



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic republic of Algeria  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم  
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculty of Sciences and Technology  
قسم هندسة الطرائق  
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GC/2021

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie Chimique**

### Thème

**Adsorption d'un produit pharmaceutique par une argile modifiée**

Présenté par

1-BELLATRECHE Zohra

2-BENKORRECH Touatia.

Soutenu le 28/06/ 2021 devant le jury composé de :

Président:	A. BENTOUAMI	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice:	M. KHELLADI	Maitre Assistante	Université de Mostaganem
Examinatrice:	N. BOUBEGRA	Maitre de Conférences	Université de Mostaganem
Examineur:	A. BELHAINE	Maitre de Conférences	Université de Mostaganem
Encadrante :	K. MAROUF	Professeure	Université de Mostaganem
Co-encadrant:	M. KHELIFA	doctorant	Université de Mostaganem

Année universitaire 2020-2021

## REMERCIEMENTS

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

*Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) dirigé par Mme F. NEMCHIBELHAKEM, Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem. Nous tenons à la remercier de nous avoir accueillies au sein du labo et d'avoir mis tous les moyens à notre disposition.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement Mme K. MAROUF, Professeure à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger notre mémoire, de nous avoir proposé ce thème de fin d'études de master en génie des procédés, option génie chimique. Nos sincères remerciements pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'elle a passé à nous informer, nous enseigner et corriger ce modeste travail. Nous avons été honorés de travailler sous sa direction.*

*Nous avons l'honneur d'apprendre que Mr. A. BENTOUAMI, professeur à l'université de Mostaganem, allait présider le jury de soutenance. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.*

*Nos remerciements vont également à Mme M. KHELLADI, Maitre assistante à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent, aussi, à Mme N. BOUBAGRA et A. BELHAINE, Maitres de Conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Nos remerciements vont également à notre co-encadrant, Mr. M. KHELIFA, doctorant à l'université de Mostaganem, de nous avoir dirigées et orientées durant notre séjour au laboratoire pour son suivi constant et ses encouragements incessants.*

*Nous sommes très reconnaissantes à Melle L. HALLOUI, doctorante à l'université de Mostaganem, d'avoir contribué à la réalisation de ce mémoire et pour sa disponibilité à tout moment.*

*Pour finir, nous remercions tous les membres du laboratoire SEA2M pour leur gentillesse, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.*

*En dernier, nous remercions tous les enseignants de notre faculté pour tout ce qu'ils ont pu nous apprendre durant notre cursus universitaire.*

## DEDICACES

Merci à Allah de m'avoir donné la santé, le courage et la capacité d'élaborer ce modeste travail et de me donner la patience d'aller jusqu'au bout.

Je dédie ce travail :

A l'homme de ma vie mon père Benkorrech Bendhiba, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, «Je t'aime papa ».

A ma mère Meliani Touatia qui a été toujours à mes côtés, pour ses encouragements, sa patience et son aide, «Maman que je t'adore».

A mes très chers grands parents, Amour Mama et Meliani Bendhiha, les grands parents les plus aimables. Leurs encouragements, leurs joies et leurs compagnies inoubliables sont inestimables.

A mes frères, Mohamed Elamine et Sedik. Leur soutien est sans faille.

Enfin, je dédie ce mémoire à mes oncles, mes tantes et mes cousins paternels et maternels ainsi que toute personne m'ayant encouragée de près ou de loin durant mon cursus universitaire.



Benkorrech Touatia

## DEDICACES

### **Je dédie ce modeste travail**

A mes parents,  
en témoignage d'affection, d'amour et de grande reconnaissance, aux êtres les plus chers que j'ai dans la vie, qui ont toujours été à mes côtés et qui m'ont soutenue pendant les moments difficiles. Je prie Dieu le tout puissant de les protéger et de leur accorder une longue vie.

A mes chères sœurs Samira et Aïcha, qui m'ont toujours encouragée .

A mes chers frères Ladjel, Laid, Mahfoud et Mohamed, qui n'ont pas cessé de me donner des précieux conseils.

A ma grand-mère Djeloul Aïcha

A la mémoire de ma grand-mère Cheriguer Zohra et mes grand pères Al CHAHID Bellatreche Ladjel Abd Karim et Al MOJAHID Bralem Abd kadder Zaghloul.

A toute ma famille, mes oncles, mes tantes et mes cousin (e)s.

A toute la promotion de génie chimique 2020/2021



Bellatreche Zohra

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	2
CHAPITRE I. CONSIDERATONS THEORIQUES.....	3
I.1. ADSORPTION.....	4
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2. Les applications de l'adsorption.....	4
I.1.3. Les adsorbants.....	5
I.1.3.1. Les charbons actifs.....	5
I.1.3.2. Les zéolithes.....	5
I.1.3.3. Gel de silice.....	6
I.2. LES ARGILES.....	6
I.2.1. Définition.....	6
I.2.2. Utilisation.....	7
I.2.3. Halloysite.....	7
I.3. DICLOFENAC.....	8
I.3.1. Introduction.....	8
I.3.2. Diclofénac et ses utilisation.....	8
I.3.3. Caractéristiques physicochimiques.....	9
I.3.4. Toxicité.....	9
I.3.5. Les différentes méthodes d'élimination du diclofenac.....	10
I.3.5.1. Introduction.....	10

- Par adsorption
- Par coagulation chimique
- Par photodégradation

I.6. CONCLUSION.....	11
BIBLIOGRAPHIE.....	13
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE.....	17
II.1. INTRODUCTION.....	17
II.2. TRAITEMENT THERMIQUE ET CHIMIQUE DE L’HALLOYSITE.....	17
II.3. MODE OPERATOIRE.....	19
II.3.1. Balayage.....	21
II.3.2. Courbe d’étalonnage.....	22
II.4. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	22
II.4.1. Effet de la concentration de l’adsorbant.....	22
II.4.2. Effet du pH.....	23
II.4.3. Effet des différents matériaux sur l’adsorption du diclofénac.....	24
II.5. ETUDE CINETIQUE.....	25
II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	26
II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	27
II.5.3. Diffusion intra-particulaire.....	29
II.5.4. Modèle d’Elovich.....	31
II.6. Isothermes.....	33
II.6.1. Description des isothermes.....	34
II.6.1.1. Isotherme de Langmuir.....	34
II.6.1.2. Isotherme de Freundlich.....	36

II.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	38
II.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....	40
II.9. CONCLUSION.....	40
BIBLIOGRAPHIE.....	42
CONCLUSION GENERALE.....	45

## INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les ressources en eau sont en permanence menacées par la pollution due aux activités urbaines, industrielles et agricoles. Parmi les multiples contaminants, qui sont détectés dans les eaux et nappes phréatiques, nous pouvons citer les médicaments utilisés et consommés quotidiennement. En effet, la présence de ces produits dans les milieux aquatiques présente un risque grave pour la santé, l'hygiène, l'écosystème et l'environnement [1].

Un certain nombre de procédés de traitement des eaux ont été mis à contribution pour éliminer ce type de polluants. A titre d'exemple : l'adsorption [2], la coagulation-floculation et la flottation [3], l'oxydation [4,5] et les méthodes électrochimiques [6]. Certains de ces procédés ne permettent pas d'atteindre un taux d'élimination adéquat [7]. De nombreuses études ont montré que l'adsorption est une manière très effective d'éliminer les micropolluants pharmaceutiques des solutions aqueuses. Ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'adsorption du DCF sur différents adsorbants [8-11].

Dans cet ordre d'idées, nous nous sommes intéressées à l'adsorption de diclofénac, un produit pharmaceutique appartenant à la classe des anti-inflammatoires. L'adsorbant utilisé est une l'halloysite. Il s'agit d'une argile de type 1:1 provenant du gisement n°3 de Djebel Debbagh situé à Guelma, dénommé DD3. Avant son utilisation, l'halloysite a subi une modification thermique et chimique pour améliorer ses propriétés [12].

Le mémoire est divisé en deux chapitres. Le premier est dédié à une étude bibliographique relative à: l'adsorption, les argiles, l'halloysite et le diclofénac. Le deuxième chapitre est consacré à l'adsorption du diclofénac en présence de l'halloysite modifiée thermiquement et chimiquement. Plusieurs paramètres ont été considérés tels que le pH, le temps, la température et la concentration de la solution. L'étude menée consiste en un suivi cinétique, établissement des isothermes expérimentales, leur modélisation et la détermination des paramètres thermodynamiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.E. Malefane, U. Feleni, A.T. Kuvarega, Cobalt (II/III) oxide and tungsten (VI) oxide p-n heterojunction photocatalyst for photodegradation of diclofenac sodium under visible light. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, (8), 103560.
- [2] M. Malhotra, S. Suresh, A. Garg, Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: Adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, (25), 32210–32220.
- [3] S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresour. Technol.* 2009, (100), 2138–2146.
- [4] Y. Wang, H. Liu, Y. Xie, T. Ni, G. Liu, Oxidative removal of diclofenac by chlorine dioxide: Reaction kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 2015, (279), 409–415.
- [5] J. Chen, Y. Qian, H. Liu, T. Huang, Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: Implication for isco. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, (23), 3824–3833.
- [6] Z. Ji, T. Liu, H. Tian, Electrochemical degradation of diclofenac for pharmaceutical wastewater treatment. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017, (12), 7807–7816.
- [7] T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, R. Schomäcker, M. Schwarze, Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2020, (388), 112182.
- [8] A.I. Moral-Rodríguez, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marín, M.I. Bautista-Toledo, A.F. Pérez-Cadenas, Adsorption of diclofenac from aqueous solution onto carbon xerogels: Effect of synthesis conditions and presence of bacteria. *Water, Air, Soil Pollut.* 2020, (231), 17.
- [9] D.T. Thanhmingliana, Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium. *Chem. Eng. J.* 2015, (263), 364–373.

- [10] T. Xiong , X. Yuan, H. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, K. Xi, X. Cao, G. Zeng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly (m-phenylenediamine) composite. *Chem. Eng. J.* 2019, (366), 83–91.
- [11] A.C.S. Guerra, M.B. de Andrade, T.R.Tonial dos Santos, R. Bergamasco, Adsorption of sodium diclofenac in aqueous medium using graphene oxide nanosheets. *Environ. Technol.* 2019, (42), 2599–2609.
- [12] K. Belkassa, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J.D. Comparot, A. Khelifa, Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2013, (421), 26–33.

# CHAPITRE I

## CONSIDERATIONS THEORIQUES

### I.1. ADSORPTION

#### I.1.1. Introduction

Le traitement des eaux polluées est devenu parmi les préoccupations majeures de l'être humain vu son importance pour la survie de chaque espèce vivante sur cette terre. Différentes méthodes de traitement sont mises au point afin de subvenir au besoin quotidien des gens parmi les plus utilisées la décantation, la filtration, la déphosphoration, l'adsorption...etc.

Parmi les procédés les plus utilisés, il se trouve que l'adsorption est le moyen le plus sollicité. Cette méthode d'élimination ou de purification fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option pour le traitement de divers types d'effluents. Parmi les matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui les charbons actifs et les zéolithes [1,2].

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'a un solide (adsorbant) à fixer sur sa surface des substances d'origine gazeuse ou liquide. Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimie sorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes [4].

#### I.1.2. Les applications de l'adsorption

Les procédés d'adsorption sont largement employés en raison de leur simple design et leur facilité d'utilisation. Elle est appliquée dans des domaines très variés tels que :

- la pétrochimie : pour la séparation de paraffine dans les coupes de kérosène en utilisant des zéolithes comme tamis moléculaires ;

- la chimie : pour le traitement du gaz naturel c'est-à-dire pour l'élimination de mercure par charbon actif ;
- le séchage: par l'intermédiaire des argiles jouant le rôle de tamis moléculaire afin d'adsorber l'eau contenue dans le gaz naturel ;
- la pharmacie: le charbon actif utilisé, en tant qu'adsorbant, lors des intoxications médicamenteuses pour soulager les malades ;
- l'environnement: le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduelles, l'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.

En pratique, elle est utilisée aussi dans la catalyse de contact et La chromatographie gazeuse [9].

### **I.1.3. Les adsorbants**

Différents adsorbants sont employés afin de fixer un certain nombre de composés ou d'impuretés. Parmi ces derniers, on cite:

#### **I.1.3.1. Les charbons actifs**

Les charbons actifs sont des composés carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne [3]. Ils sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement [4]. L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme masques à gaz ; évitant l'inhalation de certains gaz dangereux pour la santé, dans les systèmes de filtration pour aquarium et pour la décoloration du sucre entre autres. La principale application industrielle des charbons actifs dans l'industrie du gaz est le traitement de l'air chargé en solvants ou composés organiques volatils [5].

#### **I.1.3.2. Les zéolithes**

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent. Cette structure

crystalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux [6].

Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions dans la dépollution des effluents aqueux, comme adsorbant pour l'élimination de H<sub>2</sub>S des fumées d'usines. Ainsi que dans la séparation qui est beaucoup plus utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières [7].

#### I.1.3.3. Gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)<sub>4</sub> en phase aqueuse, obtenus par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane [4].

Le gel de silice est principalement employé comme phase stationnaire pour la chromatographie, comme desséchant. Il est aussi utilisé pour constituer de la litière animale, pour déshydrater les plantes, notamment pour les bouquets de fleurs secs et les herbiers [8].

## I.2. LES ARGILES

### I.2.1. Définition

L'argile est une matière première qui a été utilisée depuis l'Antiquité. Le terme argile vient du grec " argilos " provenant de "argos" qui signifie blanc, ou bien, du latin "argila". Elle se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines

(< 2µm), constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets et présentant une plasticité à l'état humide. Au sens agronomique du terme, une argile est la fraction minérale d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à 2 µm [10].

En général, les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T<sub>2</sub> O<sub>5</sub> (T pouvant être Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>). Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques et/ou magnésiens. Ces différentes couches constituent un feuillet élémentaire.

Les minéraux argileux sont ainsi des aluminosilicates hydratés, de structure bidimensionnelle, constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>.

Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de taille variable ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $e^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent pour constituer des couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets adjacents s'appelle l'espace interfoliaire.

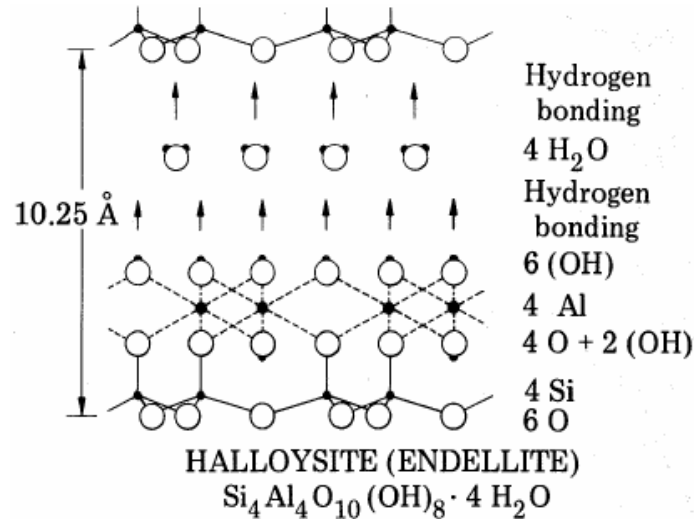
### **I.2.2. Utilisation**

Les argiles sont utilisées dans divers domaines pratiques tels que : la céramique, la terre cuite, le ciment, le papier, la raffinerie, la catalyse, l'agriculture, les industries électrique et thermique, matériaux de construction... Une partie des argiles, très pures, permet de rendre blanche la pâte à papier. Dans les peintures, son ajout comme charges minérales conduit l'obtention de la plasticité souhaitée et la stabilité des suspensions. Dans les fonderies, les argiles sont utilisées pour fabriquer des moules. Leur intégration dans les polymères améliore les propriétés mécaniques (impact) et thermiques (feu) du composite obtenu. En plus, divers types d'argiles (surtout vertes, blanches et rouges) sont utilisés pour leurs propriétés thérapeutiques [11].

Récemment, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'utilisation des argiles comme catalyseurs dans des réactions catalytiques. Ainsi, la dégradation du phénol a été rendue possible par la présence de kaolin, modifié par l'acide phosphorique, comme catalyseur [12], de bentonite traitée par l'acide sulfurique dans la photodégradation de l'orange acide 8 (AO 8) [13], de montmorillonite modifiée par LiOH dans l'estérification du glycérol [14].

### **I.2.3. Halloysite**

L'halloysite doit son nom au Belge "Omalius d'Hallooy", elle lui a été dédiée par Pierre Berthier qui l'a écrite en 1826. Il s'agit d'une variété hydratée de kaolinite, également appelée endellite, dont la formule chimique est :  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O + nH_2O$ . La structure de ce minéral est la même que celle de la kaolinite, sauf que pour l'halloysite, les feuillets sont séparés par une couche de molécules d'eau. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place [15]. L'halloysite appartient à la classe des minéraux à  $7\text{Å}$ , aussi nommés type 1 :1, dont le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La structure de ce matériau est représentée sur la figure I.1.



**Figure I.1:** Structure de l'halloysite hydraté

### I.3. DICLOFENAC

#### I.3.1. Introduction

Les produits pharmaceutiques sont actuellement considérés comme une classe de polluants environnementaux de grande importance, étant donné que leur présence dans l'environnement et les effets néfastes qu'ils peuvent causer sont des facteurs de plus en plus alarmants. Ils sont souvent détectés dans l'environnement aquatique. Bien qu'ils soient présents en faibles concentrations, une exposition prolongée à des échantillons aquatiques et terrestres peut provoquer des effets indésirables inconnus. Les produits pharmaceutiques sont divisés en plusieurs classes, parmi lesquelles, nous trouvons les anti-inflammatoires non stéroïdiens. Ce sont des médicaments les plus couramment utilisés pour le traitement des maladies chez l'homme et l'animal en termes d'action analgésique, anti-inflammatoire et antipyrétique [16-17].

#### I.3.2. Diclofénac et ses utilisations

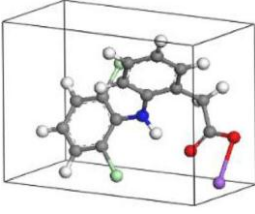
Le diclofénac, est un médicament non stéroïdien doté de propriétés anti-inflammatoires [18], les mieux tolérées. Il est largement utilisé dans le traitement à long terme des maladies dégénératives telles que la polyarthrite rhumatoïde et l'arthrose [19]. Il est aussi recommandé dans le traitement symptomatique de certaines douleurs notamment les infections douloureuses, les douleurs dentaires et les douleurs aiguës musculo-squelettiques

[23,24]. Ce médicament est dosé dans des échantillons pharmaceutiques et biologiques en employant des méthodes instrumentales telles que la chromatographie et spectrophotométrie [20].

### I.3.3. Caractéristiques physicochimiques

Les propriétés physicochimiques du diclofénac (DCF) sont résumées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1:** Propriétés physicochimiques du diclofénac de sodium [19, 21-22].

DCF	diclofénac sodique
Nom chimique	Sel de sodium de l'acide 2-[(2,6-dichlorophényl) amino] benzène acétique
Formule chimique brute	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Pka	4,15
Formule chimique développée	
Masse molaire	318,13 g /mole
Point de fusion	275-277 °C
Solubilité	assez soluble dans l'eau, faiblement soluble dans le méthanol, soluble dans l'éthanol à 96%, peu soluble dans l'acétone.
Aspect	poudre cristalline blanche, ou faiblement jaunâtre, faiblement hygroscopique.

### I.3.4. Toxicité

La toxicité du diclofénac serait, selon certains auteurs, très faible, provoquant ainsi relativement peu de conséquences sur le système digestif [25-26]. Selon des essais réalisés sur des rats et des souris, la quantité nécessaire pour provoquer des lésions gastro-intestinales serait huit fois supérieure à la dose thérapeutique, ce qui montre que ce médicament est bien supporté, encore mieux que de nombreux autres anti-inflammatoires non stéroïdien. Malgré ce fait, l'utilisation du diclofénac peut quand même être associée à des effets secondaires, les plus importants au niveau gastro-intestinal [26]. Les effets secondaires gastro-intestinaux sont parfois minimes, comme

la diarrhée, les vomissements ou la dyspepsie. En revanche, ils peuvent être plus graves, quand il s'agit des ulcères ou des perforations gastriques [27-28]. Le diclofénac a également été associé à des toxicités rénales et hépatiques [26,28].

Suite à l'amélioration des soins médicaux, à l'allongement de l'espérance de vie et à l'industrialisation progressive de l'agriculture, la quantité de médicaments consommés a augmenté. Parallèlement, grâce aux progrès considérables dans les technologies d'analyses chimiques, il est maintenant possible de mesurer de nombreux résidus de médicaments dans l'eau à des concentrations extrêmement basses, souvent très inférieures à celles détectables. Ainsi, depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement. Leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [34].

Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été détectées et mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface. Les valeurs les plus importantes étaient observées pour les anti-inflammatoires. Parmi ces derniers, il s'avère que diclofénac est la substance pharmaceutique active la plus détectée dans l'eau. Son dosage dans un comprimé, est compris entre 25 mg et 750 mg.

Dans différentes études, des résidus de diclofénac ont été détectés à des niveaux atteignant 1 µg par litre dans les eaux de surface telles que les cours d'eau ou les lacs. Comme conséquences, une fois que les résidus de ce médicament se retrouvent dans l'environnement, ils peuvent contaminer les organismes vivants et potentiellement les affecter, surtout s'ils sont bioaccumulables. C'est ainsi qu'on a observé une diminution drastique de populations de vautours au Pakistan suite à l'accumulation dans leur organisme de résidus de diclofénac. En effet, se nourrissant de bétail préalablement traité avec ce médicament, ces rapaces accumulent ce composé dans leur organisme, qui entrainerait chez eux une insuffisance rénale pouvant aboutir à la mort de l'espèce [35].

### **I.3.5. Les différentes méthodes d'élimination du diclofénac**

#### **I.3.5.1. Introduction**

Suite aux effets indésirables et toxiques du diclofénac, il devient nécessaire de l'éliminer. Plusieurs moyens de traitement sont appliqués incluant les traitements

physico-chimiques et biologiques tels que la coagulation chimique, adsorption et photodégradation [22,29-30].

➤ Par adsorption

L'adsorption de diclofénac a été réalisée, en utilisant plusieurs types d'adsorbant, tel que le carbone xérogels obtenu par polymérisation de résorcinol et formaldéhyde [22].

➤ Par coagulation chimique

L'élimination de diclofénac a été rendue possible par coagulation grâce à des agents coagulants tels que le sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) et le sulfate ferrique ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) [29].

➤ Par dégradation photocatalytique

Ce moyen d'élimination a été réalisée en utilisant un certain nombre de catalyseurs tels que :

1) Les microsphères de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui a été préparé par une méthode de solvothermique et les microsphères de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{MIL-100}(\text{Fe})$  qui a été synthétisée par irradiation au micro-onde [30].

2) L'acide peracétique activé par le Fe(II), Fe(II)/PAA [31].

3) Hétérojonction p-n d'oxyde de cobalt (II/III) et l'oxyde de tungstène (VI) obtenu par synthèse en dispersant 0,308g de  $\text{WO}_3$  dans 100 ml de solution d'acétate à pH 7 et 90°C sous agitation magnétique [32].

4) Hétérojonction Pt- $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  synthétisé en mélangeant  $\text{TiO}_2$  et  $\text{NbO}_5$ . Les matériaux ont été modifiés par addition de platine [33].

## **I.6. Conclusion**

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions qu'il est nécessaire de connaître avant d'entamer notre travail. L'adsorption est un phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques. Elle est connue comme étant une technique efficace

pour l'élimination des composés toxiques, et préférable quant à l'utilisation des adsorbants à coûts moins élevés, nous avons cité plusieurs adsorbants, parmi lesquels on a choisi l'argile, de type 1 :1 nommée halloysite de couleur grise, de consistance lisse au toucher.

Notre intérêt s'est porté, également, sur le diclofénac, un produit pharmaceutique, utilisé dans le traitement des inflammations mais qui s'avère toxique.

Dans ce contexte, nous avons choisi une halloysite dénommé DD3, provenant de Djebel Debbagh (gisement n°3) situé à Guelma. Avant son utilisation, le DD3 a subi un traitement thermique suivi d'une attaque chimique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Khemaïssia, A. Benturki, F. Bendjeriou, H. Benyounes, A. Berrached, Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zeolithe kltl: étude cinétique, thermodynamique et isotherme d'adsorption. ALJEST. 2017, (3), 15–28.
- [2] L. Hauchhum, P. Mahanta, Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. Int. J. Energy Environ. Eng. 2014, (5), 349– 356.
- [3] N. Chaouch, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. Thèse de doctorat, Université Batna, 2014.
- [4] S. Moreau, L'adsorption et l'environnement. 2003, Ed. E. Thummen, Professeure agrégée de chimie, conceptrice et responsable éditoriale du site CultureSciences-Chimie.
- [5] R.P. Manuel Fernando, F.S. Samanta, J.M.O. Jose, L.F. Jose, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups Carbon. 2003, (41), 811– 821.
- [6] D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. J. Chromatogr. Sci. 1975, (13), 18.
- [7] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. Wiley-Inter science. New York 1974.
- [8] R. Haque, W.R. Coshov, Adsorption of Isocil and Bromacil from aqueous solution onto some minerals surfaces. Environ. Sci. Technol. 1971, (5), 139–141.
- [9] O. Bouras, propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et Caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [10] H.H. Murray, Applied clay mineralogy. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [11] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogies des argiles, 1-2, Masson. Paris 1982.
- [12] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with Aminopropyltriethoxysilane. J. Phys. Chem. 2008, (112), 15742–15751.

- [13] Q. Guanzhou, J. Tao, L. Guanghui, F. Xiaohui, H. Zhucheng, Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process. *Scand. J. Metall.* 2004, (33), 121–128.
- [14] Ō. Asao, K. Kazuhisa, Ō. Sugio, Porous materials prepared by heating derivative from halloysite. *J. Mater. Sci.* 1987, (22), 4541–4545.
- [15] K. Belkassa, Etude des propriétés physicochimique d'une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement, Thèse de doctorat, Université Mostaganem, 2014.
- [16] F. Bessaha, Modification thermique, chimique et application d'une argile type 1:1 à la coadsorption de colorants. Thèse de doctorat, Université Mostaganem, 2016.
- [17] A.C.S. Guerra, M.B. de Andrade, T.R. Tonial dos Santos, R. Bergamasco. Adsorption of sodium diclofenac in aqueous medium using graphene oxide nanosheets. *Environ. Technol.* 2021, (42), 2599–2609.
- [18] N. Boukhalfa, N. Djebri, M. Boutahala, Adsorption of organic compound by calcined hydrotalcite materials: modeling and experimental validation. *J. Eng. Res.* 2017, (1), 9–13.
- [19] M. Kaur, M. Datta, Diclofenac Sodium Adsorption onto Montmorillonite: Adsorption Equilibrium Studies and Drug Release Kinetics. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2014, (32), 365–387.
- [20] J.A. Arancibia, M.A. Boldrini, G.M. Escandar, Spectrofluorimetric determination of diclofenac in the presence of  $\alpha$ -cyclodextrin. *Talanta.* 2000, (52), 261–268.
- [21] Pharmacopée Européenne. 6ème édition. Tome 2. Diclofenac sodique. 1820, 2008.
- [22] A.I. Moral-Rodriguez, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marín, M. I. Bautista-Toledo, A.F. Pérez-Cadenas, Adsorption of Diclofenac from Aqueous Solution onto Carbon Xerogels: Effect of Synthesis Conditions and Presence of Bacteria. *Water, Air, Soil Pollut.* 2020, (231), 17.
- [23] K. Brune, P. Patrignani, New insights into the use of currently available non-steroidal anti-inflammatory drugs. *J. Pain Res.* 2015, (8), 105–118.

- [24] A.K. Nayak, Thermodynamic study of the diclofenac sodium solubility in various oils. *Chem.* 2010, (19), 121–128.
- [25] J.C. Frölich, A classification of NSAIDs according to the relative inhibition of cyclooxygenase isoenzymes. *Trends Pharmacol Sci.* 1997, (18), 30–34.
- [26] R. Menassé, P.R. Hedwall, J. Kraetz, C. Pericin, L. Riesterer, A. Sallmann, R. Ziel, R. Jaques, Pharmacological Properties of Diclofenac Sodium and Its Metabolites. *Scand. J. Rheumatol.* 1978, (22), 5–16.
- [27] L. Laine, S.P. Curtis, B. Cryer, A. Kaur, C.P. Cannon, Assessment of upper gastrointestinal safety of etoricoxib and diclofenac in patients with osteoarthritis and rheumatoid arthritis in the Multinational Etoricoxib and Diclofenac Arthritis Long-term (MEDAL) programme: a randomised comparison. *Lancet.* 2007, (369), 465–473.
- [28] P.S. Tugwell, G.A. Wells, J.Z. Shainhouse, Equivalence study of a topical diclofenac solution (pennsaid) compared with oral diclofenac in symptomatic treatment of osteoarthritis of the knee: a randomized controlled trial. *J. Rheumatol.* 2004, (31), 2002–2012.
- [29] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Removal of Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment: Effect of Chemical Coagulation. *Environ. Technol.* 2006, (27), 183–192.
- [30] S. Lia, J. Cuib, X. Wua, X. Zhangb, Q. Hu b X. Hou, Rapid in situ microwave synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$  for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation. *J. Hazard. Mater.* 2019, (373), 408–416.
- [31] Z. Wang, H. Shi, S. Wang, Y. Liu, Y. Fu, Degradation of diclofenac by Fe (II)-activated peracetic acid, *Environ. Technol.* In press, 2021.
- [32] M.E. Malefane, U. Feleni, A.T. Kuvarega, Cobalt (II/III) oxide and tungsten (VI) oxide p-n heterojunction photocatalyst for photodegradation of diclofenac sodium under visible light. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019, (19), 103560.

- [33] O. Saccoa, J.J. Murcia, A.E. Lara, M. Hernández-Laverde, H. Rojas, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, V. Vaiano, Pt–TiO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020, (107), 104839.
- [34] H.T. Elbalkinya, A.M. Yehia, S.M. Riad, Y.S. Elsharty, Potentiometric diclofenac detection in wastewater using functionalized nanoparticles. *Microchem. J.* 2019, (145), 90–95.
- [35] Monographie, Pr ARTHROTECMD 75 M.D. de G. D. Searle LLC Pfizer Canada SRI, licencié, Pfizer Canada SRI 2020.

## CHAPITRE II

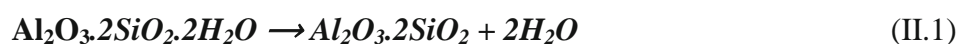
### PARTIE EXPERIMENTALE

#### II.1. INTRODUCTION

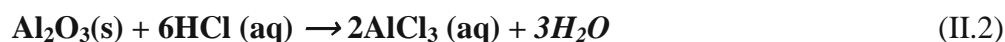
Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser une halloysite modifiée, en vue de récupérer un produit pharmaceutique à partir de phase aqueuse. Différents paramètres sont considérés tels que le pH de la solution, le ratio solide/solution, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique.

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

Avant de procéder à l'adsorption du diclofénac, l'halloysite a subi une calcination à 600 °C puis une attaque acide avec HCl à différentes concentrations. La température 600°C est choisie sur la base d'une étude antérieure [1]. Le traitement thermique de l'halloysite entraîne le départ de l'eau interfoliaire ainsi que celle de constitution selon:



L'attaque acide conduit à l'élimination de l'aluminium au fur et à mesure que la concentration en acide augmente selon :



Les solides halloysitiques obtenus sont nommés H600-XN, où 600 représente la température de calcination et X, la concentration de l'acide. Les résultats relatifs à la composition chimique de ces matériaux sont regroupés dans le tableau II.1. Cette dernière a été rendue possible grâce à la technique ICP-AES (Spectroscopie d'Emission Atomique Inductivement Couplée au Plasma) [2].

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

Echantillons	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Rapport molaire SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	46,34	37,96	0,05	0,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45
H600-0N	44,71	39,69	0,65	0,45	0,32	0,05	2,01	0,34	1,92
H600-0,5N	57,31	26,46	0,26	0,43	0,17	0,02	1,09	0,11	3,68
H600-3N	72,2	5,15	0,12	0,16	0,12	0,01	0,82	0,25	23,83
H600-5N	73,03	4,59	0,03	0,09	0,30	0,003	0,05	0,16	27,11
H600-7N	73,28	4,49	0,02	0,08	0,26	0,002	0,03	0,14	27,75

Nous remarquons que le traitement acide entraîne une augmentation de la teneur en SiO<sub>2</sub> au détriment de celle de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il existe, ainsi, une lixiviation des ions aluminium au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente. La désalumination provoque une augmentation du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, passant, ainsi, de 1,92 à 27,75. La composition chimique change considérablement jusqu'à une concentration 3 N, laquelle est à corrélérer avec la perte de masse. La lixiviation réduit également la teneur en impuretés, telles que CaO, MnO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A titre d'illustration, elle passe de 0,45 à 0,09% pour l'oxyde ferrique. En parallèle, nous avons également mesuré la surface spécifique par la méthode BET. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2:** Aire spécifique

Echantillon	H	H600-0N	H600-0,5N	H600-3N	H600-5N	H600-7N
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	64	60,5	115,4	434,0	503,3	364,0

La surface spécifique de l'halloysite calcinée à 600 °C est de 60,5 m<sup>2</sup>/g. L'attaque avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m<sup>2</sup>/g (H600-5N), soit un ratio de 8,3 par rapport à H600. Ceci montre que le départ de Al (phénomène de lixiviation) engendre une augmentation de la surface. La diminution de la surface de H600-7N de 503 à 364 m<sup>2</sup>/g pourrait s'expliquer par un effondrement de la structure. Les différents solides ont été ensuite utilisés dans la récupération du diclofénac.

### II.3. MODE OPERATOIRE

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

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e).V/ m \quad (II.3)$$

Où :

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

$C_e$ : Concentration de DCF à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ )

V: Volume de la solution (L)

m: Quantité d'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )

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

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

$C_t$ : Concentration à l'instant t ( $\text{mg L}^{-1}$ )

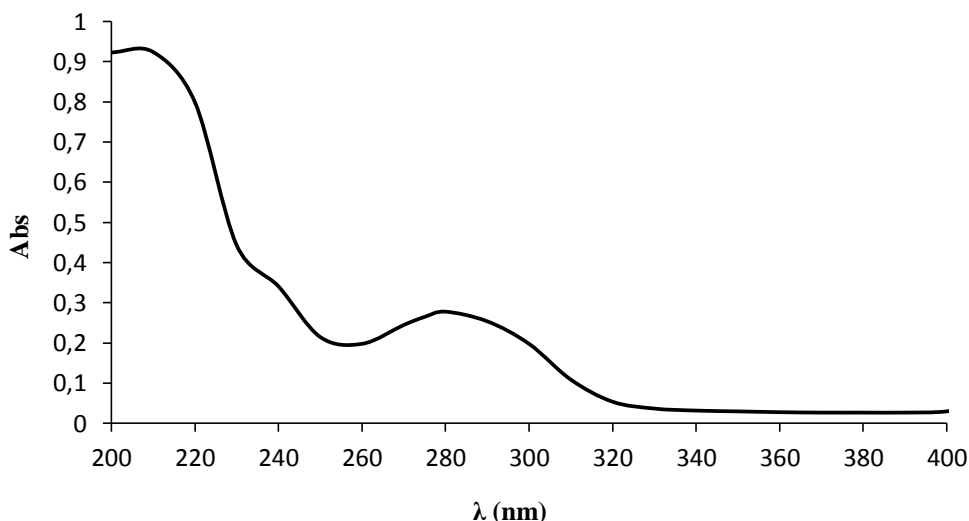
Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau II.3 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

**Tableau II.3:** Conditions Opératoires

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
120	200	1	5,5 6 7 9 11	55
3 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
3	200	1	5,5	25 40 55
10				
20				
30				
60				
120				
180				
240				
4 / Isothermes				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
120	60 100 150 200 300 400 500	1	5,5	25 40 55
Les adsorbants considérés sont : H-brut et H600-3N.				

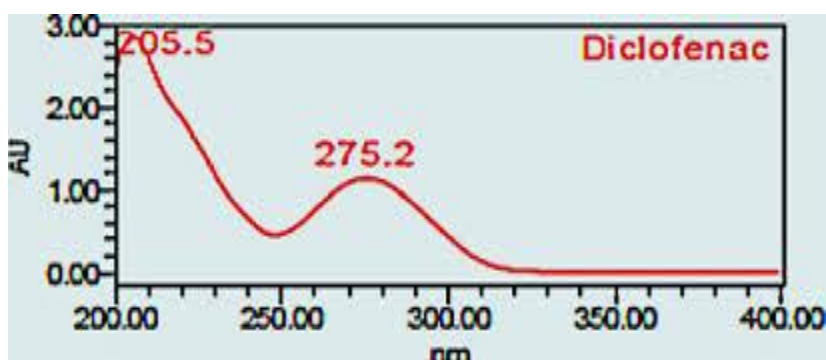
**II.3.1. Balayage**

Le balayage est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde ( $\lambda$ ), caractéristique du diclofénac. Il représente l'évolution de la densité optique (absorbance) en fonction de la longueur d'onde. Le balayage est effectué entre 200 et 400 nm, grâce à un spectrophotomètre de type Shimadzu 1240 UV-Vis. Le spectre obtenu est illustré sur la figure II.1.



**Figure II.1:** Spectre d'absorption de diclofénac

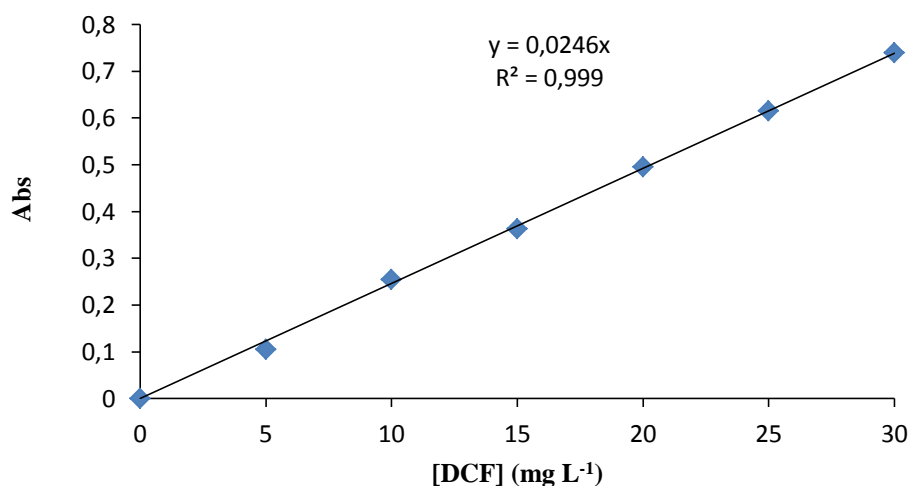
L'analyse par spectrophotométrie UV a révélé l'existence de 2 bandes d'absorption, caractéristiques du diclofénac. La première se situe à 210 nm, la seconde à 280 nm. Le spectre d'absorption de diclofénac est similaire à celui trouvé par Azougagh et al. Qui ont détecté deux bandes d'absorption du DCF à 205,5 et 275,2 nm (fig. II.2) [3].



**Figure II.2:** Spectre d'absorption de DCF obtenu par Azougagh et al.

### II.3.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été établit en variant la concentration du diclofénac de 5 à 30 mg L<sup>-1</sup>. Le dosage du DCF a été effectué à  $\lambda = 280$  nm. L'évolution de la densité optique en fonction de la concentration est représentée sur la figure II.3.



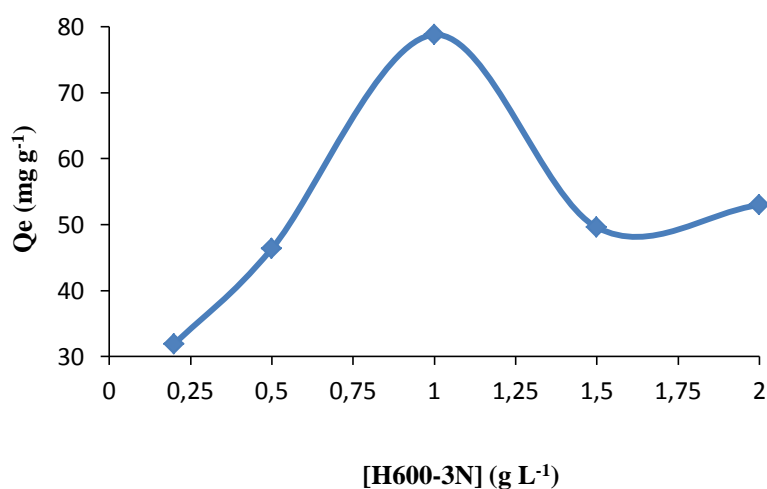
**Figure II.3:** Evolution de la densité optique en fonction de la concentration

Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration est linéaire, avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , égal à 0,999.

## II.4. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

### II.4.1. Effet de la concentration de l'adsorbant

Afin de déterminer la quantité de matériau qui donne la meilleure quantité adsorbée, nous avons fait varier le rapport solide/solution. Pour chaque valeur de rapport, nous avons calculé la quantité adsorbée pour un temps d'équilibre de 2 h et une concentration en diclofénac égale à 200 mg L<sup>-1</sup>. Le graphe obtenu est illustré sur la figure II.4.

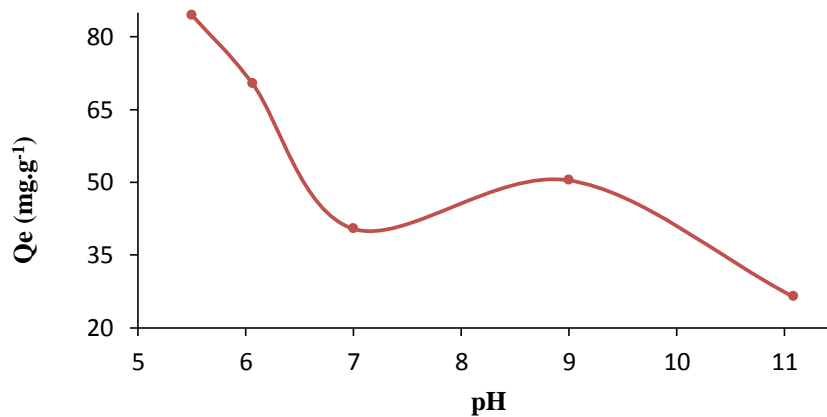


**Figure II.4.** Effet de concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de diclofénac

La figure II.4 met en évidence une augmentation de la quantité adsorbée pour une concentration en adsorbat allant de 0,2 à 1 g L<sup>-1</sup>. Au-delà, elle diminue. L'effet de la concentration montre une meilleure valeur de quantité adsorbée (mg g<sup>-1</sup>) pour un rapport solide/solution de 1 g L<sup>-1</sup>.

#### II.4.2. Effet du pH

Dans le but de déterminer le meilleur pH d'adsorption, nous avons varié le pH de la solution de diclofénac pour une concentration égale à 200 mg L<sup>-1</sup> et un temps d'équilibre de 2 heures. La figure II.5 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.



**Figure II.5:** Effet du pH sur la quantité adsorbée de diclofénac

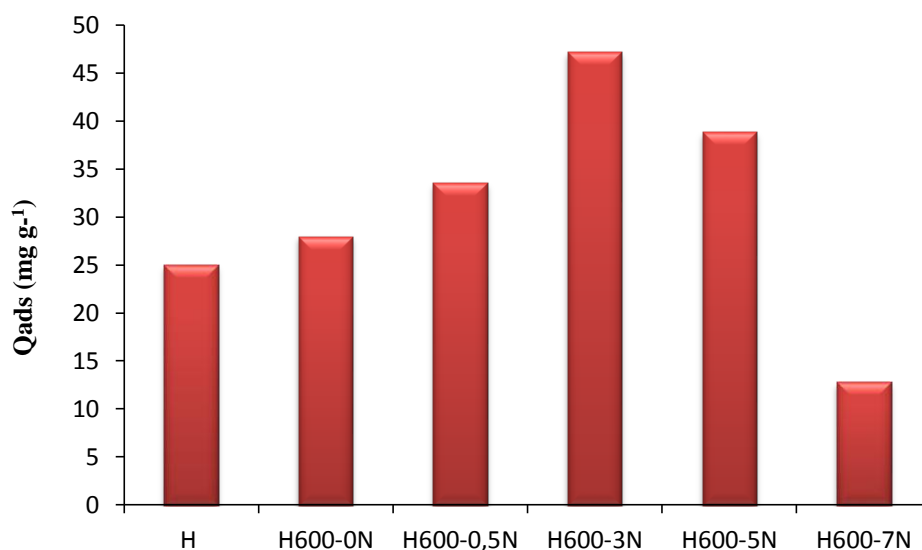
La meilleure valeur de la quantité adsorbée est obtenue pour un pH = 5,5, ce dernier étant le pH de solution. Elle décroît par la suite considérablement jusqu'à pH = 7. Au-delà, on remarque une légère augmentation (entre 7 et 8) de la quantité adsorbée qui décroît une fois on atteint la valeur 9 pour le pH.

Le point isoélectrique, IEP, de l'halloysite de Djebel Debbagh a été estimé à 2,5. De ce fait, la surface de cette argile se charge positivement à pH < 2,5 et négativement à pH > 2,5 [2]. Par ailleurs, le diclofénac est négatif. Etant donné que la meilleure capacité d'adsorption est obtenue pour un pH = 5,5, une valeur pour laquelle le DD3 est négatif, le processus d'adsorption ne pourrait pas être expliqué par l'interaction adsorbant – adsorbat de type électrostatique.

Pour la suite de notre travail, la valeur de 5,5 sera considérée comme pH d'adsorption.

#### II.4.3. Effet des différents matériaux sur l'adsorption du diclofénac

Avant d'entamer la cinétique d'adsorption, nous avons étudié l'effet des solides halloysitiques sur l'adsorption du diclofénac. Pour cela, nous avons procédé à l'adsorption en considérant tous les échantillons : H, H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N pour un temps d'équilibre de 2 heures et une concentration en diclofénac de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure II.6.

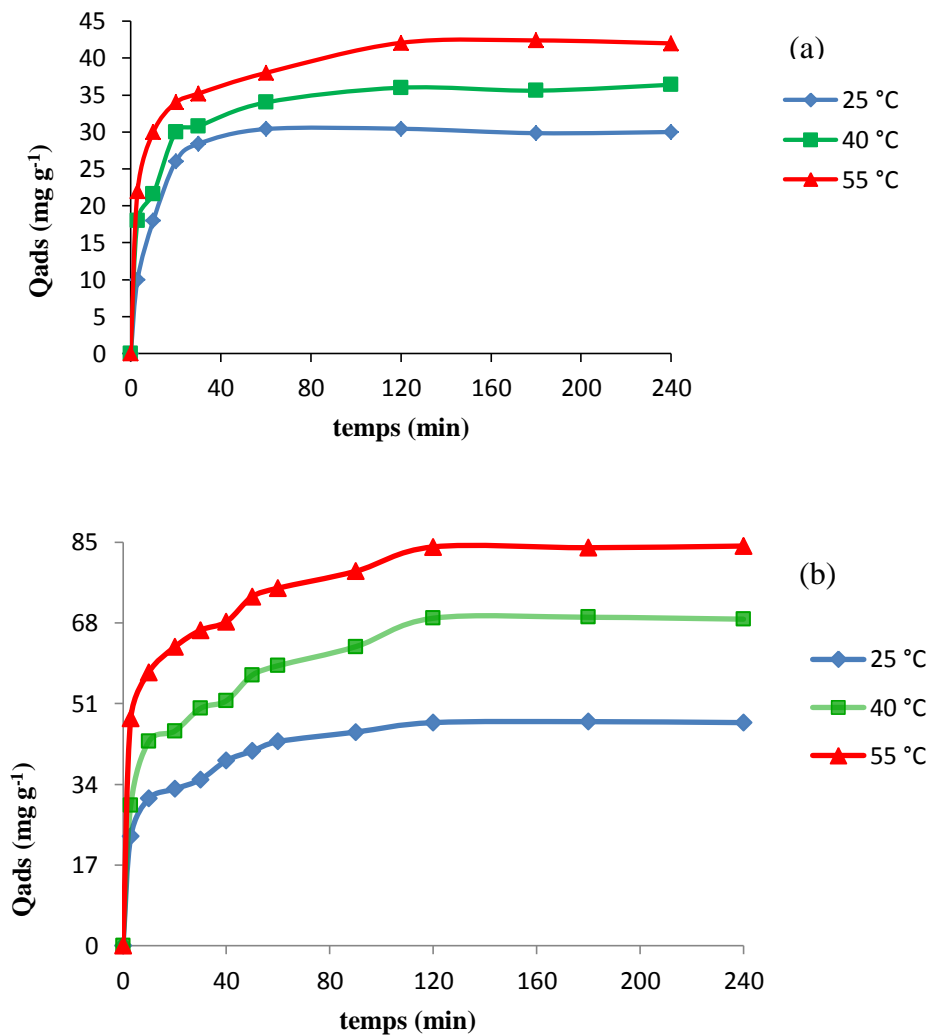


**Figure II.6:** Quantité adsorbée du diclofénac sur les solides halloysitiques

La figure II.6 fait apparaître clairement que la meilleure quantité d'adsorption est attribuée à l'échantillon H600-3N et la plus faible à H600-7N. Pour la suite de nos travaux, nous avons considéré uniquement H et H600-3N.

## II.5. ETUDE CINÉTIQUE

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact [4]. C'est une propriété importante, car elle détermine l'efficacité d'un adsorbant [5]. La cinétique est représentée sur la figure II.7.



**Figure II.7.** Cinétique d'adsorption de diclofénac par (a): H et (b): H600-3N.

Les courbes représentées sur la figure II.7 (a) et (b) montrent une cinétique assez similaire entre les 2 matériaux, H et H600-3N : la cinétique est très rapide les 10 premières minutes et tend par la suite vers un palier. Elle est favorisée par les hautes températures où les quantités adsorbées sont plus élevées à 55 °C qu'à 40 °C. La température de 25 °C est celle qui favorise le moins la cinétique d'adsorption du diclofénac. La quantité maximale pour chaque cinétique a été obtenue à 120 minutes où elle atteint le palier. Ces remarques sont valables pour les deux matériaux qui se différencient toutefois, par les quantités adsorbées qui sont bien plus élevées pour le H600-3N.

### II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [6] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.4})$$

Où  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation II.4 peut être intégrée comme suit:

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.5})$$

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

$Q_t$ : quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg g}^{-1}$ )

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

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\text{log} (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $-K_1$ . Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.4.

**Tableau II.4:** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre					
	Température (°C)	$Q_{\text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_{\text{ecal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	Equation linéaire
H-brut	25	30,44	28,57	0,039	0,996	$y = -0,0389x + 1,4595$
	40	36	20,61	0,019	0,882	$y = -0,0185x + 1,3141$
	55	42,4	22,29	0,014	0,783	$y = -0,0139x + 1,3616$
H600-3N	25	47,12	30,86	0,015	0,944	$y = -0,0146x + 1,4894$
	40	69	29,21	0,013	0,917	$y = -0,0134x + 1,4656$
	55	84,22	31,89	0,012	0,967	$y = -0,012x + 1,5037$

La cinétique d'adsorption du diclofénac par les 2 matériaux offre des valeurs de  $R^2$  insatisfaisantes et un écart conséquent entre les quantités adsorbées expérimentales et théoriques. Ainsi, le modèle de pseudo-premier ordre ne convient pas à cette cinétique.

## II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre, aussi appelé modèle de Blanchard pour son expression [7], fut linéarisé par Ho et McKay [8]. Il permet de caractériser la cinétique d'adsorption en considérant, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [4]. Autrement dit, il suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat [9].

L'expression de Ho et McKay se présente comme suit :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$

En considérant que :  $Q_t = 0$  à  $t = 0$  et par intégration de l'équation II.6, on obtient :

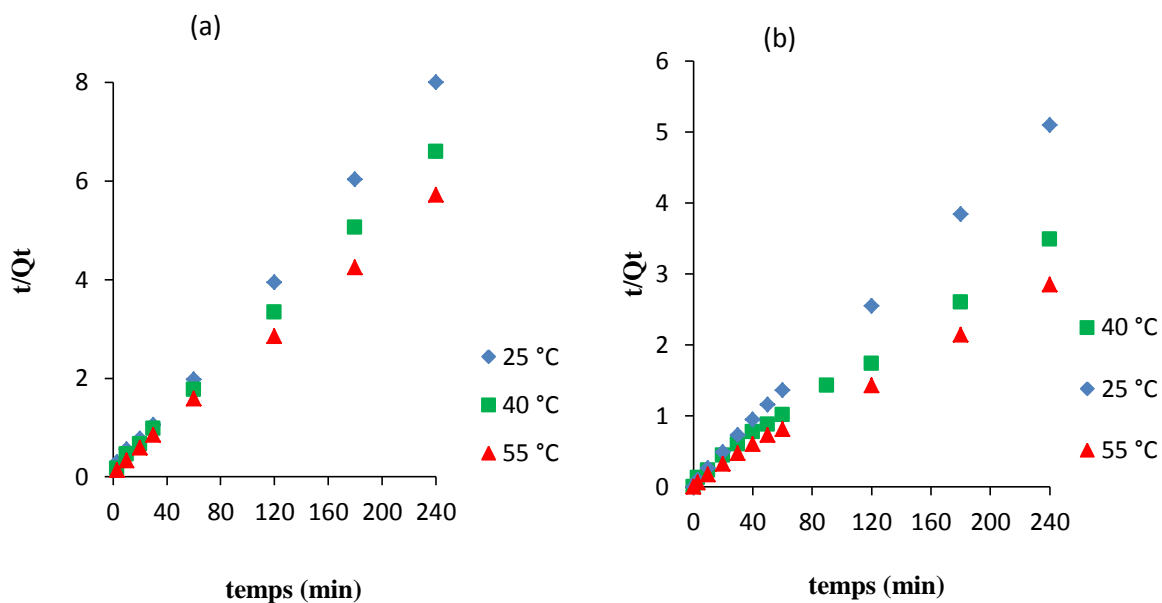
$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.7})$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.8})$$

$h$ ,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  (fig. II.8 (a) et (b)). Les paramètres cinétiques sont regroupés dans le tableau II.5.



**Figure II.8:** Evolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps pour (a) : H et (b) : H600-3N à différentes températures

L'évolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps est linéaire avec un coefficient de détermination

$R^2 > 0,99$ .

**Tableau II.5 :** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	$Q_{eexp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$Q_{ecal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	h ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ )	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$R^2$	Equation linéaire
H-brut	25	30,44	30,49	9,85	0,011	0,999	$y=0,0328x+0,1015$
	40	36	36,76	10,27	0,008	0,999	$y=0,0272x+0,0974$
	55	42,4	42,91	10,86	0,006	0,999	$y=0,0233x+0,0928$
H600-3N	25	47,12	48,54	7,30	0,003	0,996	$y=0,0206x+0,138$
	40	69	71,42	8,16	0,002	0,996	$y=0,014x+0,1249$
	55	84,22	85,47	13,87	0,002	0,998	$y=0,0117x+0,0717$

Le tableau II.5 montre des valeurs du coefficient de détermination  $R^2$  supérieures à 0,99 et des valeurs théoriques de la quantité adsorbée approchant les valeurs expérimentales.

Conjointement, ces 2 remarques montrent que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption du diclofénac par les deux matériaux. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , est en faveur de l'échantillon H600-3N. Elle est égale, par exemple, à 13,87 et 10,86  $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$  pour H et H600-3N, respectivement, à 55 °C. Ceci signifie que les molécules du diclofénac diffusent plus rapidement à l'intérieur de H600-3N, au début du processus. Ce modèle a été également appliqué avec succès par Liang et al. Dans le cas de l'adsorption du diclofénac par une chitosane [10].

### II.5.3. Diffusion intra-particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule par un solide passe par plusieurs étapes:

- Transport dans la solution.
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion dans la couche limite.
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Une étude antérieure [11] a montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

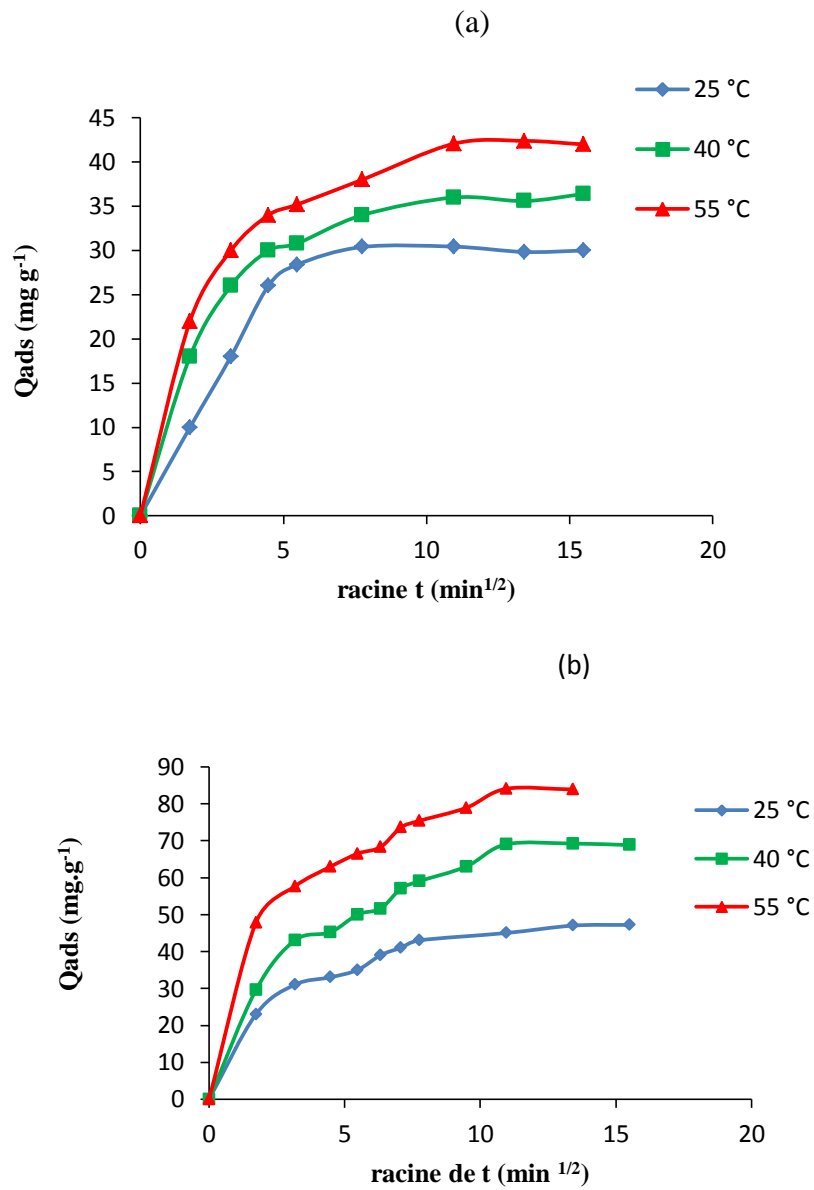
Weber et Morris [12] ont indiqué, à partir de la seconde loi de Fick, que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat,  $Q_t$ , varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + 1 \quad (\text{II.9})$$

Où:

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

l, l'ordonnée à l'origine, concerne l'épaisseur de la couche limite. En effet, une grande valeur de l signifie que la couche limite est épaisse.



**Figure II.9.** Diffusion intra-particulaire pour (a) : H et (b) : H600-3N

Les paramètres cinétiques relatifs au modèle de diffusion intra-particulaire sont regroupés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6:** Paramètres de diffusion intra-particulaire

Diffusion intra-particulaire						
Adsorbant	T (°C)	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	l (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>id</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
H	25	30,44	1,713	5,090	0,981	y= 5,0896x+1,713
	40	36	11,145	3,760	0,939	y= 3,7604x+11,145
	55	42,4	26,654	1,446	0,965	y= 1,4462x+26,654
H600-3N	25	47,12	34,76	1,197	0,969	y= 1,1973x+34,76
	40	69	26,22	4,238	0,976	y= 4,2382x+26,22
	55	84,22	45,482	3,829	0,979	y= 3,8287x+45,482

Les coefficients de détermination du second tronçon, représentés dans le tableau II.6, sont > 0,96. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite.

La valeur de  $k_{id}$  de H600-3N (3,83) est nettement plus élevée que celle de H (1,45) pour une température d'adsorption de 55°C. Ceci peut être attribué à une combinaison de différents paramètres physiques, tel que la surface spécifique.

L'épaisseur de la couche limite,  $l$ , croît avec la température d'adsorption calcination. Le meilleur résultat est obtenu pour l'halloysite modifiée. Pour une température de 25 °C, elle est 20 fois plus grande pour H600-3N que pour l'halloysite non traitée. L'augmentation de  $l$  révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption.

#### II.5.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.10})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [13] supposent  $\alpha\beta t \gg 1$ .

En appliquant les conditions:  $Q_t = 0$ , à  $t = 0$  et  $Q_t = Q_t$  à  $t = t$ , l'équation (II.10) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.11})$$

Où :

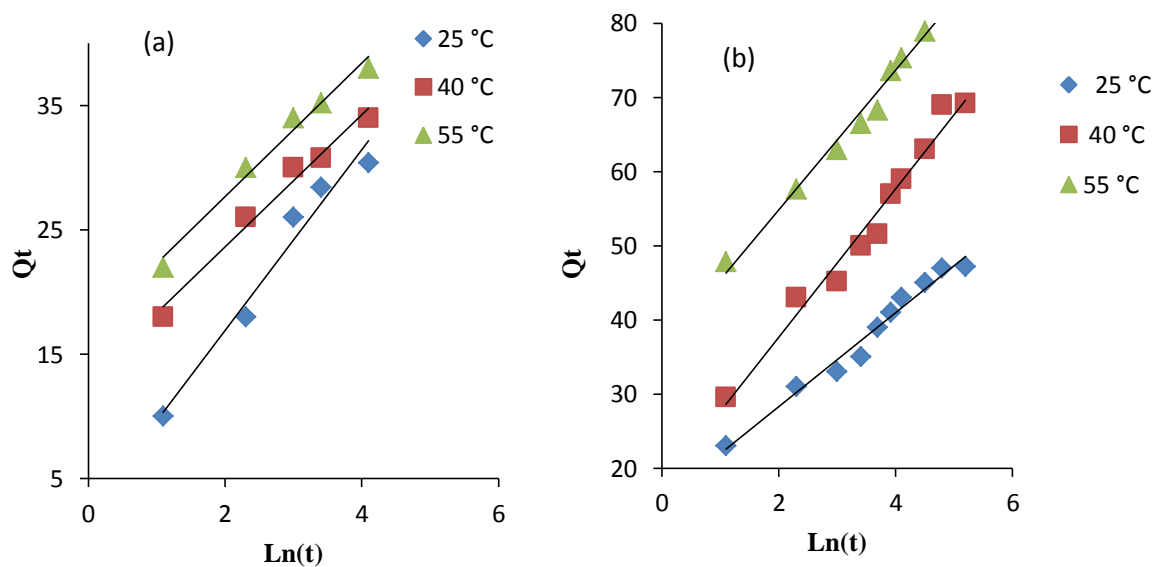
$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

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

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

Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont calculés à partir du tracé  $Q_t = f(\ln t)$ .

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène [14]. Les courbes sont représentées sur la figure II.10, tandis que les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R^2$  sont regroupés dans le tableau II.7.



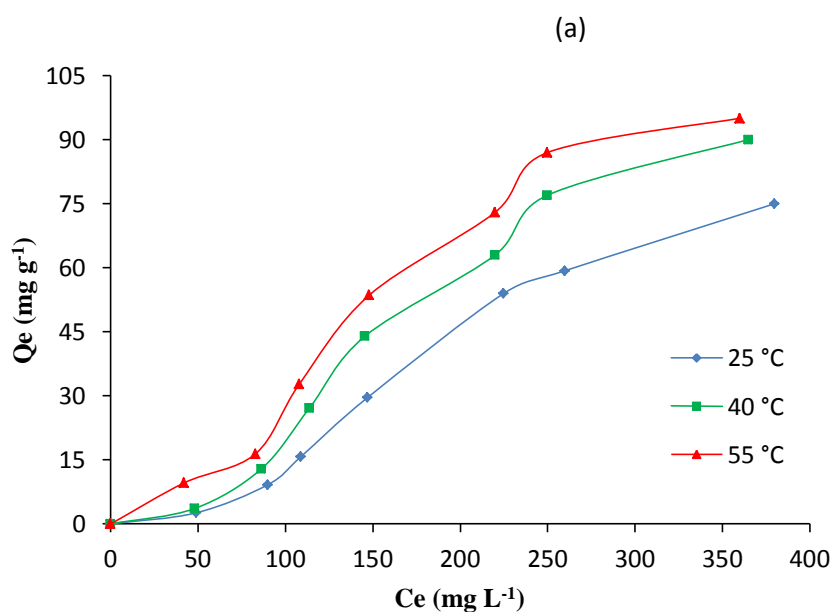
**Figure II.10:** Evolution de  $Q_t$  en fonction de  $\ln(t)$  pour (a) : H et (b) : H600-3N

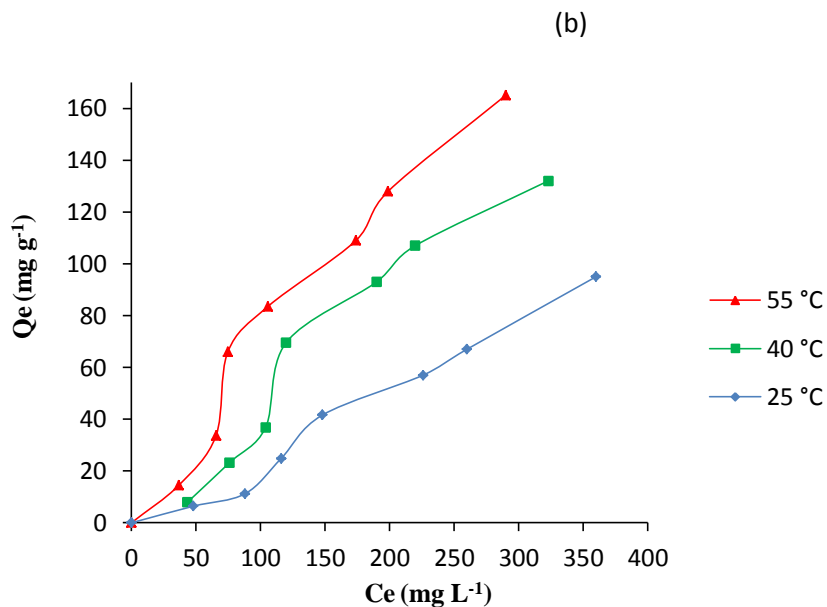
**Tableau II.7:** Paramètres du modèle d'Elovich

Adsorbant	Modèle d'Elovich				
	Température (°C)	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
H	25	10,03	0,14	0,967	y= 7,281x+2,3298
	40	60,38	0,19	0,980	y= 5,3354x+12,936
	55	123,85	0,19	0,981	y= 5,3832x+16,883
H600-3N	25	73,03	0,16	0,981	y= 6,3463 x+15,604
	40	58,79	0,10	0,974	y= 10,016x+17,644
	55	430,09	0,11	0,975	y= 9,4223x+35,998

## II.6. ISOTHERMES

Les isothermes d'adsorption de diclofénac (DCF) à 25, 40 et 55 °C, par nos matériaux, sont représentées sur la figure II.11, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), en fonction de la quantité de DCF restante en solution, à l'équilibre,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré.





**Figure II.11.** Isothermes d'adsorption de diclofénac par (a) : H et (b) : H600-3N.

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [15] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associée à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont globalement de type S. Ce type indique qu'il y a peu d'interaction entre les polluants et le solide à faible concentration. Cependant, à mesure que la concentration dans la phase liquide augmente, l'adsorption devient plus facile. Ce comportement s'explique par un effet synergique des molécules adsorbées qui facilitent l'adsorption de molécules supplémentaires grâce aux interactions adsorbat-adsorbat.

## II.6.1. Description des isothermes

### II.6.1.1. Isotherme de Langmuir

En considérant une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalent, Langmuir a proposé la formule suivante [16]:

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

Avec :

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>).

$Q_m$  : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g<sup>-1</sup>).

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

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

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

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.13})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les résultats relatifs à la linéarisation figurent dans le tableau II.8.

**Tableau II.8.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Adsorbant	T (°C)	$Q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	Erm (%)	$R^2$
<b>H-brut</b>	25	- 30,21	- 0,002	12,68	0,530
	40	- 48,54	- 0,002	12,09	0,381
	55	- 322,58	- 0,001	10,63	0,135
<b>H600-3N</b>	25	- 81,97	- 0,002	12,25	0,528
	40	- 129,87	- 0,002	12,05	0,342
	55	- 263,16	- 0,002	13,11	0,190

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

L'erreur relative moyenne, Erm, est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm (\%)} = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$Q_{exp}$ : quantité adsorbée expérimentale.

$Q_{cal}$  : quantité adsorbée calculée.

$N_{exp}$  : nombre de données expérimentales.

On remarque que le modèle de Langmuir ne s'applique pas à l'adsorption du DCF par les solides halloysitiques car le coefficient de détermination,  $R^2$ , est très faible et l'erreur Erm est très élevée.

#### II.6.1.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption, d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [17] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.15})$$

Avec :

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

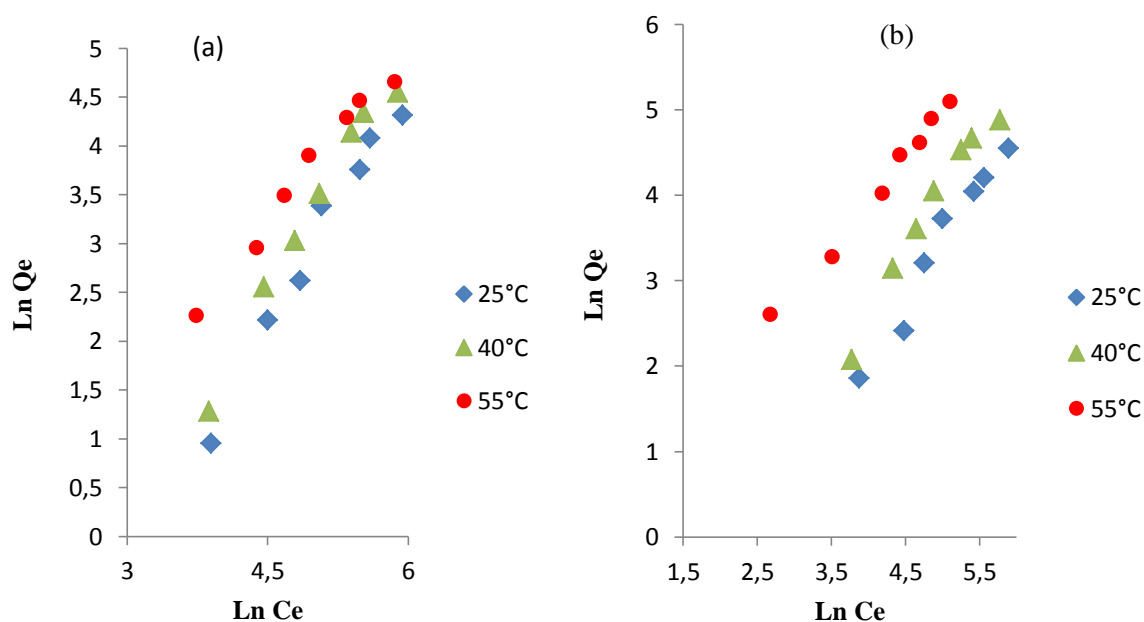
$C_e$ : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

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

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

Des valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption [18].

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  aboutit à une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ . Le tracé est illustré sur la figure II. 12 et les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.9.



**Figure II.12.** Evolution de  $\text{Ln}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Ln}(C_e)$  pour l'adsorption de diclofénac sur (a) : H et (b): H600-3N d'après le modèle de Freundlich.

La figure II.12 montre que le tracé  $\text{Ln}(Q_e) = f(\text{Ln}(C_e))$  donne une droite avec un  $R^2$  supérieur à 0,96 et des erreurs moyennes relatives assez faibles pour affirmer que le modèle de Freundlich décrit parfaitement l'isotherme d'adsorption du diclofénac par H et H600-3N.

**Tableau II.9:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Adsorbant	T (°C)	$K_F$	n	Erm (%)	$R^2$
H-brut	25	0,004	0,59	0,99	0,978
	40	0,007	0,60	11,25	0,982
	55	0,115	0,84	0,31	0,980
H600-3N	25	0,028	0,71	0,15	0,966
	40	0,043	0,69	3,31	0,969
	55	0,718	0,94	1,22	0,990

D'après les résultats de l'étude d'adsorption de diclofénac par H et H600-3N à température constante, on remarque que le modèle de Freundlich s'ajuste bien aux valeurs expérimentales. De même, ces résultats montrent que le coefficient n est presque similaire dans le cas de H600-3N, ce qui démontre une hétérogénéité des sites d'adsorption à la surface. Grâce aux valeurs de  $k_F$  on peut différencier ces 2 adsorbants. En effet, la capacité d'adsorption est plus élevée pour le H600-3N à 55°C et diminue dans le sens de la diminution de la température.

## II.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de l'enthalpie,  $\Delta H$ , et de l'entropie,  $\Delta S$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [19] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

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

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R.T) + (\Delta S^\circ/R) \quad (\text{II.16})$$

Où

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H^\circ$ : Enthalpie standard (Joule mole<sup>-1</sup>)

$\Delta S^\circ$ : Entropie standard (Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

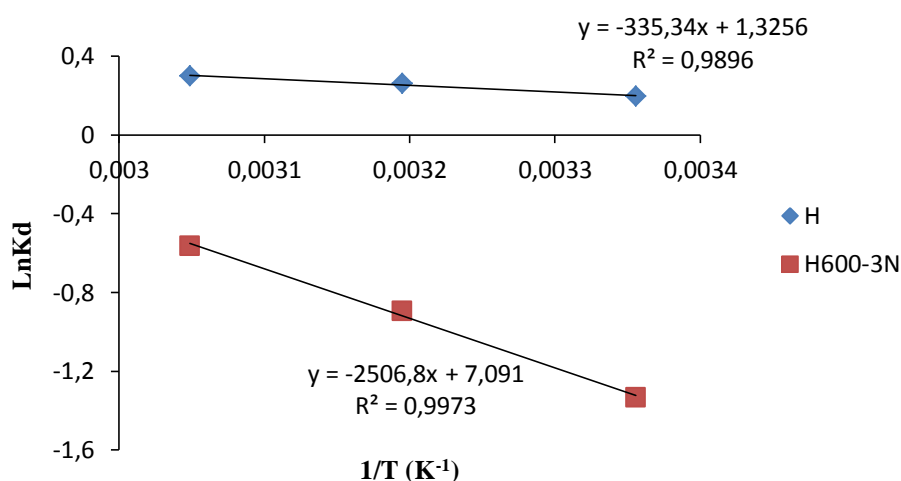
Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée, à l'équilibre, et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.17})$$

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.18})$$

Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.13.



**Figure II.13.** Evolution de  $\text{Ln}(K_d)$  en fonction de  $1/T$ .

A partir des tracés de la figure II.13, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.10.

**Tableau II.10:** Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de diclofénac par H et H600-3N.

Adsorbants	$\Delta H^\circ$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mole <sup>-1</sup> )		
			25 °C	40 °C	55 °C
<b>H</b>	2,79	0,011	- 0,49	- 0,65	- 0,82
<b>H600-3N</b>	20,84	0,06	2,96	2,06	1,16

L'adsorption de diclofénac par les matériaux brut et modifié est régie par un processus endothermique, car  $\Delta H^\circ > 0$ . De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus est spontané pour l'adsorption de diclofénac par l'halloysite brute H. En revanche les valeurs positives de  $\Delta G^\circ$  Pour H600-3N, montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané avec une possibilité de chimisorption. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui indique qu'on obtient une meilleure adsorption à haute température. La plus faible valeur de  $\Delta G^\circ$ , manifestée par H600-3N à 55 °C, confirme sa capacité d'adsorption maximale. Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  suggèrent une augmentation du désordre

à l'interface solide–solution. Nos résultats sont confortés par ceux de Moral-Rodriguez et al [20].

## II.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.11: compare la quantité maximale adsorbée H600-3N, avec d'autres adsorbants.

Adsorbants	[adsorbant] g L <sup>-1</sup>	Qads (mg g <sup>-1</sup> )	pH	Référence
Argile modifiée par HDTMA	0,1	0,9	6,5	[21]
Organo-bentonite	0,1	19,0	07	[22]
Biochar	0,25	32,0	6	[23]
Nanoparticules à base d'oxyde de graphène	0,25	35,66	5	[24]
HDTMA montmorillonite	2	52	6,5	[25]
H600-3N	1	165	5,5	Cette étude

Les résultats montrent une énorme capacité d'adsorption du diclofénac par H600-3N, largement supérieure aux autres adsorbants tels que l'organo-bentonite ou la montmorillonite intercalée par HDTMA.

## II.9. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de récupérer le diclofénac par une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 280 nm. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont: pH de la solution: 5,5; temps de contact à l'équilibre: 2 h et le rapport solide/solution = 1g L<sup>-1</sup>

L'adsorption de DCF est rapide au cours des dix premières minutes, pour H et H600-3N. Les courbes tendent par la suite vers un palier. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. L'adsorption du polluant suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'on a affaire à une chimisorption. Les faibles

valeurs de  $\beta$ , associées à ce modèle, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de diclofénac, à partir des solides halloysitiques.

Les isothermes expérimentales mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée avec la température du bain. Elles sont de type S d'après la classification de Giles et al. L'affinité d'adsorption vis-à-vis de DCF évolue selon la séquence suivante: H600-3N > H.

L'ajustement des données expérimentales a été réalisé à travers les équations de Langmuir, Freundlich. Ce dernier s'est révélé le plus efficace.

Les grandeurs thermodynamiques ont révélé un processus endothermique, favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Par contre, la spontanéité obtenue pour l'adsorption du diclofénac sur H à travers les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  n'est pas vérifiée pour H600-3N au niveau duquel, le processus est non spontané. Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide/solution.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batonneau, A. Khelifa, Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite Microporous Mesoporous Mater. 2012, (158), 47–54.
- [2] F. Bessaha, Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1:1 à 1 coadsorption de colorants. thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2016.
- [3] M. Azougagh, M. Elkarbane, K. Bakhous, S. Issmaili, A. Skalli, S. Iben Moussa, B. Benaji, Développement et validation d'une nouvelle méthode indicatrice de stabilité par UPLC pour la détermination de sept impuretés de diclofenac dans plusieurs formes pharmaceutiques, Morocco, 2016.
- [4] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [5] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. Water SA, 2003, (29), 147.
- [6] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K.Svenska Vetensk.Akad.Handl. 1898, (24), 1–39.
- [7] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. Water Res. 1984, (18), 1501–1507.
- [8] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. 1999, (34), 451–465.
- [9] G. Rivard, Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines, mémoire de maîtrise, Université de Quebec, 2011.

- [10] X.X. Liang, A.M. Omer, Z-H. Hu, Y-G. Wang, D.Yu, X-K. Ouyang, Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan. *Chemosphere*. 2018, (217), 270–278.
- [11] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhattacharya, Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, (266), 28–32.
- [12] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 1963, (89), 31–60.
- [13] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *SSSA J.* 1980 (44), 265–268.
- [14] K.G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008, (140), 114–131.
- [15] C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 1960, (60), 3973–3993.
- [16] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918, (40), 1361–1403.
- [17] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 1906, (57), 385–471.
- [18] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [19] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.

- [20] A. I. Moral-Rodríguez, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marín, M. I. Bautista-Toledo, A. F. Pérez-Cadenas Adsorption of Diclofenac from Aqueous Solution onto Carbon Xerogels: Effect of Synthesis Conditions and Presence of Bacteria. *Water Air Soil Pollut.* 2020, (231), 17.
- [21] P.A. Gamboa, J.J. Ramírez-García, M. Solache-Ríos, C. Díaz-Nava, J.L. Gallegos-Pérez, Comparison of different modified aluminosilicate networks for the removal of diclofenac. *Desalination Water Treat.* 2016, (57), 26401–26413.
- [22] T.D. Thanhminglian, Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium. *Chem. Eng. J.* 2015, (263), 364–373.
- [23] T. Xiong , X. Yuan, H. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, K. Xi, X. Cao, G. Zeng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly (m-phenylenediamine) composite. *Chem. Eng. J.* 2019, (366), 83–91.
- [24] A.C.S. Guerra, M.B. de Andrade, T.R.Tonial dos Santos, R. Bergamasco, Adsorption of sodium diclofenac in aqueous medium using graphene oxide Nanosheets. *Environ. Technol.* 2021, (42), 2599–2609.
- [25] T. De Oliveira, R. Guégan, T. Thiebault, C. Le Milbeau, F. Muller, V. Teixeira, M. Giovanella, M. Boussafir, Adsorption of diclofenac onto organo clays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *J. Hazard. Mater.* 2017, (323), 558–566.

## CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous nous sommes intéressées à l'adsorption du diclofénac par une argile modifiée. Le diclofénac est un produit pharmaceutique appartenant à la classe anti-inflammatoires, très utilisé et connu pour ses effets néfastes. Il est considéré comme l'un des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les effluents des stations d'épuration, les estuaires, les rivières, les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable à faibles concentrations. L'argile utilisée dans ce travail est de type 1:1. Il s'agit d'une halloysite, provenant d'un gisement n°3 situé à Guelma, connue sous la dénomination de DD3. Avant son utilisation, l'halloysite a subi un traitement thermique à 600 °C suivi d'une attaque par le HCl à 3N. Le solide obtenu, nommé H600-3N, possède une surface spécifique de 343,0 m<sup>2</sup>/g.

L'adsorption de diclofénac est très rapide au cours des dix premières minutes, pour les deux échantillons H et H600-3N. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution: les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La quantité adsorbée augmente avec la température qui laisse entendre qu'il pourrait s'agir d'une chimisorption. Cette suggestion a été confirmée par le modèle d'Elovich qui s'applique parfaitement. Les faibles valeurs de  $\beta$ , associées à ce modèle, montrent qu'il est difficile de désorber les molécules de DCL, à partir des solides halloysitiques.

D'après la classification de Giles et al, les isothermes d'adsorption obtenues sont de type S. Ce type indique qu'il y a peu d'interaction entre les polluants et le solide à faible concentration. Cependant, à mesure que la concentration dans la phase liquide augmente, l'adsorption devient plus facile. Ce comportement s'explique par un effet synergique des molécules adsorbées qui facilitent l'adsorption de molécules supplémentaires grâce aux interactions adsorbat-adsorbat. La modélisation des isothermes d'adsorption de diclofenac, sur l'halloysite brute H et modifiée H600-3N, a montré que le modèle qui décrit mieux le phénomène étudié est celui de Freundlich.

L'affinité d'adsorption vis-à-vis de DCF évolue selon la séquence suivante: H600-3N > H.

L'ajustement des données expérimentales a été réalisé à travers les équations de Langmuir, Freundlich. Ce dernier s'est révélé le plus efficace.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques ont révélé que  $\Delta H^\circ$  est positif. Ce qui indique que le processus est endothermique, favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Par ailleurs, la fixation des molécules de diclofénac sur l'halloysite brut se fait d'une manière spontanée. En revanche, un processus non spontané est observé dans le cas de H600-3N, étant donné que les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont négatives. Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide/solution.