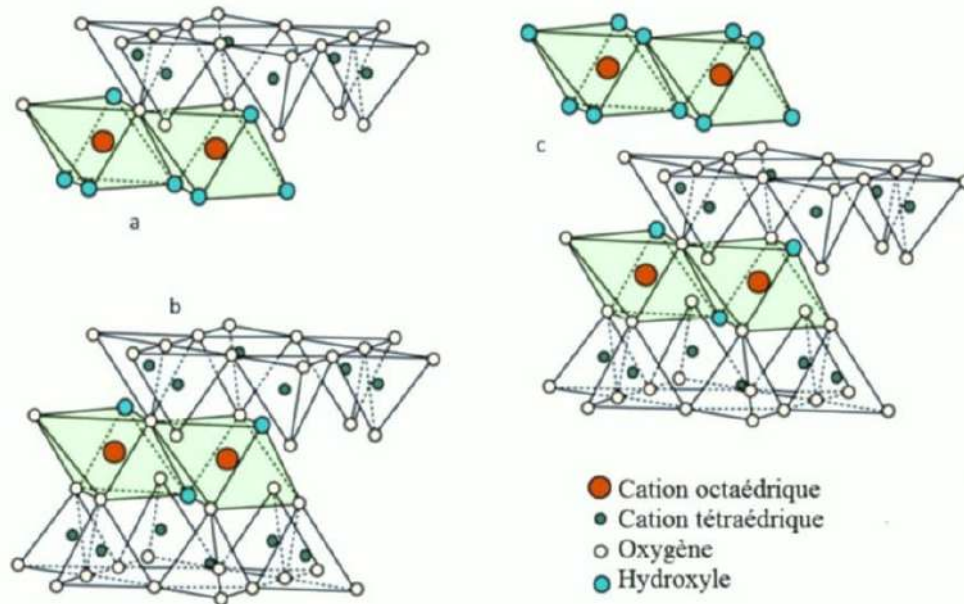
Dans cette structure, deux couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique (Figure I.3b). L'épaisseur totale du feuillet élémentaire est d'environ 10 Å, et la distance basale varie entre 9 et 15 Å, selon la nature des cations ou molécules présents dans l'espace interfoliaire. Les substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques génèrent une charge négative sur la structure. Parmi les minéraux les plus représentatifs de cette famille, figurent les micas, les illites, les smectites et les vermiculites.

#### 3. Minéraux de type 2:1:1

Cette structure est une variante de la précédente, dans laquelle une couche octaédrique supplémentaire vient occuper l'espace interfoliaire (Figure I.3c). Cette organisation confère une plus grande stabilité à la structure et une distance basale typique d'environ 14 Å. Ces minéraux présentent généralement un gonflement très limité.

#### 4. Minéraux interstratifiés

Ce groupe englobe les structures formées par l'empilement alterné de feuillets de types différents (1:1, 2:1, etc.), selon un agencement régulier ou irrégulier. L'épaisseur des feuillets est variable. Parmi les minéraux interstratifiés réguliers, on trouve la corrensite (chlorite-smectite), l'allevardite et la rectorite (illite-vermiculite). Les minéraux interstratifiés irréguliers incluent notamment la kaolinite-smectite, la chlorite-chlorite et la vermiculite-smectite (Belghazdis et Hachem, 2022).

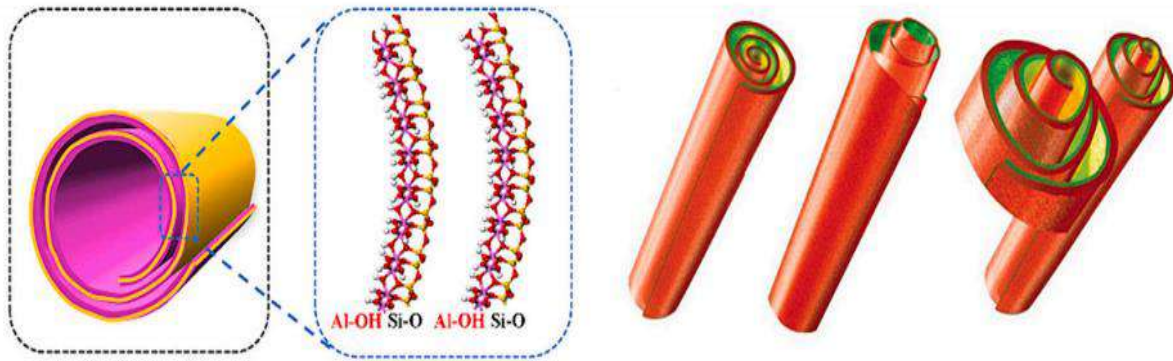


**Figure I.3.** Types de minéraux argileux, (a) : 1/1 ; (b) : 2/1 ; (c) : 2/1/1 (Murray, 2007).

### I.3. HALLOYSITE NANOTUBULAIRE

Les nanotubes d'halloysite sont des minéraux argileux aluminosilicatés, naturellement présents dans les sols tropicaux, subtropicaux et volcaniques. De formule  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4+n\text{H}_2\text{O}$ , ils possèdent une structure similaire à celle de la kaolinite, mais se distinguent par une couche d'eau intercalée qui leur confère une morphologie tubulaire. Selon les conditions de formation, ces nanotubes adoptent diverses formes, bien que la structure tubulaire creuse reste la plus fréquente (Figure I.4) (Levis et Deasy, 2002 ; Joussein et al., 2005 ; Lvov et al., 2014 ; Yuan et al., 2015). Deux types existent : les formes hydratées (espacement  $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ ) et déshydratées ( $d_{001} = 7 \text{ \AA}$ ), cette dernière étant irréversible. L'halloysite présente des charges opposées entre ses surfaces externe (négative,  $\text{SiO}_2$ ) et interne (positive,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), ce qui permet l'encapsulation de produits pharmaceutiques et autres, et facilite sa modification chimique (Veerabadran et al., 2009 ; Abdullayev et Lvov, 2011). Ses dimensions varient de 50 à 100 nm de diamètre externe et de 1 à 2  $\mu\text{m}$  de

longueur. Sa couleur blanche peut être altérée par des impuretés métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ), qui influencent aussi la morphologie des feuillets (Shchukin et al., 2005 ; Abdullayev et Lvov, 2010, 2011).



**Figure I.4.** Structure détaillée des nanotubes d'halloysite (Jiang et al., 2021).

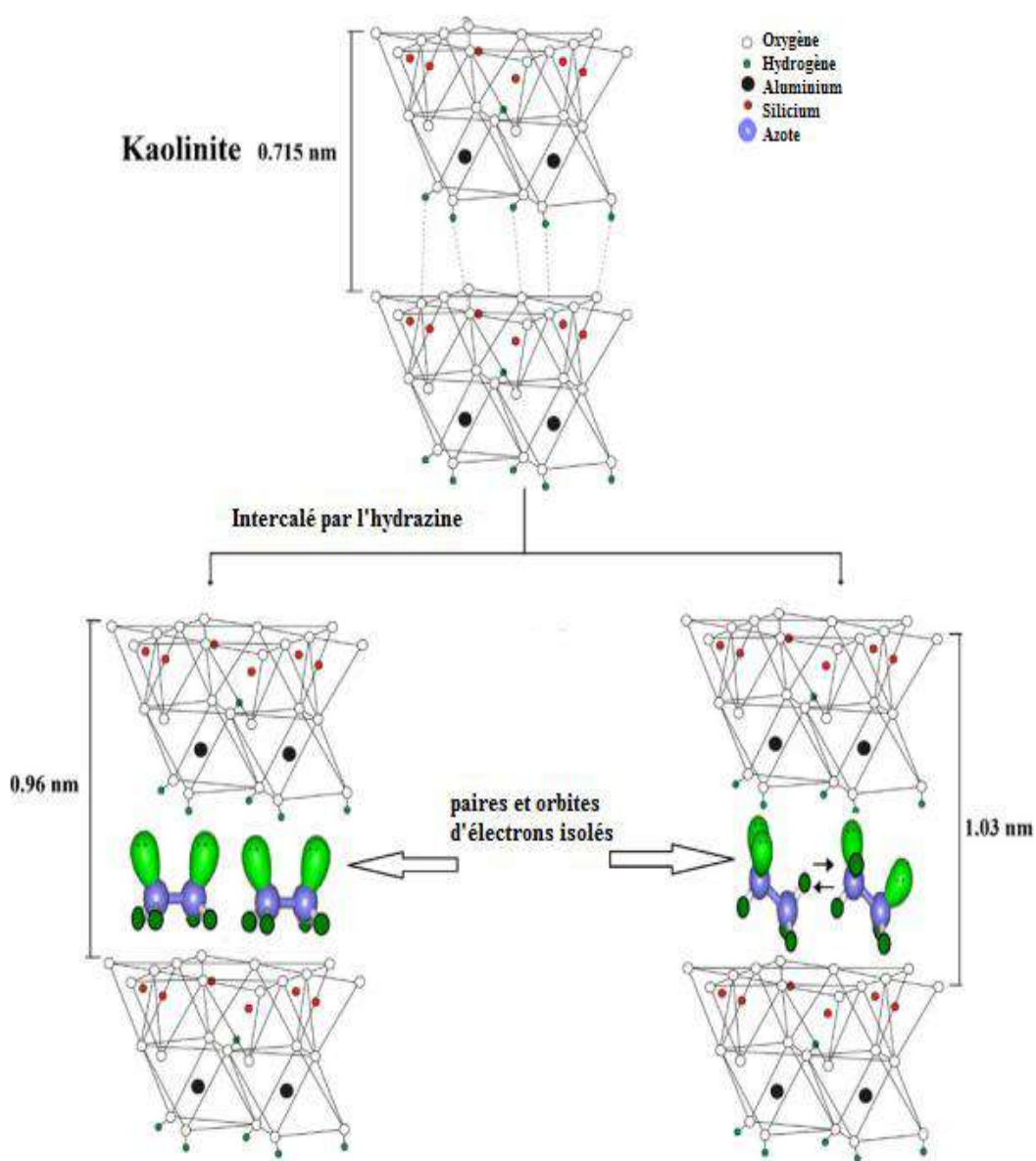
## I.4. INTERCALATION

Le phénomène d'intercalation correspond à l'intégration de molécules ou d'ions au sein d'une structure hôte, donnant lieu à de nouvelles entités hybrides résultant de réactions ou d'interactions spécifiques entre les constituants (Clearfield et al., 1994). Dans cette perspective, plusieurs études se sont employées à analyser les phénomènes d'intercalation selon la nature spécifique des systèmes lamellaires, en accordant une importance particulière aux paramètres structuraux déterminant leur efficacité. Parmi ceux-ci, la régularité et l'étendue de l'espacement basal jouent un rôle déterminant dans la réussite du processus (Sun et al., 2005 ; Boo et al., 2007). Approfondir la compréhension de ces éléments permet d'orienter plus efficacement la mise en œuvre du procédé d'intercalation, en vue d'une optimisation ciblée selon les finalités recherchées.

### I.4.1. Intercalation de la kaolinite

L'hydrazine est reconnue comme l'un des agents intercalants les plus couramment utilisés, se distinguant par sa capacité à intercaler la kaolinite plus rapidement que la plupart des autres substances. Cependant, le mécanisme d'intercalation de l'hydrazine fait encore l'objet de débats, notamment en ce qui concerne l'orientation des molécules intercalées et leurs configurations exactes au sein de l'espace interfoliaire. Deng et al. (2003) ont rapporté une étude détaillée des configurations et orientations moléculaires possibles du complexe d'intercalation kaolinite-hydrazine. La présence d'eau a été identifiée comme un facteur

augmentant l'intercalation de la kaolinite par l'hydrazine, provoquant une augmentation de l'espacement interlamellaire de 0,96 nm à 1,03 nm. L'effet cinétique associé serait probablement lié à la capacité de l'eau à dissocier les agrégats d'hydrazine, augmentant ainsi la concentration en espèces libres susceptibles d'intercaler la kaolinite. Dans le complexe d'intercalation kaolinite-hydrazine à 0,96 nm, les molécules d'hydrazine adoptent une conformation éclipsée, avec une orientation de la liaison N–N parallèlement ou quasi parallèlement à la surface (001) du minéral. Les quatre atomes d'hydrogène de chaque molécule interagissent alors avec la surface basale siloxanique de la kaolinite. Les modèles structurels possibles de ce complexe d'intercalation ont été proposés par Deng et al. (2003) et sont illustrés sur la Figure I.5.

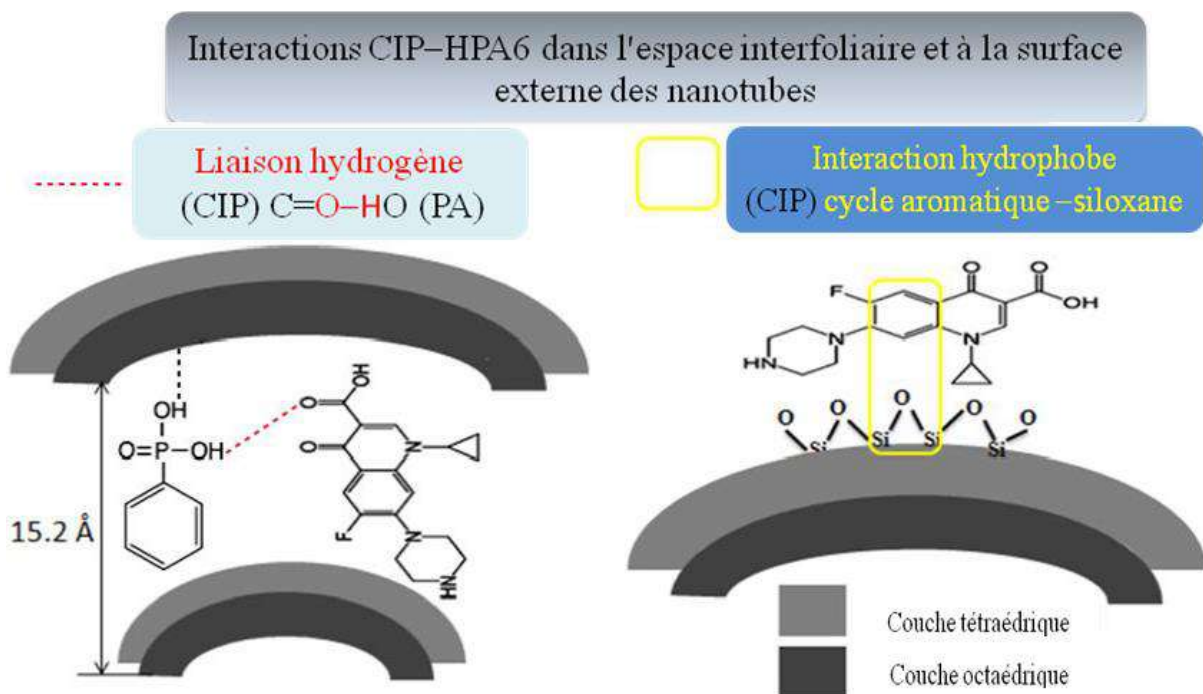


**Figure I.5.** Modèle structurel possible pour le complexe d'intercalation kaolinite-hydrazine (Deng et al., 2003).

#### I.4.2. Intercalation de l'halloysite

Le processus d'intercalation consiste à faire pénétrer de nouveaux composés dans l'espace existant entre les feuillets d'un matériau récepteur. La majorité de ces mécanismes reposent sur des interactions spécifiques entre le substrat récepteur et les espèces insérées, parmi lesquelles on retrouve des échanges ioniques, des réactions acide-base, la formation de liaisons hydrogène, ainsi que des réactions d'oxydo-réduction ou électrochimiques (Zhu et al., 2007 ; Zhu et al., 2018).

Amar et al. (2024) ont réalisé l'intercalation de l'halloysite (H) avec de l'acide phénylphosphonique (PA) à différentes concentrations (HPA1, HPA3, HPA6). L'analyse par diffraction des rayons X a confirmé une augmentation de l'espacement basal de 7,3 Å à 15,2 Å. L'efficacité de l'intercalation a augmenté avec la concentration en acide, atteignant respectivement 10 %, 42 % et 60 %. Les matériaux obtenus ont été par la suite appliqués à l'adsorption de ciprofloxacine (CIP). La capacité maximale d'adsorption, enregistrée par HPA6, s'élève à 75 mg/g. Le mécanisme d'interaction entre CIP et HPA6, illustré en Figure I.6, implique la formation de liaisons hydrogène entre le groupement carbonyle de CIP et l'hydrogène de l'acide intercalé, ainsi que des interactions hydrophobes entre l'anneau aromatique de CIP et les groupes  $-Si-O-Si-$  de la surface.



**Figure I.6.** Représentation du mode d'interaction entre la ciprofloxacine et l'halloysite intercalée par l'acide phénylphosphonique (HPA6) (Amar et al., 2024).

## **I.5. CONTAMINANTS EMERGENTS**

Le terme « contaminants émergents » désigne principalement les polluants pour lesquels il n'existe actuellement aucune réglementation exigeant une surveillance ou une déclaration publique de leur présence dans notre approvisionnement en eau ou dans nos eaux usées. L'agence américaine de protection de l'environnement (US EPA) définit un polluant émergent comme une substance chimique ou un matériau qui, en raison de son origine récente ou d'une nouvelle voie d'exposition qui s'est développée, et pour lequel il n'existe pas de normes sanitaires publiées, constitue une menace perçue, potentielle ou réelle pour la santé humaine ou l'environnement. Il n'existe pas encore de classification générale internationalement reconnue pour les substances émergentes. Néanmoins, de nombreux chercheurs sont d'accord avec la définition donnée par US EPA (Gogoi et al., 2018).

La liste de contaminants émergents est longue, nous citons: les pesticides, les produits pharmaceutiques, les drogues licites et illicites, les conservateurs, les produits de soins personnels, les surfactants, les produits de nettoyage, les formulations industrielles, les additifs et emballages alimentaires, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les radicaux libres persistants dans l'environnement, les bactéries pathogènes résistantes aux antibiotiques et les microplastiques (Morin-Crini et al., 2017). Leur présence dans les milieux aquatiques est une source d'inquiétude et de débat, car le risque qu'ils peuvent représenter pour la santé humaine et la faune n'est pas encore totalement compris (Gallego-Schmid et Tarpani, 2019; Balaram et al., 2022a,b). Certains de ces produits sont des perturbateurs endocriniens et d'autres sont cancérigènes et mutagènes.

Parmi ces nombreux contaminants, les pesticides occupent une place particulière en raison de leur usage répandu et de leur persistance dans l'environnement. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux pesticides, afin d'évaluer leur impact et d'explorer les moyens de les éliminer efficacement des milieux contaminés.

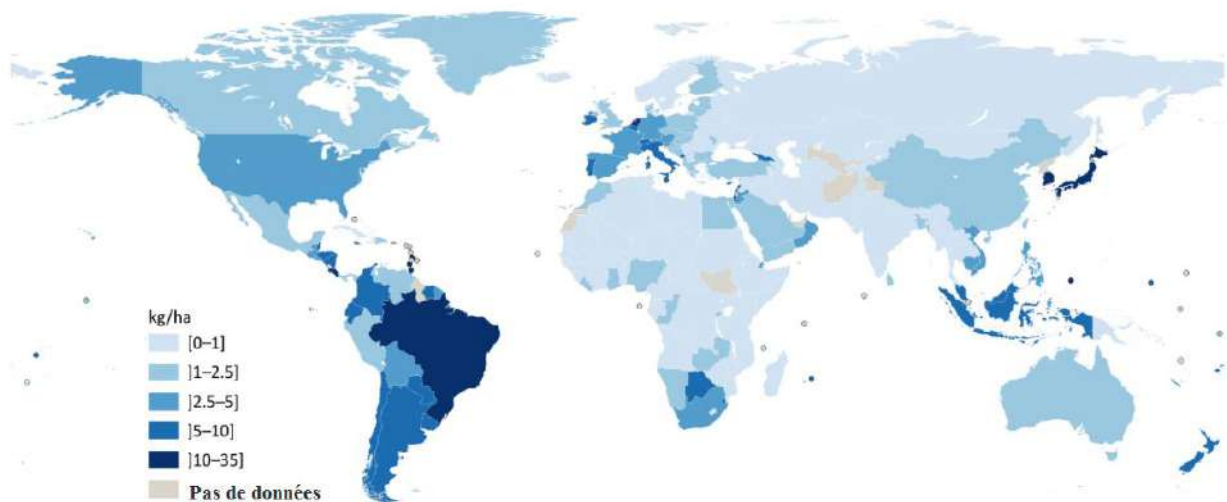
### **I.5.1. Pesticides**

Pour lutter contre les parasites, des pesticides sélectifs ont été introduits dans les années 1970 et 1980. Dans les années 1990, la recherche s'est concentrée sur l'identification de nouveaux pesticides dotés d'une sélectivité accrue (Fenik et al., 2011). Il s'agit de composés qui doivent être toxiques pour les organismes ciblés et inoffensifs pour les organismes non ciblés et les écosystèmes. Les pesticides consistent en des herbicides, fongicides, rodenticides

et insecticides, autrement tout composé ou combinaison conçus pour prévenir ou lutter contre les nuisibles (Abhilash et Singh, 2009; Candamano et al., 2019). Diverses études expérimentales et théoriques ont prouvé que les pesticides sont des substances toxiques qui affectent l'homme et l'environnement (Rasheed et al., 2019; Sarkar et Chakraborty, 2021). L'exposition chronique des plantes aux pesticides pour résister au processus de photosynthèse et leur injection dans le corps humain ont également créé divers problèmes tels que la dégénérescence musculaire et l'apparition de tumeurs (Saleh et al., 2020).

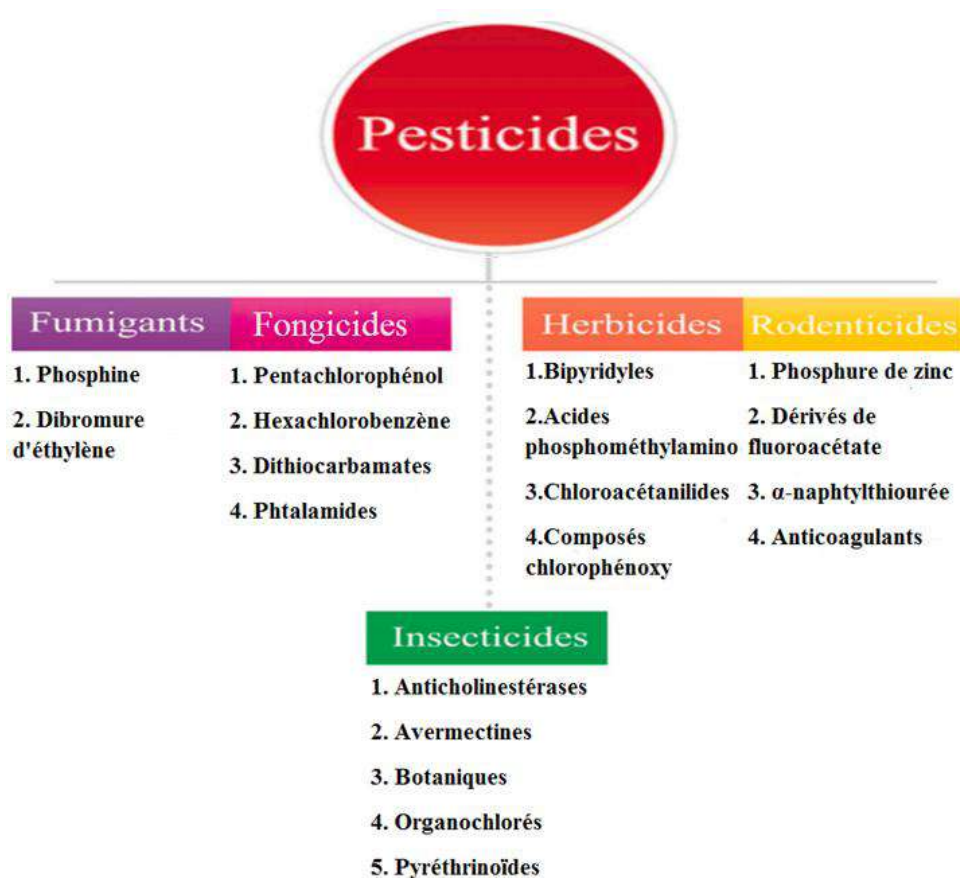
La croissance accélérée de la population mondiale, de nos jours, est responsable de la production extensive de denrées alimentaires, ce qui accroît la pression sur l'agriculture. Par ailleurs, il est presque impossible d'augmenter rapidement la production agricole, sans utilisation de pesticides (Kılıç et al., 2020; Jatou et al., 2022). L'augmentation de la concentration des pesticides utilisés résulte en une pollution accrue des cours d'eau, principalement engendrée par les rejets d'eaux usées issus des secteurs industriel, agricole, minier et urbain (Gharsallah et al., 2022; Mushtaq et al., 2020).

Selon les données de la Figure 1.7, les taux d'usage des pesticides en 2022 présentaient de fortes disparités régionales. Dans les Amériques, certains pays, notamment des Caraïbes, affichaient des niveaux élevés, tandis que d'autres, comme le Mexique, le Panama, le Pérou, la Dominique, Haïti et l'Équateur, restaient en dessous de la moyenne mondiale. En Afrique, où l'utilisation est généralement faible, des exceptions comme les Seychelles, l'Eswatini et l'Afrique du Sud se distinguaient par des niveaux plus élevés. En Europe de l'Est, les pays les moins industrialisés affichaient une utilisation inférieure à celle du reste de la région. En Asie, les taux les plus élevés étaient concentrés en Asie occidentale.



**Figure I.7.** Utilisation de pesticides par superficie cultivée en 2022 (FAO, 2024).

Étant donné leur large utilisation et leur diversité chimique, les pesticides sont classés selon différents critères. La classification la plus courante repose sur le type d'organisme ciblé. Cette catégorisation est illustrée sur la Figure I.8.



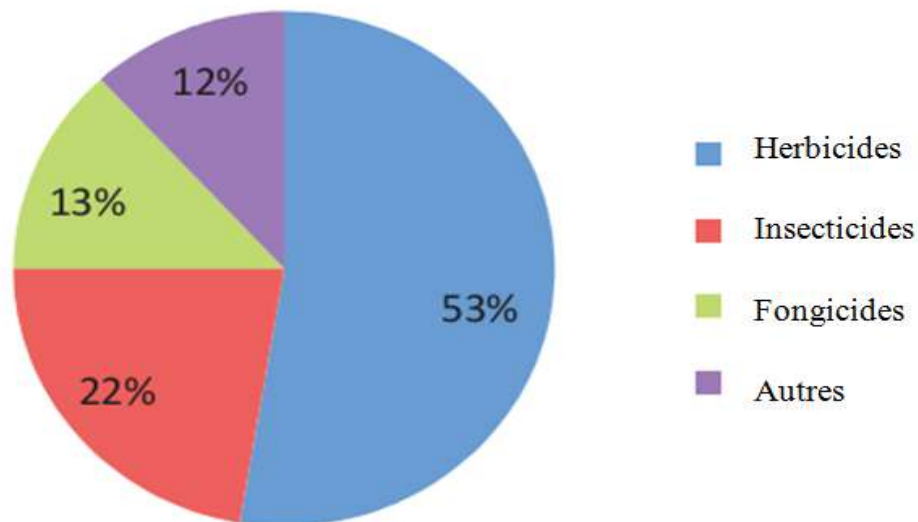
**Figure I.8.** Classification des pesticides selon l'organisme cible (Abdollahdokht et al., 2022).

#### I.5.1.1. Effets toxiques des pesticides sur la santé et l'environnement

Les pesticides peuvent nuire à la santé humaine et à l'environnement, provoquant des intoxications aiguës ou chroniques selon la dose, la fréquence d'exposition, le type et leur composition chimique (Gyawali, 2018; Goh et al., 2022). Certains peuvent affecter les systèmes neurologique, immunitaire et endocrinien (Gyawali, 2018; Goh et al., 2022). Selon la Banque mondiale, 355 000 décès liés aux pesticides ont été enregistrés en 2008, tandis que la FAO estime à 300 000 les décès survenus la même année uniquement dans la région Asie-Pacifique (Rodrigo et al., 2014; Solangi et al., 2023). Ils contaminent le sol, l'eau, les plantes et peuvent nuire aux poissons, oiseaux, insectes utiles et végétaux non ciblés (Dehghani et al., 2024). La biodiversité est menacée, car une hausse des malformations et maladies chez les poissons, dans certaines zones côtières, a été mise en évidence (Reynolds et al., 2000; Bohara et al., 2022). Les pesticides réduisent aussi les populations de micro-organismes bénéfiques du sol, perturbant le recyclage des nutriments (Bohara et al., 2022). La dérive et la volatilisation des pesticides entraînent une dispersion importante, pouvant atteindre des centaines de kilomètres (Majewski et Capel, 2019). Cette contamination déséquilibre les écosystèmes et impacte la santé et les conditions socio-économiques des populations humaines (Majewski et Capel, 2019; Solangi et al., 2021).

#### I.5.1.2. Classification, utilisation et impacts négatifs des herbicides

Selon un rapport de 2014 sur l'utilisation mondiale des pesticides, environ 2 millions de tonnes ont été utilisés à l'échelle planétaire (De et al., 2014), dont 53 % correspondaient à divers types d'herbicides, tandis que les insecticides représentaient environ 22 %. Les herbicides, en particulier, sont les plus largement employés, comme l'illustre la Figure 1.9.



**Figure I.9.** Classification des pesticides en pourcentage d'utilisation, en fonction du groupe d'organismes nuisibles visé (Trivedi et Mandavgane, 2018).

Les herbicides sont appliqués sous différentes formes : granulés, liquides ou par fumigation (Harrington et Ghanizadeh, 2017). Ils sont principalement utilisés pour lutter contre les mauvaises herbes dans les systèmes agricoles et les écosystèmes gérés. La classification des herbicides, selon leur nature chimique et leur mécanisme d'action, est présentée dans le tableau I.1. Selon leur demi-vie moyenne dans le sol (en jours), les groupes méthyl-uraciles et nitriles présentent respectivement la plus forte et la plus faible persistance parmi les herbicides (Mojiri et al., 2020).

L'utilisation massive des herbicides entraîne une contamination progressive des sols, des eaux souterraines et des milieux aquatiques, principalement en raison du ruissellement. Cette accumulation finit par altérer les ressources hydriques, contribuant ainsi à la pollution de l'eau (Nikhilesh et al., 2018).

**Tableau I.1.** Classification des herbicides selon leur nature chimique et leur mode d'action (Gupta et al., 2011) ; Centre national des pesticides, États-Unis (<http://npic.orst.edu>) ; Bibliothèque nationale de médecine des États-Unis (PubChem ; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>) (Henault-Ethier, 2015).

<b>Classification</b>	<b>Exemple</b>	<b>K<sub>oc</sub>*</b>	<b>Demi-vie dans le sol (jours)</b>	<b>Numéro CAS</b>
Dérivés des acides phénoxy	2,4-D	20 à 136	10	94-75-7
	2,4,5-T	86 à 280	30	93-76-5
	Dichlorprop	34 à 129	10	120-36-5
	2,4-DB	370	7	94-82-6
	Dalapon	1 à 2	30	75-99-0
	MCPB	780	7	94-81-5
	MCPA	50 à 62	7 à 41	94-74-6
	Mécoprop	5 à 43	13	93-65-2
	Mécoprop-P	119	20	16484-77-8
	Silvex (Fenprop)	74 à 107	14	93-72-1
Dérivés du bipyridyle	Paraquat	15473 à 1000000	99 à 4747	4685-14-7
	Diquat	2000	NA**	2764-72-9
Urées et thiourées (urées phénylées ou substituées)	Chlorbromuron	217 à 3262	30 à 43	13360-45-7
	Chlorotoluron	150 à 420	45	15545-48-9
	Diuron	55.3 à 962	330	330-54-1
	Fenuron	42	66 à 135	101-42-8
	Fenuron-tca	NA	NA	4482-55-7
	Fluometuron	29 à 173	10 à 171	2164-17-2
	Flupyrsulfuron	NA	NA	150315-10-9
	Isoproturon	126	12	34123-59-6
	Linuron	555 à 987	90 à 120	330-55-2
	Métobromuron	470	30	3060-89-7
	Méthoxuron	120	NA	19937-59-8
	Monolinuron	271.5	33 à 66	1746-81-2
	Monuron	83 à 225	30 à 166	150-68-5
	Monuron-tca	NA	NA	140-41-0
	Neburon	2500	120	555-37-3
	Noruron	695	NA	2163-79-3
	Siduron	330 à 420	90 à 150	1982-49-6
	Tebuthiuron	2,70 à 130	360	34014-18-1
Thidiazuron	110	10	51707-55-2	

**Tableau I.1 suite 1.** Classification des herbicides selon leur nature chimique et leur mode d'action (Gupta et al., 2011) ; Centre national des pesticides, États-Unis (<http://npic.orst.edu>) ; Bibliothèque nationale de médecine des États-Unis (PubChem ; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>) (Henault-Ethier, 2015).

<b>Classification</b>	<b>Exemple</b>	<b>K<sub>oc</sub>*</b>	<b>Demi-vie dans le sol (jours)</b>	<b>Numéro CAS</b>
Composés organiques phosphorés / acides phosphonométhylaminés ou inhibiteurs de la biosynthèse des acides aromatiques	Glyphosate	2600 à 4900	7	1071-83-6
	Glufosinate	9,6 à 1229	3 à 11	35597-44-5
Inhibiteurs de la protoporphyrinogène oxydase (PROTOX), DPE ou non-DPE	Nitrofène	7800	30	1836-75-5
	Oxadiazon	676 à 3236	90 à 180	19666-30-9
	Carfentrazone	NA	NA	128621-72-7
	Oxadiargyle	1915	25	39807-15-3
Triazines et triazoles Triazines symétriques	Simazine	78 à 3559	49	122-34-9
	Atrazine	26 à 1164	1,4 à 108	1912-24-9
	Propazine	84 à 500	135	139-40-2
	Cyanazine	182 à 372	6 à 30	21725-46-2
	Amétryne	69 à 530	62	834-12-8
	Prométryne	39,4 à 3473	150	7287-19-6
	Terbutryne	366 à 41757	42	886-50-0
Triazines asymétriques	Métribuzine	60	172 à 439	21087-64-9
Anilines substituées	Alachlore	120 à 2138	14 à 21	15972-60-8
	Acétochlore	98,5 à 335	14	34256-82-1
	Butachlore	6700	1,6 à 29	23184-66-9
	Métolachlore	200	90	51218-45-2
	Propachlore	73 à 125	6,3	1918-16-7
Amides et acétamides	Bensulide	1000	120	741-58-2
	Diméthénamide-P	40 à 474	8 à 67	163515-14-8
	Propanil	141 à 800	1	709-98-8
Composés dinitrés	Binapacryle	2400	NA	485-31-4
	DNOC (4,6-Dinitro-O-crésol)	23 à 300	15	534-52-1
	Dinoterb	98	46 à 68	1420-07-1
	Dinoseb	124	26	88-85-7
Triazolopyrimidines	Cloransulam-méthyle	12 à 915	4,2 à 24,1	147150-35-4
	Diclosulam	90	49	145701-21-9
	Flumetsulam	4,3 à 182	45	98967-40-9
	Metosulam	116	19	139528-85-1

**Tableau I.1 suite 2.** Classification des herbicides selon leur nature chimique et leur mode d'action (Gupta et al., 2011) ; Centre national des pesticides, États-Unis (<http://npic.orst.edu>) ; Bibliothèque nationale de médecine des États-Unis (PubChem ; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>) (Henault-Ethier, 2015).

Classification	Exemple	K <sub>oc</sub> *	Demi-vie dans le sol (jours)	Numéro CAS
Imidazolinones	Imazapyr	8,81	17,7 à 63	81334-34-1
	Imazaméthabenz-méthyle	55 à 284	45	69969-22-8
	Imazéthapyr	1,4 à 173	90	81335-77-5
	Imazaquin	20	60	81335-37-7
Acides benzoïques	Chloramben	190	14	133-90-4
	Dicamba	3,45 à 34	10	1918-00-9
Composés carbamates et thiocarbamates	Asulam	40 à 300	8 à 28	3337-71-1
	Chlorprophame	245 à 816	30	101-21-3
	Butylate	400	13	2008-41-5
	EPTC (dipropylthiocarbamate de S-éthyle)	170 à 280	28 à 35	759-94-4
	Pebulate	291 à 630	36 à 60	1114-71-2
	Terbutol	NA	NA	1918-11-2
	Thiobencarb	309 à 5000	21 à 58	28249-77-6
	Triallate	1659 à 3981	82	2303-17-5
Composés de méthyl-uracile	Vernolate	83 à 391	10,5 à 21	1929-77-7
	Bromacil	12 à 126	5429 à 46200	314-40-9
Acides alcaniques polycycliques	Terbacil	41 à 89	60 à 653	5902-51-2
	Diclofop	NA	24	40843-25-2
	Fénoxaprop-éthyle	9490	9	66441-23-4
	Fenthiaprop	NA	NA	73519-50-3
	Fluazifop	8	25	69335-91-7
Sulfonylurées	Haloxyfop	75	9	69806-34-4
	Chlorsulfuron	6,3 à 154	6 à 42	64902-72-3
	Sulfométuron	NA	NA	74223-56-6
	Metsulfuron-méthyle	4 à 345	24	74223-64-6
Dintroaniline	Primisulfuron	70	30	113036-87-6
	Trifluraline	397 à 27900	22 à 59	1582-09-8
	Tridiphane	5600	28	58138-08-2
Nitriles	Ioxynil	75	10	1689-83-4
	Bromoxynil	302	1	1689-84-5

\*K<sub>oc</sub> : coefficient de partage carbone organique/eau (tendance d'un pesticide à se lier aux particules du sol).

\*\*NA: Non applicable.

### I.5.1.3. Occurrence et toxicité de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) est un herbicide chloré omniprésent appartenant au groupe des acides phénoxyacétiques, largement utilisé à l'échelle mondiale notamment dans la protection des cultures et la conservation forestière, en raison de son faible coût, de sa disponibilité et de sa grande efficacité (Cao et al., 2018; Amiri et al., 2018). Le 2,4-D est principalement utilisé contre les mauvaises herbes à larges feuilles et certains ravageurs (Ighalo et al., 2021), ainsi que d'autres types de végétation dans les pâturages, pelouses, terrains de golf, forêts, bords de routes et parcs (Aquino et al., 2007). Le 2,4-D fait partie des premiers herbicides synthétiques commercialisés dans les années 1940 et il constitue aujourd'hui un composant principal d'au moins 1500 produits, tels que DMA<sup>®</sup> 4 IVM et Weedestroy<sup>®</sup> AM40 (DeQuattro et Karasov, 2016; Tiwari et al., 2019).

Au cours des dernières décennies, le 2,4-D est devenu l'herbicide le plus couramment utilisé à des fins agricoles (Celis et al., 2008). Une fois pulvérisé sur les cultures, une partie du 2,4-D s'infiltré dans le sol, ainsi que dans les eaux souterraines et de surface, puis atteint l'écosystème. En raison de sa mobilité et de sa persistance, notamment dans des conditions environnementales favorables, il peut passer d'un milieu à un autre ou se dégrader (Tableau I.2). Toutefois, dans de nombreux cas, le 2,4-D reste dans le même environnement, soit sous sa forme initiale, soit sous forme de métabolites. Le 2,4-D exerce des effets néfastes non seulement sur les animaux, mais aussi sur le développement des plantes à larges feuilles. Son utilisation continue représente un risque important de pollution des écosystèmes, en raison de sa tendance à la bioaccumulation (Ighalo et al., 2023). En 2018, le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le 2,4-D en catégorie 2B, ce qui signifie qu'il est possiblement cancérigène pour l'homme (Liu et al., 2022). De nombreux effets nocifs sont associés au 2,4-D, notamment des effets tératogènes, neurotoxiques, immunosuppresseurs, cytotoxiques et hépatotoxiques (Qurratu, 2016; Bueno Franco Salla et al., 2019). En fonction de la quantité ingérée, les expositions aiguës ou chroniques chez l'être humain peuvent être mortelles et entraîner divers symptômes tels que l'hyperventilation, l'acidose due à des maladies rénales, une élévation de la température corporelle, une faiblesse générale, et une accumulation d'enzymes plasmatiques (comme la lactate déshydrogénase et les transaminases) (Rajendran et al., 2021; Bradberry et al., 2004). Par conséquent, il est nécessaire de mettre en place des protocoles de traitement afin de réduire les risques d'exposition à ce polluant organique dangereux et persistant.

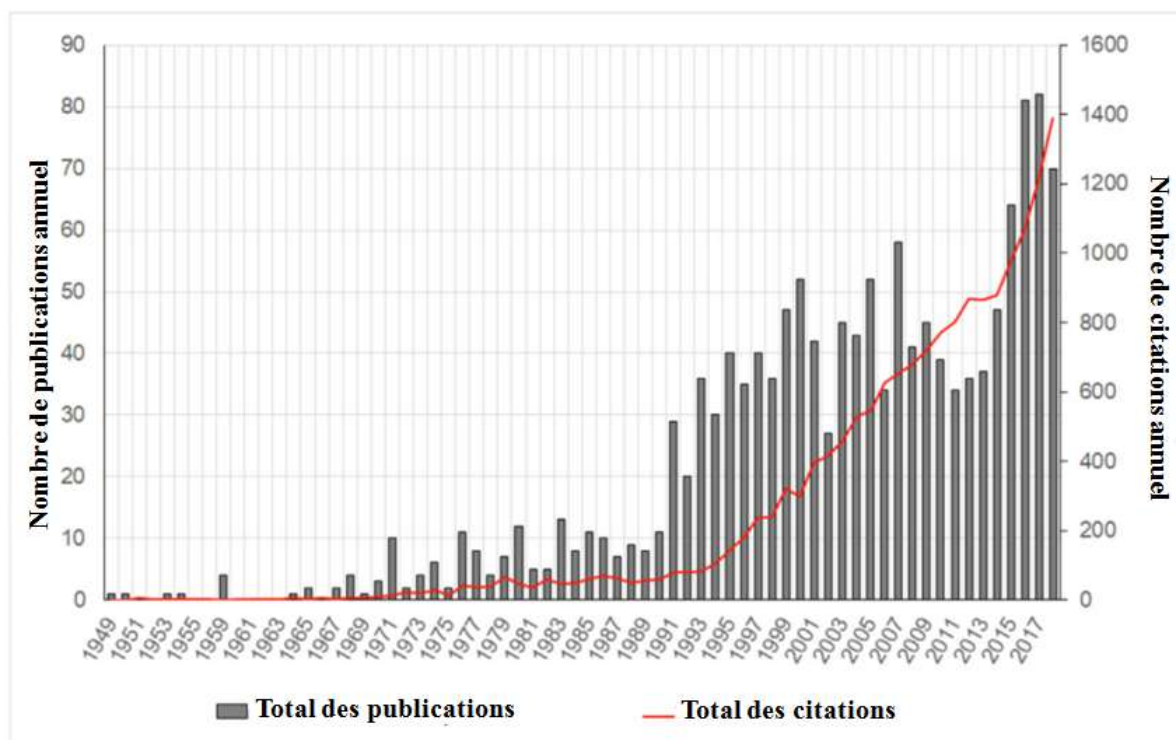
**Tableau I.2.** Présence de 2,4-D dans différents milieux environnementaux et dans l'urine humaine.

Milieu et substance	Concentration de 2,4-D	Environnement de détection	Références
Eaux potables et de surface	62–207 ng L <sup>-1</sup>	Eaux potables et de surface, Espagne	(Rodil et al., 2012)
	0,1–12,0 µg L <sup>-1</sup>	Eaux de surface urbaines et sédiments, Californie, États-Unis	(Ensminger et al., 2013)
	0,46 µg L <sup>-1</sup>	Eaux de surface suburbaines, Massachusetts, États-Unis	(Wijnja et al., 2014)
	10,5 à 11,5 µg L <sup>-1</sup>	Ruissellement urbain provenant de zones résidentielles du nord et du sud de la Californie, États-Unis	(Ensminger et al., 2013)
	2,95 µg L <sup>-1</sup>	Lac Edmonds, étang d'eau douce, Charleston, Caroline du Nord, États-Unis	(Serrano et DeLorenzo, 2008)
	7,87 µg L <sup>-1</sup>	Kushiwah Creek, Charleston, Caroline du Nord, États-Unis	(Serrano et DeLorenzo, 2008)
	0,05 µg L <sup>-1</sup>	Lac Chapala, Mexique	(Arévalo-Hernández et al, 2011)
	1,16 µg L <sup>-1</sup>	Bassin versant de la rivière Pinios, Grèce	(Tsaboula et al, 2016)
Air	0,034 et 0,058 ng m <sup>-3</sup>	Deux crèches pour enfants, Caroline du Nord, États-Unis	(Wilson et al., 2003)
	0,085 et 0,025 ng m <sup>-3</sup>	Domiciles de neuf enfants, Caroline du Nord, États-Unis	(Wilson et al., 2003)
	0,09 – 4,24 ng m <sup>-3</sup>	Entreprise de production de 2,4-D, Chine	(Wilson et al., 2003)
Aliments	0,45 à 1,59 ng g <sup>-1</sup>	Aliments solides et liquides, en crèche et à domicile, Caroline du Nord, États-Unis	(Wilson et al., 2003)
Urine	1,5 µg L <sup>-1</sup>	Urines d'adultes et d'enfants non exposés professionnellement, résidents de Vancouver, Canada	(Venners et al., 2016)

**Tableau I.2 suite.** Présence de 2,4-D dans différents milieux environnementaux et dans l'urine humaine.

Milieu et substance	Concentration de 2,4-D	Environnement de détection	Références
Urine	3,5 ng mL <sup>-1</sup>	Adultes et enfants non exposés professionnellement aux États-Unis	(Morgan et al., 2008)
	2,9 µgL <sup>-1</sup> à 19 µgL <sup>-1</sup>	Concentration urinaire chez les enfants vivant à proximité de fermes traitées au 2,4-D	(Arbuckle et al., 2004)
	33 µgL <sup>-1</sup>	Agriculteurs de la Caroline du Nord, le lendemain de l'application de 2,4-D sur les champs à l'aide d'un pulvérisateur manuel	(Thomas et al., 2010)
	11 µg Kg <sup>-1</sup> jour <sup>-1</sup>	Travailleurs forestiers appliquant du 2,4-D avec des équipements de protection individuelle (EPI)	(Zhang et al., 2011)
	13 µgL <sup>-1</sup>	Agriculteurs ayant pulvérisé du 2,4-D sur leurs cultures	(Curwin et al., 2005)
Poussière	606 ng g <sup>-1</sup> poussière	Détroit, États-Unis	(Colt et al., 2004)
	1512 ng g <sup>-1</sup>	Iowa, États-Unis	(Colt et al., 2004)
	87 ng g <sup>-1</sup>	Los Angeles, États-Unis	(Colt et al., 2004)
	374 ng g <sup>-1</sup>	Seattle, États-Unis	(Colt et al., 2004)
	33,9 à 967,1 ng mg <sup>-1</sup>	Vancouver, Canada	(Arbuckle et al., 2004)

L'élimination du 2,4-D a suscité un vif intérêt au sein de la communauté scientifique en raison de sa toxicité. La figure I.10 présente le nombre total de publications et de citations par année. Elle met en évidence une augmentation significative, depuis 1991, du volume de recherches portant sur la toxicité du 2,4-D.

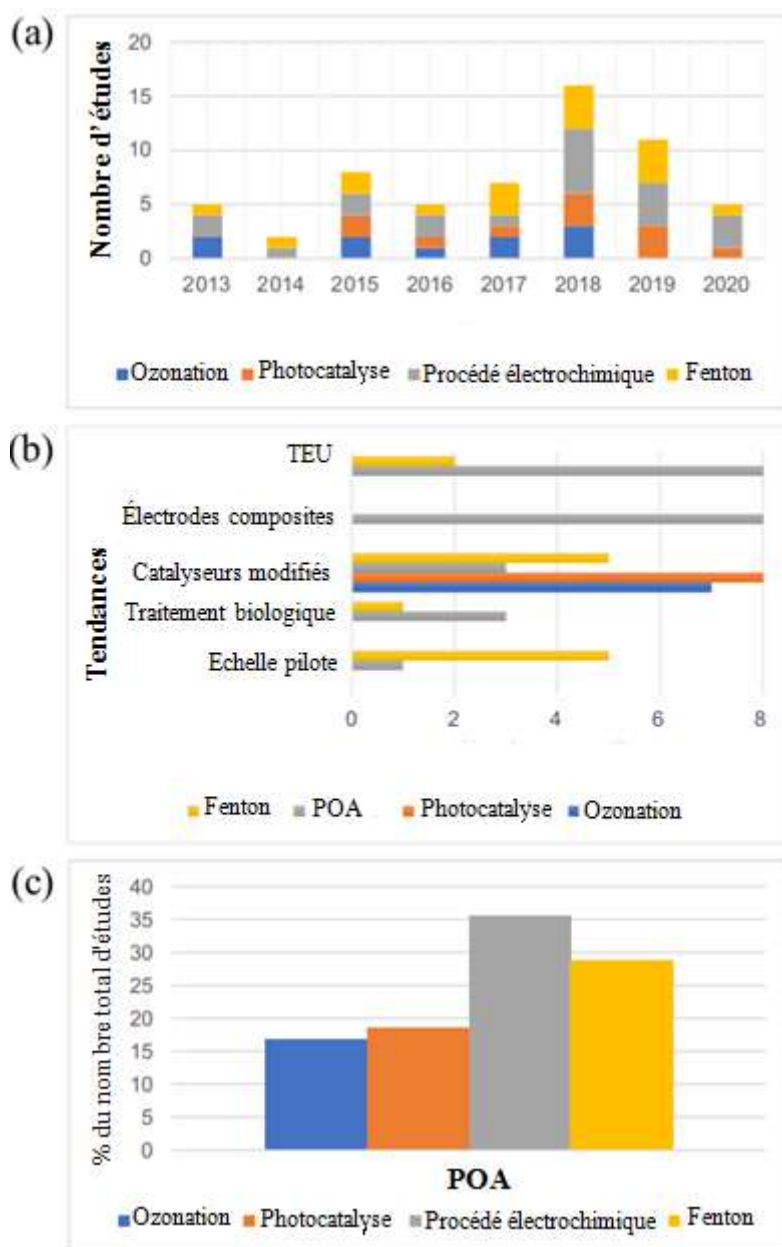


**Figure I.10.** Performances des publications par rapport aux citations sur le 2,4-D entre 1949 et 2018 (Zuanazzi et al., 2020).

Le nombre de publications annuelles est passé d'une seule en 1949 à 70 en 2018, avec un pic enregistré en 2016 et 2017, atteignant respectivement 81 et 82 articles. Les articles ont été cités 25051 fois, avec une moyenne de 17,69 citations par article, et un indice h de 66 (Zuanazzi et al., 2020).

#### I.5.1.4. Méthodes d'élimination du 2,4-D : Techniques appliquées et données statistiques

La dangerosité du 2,4-D a suscité de nombreuses études sur sa dégradation (Figure I.11). Parmi les procédés d'oxydation avancés (POA) utilisés, on peut citer l'ozonation, la photocatalyse ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), l'oxydation anodique (anode-cathode/électrolyte/densité de courant), le procédé électro-Fenton (anode-cathode/électrolyte/densité de courant/  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ces techniques sont souvent combinées à des traitements physico-chimiques ou biologiques, comme le rapportent plusieurs études récentes.



**Figure I.11.** Nombre d'études par année (a), selon les tendances (b), et pourcentage du total des études (c) utilisant différents procédés d'oxydation avancée (POA) pour dégrader le 2,4-D. (Girón-Navarro et al., 2021)

La figure I.11a montre le nombre de publications réalisées depuis 2013 portant sur l'élimination du 2,4-D par les procédés d'oxydation avancée (POA), indiquant que le nombre maximum (16 études) a été atteint en 2018. La figure I.11b met en évidence certaines tendances clés abordées dans ces publications, telles que le développement à l'échelle pilote, l'utilisation d'un post-traitement biologique, la synthèse de catalyseurs modifiés, la fabrication d'électrodes composites et l'application au traitement des eaux usées. Enfin, la

figure I.11c illustre le pourcentage d'études utilisant différents POA pour dégrader le 2,4-D, et révèle que les procédés électrochimiques et Fenton représentent respectivement 36 % et 29 % du total des publications (Girón-Navarro et al., 2021).

Ces méthodes présentent plusieurs inconvénients (Trivedi et Mandavgane, 2018), tels que :

- nécessité d'un équipement complexe.
- coûts élevés, fiabilité limitée.
- difficultés de mise à l'échelle.
- forte consommation de temps et d'énergie.
- utilisation pratique restreinte.
- production de sous-produits encore plus toxiques.

L'adsorption est couramment utilisée pour éliminer les composés synthétiques et microbiotiques, lors du traitement des eaux. Cette méthode offre de nombreux atouts parmi lesquels (Bhatnagar et Anastopoulos, 2017):

- capacité à traiter des concentrations très faibles de polluants.
- coût d'installation réduit.
- efficacité dans l'élimination des substances toxiques.
- adaptabilité aux procédés en continu ou discontinus.
- mise en œuvre simple et conception aisée.
- faible impact environnemental.
- possibilité de réutilisation et de régénération de l'adsorbant.

Grâce à son efficacité, notamment pour l'élimination des polluants résiduels après des traitements chimiques ou biologiques (Fagan et al., 2016), l'adsorption s'impose comme une solution durable et est reconnue comme un procédé écologique.

## **I.6. ADSORPTION DE L'ACIDE 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIQUE (2,4-D) ET PENTACHLOROPHENOL**

Cette étude vise à appliquer le procédé d'adsorption pour l'élimination de deux pesticides : l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et le pentachlorophénol (PCP).

### I.6.1. Adsorption de 2,4-D

Le 2,4-D a fait l'objet de nombreuses études en raison de sa présence fréquente dans l'environnement et de ses effets potentiellement nocifs. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à son adsorption sur une grande variété de matériaux adsorbants, dans le but d'évaluer l'efficacité de ces derniers pour son élimination des milieux aqueux. Le tableau ci-dessous présente un aperçu des principaux adsorbants étudiés pour la rétention du 2,4-D, ainsi que les performances rapportées dans la littérature scientifique.

**Tableau I.3.** Comparaison des paramètres et performance de l'adsorption de 2,4-D par différents adsorbants.

Matériaux	pH	Temps (h)	Dose(g)	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Isotherme	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Références
Bagasse de canne à sucre AC	6,86	48	0,1	5-250	Langmuir	153,90	(Brito et al., 2020)
Lin AC	3,0	1,0-2,0	0,01	221	Langmuir	268,0	(Doczekalska et al., 2018)
Résidu de souchet modifié	3,0	2,0	0,01	50	Langmuir	90,2	(Kani et al., 2022)
Polymère 3D nanomagnétique	3,0	3,0	5,0	20	Langmuir	5,62	(Hajighasemkhan et al., 2022)
Cellulose diéthylaminoéthyle	7,0	2,0	0,1	0,10	Langmuir	429,18	(Kodali et al., 2021)
MWCNT fonctionnalisés	2,0	0,5	1,0	–	Langmuir	51,46	(Pereira et al., 2023)
Composite Fe/AC	2,0	1,0	2,0	100	Langmuir	60,61	(Vinayagam et al., 2023)
Argile organophile	–	8,0	0,1	10	Langmuir	6,45	(Manzotti et dos Santos, 2019)
Argile bentonitique organo-modifiée	3,0-8,0	1,5	4,0	5	Langmuir	50,36	(de Souza et al., 2019)

AC : charbon actif.

## **I.6.2. Adsorption de pentachlorophénol**

Depuis les années 1930, le pentachlorophénol (PCP) et son sel de sodium ont été largement utilisés comme herbicide, algicide, défoliant, comme agent de conservation du bois, germicide et fongicide, en raison de leurs propriétés bactéricides et fongicides (Heudorf et al., 2000; Geyer et al., 1987). Du fait de son utilisation généralisée à ces fins, le PCP peut aujourd'hui être détecté dans l'air, l'eau et le sol dans le monde (OMS, EPA) ainsi que dans le sang, l'urine, le liquide séminal, le lait maternel et les tissus adipeux des humains.

Le pentachlorophénol (PCP) présente plusieurs effets néfastes sur la santé humaine. Il a été associé à une toxicité hépatique et rénale, ainsi qu'à des effets nocifs sur la reproduction et le développement (OMS). Des études ont également mis en évidence un lien potentiel entre l'exposition au PCP et le cancer chez l'humain. Le PCP a ainsi été classé comme cancérigène possible ou probable pour l'homme (groupe 2B) par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) et par l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA), sur la base de preuves suffisantes chez les rongeurs. Par ailleurs, des effets de perturbation endocrinienne ont été rapportés, notamment une interférence avec les hormones thyroïdiennes, essentielles à la croissance et au développement fœtal (van den Berg, 1990; Frances et al., 2009). En plus de ses effets sur la santé humaine, le PCP est également toxique pour de nombreuses espèces animales et peut perturber les écosystèmes aquatiques et terrestres, notamment par bioaccumulation, pollution des sols, et altération des chaînes alimentaires.

L'adsorption s'est révélée être l'une des méthodes les plus explorées pour l'élimination du pentachlorophénol (PCP), en raison de son efficacité et de sa simplicité. De nombreux travaux ont porté sur l'évaluation de divers matériaux capables de retenir ce composé toxique. Le tableau ci-dessous présente un ensemble d'adsorbants ayant été testés pour l'adsorption du PCP.

**Tableau I.4.** Comparaison des paramètres et performance de l'adsorption de PCP par différents adsorbants.

Adsorbant	pH	t (min)	Dose (gL <sup>-1</sup> )	C <sub>o</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	T (°C)	Cinétique	Isotherme	Q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	Réf.
Nanotubes de carbone multicou- ches fonctionn- alisés avec Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et silice	2,5	–	0,5	–	–	PSO	Freundlich	96,4	Zhou et al., 2014
Matériau mésoporeux Al-MCM-41 dopé au sodium, potassium ou cuivre	6	240	8	700	30	–	–	33-47	Marouf- Khelifa et al., 2004
Silices mésopore- uses fonctionn- alisées SBA-15, SA-SBA-15 et ST-SBA-15	6,5	1440	4	10	–	–	–	2,46- 5,79 mg/g	Diagboya et al., 2014
Chitosane modifié chimiquement	2- 12	0- 180	0,02- 0,20	0-100	20- 40	PSO	Redlich– Peterson	22,35- 36,85	Shankar et al., 2018
Coques d'amandes résiduelles	2	20	20	≤120	21	–	–	4,65	Estevinho et al., 2006
Biomasse de Penicillium chrysogenum (modifiée et non modifiée)	6	1440	0,2	0- 277	25	–	–	87,89- 386,19	Deng et al., 2009

## I.7. ADSORPTION COMPETITIVE

Les eaux usées présentent généralement une composition chimique hétérogène, caractérisée par la présence simultanée de divers contaminants organiques et inorganiques (Park and Shore, 1984). Dans ce contexte, l'évaluation des performances d'un matériau adsorbant en termes d'efficacité et de sélectivité vis-à-vis des pesticides s'avère indispensable dans les environnements multicomposants. En effet, des interactions compétitives peuvent survenir entre les différentes espèces présentes, chacune étant susceptible d'entrer en rivalité pour l'occupation des sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant (Mansour et al., 2018).

### I.7.1. Adsorption compétitive des pesticides

Dans les environnements aqueux naturels ou industriels, la coexistence de multiples composés chimiques est fréquente. Ces substances peuvent interagir de manière complexe et rivaliser pour les mêmes sites actifs à la surface d'un matériau adsorbant. Lors de phénomènes d'adsorption compétitive, la présence simultanée d'autres molécules ou ions peut perturber les mécanismes d'interaction entre l'adsorbant et le polluant cible, notamment à travers des phénomènes de synergie ou d'antagonisme moléculaire. Comprendre ces effets croisés est crucial pour prédire et optimiser les performances d'adsorption dans des systèmes comportant plusieurs contaminants. En effet, l'efficacité d'un processus d'adsorption dépend essentiellement des interactions physico-chimiques qui s'établissent entre la surface solide et les espèces adsorbées. Dans les systèmes multicomposants, les molécules concurrentes peuvent interagir selon trois voies : elles peuvent s'associer de manière coopérative, rivaliser pour les mêmes sites, ou évoluer de façon indépendante sans interférence mutuelle. Ces interactions influencent directement la capacité globale d'adsorption : elle peut être amplifiée, réduite ou inchangée selon le type de relation entre les composés présents. Le tableau I.5 présente une synthèse des études portant sur l'adsorption en milieu multisoluté impliquant, parmi les composés ciblés, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique ou le pentachlorophénol.

**Tableau I.5.** Synthèse bibliographique sur l'adsorption compétitive de 2,4-D ou PCP.

Adsorbant	Conditions d'adsorption	Système multiple	Qmax (mg g <sup>-1</sup> )	Isotherme	Réf.
Charbon actif en poudre	1 g L <sup>-1</sup> , 4 h pH= 1,64 - 4,43 5-100 mg L <sup>-1</sup> 15, 25, 35, 45°C	2,4-D Acide humique	59,2 49,0	Freundlich étendu	(Kurtoğlu et Atun, 2016)
Charbon actif granulaire	2 g L <sup>-1</sup> , 6 h 5-100 mg L <sup>-1</sup> 25°C	2,4-D 2-chlorophénol 3-chlorophénol 4-chlorophénol MCPA	-	Freundlich	(Kuśmierk et al., 2014)
Charbon actif granulaire	0,75 g L <sup>-1</sup> , 8 h 11-111 mg L <sup>-1</sup> 25°C	2,4-D MCPA	-	Freundlich	(Kaminski et al., 2014)

**Tableau I.5 suite.** Synthèse bibliographique sur l'adsorption compétitive de 2,4-D ou PCP.

Adsorbant	Conditions d'adsorption	Système multiple	Qmax (mg g <sup>-1</sup> )	Isotherme	Réf.
Nanoparticules magnétiques modifiées avec des groupes amine	0,1-1 g L <sup>-1</sup> 5-80 min pH= 3-9 10-150 mg L <sup>-1</sup> 25°C	2,4-D MCPA	166,6 153,8	Langmuir	(Mohammadi et al., 2018)
Nanoadsorbant bi-fonctionnel	0,2-1,2 g L <sup>-1</sup> 10-150 min pH= 3-11 5-50 mg L <sup>-1</sup> 25, 35, 45°C	2,4-D Plomb (II)	30,2 23,9	Langmuir	(Izanloo et al., 2018)
Charbon actif commercial	2 g L <sup>-1</sup> , pH=6-7 48h, 20°C 1 mg L <sup>-1</sup>	PCP Acide humique	-	-	(Lafrance et al., 1991)
Organobentonite	pH=7, 4h, 25°C 0,01 -0,05 mmol Kg <sup>-1</sup>	PCP Phénol 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP)	-	-	(Li et al., 2013)
Charbon actif microporeux et microporeux/ mésoporeux	0,042 g L <sup>-1</sup> , 21°C pH=7,5, 21°C 5-15 jours 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	PCP Ofloxacine Carbamazépine Caféine Mécoprop	-	-	(Masson et al., 2016)
Plante exotique Canna indica	20-25 jours 50-250 mg L <sup>-1</sup> 25°C	PCP Trichlorophenol (TCP)	-	-	(Enyoh et Isiuku, 2021)
Carbone mésoporeux ordonné dopé à l'azote	0,05 g L <sup>-1</sup> pH= 5-11 24h 7.5-110 µmol L <sup>-1</sup> 25°C	PCP p-chlorophenol (CP) 2.4.6-trichlorophenol (TCP)	578,0 332,2 307,6	Langmuir	(Yang et al., 2016)

**MCPA** : 4-chloro-2-méthylphénoxyacétique

## **I.8. CONCLUSION**

Cette section présente une synthèse bibliographique portant sur les argiles minérales, en mettant en lumière les différentes approches de classification ainsi que les spécificités structurales et fonctionnelles de certaines phases argileuses, notamment la kaolinite et l'halloysite, toutes deux appartenant à la famille des phyllosilicates 1:1. Par la suite, l'attention a été portée sur une catégorie préoccupante de polluants organiques persistants, à savoir les pesticides, en détaillant leurs typologies, leurs propriétés physico-chimiques, leur présence dans les milieux aquatiques et les risques environnementaux associés. Dans ce contexte, l'adsorption a été identifiée comme une technique privilégiée pour la fixation de deux composés représentatifs : l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et le pentachlorophénol. Un bilan des recherches antérieures a été réalisé concernant la capacité d'adsorption de ces substances par divers matériaux adsorbants. Il convient de noter qu'en milieu aqueux naturel, la coexistence de multiples espèces chimiques, susceptibles d'interagir entre elles, peut engendrer des phénomènes de compétition pour les sites actifs de l'adsorbant, influençant ainsi l'efficacité globale du processus d'élimination.

## **CHAPITRE II**

### **CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE PAR INTERCALATION DE CTAB**

#### **II.1. INTRODUCTION**

Ce chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique de l'halloysite provenant de Djebel Debbagh, modifiée par intercalation d'un tensioactif cationique, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Le processus d'intercalation s'est déroulé en deux étapes : une pré-modification initiale à l'aide de diméthylsulfoxyde (DMSO), suivie de l'intercalation du CTAB.

Afin de caractériser les matériaux synthétisés, plusieurs techniques analytiques ont été employées. La structure cristalline a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX), tandis que la microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'examiner leur morphologie. Les modifications de surface de l'halloysite de départ et modifiée ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET). Les évolutions thermique et spectroscopique ont été analysées respectivement par analyse différentielle (ATD) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Enfin, l'adsorption d'azote à 77 K a permis d'approfondir l'analyse des propriétés texturales des échantillons.

#### **II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE BRUTE**

Le DD3 (gisement n°3 de Djebel Debbagh) renferme une argile appartenant à la famille des halloysites, largement exploitée dans l'industrie céramique, notamment pour la production de revêtements d'architecture, de structures de construction et de briques résistantes aux hautes températures. Elle trouve également des applications en tant qu'excipient dans les formulations cosmétiques et pharmaceutiques, en tant que charge minérale dans divers polymères, en particulier le PVC, ainsi que comme agent dispersant dans l'industrie des peintures. Dans cette partie, l'accent a été mis sur l'évaluation de sa composition chimique et sa capacité à échanger des cations.

### II.2.1. Constitution chimique

La fluorescence X a permis d'identifier sa composition chimique, dont les résultats sont consignés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Analyse chimique des oxydes en pourcentage massique.

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

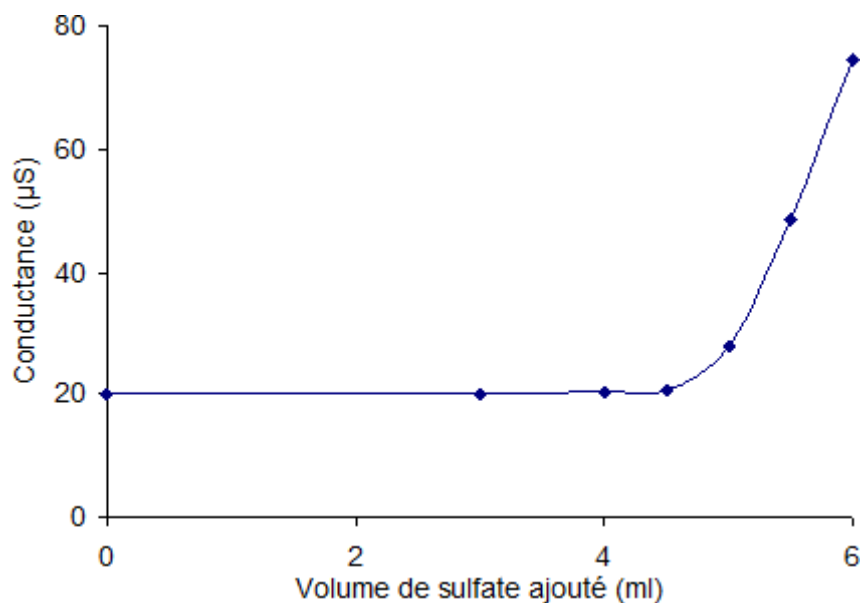
P.F. \* : Perte au feu

La composition de ce matériau est dominée par la silice et l'alumine, qui en constituent les oxydes principaux. Le rapport massique SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est estimé à 1,22. La perte au feu est principalement attribuée à l'élimination de l'eau de constitution, ainsi qu'à d'autres composants volatils.

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

La mesure de la capacité d'échange cationique a été réalisée par une méthode conductimétrique. À cet effet, 2 g d'halloysite ont été mis en suspension dans 50 mL d'une solution de chlorure de baryum à 0,01 M et soumis à une agitation vigoureuse durant 24 heures. Après cette étape, la suspension a été filtrée, puis le résidu solide a été rincé trois fois avec 20 mL d'eau distillée par cycle. Enfin, l'échantillon obtenu a été séché à 60°C pendant une heure.

Le solide est d'abord remis en suspension dans 50 mL d'une solution de chlorure de baryum à 0,01 M, puis soumis à une agitation continue durant 48 heures. Par la suite, il est rincé à cinq reprises avec de l'eau distillée avant d'être séché à 80 °C pendant 24 heures. Une quantité de 1 g d'argile, après échange avec le baryum, est alors dispersée dans 10 mL d'eau distillée et agitée pendant 48 heures, puis le volume est porté à 40 mL avec la même eau. La capacité d'échange cationique (C.E.C.) est évaluée par conductimétrie à l'aide d'une solution de sulfate de magnésium à 0,02 M. L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium ajouté est illustrée sur la figure II.1.



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

L'analyse des résultats révèle un volume équivalent de 4,8 mL de sulfate 0,02 M, correspondant à une capacité d'échange cationique de 19,2 méq pour 100 g d'halloysite.

### II.3. ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS

Dans le cadre de cette étude, deux produits chimiques, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), ont été utilisés pour la pré-intercalation et l'intercalation de l'argile. Ces réactifs ont été employés sans purification préalable. L'argile de départ, l'halloysite, ainsi que ses formes modifiées ont été désignées par les abréviations suivantes : H pour halloysite, HC6 pour halloysite intercalée avec du CTAB à une concentration équivalente à six fois sa capacité d'échange cationique (CEC) et HC6-d pour halloysite préalablement traitée avec du DMSO avant intercalation avec le CTAB.

#### II.3.1. Procédure de pré-intercalation de DMSO

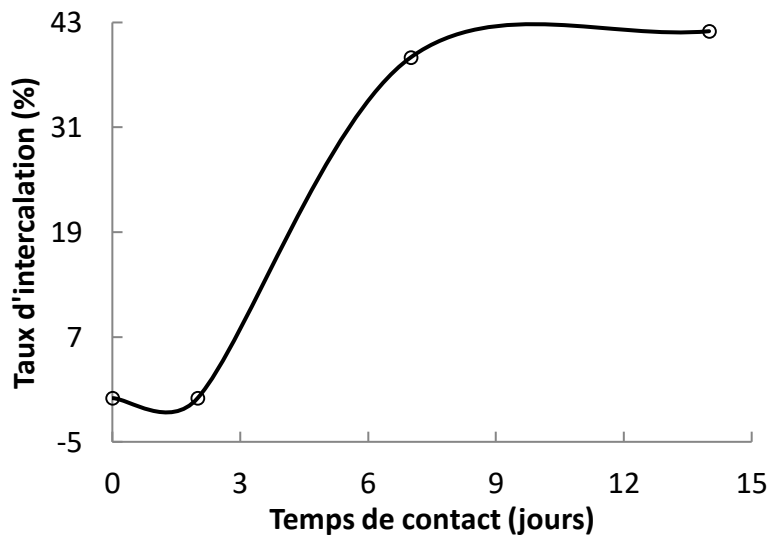
Une suspension d'halloysite dans du DMSO, avec un ratio de 10 mL g<sup>-1</sup>, a été élaborée, soumise à une agitation continue à température ambiante durant 80 heures, puis centrifugée. Le solide obtenu a ensuite été séché à 70 °C (Mahrez et al., 2015) et nommé H-d.

#### II.3.2. Procédure d'intercalation de l'halloysite par le CTAB

##### II.3.2.1. Méthode directe

Une solution aqueuse de CTAB, préparée à une concentration équivalente à six fois la capacité d'échange cationique (CEC) de l'halloysite, a été mise en contact avec une quantité déterminée de ce minéral. Le mélange a été soumis à une agitation continue pendant 14 jours à température ambiante. Une fois ce processus terminé, la suspension a été centrifugée durant 30 minutes afin de séparer les phases. Le liquide surnageant a été éliminé, tandis que l'organohalloysite obtenue a été lavée cinq fois avec de l'eau distillée, séchée à 70 °C, puis conservée. Des lavages abondants et répétés à l'eau distillée garantissent l'élimination des halogénures, conduisant à un matériau hybride pur (Thanhmingliana et Tiwari, 2015).

La durée de contact de 14 jours a été déterminée à la suite d'une optimisation préalable (Mehdi et al., 2019). Trois durées ont été testées : 2, 7 et 14 jours. Les résultats obtenus pour l'intercalation sont illustrés sur la figure II.2



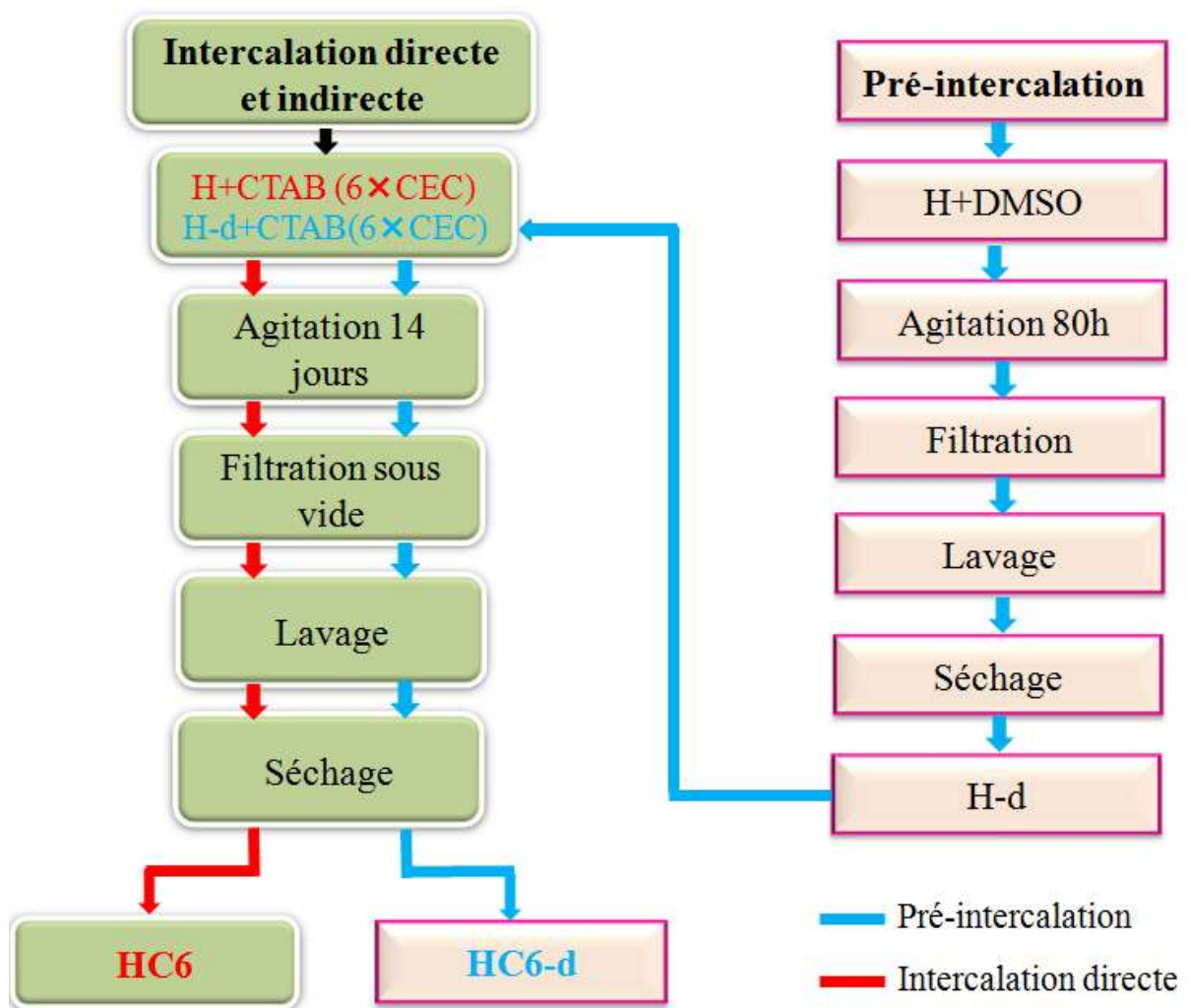
**Figure II.2.** Influence du temps de contact sur le taux d'intercalation de l'halloysite par une solution de CTAB ( $6 \times \text{CEC}$ ) (Mehdi et al., 2019).

Le processus d'intercalation de l'halloysite par le CTAB reste quasi inexistant durant les deux premiers jours, avant d'augmenter progressivement entre 2 et 7 jours. Par la suite, la courbe tend à se stabiliser, affichant des taux d'intercalation de 39 % à 7 jours et 42 % à 14 jours, soit un écart de seulement 3 % en une semaine supplémentaire. Ce résultat a conduit à l'adoption d'une durée de 14 jours pour assurer une intercalation optimale de CTAB. Une discussion approfondie du comportement du système CTAB–halloysite, en fonction du temps, a été présentée dans une étude antérieure (Mehdi et al., 2019).

### II.3.2.2. Méthode indirecte via pré-intercalation de DMSO

L'échantillon préalablement intercalé avec du DMSO a été mis en contact avec une solution de CTAB à une concentration équivalente à six fois la CEC de l'halloysite. Le mélange a été agité pendant 14 jours à température ambiante. Par la suite, la suspension est séparée par centrifugation, le surnageant éliminé et l'organohalloysite récupérée soumise à cinq lavages successifs à l'eau distillée, avant d'être séchée à 70 °C.

L'organigramme ci-dessous (Figure II.3) illustre les étapes de pré-intercalation et d'intercalation.

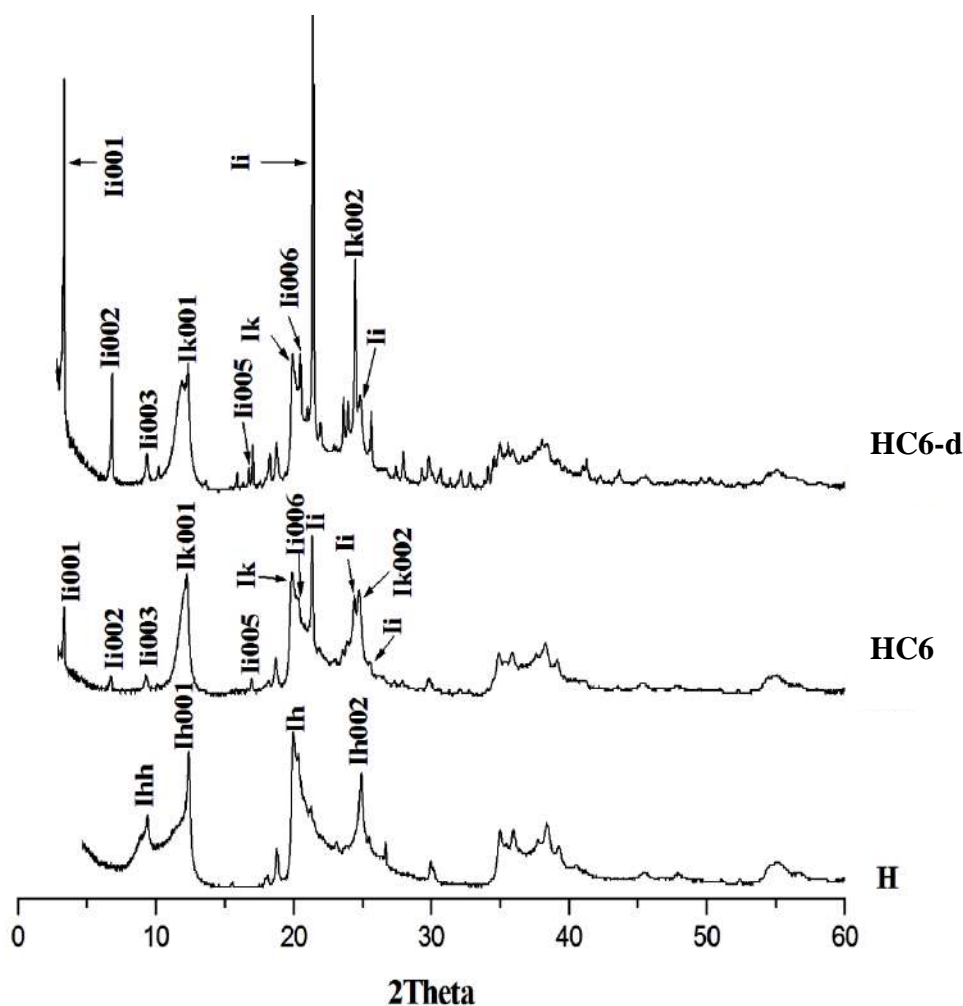


**Figure II.3.** Protocole suivi pour la pré-intercalation et l'intercalation.

## II.4. CARACTERISATION STRUCTURALE ET PHYSICO-CHIMIQUE APRES INTERCALATION

### II.4.1. Analyse cristallographique par DRX

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un appareil D8 Bruker Advance, utilisant le rayonnement  $\text{CuK}\alpha 1$  avec une intensité de 40 mA et une tension de 40 kV. L'acquisition des données a été effectuée dans une plage angulaire  $2\theta$  comprise entre  $2^\circ$  et  $60^\circ$ . Les résultats sont illustrés dans la figure II.4



**Figure II.4.** Diffractogramme de l'halloysite brute, H, HC6, HC6-d avec: lhh: réflexion de l'halloysite hydratée; lh001: première réflexion basale de H; lh002: réflexion basale de deuxième ordre de H; lh: réflexion non basale de H; li001: première réflexion basale de la phase intercalée; li002: réflexions basales d'ordre supérieur de la phase intercalée; li: réflexions non basales de la phase intercalée; lk001: première réflexion basale de la phase

résiduelle; Ik002: deuxième réflexion basale de la phase résiduelle; Ik: réflexion non basale de la phase résiduelle.

L'analyse du diffractogramme de l'halloysite non modifiée révèle une réflexion basale à 7,3 Å ( $2\theta = 12,1^\circ$ ), attribuée au plan (001) et notée Ih001. Une autre réflexion marquante apparaît autour de  $20^\circ$  en  $2\theta$  (Ih), correspondant à un espacement interréticulaire de 4,4 Å et associée aux plans non basaux (020/110). Ce pic, particulièrement intense, est caractéristique des structures nanotubulaires de l'halloysite. En outre, un pic moins marqué a été détecté à 10 Å ( $2\theta = 8,8^\circ$ ; Ihh), révélant la présence d'une forme partiellement hydratée de l'halloysite.

Le déplacement de l'angle  $2\theta$  vers des valeurs plus faibles traduit l'insertion de l'agent intercalant CTAB dans l'espace interfoliaire, aboutissant à la formation d'un nanohybride original (Wang et al., 2017). Le diffractogramme de HC6 met en évidence une première réflexion basale, Ii001, située à un angle  $2\theta$  de  $3,41^\circ$ , avec un espacement basal de 26,0 Å. L'intensité de Ii001 augmente au détriment de la réflexion basale résiduelle Ik001 qui correspond à la fraction de matériau n'ayant pas subi d'intercalation dans le nanohybride. Par ailleurs, des réflexions basales d'ordre supérieur, telles que Ii002, Ii003, Ii005 et Ii006, ainsi que des réflexions non basales (Ii), ont été observées. Pour HC6, l'intensité de la première réflexion basale, Ii001, apparaît plus faible que celle de la phase résiduelle Ik001, ce qui suggère que l'intercalation de CTAB par cette méthode n'atteint pas un taux de 50 %, laissant une part importante du matériau non modifiée.

L'échantillon HC6-d, modifié par pré-intercalation avec le DMSO, révèle une prédominance marquée de l'intensité de Ii001 par rapport à Ik001. Cette forte intensification indique une proportion élevée de la phase intercalée dans HC6-d.

Pour déterminer le taux d'intercalation (IR), nous avons eu recours à l'expression établie par Wiewióra (Wiewióra, 1969), formulée comme suit :

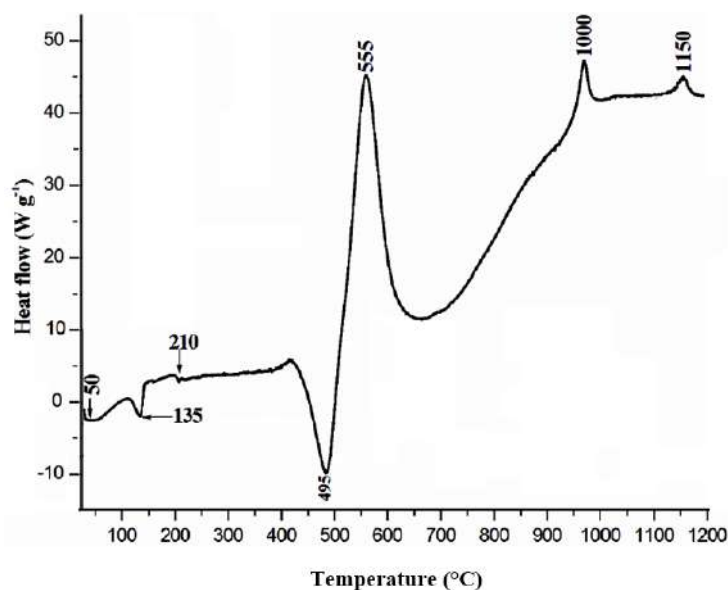
$$IR = I_{i001} / (I_{i001} + I_{k001}) \quad (II.1)$$

Ii001 et Ik001 désignent respectivement l'intensité de la première réflexion basale des structures modifiées et non modifiées.

La fraction de CTAB intégrée dans l'espace interfoliaire des échantillons HC6 et HC6-d atteint respectivement 42 % et 75 %, avec une distance basale de 26,0 Å. Ces données mettent en évidence l'impact favorable de la pré-intercalation sur l'incorporation de CTAB.

## II.4.2. Étude des propriétés thermiques

L'examen thermique a été réalisé à l'aide d'un dispositif Netzsch STA 449 Jupiter. L'échantillon HC6-d, présentant la plus grande proportion de phase intercalée, a été soumis à une élévation de température de 5 °C par minute sous un flux d'air sec de 40 mL par minute. La courbe ATD du matériau HC6-d est présentée sur la figure II.5. Entre 40 et 600 °C, la courbe révèle quatre pics endothermiques centrés à 50, 135, 210 et 495 °C. Le premier pic à 50 °C est attribué à la désorption de l'eau physiquement adsorbée à la surface externe du matériau. Le second pic endothermique à 135 °C correspond probablement à la libération du DMSO non intercalé. Une étude antérieure a indiqué que le DMSO intercalé est libéré à 196 °C, car sa libération nécessite une énergie thermique plus élevée (Mahrez et al., 2020). Le pic à 210 °C est attribué à l'évaporation du CTAB adsorbé en surface (He et al., 2006). Le pic endothermique à 495 °C est associé à la déshydroxylation de HC6-d qui implique l'élimination des groupes hydroxyles octaédriques. Ce processus est accompagné de la fragmentation de CTAB sous l'effet de la chaleur appliquée (Sternik et al., 2017). Lorsqu'une énergie d'activation suffisante est atteinte, une réaction exothermique est amorcée, comme en témoigne le pic exothermique aigu à 555 °C, correspondant à la combustion de résidus organiques issus de la décomposition de CTAB (Naranjo et al., 2015). Enfin, les pics exothermiques observés à 1000 °C et 1150 °C sont attribués respectivement à la formation de la structure cristalline spinelle ( $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de la mullite ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



**Figure II.5.** Diagramme ATD de HC6-d.

### **II.4.3. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

L'observation des modifications de surface a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage Quanta 450 FEG, fabriqué par la société FEI (Field Electron and Ion). Les dimensions des particules ont été mesurées à l'aide du logiciel ImageJ, avec un facteur d'agrandissement de 50000 fois. Les images MEB illustrant l'halloysite brute ainsi que les organohalloysites HC6 et HC6-d sont illustrées sur les figures II.6a et II.6b.

Le matériau brute, H, se compose de structures tubulaires disposées de façon désordonnée, présentant une variation de tailles en longueur et en diamètre. Ces tubes en spirales résultent de l'agencement de feuillets d'aluminosilicates incurvés. Leur diamètre, relativement élevé, varie entre 100 et 400 nm. La surface externe est constituée de groupements siloxane (Si-O-Si), leur conférant des propriétés hydrophobes (Belkassa et al., 2021).

Après modification par intercalation, les images MEB de HC6 et HC6-d révèlent une distribution hétérogène des nanotubes, puisque seul un pourcentage de ceux-ci est affecté par l'intercalation, comme le confirme l'analyse DRX. On observe également une prolifération du nombre de tubes plus fins, d'environ 100–150 nm de diamètre, résultant du déploiement des nanotubes initialement enroulés (Figure II.6a-HC6). Ce phénomène devient plus prononcé, à mesure que la proportion de la phase intercalée dans l'espace interfoliaire croît. Par exemple, l'échantillon HC6-d qui affiche le taux d'intercalation le plus élevé, soit 75 %, présente une abondance de nanotubes dont le diamètre varie de 86 à 105 nm (Figure II.6b).

Cette investigation démontre que l'intégration de tensioactifs à chaîne hydrocarbonée longue au sein de l'espace interfoliaire influence à la fois la distance basale et les dimensions des nanotubes d'halloysite, en accord avec les conclusions d'une revue bibliographique menée par Road (2018).

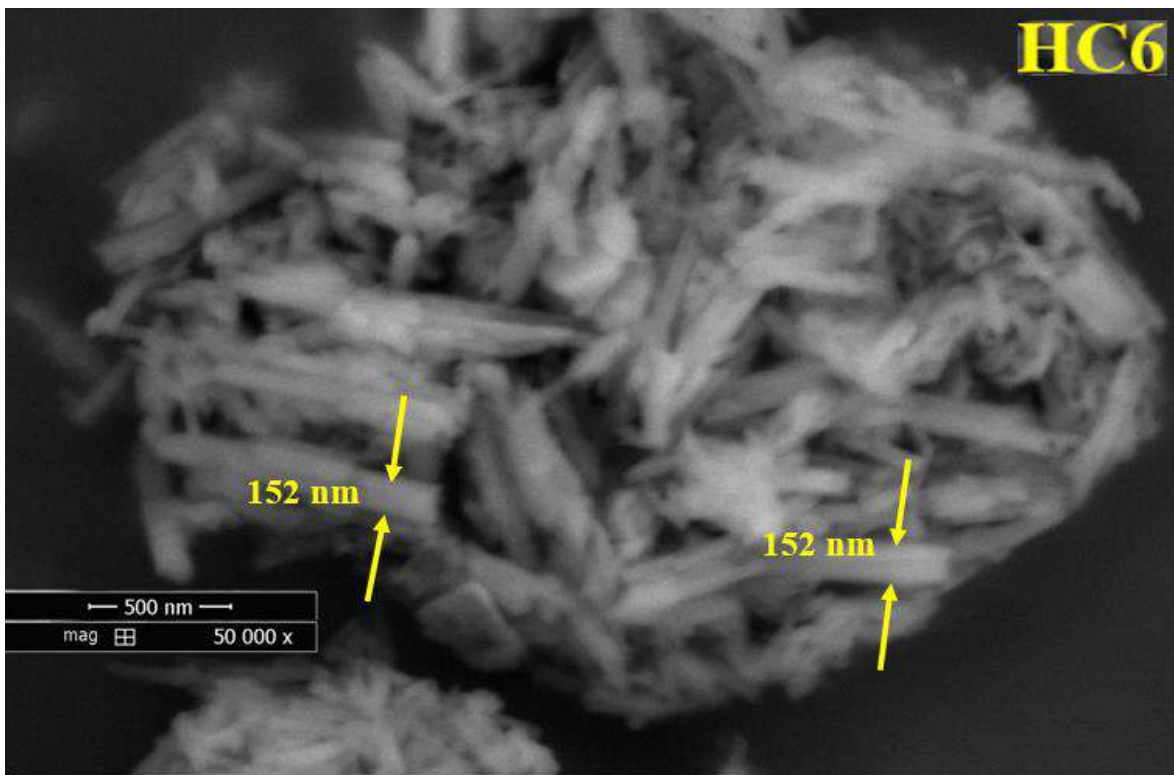
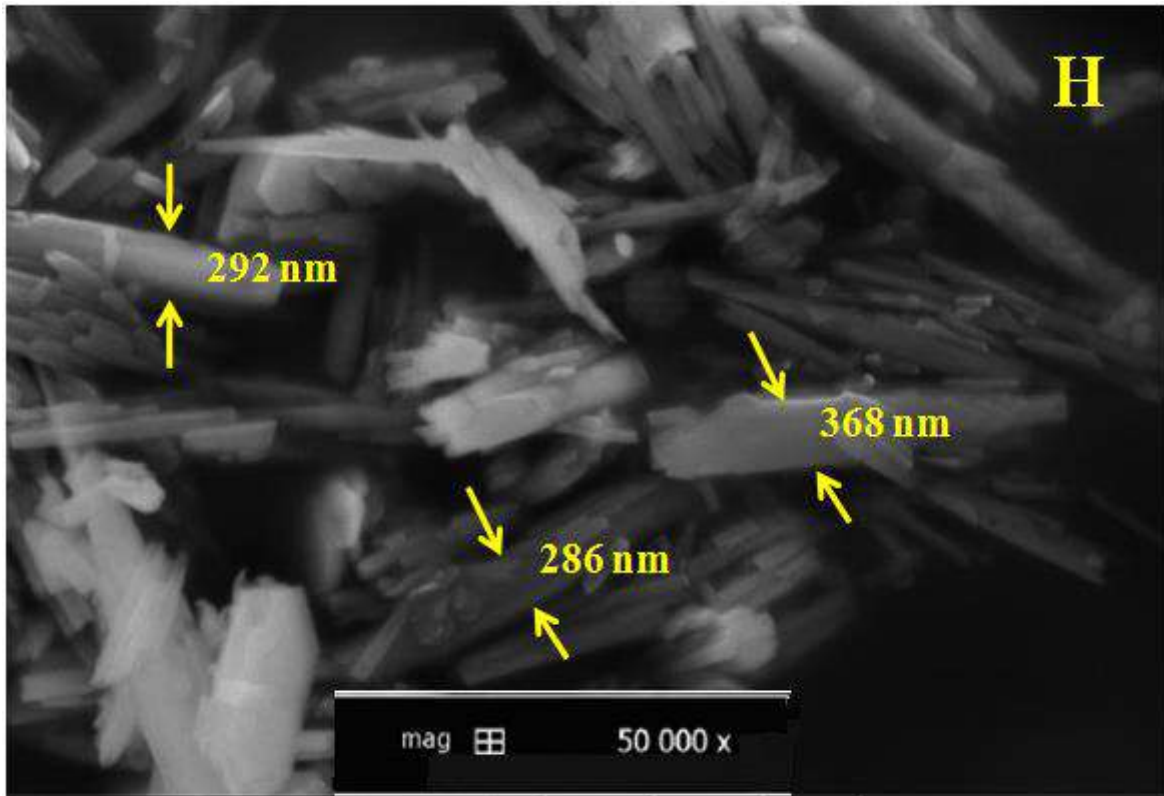
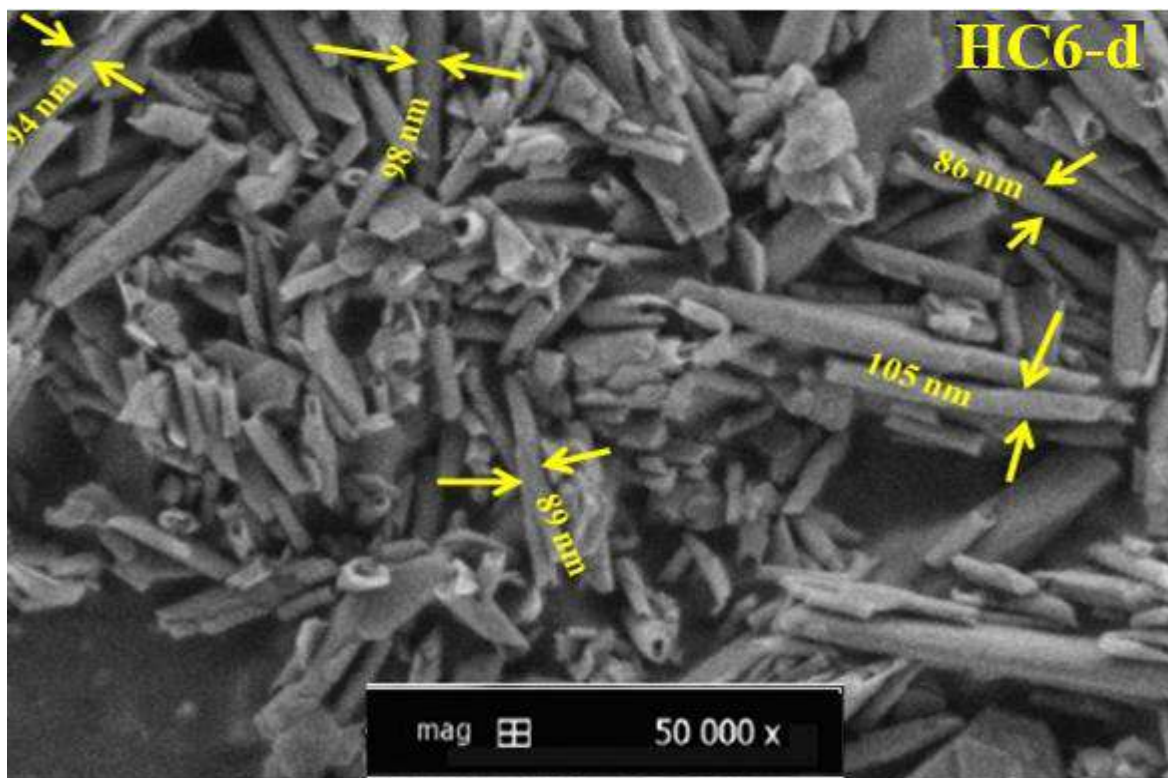


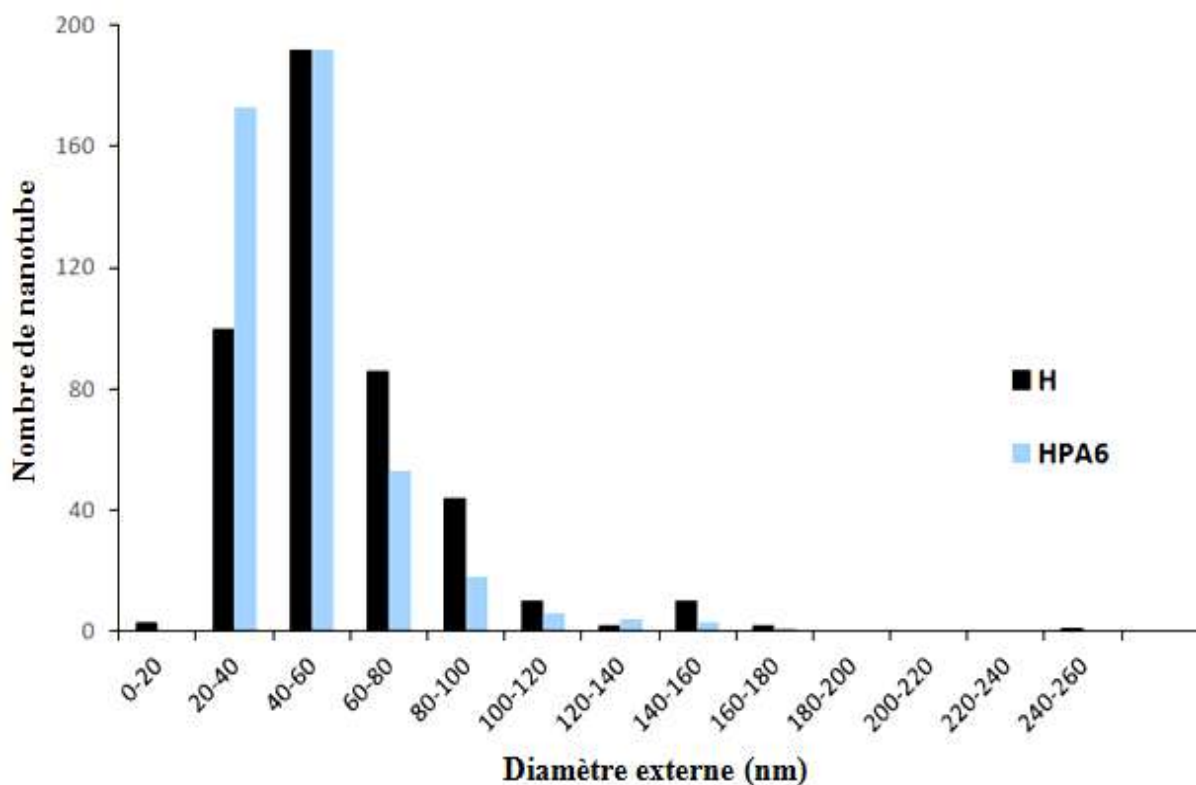
Figure II.6a. Clichés MEB de H brute et de HC6.



**Figure II.6b.** Cliché MEB de HC6-d.

Une étude réalisée par Amar et al. (2024) a mis en évidence que l'intercalation de l'acide phénylphosphonique dans la structure de l'halloysite entraîne un changement notable de la morphologie du matériau, à travers le rétrécissement du diamètre des tubes. Cette conclusion repose sur une analyse statistique approfondie menée à partir de l'observation de 450 nanotubes de H et de HPA6 (halloysite après intercalation d'acide phénylphosphonique), afin d'évaluer l'effet de l'intercalation sur leurs dimensions externes (Figure II.7).

D'après la figure II.7, la proportion de structures tubulaires dont le diamètre ne dépasse pas 40 nm est nettement plus élevée dans le cas de l'halloysite intercalée, comparativement à H. Plus précisément, ces dimensions concernent 22 % des nanotubes de l'échantillon H, contre 38 % pour l'organohalloysite. En d'autres termes, l'introduction de l'agent intercalant a causé une augmentation de 73 % des nanotubes dont le diamètre est inférieur à 40 nm, comparé à l'échantillon H.



**Figure II.7.** Analyse statistique des diamètres extérieurs des nanotubes déterminée par imagerie MEB sur un ensemble de 450 observations (Amar et al.,2024)..

Le tableau II.2 présente les résultats statistiques détaillant la distribution des diamètres externes des nanotubes. Les mesures indiquent que les diamètres moyens des nanotubes dans les échantillons H et HPA6 sont respectivement de 57,4 nm et 48,4 nm, ce qui met en évidence une diminution d'environ 20 % du diamètre moyen après intercalation, sur l'ensemble des nanotubes analysés.

Cette évolution résulte de l'élargissement de la distance interlamellaire induit par le mécanisme d'intercalation. Le passage de 7,3 Å à 15,2 Å affaiblirait les interactions entre les feuillets, favorisant leur déroulement partiel, ce qui se traduirait par une diminution du diamètre externe des nanotubes intercalés.

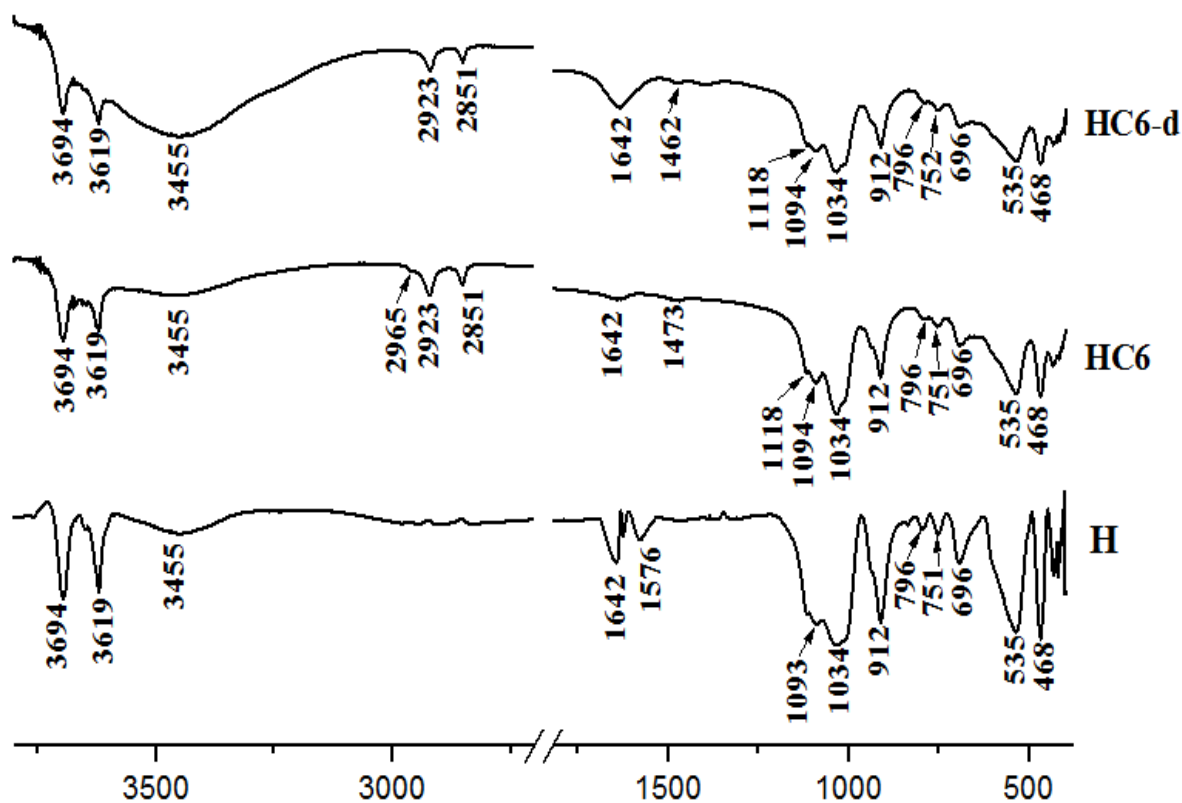
**Tableau II.2.** Données statistiques sur la répartition des diamètres externes des nanotubes, établie à partir d'un échantillon de 450 mesures MEB (Amar et al.,2024).

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

#### II.4.4. Spectroscopie infrarouge (FTIR) des matériaux

L'analyse FTIR a été réalisée dans la gamme spectrale allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , en utilisant un appareil de type Shimadzu Prestige 21, opérant sous une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'acquisition des spectres, les échantillons ont été incorporés à hauteur de 0,5 % dans une matrice de bromure de potassium comprimée en pastilles. Les courbes obtenues pour l'ensemble des échantillons sont illustrées sur la figure II.8.

Dans la région spectrale comprise entre 3700  $\text{cm}^{-1}$  et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre correspondant au matériau initial (H) révèle deux bandes situées à 3694  $\text{cm}^{-1}$  et 3619  $\text{cm}^{-1}$ . Ces dernières sont associées respectivement aux vibrations d'étirement des groupes -OH situés à l'intérieur de la structure et sur sa surface interne (Frost et al., 2000). Par ailleurs, une bande apparaissant à 3455  $\text{cm}^{-1}$  résulte de la superposition des modes d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons O-H des molécules d'eau (Madejová, 2003). Dans cette perspective, les bandes observées entre 1700  $\text{cm}^{-1}$  et 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation des molécules d'eau fixées en surface. Les bandes situées entre 1100  $\text{cm}^{-1}$  et 900  $\text{cm}^{-1}$  sont liées aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si (Madejová et al., 2010). Par ailleurs, les pics localisés à 696  $\text{cm}^{-1}$ , 535  $\text{cm}^{-1}$  et 468  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement associés aux vibrations d'étirement de la liaison Si-O et aux déformations angulaires des groupements Al-O-Si et Si-O-Si (Yuan et al., 2008).



**Figure II.8.** Comparaison des spectres FTIR de l’halloysite brute et ses formes modifiées, HC6 et HC6-d.

À la suite du processus d’intercalation, le spectre infrarouge met en évidence des modifications significatives. Une atténuation marquée de la bande à  $3694\text{ cm}^{-1}$  est notamment observée pour l’ensemble des organohalloysites, traduisant une interaction entre les ions CTAB et les groupements hydroxyles situés à l’intérieur de la structure. Ce résultat suggère l’insertion des cations CTAB dans les espaces interfoliaires. Ces observations spectroscopiques corroborent les données obtenues par diffraction des rayons X. Les bandes situées à  $2923\text{ cm}^{-1}$  et  $2851\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées aux vibrations d’étirement asymétrique et symétrique des groupes méthylène ( $\text{CH}_2$ ), en accord avec les données de Sadtler Spectral Handbook (2005). Leur présence confirme de manière supplémentaire l’incorporation du tensioactif au sein de la structure de l’halloysite. Par ailleurs, la bande observée à  $1462\text{ cm}^{-1}$  ( $1473\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de HC6) est associée aux modes de déformation planaire des groupes  $\text{CH}_2$ .

Les bandes associées aux vibrations de valence et de déformation des liaisons Si–O–Si, localisés respectivement à  $1034\text{ cm}^{-1}$  et  $468\text{ cm}^{-1}$  (Khraisheh et al., 2005), montrent une atténuation progressive avec l'augmentation du taux d'intercalation. Cette évolution suggère que ces groupements prennent part à des interactions avec les molécules de CTAB. Leur nature hydrophobe (Belkassa et al., 2021) pourrait expliquer ce comportement. Il est probable qu'une interaction hydrophobe se développe entre les chaînes hydrocarbonées de CTAB et les surfaces siloxaniques. Étant donné que la surface externe des nanotubes d'halloysite est constituée de groupements Si–O–Si, les cations CTAB ne se localisent pas uniquement dans l'espace interfoliaire mais également à la périphérie des nanotubes.

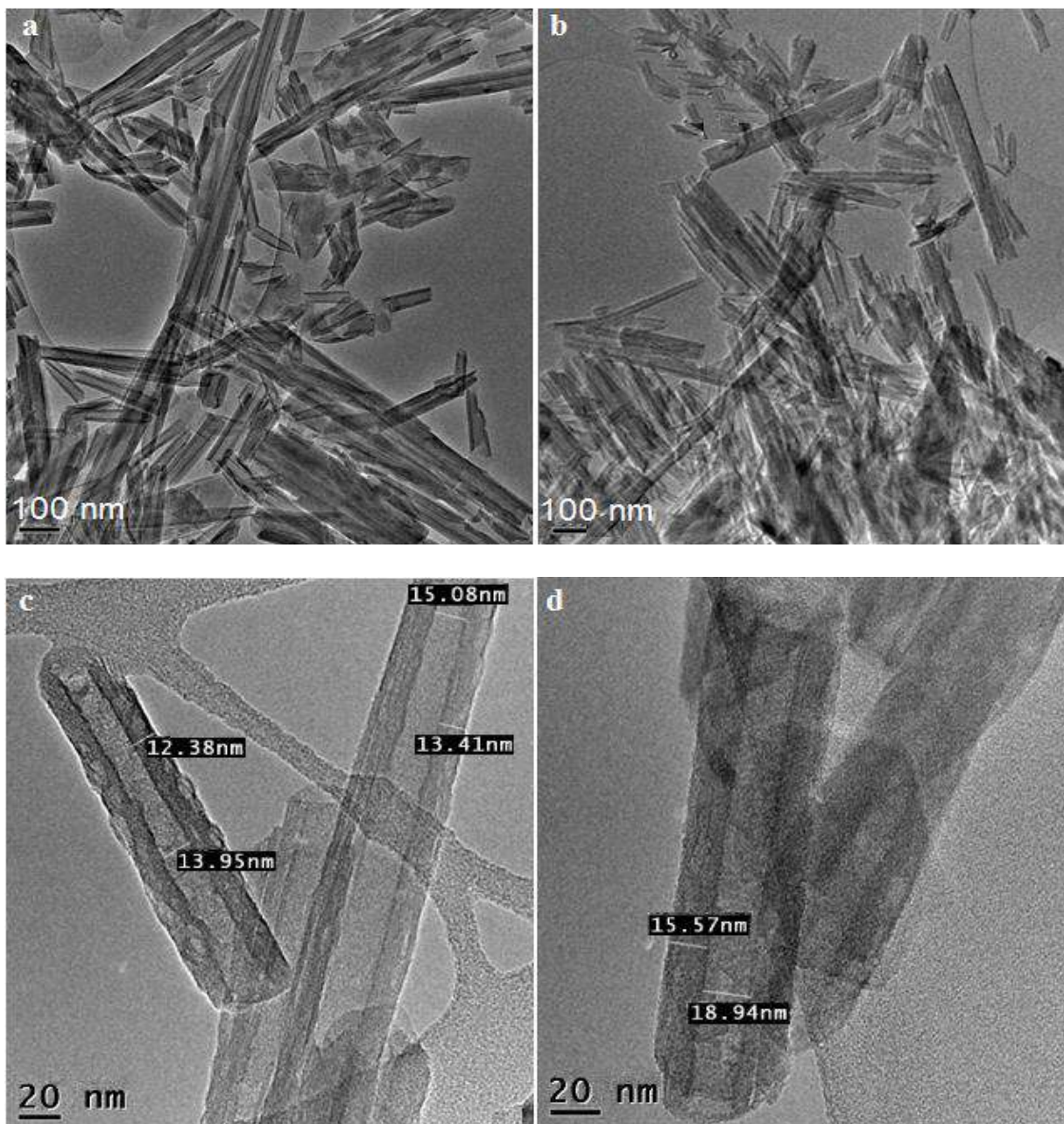
La bande observée à  $3455\text{ cm}^{-1}$  devient plus large et plus intense pour le matériau ayant subi une pré-intercalation au DMSO (HC6-d). Cette réponse spectrale étendue est attribuée à l'élongation des vibrations des groupes hydroxyles associés à l'eau adsorbée. Il est raisonnable de supposer que cette eau soit localisée dans les espaces interfoliaires, en interaction avec les cations CTAB, où elle pourrait jouer un rôle d'agent hydratant facilitant leur insertion dans ces espaces (Shirzad-siboni et al., 2015).

#### **II.4.5. Étude structurale à l'aide de la microscopie électronique en transmission**

Des micrographies MET de l'halloysite non modifiée et de l'halloysite intercalée sont présentées sur la figure II.9a-d. L'halloysite non modifiée, désignée H, se compose de particules cylindriques présentant un canal central transparent s'étendant sur toute la longueur du cylindre, mettant en évidence une structure nanotubulaire creuse et ouverte à ses extrémités (Figure II.9a). Le diamètre interne, également appelé lumen, est d'environ 10 nm, tandis que le diamètre externe varie entre 50 nm et plus de 100 nm. Ces nanotubes sont constitués de feuillets d'aluminosilicate enroulés et étroitement empilés. Les surfaces interne et externe des nanotubes sont respectivement composées de groupes aluminol (Al–OH) et siloxane (Si–O–Si) (Yah et al., 2012).

Après modification, les clichés MET de l'halloysite intercalée montrent des nanotubes de longueurs variables et présentant des irrégularités d'épaisseur (Figure II.9b), attribuables à une intercalation partielle, comme l'a confirmé la diffraction des rayons X. Les nanotubes intercalés présentent des diamètres externe et interne (lumen) compris respectivement entre 30–50 nm et 10–20 nm (Figure II.9c,d). L'augmentation de l'espacement basal à  $26,0\text{ \AA}$  affaiblit les forces de liaison interfoliaires, entraînant l'enroulement d'un nombre de feuillets

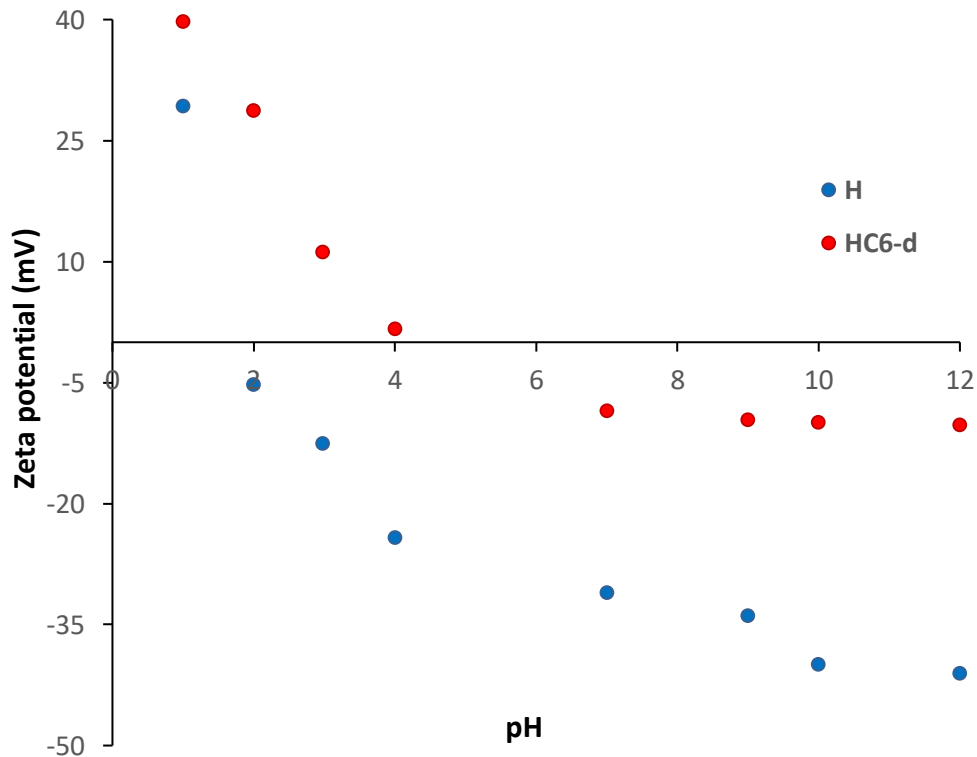
réduits, ce qui se traduit par une réduction du diamètre externe des nanotubes intercalés. Dans une étude antérieure, l'intercalation d'acide phénylphosphonique dans les espaces interfoliaires de l'halloysite a mené à une diminution du diamètre externe des nanotubes intercalés (Amar et al., 2024). L'élargissement du diamètre du lumen jusqu'à 20 nm, comparé aux 10 nm observés dans l'halloysite non intercalée, offre plusieurs avantages, notamment une capacité accrue à encapsuler des substances actives, ce qui est particulièrement favorable pour des applications en adsorption, catalyse et biochimie (Fahimizadeh et al., 2024).



**Figure II.9.** Images MET de : a/ H (halloysite non modifiée) ; b, c, d/ halloysite intercalée à différents grossissements.

#### II.4.6. Étude des propriétés électrocinétiques

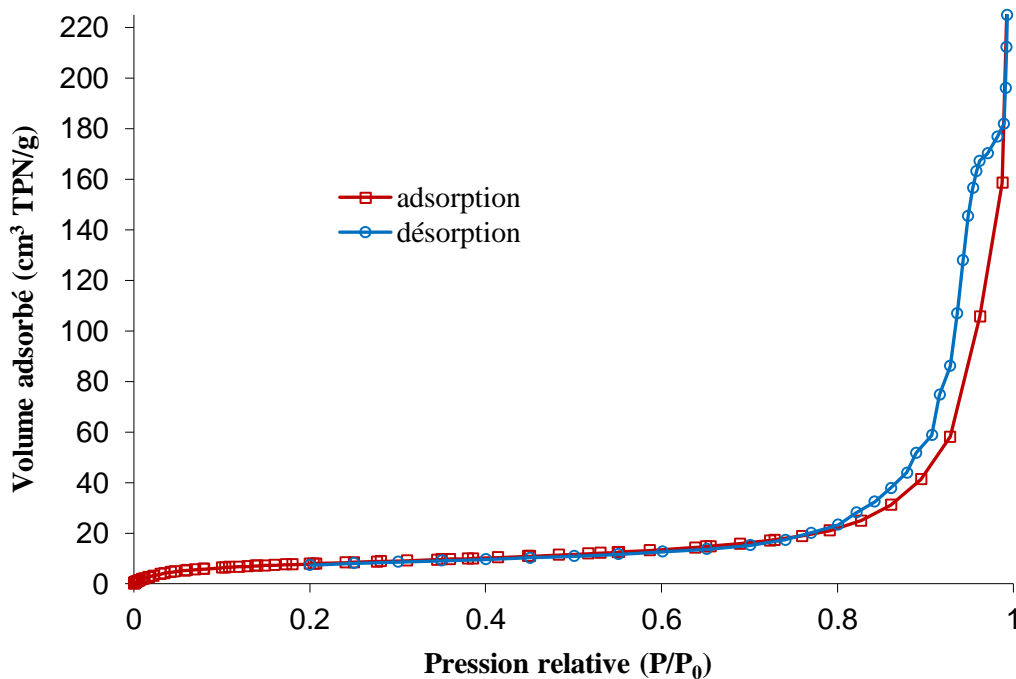
La figure II.10 présente la variation du potentiel zêta de l'halloysite, brute et intercalée, en fonction du pH des solutions aqueuses avec lesquelles elles sont mises en contact. L'halloysite non traitée présente un point isoélectrique (PIE) situé aux alentours de pH 2, indiquant une neutralisation de la charge de surface à cette valeur. Cela indique que la charge de surface est positive à un pH inférieur à 2 et devient négative au-delà de cette valeur. Après l'intercalation du CTAB dans l'halloysite, les valeurs du potentiel zêta augmentent de manière significative. En conséquence, le potentiel zêta de l'échantillon HC6-d est systématiquement plus élevé que celui de H, quel que soit le pH. Dans ce contexte, le point isoélectrique de HC6-d se situe aux alentours de pH 4,5. L'augmentation du point isoélectrique (PIE) après l'intercalation du CTAB suggère une modification de la surface de l'argile, qui devient plus positive et plus organophile. Les molécules de CTAB, de nature hydrophobe, s'adsorbent de manière spécifique sur la surface, entraînant une élévation du potentiel zêta (Naranjo et al., 2013).



**Figure II.10.** Variation du potentiel zêta de l'halloysite vis-à-vis du pH.

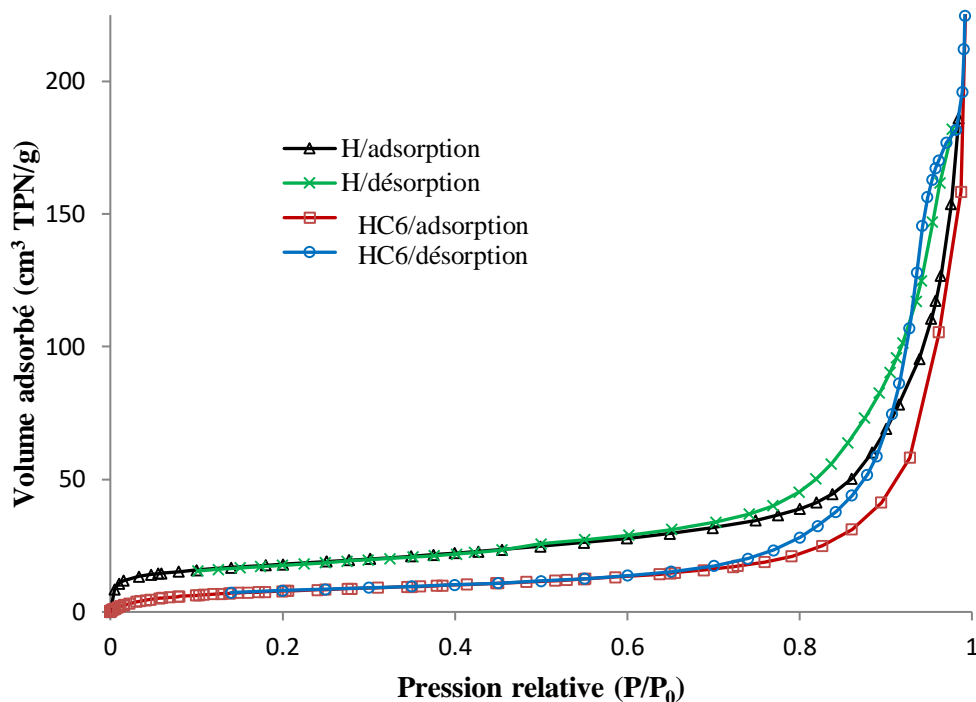
#### II.4.7. Évaluation des propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les échantillons H et HC6 ont été mesurées à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP 2020 (Figure II.11a,b). Pour l'échantillon HC6, la courbe d'adsorption (Figure II.11a) présente un profil de type IIb selon la classification de Rouquerol et al. (1999), ce qui indique une adsorption en multicouches ainsi que la présence de mésopores. La boucle d'hystérésis observée correspond au type H3, caractéristique des matériaux présentant des pores en forme de fente. Sur la base de ces données, la surface spécifique a été estimée à 28,3 m<sup>2</sup>/g selon la méthode BET.



**Figure II.11a.** Courbes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> sur HC6.

La figure II.11b présente une analyse comparative entre le matériau de référence H et l'échantillon intercalé par CTAB, HC6, en vue d'évaluer leur capacité respective d'adsorption et de désorption de l'azote.



**Figure II.11b.** Évolution de l'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> sur H brute et HC6.

Comme l'illustre la figure II.11b, l'échantillon H présente une capacité d'adsorption de N<sub>2</sub> supérieure à celle de HC6, comme en témoigne la position plus élevée de son isotherme. L'analyse de la surface spécifique révèle une valeur de 63,0 m<sup>2</sup>/g pour le matériau non modifié, soit plus du double de celle obtenue pour HC6 (28,3 m<sup>2</sup>/g). Cette diminution significative suggère que l'intercalation de l'halloysite par le CTAB réduit la surface accessible à l'adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés par Naranjo et al. (2015) pour une bentonite modifiée avec le même agent intercalant. Contrairement aux modifications par voie thermique ou acide (Bessaha et al., 2019), l'intercalation n'entraîne pas d'augmentation de la surface spécifique. L'insertion de cations ammonium quaternaires, caractérisés par leurs longues chaînes hydrocarbonées, au sein de la structure de la halloysite, réduit l'ouverture des pores et limite l'accessibilité des molécules d'azote aux sites actifs. Dans cette perspective, l'analyse de la texture poreuse met en évidence des diamètres moyens de 21,6 nm pour le matériau brut H, contre 15,1 nm pour l'échantillon intercalé, HC6.

## II.5. MECANISME PROPOSE DE L'INTERCALATION DE CTAB DANS L'ESPACE INTERFOLIAIRE

La disposition des molécules de tensioactif entre les feuillets peut varier en fonction de plusieurs paramètres, tels que la longueur de la chaîne hydrophobe, l'espacement interlamellaire mesuré, ainsi que la concentration surfacique. La littérature rapporte diverses configurations possibles, notamment des structures en mono- ou bicouches, orientées parallèlement aux plans des feuillets ou selon un agencement de type paraffinique (Vaia et Teukolsky, 1994). Compte tenu de la longueur de la chaîne hydrophobe de CTAB (23,6 Å) et de l'espacement basal observé (26,0 Å), une organisation en monocouche inclinée, compatible avec une configuration de type paraffinique, apparaît cohérente (Wang et al., 2011).

L'angle d'inclinaison des molécules de CTAB dans l'espace interfoliaire a été estimé à l'aide de la formule suivante :

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

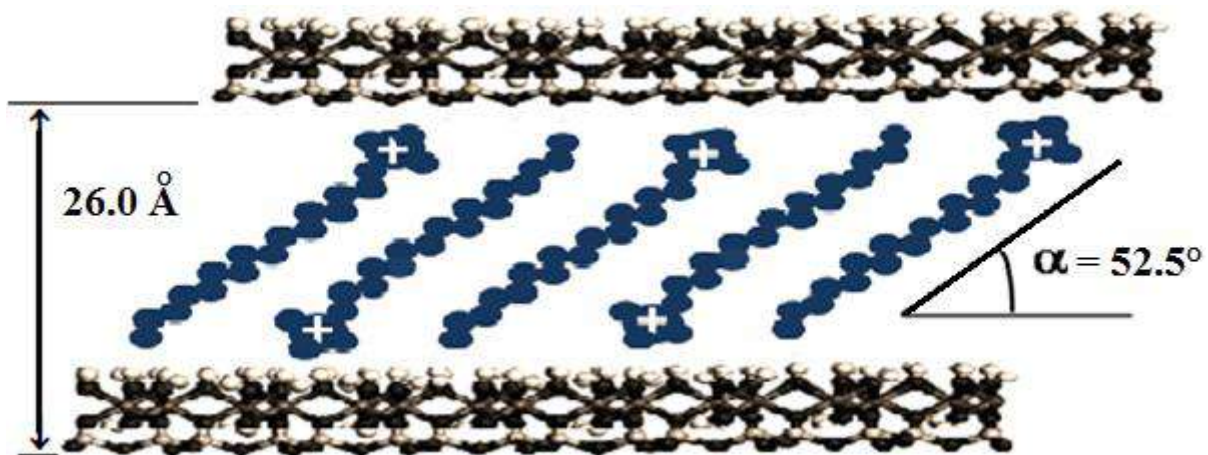
$\alpha$ : angle d'inclinaison entre la molécule de CTAB et la surface basale de l'halloysite intercalée ;

L: longueur de la molécule de CTAB (23,6 Å) ;

d : distance interréticulaire (plan d'ordre 1) de la phase intercalée ;

d<sub>0</sub> : distance interréticulaire (plan d'ordre 1) de l'halloysite non intercalée.

L'angle d'inclinaison  $\alpha$  obtenu est de 52,5°, ce qui indique une orientation inclinée des chaînes de CTAB par rapport au plan des feuillets (Figure II.12). Cette valeur est très proche de celle rapportée pour le système CTAB-séricite, estimée à 53,6° (Liang et al., 2013).



**Figure II.12.** Représentation schématique de l'organisation des cations CTAB interfoliaires dans les échantillons HC6 et HC6-d.

## II.6. CONCLUSION

Trois nanohybrides à base d'halloysite ont été synthétisés selon deux approches distinctes. La première, de type conventionnel, consiste en l'intercalation directe des cations CTAB dans la structure de l'halloysite (échantillon H). La seconde, plus innovante, implique une étape préalable de pré-intercalation à l'aide de DMSO, suivie de l'introduction des cations CTAB. Ces deux stratégies ont conduit à la formation des nanohybrides HC6 et HC6-d. L'intercalation des cations CTAB entre les feuillets d'halloysite a été confirmée par diffraction des rayons X, qui met en évidence une augmentation significative de l'espacement basal : celui-ci passe de 7,3 Å pour l'halloysite à 26,0 Å pour les organohalloysites. Les taux d'intercalation obtenus sont respectivement de 42 % et de 75 % pour les échantillons HC6 et HC6-d. L'analyse infrarouge a permis de mettre en évidence la présence des cations CTAB non seulement dans les espaces interfoliaires de l'halloysite, mais également adsorbés à la surface externe des structures tubulaires, riche en groupes siloxane (Si–O–Si). Ces observations sont corroborées par l'analyse thermique, qui révèle deux plages distinctes de dégradation du tensioactif : la première, entre 150 et 400 °C, et la seconde, entre 400 et 600 °C, suggérant une double localisation de CTAB. Les observations en microscopie électronique révèlent une forte proportion de structures tubulaires fines, d'environ 100 nm de diamètre, indiquant une ouverture partielle des nanotubes initialement enroulés. L'incorporation des cations CTAB, en raison de leur encombrement stérique, entraîne une diminution de la porosité et limite l'accessibilité des molécules d'azote aux sites d'adsorption. L'analyse des propriétés texturales des échantillons H et HC6 a permis de déterminer des surfaces spécifiques de 63,0 m<sup>2</sup>/g et 28,3 m<sup>2</sup>/g, respectivement, ainsi que des diamètres moyens de pores de 21,6 nm et 15,1 nm.

# CHAPITRE III

## ADSORPTION MONOSOLUTE DE L'ACIDE 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIQUE ET PENTACHLOROPHENOL

### III.1. INTRODUCTION

L'objectif de cette section est d'étudier la possibilité d'utiliser des halloysites intercalées par le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) dans l'adsorption de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et de pentachlorophénol (PCP) à partir de solutions aqueuses synthétiques. Dans la suite des chapitres (Chp. III et Chp. IV), nous allons les nommer 2,4-D et PCP. Plusieurs facteurs ont été envisagés, tels que le pH, le temps, la température, la concentration des solutions, la désorption par divers désorbants et la régénération de meilleur adsorbant, en mettant en œuvre des cycles d'adsorption-désorption. Les travaux comprennent une analyse des données cinétiques, un ajustement des isothermes expérimentales obtenues à l'équilibre, une évaluation des propriétés thermodynamiques et une caractérisation par spectroscopie infrarouge, avant et après adsorption, afin de proposer un mécanisme d'adsorption.

### III.2. ADSORPTION DE PESTICIDES

#### III.2.1. Mode et paramètres d'expérience

Pour chaque expérience d'adsorption, une masse de 20 mg de matériau adsorbant est mise en contact avec 20 mL de solution aqueuse contenant le pesticide à la concentration initiale souhaitée. L'agitation est assurée à l'aide d'un bain thermostaté vibrant, pour garder une température stable. Après atteinte de l'équilibre d'adsorption, la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est calculée en tenant compte de la différence entre les concentrations initiale et finale.

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

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

Dans cette équation,  $C_i$  est la concentration de départ de pesticide ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  est la concentration d'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  est le volume de solution (L) et  $M$  la masse d'adsorbant (g).

Dans le contexte de la cinétique d'adsorption, nous avons substitué  $Q_e$  par  $Q_t$  et  $C_e$  par  $C_t$ , avec  $Q_t$  masse adsorbée au moment  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et  $C_t$  concentration au moment  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

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

**Tableau III.1.** Paramètres opératoires prises en compte durant l'adsorption de pesticides.

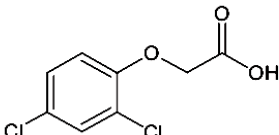
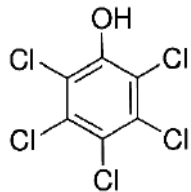
<b>1/ pH</b>						
Temps (min)	Concentration de 2,4-D ou PCP ( $\text{mg L}^{-1}$ )		Concentration du matériau ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de solution		Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
	2,4-D	PCP		2,4-D	PCP	
120	150	180	1	2,2 4,3 6,1 8,1 9,9 11,8	6,1 8,1 9,9 11,8	25
<b>2/ Cinétique</b>						
Temps (min)	Concentration de 2,4-D ou PCP ( $\text{mg L}^{-1}$ )		Concentration du matériau ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de solution		Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
	2,4-D	PCP		2,4-D	PCP	
3 5 10 15 20 30 60 120 240	150	180	1	6,1	8,1	25 40 55
<b>3/ Isotherme</b>						
Temps (min)	Concentration de 2,4-D ou PCP ( $\text{mg L}^{-1}$ )		Concentration du matériau ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de solution		Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
	2,4-D	PCP		2,4-D	PCP	
60	120	35 60 100 150 200 270 350	40 60 80 100 150 200 400	1	6,1 8,1	25 40 55

Les adsorbants sont : Halloysite non modifiée : H  
Halloysites intercalées par le bromure de cétyltriméthylammonium: HC6 et HC6-d.

### III.2.2. Caractéristiques de 2,4-D et PCP

Les principales caractéristiques physicochimiques des composés 2,4-D et PCP sont synthétisées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2.** Caractéristiques physicochimiques des composés 2,4-D et PCP.

	<b>Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique</b>	<b>Pentachlorophénol</b>
Abréviation	2,4-D	PCP
N°- CAS	94-75-7	87-86-5
Classe de pesticide	Herbicides	Fongicide ,herbicide, algicide, défoliant, conservateur de bois, germicide,
Forme moléculaire	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	221,04	266,5
pKa	pKa = 2,7	pKa = 4,7
Solubilité	0,88-0,9 g/L	0,01 g/L
Log Kow	2,37	≈ 5-5,2
Surface polaire topologique	60,9 Å <sup>2</sup>	20,23 Å <sup>2</sup>
Forme structurale		

### III.2.3. Balayage

Le balayage spectrophotométrique consiste à enregistrer l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, dans le but d'identifier la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) caractéristique du composé analysé. À cette fin, un spectre d'absorption a été obtenu dans l'intervalle spectral de 200 à 400 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Specord 120 Plus (Analytik Jena). Les résultats de ces analyses spectrales sont présentés dans les figures III.1 et III.2.

Les figures III.1 et III.2 montrent que les spectres d'absorption des composés 2,4-D et PCP présentent plusieurs bandes caractéristiques, avec des pics caractéristiques d'absorption observés respectivement à 284 nm et 321 nm. La présence de plusieurs bandes d'absorption témoigne de la complexité structurale de ces molécules, qui possèdent plusieurs groupes chromophores.

Les longueurs d'onde de 284 nm pour le 2,4-D et de 321 nm pour le PCP seront utilisées pour l'établissement des courbes d'étalonnage respectives. Ces valeurs serviront de références spectrales pour le dosage des pesticides au cours de l'ensemble des analyses ultérieures.

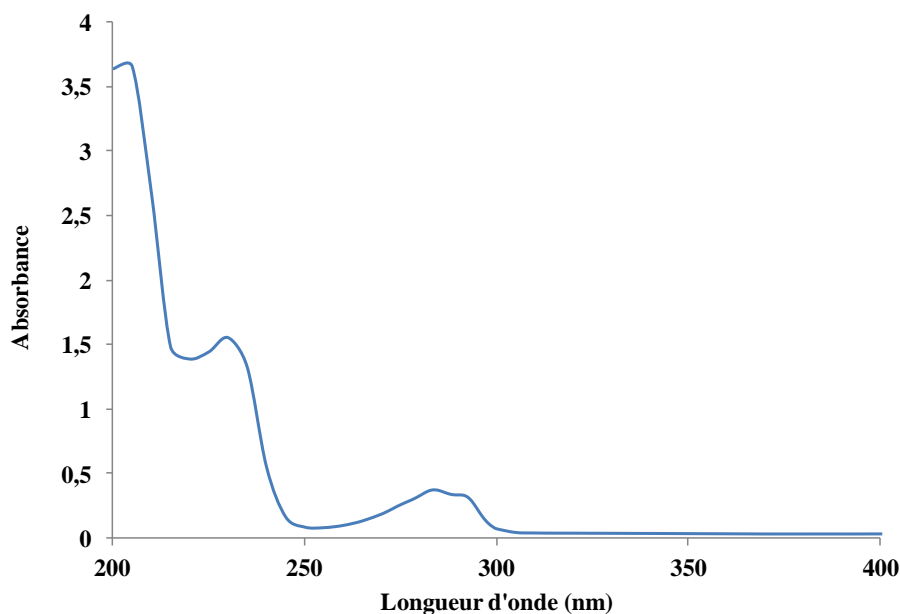
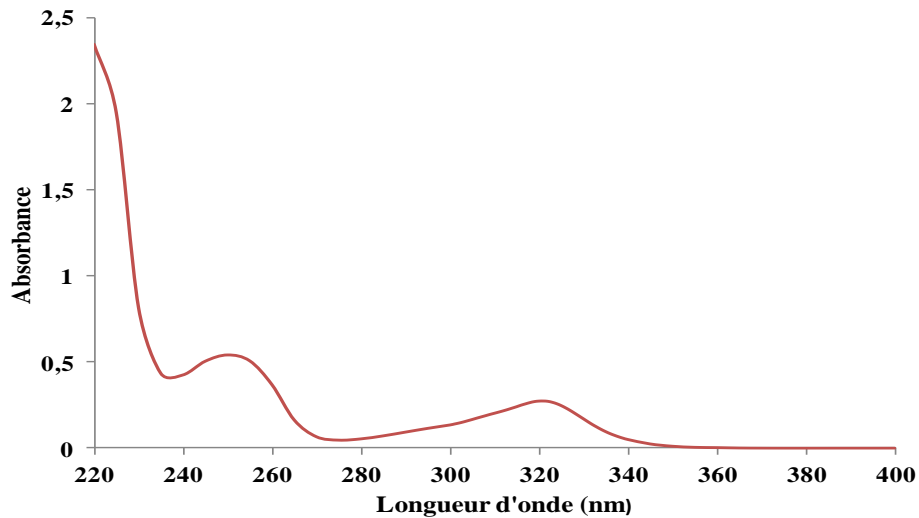


Figure III.1. Variation de l'absorbance de 2,4-D selon la longueur d'onde.

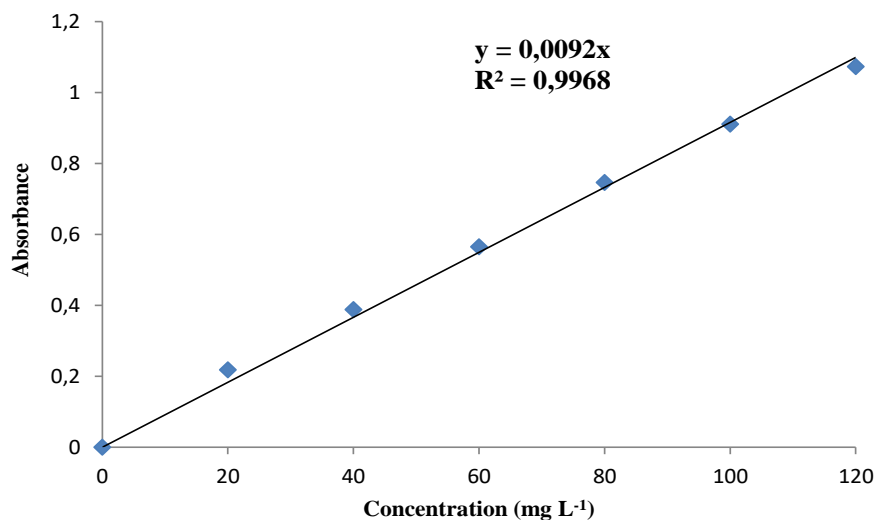


**Figure III.2.** Variation de l'absorbance de PCP selon la longueur d'onde.

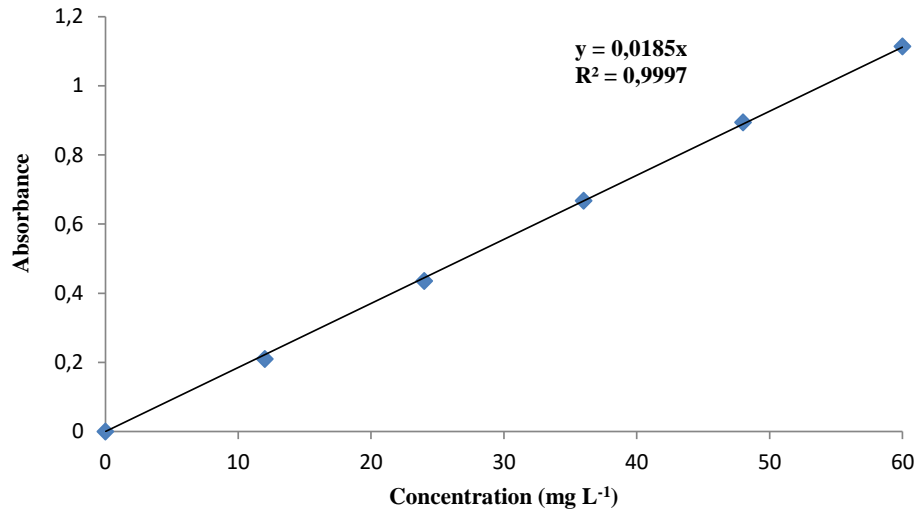
### III.2.4. Courbe d'étalonnage

Une solution mère de concentration connue a été préparée, puis des dilutions successives ont été effectuées afin d'obtenir les solutions de travail nécessaires aux mesures analytiques. Pour le 2,4-D, des concentrations comprises entre 20 mg L<sup>-1</sup> et 120 mg L<sup>-1</sup> ont été utilisées, tandis que pour le PCP, les concentrations variaient de 12 mg L<sup>-1</sup> à 60 mg L<sup>-1</sup>. Ces solutions ont ensuite été analysées par spectrophotométrie UV. Les courbes d'étalonnage obtenues sont présentées dans les figures III.3 et III.4.

La variation de l'absorbance en fonction de la concentration présente une évolution linéaire pour les deux pesticides. Les valeurs de R<sup>2</sup> obtenues sont de 0,997 pour le 2,4-D et de 0,999 pour le PCP, traduisant une excellente qualité d'ajustement des courbes d'étalonnage.



**Figure III.3.** Courbe d'étalonnage de 2,4-D à 284 nm.

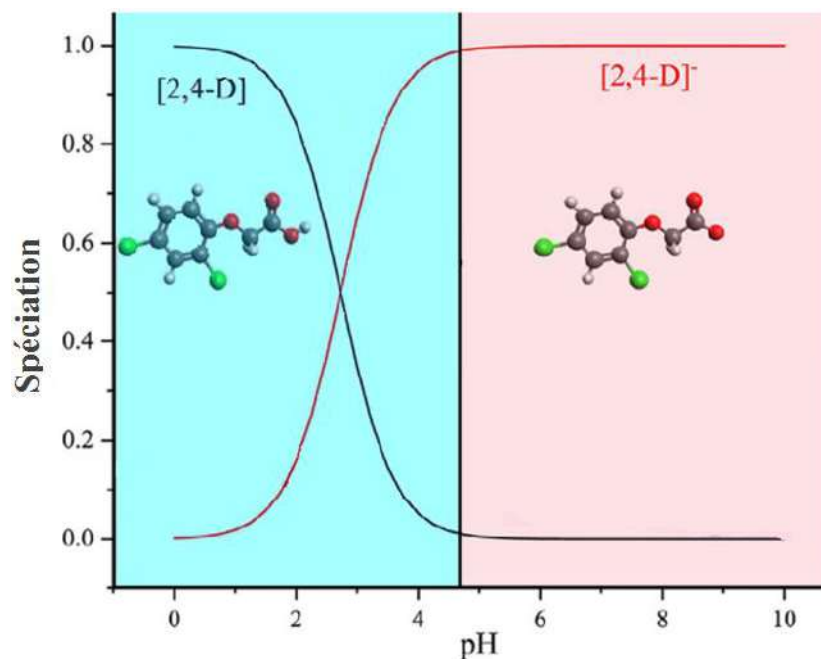


**Figure III.4.** Courbe d'étalonnage de PCP à 321 nm.

### III.2.5. Spéciation et influence du pH

#### III.2.5.1. 2,4-D

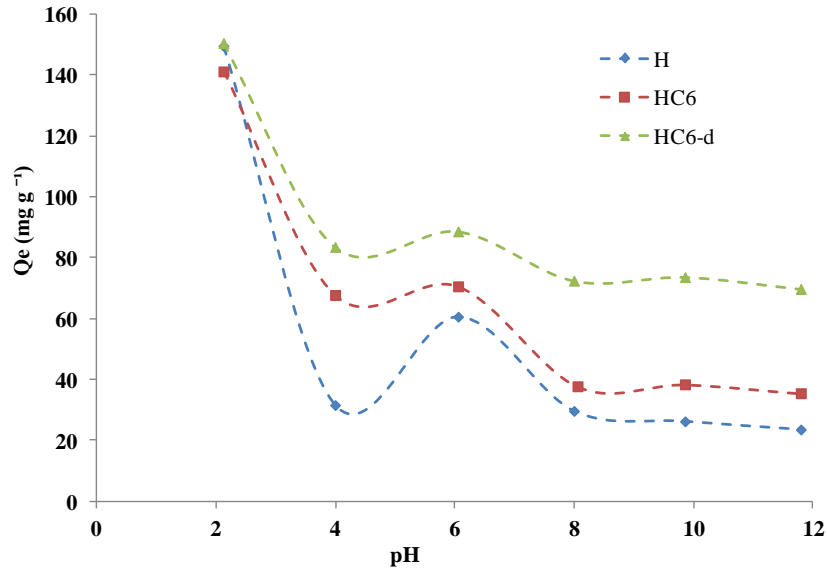
Comme illustré à la figure III.5, la molécule de 2,4-D, dont le pKa est de 2,8, peut adopter différentes formes en fonction du pH du milieu. En conditions acides (pH < 2,8), elle se présente majoritairement sous forme zwitterionique (2,4-D<sup>±</sup>), tandis qu'à des pH supérieurs à cette valeur, elle se trouve principalement sous forme anionique (2,4-D<sup>-</sup>).



**Figure III.5.** Diagramme de spéciation du 2,4-D (pKa = 2,8) en fonction du pH : les courbes noire et rouge représentent respectivement la forme protonée et la forme anionique (Yamil et al., 2021).

L'influence du pH a été étudiée dans l'intervalle de 2 à 11,8. La quantité adsorbée diminue jusqu'au pH 4, puis varie légèrement jusqu'au pH 11,8 (Figure III.6). Par exemple, elle a diminué de 150,5 à 69,7 mg g<sup>-1</sup> pour HC6-d. Le 2,4-D a un pKa de 2,7 et est un acide peu soluble dans l'eau. À un pH < pKa, le 2,4-D se trouve sous forme non ionique (Harzin et al., 2022). L'adsorption maximale au pH 2 est probablement due aux interactions hydrophobes entre la forme protonée du 2,4-D et l'halloysite intercalée avec le CTAB. Au-delà d'un pH de 2,7, le 2,4-D se dissocie en ion dichlorophénoxyacétate et existe sous forme anionique (Yamil et al., 2021). Étant donné que la surface de l'halloysite non intercalée est chargée négativement, comme l'indiquent des mesures électrophorétiques antérieures (Khelifa et al., 2023), la répulsion électrostatique est attendue entre l'halloysite et les ions 2,4-D chargés négativement. L'adsorption substantielle par l'halloysite non intercalée à un pH de 6,1 (Figure III.6) suggère que l'interaction électrostatique ne joue pas un rôle essentiel dans l'adsorption du 2,4-D par l'halloysite. D'autres mécanismes tels que l'interaction hydrophobe peuvent être impliqués.

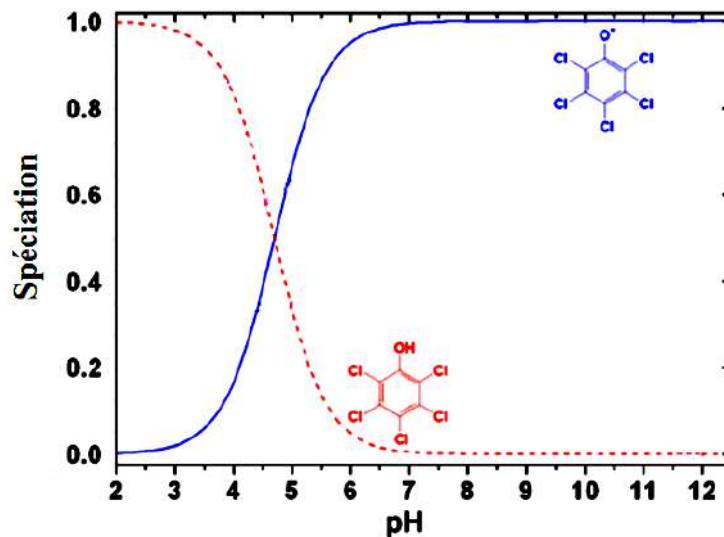
En revanche, l'adsorption significative du 2,4-D par le HC6-d au pH 4 (83,5 mg g<sup>-1</sup>) indique qu'une interaction électrostatique se produit entre le 2,4-D chargé négativement et les sites d'adsorption chargés positivement du HC6-d, qui a une charge de surface positive et un potentiel zêta de 1,7 mV (Figure II.10, §. II.4.6). Cependant, le HC6-d adsorbe davantage à un pH de 6,1 (88,6 mg g<sup>-1</sup>) malgré sa charge de surface négative et un potentiel zêta d'environ -5,4 mV. Ce comportement met en évidence le rôle clé de l'interaction hydrophobe pour les organoargiles intercalées avec le CTAB. La longueur de la chaîne hydrocarbonée du CTAB induit une force motrice hydrophobe lors de son interaction avec des groupes non polaires. Zhang et al. (2015) ont constaté qu'un matériau LDH intercalé avait une plus grande capacité à adsorber le 2,4-D, en partie grâce aux interactions hydrophobes. À un pH supérieur à la valeur du pKa, Paul et al. (2023) ont mis en évidence la présence d'interactions électrostatiques et hydrophobes entre le 2,4-D et la montmorillonite fonctionnalisée par l'octadécylamine. Un pH de 6,1 a été retenu pour la suite des expérimentations, afin de favoriser ces interactions, entre autres.



**Figure III.6.** Influence du pH sur la capacité d'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d.

### III.2.5.2. PCP

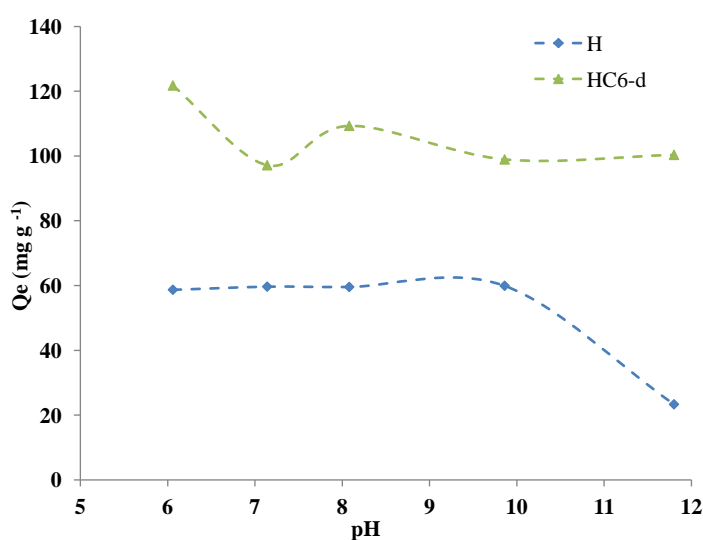
La figure III.7 illustre l'évolution des espèces chimiques du PCP en fonction du pH. Lorsque le pH est inférieur à 4,7, la forme zwitterionique du PCP ( $\text{PCP}^{\pm}$ ) prédomine, tandis qu'à des valeurs de pH supérieures à 4,7, l'espèce majoritaire devient la forme anionique ( $\text{PCP}^-$ ).



**Figure III.7.** Diagramme de spéciation du PCP ( $\text{pK}_a = 4,7$ ) en fonction du pH : les courbes rouge et bleue représentent respectivement la forme protonée et la forme anionique (Fukushima et al., 2014).

La figure III.8 illustre l'effet du pH initial sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) par l'halloysite brute (H) et par le matériau modifié HC6-d, dans un intervalle de pH compris entre 6,1 et 11,8. Pour l'halloysite non modifiée, la quantité adsorbée de PCP demeure relativement constante entre les pH 6,1 et 9,9, indiquant que, dans cette plage, le processus d'adsorption est peu sensible aux variations de pH. En revanche, une diminution notable de l'adsorption est observée au-delà de pH 9,9. Cette baisse peut être attribuée à une compétition accrue entre les anions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) et les espèces anioniques du PCP pour l'occupation des sites actifs de la surface adsorbante.

Pour le matériau modifié HC6-d, la quantité de PCP adsorbée reste globalement constante, indépendamment de la valeur du pH. L'introduction de molécules tensioactives au sein de la structure argileuse modifie profondément les propriétés de surface du matériau. Ce traitement confère une hydrophobicité accrue, associée à la formation d'une couche organique homogène recouvrant la matrice aluminosilicatée. Une telle modification structurale induit une stabilité morphologique remarquable, insensible aux variations de pH du milieu (Awad et al., 2019). Étant donné que le PCP adopte une forme anionique au-delà de son  $\text{pK}_a$  (4,7), cette stabilité de surface explique les faibles variations observées dans les capacités d'adsorption. En conséquence, un pH de 8,1 a été retenu pour la suite des expérimentations.



**Figure III.8.** Influence du pH sur la capacité d'adsorption de PCP par H et HC6-d.

### III.2.6. Cinétique d'adsorption

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

Les figures III.9a,b et III.10a,b illustrent la variation des quantités de 2,4-D et de PCP adsorbées en fonction de la durée d'agitation et température.

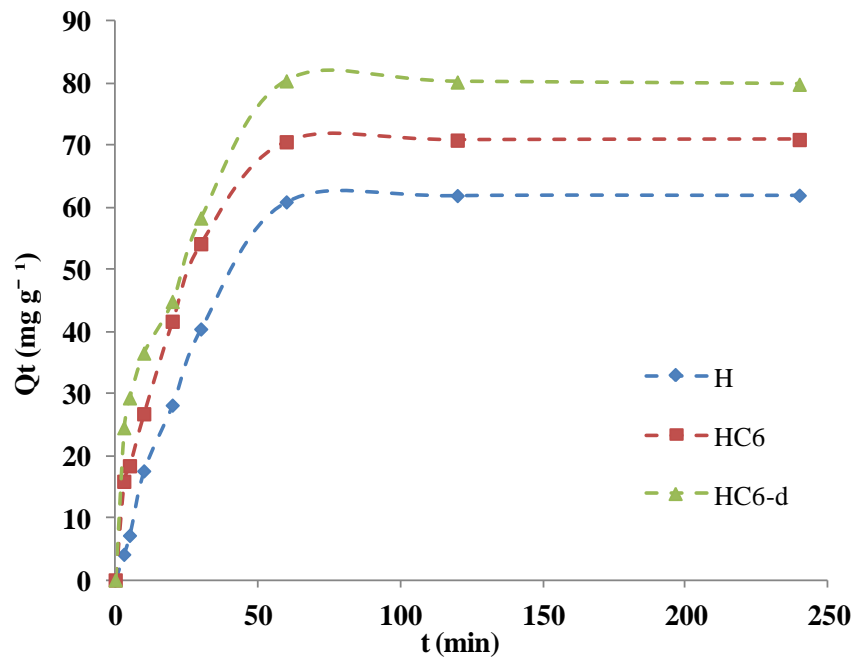
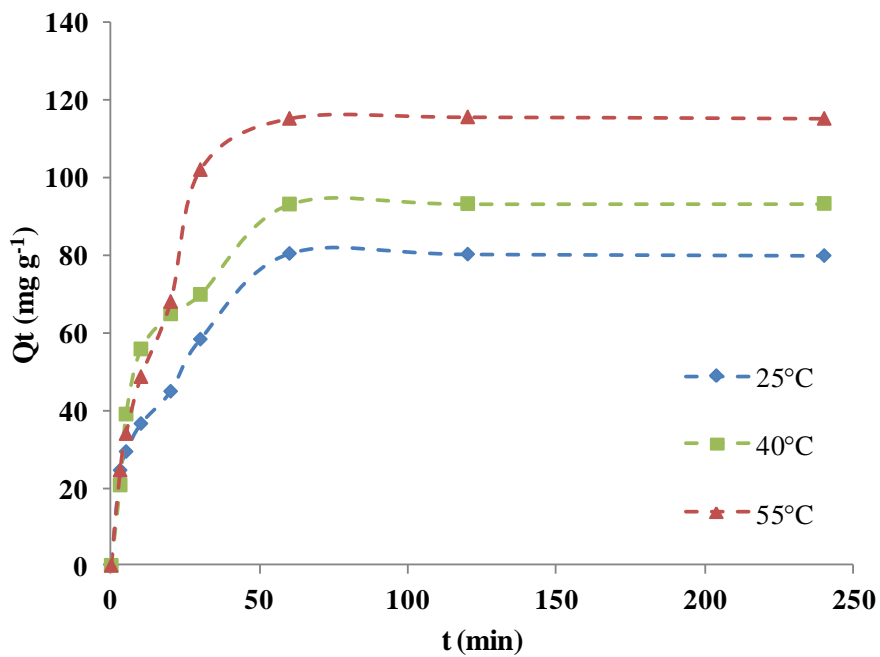
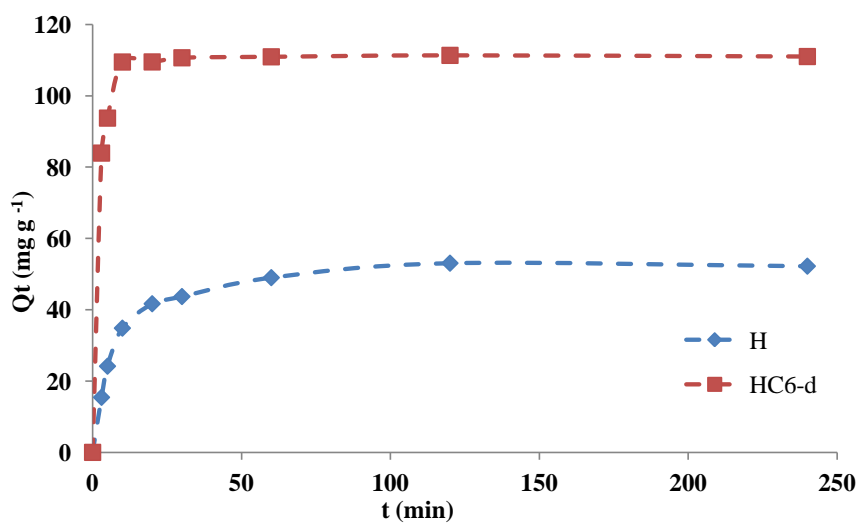


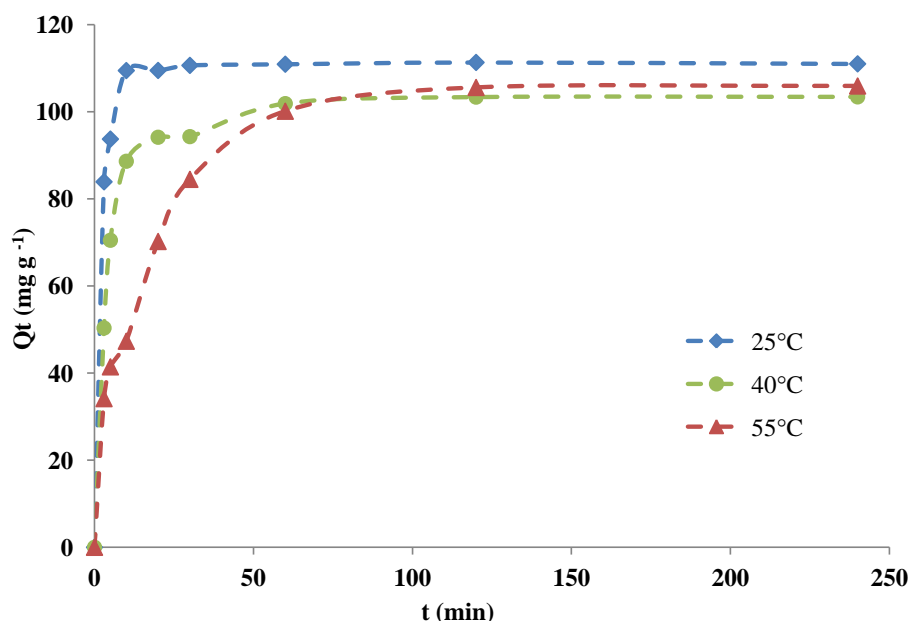
Figure III.9a. Cinétique d'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d à température ambiante.



**Figure III.9b.** Cinétique d'adsorption de 2,4-D par HC6-d à différentes températures.



**Figure III.10a.** Cinétique d'adsorption de PCP par H et HC6-d à température ambiante.



**Figure III.10b.** Cinétique d'adsorption de PCP par HC6-d à différentes températures.

L'adsorption du 2,4-D et du PCP est rapide durant les 30 premières minutes, puis ralentit progressivement pour atteindre un plateau au bout de 60 minutes pour le 2,4-D et de 120 minutes pour le PCP. Au-delà de ces temps, la quantité adsorbée ne varie plus de manière significative. La cinétique rapide observée aux temps de contact initiaux s'explique par la disponibilité des sites actifs présents à la surface des matériaux. Un temps de contact d'une heure s'avère suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption du 2,4-D. Cette durée d'équilibre est cohérente avec les résultats rapportés dans la littérature, notamment pour l'adsorption du 2,4-D sur des cendres d'arachide (Trivedi et Mandavgane, 2018) ainsi que sur du charbon actif dérivé de biomasse (Kırbıyık et al., 2017). Par ailleurs, d'autres études ont montré qu'un temps de contact de 120 minutes était suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption dans divers systèmes polluant-adsorbant. C'est notamment le cas pour le couple RB5-carbonate (Ziane et al., 2015), les ions métalliques lourds sur biosorbant (Larbi et al., 2019), ainsi que pour le système rouge Congo-halloysite désaluminée (Bessaha et al., 2019).

La quantité de 2,4-D adsorbée augmente proportionnellement au taux d'intercalation. Cette relation est illustrée à la figure III.9a, qui présente les résultats obtenus à 25 °C. Un ordre croissant de performance se dégage, avec une capacité d'adsorption plus élevée pour HC6-d, suivie de HC6, puis de l'halloysite non modifiée (H). Par ailleurs, l'adsorption est favorisée par l'élévation de la température. À titre d'exemple, pour le matériau HC6-d (Figure III.9b),

la quantité adsorbée passe de 80,4 mg g<sup>-1</sup> à 115,2 mg g<sup>-1</sup> lorsque la température augmente de 25 °C à 55 °C.

Seuls les matériaux H et HC6-d ont été retenus pour l'étude de l'adsorption du PCP. Les résultats montrent que HC6-d présente une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle de H (Figure III.10a). En revanche, l'évolution de l'adsorption du PCP par HC6-d en fonction de la température (Figure III.10b) révèle une tendance inverse à celle observée avec le 2,4-D, suivant l'ordre décroissant : adsorption à 25 °C > adsorption à 40 °C ≈ adsorption à 55 °C.

### III.2.7. Modélisation de la cinétique

Dans le but de modéliser la cinétique d'adsorption du 2,4-D et du PCP, plusieurs modèles ont été considérés. Ceux-ci peuvent être regroupés en deux grandes catégories : (1) les modèles basés sur des réactions d'adsorption, tels que les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, qui permettent d'évaluer la vitesse d'adsorption ; (2) les modèles de diffusion, tels que le modèle de diffusion intra-particulaire et l'équation d'Elovich, qui s'attachent à décrire les mécanismes de diffusion au sein des particules adsorbantes.

#### III.2.7.1. Equation de pseudo-premier ordre

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

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

Où :  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ .

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

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

Dans cette relation,  $Q_e$  est la masse adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>),  $Q_t$  est la masse adsorbée à un moment donné (mg g<sup>-1</sup>),  $K_1$  est la constante de vitesse (min<sup>-1</sup>) et  $t$  est le temps (min).

En supposant que la cinétique suive un modèle de pseudo-premier ordre, la représentation graphique de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps conduit à une droite, dont la pente est égale à

$-K_1/2,303$  et l'ordonnée à l'origine correspond à  $\log Q_e$ . Les paramètres issus de cette linéarisation sont présentés dans les tableaux III.3 et III.4.

**Tableau III.3.** Paramètres de l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		$Q_{e \text{ exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
H	25	60,90	64,21	0,037	0,991
HC6	25	70,58	65,61	0,044	0,989
HC6-d	25	80,40	61,57	0,032	0,976
	40	93,13	66,96	0,039	0,889
	55	115,20	122,52	0,066	0,912

**Tableau III.4.** Paramètres de l'adsorption de PCP par H et HC6-d selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		$Q_{e \text{ exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
H	25	53,05	31,15	0,037	0,927
HC6-d	25	111,32	11,72	0,067	0,699
	40	103,36	11,53	0,056	0,927
	55	105,58	84,82	0,046	0,997

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre présente, de manière générale, un écart notable entre les quantités adsorbées calculées théoriquement et celles mesurées expérimentalement pour les polluants 2,4-D et PCP, suggérant ainsi une inadéquation de ce

modèle pour décrire l'adsorption de ces composés (Tableaux III.3 et III.4). De plus, les faibles valeurs de  $R^2$  observés pour le 2,4-D à haute température ainsi que pour le PCP renforcent cette conclusion, en soulignant la faible capacité prédictive de ce modèle.

### III.2.7.2. Equation de pseudo-second ordre

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

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

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

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

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

La vitesse initiale d'adsorption, notée  $h$ , est définie, lorsque  $t$  tend vers 0, selon l'expression :

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

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

**Tableau III.5.** Paramètres de l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		$Q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_{e \text{ cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
H	25	60,90	73,53	2,229	0,00041	0,975
HC6	25	70,58	75,76	5,851	0,00102	0,997
HC6-d	25	80,40	84,03	8,117	0,00115	0,997
	40	93,13	97,09	11,669	0,00124	0,999
	55	115,20	121,95	11,211	0,00075	0,997

**Tableau III.6.** Paramètres de l'adsorption de PCP par H et HC6-d selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q <sub>e exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>e cal</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>
H	25	53,05	54,05	9,009	0,0031	0,999
HC6-d	25	111,32	111,11	243,904	0,0198	0,999
	40	103,36	104,17	43,860	0,0040	0,999
	55	105,58	111,11	12,195	0,0010	0,999

L'analyse des résultats montre que le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit de manière satisfaisante l'adsorption de 2,4-D et PCP. Les coefficients de détermination R<sup>2</sup> sont supérieurs ou égaux à 0,98, traduisant un bon ajustement des données expérimentales par celles théoriques. D'autre part, les quantités adsorbées à l'équilibre prévues par le modèle sont très proches de celles mesurées expérimentalement, avec un écart inférieur à 10 %. Ces observations indiquent que le mécanisme d'adsorption de ces deux composés est majoritairement contrôlé par des interactions spécifiques entre les molécules adsorbées et les sites actifs de l'adsorbant.

### III.2.7.3. Equation de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé pour comprendre et prédire la cinétique de l'adsorption dans des systèmes poreux, en particulier lorsque la diffusion à l'intérieur des particules joue un rôle essentiel. Il a été énoncé par Weber et Morris (1963) pour décrire comment l'adsorption est susceptible d'être gouvernée par la diffusion à l'intérieur des particules. Selon ce modèle, lorsque la diffusion intra-particulaire est le processus prédominant, la rétention d'un adsorbat (Q<sub>t</sub>) évolue de manière linéaire avec la racine carrée du temps (t<sup>1/2</sup>), comme illustré d'après l'équation suivante :

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

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

Les paramètres cinétiques correspondants au modèle de diffusion intra-particulaire sont résumés dans les tableaux III.7,8.

**Tableau III.7.** Paramètres relatifs à l'adsorption du 2,4-D par H, HC6 et HC6-d, selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Température (°C)	Equation de diffusion intra-particulaire			
		$Q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_{id}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$l$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
H	25	60,90	9,957	-14,87	0,994
HC6	25	70,58	11,094	-7,318	0,996
HC6-d	25	80,40	8,592	9,297	0,973
	40	93,13	9,111	22,398	0,920
	55	115,20	20,179	-14,271	0,959

**Tableau III.8.** Paramètres relatifs à l'adsorption du PCP par H et HC6-d, selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Température (°C)	Equation de diffusion intra-particulaire			
		$Q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_{id}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$l$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
H	25	53,05	2,945	26,945	0,947
HC6-d	25	111,32	0,355	108,28	0,806
	40	103,36	2,748	80,407	0,958
	55	105,58	11,25	16,875	0,943

Le modèle de diffusion intra-particulaire s'est avéré inapproprié pour décrire les cinétiques de 2,4-D et PCP. Cette inadéquation est particulièrement mise en évidence par les faibles coefficients de détermination ( $R^2$ ) obtenus, ainsi que par la présence de valeurs négatives associées à l'épaisseur de la couche limite, indiquant une incohérence physique dans les résultats du modèle. Le modèle de Weber et Morris n'est applicable qu'à la phase initiale du processus d'adsorption en discontinu, en supposant l'absence de résistance au transport de masse externe et une concentration constante dans la phase aqueuse (Schwaab et al., 2017). Ces hypothèses limitent considérablement son domaine de validité.

#### III.2.7.4. Equation d'Elovich

Le modèle d'Elovich a été formulé afin de décrire les cinétiques d'adsorption dans les cas où la surface de l'adsorbant présente une hétérogénéité significative. Il est particulièrement pertinent lorsque le processus d'adsorption est favorisé par une augmentation de la température. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

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

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

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

Dans cette équation,  $Q_t$  est la masse adsorbée à  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\alpha$  est la vitesse initiale d'adsorption ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) et  $\beta$  est la constante de désorption ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

Les paramètres cinétiques correspondants sont présentés dans les tableaux III.9,10.

**Tableau III.9.** Paramètres relatifs à l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d, selon le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Température (°C)	Equation d'Elovich			
		$Q_{e \text{ exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
H	25	60,90	5,95	0,064	0,938
HC6	25	70,58	12,99	0,067	0,927
HC6-d	25	80,40	22,67	0,067	0,923
	40	93,13	33,35	0,059	0,923
	55	115,20	24,46	0,0416	0,900

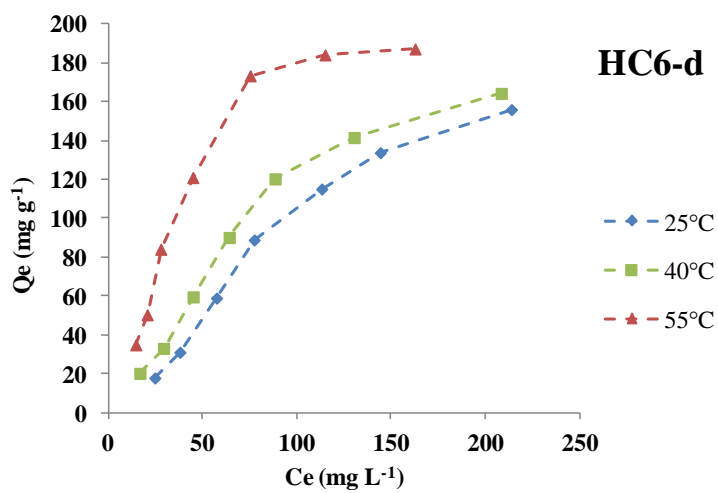
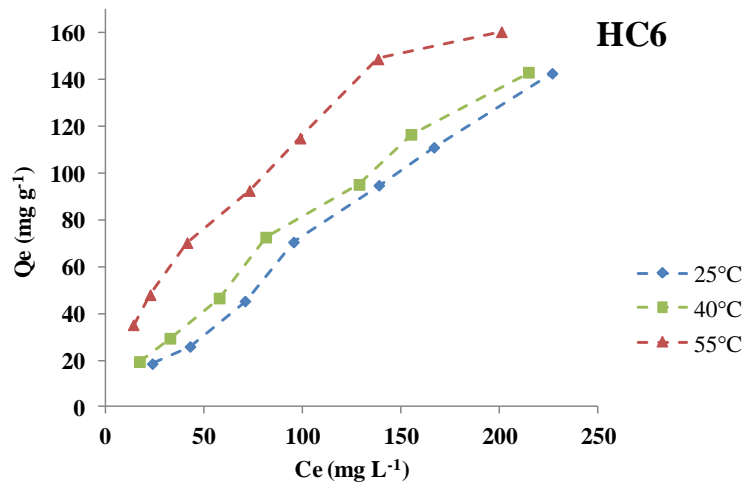
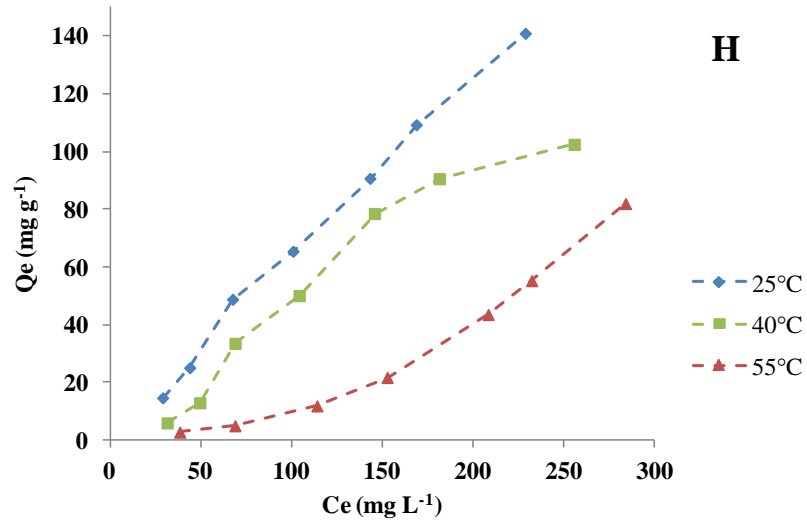
**Tableau III.10.** Paramètres relatifs à l'adsorption de PCP par H et HC6-d, selon le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Température (°C)	Equation d'Elovich			
		$Q_{e \text{ exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
H	25	53,05	34,72	0,118	0,908
HC6-d	25	111,32	72,50 10 <sup>6</sup>	0,187	0,620
	40	103,36	1433,65	0,092	0,788
	55	105,58	37,25	0,053	0,943

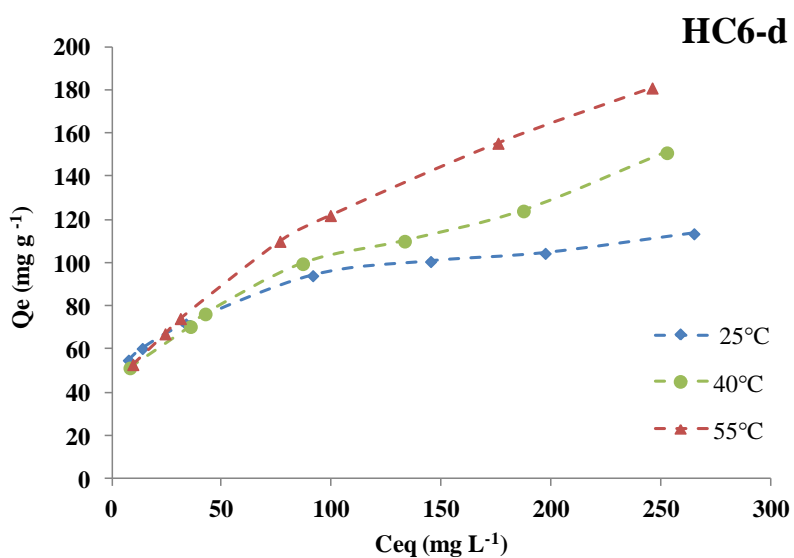
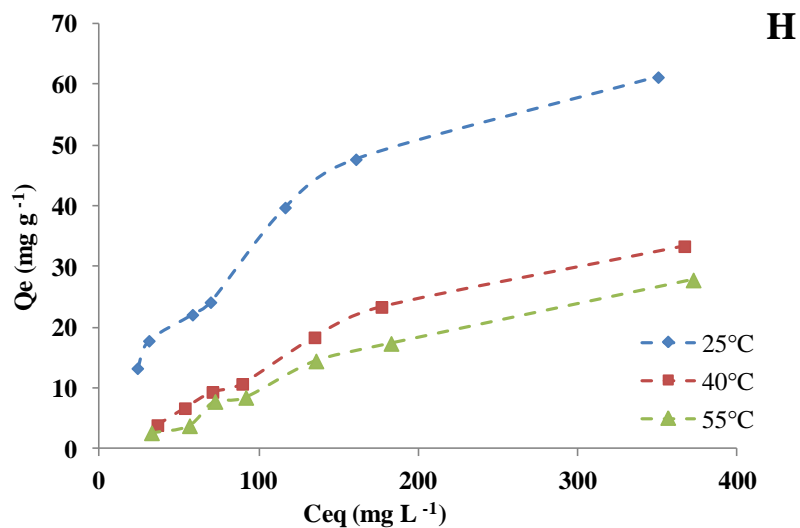
Le modèle d'Elovich ne décrit pas de manière satisfaisante nos données cinétiques. En effet, les valeurs de  $R^2$  obtenues sont insuffisantes pour valider ce modèle. Ces résultats indiquent que l'adsorption du 2,4-D et du PCP ne dépend pas de manière significative de l'énergie d'activation.

### III.2.8. Isothermes

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d et PCP par H et HC6-d sont présentées sur les figures III.11 et III.12. Les isothermes obtenues sont en forme de L, ce qui indique qu'il n'y a pas de compétition notable entre les molécules de 2,4-D, ou PCP, et l'eau pour l'occupation des sites d'adsorption. La quantité adsorbée augmente avec la température pour les matériaux intercalés. HC6-d a ainsi adsorbé 156,0 mg g<sup>-1</sup> et 187,2 mg g<sup>-1</sup> de 2,4-D, respectivement à 25 °C et 55 °C, et 113,5 mg g<sup>-1</sup> et 181,0 mg g<sup>-1</sup> de PCP, dans le même intervalle de températures. Ceci prouve que l'interaction entre 2,4-D ou PCP et l'halloysite intercalée serait un processus activé. En revanche, les matériaux non intercalés adsorbent davantage à basse température. Par exemple, le matériau H adsorbe des quantités de 2,4-D de 141,0 et 82,0 mg g<sup>-1</sup>, et de PCP de 61,2 et 27,8 mg g<sup>-1</sup>, respectivement à 25 °C et 55 °C. Ceci indique que l'interaction entre le 2,4-D, ou le PCP, et l'halloysite brute est un processus non activé.



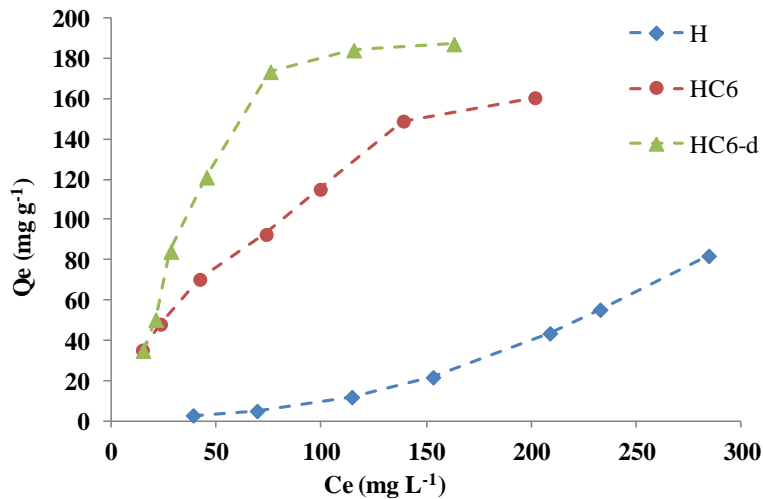
**Figure III.11.** Isothermes d'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d.



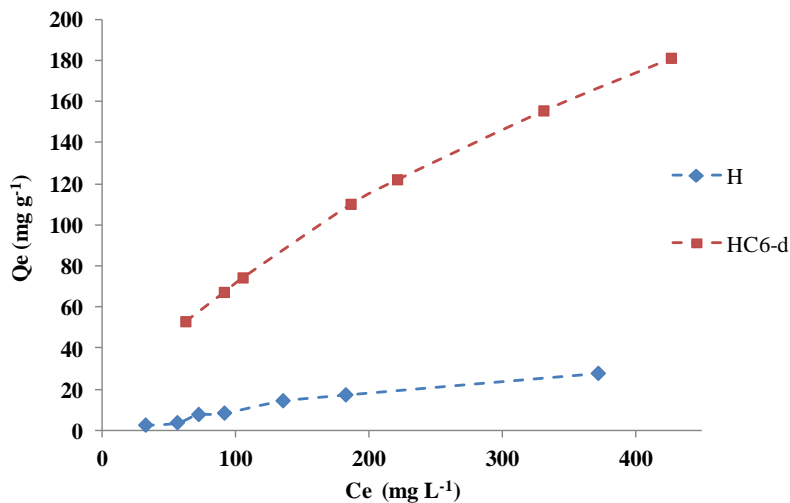
**Figure III.12.** Isothermes d'adsorption de PCP par H et HC6-d.

### III.2.9. Affinité

Les affinités à 55 °C de H, HC6 et HC6-d, pour 2,4-D, et H et HC6-d, pour PCP, sont représentées sur les figures III.13 et III.14.



**Figure III.13.** Affinité d'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d, à 55 °C.



**Figure III.14.** Affinité d'adsorption de PCP par H et HC6-d, à 55 °C.

La séquence pour 2,4-D (Figure III.13) est la suivante : HC6-d > HC6 > H, ce qui correspond à la fraction de cetyltriméthylammonium intercalée dans l'halloysite. En effet, les capacités d'adsorption de 2,4-D à 55 °C sont respectivement de 187,3, 160,6 et 82,0 mg g<sup>-1</sup>. HC6-d a donc adsorbé 2,3 fois plus que l'halloysite, de sorte que le cetyltriméthylammonium intercalé interagit avec les molécules de 2,4-D. L'augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la fraction intercalée pourrait être attribuée à l'insertion du CTAB dans l'espace interfoliaire de l'halloysite, ce qui confère au matériau une plus grande hydrophobicité. Cette modification favorise des interactions hydrophobes entre la chaîne hydrocarbonée du CTAB et le noyau aromatique de l'herbicide 2,4-D. À 55 °C, la tendance

observée pour le PCP (Figure III.14) suit une évolution similaire à celle du 2,4-D : l'organohalloysite HC6-d présente une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle de l'halloysite non modifiée (H). Une analyse quantitative révèle que HC6-d affiche une capacité d'adsorption environ 6,5 fois plus élevée que celle de H.

### III.2.10. Modélisation des isothermes

#### III.2.10.1. Introduction

Un large éventail de modèles d'adsorption a été élaboré, parmi lesquels les isothermes de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson occupent une place centrale. Ces modèles ont été développés dans le but d'ajuster les isothermes expérimentales, permettant ainsi de mieux appréhender les interactions moléculaires et les mécanismes potentiels régissant le système adsorbat-adsorbant. Chacun de ces modèles offre des avantages spécifiques en fonction des conditions expérimentales et des caractéristiques des systèmes d'adsorption, contribuant ainsi à notre compréhension des processus d'adsorption et à l'amélioration de leur prédiction.

L'évaluation de la concordance entre un modèle théorique et les données expérimentales repose principalement sur deux indicateurs clés : le coefficient de détermination,  $R^2$ , et l'erreur relative moyenne,  $Erm$  (%). Cette dernière mesure la dispersion des erreurs relatives sur l'ensemble de la gamme des quantités adsorbées, en cherchant à la minimiser. Elle est définie par l'équation suivante :

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

Où :

$Erm$  (%) est l'erreur relative moyenne,  $n$  est le nombre d'expériences réalisées,  $Q_e$  est la masse expérimentale retenue à l'équilibre ( $mg\ g^{-1}$ ) et  $Q_{cal}$  est la masse théorique adsorbée à l'équilibre ( $mg\ g^{-1}$ ).

#### III.2.10.2. Equation de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur l'idée que des molécules d'adsorbat se fixent de manière uniforme sur la surface de l'adsorbant, formant ainsi une monocouche, sans que des

interactions entre ces molécules n'apparaissent. C'est un modèle théorique dont l'équation se présente comme suit (Langmuir, 1918) :

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

Où :  $Q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_m$  est la quantité maximale adsorbée ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  est la concentration restante en solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  est la constante d'adsorption à l'équilibre ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

L'équation ci-dessous représente le tracé linéarisé de l'équation de Langmuir :

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

Afin de vérifier la validité de cette équation, il convient d'obtenir une représentation linéaire de la relation  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$ . Dans ce cas, la pente de la droite correspond à  $1/Q_m$ , tandis que l'ordonnée à l'origine est donnée par  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les paramètres de linéarisation des données expérimentales pour le 2,4-D et le PCP sont présentés respectivement dans les tableaux III.11 et III.12.

**Tableau III.11.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au 2,4-D.

Echantillon	T (°C)	$Q_m(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	$R^2$	Erm(%)
H	25	-909,1	-0,0006	0,176	7,7
	40	-104,2	-0,0024	0,338	32,4
	55	-12,6	-0,0034	0,531	65,8
HC6	25	2500,0	0,0003	0,060	6,6
	40	400,0	0,0025	0,822	5,8
	55	238,1	0,0104	0,972	5,7
HC6-d	25	3333,3	0,0003	0,011	15,6
	40	454,5	0,0032	0,595	12,2
	55	322,6	0,0107	0,855	14,1

**Tableau III.12.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au PCP.

Echantillon	T (°C)	Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Erm(%)
H	25	87,0	0,0069	0,964	8,5
	40	1,1	-1,1700	0,407	88,7
	55	384,6	0,0002	0,021	14,8
HC6-d	25	116,3	0,0598	0,995	9,9
	40	163,9	0,0224	0,959	13,3
	55	208,3	0,0188	0,969	11,1

Pour l'adsorption du 2,4-D par l'ensemble des matériaux étudiés, le modèle de Langmuir présente des erreurs moyennes élevées, atteignant parfois 65,8 %. Ce résultat indique que le modèle ne décrit pas adéquatement les données expérimentales. L'une des hypothèses fondamentales du modèle de Langmuir est l'homogénéité des sites d'adsorption, supposés identiques et dotés d'une énergie uniforme. Toutefois, en raison des variations de paramètres tels que le pH et l'affinité d'adsorption, les résultats obtenus suggèrent l'existence d'au moins deux mécanismes d'interaction distincts, impliquant des sites d'adsorption de nature différente. Cette hétérogénéité des interactions pourrait expliquer l'inadéquation du modèle de Langmuir à décrire de manière satisfaisante le comportement du système d'adsorption du 2,4-D.

Le modèle de Langmuir s'applique globalement aux isothermes expérimentales d'adsorption du PCP par HC6-d, car les valeurs de R<sup>2</sup> et de Erm sont respectivement  $\geq 0,96$  et  $\leq 13$  % (Tableau III.12).

Le facteur de Langmuir, R<sub>L</sub>, qui est calculé par la relation ci-dessous, définit également les propriétés de l'équation de Langmuir :

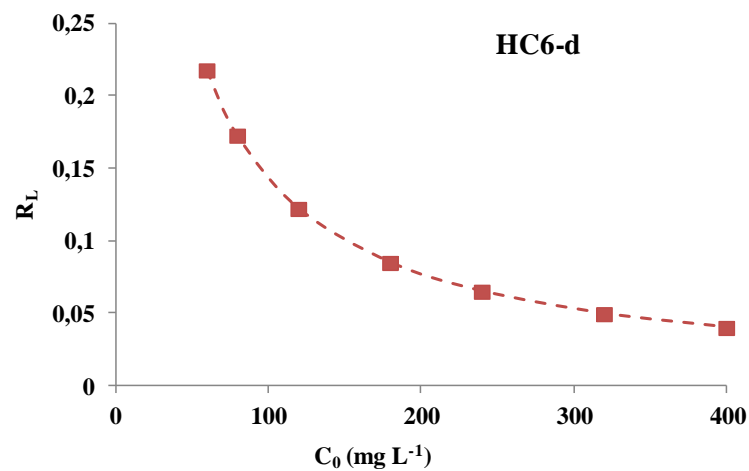
$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (III.13)$$

Avec  $C_0$  : Concentration du soluté initiale ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Les valeurs du facteur de séparation,  $R_L$ , constituent un indicateur essentiel permettant d'évaluer la nature du processus d'adsorption dans un système donné. L'interprétation de ces valeurs peut être effectuée comme suit :

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

La figure III.15 illustre l'évolution du facteur  $R_L$  en fonction de la concentration initiale en soluté. Dans le cas de l'adsorption du PCP par le matériau HC6-d, les valeurs de  $R_L$  demeurent systématiquement inférieures à 1, ce qui indique que le processus d'adsorption est thermodynamiquement favorable sur l'ensemble des concentrations étudiées.



**Figure III.15.** Evolution du facteur  $R_L$  en fonction de la concentration initiale de PCP.

### III.2.10.3. Equation de Freundlich

Freundlich postule qu'il existe une multitude de sites, de différentes énergies, qui sont distribués exponentiellement selon la chaleur dégagée. Ces sites hétérogènes se traduisent par différentes énergies d'interaction. L'isotherme de Freundlich ne possède pas une quantité maximale mesurable, ce qui limite son utilisation aux solutions diluées. Bien que de nature empirique, l'isotherme de Freundlich est couramment utilisée pour modéliser les systèmes

d'adsorption impliquant des polluants en solution. Cette relation est généralement exprimée sous la forme suivante (Freundlich, 1906) :

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

Où :  $Q_e$  est la masse d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  est la concentration restante en solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  est un paramètre prenant en considération la capacité de rétention ( $\text{L g}^{-1}$ ) et  $n$  est une constante en relation avec l'intensité d'adsorption.

Des valeurs du paramètre  $n$  supérieures à 1 traduisent un processus d'adsorption favorable, tandis que des valeurs inférieures à 1 sont généralement associées à une adsorption peu efficace. Lorsque le modèle de Freundlich est applicable, la représentation graphique de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  conduit à une droite dont la pente est égale à  $1/n$  et dont l'ordonnée à l'origine correspond à  $\ln K_F$ . Les paramètres de linéarisation associés sont présentés dans les tableaux III.13 et III.14.

**Tableau III.13.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au 2,4-D.

Echantillon	T (°C)	$K_F$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	n	$R^2$	Erm (%)
H	25	0,410	0,917	0,987	6,3
	40	0,060	0,709	0,941	21,5
	55	0,001	0,531	0,891	38,0
HC6	25	0,780	1,035	0,988	6,7
	40	1,710	1,206	0,994	4,9
	55	7,360	1,681	0,993	3,7
HC6-d	25	0,740	0,958	0,951	14,5
	40	1,830	1,124	0,952	14,3
	55	6,400	1,401	0,902	18,1

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

Echantillon	T (°C)	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>	Erm(%)
H	25	2,23	1,719	0,970	8,7
	40	0,16	1,063	0,967	10,7
	55	0,08	0,982	0,955	14,9
HC6-d	25	35,27	4,780	0,994	1,8
	40	24,89	3,23	0,975	4,5
	55	20,22	2,55	0,991	3,4

Pour l'adsorption du 2,4-D, le modèle de Freundlich s'adapte bien au matériau HC6, avec un coefficient de détermination R<sup>2</sup> supérieur ou égal à 0,99 et des erreurs relatives moyennes inférieures à 7.0 %, ce qui indique un bon ajustement aux données expérimentales. En revanche, ce modèle ne convient pas aux matériaux H et HC6-d, car les erreurs moyennes dépassent 10 % dans la plupart des cas. Une limite importante du modèle de Freundlich est son incapacité à prédire une capacité d'adsorption maximale, ce qui réduit sa pertinence pour des matériaux comme l'halloysite, dont la capacité est limitée. Les résultats relatifs à l'adsorption du PCP indiquent que le modèle de Freundlich décrit correctement le comportement du matériau HC6-d (Tableau III.14). Le coefficient de détermination est supérieur ou égal à 0,98 et l'erreur relative moyenne reste inférieure à 5,0 %, ce qui montre un bon ajustement aux données expérimentales. Ce modèle a également été utilisé avec succès dans d'autres systèmes adsorbat/adsorbant, comme le pentachlorophéno/Al-MCM-41 (Marouf-Khelifa et al., 2004) et le bleu de méthylène/hydrogel de chitosane (Parlayıcı et Pehlivan, 2024).

#### III.2.10.4. Equations de Langmuir–Freundlich et Redlich–Peterson

Les modèles de Langmuir–Freundlich et de Redlich–Peterson sont fréquemment utilisés pour décrire les phénomènes d’adsorption. Ils reposent sur des méthodes de régression non linéaire pour ajuster les paramètres aux données expérimentales. Leur principal avantage réside dans leur polyvalence : ils peuvent modéliser à la fois des systèmes homogènes et hétérogènes, ce qui les rend adaptés à une large gamme de couples adsorbat–adsorbant. Les équations correspondantes sont présentées ci-dessous (Redlich et Peterson, 1959 ; Jaroniec et al., 1983).

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

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

Où :

$Q_e$  est la quantité adsorbée à l’équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  est la concentration restante en solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_{RP}$  et  $a_{RP}$  sont les facteurs de l’isotherme de Redlich–Peterson,  $K_{LF}$  et  $a_{LF}$  sont les facteurs de l’isotherme de Langmuir–Freundlich et  $\beta$  un paramètre en relation avec l’hétérogénéité de la surface de l’adsorbant, laquelle est fonction de ses propriétés.

Les valeurs des paramètres  $K_{LF}$ ,  $\beta_{LF}$  et  $a_{LF}$  et  $K_{RP}$ ,  $\beta_{RP}$  et  $a_{RP}$ , ajustés par régression non linéaire sont rapportées dans les tableaux III.15 et III.16.

Comme le montre le tableau III.15, le modèle de Langmuir-Freundlich ajuste convenablement les données expérimentales d’adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d. Les valeurs du coefficient de détermination et de l’erreur moyenne sont généralement  $\geq 0,99$  et  $< 10,0$  %. Ce modèle a également démontré sa pertinence pour divers systèmes contaminant/adsorbant, tels que 2,4-D/composites (Ederder et al., 2024), et chloramphénicol/halloysite lessivée à l’acide (Khelifa et al., 2023).

**Tableau III.15.** Paramètres de Langmuir-Freundlich relatifs au 2,4-D.

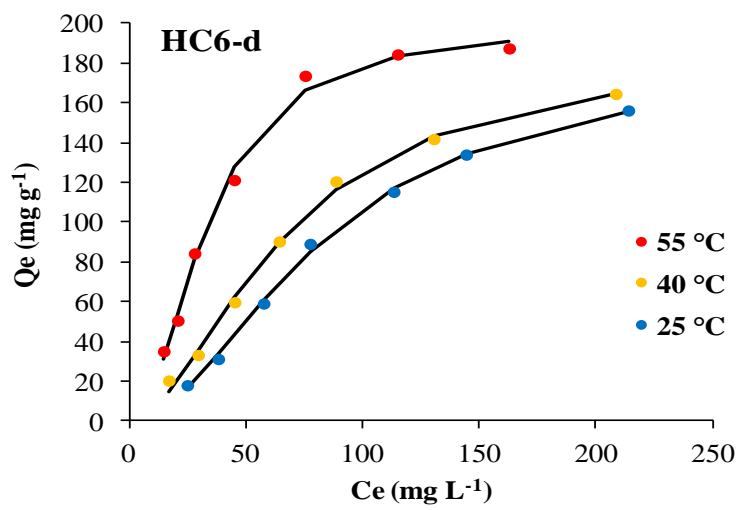
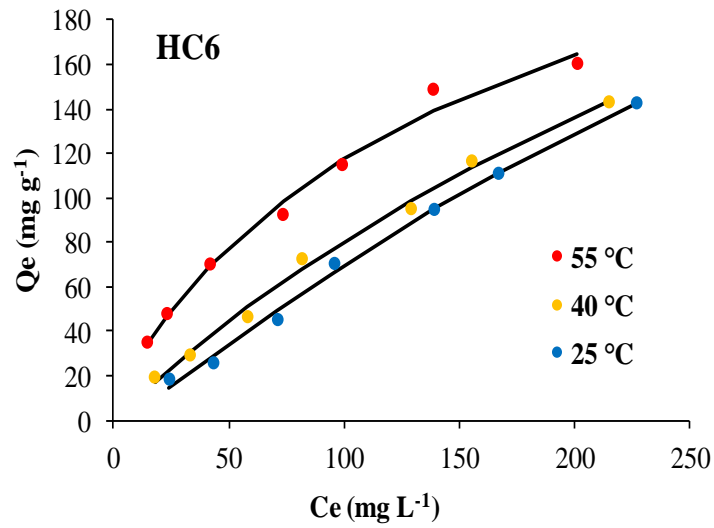
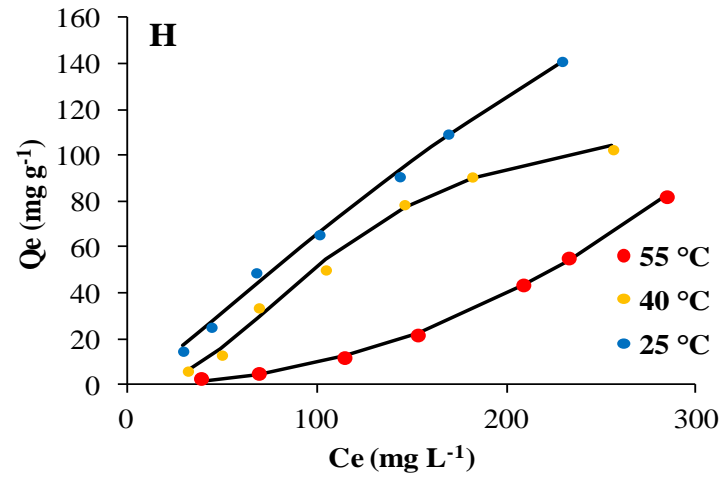
Echantillon	T (°C)	$K_{LF}$ (L g <sup>-1</sup> )	$\beta_{LF}$	$a_{LF}$ (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-<math>\beta</math></sup>	R <sup>2</sup>	Erm (%)
H	25	0,29198	1,2118	0,000696	0,996	5,6
	40	0,00183	2,3478	0,000015	0,994	6,6
	55	0,00058	2,1015	10 <sup>-7</sup>	0,999	11,0
HC6	25	0,31770	1,2137	0,000844	0,996	6,5
	40	1,03061	0,9863	0,002160	0,995	5,5
	55	4,38857	0,7995	0,012238	0,988	3,4
HC6-d	25	0,03358	1,9484	0,000188	0,998	3,7
	40	0,09626	1,8041	0,000520	0,997	6,1
	55	0,14929	2,0418	0,000752	0,994	4,8

**Tableau III.16.** Paramètres de Redlich–Peterson relatifs au PCP.

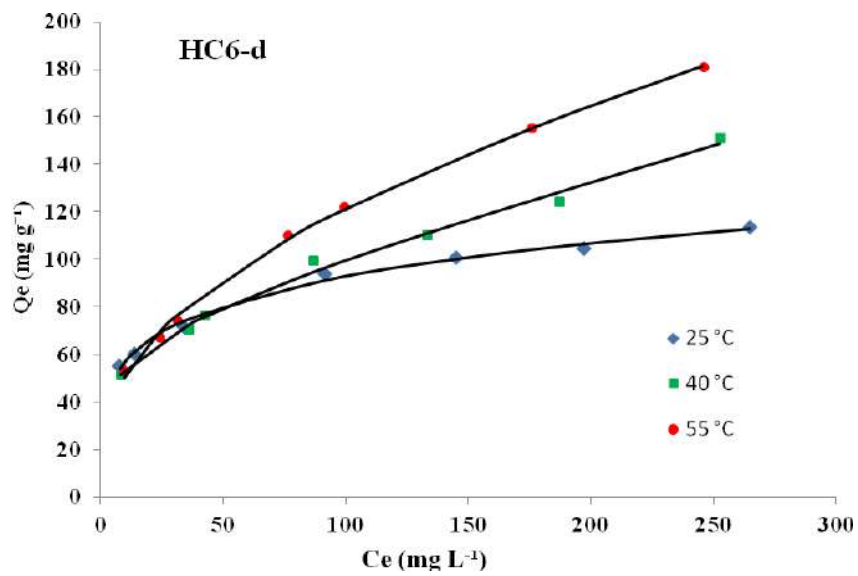
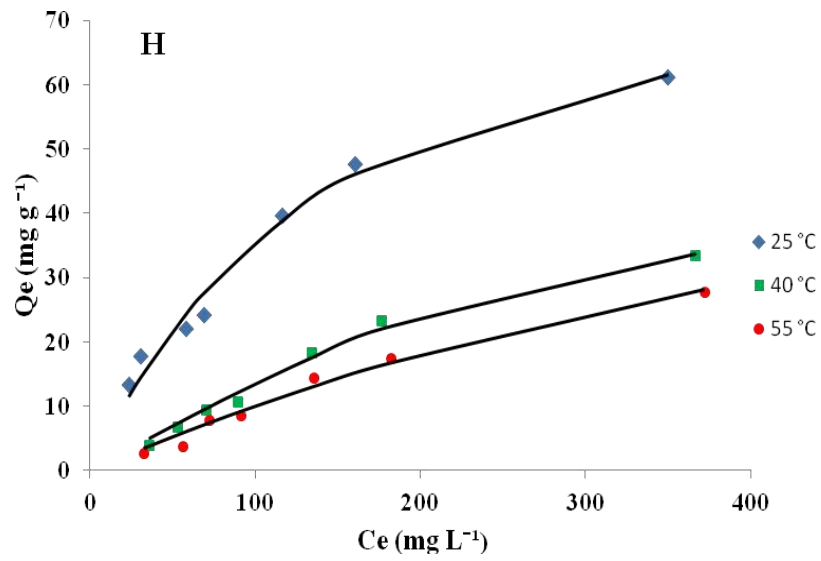
Echantillon	T (°C)	$K_{RP}$ (L g <sup>-1</sup> )	$\beta_{RP}$	$a_{RP}$ (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-<math>\beta</math></sup>	R <sup>2</sup>	Erm (%)
H	25	0,5336	1,1051	0,00316	0,999	9,0
	40	0,1393	2,0517	0,00028	0,987	9,5
	55	0,1088	1,2065	0,00034	0,993	16,4
HC6-d	25	7,0967	1,1080	0,03636	0,998	10,0
	40	4,6347	0,9000	0,04017	0,997	8,9
	55	4,6369	0,8998	0,04023	0,997	8,9

Le tableau III.16 révèle que l'équation de Redlich–Peterson présente un bon ajustement des données expérimentales des isothermes d'adsorption de PCP par les matériaux H et HC6-d. Le coefficient de détermination et les valeurs d'erreur sont généralement, respectivement,  $\geq 0,99$  et  $\leq 10,0$  %. Les valeurs de  $K_{RP}$  augmentent avec le matériau intercalé, en accord avec la capacité d'adsorption. L'isotherme de Redlich–Peterson a fourni un accord étroit avec les isothermes expérimentales pour de nombreux systèmes contaminant/matériau, tels que l'halloysite intercalée par l'acide phénylphosphonique /ciprofloxacine (Amar et al., 2024) et l'halloysite traitée thermiquement et lessivée à l'acide/violet cristal (Belkassa et al., 2021).

Les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide des équations de Langmuir–Freundlich et de Redlich–Peterson, en ajustant les paramètres spécifiques à chaque modèle, respectivement  $K_{LF}$ ,  $\beta_{LF}$  et  $a_{LF}$  et  $K_{RP}$ ,  $\beta_{RP}$  et  $a_{RP}$ . Ces ajustements, réalisés par régression non linéaire, ont permis de générer des isothermes théoriques qui ont ensuite été comparées aux données expérimentales. Les résultats montrent une bonne correspondance entre les courbes expérimentales et celles obtenues par les deux modèles. En particulier, l'ajustement des paramètres du modèle de Langmuir–Freundlich a permis d'obtenir des isothermes proches des résultats mesurés (Figure III.16). De même, les isothermes calculées avec le modèle de Redlich–Peterson ont montré une forte corrélation avec les données expérimentales (Figure III.17), ce qui confirme la pertinence de ces deux modèles pour décrire le processus d'adsorption étudié.



**Figure III.16.** Isothermes d'adsorption de 2,4-D d'après l'expérience (...) et selon l'équation de Langmuir-Freundlich (—) pour H, HC6 et HC6-d.



**Figure III.17.** Isothermes d'adsorption de PCP d'après l'expérience (....) et selon l'équation de Redlich–Peterson (—) pour H et HC6-d.

### III.2.11. Paramètres thermodynamiques

L'analyse thermodynamique a pour objectif de mieux comprendre la nature du processus d'adsorption ainsi que les mécanismes impliqués dans l'interaction entre les produits pesticides et les matériaux adsorbants. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés à partir des équations suivantes :

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

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

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

Où :  $\Delta G^\circ$  est l'énergie de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H^\circ$  est l'enthalpie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta S^\circ$  est l'entropie ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) et  $K_d$  est le coefficient de distribution.

Les courbes sont générées en traçant  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température. Les graphiques illustrant la relation entre  $\ln K_d$  et  $1/T$ , concernant l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d et PCP par H et HC6-d, sont présentés respectivement sur les figures III.18 et III.19, tandis que les paramètres thermodynamiques figurent dans les tableaux III.17 et III.18.

#### - 2,4-D

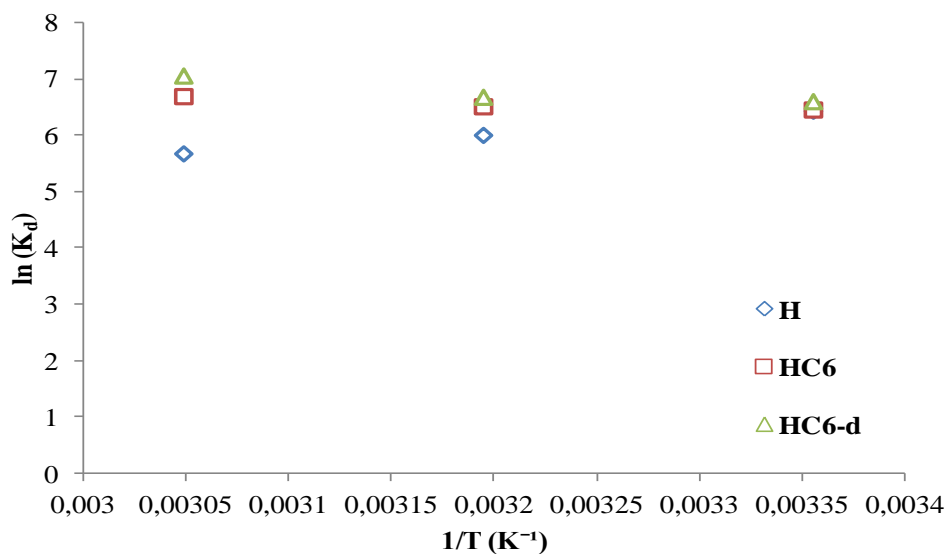


Figure III.18. Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption de 2,4-D.

**Tableau III.17.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de 2,4-D par H, HC6 et HC6-d.

Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	-20,56	-0,016	-15,89	-15,65	-15,42
HC6	6,37	0,075	-15,91	-17,03	-18,16
HC6-d	12,19	0,095	-16,21	-17,63	-19,06

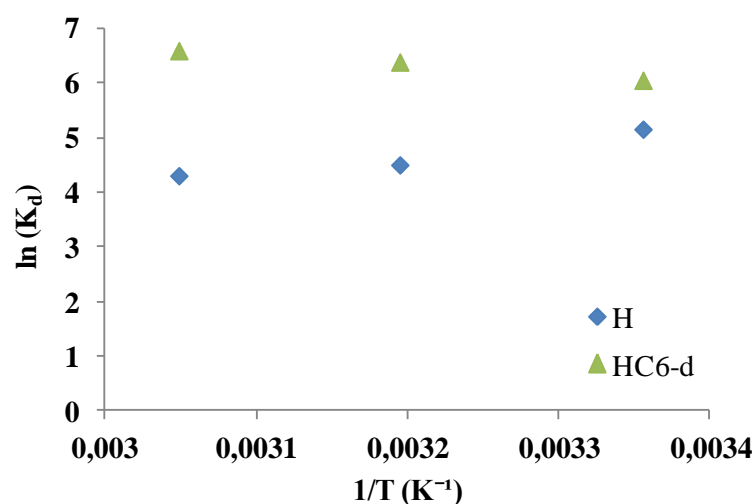
Le tableau III.17 présente un résumé des paramètres thermodynamiques. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  montrent que l'adsorption du 2,4-D est un processus spontané. L'ordre de spontanéité est le suivant : HC6-d > HC6 > H, ce qui reflète une capacité d'adsorption croissante selon la fraction intercalée. Pour HC6 et HC6-d, l'augmentation de la température entraîne une diminution plus marquée de  $\Delta G^\circ$ , ce qui suggère que l'adsorption est favorisée par l'énergie thermique. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  inférieures à -20 kJ mol<sup>-1</sup> indiquent que le mécanisme est principalement de nature physique (Jaycock et Parfitt, 1981).

Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  pour HC6 et HC6-d indiquent que l'adsorption du 2,4-D est un processus endothermique. Toutefois, comme ces valeurs restent inférieures à 84 kJ mol<sup>-1</sup>, elles sont compatibles avec un mécanisme de physisorption (Mahmoodian et al., 2015), ce qui suggère que le processus est potentiellement réversible et que l'organoargile peut être régénérée après l'adsorption de 2,4-D. L'ampleur des valeurs de  $\Delta H^\circ$  peut refléter les types de forces impliquées dans l'adsorption physique. Par exemple, les liaisons hydrogène, dont l'énergie varie entre 4 et 17 kJ mol<sup>-1</sup> (Xu et al., 2021), sont aujourd'hui considérées comme des interactions électrostatiques (Israelachvili, 2011). Les interactions hydrophobes, généralement  $\leq 4$  kJ mol<sup>-1</sup> (Keiluweit et Kleber, 2009), se produisent entre espèces non polaires et correspondent à la composante de dispersion des forces de van der Waals, souvent désignées sous le terme de liaisons hydrophobes. En tenant compte des variations de paramètres tels que le pH, l'affinité d'adsorption et les valeurs de  $\Delta H^\circ$ , il apparaît que des

interactions hydrophobes et électrostatiques participent à l'adsorption du 2,4-D par l'organohalloysite.

Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  s'expliquent par la libération de molécules d'eau initialement organisées autour du soluté et à la surface de l'organohalloysite, lors du transfert du 2,4-D de la solution vers les matériaux HC6 et HC6-d (Leone et al., 2018). Cette désorganisation du solvant entraîne une augmentation de l'entropie du système ( $\Delta S^\circ > 0$ ), suffisamment importante pour rendre le processus d'adsorption spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ).

### - PCP



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

**Tableau III.18.** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de PCP par H et HC6-d.

Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	-23,22	-0,036	-12,63	-12,10	-11,57
HC6-d	14,71	0,100	-15,05	-16,56	-18,05

L'adsorption de PCP par le matériau HC6-d est un processus endothermique, comme l'indique la valeur positive de  $\Delta H^\circ$ , ce qui signifie qu'un apport d'énergie est nécessaire pour favoriser l'adsorption. Toutefois, les valeurs de  $\Delta H^\circ$  inférieures à 84 kJ mol<sup>-1</sup> confirment qu'il s'agit d'une physisorption (Mahmoodian et al., 2015). Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  montrent

que l'adsorption est spontanée, quel que soit le niveau de température. Plus  $\Delta G^\circ$  est négatif, plus l'adsorption est favorable. De plus, cette valeur diminue avec l'augmentation de la température, indiquant que la chaleur améliore le processus. L'augmentation de  $\Delta S^\circ$  reflète une plus grande désorganisation du système adsorbat-adsorbant, due à la libération de molécules d'eau entourant le PCP et celles fixées sur la surface de HC6-d lors du transfert du soluté vers le solide.

### III.3. ETUDE COMPARATIVE AVEC DIFFERENTS MATÉRIAUX

La quantité de 2,4-D et PCP adsorbée par HC6-d a été comparée à celle de nombreux matériaux (Tableau III.19).

**Tableau III.19.** Comparaison des capacités d'adsorption du 2,4-D et du PCP par HC6-d avec celles obtenues d'autres adsorbants.

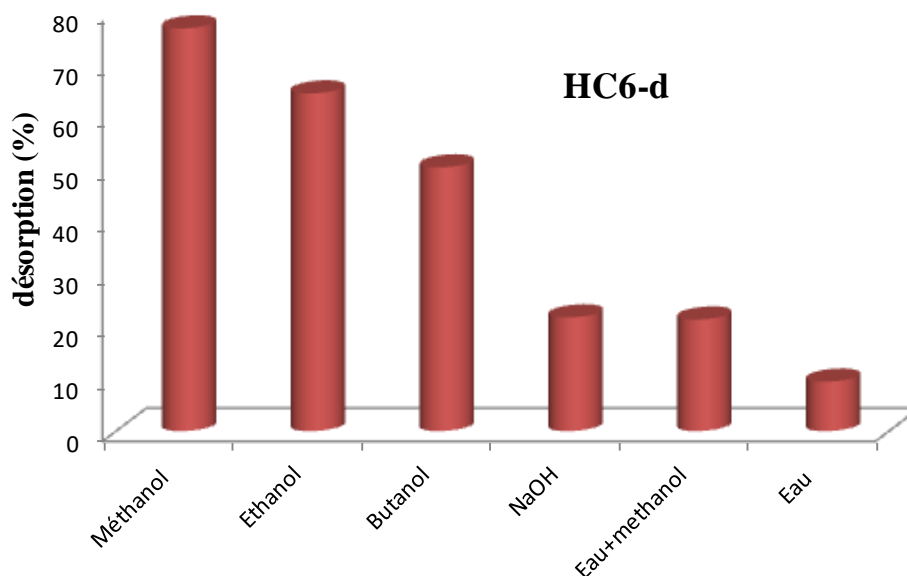
2,4-D			PCP		
Matériaux	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Réf.	Matériaux	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Réf.
Nanotubes d'halloysite magnétiques non imprimés polymère	10,3	(Zhong et al., 2014)	Carbone de moelle de coco	3,7	(Namasivayam et Kavitha, 2004)
Palygorskite modifiée par ODTMA	42,0	(Xi et al., 2010)	Montmorillonite-Fe-CTAB	38,0	(El Mahmoudi et al., 2022)
Organo-bentonite modifiée	50,4	(de Souza et al., 2019)	Charbon magnétique récupérable	55,0	(Qiu et al., 2017)
Nanofibres de sépiolite modifiées par N-CPC	53,0	(Bakhtiary et al., 2013)	Charbon actif en coquille de noix de coco	72,8	(Radhika et Palanivelu, 2006)
Zéolite HY modifiée avec CTAB	82,6	(Pukcothanung et al., 2018)	Coquille de SiO <sub>2</sub> enrobée de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> fonctionnalisée (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -MWCNTs)	127,4	(Zhou et al., 2014)
<b>HC6-d</b>	<b>187,3</b>	Cette étude	<b>HC6-d</b>	<b>181,0</b>	Cette étude

Comme l'indique le tableau III.19, le matériau HC6-d présente une capacité d'adsorption plus élevée pour le 2,4-D et le PCP que plusieurs autres adsorbants, tels que la palygorskite modifiée, la montmorillonite, la bentonite organo-modifiée, la zéolite modifiée au CTAB et le charbon magnétique. L'organohalloysite modifiée par le cetyltriméthylammonium apparaît ainsi comme un adsorbant particulièrement prometteur pour l'élimination des pesticides.

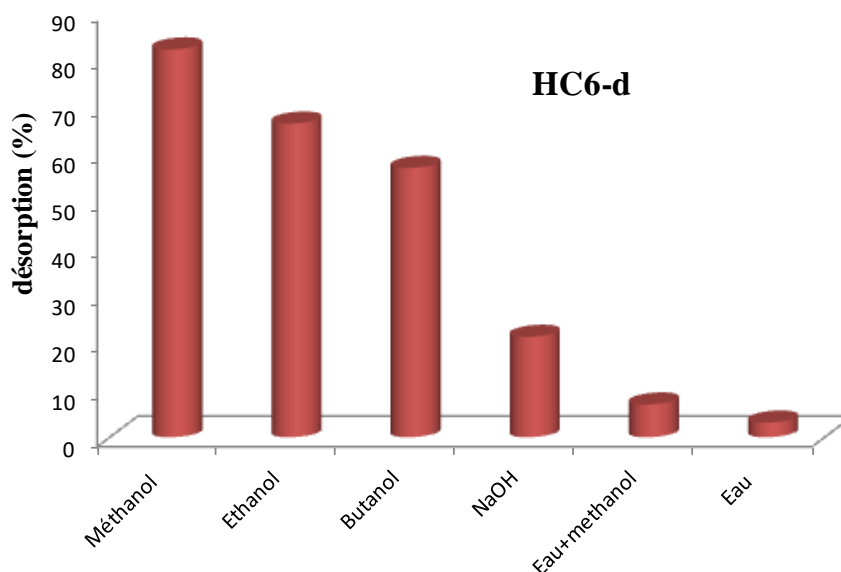
### III.4. DESORPTION ET REGENERATION

#### III.4.1. Désorption de 2,4-D et PCP par divers solvants

Le 2,4-D et PCP ont été désorbés de HC6-d en utilisant six solvants : méthanol, éthanol, butanol, méthanol-eau, NaOH et eau (Figures III.20 et III.21).



**Figure III.20.** Pourcentage de désorption de 2,4-D à partir du matériau HC6-d par différents solvants, à 55°C.



**Figure III.21.** Pourcentage de désorption de PCP à partir du matériau HC6-d par différents solvants, à 55°C.

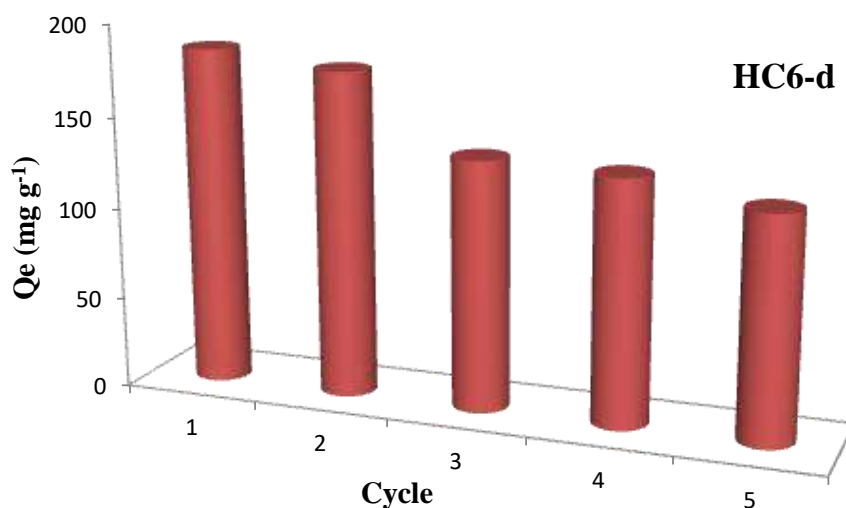
L'eau s'est révélée inefficace comme éluant, avec des taux de désorption faibles : 9,4 % pour le 2,4-D et 3,1 % pour le PCP. Cette faible efficacité peut s'expliquer par de fortes interactions entre les pesticides et le matériau HC6-d. Le méthanol a montré, par contre, la meilleure capacité de désorption, atteignant 76,8 % pour le 2,4-D et 82,2 % pour le PCP, ce qui suggère que l'adsorption repose principalement sur des interactions physiques. L'efficacité des alcools suit l'ordre décroissant : méthanol > éthanol > butanol. Cette tendance s'explique par l'augmentation de la masse molaire et de l'encombrement stérique, qui limite la diffusion des molécules plus volumineuses dans la structure poreuse de l'organohalloysite, réduisant ainsi leur capacité à désorber les pesticides adsorbés (Fard et Barkdoll, 2018).

#### III.4.2. Régénération de HC6-d par le méthanol

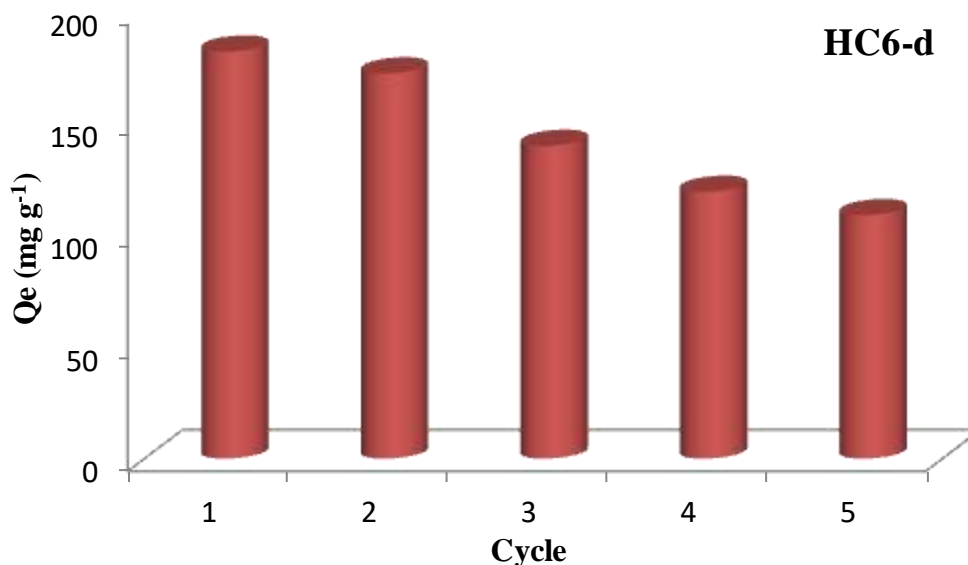
Le potentiel de réutilisation de HC6-d a été estimé en tenant compte de cinq cycles d'adsorption–désorption, avec le méthanol comme désorbant de 2,4-D et PCP (Figures III.22 et III.23).

Le matériau HC6-d conserve une bonne capacité d'adsorption du 2,4-D pendant les quatre premiers cycles (Figure III.22), mais celle-ci diminue au cinquième cycle, atteignant 65,9 % de la valeur initiale. Un comportement similaire est observé pour le PCP : l'efficacité est

maintenue jusqu'au quatrième cycle (Figure III.23), puis chute à 59 % au cinquième cycle. Une difficulté rencontrée concernait la perte progressive de matériau HC6-d à chaque cycle d'adsorption-désorption, car la récupération complète du matériau après la désorption n'était pas possible en raison de limitations techniques, ce qui a empêché la réalisation d'un sixième cycle. De plus, le méthanol restait fixé de manière permanente sur les sites d'adsorption, lors de chaque étape de désorption (Chern et Wu, 2001).



**Figure III.22.** Régénération de HC6-d vis-à-vis du 2,4-D par le méthanol, à 55 °C.



**Figure III.23.** Régénération de HC6-d vis-à-vis du PCP par le méthanol, à 55 °C.

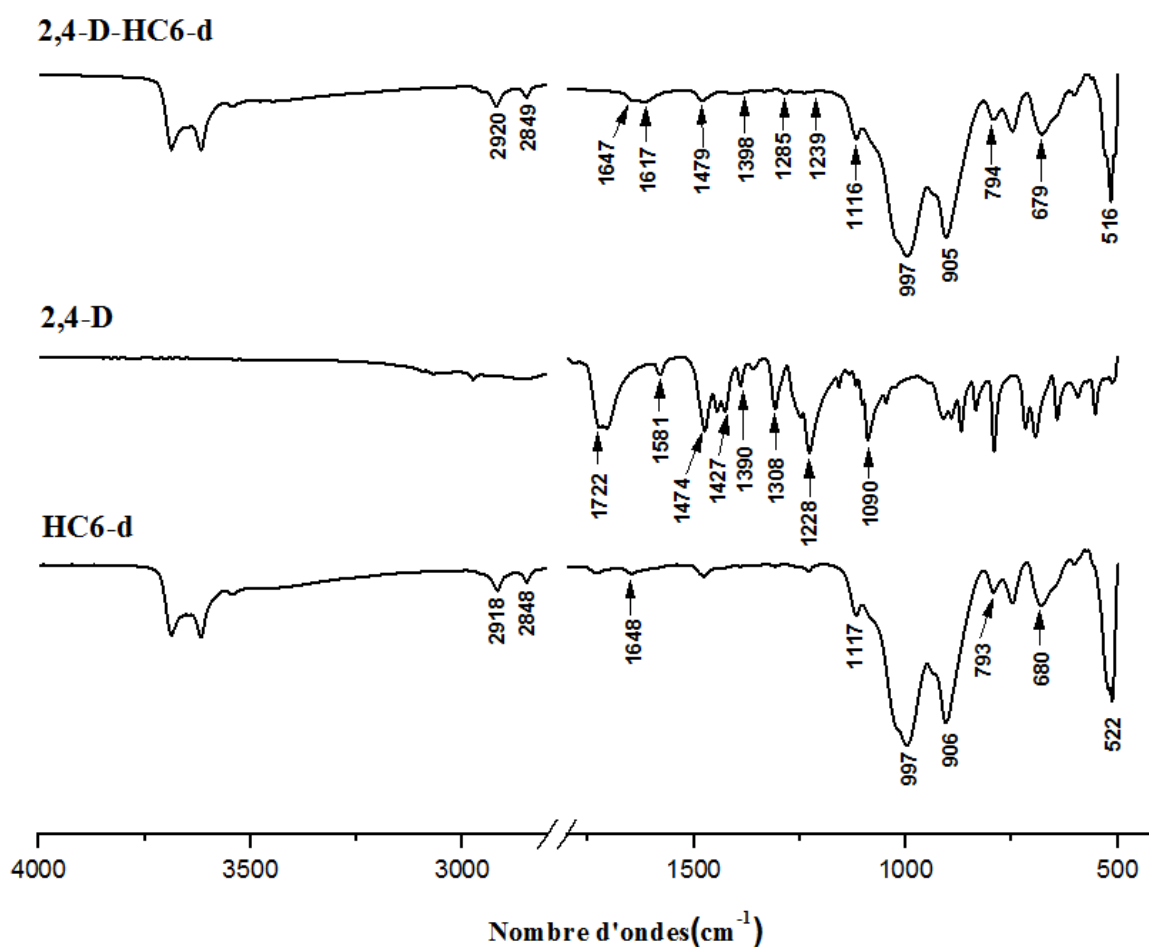
### III.5. ANALYSE FTIR DE L'INTERACTION

Les spectres infrarouges de HC6-d, de 2,4-D et de HC6-d après adsorption de 2,4-D (2,4-D–HC6-d) sont présentés sur la figure III.24. Pour HC6-d, les bandes situées à 2848  $\text{cm}^{-1}$  et 2918  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupes  $\text{CH}_2$  de CTAB, indiquant l'interaction du tensioactif avec l'halloysite. La vibration de déformation de l'eau est observée à 1648  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1117  $\text{cm}^{-1}$  est associée à la vibration de la chaîne C–C (Sadler Spectral Handbooks, 2005). Le pic à 997  $\text{cm}^{-1}$  provient du mode d'élongation des liaisons Si–O–Si. Les bandes situées à 906  $\text{cm}^{-1}$ , 793  $\text{cm}^{-1}$ , 680  $\text{cm}^{-1}$  et 522  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations de déformation Al–O–H, d'élongation symétrique de Si–O, ainsi que de déformation Al–O–H et Al–O (Abou-El-Sherbini et al., 2017).

L'indexation des bandes caractéristiques de 2,4-D est la suivante (Figure III.24, 2,4-D) : 1722  $\text{cm}^{-1}$  (groupe  $\text{C}=\text{O}$  de la fonction carboxylique), 1581  $\text{cm}^{-1}$  (élongation asymétrique du groupe  $\text{COO}^-$ ), 1474  $\text{cm}^{-1}$  et 1427  $\text{cm}^{-1}$  (élongation des doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$ ), 1390  $\text{cm}^{-1}$  (élongation asymétrique du groupe  $\text{COO}^-$ ), 1308  $\text{cm}^{-1}$  (élongation asymétrique de la liaison C–O–C), 1228  $\text{cm}^{-1}$  (élongation de la liaison C–O du groupement hydroxyle phénolique), et 1090  $\text{cm}^{-1}$  (élongation symétrique de la liaison C–O–C). L'identification des bandes caractéristiques de 2,4-D a été établie à partir de différentes sources bibliographiques (Ahmed Adama et Sarhan Al-Shammari, 2023; Pavlovic et al., 2005).

Après adsorption de 2,4-D, des modifications spectrales significatives sont observées (Figure III.24, 2,4-D–HC6-d). Certaines bandes subissent un déplacement, tandis que d'autres disparaissent. La chaîne hydrocarbonée à 16 atomes de carbone de CTAB, incluant les groupes  $\text{CH}_2$  et la structure C–C, présente des changements dans les fréquences de vibration : les bandes initialement situées à 2918  $\text{cm}^{-1}$ , 2848  $\text{cm}^{-1}$  et 1117  $\text{cm}^{-1}$ , avant adsorption, se déplacent respectivement vers 2920  $\text{cm}^{-1}$ , 2849  $\text{cm}^{-1}$  et 1116  $\text{cm}^{-1}$ , après adsorption. Ces déplacements suggèrent que la chaîne à 16 carbone de CTAB intervient dans le processus d'adsorption. Par ailleurs, les bandes  $\text{C}=\text{C}$  associées à la structure aromatique de 2,4-D, initialement à 1474  $\text{cm}^{-1}$  et 1427  $\text{cm}^{-1}$ , sont modifiées après adsorption : un déplacement vers 1479  $\text{cm}^{-1}$  est observé, tandis que la bande à 1427  $\text{cm}^{-1}$  disparaît (Figure III.24, 2,4-D–HC6-d). L'implication conjointe de la chaîne à 16 carbone de CTAB et de la structure aromatique de 2,4-D indique la formation probable d'interactions hydrophobes entre ces deux composés. Les bandes attribuées aux groupes carboxylate ( $\text{COO}^-$ ) de 2,4-D, initialement localisées à

1581  $\text{cm}^{-1}$  et 1390  $\text{cm}^{-1}$ , se déplacent respectivement vers 1617  $\text{cm}^{-1}$  et 1398  $\text{cm}^{-1}$ , après adsorption. De même, les bandes à 906  $\text{cm}^{-1}$ , 680  $\text{cm}^{-1}$  et 522  $\text{cm}^{-1}$  se décalent légèrement, respectivement vers 905  $\text{cm}^{-1}$ , 679  $\text{cm}^{-1}$  et 516  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent aux groupes aluminol porteurs de charges positives. Ces résultats suggèrent qu'une interaction électrostatique se forme entre les groupes  $\text{COO}^-$  de 2,4-D et les groupes aluminol de l'adsorbant après adsorption.



**Figure III.24.** Spectres FTIR de HC6-d, 2,4-D et HC6-d chargé en 2,4-D (2,4-D-HC6-d).

### III.6. MECANISME D'INTERACTION

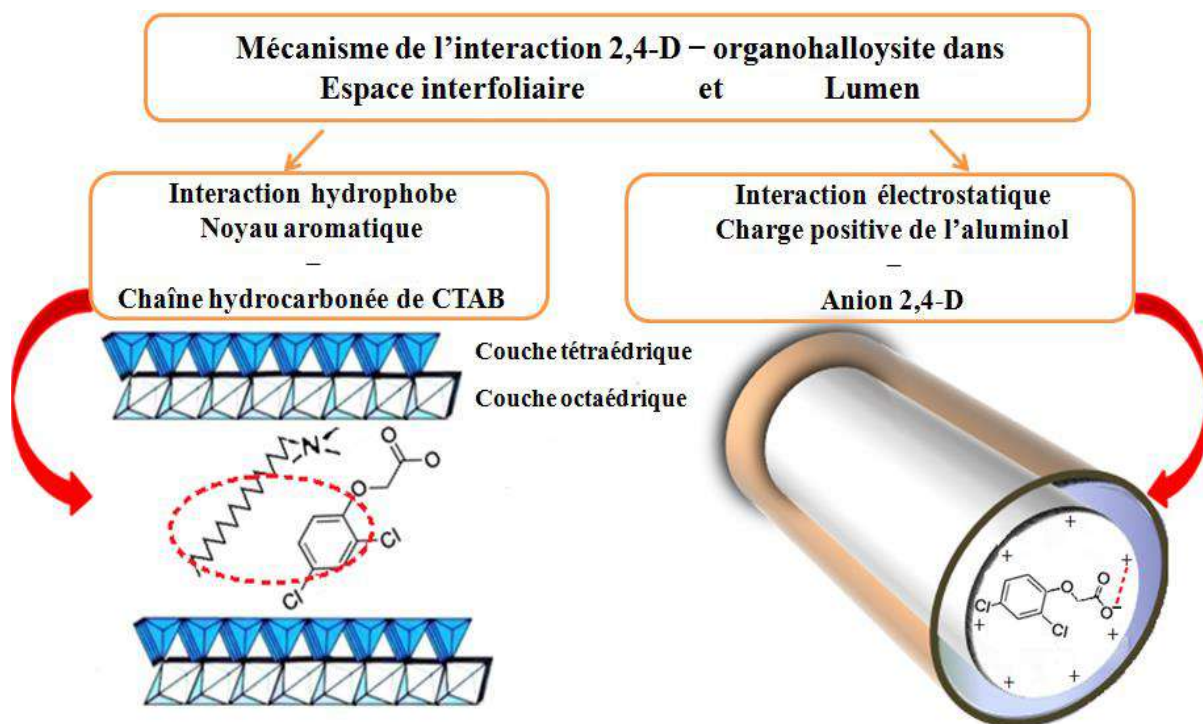
Les résultats des paramètres d'adsorption et de la spectroscopie infrarouge montrent que le mécanisme d'adsorption comprend deux types d'interactions : électrostatique et hydrophobe.

L'interaction électrostatique se fait entre les ions  $\text{COO}^-$  négatifs et les groupes aluminol

positifs présents à l'intérieur de la cavité nanotubulaire formée par l'enroulement des feuillets d'halloysite. Chen et al. (2015) ont montré que cette cavité, nommée lumen, est capable de piéger des substances anioniques, telles que le méthylorange, en raison des forces électrostatiques exercées entre sa charge positive, issue des groupes aluminol, et la charge négative du colorant. Tulp et al. (2009) ont montré qu'à pH 5,9, plus de 99,8 % du 2,4-D est sous forme déprotonée. En effet, au-dessus de pH 5,0, le groupe carboxylique (COOH) de l'herbicide perd un cation hydrogène, ce qui conduit à la formation du groupement  $\text{COO}^-$  et rend les molécules de 2,4-D négativement chargées (Orduz et al., 2021). Comme nos expériences ont été réalisées à pH 6,1, le 2,4-D en solution est principalement présent sous forme anionique ( $2,4\text{-D}^-$ ). Cette hypothèse est appuyée par les résultats de la spectroscopie FTIR, qui montrent un déplacement des bandes caractéristiques du  $\text{COO}^-$  après adsorption. Un déplacement similaire est observé pour les bandes associées aux groupes aluminol chargés positivement. De plus, Il a été démontré que des interactions électrostatiques et hydrophobes participent également à l'adsorption de 2,4-D sur une montmorillonite fonctionnalisée à l'octadécylamine (Paul et al., 2023).

L'étude spectroscopique suggère également l'existence d'une interaction hydrophobe entre la chaîne hydrocarbonée de CTAB et le noyau aromatique de  $2,4\text{-D}^-$ . Le déplacement des bandes associées à la chaîne hydrocarbonée et à l'anneau aromatique, après adsorption de  $2,4\text{-D}^-$ , justifie leur implication dans une interaction. L'interaction hydrophobe correspond à des interactions de faible énergie, principalement liées aux forces de dispersion de type Van der Waals (Keiluweit et Kleber, 2009). Ce type d'interaction est prédominant entre deux espèces non polaires. L'augmentation de la température favorise les interactions hydrophobes (Erbil, 2006), ce qui explique la hausse de la quantité de 2,4-D adsorbée par les matériaux HC6 et HC6-d avec la température. L'intercalation de CTAB dans l'espace interlamellaire augmente l'affinité pour le 2,4-D en rendant les argiles, initialement hydrophiles, plus hydrophobes (Butova et al., 2024). Ainsi, l'insertion de CTAB dans l'halloysite renforce le caractère hydrophobe du matériau, ce qui favorise une interaction hydrophobe entre la chaîne hydrocarbonée de CTAB et le noyau aromatique de 2,4-D. Ce type d'interaction dans l'espace interlamellaire permet aussi d'expliquer pourquoi le matériau HC6-d, obtenu par la nouvelle méthode de synthèse, adsorbe plus de 2,4-D que le matériau HC6, issu de la méthode conventionnelle. Les taux d'intercalation sont de 75 % pour HC6-d contre 42 % pour HC6. Mehdi et al. (2019) ont montré que les groupements CTAB dans l'espace interfoliaire adoptaient une structure en monocouche de type paraffine, en configuration trans, avec un angle d'inclinaison de  $52,5^\circ$ . Sur la base de ces données, nous avons illustré l'interaction entre

le 2,4-D et HC6-d dans l'espace interfoliaire et à l'intérieur de la cavité nanotubulaire, nommée lumen (Figure III.25).



**Figure III.25.** Mécanisme de l'interaction entre l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et HC6-d.

### III.7. CONCLUSION

Dans cette section, nous avons étudié l'adsorption de 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et de pentachlorophénol (PCP), chacun pris séparément en solution, par des halloysites non modifiée (H) et modifiées par intercalation de cetyltriméthylammonium (HC6 et HC6-d). La quantification a été effectuée par spectrophotométrie UV, à 284 nm pour le 2,4-D et à 321 nm pour le PCP.

L'adsorption de 2,4-D et PCP est maximale respectivement à pH 6,1 et 8,1. Elle se produit rapidement durant les trente premières minutes, par la suite les courbes atteignent un palier à 60 min et 120 min respectivement pour 2,4-D et PCP. L'étude cinétique a consisté à examiner quatre modèles cinétiques, à savoir les équations de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich, le but étant de connaître la vitesse et le

mécanisme qui gouverne la cinétique d'adsorption. Cette dernière est parfaitement décrite par le modèle de pseudo-second ordre, c'est-à-dire que l'interaction adsorbat-adsorbant joue un rôle significatif.

Les isothermes présentent une classification de type L. L'affinité envers 2,4-D suit la séquence : HC6-d > HC6 > H, ce qui correspond à la fraction de cétytriméthylammonium intercalée dans l'halloysite, de sorte que cet agent intercalant interagit avec les molécules de 2,4-D. Les capacités d'adsorption de 2,4-D, à 55 °C, par HC6-d et H sont respectivement de 187,3 mg g<sup>-1</sup> et 82 mg g<sup>-1</sup>, soit 2,3 fois plus. Même chose pour le PCP où HC6-d adsorbe 6,5 fois plus que H avec une quantité de 181,0 mg g<sup>-1</sup>. Les équations de Langmuir–Freundlich et Redlich–Peterson représentent convenablement, respectivement les isothermes expérimentales de 2,4-D et PCP, avec des valeurs de R<sup>2</sup> supérieures ou égales à 0,98 et des erreurs relatives moyennes inférieures à 10,0 %. Les paramètres thermodynamiques indiquent une adsorption spontanée, endothermique, mais de nature physique, avec un système adsorbat-adsorbant à caractère désordonné. Ce désordre s'explique par une perte de molécules d'eau autour de 2,4-D (ou PCP), libération de celles disponibles sur la surface de HC6-d et transfert de 2,4-D (ou PCP) de la solution vers HC6-d. Le méthanol est l'éluant le plus efficace, pour désorber 2,4-D et PCP, avec des taux de 76,8% et 82,2%, et un maintien de la capacité d'adsorption de quatre cycles d'adsorption–désorption.

L'analyse FTIR suggère la formation d'interactions électrostatiques entre les groupes carboxylates (COO<sup>-</sup>) de 2,4-D et les groupes aluminol chargés positivement de l'adsorbant. Ces interactions se produisent notamment à l'intérieur du lumen, la cavité nanotubulaire résultant de l'enroulement des feuillets d'halloysite. L'étude spectroscopique a aussi révélé la présence d'interactions hydrophobes entre la chaîne hydrocarbonée de CTAB et le noyau aromatique de 2,4-D<sup>-</sup>. Elle a également permis d'expliquer pourquoi le matériau HC6-d, obtenu par la nouvelle méthode de synthèse, adsorbe nettement plus de 2,4-D que le matériau HC6, issu de la méthode conventionnelle.

# **CHAPITRE IV**

## **COADSORPTION DE L'ACIDE 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIQUE ET PENTACHLOROPHENOL**

### **IV.1. INTRODUCTION**

Pour évaluer le potentiel d'un adsorbant, il est essentiel de tester son efficacité dans des conditions proches de la réalité. En effet, les effluents réels contiennent généralement plusieurs contaminants à la fois, comme des pesticides et d'autres composés organiques. C'est pourquoi les études d'adsorption compétitive sont importantes : elles permettent de mieux comprendre comment un adsorbant interagit avec un polluant donné lorsqu'il est en présence d'autres substances concurrentes (Ighalo et al., 2020). Dans ce contexte, nous avons utilisé un mélange de deux polluants, le 2,4-D et le PCP, pour préparer une solution synthétique représentant un système plus complexe.

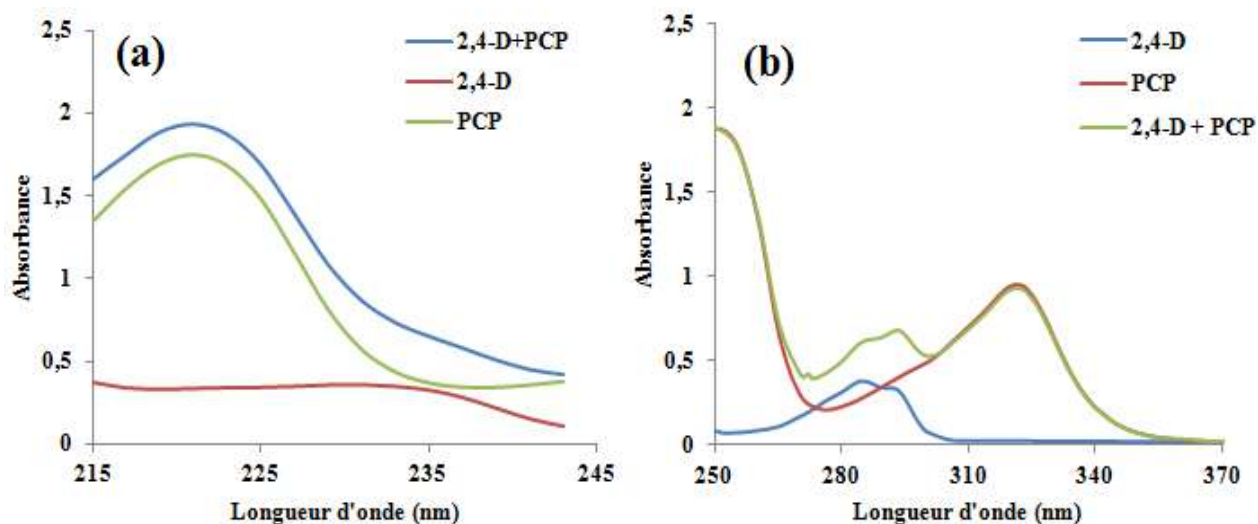
Cette section prolonge l'analyse précédente, qui portait sur les facteurs influençant l'adsorption individuelle de 2,4-D et de PCP. Dans ce cadre, nous avons étudié l'adsorption compétitive de ces deux polluants à l'aide d'organohalloysites modifiés par du cétyltriméthylammonium. Les effets de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, le pH, les concentrations initiales de 2,4-D et de PCP, ainsi que la température, ont été examinés. Une comparaison entre les systèmes contenant un seul soluté et ceux en contenant deux a été réalisée afin d'identifier les différences et similitudes. Les isothermes expérimentales obtenues en condition compétitive ont été ajustées à l'aide de modèles à plusieurs paramètres, tels que les modèles de Langmuir généralisé et de Sips, lesquels permettent une meilleure compréhension du comportement du système. Enfin, des surfaces en trois dimensions ont été générées avec Matlab pour faciliter l'interprétation visuelle des résultats.

### **IV.2. PARAMÈTRES OPÉRATOIRES CONSIDÉRÉS LORS DE LA COADSORPTION**

#### **IV.2.1. Détermination de longueur d'onde**

Nous avons étudié une solution issue du mélange binaire de 2,4-D et de PCP à l'aide de la spectrophotométrie UV, couvrant une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 400 nm.

L'objectif était de déterminer si le mélange avait, ou pas, un impact sur la longueur d'onde maximale d'absorption de chacun des constituants. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure IV.1.



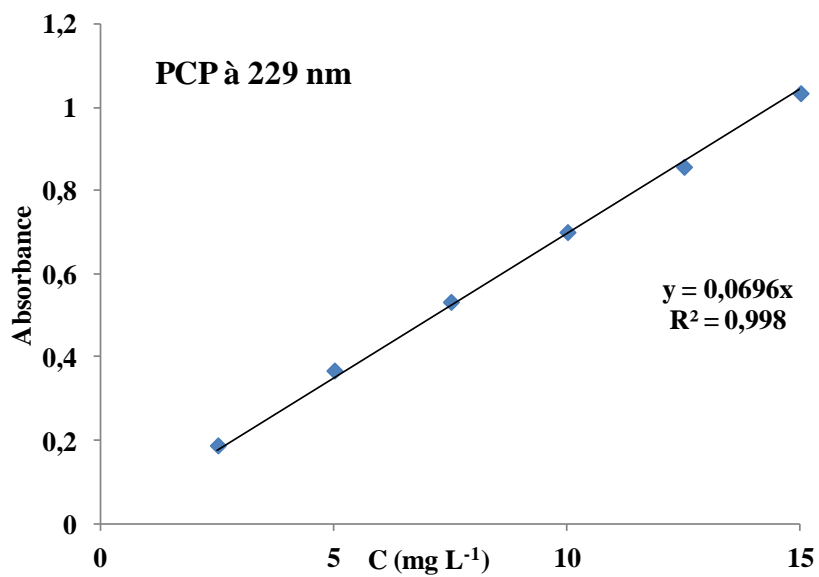
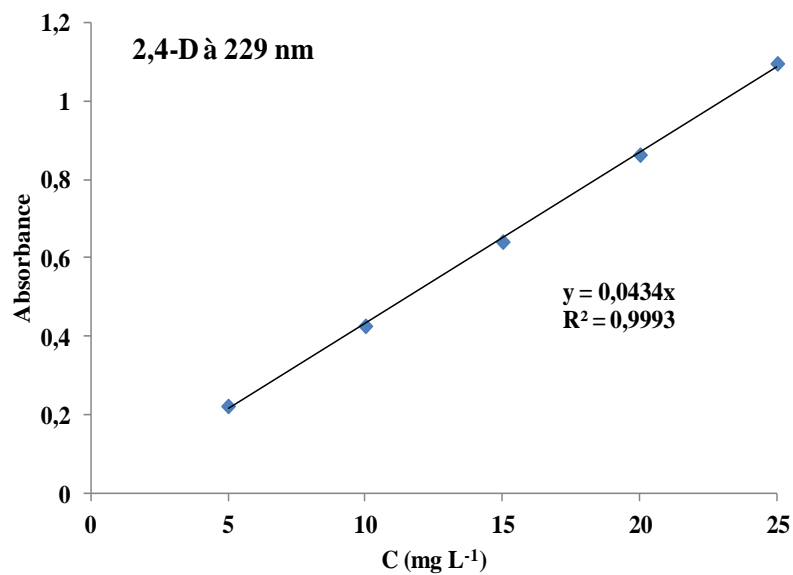
**Figure IV.1.** Variation de l'absorbance de 2,4-D et/ou de PCP dans les intervalles de longueurs d'onde 215–245 nm (a) et 250–370 nm (b).

Les spectres d'absorption de 2,4-D et de PCP, analysés séparément (configuration monosoluté), montrent des pics maximaux à des longueurs d'onde de 229 nm pour le 2,4-D et 321 nm pour le PCP. Lorsqu'ils sont présents ensemble dans une même solution, le spectre obtenu présente également deux bandes distinctes correspondant à ces longueurs d'onde caractéristiques. Cela suggère qu'en situation de compétition, chacun de ses contaminants absorbe principalement à sa propre longueur d'onde caractéristique. Il est cependant crucial de prendre en considération l'absorption du contaminant 2 à la longueur d'onde maximale du contaminant 1, et réciproquement.

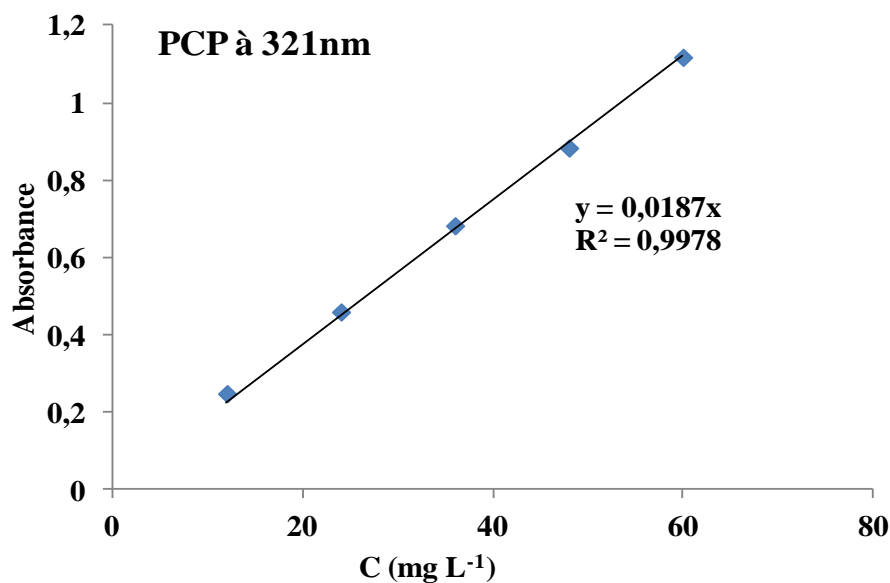
#### IV.2.2. Détermination des courbes d'étalonnage

Les mesures de chaque pesticide ont été effectuées à des longueurs d'onde de 229 nm et 321 nm. Le 2,4-D et le PCP ont, ainsi, chacun deux courbes d'étalonnage. Les graphiques correspondants à ces trois courbes (le 2,4-D n'absorbe pas à 321 nm) sont montrés sur les

figures IV.2a,b. L'évolution des absorbances aboutit à des droites avec des valeurs de  $R^2$  supérieures à 0,99.



**Figure IV.2a.** Courbes d'étalonnage de 2,4-D et PCP à 229 nm.



**Figure IV.2b.** Courbe d'étalonnage de PCP à 321 nm.

### IV.2.3. Facteurs pris en considération

À chacune des expériences, une quantité de 0,02 g de H ou HC6-d a été combinée à 20 mL d'une solution du mélange équimolaire de 2,4-D et de PCP, à la concentration souhaitée. Le tableau IV.1 récapitule les quantités employées pour chacune des concentrations du mélange. Par ailleurs, les facteurs considérés lors de l'adsorption compétitive de 2,4-D et de PCP sont illustrés ci-dessous (Tableau IV.2).

**Tableau IV.1.** Concentrations nécessaires de 2,4-D et de PCP pour chacun des mélanges équimolaires.

Concentration du mélange (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de 2,4-D (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de PCP (mg L <sup>-1</sup> )
100	45,36	54,64
150	68,03	81,97
200	90,71	109,29
300	136,07	163,93
400	181,42	218,58
500	226,78	273,22
600	272,13	327,83

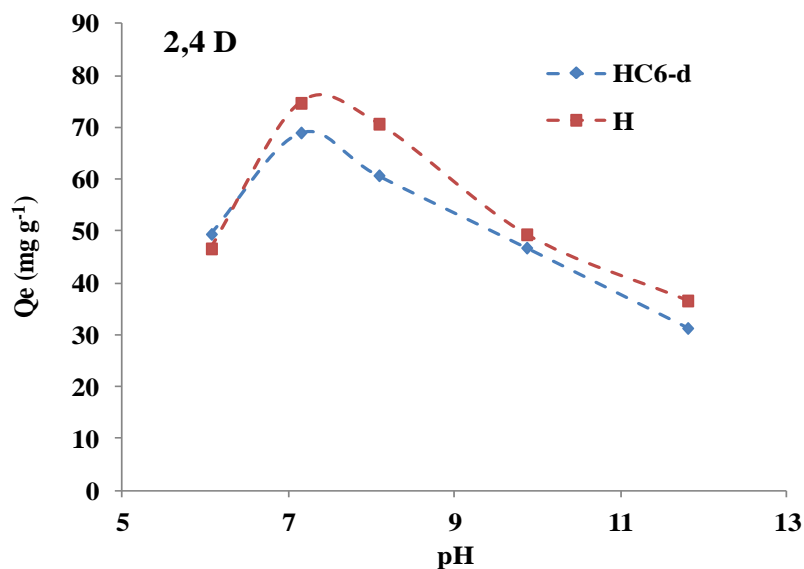
**Tableau IV.2.** Paramètres pris en compte durant la coadsorption de 2,4-D et de PCP.

<b>1/ pH</b>				
Temps (min)	Concentration de 2,4-D et de PCP (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de H ou HC6-d (g L <sup>-1</sup> )	<b>pH du mélange</b>	Température (°C)
120	300	1	<b>6,1 7,1 8,1 9,9 11,8</b>	25
<b>2/ Cinétique</b>				
Temps (min)	Concentration de 2,4-D et PCP (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de H ou HC6-d (g L <sup>-1</sup> )	pH du mélange	Température (°C)
<b>3 5 10 20 30 60 120 240</b>	300	1	7,1	25 40 55
<b>3/ Isotherme</b>				
Temps (min)	Concentration de 2,4-D et PCP (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de H ou HC6-d (g L <sup>-1</sup> )	pH du mélange	Température (°C)
120	<b>100 150 200 300 400 500 600</b>	1	7,1	25 40 55
Les matériaux :				
Halloysite non intercalée : H				
Halloysite intercalée par cétyltriméthylammonium: HC6-d				

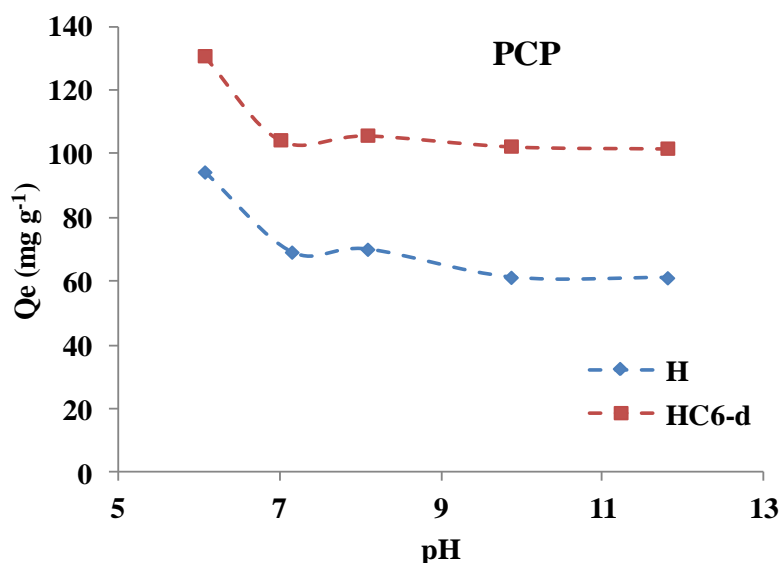
### **IV.3. INFLUENCE DU pH**

L'effet du pH sur la capacité d'adsorption des matériaux H et HC6-d pour les polluants 2,4-D et PCP a été examiné, comme illustré aux figures IV.3 et IV.4. Les résultats montrent

que l'adsorption est maximale à un pH de 7,1 pour le 2,4-D et de 6,1 pour le PCP. La capacité d'adsorption de 2,4-D varie en fonction du pH selon deux phases distinctes : elle augmente entre les pH 6,1 et 7,1, puis diminue progressivement au-delà de cette valeur. En ce qui concerne le PCP, sa capacité d'adsorption diminue de façon continue entre le pH 6,1 et le pH 11,8. Sur la base de ces observations, un pH de 7,1 a été choisi pour les expériences ultérieures. La baisse de l'adsorption de 2,4-D et de PCP au-delà d'un pH de 7 s'explique par une concurrence plus forte entre les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) et les formes anioniques des polluants pour les sites actifs présents à la surface des adsorbants H et HC6-d.



**Figure IV.3.** Variation de la quantité de 2,4-D adsorbée par H et HC6-d selon le pH.

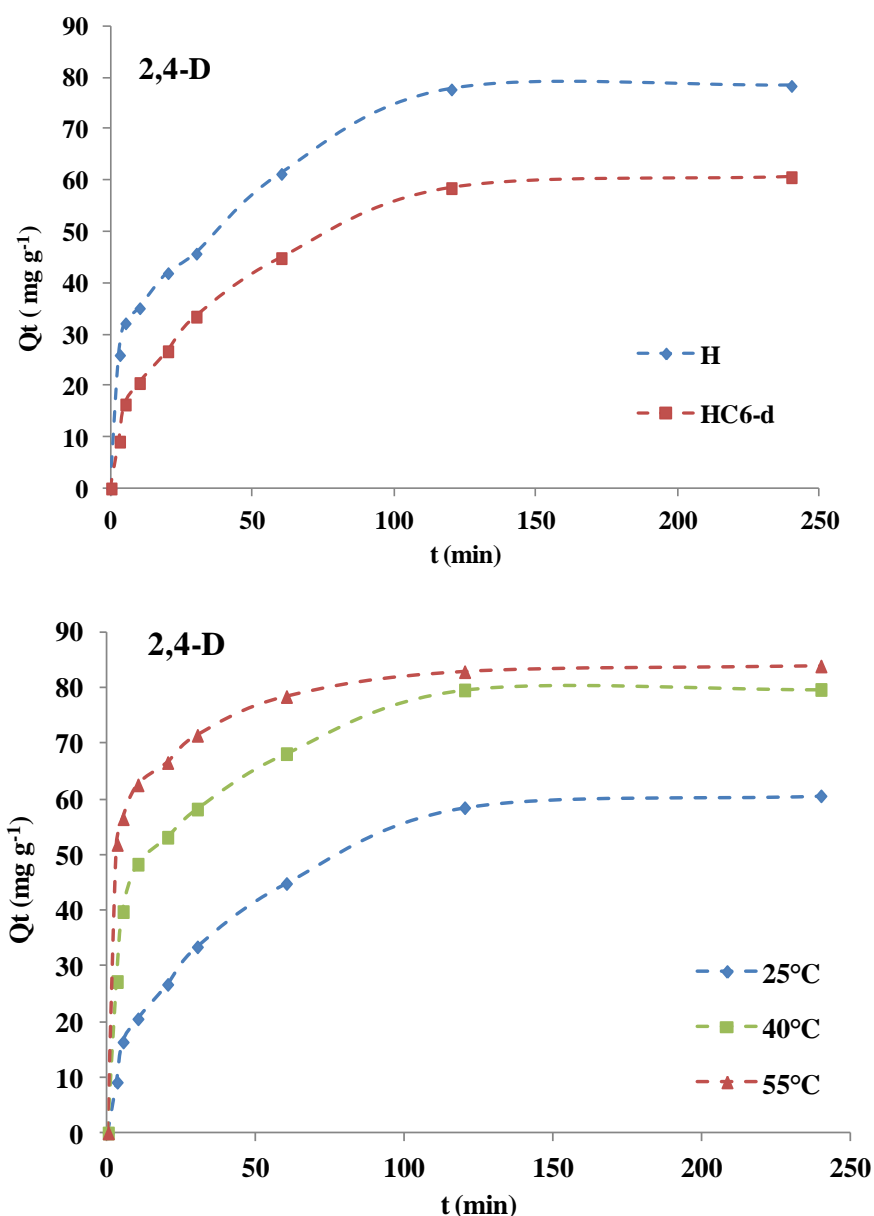


**Figure IV.4.** Variation de la quantité de PCP adsorbée par H et HC6-d selon le pH.

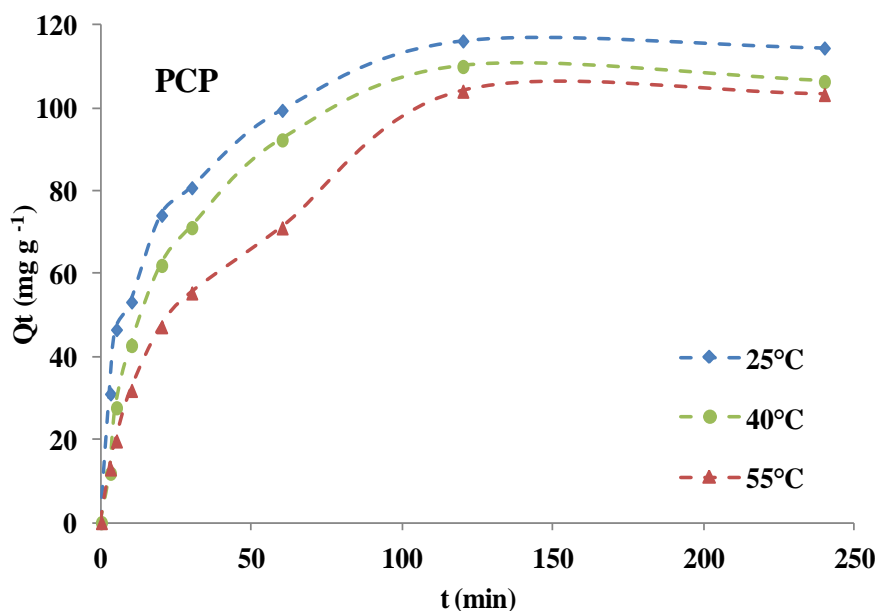
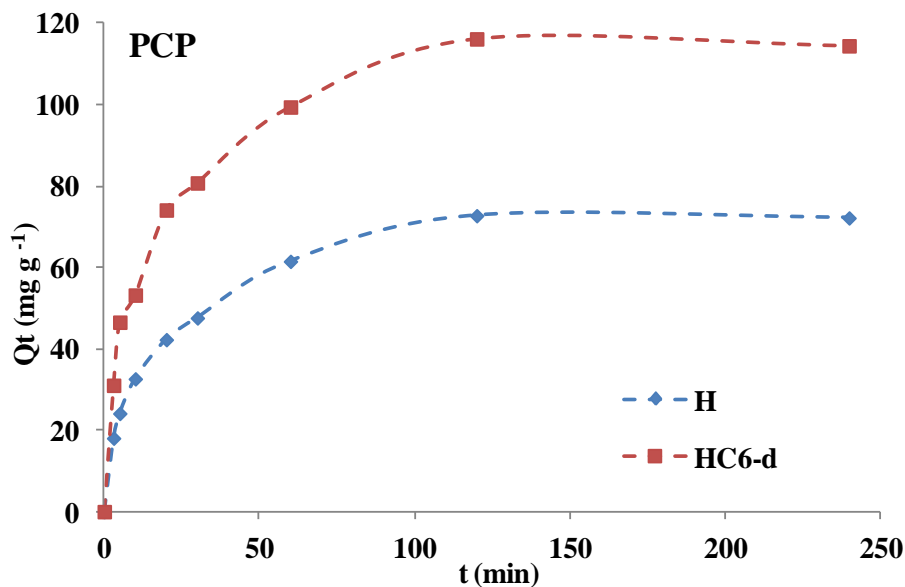
## IV.4. ETUDE CINETIQUE

### IV.4.1. Courbes obtenues

Pour évaluer le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre, des expériences ont été menées à des durées comprises entre 3 et 240 min, à un pH de 7,1. La concentration initiale de 2,4-D-PCP était de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . L'étude cinétique a été réalisée à  $25 \text{ °C}$  pour le matériau H, et entre  $25 \text{ °C}$  et  $55 \text{ °C}$  pour HC6-d. Les résultats sont présentés dans les figures IV.5 et IV.6.



**Figure IV.5.** Évolution de la quantité de 2,4-D adsorbée en fonction du temps à  $25 \text{ °C}$  pour H et HC6-d, et à  $25$ ,  $40$  et  $55 \text{ °C}$  pour HC6-d.

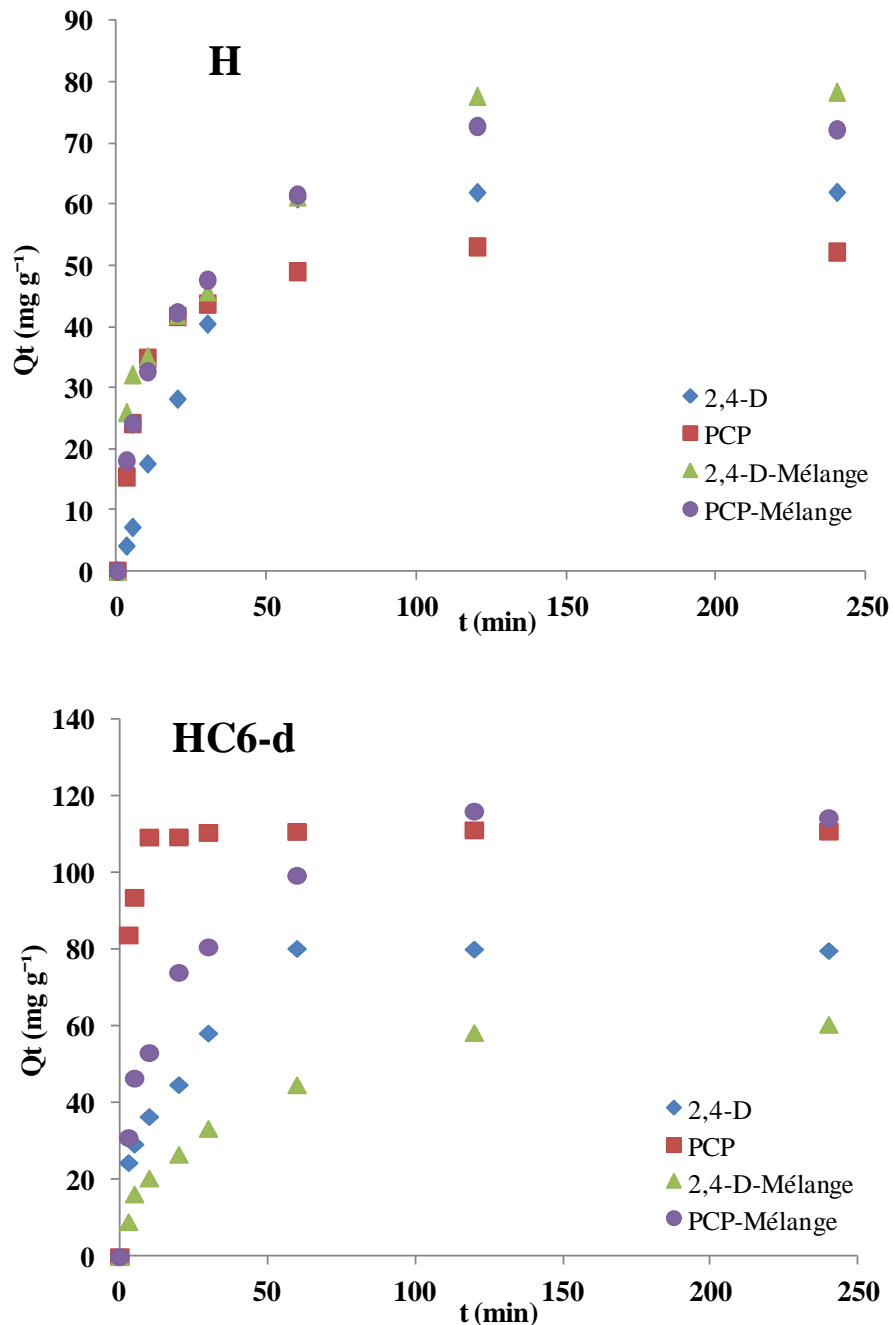


**Figure IV.6.** Évolution de la quantité de 2,4-D adsorbée en fonction du temps à 25 °C pour H et HC6-d, et à 25, 40 et 55 °C pour HC6-d.

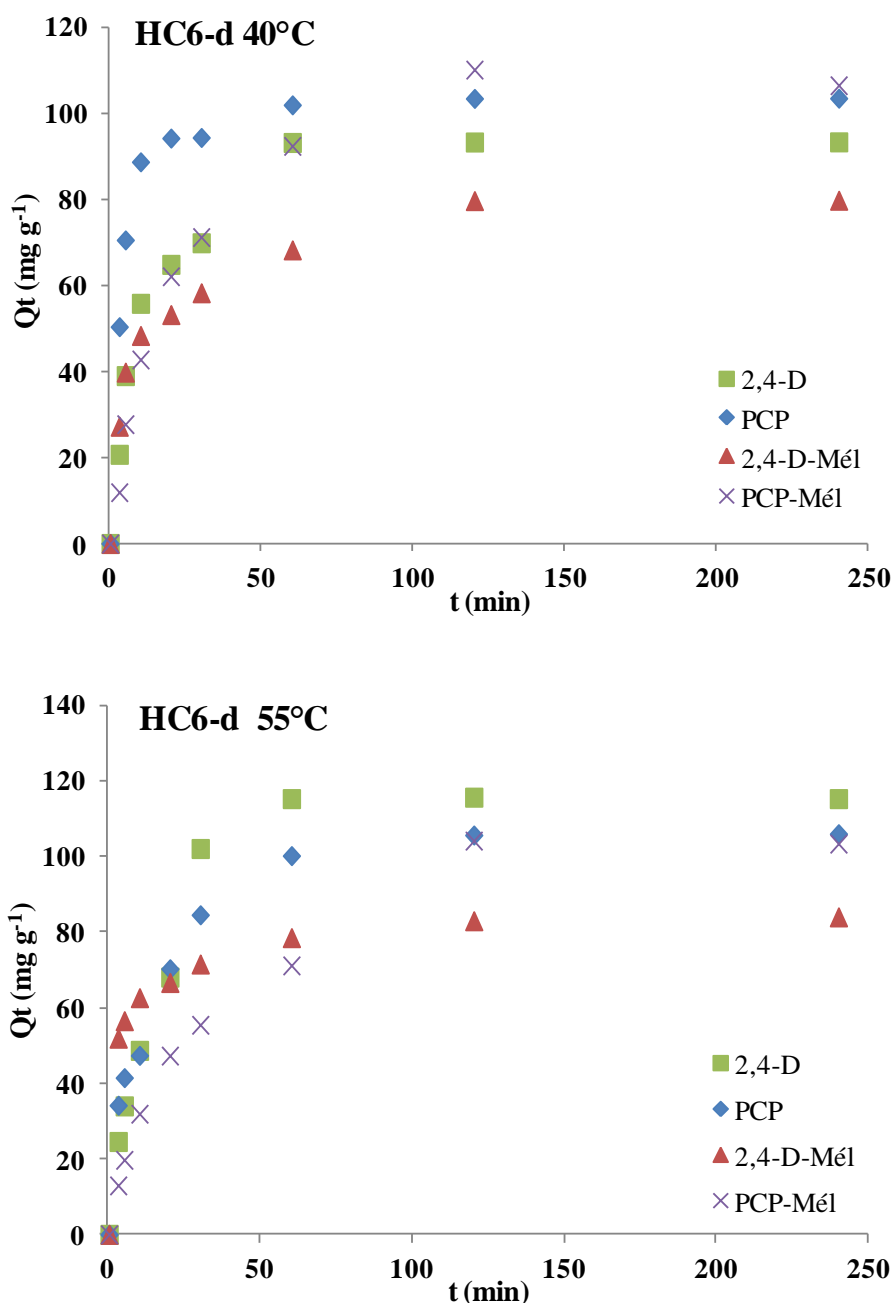
En système binaire, l'adsorption se produit rapidement durant les 20 premières minutes, suivie d'une phase de stabilisation menant à un plateau. L'équilibre est atteint après environ 2 heures, avec peu de variations observées par la suite.

L'augmentation de la température améliore l'adsorption de 2,4-D. Ainsi, la capacité d'adsorption de HC6-d est de 58,5 mg g<sup>-1</sup> à 25 °C et atteint 82,9 mg g<sup>-1</sup> à 55 °C. Un effet comparable a été observé lors de l'adsorption du 2,4-D en solution monosaturé.

Contrairement au 2,4-D, l'adsorption de PCP à partir du mélange 2,4-D-PCP diminue avec l'augmentation de la température. Pour HC6-d, la quantité adsorbée passe de 116,2 mg g<sup>-1</sup> à 25 °C à 104,1 mg g<sup>-1</sup> à 55 °C. Les cinétiques d'adsorption de 2,4-D et/ou de PCP, en solution monosoluté ou en mélange, sont présentées dans les figures IV.7 et IV.8.



**Figure IV.7.** Cinétiques d'adsorption de 2,4-D et de PCP par les matériaux H et HC6-d à 25 °C, en systèmes monosoluté et binaire.



**Figure IV.8.** Cinétiques d'adsorption de 2,4-D et de PCP par le matériau HC6-d à 40 °C et 55 °C, en systèmes monosoluté et binaire.

En système binaire, le matériau H présente une adsorption accrue pour le PCP et le 2,4-D, suggérant un effet synergique entre les deux composés. Ce comportement indique des interactions favorables entre les solutés et la surface de l'halloysite. En revanche, pour le matériau HC6-d, l'adsorption de PCP reste relativement constante indépendamment du mode, du moins aux temps proches de l'équilibre. À l'inverse, l'adsorption de 2,4-D diminue en présence du mélange, comparée au système monosoluté, révélant une sélectivité significative de HC6-d en faveur de PCP.

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

L'adsorption relative est déterminée, en mode bisoluté, en employant la formule ci-dessous (Ho and Mackay, 2004):

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

Dans cette relation,  $[Q_t]_B$  est la quantité adsorbée en mode bisoluté, au moment t, et  $[Q_t]_S$  est la quantité adsorbée en mode monosoluté, également à t.

La variation de l'adsorption relative de 2,4-D (Ar-2,4-D) et de PCP (Ar-PCP) en fonction du temps est illustrée sur les figures IV.9 et IV.10.

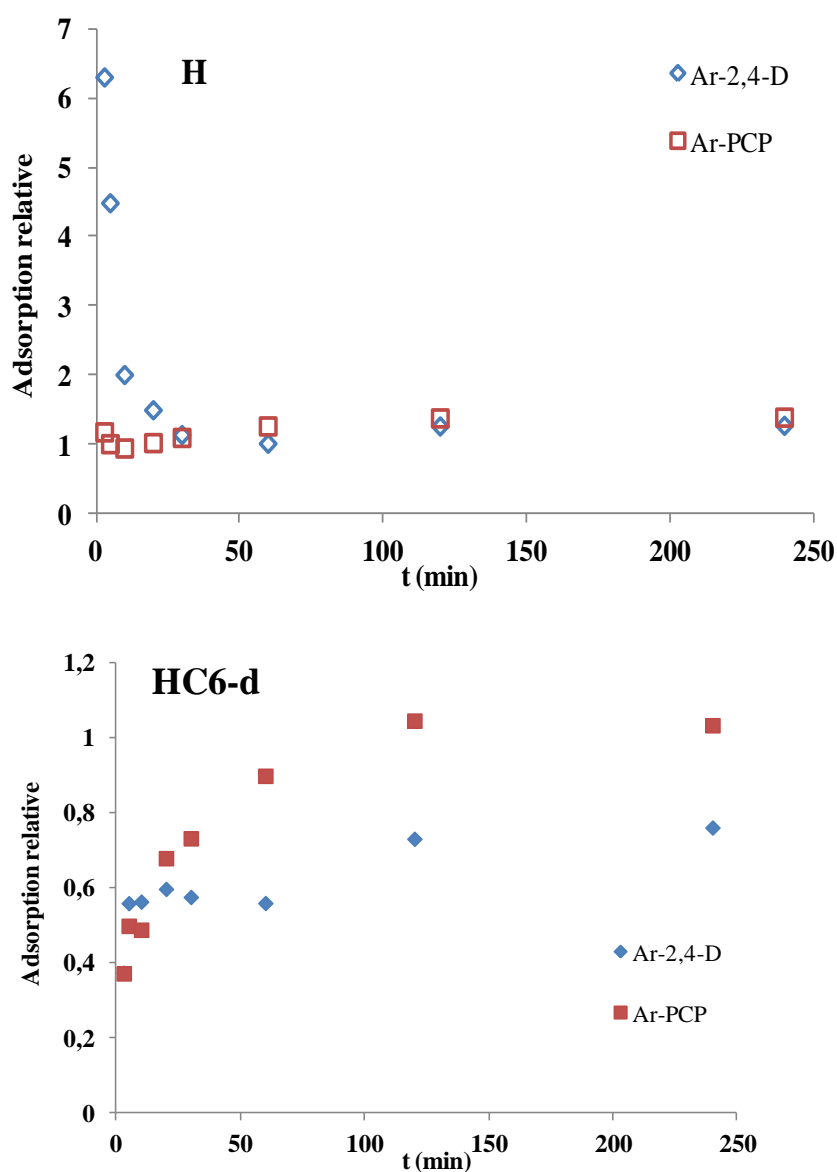
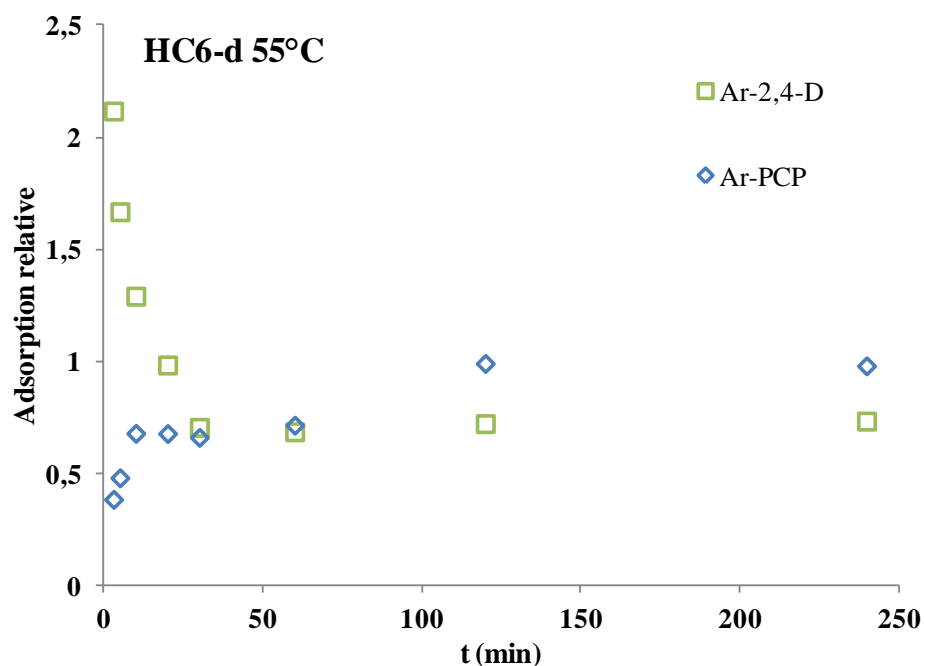
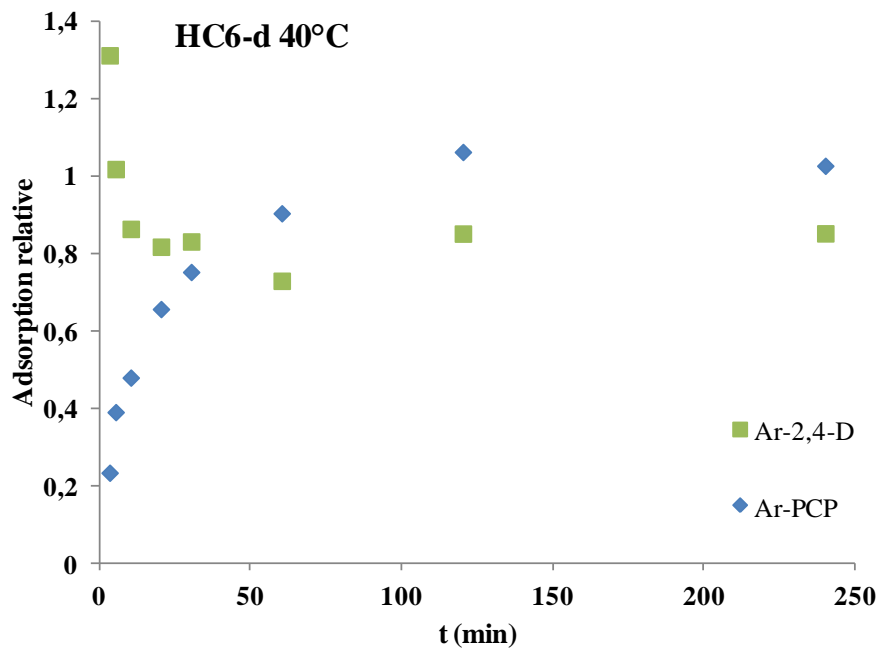


Figure IV.9. Cinétiques d'adsorption relative de 2,4-D et de PCP par H et HC6-d à 25 °C.



**Figure IV.10.** Cinétiques d'adsorption relative de 2,4-D et de PCP par HC6-d à 40 et 55 °C.

Les résultats obtenus soulignent l'influence notable de la coexistence de 2,4-D et de PCP sur leurs comportements d'adsorption respectifs. Pour le matériau non modifié, H, les rapports d'adsorption relative Ar-2,4-D et Ar-PCP sont supérieurs à 1 à l'équilibre, indiquant une meilleure fixation des deux polluants, lorsqu'ils sont présents simultanément. Ce phénomène suggère que la concurrence entre les deux polluants engendre un effet synergique, facilitant

leur adsorption sur la surface du matériau. Autrement dit, le 2,4-D et le PCP présentent une adsorption plus efficace en système binaire qu'en système monosoluté, pour le matériau H.

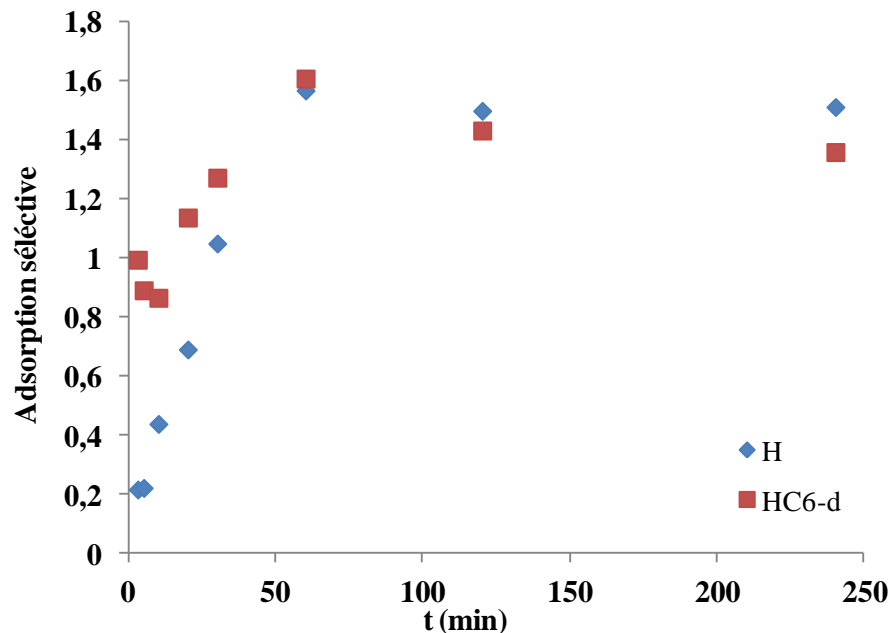
Pour le matériau HC6-d, les valeurs du rapport d'adsorption relative Ar-2,4-D sont inférieures à 1 à l'équilibre, traduisant un effet antagoniste et ainsi une inhibition de l'adsorption de 2,4-D en présence simultanée de PCP. Les valeurs de Ar-PCP restent toutefois proches de 1, indiquant que l'adsorption de PCP est peu affectée par la coexistence des deux polluants. Ces comportements ont été observés de manière cohérente aux différentes températures étudiées.

L'adsorption sélective de PCP vis-à-vis de 2,4-D, en mode binaire, est réalisée en appliquant la relation suivante (Ho et al., 2002) :

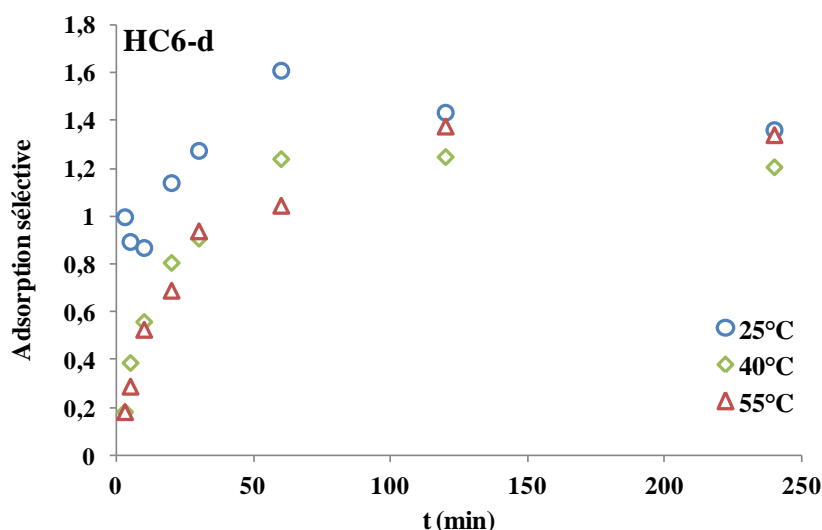
$$S = \frac{\text{Ar-PCP}}{\text{Ar-2,4-D}} \quad (\text{IV.2})$$

Dans cette relation, Ar-PCP et Ar-2,4-D sont respectivement les adsorptions relatives de 2,4-D et PCP.

Les figures IV.11 et IV.12 illustrent respectivement l'évolution de la sélectivité de PCP/2,4-D en fonction du temps, à 25 °C pour H et HC6-d et entre 25 et 55 °C pour HC6-d.



**Figure IV.11.** Évolution de l'adsorption sélective de PCP/2,4-D pour H et HC6-d, à 25 °C.



**Figure IV.12.** Évolution de l'adsorption sélective de PCP/2,4-D pour HC6-d, à 25, 40 et 55 °C.

L'adsorption sélective augmente progressivement au cours du temps, atteignant un plateau après environ 120 min, en cohérence avec l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Pour le matériau HC6-d, une sélectivité PCP/2,4-D avoisinant 1,3 suggère une légère préférence pour l'adsorption de PCP. En ce qui concerne le matériau non intercalé H, la sélectivité atteint environ 1,5, indiquant une inhibition significative de l'adsorption de 2,4-D en présence de PCP.

#### IV.4.3. Modélisation cinétique

##### IV.4.3.1. Equation de pseudo-premier ordre

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

**Tableau IV.3.** Paramètres de pseudo-premier ordre pour 2,4-D 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> )	$R^2$
H	25	77,67	52,69	0,019	0,988
HC6-d	25	58,46	48,71	0,021	0,991
	40	79,63	45,77	0,0224	0,949
	55	82,91	31,16	0,033	0,992

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

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo premier ordre			
		$Q_{\text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{\text{ecal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
H	25	72,75	55,22	0,027	0,993
HC6-d	25	116,22	82,11	0,027	0,981
	40	110,06	94,45	0,029	0,984
	55	104,09	88,29	0,018	0,963

Les résultats montrent que, bien que les valeurs de  $R^2$  soient élevées, le modèle du pseudo-premier ordre ne décrit pas adéquatement l'adsorption de 2,4-D et de PCP en système binaire. Cette inadéquation s'explique par une divergence importante entre les capacités d'adsorption maximales déterminées expérimentalement et celles prévues par le modèle.

#### IV.4.3.2. Equation de pseudo-second ordre

Les paramètres de linéarisation correspondant à ce modèle (§ III.2.7.2) sont présentés dans les tableaux IV.5 et IV.6.

**Tableau IV.5.** Paramètres de pseudo-second ordre pour 2,4-D dans le mélange binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		$Q_{\text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{\text{ecal}}$ (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> )	$R^2$
H	25	77,67	83,33	5,685	0,00082	0,993
HC6-d	25	58,46	66,67	2,860	0,00064	0,995
	40	79,63	82,64	9,625	0,00141	0,998
	55	82,91	85,47	21,552	0,00295	0,999

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

Adsorbant	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>
H	25	72,75	72,92	5,814	0,00098	0,998
HC6-d	25	116,22	120,48	11,111	0,00077	0,998
	40	110,06	116,28	6,502	0,00048	0,994
	55	104,09	116,28	4,212	0,00031	0,993

Les coefficients de détermination R<sup>2</sup> indiquent une excellente concordance (R<sup>2</sup> ≥ 0,99) entre les données expérimentales et les valeurs modélisées. Par ailleurs, les quantités maximales adsorbées obtenues expérimentalement (Q<sub>eexp</sub>) sont en bon accord avec celles prévues par le modèle (Q<sub>ecal</sub>). Ces résultats suggèrent que l'adsorption des deux polluants est principalement gouvernée par des interactions spécifiques entre les molécules adsorbées, en système binaire, et les sites actifs présents à la surface de l'adsorbant.

#### IV.4.3.3. Equation de diffusion intra-particulaire

Les tableaux IV.7 et IV.8 regroupent les résultats obtenus à partir de l'application de l'équation de diffusion intra-particulaire (§ III.2.7.3).

**Tableau IV.7.** Paramètres de diffusion intra-particulaire pour 2,4-D dans le mélange binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle 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>
H	25	77,67	5,686	16,339	0,988
HC6-d	25	58,46	5,372	3,368	0,997
	40	79,63	4,388	34,09	0,998
	55	82,91	3,581	51,424	0,993

**Tableau IV.8.** Paramètres de diffusion intra-particulaire pour PCP dans le mélange binaire.

Adsorbant	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> )	$R^2$
H	25	72,75	9,678	13,585	0,964
HC6-d	25	116,22	6,604	26,451	0,979
	40	110,06	10,561	12,003	0,985
	55	104,09	8,368	7,787	0,981

Ce modèle s'applique pour l'adsorption compétitive de 2,4-D et de PCP, car les valeurs du coefficient de détermination sont significatives. Les valeurs de l'épaisseur de la couche limite,  $l$ , sont différentes de zéro, ce qui suggère que la diffusion intra-particulaire ne constitue pas l'unique mécanisme contrôlant la cinétique d'adsorption en système binaire, d'autres phénomènes y contribuent également.

#### IV.4.3.4. Equation d'Elovich

Les résultats issus de l'application de l'équation d'Elovich (§ III.2.7.4) sont présentés dans les tableaux IV.9 et IV.10.

**Tableau IV.9.** Paramètres du modèle d'Elovich pour 2,4-D dans le mélange binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
H	25	77,67	24,09	0,077	0,946
HC6-d	25	58,46	7,51	0,081	0,974
	40	79,63	54,00	0,083	0,973
	55	82,91	2288,58	0,123	0,981

**Tableau IV.10.** Paramètres du modèle d'Elovich pour PCP dans le mélange binaire.

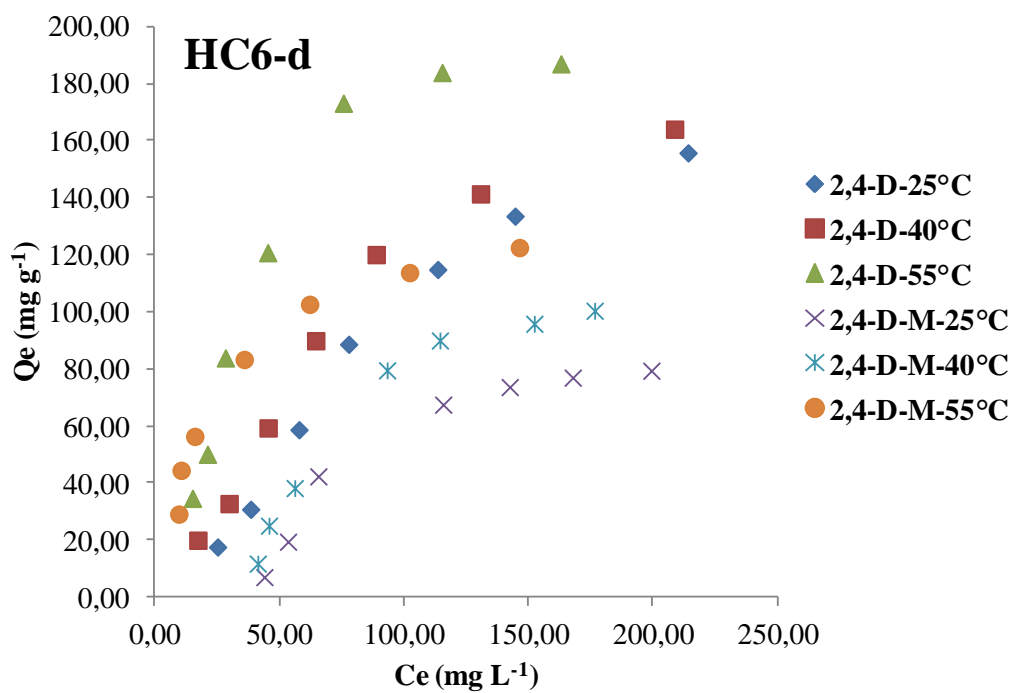
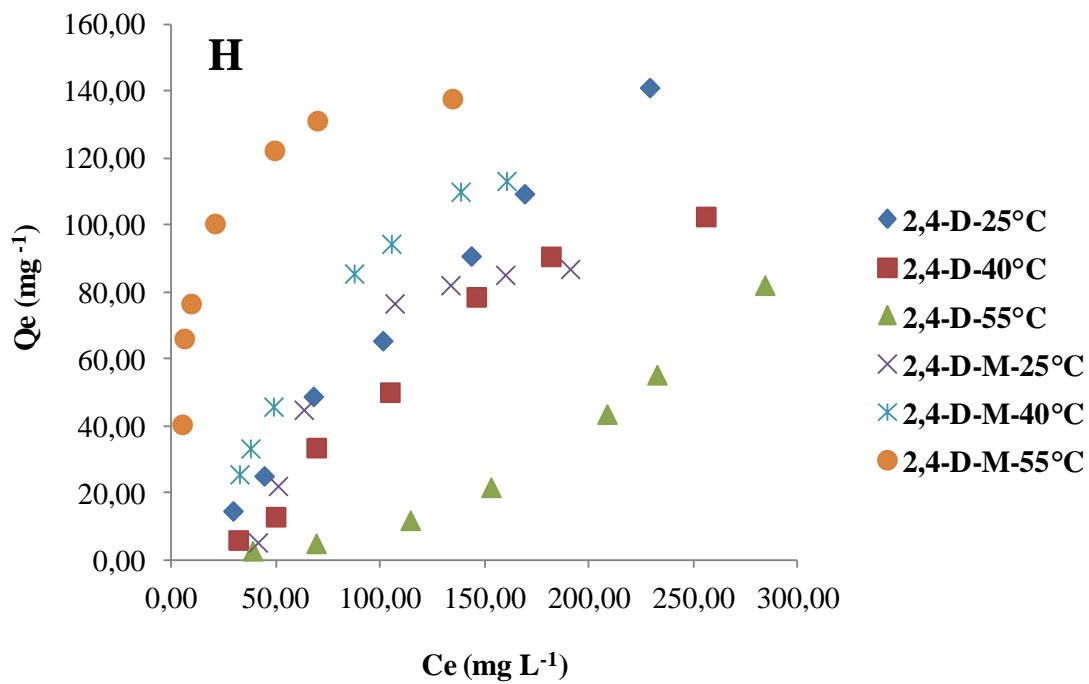
Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		$Q_{\text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
H	25	72,75	16,41	0,073	0,979
HC6-d	25	116,22	34,90	0,049	0,973
	40	110,06	15,34	0,043	0,971
	55	104,09	10,62	0,044	0,969

Le modèle d'Elovich décrit de manière satisfaisante les données cinétiques de coadsorption. Les valeurs de  $R^2$  obtenues sont, en effet, suffisamment élevées pour en confirmer la validité. Ces résultats suggèrent que la coadsorption de 2,4-D et de PCP est influencée par l'énergie d'activation du processus.

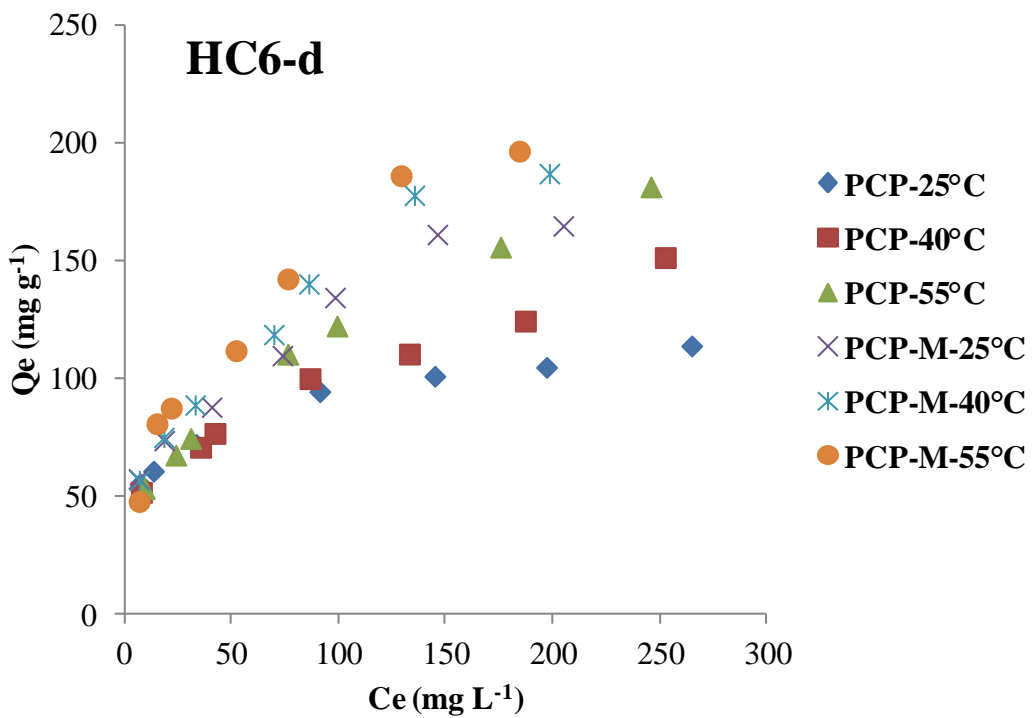
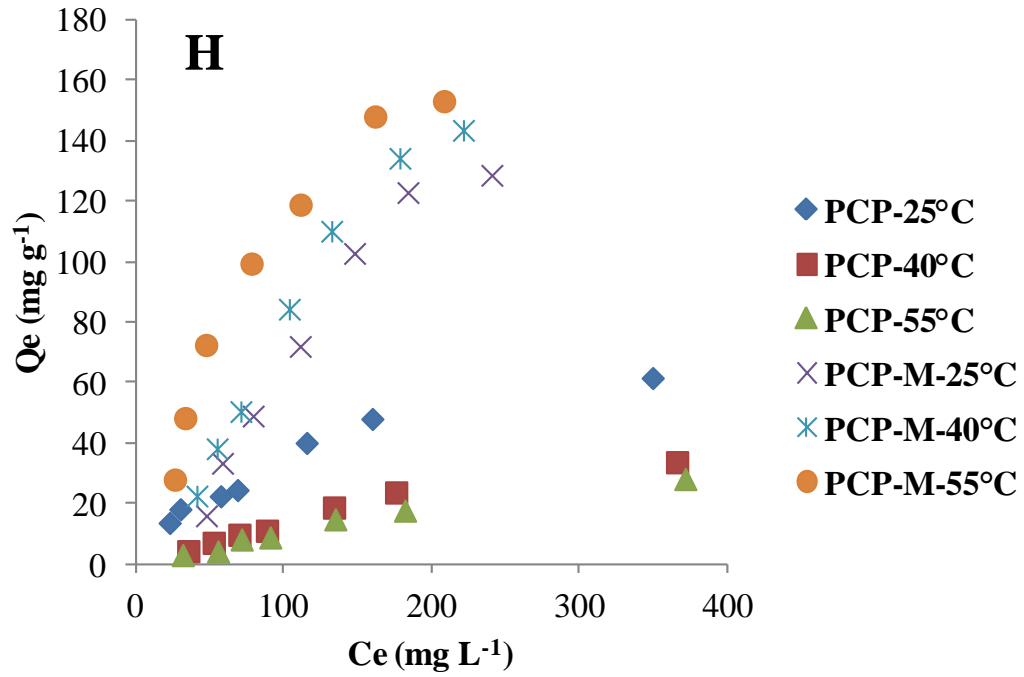
## IV.5. EQUILIBRE DE COADSORPTION EN CONDITIONS EQUIMOLAIRES

### IV.5.1. Isothermes

Les figures IV.13 et IV.14 présentent les isothermes d'équilibre d'adsorption de 2,4-D et de PCP en conditions compétitives, pour des températures comprises entre 25 °C et 55 °C. Une comparaison a également été établie avec leurs isothermes respectives en mode monosoluté.



**Figure IV.13.** Isothermes d'adsorption de 2,4-D par H et HC6-d, dans les systèmes monosoluté (2,4-D-température) et mélange (2,4-D-M-température).



**Figure IV.14.** Isothermes d'adsorption de PCP par H et HC6-d, dans les systèmes monosoluté (PCP-température) et mélange (PCP-M-température).

Conformément à la classification proposée par Giles et al. (1974), les isothermes obtenues appartiennent au type L. Ce type se caractérise par une pente décroissante avec l'augmentation de la concentration, traduisant une diminution progressive du nombre de sites actifs disponibles, à mesure que la surface de l'adsorbant se couvre.

La séquence observée dans le cas de l'adsorption de 2,4-D est la suivante (Figure IV.13) :

**Pour H :**

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

**Pour HC6-d :**

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

La séquence observée dans le cas de l'adsorption de PCP est la suivante (Figure IV.14) :

**Pour H :**

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

**Pour HC6-d :**

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

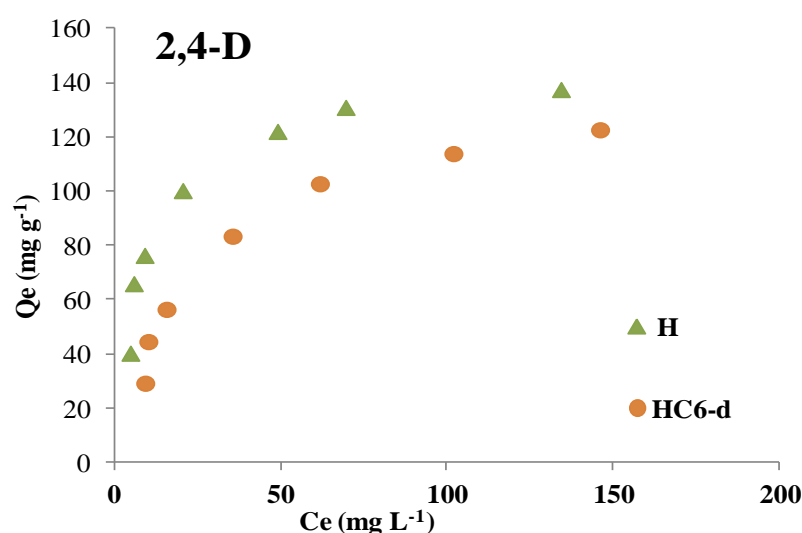
À 55 °C, l'adsorption de 2,4-D par le matériau HC6-d diminue de 187,6 mg g<sup>-1</sup> en système monosoluté à 122,8 mg g<sup>-1</sup> en présence de PCP. Une action inhibitrice semble empêcher l'adsorption des molécules de 2,4-D, lorsqu'elles entrent en compétition avec celles de PCP. À l'inverse, pour le matériau non modifié H, une amélioration de l'adsorption de 2,4-D est observée en présence simultanée de PCP, du moins à haute température. Ce comportement indique un effet synergique entre les deux composés en système binaire. À 55 °C, les quantités adsorbées en modes monosoluté et binaire sont respectivement de 82,0 et 137,7 mg g<sup>-1</sup>. Par ailleurs, la quantité adsorbée augmente avec la température, ce qui indique que

l'adsorption est influencée par l'énergie d'activation, comme le suggère le modèle d'Elovich. À titre illustratif, en système binaire, HC6-d adsorbe 79,6 mg g<sup>-1</sup> à 25 °C, 100,6 mg g<sup>-1</sup> à 40 °C et 122,8 mg g<sup>-1</sup> à 55 °C, ce qui reflète un mécanisme d'adsorption de type endothermique.

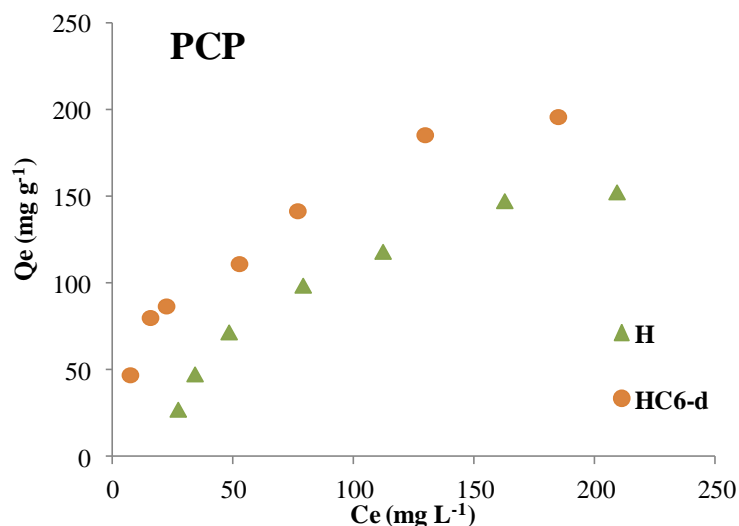
L'adsorption de PCP s'avère plus efficace pour les deux matériaux en système binaire qu'en monosoluté, ce qui suggère un effet synergique induit par la présence simultanée de 2,4-D. De plus, l'augmentation de la température exerce une influence favorable sur la coadsorption de PCP. En conditions binaires, les quantités maximales adsorbées par HC6-d atteignent 164,4 mg g<sup>-1</sup> à 25 °C, 186,6 mg g<sup>-1</sup> à 40 °C et 196,2 mg g<sup>-1</sup> à 55 °C. Une comparaison entre les deux modes montre qu'à 55 °C, le matériau HC6-d adsorbe 180,9 mg g<sup>-1</sup> en monosoluté contre 196,2 mg g<sup>-1</sup> en système binaire.

#### IV.5.2. Affinité

L'affinité est définie comme la quantité de polluant adsorbée par les matériaux en système bisoluté, à une température donnée, en fonction des concentrations en 2,4-D et PCP à l'équilibre. Les figures IV.15 et IV.16 présentent respectivement l'affinité des matériaux pour le 2,4-D et le PCP, mesurée à 55 °C.



**Figure IV.15.** Affinité d'adsorption de 2,4-D en système binaire à 55 °C par H et HC6-d.



**Figure IV.16.** Affinité d'adsorption de PCP en système binaire à 55 °C par H et HC6-d.

À une température de 55 °C, la variation évolue de la manière suivante : HC6-d > H, pour le PCP, et H > HC6-d, pour le 2,4-D. Une évolution semblable a été observée à des températures de 25 °C et 40 °C.

#### IV.5.3. Adsorptions monosoluté et binaire

Les quantités d'adsorption de 2,4-D et de PCP, en monosoluté et en mélange, ainsi que les quantités totales adsorbées et le rapport  $\frac{Q_{tot}^{mel} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mel}}$ , sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV.11).

**Tableau IV.11.** Quantités de 2,4-D et de PCP adsorbées en monosoluté et en binaire.

Echantillon	T (°C)	2,4-D mono (mmol/g)	2,4-D mélange (mmol/g)	PCP mono (mmol/g)	PCP mélange (mmol/g)	$Q_{tot}^{mono}$ (mmol/g)	$Q_{tot}^{mel}$ (mmol/g)	$\frac{Q_{tot}^{mel} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mel}}$
<b>H</b>	25	0,638	0,393	0,230	0,481	0,867	0,874	0,008
	40	0,464	0,512	0,125	0,537	0,589	1,049	0,439
	55	0,371	0,623	0,104	0,573	0,475	1,196	0,603
<b>HC6-d</b>	25	0,706	0,360	0,426	0,617	1,132	0,977	-0,158
	40	0,743	0,455	0,567	0,700	1,310	1,156	-0,134
	55	0,847	0,556	0,680	0,738	1,526	1,294	-0,180

Les quantités totales adsorbées par H en mode compétitif sont supérieures à celles mesurées en mode monosoluté. Cet écart s'accroît avec l'élévation de la température, atteignant 0,8 %, 44 % et 60 % respectivement à 25, 40 et 55 °C. À l'inverse, les quantités totales adsorbées par HC6-d en mode mélange diminuent légèrement par rapport à celles adsorbées en monosoluté. Une baisse d'environ 15 % a ainsi été constatée. À titre illustratif, les quantités adsorbées à 40 °C sont respectivement de 1,156 mmol g<sup>-1</sup> (287,3 mg g<sup>-1</sup>) et 1,310 mmol g<sup>-1</sup> (315,3 mg g<sup>-1</sup>), soit une diminution de – 13,4 %. La compétition entre le 2,4-D et le PCP n'affecte pas de manière significative la capacité globale d'adsorption du matériau HC6-d.

Le rapport  $Q_{\text{mél}}/Q_0$  permet d'évaluer l'influence de la coadsorption sur le comportement d'un contaminant donné (contaminant 1) en comparant sa quantité adsorbée en système binaire à celle observée en système monosoluté.

Avec :

$Q_{\text{mél}}$  : masse du contaminant 1 adsorbée en présence du contaminant 2 (système binaire).

$Q_0$  : masse du contaminant 1 adsorbée en système monosoluté.

L'analyse de ce ratio permet de distinguer trois cas :

- $Q_{\text{mél}}/Q_0 > 1$  : l'adsorption du contaminant 1 est favorisée par la présence du contaminant 2 (effet synergique) ;
- $Q_{\text{mél}}/Q_0 = 1$  : absence d'interaction entre les deux contaminants ;
- $Q_{\text{mél}}/Q_0 < 1$  : l'adsorption du contaminant 1 est inhibée en présence du contaminant 2 (effet antagoniste).

Le tableau IV.12 présente l'évolution de ce ratio pour le 2,4-D et le PCP.

**Tableau IV.12.** Variation du ratio  $Q_{\text{mél}}/Q_0$  pour les matériaux H et HC6-d.

Echantillon	Température (°C)	$Q_{\text{mél}}/Q_0$	
		2,4-D	PCP
<b>H</b>	25	0,62	2,10
	40	1,10	4,30
	55	1,68	5,50
<b>HC6-d</b>	25	0,51	1,45
	40	0,61	1,24
	55	0,66	1,09

Le ratio  $Q_{m\acute{e}l}/Q_0$  est inférieure à 1 pour le 2,4-D dans la majorité des cas, ce qui signifie que son adsorption est inhibée en présence de PCP (Sotelo et al., 2012). À l'inverse, ce même rapport est systématiquement supérieur à 1 pour le PCP, quel que soit le matériau ou la température, ce qui montre que sa fixation est favorisée par la présence de 2,4-D. Cette adsorption préférentielle de PCP au détriment de 2,4-D s'accroît avec l'élévation de la température pour le matériau H, tandis qu'elle est plus prononcée à basse température pour le matériau HC6-d.

#### IV.5.4. Description des isothermes de coadsorption

##### IV.5.4.1. Généralités

Les données expérimentales obtenues lors des études de coadsorption peuvent être interprétées à l'aide de modèles théoriques, qui contribuent à l'optimisation des procédés de traitement et à la prévision des performances des systèmes d'adsorption sous différentes conditions opérationnelles. À ce jour, aucun modèle d'adsorption compétitive n'a démontré une validité universelle pour l'ensemble des couples polluants/matériaux. Toutefois, parmi les modèles existants, l'isotherme de Langmuir demeure la plus largement utilisée pour décrire les mécanismes de coadsorption (Jung et al., 2015).

##### IV.5.4.2. Modèle de Langmuir non modifié

Le comportement d'un système multicomposant peut être décrit à l'aide de l'isotherme de Langmuir. Dans le cas d'un mélange binaire, ce modèle repose sur les équations suivantes (Choy et al., 2000) :

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

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

Avec :

$Q_{e1}$  : Quantité de 2,4-D adsorbée à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{e2}$  : Quantité de PCP adsorbée à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{max1}$  : Quantité de 2,4-D adsorbée à saturation en mode monosoluté ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{max2}$  : Quantité de PCP adsorbée à saturation en mode monosoluté ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_{e1}$  : Concentration de 2,4-D à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_{e2}$  : Concentration de PCP à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_{L1}$  : Constante d'équilibre d'adsorption de 2,4-D en mode monosoluté, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$K_{L2}$  : Constante d'équilibre d'adsorption de PCP en mode monosoluté, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

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

**Tableau IV.13.** Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour 2,4-D.

Echantillons	T (°C)	$Q_{\max 1}$ (mg/g)	$K_{L1}$ (L/mg)	$R^2$	Erm(%)
H	25	-909,1	-0,0006	0,219	72,2
	40	-104,2	-0,0024	0,277	100,3
	55	-12,6	-0,0034	0,999	97,3
HC6-d	25	3333,3	0,0003	0,195	100,9
	40	454,5	0,0032	0,166	79,4
	55	322,6	0,0107	0,993	32,5

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

Echantillons	T (°C)	$Q_{\max 2}$ (mg/g)	$K_{L2}$ (L/mg)	$R^2$	Erm(%)
H	25	87,0	0,0069	0,109	44,8
	40	1,1	-1,1700	0,115	98,0
	55	384,6	0,0002	0,721	91,1
HC6-d	25	116,3	0,0598	0,968	24,8
	40	163,9	0,0224	0,965	37,2
	55	208,3	0,0188	0,975	38,2

Les données expérimentales d'adsorption en système binaire ne sont pas correctement reproduites par le modèle de Langmuir non modifié. Les coefficients de détermination obtenus sont généralement faibles et l'erreur relative moyenne dépasse 24 %, atteignant un maximum de 100,9 %. Cette inadéquation s'explique par le fait que le modèle repose sur des paramètres issus d'expériences en monosoluté, considérant implicitement que chaque composé se fixe indépendamment de l'autre. Or, les résultats révèlent que la présence simultanée de 2,4-D et de PCP entraîne respectivement des interactions antagonistes et synergiques, affectant leur rétention respective sur l'adsorbant. Il en découle que les constantes  $K_L$  et  $Q_{max}$  obtenues en conditions monosolutées ne sont pas transposables aux systèmes multisolutés.

#### IV.5.4.3. Modèle de Langmuir étendu

Le modèle de Langmuir peut être étendu afin de prédire le comportement d'un système multi-composant. Les équations suivantes sont utilisées pour décrire le mélange binaire (Belcaid et al., 2024) :

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

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

Avec :

$Q_{e1}$  : Quantité de 2,4-D adsorbée à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{e2}$  : Quantité de PCP adsorbée à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{max1}$  : Quantité de 2,4-D adsorbée à saturation en mode binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{max2}$  : Quantité de PCP adsorbée à saturation en mode binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_{e1}$  : Concentration de 2,4-D à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_{e2}$  : Concentration de PCP à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_{L1}$  : Constante d'équilibre d'adsorption de 2,4-D en mode binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$K_{L2}$  : Constante d'équilibre d'adsorption de PCP en mode binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Le modèle de Langmuir étendu n'est pas approprié à nos isothermes de coadsorption, car les valeurs de  $Q_{\max}$  sont trop élevées de l'ordre de  $10^6$  et les valeurs de  $K_{L1}$  et  $K_{L2}$  sont négatives (paramètres non montrés).

#### IV.5.4.4. Modèle de Sips étendu

Le modèle développé par Sips (1948) figure parmi les approches les plus utilisées pour décrire l'équilibre d'adsorption en systèmes multicomposants. Issu de la combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich, ce modèle intègre des paramètres supplémentaires permettant une représentation plus précise des données expérimentales. Dans le cas d'un système binaire, le modèle de Sips se traduit par deux équations distinctes, chacune décrivant le comportement d'adsorption de l'un des deux solutés présents en solution (Sips, 1948) :

$$Q_{e1} = \frac{Q_{\max1}(k_1 C_{e1})^{ms1}}{1 + (k_1 C_{e1})^{ms1} + (k_2 C_{e2})^{ms2}} \quad (\text{IV.7})$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{\max2}(k_2 C_{e2})^{ms2}}{1 + (k_1 C_{e1})^{ms1} + (k_2 C_{e2})^{ms2}} \quad (\text{IV.8})$$

Avec :

$Q_{e1}$  : Quantité de 2,4-D adsorbée à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{e2}$  : Quantité de PCP adsorbée à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{\max1}$  : Quantité de 2,4-D adsorbée à saturation en mode binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_{\max2}$  : Quantité de PCP adsorbée à saturation en mode binaire ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_{e1}$  : Concentration de 2,4-D à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_{e2}$  : Concentration de PCP à l'équilibre dans le système binaire ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$k_1$  : Constante d'affinité par rapport à 2,4-D en mode binaire ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$k_2$  : Constante d'affinité par rapport à PCP en mode binaire ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$m_{S1}$  : Paramètre décrivant l'hétérogénéité de la surface du matériau par rapport à 2,4-D.

$m_{S2}$  : Paramètre décrivant l'hétérogénéité de la surface du matériau par rapport à PCP.

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

**Tableau IV.15.** Paramètres du modèle de Sips étendu pour 2,4-D.

Echantillons	T (°C)	$Q_{\max 1}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (L mg <sup>-1</sup> )	$k_2$ (L mg <sup>-1</sup> )	$m_{s1}$	$R^2$	Erm (%)
H	25	87,5	0,0164	0,009	6,433	0,985	8,2
	40	133,3	0,015	$1,05 \cdot 10^{-8}$	2,005	0,999	1,3
	55	144,0	0,110	$2,99 \cdot 10^{-19}$	1,070	0,975	6,8
HC6-d	25	76,0	0,016	$4,37 \cdot 10^{-10}$	5,344	0,989	7,0
	40	101,5	0,015	$1,05 \cdot 10^{-8}$	3,665	0,996	7,8
	55	139,4	0,041	$2,99 \cdot 10^{-19}$	1,084	0,988	6,3

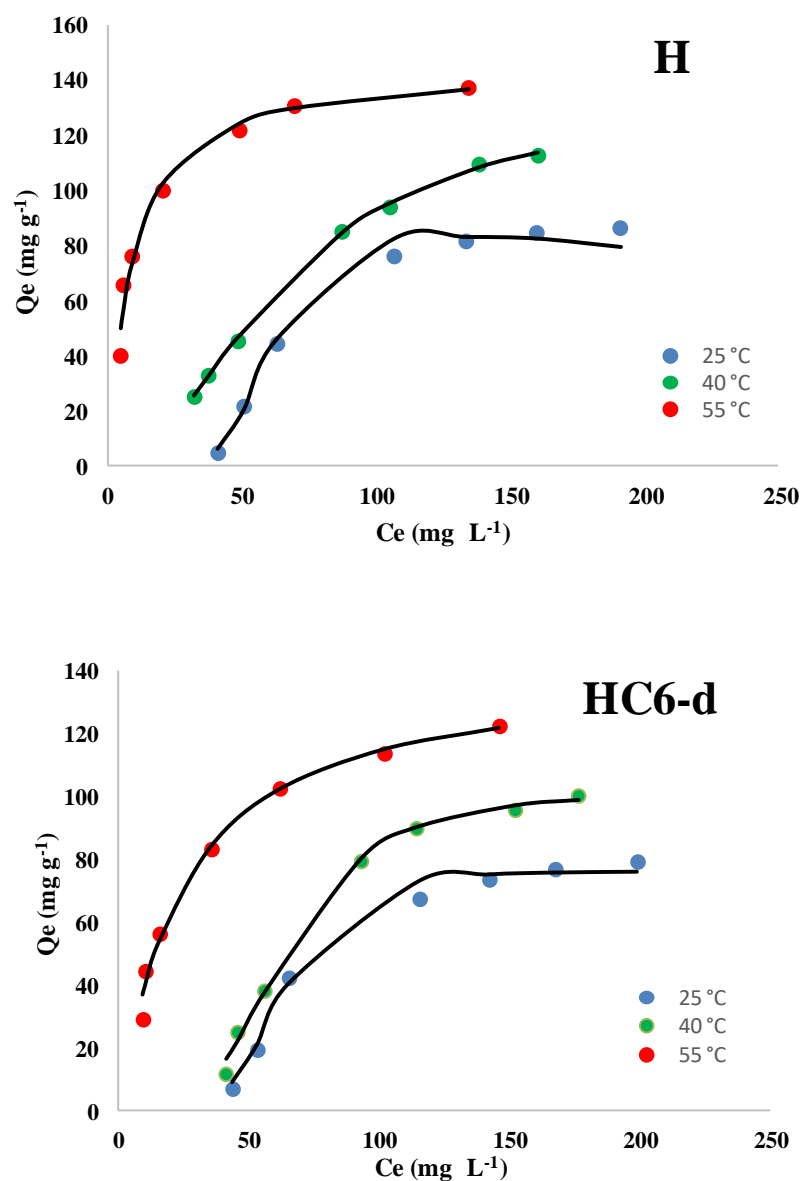
**Tableau IV.16.** Paramètres du modèle de Sips étendu pour PCP.

Echantillons	T (°C)	$Q_{\max 2}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (L mg <sup>-1</sup> )	$k_2$ (L mg <sup>-1</sup> )	$m_{s2}$	$R^2$	Erm (%)
H	25	152,3	$1,290 \cdot 10^{-4}$	0,009	2,371	0,992	7,3
	40	175,0	$5,54 \cdot 10^{-22}$	0,009	2,116	0,998	3,2
	55	169,0	$2 \cdot 10^{-9}$	0,02	1,77	0,989	6,5
HC6-d	25	192,3	$2,84 \cdot 10^{-29}$	0,029	0,787	0,907	10,4
	40	256,5	$4,4 \cdot 10^{-14}$	0,0157	0,755	0,951	9,1
	55	239,3	$1,94 \cdot 10^{-25}$	0,023	0,936	0,953	10,2

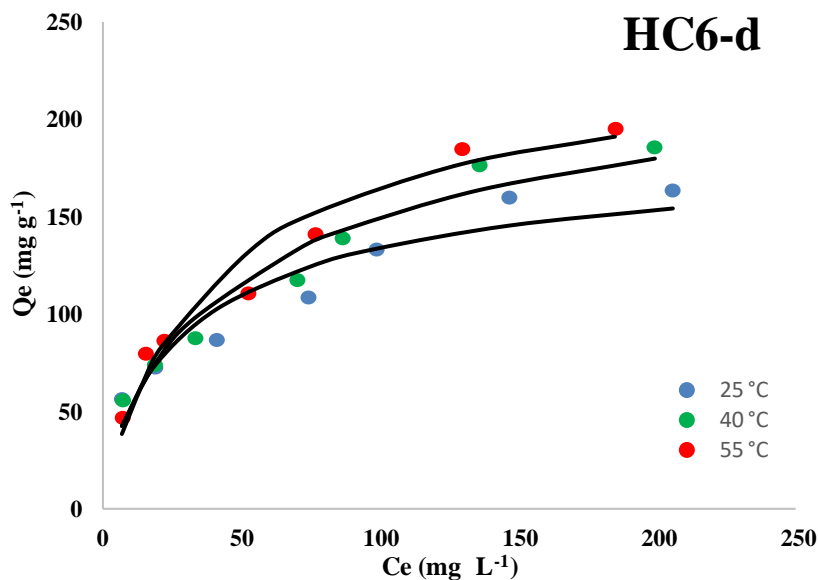
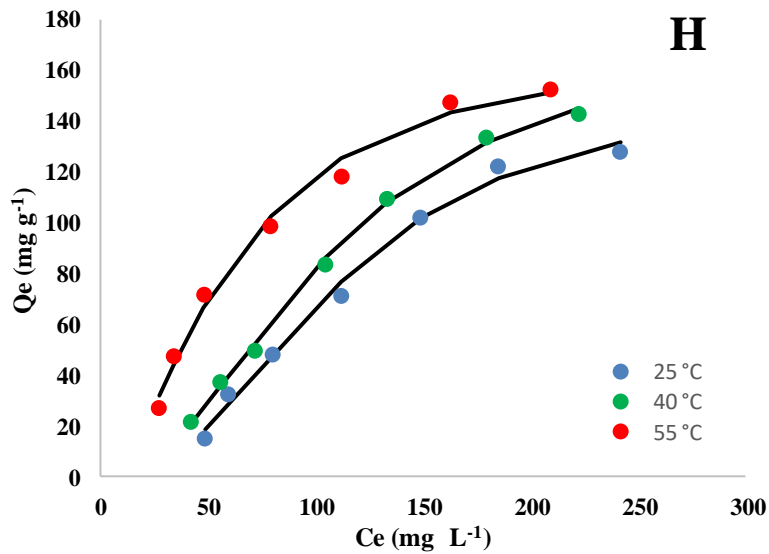
Le modèle de Sips étendu permet d'ajuster de manière satisfaisante les isothermes expérimentales d'adsorption compétitive de 2,4-D et de PCP. Les coefficients de détermination obtenus sont généralement  $\geq 0,95$ , et les erreurs relatives  $\leq 10\%$ , indiquant une bonne qualité d'ajustement. Contrairement au modèle de Langmuir classique, cette

approche prend en compte les interactions antagonistes ou synergiques pouvant survenir entre deux solutés en solution. En outre, les capacités maximales d'adsorption estimées ( $Q_{\max 1}$  et  $Q_{\max 2}$ ) sont cohérentes avec les données expérimentales et, dans la majorité des cas, supérieures aux quantités adsorbées mesurées.

Les isothermes théoriques ont été générées à partir des paramètres ajustés du modèle. Les figures IV.17 et IV.18 illustrent la comparaison entre les isothermes simulées et les données expérimentales. Une correspondance satisfaisante est observée, confirmant la capacité du modèle de Sips étendu à reproduire fidèlement les résultats expérimentaux de coadsorption.



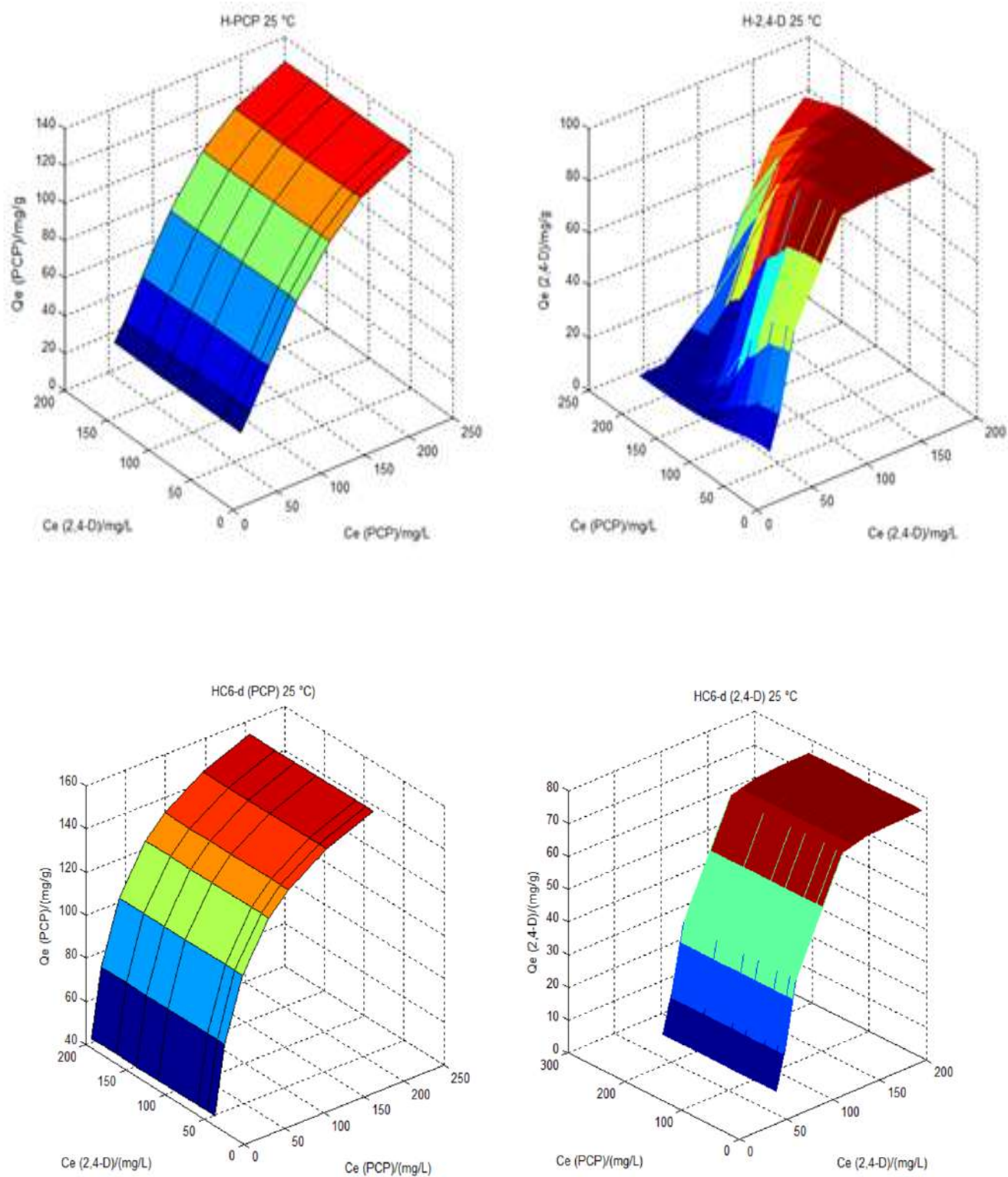
**Figure IV.17.** Isothermes expérimentales (.....) et théoriques d'après le modèle de Sips étendu (—) pour la coadsorption de 2,4-D par H et HC6-d.



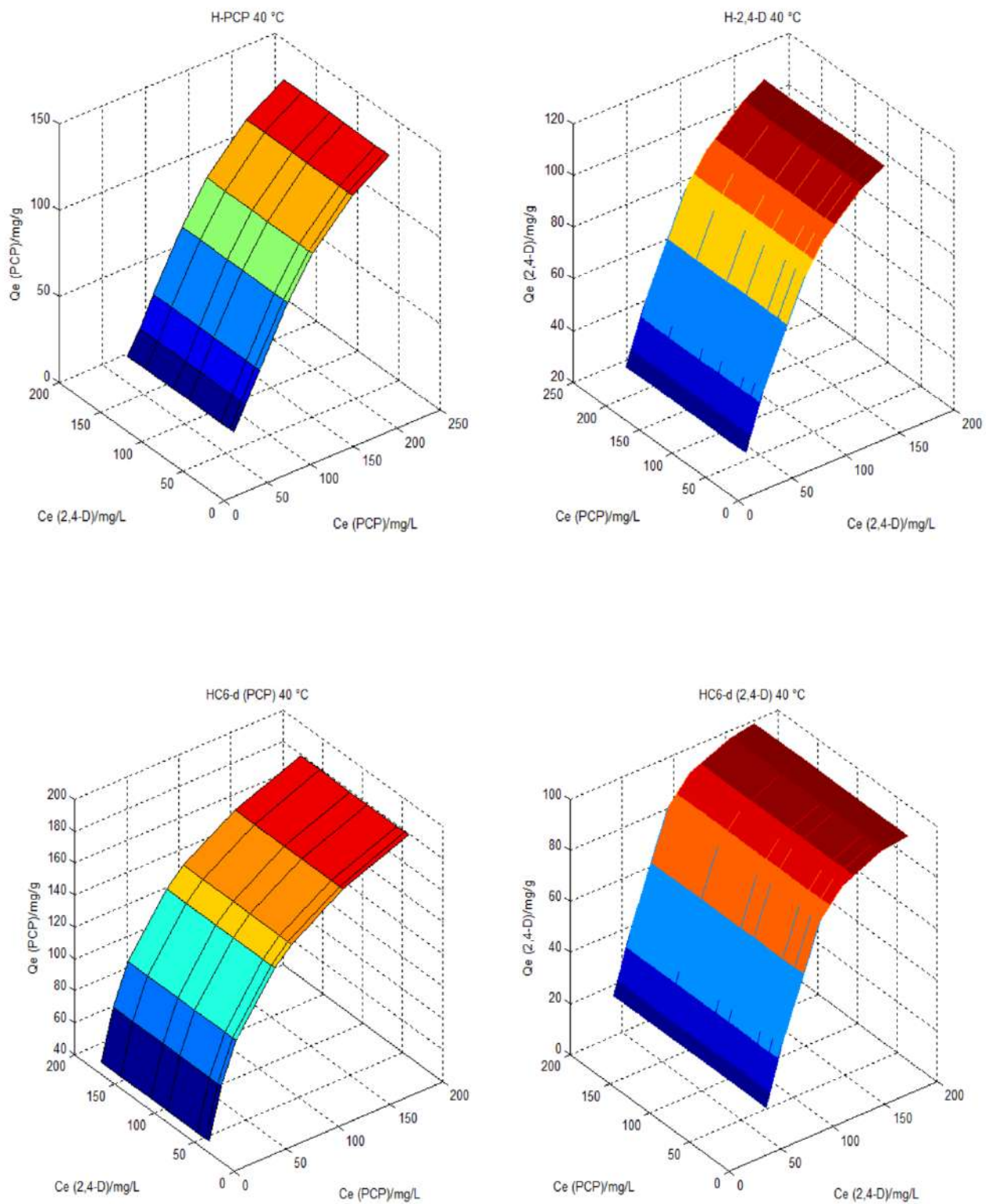
**Figure IV.18.** Isothermes expérimentales (.....) et théoriques d'après le modèle de Sips étendu (—) pour la coadsorption de PCP par H et HC6-d.

#### IV.5.4.5. Isothermes et surfaces tridimensionnelles

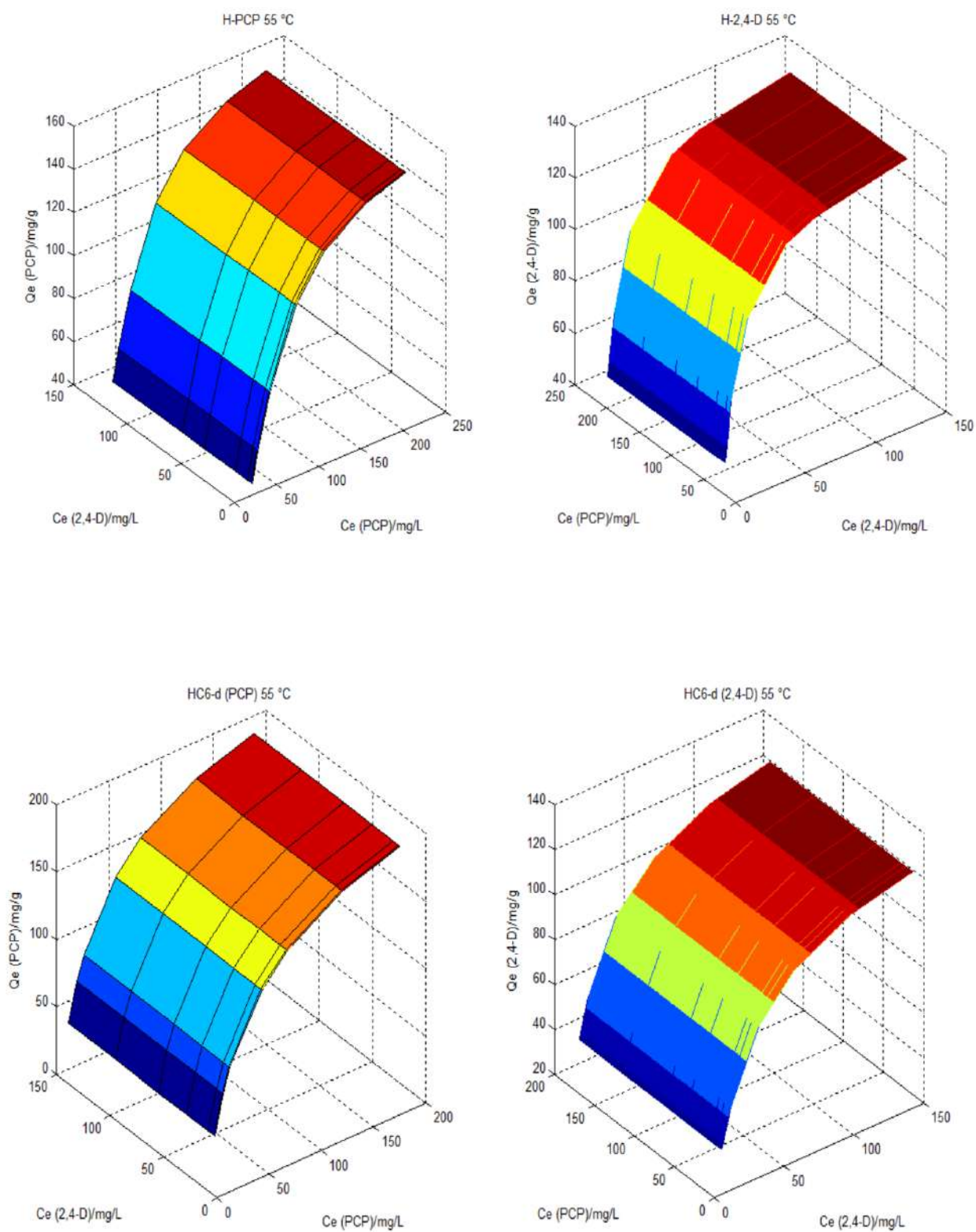
Dans le but de mieux appréhender les courbes expérimentales, des représentations tridimensionnelles ont été élaborées afin d'illustrer l'évolution des quantités adsorbées de 2,4-D et de PCP en fonction de leurs concentrations respectives à l'équilibre. Ces surfaces 3D ont été générées à l'aide du logiciel MATLAB, et les visualisations correspondantes sont présentées sur les figures IV.19 à IV.21.



**Figure IV.19.** Représentations tridimensionnelles à 25 °C des isothermes de coadsorption de 2,4-D et de PCP par H et HC6-d, simulées à l'aide du modèle de Sips étendu.



**Figure IV.20.** Représentations tridimensionnelles à 40 °C des isothermes de coadsorption de 2,4-D et de PCP par H et HC6-d, simulées à l'aide du modèle de Sips étendu.



**Figure IV.21.** Représentations tridimensionnelles à 55 °C des isothermes de coadsorption de 2,4-D et de PCP par H et HC6-d, simulées à l'aide du modèle de Sips étendu.

Les résultats obtenus indiquent que la capacité d'adsorption de 2,4-D est influencée par sa concentration à l'équilibre. Toutefois, une adsorption notable n'est observée qu'à des concentrations élevées, en particulier à 25 et 40 °C, suggérant la nécessité d'une concentration initiale importante en 2,4-D pour atteindre des niveaux d'adsorption significatifs. Ce comportement est plus marqué avec le matériau HC6-d. Par ailleurs, l'adsorption de PCP apparaît étroitement liée à sa concentration à l'équilibre. Une augmentation de cette dernière favorise une rétention accrue. Pour HC6-d, la quantité de PCP adsorbée augmente dès ses plus faibles valeurs de concentration à l'équilibre ( $C_e$ ), contrairement au matériau H, pour lequel le phénomène semble moins accentué.

#### IV.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

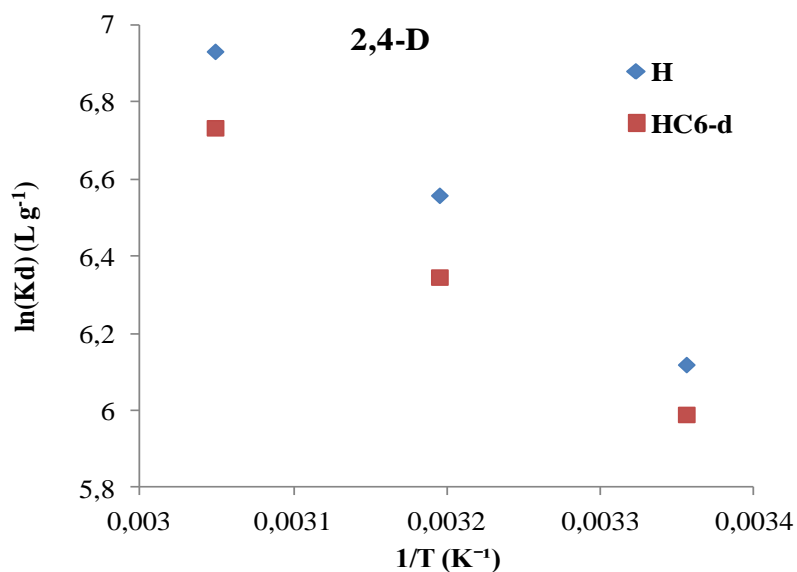
Les paramètres thermodynamiques ont été estimés en utilisant la relation de van't Hoff (§ III.2.11). Les valeurs des paramètres de linéarisation ont été obtenues en partant des figures IV.22a et IV.22b. Les paramètres correspondants sont regroupés dans les tableaux IV.17 et IV.18.

**Tableau IV.17.** Paramètres thermodynamiques de 2,4-D en mode binaire.

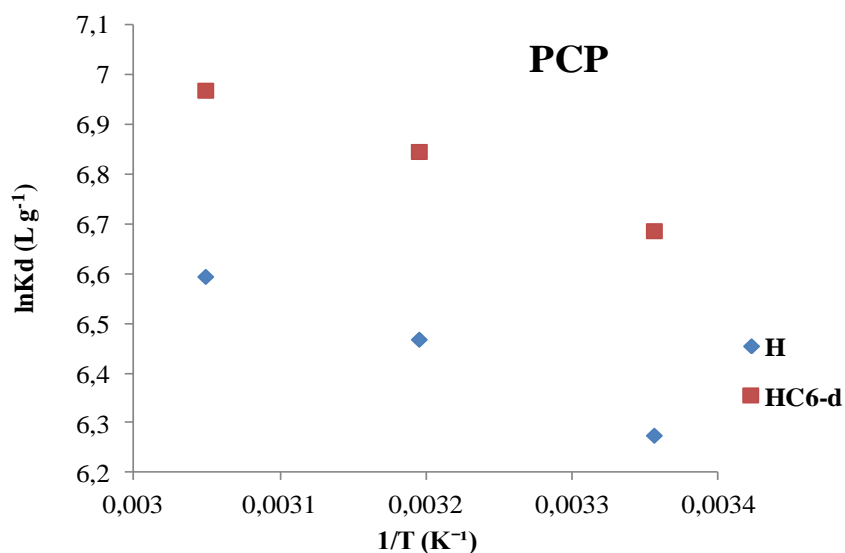
Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			
			25°C	40 °C	55°C	R <sup>2</sup>
H	22,00	0,125	-15,17	-17,04	-18,91	0,999
HC6-d	20,09	0,117	-14,81	-16,57	-18,33	0,997

**Tableau IV.18.** Paramètres thermodynamiques de PCP en mode binaire.

Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			
			25°C	40 °C	55°C	R <sup>2</sup>
H	8,66	0,081	-15,57	-16,79	-18,00	0,992
HC6-d	7,65	0,081	-16,57	-17,79	-19,01	0,998



**Figure IV. 22a.** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour 2,4-D en mode binaire.



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

Les résultats obtenus révèlent des valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  pour l'adsorption simultanée de 2,4-D et de PCP, indiquant un processus endothermique accompagné d'une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-solution. Ce comportement est observé pour les deux composés, que ce soit en système binaire ou en mode monosoluté avec HC6-d, suggérant que la compétition entre les pesticides n'altère pas significativement les propriétés thermodynamiques du système. Par ailleurs, les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  aux températures de 25 °C, 40 °C et 55 °C confirment le caractère spontané du processus de coadsorption.

#### IV.7. MECANISME DE COADSORTION PROPOSE

Dans le cas de nos matériaux H et HC6-d, les résultats expérimentaux indiquent une adsorption préférentielle de PCP au détriment de 2,4-D. Cette sélectivité peut être attribuée aux différences intrinsèques des propriétés physico-chimiques des deux molécules, telles que solubilité, constantes de dissociation acide (pKa) et coefficient de partage octanol/eau (Log Kow), lesquelles influencent leur comportement d'interaction avec le matériau adsorbant.

Le PCP, en raison de sa structure hautement substituée avec cinq atomes de chlore sur un noyau aromatique, présente une forte hydrophobicité ( $\log Kow \approx 5,0$ ). Les groupes  $-Cl$ , incapables de former des liaisons hydrogène avec l'eau, réduisent les interactions avec le solvant aqueux et augmentent l'affinité pour les surfaces hydrophobes. De plus, leur encombrement stérique masque les zones polaires et accentue cet effet. À l'inverse, le 2,4-D, qui ne contient que deux atomes de chlore et porte un groupe carboxylique  $-COOH$  hydrophile, présente une plus grande affinité pour la phase aqueuse ( $\log Kow \approx 2,8$ ) et est donc moins hydrophobe. Le système étudié met en compétition deux composés présentant des caractéristiques d'hydrophobicité distinctes : le PCP, fortement hydrophobe, et le 2,4-D, faiblement hydrophobe. Cette différence d'hydrophobicité se traduit par une adsorption préférentielle de PCP sur HC6-d. L'intercalation de CTAB dans les espaces interfoliaires de l'halloysite confère au matériau HC6-d un caractère hydrophobe prononcé, favorable à l'adsorption de composés peu solubles dans l'eau. Les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles de CTAB et les cycles chlorés du PCP favorisent son ancrage à la surface du matériau, tandis que le 2,4-D est moins retenu.

Toutefois, il serait réducteur d'attribuer la différence d'efficacité d'adsorption uniquement à l'hydrophobicité des molécules. En effet, lors de l'adsorption simultanée des deux composés, le PCP est également mieux adsorbé que le 2,4-D sur l'halloysite naturelle, constituée exclusivement de phase minérale (Tableau IV.12). Cette différence d'adsorption peut être expliquée par les propriétés physico-chimiques distinctes des deux polluants. La forte hydrophobicité de PCP, combinée à sa faible polarité et à sa capacité limitée à interagir avec l'eau, favorise son interaction avec les sites siloxaniques ( $Si-O-Si$ ) peu polaires présents à la surface externe des nanotubes d'halloysite. Ces interactions relèvent des forces de dispersion de London, également qualifiées de liaisons hydrophobes (Khelifa et al., 2023). À l'inverse, le 2,4-D, qui possède un groupe carboxylate hydrophile et un  $\log Kow$  plus faible ( $\approx 2,8$ ), reste fortement solvaté en solution aqueuse, ce qui limite son affinité pour les surfaces minérales hydrophobes. Ainsi, bien que les deux composés soient sous forme anionique au pH de l'étude, l'adsorption préférentielle de PCP sur l'halloysite s'explique par sa plus grande

hydrophobicité et sa polarité réduite, qui le rendent plus compatible avec la surface externe des nanotubes.

#### IV.8. CONCLUSION

Cette étude s'est concentrée sur l'adsorption compétitive de 2,4-D et de PCP par les matériaux H et HC6-d. Afin d'assurer une analyse rigoureuse, des solutions binaires de concentrations initiales équivalentes ont été utilisées, sous un pH de la solution de 7,1.

En système binaire, l'adsorption se produit rapidement durant les 20 premières minutes, suivie d'une phase de stabilisation menant à un plateau. L'équilibre est atteint après environ 2 heures, avec peu de variations observées par la suite. La cinétique de coadsorption est principalement décrite par le modèle du pseudo-second ordre, avec une contribution complémentaire des modèles de diffusion intra-particulaire et d'Elovich. Ces résultats suggèrent que le processus d'adsorption est activé, gouverné par les interactions spécifiques entre l'adsorbant et les molécules adsorbées, tout en étant influencé de manière notable par les mécanismes de diffusion.

Les isothermes obtenues à l'équilibre appartiennent au type L. La séquence observée dans le cas de l'adsorption de 2,4-D par les matériaux HC6-d et H est respectivement la suivante :

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

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

Pour le PCP, elle évolue respectivement comme suit pour HC6-d et H:

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

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

L'adsorption de 2,4-D par HC6-d est inhibée en présence de PCP, tandis qu'elle est renforcée pour le matériau H, suggérant un effet synergique. L'adsorption augmente avec la température en système binaire, indiquant un mécanisme endothermique influencé par l'énergie d'activation. L'adsorption de PCP s'avère plus efficace pour les deux matériaux en système binaire qu'en monosoluté, ce qui suggère un effet synergique induit par la présence

simultanée de 2,4-D. De plus, l'augmentation de la température exerce une influence favorable sur la coadsorption de PCP.

Les quantités totales adsorbées par H en mode compétitif sont supérieures à celles mesurées en mode monosoluté. Cet écart s'accroît avec l'élévation de la température, atteignant 0,8 %, 44 % et 60 % respectivement à 25, 40 et 55 °C. À l'inverse, les quantités totales adsorbées par HC6-d en mode mélange diminuent légèrement par rapport à celles adsorbées en monosoluté. Une baisse d'environ 15 % a ainsi été constatée. La compétition entre le 2,4-D et le PCP n'affecte pas de manière significative la capacité globale d'adsorption du matériau HC6-d.

Les isothermes d'adsorption compétitive expérimentales ne sont pas décrites par le modèle de Langmuir non modifié. Les valeurs du coefficient de détermination sont faibles et celles de l'erreur relative moyenne dépassent 24 %, atteignant un maximum de 100,9 %. Ce modèle ne convient pas, car les paramètres utilisés sont ceux de Langmuir en mode monosoluté, impliquant que chaque contaminant est supposé se comporter de manière indépendante, c'est-à-dire sans interférer avec les autres contaminants présents en solution. Le modèle de Langmuir étendu n'a pas aussi donné une bonne description des isothermes expérimentales, car les valeurs de  $Q_{\max}$  étaient trop élevées, de l'ordre de  $10^6$ , avec des valeurs de  $K_{L1}$  et  $K_{L2}$  négatives. Le modèle de Sips étendu a permis d'ajuster de manière satisfaisante les isothermes expérimentales de coadsorption de 2,4-D et de PCP. Les coefficients de détermination obtenus étaient généralement  $\geq 0,95$  et les erreurs relatives  $\leq 10$  %, indiquant une bonne qualité d'ajustement. Contrairement au modèle de Langmuir classique, ce modèle à six paramètres prend en compte les interactions antagonistes ou synergiques pouvant survenir entre deux solutés en solution. En outre, les capacités maximales estimées étaient cohérentes avec les quantités adsorbées expérimentalement.

Des surfaces tridimensionnelles ont été générées en utilisant MATLAB. Les résultats obtenus indiquent une adsorption de 2,4-D notable qu'à partir d'une concentration initiale importante en 2,4-D, en particulier à 25 et 40 °C et pour le matériau HC6-d. À l'inverse, l'adsorption de PCP par HC6-d augmente dès ses plus faibles valeurs de concentration initiale, contrairement au matériau H, pour lequel le phénomène semble moins accentué.

Les résultats thermodynamiques montrent que l'adsorption simultanée de 2,4-D et de PCP est un processus endothermique et spontané, accompagné d'un accroissement du désordre à l'interface solide-solution. Ce comportement est similaire en système binaire et monosoluté avec HC6-d, indiquant que la compétition entre les deux pesticides n'affecte pas significativement les paramètres thermodynamiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdollahdokht, D., Gao, Y., Faramarz, S., Poustforoosh, A., et al., 2022. Conventional agrochemicals towards nano-biopesticides: an overview on recent advances. *Chem. Biol. Technol. Agric.* 9, 1–19.
- Abdullayev, E., Lvov, Y., 2010. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers. *Journal of Materials Chemistry* 20, 6681–6687.
- Abdullayev, E., Lvov, Y., 2011. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11, 10007–10026.
- Abhilash, P., Singh, N., 2009. Pesticide use and application: an Indian scenario. *J. Hazard. Mater.* 165, 1–12.
- Abou-El-Sherbini, K.S., Elzahany, E.A.M., Wahba, M.A., Drweesh, S.A., Youssef, N.S., 2017. Evaluation of some intercalation methods of dimethylsulphoxide onto HCl-treated and untreated Egyptian kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 137, 33–42.
- Agoramoorthy, G., 2008. Can India meet the increasing food: A demand by 2020? *Futures* 40, 503–506.
- Ahmed Adama, O.E.A., Al-Shammari, A.S., 2023. Preparation and characterization of activated carbon from *Balanites aegyptiaca* seed shell for the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide from aqueous solution. *Desalination Water Treat.* 315, 314–326.
- Alaba, P.A., Sani, M., Mohd, W., Wan, A., 2015. Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. *RSC Adv.* 5, 101127–101147.
- Algieri, C., Pugliese, V., Coppola, G., et al., 2022. Arsenic removal from groundwater by membrane technology: advantages, disadvantages, and effect on human health. *Groundwater Sustain. Develop.* 19, 100815.
- Alrefae, S.H., Aljohani, M., Alkhamis, K., Shaaban, F., El-Desouky, M.G., El-Bindary, A.A., El-Bindary, M.A., 2023. Adsorption and effective removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution via novel metal-organic framework: adsorption isotherms, kinetics, and optimization via Box–Behnken design. *J. Mol. Liq.* 384, 122206.

Amar, A., Khelifa, M., Batonneau-Gener, I., Lecomte-Nana, G.L., Marouf-Khelifa, K., Çoruh, A., Khelifa, A., 2024. Improved ciprofloxacin removal by a novel organohalloysite obtained by phenylphosphonic acid intercalation. *J. Environ. Chem. Eng.* 12, 111791.

Amiri, M.J., Bahrami, M., Beigzadeh, B., Gil, A., 2018. A response surface methodology for optimization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from synthetic and drainage water: a comparative study. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(34), 34277–34293.

Aquino, A., Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M., Lischka, H., 2007. Interaction of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide with soil organic matter moieties: a theoretical study. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 889–899.

Arbuckle, T.E., Cole, D.C., Ritter, L., Ripley, B.D., 2004. Farm children's exposure to herbicides: comparison of biomonitoring and questionnaire data. *Epidemiology* 15, 187–194.

Arévalo-Hernández, A., Reynoso-Silva, M.A., Alvarez-Moya, C., 2011. Compuestos órgano-persistentes y daño genético en núcleos hepáticos de *Goodea atripinnis* del Lago de Chapala. *Sci CUCBA* 13, 1–13.

Awad, A.M., Shaikh, S.M.R., Jalab, R., Gulied, M.H., Nasser, M.S., Benamor, A., Adham, S., 2019. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.* 231, 115719.

Bakhtiary, S., Shirvani, M., Shariatmadari, H., 2013. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. *Microporous Mesoporous Mater.* 168, 30–36.

Balaram, V., Rahaman, W., Roy, P., 2022a. Recent advances in MCICP-MS applications in the earth, environmental sciences: challenges and solutions. *Geosyst. Geoenviron.*

Balaram, V., Rahaman, W., Roy, P., 2022b. Uranium in groundwater in parts of India and the world: a comprehensive review of sources, impact on the environment and human health, analytical techniques, and mitigation technologies. *Geosyst. Geoenviron.*

Belcaid, A., Beakou, B.H., Bouhsina, S., & Anouar, A. (2024). Insight into adsorptive removal of methylene blue, malachite green, and rhodamine B dyes by cassava peel biochar (*Manihot esculenta* Crantz) in single, binary, and ternary systems: Competitive adsorption study and theoretical calculations. *Biomass Convers. Biorefin.*, 14, 7783–7806.

Belghazdis, M., Hachem, E., 2022. Clay and Clay Minerals: A Detailed Review. *International Journal of Recent Technology and Applied Science*, p-ISSN: 2721-2017, e-ISSN: 2721-7280.

Belkassa, K., Khelifa, M., Batonneau-Gener, I., 2021. Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction. *J. Hazard. Mater.* 415, 125656.

Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., Derriche, Z., Khelifa, A., 2011. Adsorptive properties of X zeolites modified by transition metal cation exchange. *Adsorption* 17, 361–370.

Benjamin, K., 2004. The Clay Mineral – Structure. Available from [http://www.groundwaterresearch.com.au/reference\\_files/hydrology\\_and\\_the\\_clay\\_minerals/structure.htm](http://www.groundwaterresearch.com.au/reference_files/hydrology_and_the_clay_minerals/structure.htm) (Accessed on 2020-07-23).

Bessaha, F., Bessaha, G., Benhouria, A., Benalioua, B., Bendahma, F., Boucif, F., Mahrez, N., Ziane, S., Çoruh, A., Khelifa, A., 2024. Removal of emerging contaminants using local materials: insights from batch studies. *Desalination Water Treat.* 317, 100292.

Bessaha, F., Bessaha, G., Ziane, S., Khelifa, A., 2023. Adsorption of methyl orange on bentonite: design, modeling, and analysis of experiments. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*

Bessaha, F., Mahrez, N., Marouf-Khelifa, K., Çoruh, A., Khelifa, A., 2019. Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: Equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 4253–4260.

Bhatnagar, A., Anastopoulos, I., 2017. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: a review. *Chemosphere* 168, 885–902.

Bohara, K., Bhatt, L.R., Saud, P., et al., 2022. Assessment of neurotoxic pesticide residues in fruits and vegetables by Bioassay technique. *J. Nepal Chem. Soc.* 43, 124–129.

Boo, W., Sun, L., Liu, J., Clearfield, A., 2007. Effective Intercalation and Exfoliation of Nanoplatelets in Epoxy via Creation of Porous Pathways. *J. Phys. Chem. C.* 111, 10377–10381.

- Bracht, F., Bracht, A., 2019. Kinetics of the metabolic effects, distribution spaces, and lipid-bilayer affinities of the organo-chlorinated herbicides 2,4-D and picloram in the liver. *Toxicol. Lett.* 313, 137–149.
- Bradberry, S.M., Proudfoot, A.T., Vale, J.A., 2004. Poisoning due to Chlorophenoxy herbicides. *Toxicol. Rev.* 23(2), 65–73.
- Brito, G.M., Roldi, L.L., Schetino Jr., M.A., Checon Freitas, J.C., Cabral Coelho, E.R., 2020. High performance of activated biocarbon based on agricultural biomass waste applied for 2,4-D herbicide removing from water: adsorption, kinetic and thermodynamic assessments. *J. Environ. Sci. Health B* 55 (9), 767–782.
- Bueno Franco Salla, G., Bracht, L., Valderrama Parizotto, A., Comar, J.F., Peralta, R.M., Bracht, F. & Bracht, A., 2019. Kinetics of the metabolic effects, distribution spaces and lipid-bilayer affinities of the organo-chlorinated herbicides 2,4-D and picloram in the liver. *Toxicology Letters*, 313, 137–149.
- Butova, V.V., Bauer, T.V., Polyakov, V.A., Rajput, V.D., Minkina, T.M., 2024. Analyzing the benefits and limitations of advanced 2,4-D herbicide. *Crop Prot.* 184, 106865.
- Candamano, S., Sgambitterra, E., Lamuta, C., et al., 2019. Graphene nanoplatelets in geopolymeric systems: a new dimension of nanocomposites. *Mater. Lett.* 236, 550–553.
- Cao, L., Zhou, Z., Niu, S., Cao, C., Li, X., Shan, Y., Huang, Q., 2018. Positive-charge functionalized mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers for controlled 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid sodium salt release. *J. Agric. Food Chem.* 66(26), 6594–6603.
- Celis, E., Elefsiniotis, P., Singhal, N., 2008. Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions. *Wat. Res.* 42, 3218–3224.
- Chen, H., Yan, H., Pei, Z., Wu, J., Li, R., Jin, Y., Zhao, J., 2015. Trapping characteristic of halloysite lumen for methyl orange. *Appl. Surf. Sci.* 347, 769–776.
- Chern, J., & Wu, C., 2001. Desorption of dye from activated carbon beds: Effects of temperature, pH, and alcohol. *Water Research*, 35, 4159–4165.
- Chien, S.H., Clayton, W.R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 265–268.

Clearfield, A., Müller-Warmuth, W., Schöllhorn, R., 1994. Progress in Intercalation Research. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Acad. Publ. 31, 240–263.

Colt, J.S., Lubin, J., Camann, D., Davis, S., Cerhan, J., Severson, R.K., Cozen, W., Hartge, P., 2004. Comparison of pesticide levels in carpet dust and self-reported pest treatment practices in four US sites. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 14, 74–83.

Cosgrove, S., Jefferson, B., Jarvis, P., 2019. Pesticide removal from drinking water sources by adsorption: a review. *Environ. Technol. Rev.* 8 (1), 1–24.

Choy, K. H., Porter, J. F., McKay, G., 2000. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Chem. Eng. J.* 45, 575–584

Curwin, B.D., Hein, M.J., Sanderson, W.T., Barr, D.B., Heederik, D., Reynolds, S.J., Ward, E.M., Alavanja, M.C., 2005. Urinary and hand wipe pesticide levels among farmers and nonfarmers in Iowa. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 15, 500–508.

De, A., Bose, R., Kumar, A., Mozumdar, S., 2014. Worldwide pesticide use. In: *Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles* (pp. 5–6). Springer, India.

Dehghani, M.H., Ahmadi, S., Ghosh, S., Khan, M.S., Othmani, A., Khanday, W.A., Gökkus, Ö., Osagie, C., Ahmaruzzaman, Md., Mishra, S.R., Lima, E.C., Mubarak, N.M., Karri, R.R., Ansari, K., 2024. Sustainable remediation technologies for removal of pesticides as organic micro-pollutants from water environments: A review. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 19, 100558.

Deng, Y., Dixon, J.B., White, G.N., 2003. Molecular configurations and orientations of hydrazine between structural layers of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 257, 208–227.

Deng, S., Maa, R., Yua, Q., Huang, J., Yua, G., 2009. Enhanced removal of pentachlorophenol and 2,4-D from aqueous solution by an aminated biosorbent. *J. Hazard. Mater.* 165, 408–414.

DeQuattro, Z.A., Karasov, W.H., 2016. Impacts of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid aquatic herbicide formulations on reproduction and development of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.* 35(6), 1478–1488.

de Souza, F.M., dos Santos, O.A., Vieira, M.G.A., 2019. Adsorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 18329–18342.

Diagboya, P.N., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., 2014. Microscale scavenging of pentachlorophenol in water using amine and tripolyphosphate-grafted SBA-15 silica: Batch and modeling studies. *J. Environ. Manag.* 146, 42–49.

Doczekalska, B., Kuśmierk, K., Świątkowski, A., Bartkowiak, M., 2018. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials. *J. Environ. Sci. Health B* 53 (5), 290–297.

El Mahmoudi, S., Elmchaouri, A., El Kaimech, A., Gil, A., 2022. Optimization of the pentachlorophenol adsorption by organo-clays using Box–Behnken experimental design methodology. *Mater.* 15, 7169.

Ederer, J., Ryšánek, P., Vrtoch, L., Neubertová, V., Henych, J., Životský, O., Janoš, P., Adamec, S., Kolská, Z., 2024. Magnetite/ceria-based composites for effective adsorption of pharmaceuticals and pesticides in water. *J. Water Process Eng.* 63, 105446.

Ensminger, M.P., Budd, R., Kelley, K.C., Goh, K.S., 2013. Pesticide occurrence and aquatic benchmark exceedances in urban surface waters and sediments in three urban areas of California, USA, 2008–2011. *Environ. Monit. Assess.* 185, 3697–3710.

Enyoh, C. E., & Isiuku, B. O., 2021. Competitive biosorption and phytotoxicity of chlorophenols in aqueous solution to *Canna indica* L. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100094.

Erbil, H.Y., 2006. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing.

Estevinho, B.N., Ratola, N., Alves, A., Santos, L., 2006. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues. *J. Hazard. Mater.* B137, 1175–1181.

Fagan, R., McCormack, D.E., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C., 2016. A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42, 2–14.

Fahimizadeh, M., Wong, L.W., Baifa, Z., Sadjadi, S., Auckloo, S.A., Palaniandy, K., Pasbakhsh, P., Lee Tan, J.B., Raman Singh, R.K., Yuan, P., 2024. Halloysite clay nanotubes: Innovative applications by smart systems. *Appl. Clay Sci.* 251, 107319.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 2024. FAOSTAT: Pesticides Use. [Accessed July 2024]. Available at: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>. Licence: CC-BY-4.0.

Fard, M.A., Barkdoll, B., 2018. Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 249, 193–202.

Fenik, J., Tankiewicz, M., Biziuk, M., 2011. Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. *TrAC Trends Anal. Chem.* 30, 814–826.

Frances, O., Ilka, L., Werner, K., Edwin, R., 2009. Endocrine disrupting effects of herbicides and pentachlorophenol; in vitro and in vivo evidence. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2144–2150.

Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385–470.

Frost, R.L., Kristof, J., Horvath, E., Klopogge, J.T., 2000. Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K. *J. Colloid Interface Sci.* 226, 318–327.

Fukushima, M., Okabe, R., Nishimoto, R., Fukuchi, S., Sato, T., Terashima, M., 2014. Adsorption of pentachlorophenol to a humin-like substance–bentonite complex prepared by polycondensation reactions of humic precursors. *Appl. Clay Sci.* 87, 136–141.

Gallego-Schmid, A., Tarpani, R.R.Z., 2019. Life cycle assessment of wastewater in developing countries. *Water Res.* 153, 63–79.

Geyer, H.J., Scheunert, I., Korte, F., 1987. Distribution and bioconcentration potential of the environmental chemical pentachlorophenol (PCP) in different tissues of humans. *Chemosphere* 16 (4), 887–899.

Gharsallah, A., Tahri, N., Duplay, J., et al., 2022. Performances of NF and RO applied in combined system and separately for the treatment and recycling of biologically pretreated real textile wastewater. *J. Phase Change Mater.* 2, 24–47.

Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765.

Girón-Navarro, R., Linares-Hernández, I., Teutli-Sequeira, E.A., Martínez-Miranda, V., Santoyo-Tepole, F., 2021. Evaluation and comparison of advanced oxidation processes for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D): a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*

Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V.K., Tushara Chaminda, G.G.T., An, A.K., Kumar, M., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. *Groundw Sustain. Dev.* 6, 169–180.

Goh, P.S., Ahmad, N.A., Wong, T.W., et al., 2022. Membrane technology for pesticide removal from aquatic environment: status quo and way forward. *Chemosphere* 307, 136018.

Guan, H., Zhao, Y., 2020. Decontamination application of nanoclays, in: Clay Nanoparticles: Properties and Applications. *Micro and Nano Technologies*, pp. 203–224.

Guggenheim, S., Introduction to the properties of clay minerals. Available from [http://www.minsocam.org/msa/Monographs/Mngrp\\_03/MG003\\_371-388.pdf](http://www.minsocam.org/msa/Monographs/Mngrp_03/MG003_371-388.pdf)

Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., Nayak, A., 2011. Pesticides removal from wastewater by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Res.* 45 (13), 4047–4055.

Gupta, V.K., 2019. High-performance removal of diazinon pesticide from water using multi-walled carbon nanotubes. *Microchem. J.* 145, 486–491.

Gyawali, K., 2018. Pesticide uses and its effects on public health and environment. *J. Health Promotion* 6, 28–36.

Gonzalez-Hourcade, M., dos Reis, G.S., Grimm, A., Dinh, V.M., Lima, E.C., Larsson, S.H., Gentili, F.G., 2022. Microalgae biomass as a sustainable precursor to produce nitrogen-doped biochar for efficient removal of emerging pollutants from aqueous media. *J. Clean. Prod.* 348, 131280.

Haciosmanoglu, G. G., Mejías, C., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., Alonso, E., 2022. Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. *J. Environmental Management.* 317, 115397.

Hadoudi, N., Ahari, M., Zaki, N., Charki, A., El Ouarghi, H., Bayoussef, A., Mansori, M., Mourabit, F., Salhi, A., Amhamdi, H., 2024. Removal Efficiency of Phenolic Compounds (Bisphenol A and Pentachlorophenol) by Adsorption Using a Bentonite-CTAB. In: *Recent Advances in Montmorillonite*. IntechOpen.

Hadoudi, N., Charki, A., El Ouargui, H., Mourabit, F., Salhi, A., Amhamdi, H., Ahari, M., 2023. Sorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution onto Activated Bentonite: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics Study. *Egypt. J. Chem.* 66(6), 353–361.

Hajjghasemkhan, A., Taghavi, L., Moniri, E., Hassani, A.H., Panahi, H.A., 2022. Adsorption kinetics and isotherms study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by 3-dimensional/graphene oxide/magnetic from aquatic solutions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 102 (5), 1171–1191.

Harrington, K.C., Ghanizadeh, H., 2017. Herbicide application using wiper applicators - a review. *Crop Protect.* 102, 56–62.

Hazrin, H.M.M.N., Lim, A., Li, C., Chew, J.J., Sunarso, J., 2022. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm trunk-derived activated carbon: Isotherm and kinetic studies at acidic, ambient condition. *Mater. Today Proc.* 64, 1557–1562.

He, H., Zhou, Q., Martens, W.N., Kloprogge, T.J., Yuan, P., Xi, Y., Zhu, J., Frost, R.L., 2006. Microstructure of HDTMA<sup>+</sup>-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. *Clays Clay Miner.* 54, 689–696.

Henault-Ethier, L., 2015. Health and environmental impacts of pyrethroid insecticides: what we know, what we don't know and what we should do about it. Executive Summary and Scientific Literature Review. Prepared for Equiterre68. Montreal, Canada.

Heudorf, U., Letzel, S., Peters, M., Anger, J., 2000. PCP in the blood plasma: Current exposure of the population in Germany, based on data obtained in 1998. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 203, 135–139.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochem.* 34, 451–465.

Ho, Y.S., & McKay, G. 2004. Sorption of Copper(II) from aqueous solution by peat. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158, 77–97.

Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, Soil Pollut.* 141, 1–33.

Ighalo, J.O., Adeniyi, A.G. & Adelodun, A.A. 2021. Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: performance evaluation via physical attributes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 117–137.

Ighalo, J. O., Ajala, O. J., Umenweke, G., Ogunniyi, S., Adeyanju, C. A., Igwegbe, C. A., Adeniyi, A. G., 2020. Mitigation of clofibric acid pollution by adsorption: A review of recent developments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8, 104264.

Ighalo, J.O., Ojukwu, V.E., Umeh, C.T., Aniagor, C.O., Chinyelu, C.E., Ajala, O.J., Dulta, K., Adeola, A.O. & Rangabhashiyam, S., 2023. Recent advances in the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water. *Journal of Water Process Engineering*, 56, 104514.

Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., 2018. Promoting the oxidative removal rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on gold-doped WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide photocatalysts under UV light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 351, 69–77.

International Agency for Research on Cancer, 1991. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 53; *International Agency for Research on Cancer*, Occupational exposures in insecticide application, and some pesticides, Lyon.

Israelachvili, J.N., 2011. Intermolecular and surface forces, Third Edition. Elsevier.

Izanloo, M., Esrafil, A., Jonidi Jafari, A., Farzadkia, M., Behbahani, M., & Sobhi, H. R., 2018. Application of a novel bifunctional nanoadsorbent for the simultaneous removal of inorganic and organic compounds: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*.

Jaroniec, M., Derylo, A., Marczewski, A. W., 1983. The Langmuir–Freundlich equation in adsorption from dilute solutions on solids. *Monatsh. Chem.* 114, 393–397.

Jatoi, A.S., Mubarak, N.M., Hashmi, Z., et al., 2022. New insights into MXene applications for sustainable environmental remediation. *Chemosphere* 313, 137497.

Jaycock, M.J., Parfitt, G.D., 1981. Chemistry of interfaces. Ellis Horwood Ltd., Chichester, U.K.

Jiang, D., Jing, H., Liu, Z., Jia, C., Liu, Q., 2021. Natural Halloysite nanotube as a spatially confined Nanoreactor for improving photocatalytic performance. *J. Phys. Chem. C* 125, 15316–15323.

Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., 2005. Halloysite clay minerals—a review. *Clay Minerals* 40, 383–426.

Jung, C., Boateng, L. K., Flora, J. R. V., Oh, B., Yoo n, J. S. M. C. Y. A., Yoon, Y., 2015. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. *Chem. Eng. J.* 264, 1–9.

Kaminski, W., Kusmierk, K., & Swiatkowski, A., 2014. Sorption equilibrium prediction of competitive adsorption of herbicides 2,4-D and MCPA from aqueous solution on activated carbon using ANN. *Adsorption*, 20(8), 899–904.

Kani, A.N., Dovi, E., Aryee, A.A., Han, R., Qu, L., 2022. Efficient removal of 2,4-D from solution using a novel antibacterial adsorbent based on tiger nut residues: adsorption and antibacterial study. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (42), 64177–64191.

Keiluweit, M., Kleber, M., 2009. Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic  $\pi$ -systems. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3421–3429.

Kerr, P.F., 1952. Formation and occurrence of clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 1, 19–32. Tong, W.K., 2000. Introduction to Clay Minerals.

Khelifa, A., Hasnaoui, A., Derriche, Z., Bengueddach, A., 2001. Adsorption de CO<sub>2</sub> par des zéolithes X échangées par des cations bivalents. *Ann. Chim. Sci. Matér.* 26, 55–66.

Khelifa, M., Mellouk, S., Lecomte-Nana, G.L., Batonneau-Gener, I., Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A., 2023. Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: preparation, characterization, performance and mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.* 348, 112412.

Khraisheh, M.A.M., Al-Ghouti, M.A., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2005. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Res.* 39, 922–932.

Kılıç, O., Boz, I., Eryılmaz, G.A., 2020. Comparison of conventional and good agricultural practices farms: a socio-economic and technical perspective. *J. Clean Prod.* 258, 120666.

Kırbyık, Ç., Pütün, A.E., Pütün, E., 2017. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Surf. Interfaces* 8, 182–192.

Kodali, J., Arunraj, B., Sathvika, T., Kumar, A.S.K., Nagarathnam, R., 2021. Prospective application of diethylaminoethyl cellulose (DEAE-cellulose) with a high adsorption capacity toward the detoxification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water. *RSC Adv.* 11 37, 22640–22651.

Kumari, N., Mohan, C., 2021. Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. In: *Clay and Clay Minerals*. IntechOpen, London.

Kurtoğlu, A.E., & Atun, G., 2016. Competitive adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide and humic acid onto activated carbon for agricultural water management. *Desalination and Water Treatment*, 57, 25653–25666.

Kuśmierk, K., Sankowska, M., Świątkowski, A., 2014. Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 52, 178–183.

Lafrance, P., Villeneuve, J. P., Mazet, M., Ayele, J., & Fabre, B., 1991. Organic compounds adsorption onto activated carbon: The effect of association between dissolved humic substances and pesticides. *Environmental Pollution*, 72, 331–344.

Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24, 1–39.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.

Larbi, N. E. H., Merouani, D. R., Aguedal, H., Iddou, A., Khelifa, A., 2019. Removal of heavy metals Cd(II) and Al(III) from aqueous solutions by an eco-friendly biosorbent. *Key Eng. Mater.* 800, 181–186.

Layer silicate clays – Genesis and classification. Available from <http://ecoursesonline.iasri.res.in/Courses/Introduction%20to%20Soil%20Science/SSAC121/Data%20Files/lec15.pdf> (Accessed on 2020-07-30).

Leone, V.O., Pereira, M.C., Aquino, S.F., Oliveira, L.C.A., Correa, S., Ramalho, T.C., Gurgel, L.V.A., Silva, A.C., 2018. Adsorption of diclofenac on a magnetic adsorbent based on maghemite: experimental and theoretical studies. *New J. Chem.* 42, 437–449.

Levis, S., Deasy, P., 2002. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics* 243, 125–134.

Li, Z., Yao, M., Lin, J., Yang, B., Zhang, X., & Lei, L., 2013. Pentachlorophenol sorption in the cetyltrimethylammonium bromide/bentonite one-step process in single and multiple solute systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, 2610–2615.

Liang, W.G., Ding, H., Wang, Y., Liang, N., 2013. Intercalation of cetyl trimethylammonium ion into sericite in the solvent of dimethyl sulfoxide. *Appl. Clay Sci.* 74, 119–124.

Liu, B., Guo, N., Wang, Z., Wang, Y., Hao, X., Yang, Z., Yang, Q., 2022. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over Fe–Zr-based metal-organic frameworks: synthesis, characterization, kinetics, and mechanism studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 10(3), 107472.

Lü, X., Zhang, Q., Yang, W., Li, X., Zeng, L., Li, L., 2015. Catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over novel Fe–Ni/AC. *RSC Adv.* 5, 10537–10545.

Lvov, Y., Aerov, A., Fakhrullin, R., 2014. Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites. *Advances in Colloid and Interface Science* 207, 189–198.

Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 31, 1–10.

Madejová, J., Pentrák, M., Pálková, H., Komadel, P., 2010. IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites. *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd.* 41, 22–71.

Mahmoodian, H., Moradi, O., Tyagi, I., Maity, A., Asif, M., Gupta, V.K., 2015. Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite. *J. Mol. Liq.* 202, 189–198.

Mahrez, N., Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., Khelifa, A., 2015. Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide. *Compos. Interfaces.* 22, 403–417.

Mahrez, N., Bessaha, F., Marouf-Khelifa, K., Çoruh, A. & Khelifa, A. (2020). Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite. *Desalination and Water Treatment*, **207**, 410–419.

Majewski, M.S., Capel, P.D., 2019. Pesticides in the atmosphere: distribution, trends, and governing factors. CRC Press.

Mansour, F., Al-Hindi, M., Yahfoufi, R., Ayoub, G.M., Ahmad, M.N., 2018. The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 17, 109–145.

Manzotti, F., dos Santos, O.A.A., 2019. Evaluation of removal and adsorption of different herbicides on commercial organophilic clay. *Chem. Eng. Commun.* 206 (11), 1515–1532.

Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A., Belhakem, A., Marouf, R., Abdelmalake, F., Addou, A., 2004. The adsorption of pentachlorophenol from aqueous solutions onto exchanged Al-MCM-41 materials. *Adsorpt. Sci. Technol.* 22, 1–12.

Masson, S., Gineys, M., Delpeux-Ouldriane, S., Reinert, L., Guittonneau, S., Béguin, F., & Duclaux, L., 2016. Single, binary, and mixture adsorption of nine organic contaminants onto a microporous and a microporous/mesoporous activated carbon cloth. *Microporous and Mesoporous Materials.*

Mehdi, K., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G.L., Batonneau, I., Fabrice, G., Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A., 2019. A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: Preparation, characterization, and mechanism. *Chem. Pap.* 73, 131–139.

- Mohammadi, F., Esraflı, A., Kermani, M., & Behbahani, M., 2018. Application of modified magnetic nanoparticles with amine groups as an efficient solid sorbent for simultaneous removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid from aqueous solution: Optimization and modeling. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15, 421–429.
- Mojiri, A., Zhou, J.L., Robinson, B., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., Farraji, H., Vakili, M., 2020. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere* 253, 126646.
- Morgan, M.K., Sheldon, L.S., Thomas, K.W., Egeghy, P.P., Croghan, C.W., Jones, P.A., Chuang, J.C., Wilson, N.K., 2008. Adult and children's exposure to 2, 4-D from multiple sources and pathways. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 18, 486–494.
- Morin-Crini, N. & Crini, G. (eds), 2017. *Eaux industrielles contaminées*. Besançon: Presses Universitaires de Franche-Comté, 513 p.
- Murray, H.H., 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite – Sepiolite, and Common Clays*. Elsevier, Amsterdam.
- Mushtaq, N., Singh, D.V., Bhat, R.A., et al., 2020. Freshwater contamination: sources and hazards to aquatic biota. *Fresh Water Pollution Dynam. Remed.*, 27–50.
- Namasivayam, C., Kavitha, D., 2004. Removal of phenol and chlorophenols from water by coir pith carbon: equilibrium and rate studies. *J. Environ. Sci. Eng.* 46, 217–232.
- Naranjo, P.M., Molina, J., Sham, E.L., Torres, E.M.F., 2015. Synthesis and characterization of HDTMA organoclays: Insights into their structural properties. *Quim. Nov.* 38, 166–171.
- Naranjo, P.M., Sham, E.L., Castellon, E.R., Torres Sanchez, R.M., Farfan Torres, E.M., 2013. Identification and quantification of the interaction mechanisms between the cationic surfactant HDTMA-Br and montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 61, 98–106.
- Nikhilesh, S., Trivedi, A., Mandavgane, S., 2018. Fundamentals of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Removal from Aqueous Solutions. *Separation & Purification Reviews* 00, 1–18.

Nunes de Morais, A.M., Medeiros Araújo, D., Barbosa Segundo, I.D., Vieira dos Santos, E., Leal de Castro, S.S., Martínez-Huitle, C.A. & Fernandes Alves, J.J., 2023. A sustainable electrochemical-based solution for removing acetamiprid from water. *Applied Sciences*, 13(19), 10963.

Orduz, A.E., Acebal, C., Zanini, G., 2021. Activated carbon from peanut shells: 2,4-D desorption kinetics study for application as a green material for analytical purposes. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 104601.

Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., Crini, G., 2022. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 20, 2311–2338.

Park, J., Shore, J., 1984. Water for the dyehouse: Supply, consumption, recovery and disposal. *J. Soc. Dyers Colour.* 100, 383-399.

Parlayıcı, Ş., Pehlivan, E., 2024. Methylene blue removal using nano-TiO<sub>2</sub>/MWCNT/chitosan hydrogel composite beads in aqueous medium. *Chemosphere* 365, 143244.

Paul, S.K., Xi, Y., Sanderson, P., Deb, A.K., Islam, Md. R., Naidu, R., 2023. Investigation of herbicide sorption-desorption using pristine and organoclays to explore the potential carriers for controlled release formulation. *Chemosphere* 337, 139335.

Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Ulibarri, M.A., 2005. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 30, 125–133.

Pereira, H.A., da Boit, K.M., Vieira, Y., Diel, J.C., Netto, M.S., Reske, G.D., Lorenzetti, E., Silva, L.F., Burgo, T.A., Dotto, G.L., 2023. Adsorptive behavior of multi-walled carbon nanotubes immobilized magnetic nanoparticles for removing selected pesticides from aqueous matrices. *Chemosphere* 325, 138384.

Pohl, W.L., 2011. *Economic Geology: Principles and Practice: Metals, Minerals, Coal and Hydrocarbons – Introduction to Formation and Sustainable Exploitation of Mineral Deposits.* Chichester: Wiley. p. 331.

- Pukcothanung, Y., Siritanon, T., Rangsiwatananon, K., 2018. The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 1,1'-dimethyl-4,4''-bipyridinium ion. *Microporous Mesoporous Mater.* 258, 131–140.
- Qiu, P., Cui, D., Khim, J., 2017. Facile synthesis of uniform magnetic graphitic carbon for an efficient adsorption of pentachlorophenol. *RSC Adv.* 7, 35012–35015.
- Quan, X., Ma, J., Xiong, W., Wang, X., 2015. Bioaugmentation of half-matured granular sludge with special microbial culture promoted establishment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degrading aerobic granules. *Bioproc. Biosyst. Eng.* 38, 1081–1090.
- Qurratu, A., 2016. A Review of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Derivatives: 2,4-D Dimethylamine Salt and 2,4-D Butyl Ester.
- Radhika, M., Palanivelu, K., 2006. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—kinetics and isotherm analysis. *J. Hazardous Mater.* 138, 116–124.
- Rajendran, A., Mahalingam, S., Ramesh Babu, G., Rajeshwari Rajendra, K., Nathan, B., 2021. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid poisoning mimicking as organophosphorus poisoning. *Cureus* 13(1), e12852.
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., et al., 2019. Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environ. Int.* 122, 52–66.
- Redlich, O., Peterson, D. L., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1024
- Reynolds, C., Jackson, T., Rawls, W., 2000. Estimating soil water-holding capacities by linking the Food and Agriculture Organization soil map of the world with global pedon databases and continuous pedotransfer functions. *Water Resour. Res.* 36, 3653–3662.
- Road, A.I., 2018. Properties and modification methods of halloysite nanotubes: A state-of-the-art review. *J. Chil. Chem. Soc.* 3, 4109–4125.

Rodil, R., Quintana, J.B., Concha-Graña, E., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., 2012. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 86, 1040–1049.

Rodrigo, M., Oturan, N., Oturan, M.A., 2014. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review. *Chem. Rev.* 114, 8720–8745.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 1999. Adsorption by powders & porous solids, principles, methodology and applications. *Acad. Press*. London.

Sadtler Spectral Handbooks Inc., 2005. Info. Bio-Rad Laboratories.

Saleh, I.A., Zouari, N., Al-Ghouti, M.A., 2020. Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical, and biological treatment approaches. *Environ. Technol. Innov.* 19, 101026.

Sarkar, B., Singh, M., Mandal, S., Churchman, G.J., Bolan, S.N., 2018. Clay minerals—Organic matter interactions in relation to carbon stabilization in soils. *The Future of Soil Carbon*, 71–86.

Sarkar, S., Chakraborty, S., 2021. Nanocomposite polymeric membrane: a new trend in water and wastewater treatment: a short review. *Groundwater Sustain. Develop.* 12, 100533.

Schultz, D.G., 1989. An Introduction to Soil Mineralogy. In: Dixon, J.B., Weed, S.B., (Eds.), *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed., Soil Science Society of America: Madison, WI, 1–34.

Schwaab, M., Steffani, E., Barbosa-Coutinho, E., Severo Júnior, J.B., 2017. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. *Chem. Eng. Sci.* 173, 179–186.

Serrano, L., DeLorenzo, M.E., 2008. Water quality and restoration in a coastal subdivision stormwater pond. *J. Environ. Manag.* 88, 43–52.

Shankar, A., Kongot, M., Saini, V.K., Kumar, A., 2018. Removal of pentachlorophenol pesticide from aqueous solutions using modified chitosan. *Arab J. Chem.* 13.

Shchukin, D.G., Sukhorukov, G.B., Price, R.R., Lvov, Y.M., 2005. Halloysite nanotubes as biomimetic nanoreactors. *Small* 1, 510–513.

Shirzad-Siboni, M., Khataee, A., Hassani, A., Karaca, S., 2015. Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. *Compt. Rendus Chim.* 18, 204–204.

Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*, 16, 490–495.

Solangi, N.H., Anjum, A., Tanjung, F.A., et al., 2021. A review of recent trends and emerging perspectives of ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> separation. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105860.

Solangi, N.H., Hussin, F., Anjum, A., et al., 2023. A review of encapsulated ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture. *J. Mol. Liq.* 374, 121266.

Solangi, N.H., Mubarak, N.M., Karri, R.R., et al., 2022. Applications of advanced MXene-based composite membranes for sustainable water desalination. *Chemosphere* 314, 137643.

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

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

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

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

Thomas, K.W., Dosemeci, M., Hoppin, J.A., Sheldon, L.S., Croghan, C.W., Gordon, S.M., Jones, M.L., Reynolds, S.J., Raymer, J.H., Akland, G.G., 2010. Urinary biomarker, dermal, and air measurement results for 2,4-D and chlorpyrifos farm applicators in the agricultural health study. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 20, 119–134.

Tiwari, B., Kharwar, S., Tiwari, D.N., 2019. Chapter 15: Pesticides and rice agriculture. In: Mishra, A.K., Tiwari, D.N., Rai, A.N. (Eds.), *Cyanobacteria*. Academic Press, pp. 303–325.

Trivedi, N.S., Mandavgane, S.A., 2018. Fundamentals of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions. *Separation & Purification Reviews* 0, 1–18

Tsaboula, A., Papadakis, E.N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2016. Environmental and human risk hierarchy of pesticides: a prioritization method, based on monitoring, hazard assessment and environmental fate. *Environ. Int.* 91, 78–93.

Tudi, M., Ruan, H.D., Wang, L., et al., 2021. Agriculture development, pesticide application, and its impact on the environment. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18, 1–23.

Tulp, H., Fenner, K., Schwarzenbach, R.P., Goss, K.-U., 2009. pH-dependent sorption of acidic organic chemicals to soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9189–9195.

U.S. California Environmental Protection Agency, 1997. Public Health Goal for Pentachlorophenol in Drinking Water; *California EPA*, Office of Environmental Health Hazard Assessment.

Vaia, G.E., Teukolsky, R.K., 1994. Interlayer structure and silicates, molecular environment of alkylammonium layered. *Chem. Mater.* 6, 1017–1022.

van den Berg, K.J., 1990. Interaction of chlorinated phenols with thyroxine binding sites of human transthyretin, albumin, and thyroid binding globulin. *Chem. Biol. Interact.* 76, 63–75.

Veerabadran, N.G., Mongayt, D., Torchilin, V., Price, R.R., Lvov, Y.M., 2009. Organized shells on clay nanotubes for controlled release of macromolecules. *Macromolecular Rapid Communications* 30, 99–103.

Venners, S.A., Khoshnood, N., Jeronimo, M., Sobkowicz, A., Provencher, P., Tang, G., Chu, W., Copes, R., 2016. Adult and child urinary 2,4-D in cities with and without cosmetic pesticide bylaws: a population-based cross-sectional pilot study. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*

Vinayagam, R., Ganga, S., Murugesan, G., Rangasamy, G., Bhole, R., Goveas, L.C., Varadavenkatesan, T., Dave, N., Samanth, A., Devi, V.R., 2023. 2,4-Dichlorophenoxyacetic

acid (2,4-D) adsorptive removal by algal magnetic activated carbon nanocomposite. *Chemosphere* 310, 136883.

Wang, F.Y., Chen, L., Wang, X., Yan, S., Wang, J., 2011. Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study. *Appl. Clay Sci.* 51, 151–157.

Wang, Z., Zheng, W., Zhang, Z., Chen, L., Zhang, Z., Li, Y., Ma, N., Du, P., 2017. Formation of a kaolinite-serine intercalation compound via exchange of the pre-intercalated transition molecules in kaolinite with serine. *Appl. Clay Sci.* 135, 378–385.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption of carbon from solution. *J. Sanit. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31–59.

Wiewióra, B., 1969. Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: Effect of material characteristics. *Jerusalem.* 285, 727–733.

Wijnja, H., Doherty, J.J., Safie, S.A., 2014. Changes in pesticide occurrence in suburban surface waters in Massachusetts, USA, 1999–2010. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 93, 228–232.

Wilson, N.K., Chuang, J.C., Lyu, C., Menton, R., Morgan, M.K., 2003. Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 13, 187–202.

World Health Organization, 1987. Pentachlorophenol. Environmental Health Criteria 77; *World Health Organization*, International Programme on Chemical Safety, Geneva.

Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., 2010. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. *Appl. Clay Sci.* 49, 255–261.

Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D., Guo, X., 2021. Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: influencing factors and mechanisms. *Sci. Total Environ.* 753, 141891.

Yah, W.O., Takahara, A., Lvov, Y., 2012. Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: New inorganic tubular micelle. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 1853–1859.

Yang, B., Liu, Y., Li, Z., Lei, L., Zhou, J., & Zhang, X., 2016. Preferential adsorption of pentachlorophenol from chlorophenols-containing wastewater using N-doped ordered mesoporous carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 1482–1491.

Yamil, L.D.O., Georjina, J., Franco, D.S., Netto, M.S., Picilli, D.G., Foletto, E.L., Oliveira, L.F., Dotto, G.L., 2021. High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*). *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 104911.

Yuan, P., Southon, P.D., Liu, Z., Green, M.E.R., Hook, S.J., Antill, J., 2008. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. *J. Phys. Chem. C* 112, 15742–15751.

Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergay, F., 2015. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science* 112, 75–93.

Zhang, F., Song, Y., Song, S., Zhang, R., Hou, W., 2015. Synthesis of magnetite–graphene oxide-layered double hydroxide composites and applications for the removal of Pb (II) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (13), 7251–7263.

Zhang, X., Acevedo, S., Chao, Y., Chen, Z., Dinoff, T., Driver, J., Ross, J., Williams, R., Krieger, R., 2011. Concurrent 2,4-D and Triclopyr biomonitoring of backpack applicators, mixer/loader, and field supervisor in forestry. *J. Environ. Sci. Health B* 46 (4), 281–293.

Zhong, S., Zhou, C., Zhang, X., Zhou, H., Li, H., Zhu, X., Wang, Y., 2014. Novel molecularly imprinted material based on magnetic halloysite nanotubes for rapid enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water. *J. Hazardous Mater.* 276, 58–65.

Zhou, L., Pan, S., Chen, X., Zhao, Y., Zou, B., Jin, M., 2014. Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-MWCNTs core–shell magnetic microspheres. *Chem. Eng. J.* 257, 10–19.

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

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

Ziane, S., Marouf-Khelifa, K., Benmekki, H., Schott, J., Khelifa, A., 2015. Removal of a reactive textile azo dye by dolomitic solids: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and FTIR studies. *Desalin. Water Treat.* 56, 695–708.

Zuanazzi, N.R., de Castilhos Ghisi, N., Oliveira, E.C., 2020. Analysis of global trends and gaps for studies about 2,4-D herbicide toxicity: A scientometric review. *Chemosphere* 241, 125016.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette étude était de modifier l'halloysite au moyen d'une étape préalable de pré-intercalation au diméthylsulfoxyde (DMSO). Cette modification a ensuite été complétée par l'intercalation du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), un tensioactif cationique, dans le but de concevoir des matériaux hybrides appelés organohalloysites. La méthode préconisée a été comparée à l'approche conventionnelle basée sur l'intercalation directe de CTAB. Les différentes formes d'halloysite, naturelle ou modifiées, ont ensuite été utilisées comme adsorbants dans l'élimination de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et/ou de pentachlorophénol (PCP) à partir de solutions aqueuses, selon des configurations d'adsorption en systèmes simple ou binaire. La quantification a été effectuée par spectrophotométrie UV, à 284 nm pour le 2,4-D et à 321 nm pour le PCP.

Les matériaux issus de l'halloysite ont été soumis à une série de caractérisations, afin d'évaluer leur aptitude à être utilisés comme adsorbants pour pesticides en solution aqueuse. L'intercalation de CTAB dans l'espace interlamellaire des feuillets argileux a été confirmée par diffraction des rayons X, révélant une augmentation significative de l'espacement basal qui est passé de 7,3 Å pour l'halloysite de départ à 26,0 Å pour les matériaux organoargileux. Les degrés d'intercalation ont atteint 42% pour HC6 (intercalation directe de CTAB) et 75% pour HC6-d (pré-intercalation de DMSO suivie de l'intercalation de CTAB), soulignant l'efficacité de la méthode de pré-intercalation par DMSO adoptée qui a permis de presque doubler la fraction intercalée. L'analyse infrarouge a mis en évidence la présence des cations CTAB dans l'espace interfoliaire. Ce résultat a été appuyé par l'analyse thermique qui a aussi confirmé la localisation du surfactant dans l'interfeuille. Les observations par microscopie électronique ont révélé une forte proportion de nanotubes fins, d'environ 100 nm de diamètre, résultant d'un déroulement partiel des structures tubulaires initiales.

L'adsorption monosoluté des pesticides 2,4-D et PCP est maximale respectivement à pH 6,1 et 8,1. Elle se produit rapidement durant les trente premières minutes, par la suite les courbes atteignent un palier à 60 min et 120 min respectivement pour 2,4-D et PCP. La cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle de pseudo-second ordre, c'est-à-dire que le processus est majoritairement contrôlé par des interactions spécifiques entre les molécules adsorbées et les sites actifs de l'adsorbant. L'affinité de nos matériaux envers 2,4-D et PCP suit

la séquence : HC6-d > HC6 > H, ce qui correspond à la fraction de cétytriméthylammonium intercalée dans l'halloysite, de sorte que cet agent intercalant interagit avec les molécules de 2,4-D et PCP. Les capacités d'adsorption de 2,4-D, à 55 °C, par HC6-d et H sont respectivement de 187,3 mg g<sup>-1</sup> et 82 mg g<sup>-1</sup>, soit 2,3 fois plus. Même chose pour le PCP où HC6-d adsorbe 6,5 fois plus que H. Les équations de Langmuir–Freundlich et Redlich–Peterson représentent convenablement respectivement les isothermes expérimentales de 2,4-D et PCP, avec des valeurs de R<sup>2</sup> ≥ à 0,98 et des erreurs relatives moyennes < à 10,0 %. L'adsorption, spontanée, endothermique et physique s'accompagne d'un désordre dû à la libération des molécules d'eau autour des adsorbats et de la surface de l'adsorbant et du transfert de 2,4-D (ou de PCP) de la solution vers HC6-d. Le méthanol est l'éluant le plus efficace, pour désorber le 2,4-D et le PCP, avec des taux de 76,8% et 82,2%, et un maintien de la capacité d'adsorption durant quatre cycles d'adsorption–désorption. L'analyse FTIR indique la formation d'interactions électrostatiques entre les groupes carboxylates (COO<sup>-</sup>) de 2,4-D et les groupes aluminol positivement chargés de l'adsorbant, ainsi que des interactions hydrophobes entre la chaîne hydrocarbonée de CTAB et le noyau aromatique de 2,4-D.

L'adsorption compétitive de 2,4-D et de PCP a été réalisée sous conditions équimolaires en utilisant un pH de 7,1. La cinétique de coadsorption est principalement décrite par le modèle du pseudo-second ordre, avec une contribution complémentaire des modèles de diffusion intraparticulaire et d'Elovich. Ces résultats suggèrent que le processus est activé, gouverné par les interactions spécifiques entre l'adsorbant et les molécules adsorbées, tout en étant influencé de manière notable par les mécanismes de diffusion. La séquence d'affinité observée dans le cas de l'adsorption de 2,4-D par le matériau HC6-d est la suivante :

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

Pour le PCP, elle évolue comme suit :

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

L'adsorption de 2,4-D par HC6-d est inhibée en présence de PCP. L'adsorption augmente avec la température en système binaire, indiquant un mécanisme endothermique influencé par l'énergie d'activation. À 55 °C, l'adsorption de 2,4-D par le matériau HC6-d diminue de 187,6 mg g<sup>-1</sup> en système monosoluté à 122,8 mg g<sup>-1</sup> en présence de PCP. Une action inhibitrice

semble empêcher l'adsorption des molécules de 2,4-D, lorsqu'elles entrent en compétition avec celles de PCP. L'adsorption de PCP s'avère, en revanche, plus efficace en système binaire qu'en monosoluté, ce qui suggère un effet synergique induit par la présence simultanée de 2,4-D. De plus, l'augmentation de la température exerce une influence favorable sur la coadsorption de PCP. Il est à noter que, malgré ces effets antagoniste ou synergiques, la quantité totale des deux pesticides fixés par HC6-d reste relativement stable, qu'il s'agisse de systèmes à soluté unique ou binaire. L'adsorption préférentielle de PCP au détriment de 2,4-D s'explique en partie par les grandeurs thermodynamiques, reflétées par un processus plus spontané ( $\Delta G^\circ$  plus faible) en faveur de PCP. Les isothermes d'adsorption compétitive expérimentales ne sont pas décrites par le modèle de Langmuir non modifié. Les valeurs du coefficient de détermination sont faibles et celles de l'erreur relative moyenne dépassent 24 %, atteignant un maximum de 101 %. Ce modèle ne convient pas, car les paramètres utilisés sont ceux de Langmuir en mode monosoluté, impliquant que chaque contaminant est censé se comporter de manière indépendante, c'est-à-dire sans interférer avec les autres contaminants présents en solution. Le modèle de Langmuir étendu n'a pas aussi donné une bonne description des isothermes expérimentales, car les valeurs de  $Q_{\max}$  étaient trop élevées, de l'ordre de  $10^6$ , avec des valeurs de  $K_{L1}$  et  $K_{L2}$  négatives. Le modèle de Sips étendu a permis d'ajuster de manière satisfaisante les isothermes expérimentales de coadsorption de 2,4-D et de PCP. Les coefficients de détermination obtenus étaient généralement  $\geq 0,95$  et les erreurs relatives  $\leq 10\%$ , indiquant une bonne qualité d'ajustement. Contrairement au modèle de Langmuir classique, ce modèle à six paramètres présente l'avantage de considérer explicitement les interactions concurrentielles (inhibitrice ou coopérative) qui caractérisent les phénomènes d'adsorption multisolutés. En outre, les capacités maximales estimées étaient cohérentes avec les quantités adsorbées expérimentalement. Des surfaces tridimensionnelles ont été générées en utilisant MATLAB. Les résultats obtenus indiquent une adsorption de 2,4-D notable qu'à partir d'une concentration initiale importante en 2,4-D, en particulier à 25 et 40 °C et pour le matériau HC6-d. À l'inverse, l'adsorption de PCP par HC6-d augmente dès ses plus faibles valeurs de concentration initiale.

Les systèmes étudiés présentent une adsorption préférentielle de PCP au détriment de 2,4-D, en raison de leurs différences d'hydrophobicité. Le caractère fortement hydrophobe de PCP favorise son interaction avec les surfaces peu polaires, notamment celles modifiées par intercalation de CTAB dans HC6-d, qui renforcent les interactions hydrophobes. À l'inverse, le 2,4-D, plus polaire et hydrophile, demeure majoritairement solvaté en solution, limitant son adsorption. Même sur l'halloysite H, le PCP montre une affinité supérieure, attribuée à des

interactions de type dispersion de London avec les sites siloxaniques de surface. Ainsi, la sélectivité observée en faveur de PCP pour les matériaux H et HC6-d résulte des propriétés physico-chimiques de ce composé, en particulier sa forte hydrophobicité et sa faible polarité.

Dans la suite de nos travaux, nous envisageons d'approfondir la compréhension des interactions mises en jeu lors de l'adsorption simultanée de 2,4-D et de PCP, en recourant à diverses techniques spectroscopiques. L'objectif est de confirmer les raisons pour lesquelles la présence de l'un de ces composés entrave fortement la rétention de l'autre. Par ailleurs, nous prévoyons de perfectionner la modélisation des isothermes associées à l'adsorption compétitive en explorant des approches mathématiques plus complexes, intégrant plus de six paramètres. Une extension de l'étude est enfin prévue pour évaluer l'efficacité de nos matériaux intercalés dans le traitement des effluents issus d'activités industrielles.