



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



N° d'ordre : M2...../GC/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème :

ADSORPTION DE CHLORAMPHENICOL PAR UNE HALLOYSITE INTERCALEE PAR UN TENSIOACTIF CATIONIQUE

Présenté par

- KHATIR Samah

- TITSAOUI Yasmine

Soutenu le mardi 25 août 2020, devant le jury composé de :

Présidente:	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Examineur :	MEROUANI Djilali	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur:	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous tenons à remercier le bon Dieu le tout puissant qui nous a donné la force, le courage et la patience pour mener à bon terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2.M).

Nous remercions Monsieur KHELIFA Amine, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de nous encadrer et d'être à l'origine du thème de ce mémoire de fin d'études de master en génie des procédés (génie chimique).

Nous adressons également nos vifs remerciements à Madame MAROUF Kheira épouse KHELIFA, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous fait de présider le jury de ce mémoire.

Nous sommes très reconnaissantes à Monsieur MEROUANI Djilali, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce mémoire.

Nous tenons aussi à remercier Mademoiselle SALAA Fahima, doctorante 3^{ème} cycle à l'Université de Mostaganem, pour son suivi constant et ses encouragements incessants.

Nous exprimons aussi nos sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de recherche SEA2M, pour leur esprit d'équipe et convivialité.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	2
I.1 INTRODUCTION	2
I.2 ARGILES.....	2
I.2.1 Minéraux argileux	2
I.2.2 Différents types de minéraux argileux	3
I.2.3 Halloysite.....	5
I.2.4 Modification des argiles par des tensioactifs.....	6
I.3 PRODUITS PHARMACEUTIQUES	9
I.3.1 Introduction	9
I.3.2 Chloramphenicol.....	9
I.3.3 Sources de rejet dans l'environnement.....	10
I.4 CONCLUSION	10
BIBLIOGRAPHIE	11
CHAPITRE II. ADSORPTION DU CHLORAMPHENICOL PAR UNE HALLOYSITE MODIFIEE.....	14
II.1 INTRODUCTION.....	14
II.2 PROTOCOLE D'INTERCALATION	17
II.3 CARACTERISATION PAR DRX	15
II.4 ADSORPTION DE CHLORAMPHENICOL	16
II.4.1 Mode opératoire.....	16
II.4.2 Balayage.....	18
II.4.3 Obtention de la courbe d'étalonnage	19
II.4.4 Effet du pH.....	20
II.4.5 Cinétique	20
II.4.5.1 Modèle de pseudo- premier ordre	22
II.4.5.2 Modèle de pseudo-second ordre	23

Sommaire

I.4.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	25
II.4.5.4 Modèle d'Elovitch	26
II.4.6 Isotherme	27
II.4.7 Affinité d'adsorption.....	28
II.4.8 Description des isothermes	29
II.4.8.1 Isotherme de Langmuir.....	29
II.4.8.2 Isotherme de Freundlich.....	31
II.4.9 Grandeurs thermodynamiques.....	33
II.5 COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	35
II.6 DESORPTION PAR DIFFERENTS SOLVANTS.....	36
II.7 CONCLUSION	37
BIBLIOGRAPHIE	37
CONCLUSION GENERALE	39

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des antibiotiques est continuellement croissante dans le monde, ce qui a suscité une grande attention. C'est ainsi que leur usage continu produit des résidus importants qui sont introduits directement ou indirectement dans l'environnement aquatique et terrestre. En outre, à cause d'une exposition prolongée, même à faibles concentrations, les êtres vivants développent une résistance vis-à-vis de ces produits pharmaceutiques.

L'argile est l'un des matériaux les plus anciens utilisé par l'être humain. Récoltée à même la terre, on ne trouve pas une mais des argiles. Elle est déformable, transformable, adhérente, coulante, glissante, fixante, plastique et a, ainsi, de nombreuses propriétés parmi lesquelles le transport, la capture, la libération de substances liquides, gazeuses, mais également solides.

De nos jours, l'argile est utilisée pour la fabrication de céramiques traditionnelles mais aussi en prothèses dentaire ou osseuse. En agroalimentaire, on s'en sert pour purifier des huiles. L'industrie pétrolière l'utilise dans le cadre de forages et du raffinage de pétrole en essence. Les industries pharmaceutique et cosmétique la mettent aussi à contribution.

L'halloysite est un minéral argileux de type 1:1 qui doit son nom au minéralogiste Omalius d'Halloy. Elle a une structure proche de la kaolinite et est enroulée sous forme de cylindres creux. La surface externe des nanotubes est essentiellement composée de silicium et la surface interne, d'aluminium. Ses propriétés à l'état brut sont assez médiocres, de sorte qu'une modification les améliorerait.

Dans le cadre de notre mémoire, nous avons modifié l'halloysite par intercalation avec un tensioactif cationique, l'hexadecyltriméthylammonium, HDTMA⁺. Après caractérisation avec diffraction des rayons X, le matériau de départ et le nanohybride obtenu ont été utilisés dans l'adsorption de chloramphénicol, un antibiotique bactériostatique. Plusieurs paramètres ont été étudiés: pH, temps de contact matériau-solution, concentration initiale et température. La désorption a aussi été étudiée en utilisant six éluants pour désorber chloramphénicol du nanohybride halloysitique.

CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les différents types de minéraux argileux, en général, et ceux de type 1:1, en particulier, notamment la kaolinite et l'halloysite. Leur modification par des tensioactifs sera également esquissée. Le chloramphenicol, un antibiotique, objet de ce mémoire sera également étudié. C'est ainsi que nous allons examiner ses propriétés, applications et ubiquité.

I.2. ARGILES

Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées [1]. Les phyllosilicates sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre. Ils ont été abondamment étudiés par diffraction de rayon X qui est l'outil fondamental pour leur identification [2] et dont la structure confère à ces matériaux - comparativement à d'autres types de sols ou de roches - des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec l'eau.

I.2.1. Minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques et octaédriques, respectivement (Fig. I.1.). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Les éléments s'organisent pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} , ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques (= symétriques) dans les couches tétraédrique ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}, Fe^{3+}$) et/ou octaédrique ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{2+}$, ou Mg^{2+}). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

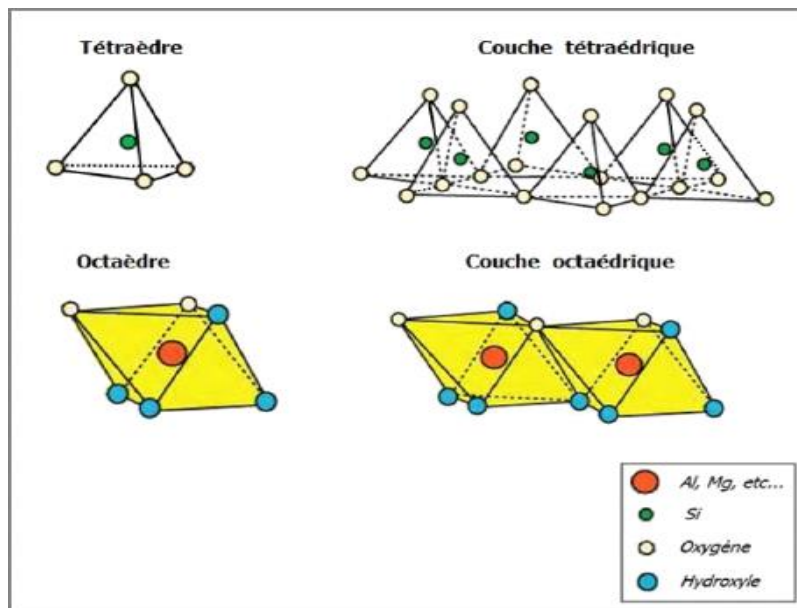


Figure I.1. Représentation des tétraèdres et des octaèdres [3].

I.2.2. Différents types de minéraux argileux

Il existe différents types de minéraux

A- Les minéraux argileux dits 1:1 ou TO (Fig. I.2.), constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique, comme c'est le cas de la kaolinite. Ils présentent typiquement une taille de 7 Å (TO + interfoliaire). En fonction de la nature du feuillet octaédrique, on distingue les argiles TO à feuillet dioctaédrique (feuillet type brucite, $Mg(OH)_2$) et les argiles TO à feuillet trioctaédrique (feuillet de type gibbsite) [4].

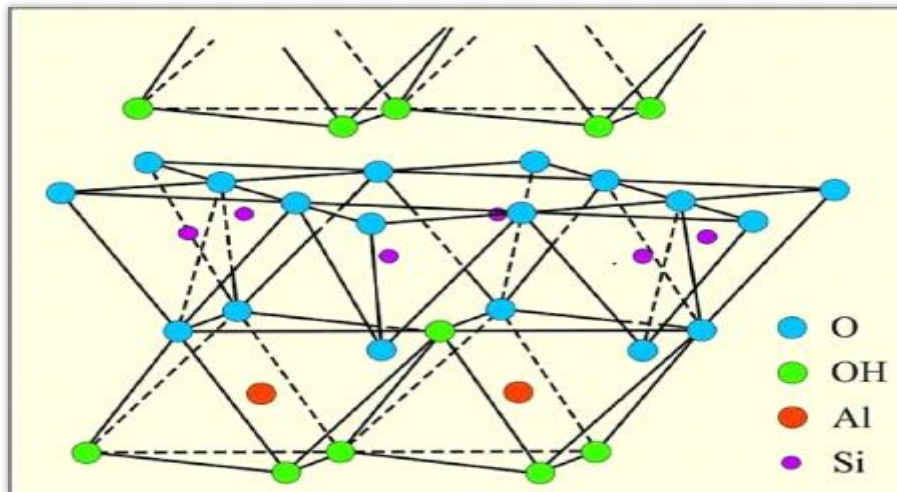


Figure 1.2. Minéral argileux de type 1:1.

B- Les minéraux argileux dits 2:1 ou TOT (Fig. I.3.). Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques qui encadrent une couche octaédrique. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'espace interfoliaire. Dans cette classe, on trouve les smectites, les vermiculites, les illites,...

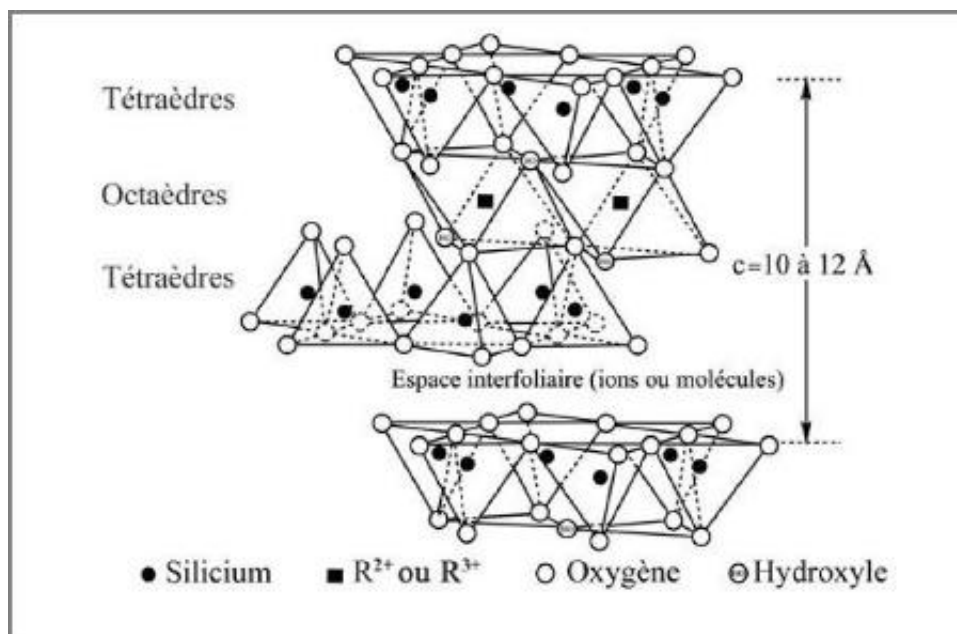


Figure I.3. Minéral argileux de type 2:1. [5]

C- Les minéraux argileux dits 2:1:1 ou TOTO (Fig. I.4.). Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet TOT et de couche octaédrique interfoliaire. Autrement, les minéraux TOTO ont une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques, l'espace interfoliaire étant occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites.

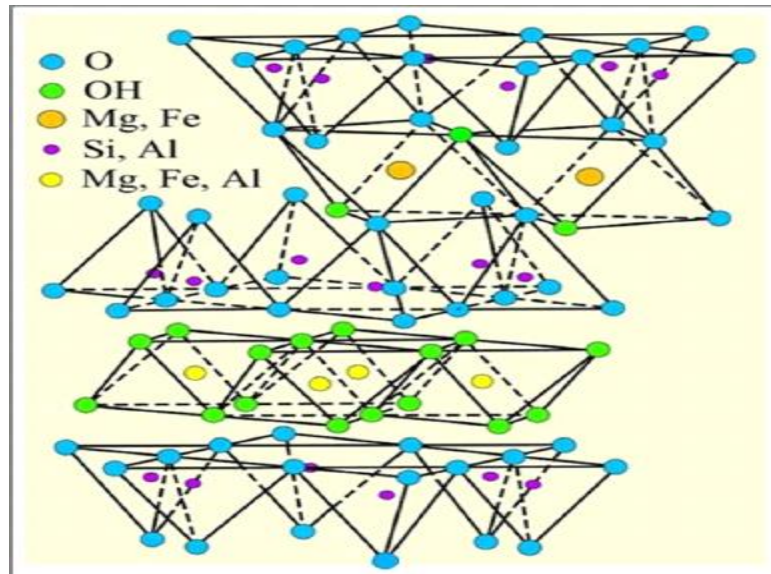


Figure I.4. Minéraux argileux de type 2:1:1.

I.2.3. Halloysite

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place. La cohésion entre les feuillets du minéral halloysite est assurée par des liaisons hydrogène comme le montre la figure 1.5. [6]. Du point de vue morphologique, les cristaux s'enroulent sous forme de tubes (Fig. I.6) [7].

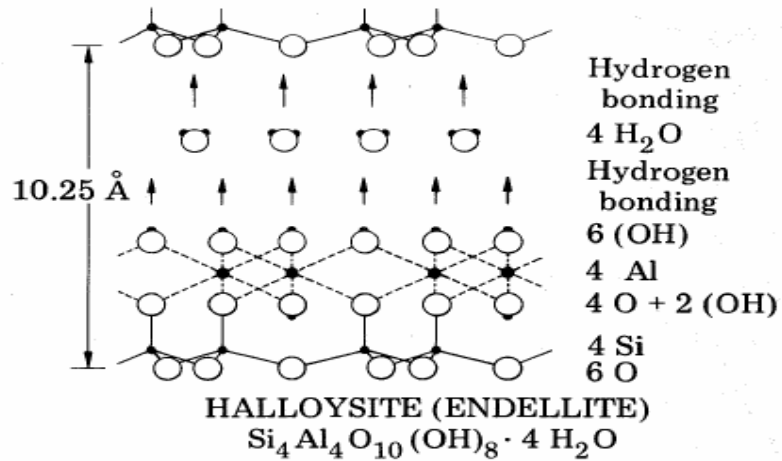


Figure I.5. Structure cristalline et type de liaisons entre feuillets d'halloysite.

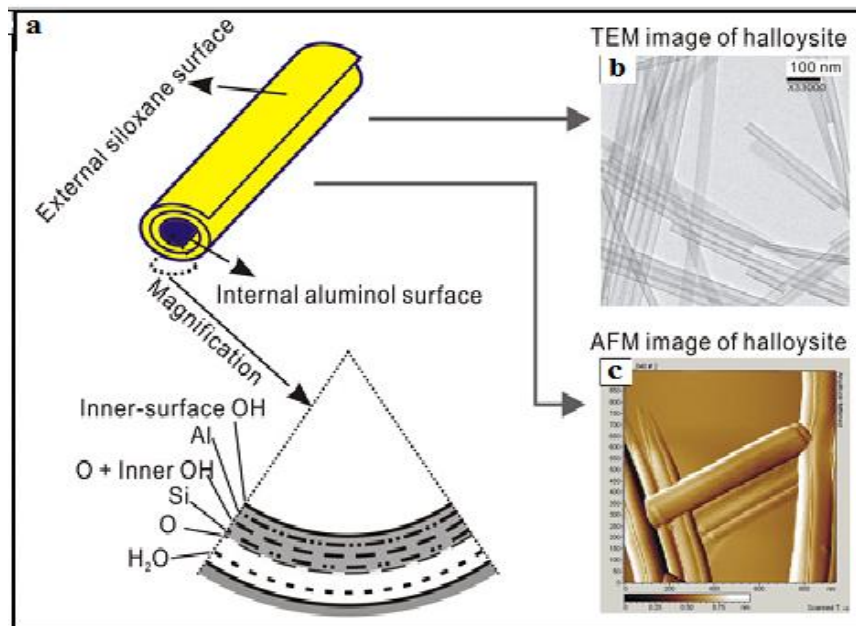


Figure Error! No text of specified style in document..6. Structure tubulaire de l'halloysite.

I.2.4. Modification des argiles par des tensioactifs

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties, de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire.

Ils permettent ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est-à-dire lipophile, donc hydrophobe), par sa partie hydrophobe, tandis qu'avec l'autre phase, qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile. Ils sont aussi utilisés pour diminuer la tension superficielle entre deux surfaces.

Cette modification se fait par le remplacement du cation échangeable, inorganique, dans le cas de la montmorillonite, par un surfactant organique, lors d'une réaction d'échange. Ces surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire, rendant ainsi l'argile organophile.

La nature de la tête polaire est variable. Elle inclue des cations alkylammonium ou des cations phosphonium. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates. La présence de ces molécules dans les argiles accroît la distance basale. Cette dernière augmente avec la taille de la molécule tensioactive [8].

L'halloysite peut être modifiée par des tensioactifs via des interactions électrostatiques [9]. Ils peuvent être adsorbés sélectivement sur la surface interne ou externe pour maintenir différents équilibres hydrophiles/hydrophobes, en raison des caractéristiques de charge des halloysites [10]. Les tensioactifs chargés négativement ont été adsorbés principalement dans le lumen en raison de la surface interne chargée positivement [11, 12].

- **Modification de la surface externe de l'halloysite par tensioactifs**

La modification avec des tensioactifs assure leur dispersion accrue dans les solutions non polaires, et empêche ainsi l'agrégation. Ils sont connus pour créer une barrière stérique entre la surface de l'halloysite et des molécules d'eau, ce qui améliore encore la dispersion des nanotubes dans la solution [13]. La présence de tensioactifs à la surface de l'argile favorise également la formation de micelles, qui peuvent être utilisés en outre pour améliorer la libération de différents composés fonctionnels.

Les micelles peuvent également être utilisées pour encapsuler des hydrocarbures aliphatiques et peut donc être utilisé pour la dépollution. Le type de tensioactif requis pour la modification dépend de la surface de l'halloysite. La surface extérieure chargée négativement peut être modifiée avec un tensioactif cationique. Des halloysites modifiées par des tensioactifs cationiques ont été utilisées pour créer une émulsion eau-huile, grâce à laquelle

des agents antibactériens ont été encapsulés dans des micelles inversées qui ont été créées à la surface de l'halloysite.

Les micelles inversées se forment lorsque le groupe de tête positif est spécifiquement absorbé, suivi par la formation de nanoparticules tubulaires, inorganiques, composées d'un noyau hydrophile et d'une enveloppe hydrophobe [9]. La nature hydrophile de la surface des halloysites peut également être rendue hydrophobe par modification de tensioactifs. Feng et al. [14] avaient mis au point des surfaces super-hydrophobes, grâce au développement d'un réseau de polysiloxanes sur des surfaces de l'halloysite, après modification par n-hexadécyltriméthoxysilane (HDTMS) et tétraéthoxysilane (TEOS). La surface de l'argile modifiée est passée de lisse à rugueuse, après le développement du réseau de polysiloxanes. On dit que les surfaces rugueuses diminuent la transparence et augmentent la capacité hydrofuge des halloysites modifiées [14].

- **Modification de la surface interne de l'halloysite par tensioactifs**

L'équilibre des charges entre le lumen intérieur, chargé positivement, et la surface extérieure, chargée négativement, est souvent nécessaire pour augmenter la stabilité de l'halloysite dans les solutions aqueuses. Cet équilibre de charges peut être contrôlé, en modifiant le lumen avec des espèces ioniques.

La modification du lumen avec un tensioactif anionique augmente la stabilité de l'halloysite dans l'eau, due à la formation d'une charge négative. La modification du lumen avec des groupes perfluorés augmente l'hydrophobicité du lumen.

Le type de groupe de tête joue un rôle clé dans la modification du lumen. Par exemple, une étude a montré que des tensioactifs, avec groupe carboxylique de tête, avaient un taux plus élevé de formation d'agrégats micellaires dans le lumen, en raison d'une plus grande orientation qui, à son tour, a accru l'hydrophobisation du lumen. Il s'agissait d'une modification avec un tensioactif contenant un groupe de tête de sulfate, qui présentait une formation minimale de clusters. Le groupe de tête a également joué un rôle dans la rotation des nanotubes halloysitiques, dans les solutions aqueuses, ce qui a contribué à leur stabilité.

I.3. PRODUITS PHARMACEUTIQUES

I.3.1. Introduction

Les antibiotiques sont des produits pharmaceutiques couramment utilisés pour inhiber la propagation des bactéries et sont utilisés dans l'alimentation pour améliorer la santé animale [15]. La présence d'antibiotiques dans l'environnement aquatique favorise la formation de bactéries résistantes [16]. Les tétracyclines (TC), les quinolones, les sulfamides, les pénicillines, les macrolides et les phénicolés sont les principales familles d'antibiotiques [17]. La tétracycline et l'oxytétracycline peuvent s'accumuler dans le corps humain et, ainsi, affectent les organes, en endommageant l'audition [18], par exemple. La sulfaméthoxazole et la sulfaméthazine sont des sulfonamides qui peuvent causer le cancer, lors d'une exposition fréquente [19]. Les quinolones les plus détectées dans les eaux sont la ciprofloxacine, la norfloxacine et l'ofloxacine [20]. Les pénicillines très actives, telle que l'amoxicilline, ont des effets néfastes sur les organismes aquatiques [21].

I.3.2. Chloramphenicol

Les phénicolés, à l'instar de chloramphenicol, sont des antibiotiques potentiellement utiles en raison de leur large spectre et de leur bonne pénétration dans le système nerveux central. Leur usage est toutefois limité à cause de leur toxicité médullaire [22]. Nous avons représenté ci-dessous la structure de l'antibiotique chloramphénicol ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$) (Fig. 1.7).

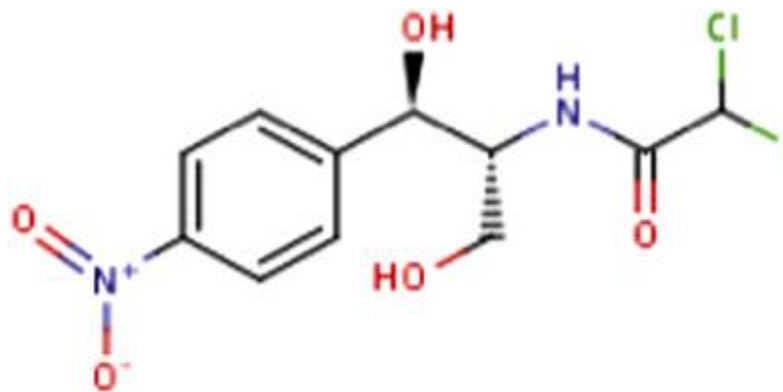


Figure *Error! No text of specified style in document..7*. Structure de chloramphénicol ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$).

Le chloramphénicol (CAP) est un antibiotique synthétique à large spectre contre les germes gram positifs et gram négatifs [23] et est le médicament de choix pour le traitement

des infections à Salmonella [24]. Il était couramment utilisé chez les principaux animaux producteurs d'aliments [25], avant de leur être interdit dans l'UE, l'Australie et le Canada [26]. C'est un composé très polaire, mais stable [27], en particulier dans les solutions neutres et modérément acides [24].

Malgré son utilisation peu fréquente en médecine humaine, des concentrations de 112,3 ng/L et 0,1957 mg/kg ont été trouvées respectivement dans l'eau et les sédiments prélevés dans le sud de la Chine [28]. En raison de sa faible valeur de coefficient de partage, il est très lixiviable dans le sol [29]. En outre, de fortes concentrations de CAP ont été trouvées dans les eaux usées de Guangzhou (Chine) [30].

I.3.3. Sources de rejet dans l'environnement

Les trois sources de rejet de chloramphénicol dans l'environnement sont :

- a- Sources résiduelles: le chloramphénicol est évacué avec les eaux usées résidentielles et hospitalières sous forme de métabolites et/ou de produits intacts. Ces eaux usées sont généralement acheminées vers les stations d'épuration. Indépendamment de l'efficacité du traitement, une quantité variable de CAP est rejetée en milieu aquatique via les effluents municipaux.
- b- Source agricole: l'excrétion au sol du chloramphénicol administré sous forme de vaccins et l'épandage des déjections animales ou de boues municipales, sur les terres agricoles, constituent d'importantes sources diffuses de CAP dans l'environnement.
- c- Source aquacole: le chloramphénicol est administré aux élevages aquacoles sous forme de nutriments alimentaires. La nourriture non consommée, l'excrétion des différents élevages et les effluents aquacoles constituent d'importantes sources diffuses et ponctuelles de CAP dans l'eau et les sédiments.

I.4. CONCLUSION

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de passer en revue les divers types d'argiles susceptibles d'exister et d'identifier leurs principaux constituants minéralogiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de l'halloysite et à son intercalation par un tensioactif cationique. La structure et spécifications de chloramphénicol, un antibiotique bactériostatique, ont aussi été examinées, car faisant l'objet de ce mémoire. Ses sources de rejet dans l'environnement ont également été discutées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Moore, R.C. Renolds, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford Univ. Press, New York, 1989 p. 33.
- [2] S. Caillère et S. Henin. 1963 « Minéralogie des argiles, 1ère Edition, Masson- Paris ».
- [3] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse
- [4] Caillère et al, Le Sol: Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces, 1982 p. 457. .
- [5] L. Comparon, Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés. Thèse de doctorat. Institut de Physique du Globe de Paris (2005).
- [6] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, Appl. Clay Sci. 112–113 (2015) 75.
- [7] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 15742–15751.
- [8] G. Lagaly, M. Ogawa, I. Dékány, Clay mineral–organic interactions. In: Bergaya F, Lagaly G (eds) Handbook of clay science: fundamentals. Chapter 10.3. Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [9] G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, F. Parisi, Hydrophobically modified halloysite nanotubes as reverse micelles for water-in-Oil emulsion, Langmuir 31 (2015) 7472–7478.
- [10] G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, F. Parisi, V. Sanzillo, Modified halloysite

- nanotubes: Nano architectures for enhancing the capture of oils from vapor and liquid phases, *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 606–612.
- [11] J. Tully, R. Yendluri, Y. Lvov, Halloysite clay nanotubes for enzyme immobilization. *Biomacromolecules* 17 (2016) 615–621.
- [12] V. Bertolino, G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, F. Parisi, Biopolymer-targeted desorption onto halloysite nanotubes in aqueous media. *Langmuir J. Surf. Colloids* 33 (2017) 3317–3323.
- [13] G. Cavallaro G. Lazzara, S. Milioto, Exploiting the colloidal stability and solubilization ability of clay nanotubes/ionic surfactant hybrid nanomaterials, *J Phys Chem C* 116 (2012) 21932–21938.
- [14] K. Feng, G-Y Hung, J. Liu, M. Li, C. Zhou, M. Liu, M. Fabrication of high performance superhydrophobic coatings by spray-coating of polysiloxane modified halloysite nanotubes, *Chem. Eng. J.* 331 (2018) 744–754.
- [15] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemoeller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *J. Environ. Manag.* 219 (2018) 189–207.
- [16] Z. Lu, J. Peng, M. Song, Y. Liu, X. Liu, P. Huo, H. Dong, S. Yuan, Z. Ma, S. Han, Improved recyclability and selectivity of environment-friendly MFA-based heterojunction imprinted photocatalyst for secondary pollution free tetracycline orientation degradation. *Chem. Eng. J.* 360 (2019) 1262–1276.
- [17] J. Wang, S. Wang, Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. *J. Clean. Prod.* 227 (2019) 1002–1022.
- [18] X. Liu, D. Huang, C. Lai, G. Zeng, L. Qin, C. Zhang, H. Yi, B. Li, R. Deng, S. Liu, Y. Zhang, Recent advances in sensors for tetracycline antibiotics and their applications. *Trends Anal. Chem.* 109 (2018), 260–274.
- [19] C. Peiris, S.R. Gunatilake, T.E. Mlsn, D. Mohan, M. Vithanage, Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: a critical review.

- Bioresour. Technol. 246 (2017) 150–159.
- [20] Y. Yang, W. Song, H. Lin, W. Wang, L. Due, W. Xing, Antibiotics and antibiotic resistance genes in global lakes: a review and meta-analysis. *Environ. Int.* 116 (2018) 60–73.
- [21] M.A. Chayid, M.J. Ahmed, Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1592–1601.
- [22] *Chemical Analysis of Antibiotic Residues in Food*, J. Wang, J.D. MacNeil, J.F. Kay eds., John Wiley & Sons, 2012.
- [23] M. Frunza, I.M. Popa, G. Carja, Kinetics of release of chloramphenicol intercalated in hydrotalcite, *Sci. Study Res.* 2 (2005) 173–179.
- [24] P. Aswakun, The adsorption of selected antibiotics by kaolin M.S. Thesis, University of British Columbia, 1975, p. 121.
- [25] J.A. Tarbin, R.A. Potter, A.A.M. Stolker, B. Berendsen, Single-residue quantitative and confirmatory methods, in: J. Wang, J.D. MacNeil, J.F. Kay (Eds.), *Chemical Analysis of Antibiotic Residues in Food*, Wiley, Hoboken, NJ, 2012, pp. 227– 262.
- [26] P.T. Reeves, Antibiotics: groups and properties, in: J. Wang, J.D. MacNeil, J.F. Kay (Eds.), *Chemical Analysis of Antibiotic Residues in Food*, Wiley, Hoboken, NJ, 2012, pp. 1–60.
- [27] A.A.M. Stolker, M. Danaher, Sample preparation: extraction and clean-up, in: J. Wang, J.D. MacNeil, J.F. Kay (Eds.), *Chemical Analysis of Antibiotic Residues in Food*, Wiley, Hoboken, NJ, 2012, pp. 125–152.
- [28] X.W. Lu, Z. Dang, C. Yang, Preliminary investigation of chloramphenicol in fish, water and sediment from freshwater aquaculture pond, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6 (2009) 597–604.
- [29] D.M. Revitt, T. Balogh, H. Jones, Sorption behaviours and transport potentials for selected pharmaceuticals and triclosan in two sterilised soils, *J. Soils Sediments* 15 (2015) 594–606.
- [30] X. Peng, Z. Wang, W. Kuang, J. Tan, K. Li, A preliminary study on the occurrence and

behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment, *Sci. Total Environ.* 371 (2006) 314–322.

CHAPITRE II. ADSORPTION DE CHLORAMPHENICOL

PAR UNE HALLOYSITE MODIFIEE

II.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser, dans la dépollution, l'halloysite modifiée chimiquement par intercalation avec le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA). Après intercalation, le matériau a été caractérisé par diffraction de rayons X et utilisé dans l'adsorption d'un antibiotique, le chloramphénicol, à partir de la phase liquide. Différents paramètres ont été considérés tels que le pH, la concentration de la solution et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, l'établissement des isothermes expérimentales et leur modélisation ainsi qu'une étude thermodynamique.

II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION

Un échantillon de DD3 brut, constitué essentiellement d'halloysite, nommé dans la suite du texte H, a été modifié, au préalable, par le diméthylsulfoxyde (DMSO). Par la suite le matériau obtenu a été intercalé par le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA, formule chimique : $C_{19}H_{42}BrN$, masse molaire : 364,45 g/mol). HDTMA est un agent tensioactif cationique. Les conditions d'intercalation sont présentées dans le tableau II.1. Après intercalation, la suspension a été séparée par filtration sous vide, le solide obtenu étant séché à l'étuve, à 70 °C, durant une nuit. L'halloysite intercalée par HDTMA est nommée HH6-d.

Tableau II.1. Conditions opératoires considérées lors de l'intercalation.

Echantillon	Modification	Masse Halloysite (g)	Agent intercalant	Volume de la solution (mL)	Temps de contact (h ou jours)
H+DMSO*	Préintercalation	10 g de H	DMSO	100	80 h
HH6-d*	Intercalation	10 g de H+DMSO	HDTMA	100	14 jours

*DMSO = d

II.3. CARACTERISATION PAR DRX

Nous avons caractérisé nos échantillons par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant le diffractomètre Bruker D8 Advance qui opère sous 40 kV et 30 mA avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$). Les résultats ont été collectés dans l'intervalle 2θ de $20\text{--}60^\circ$. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure II.1.

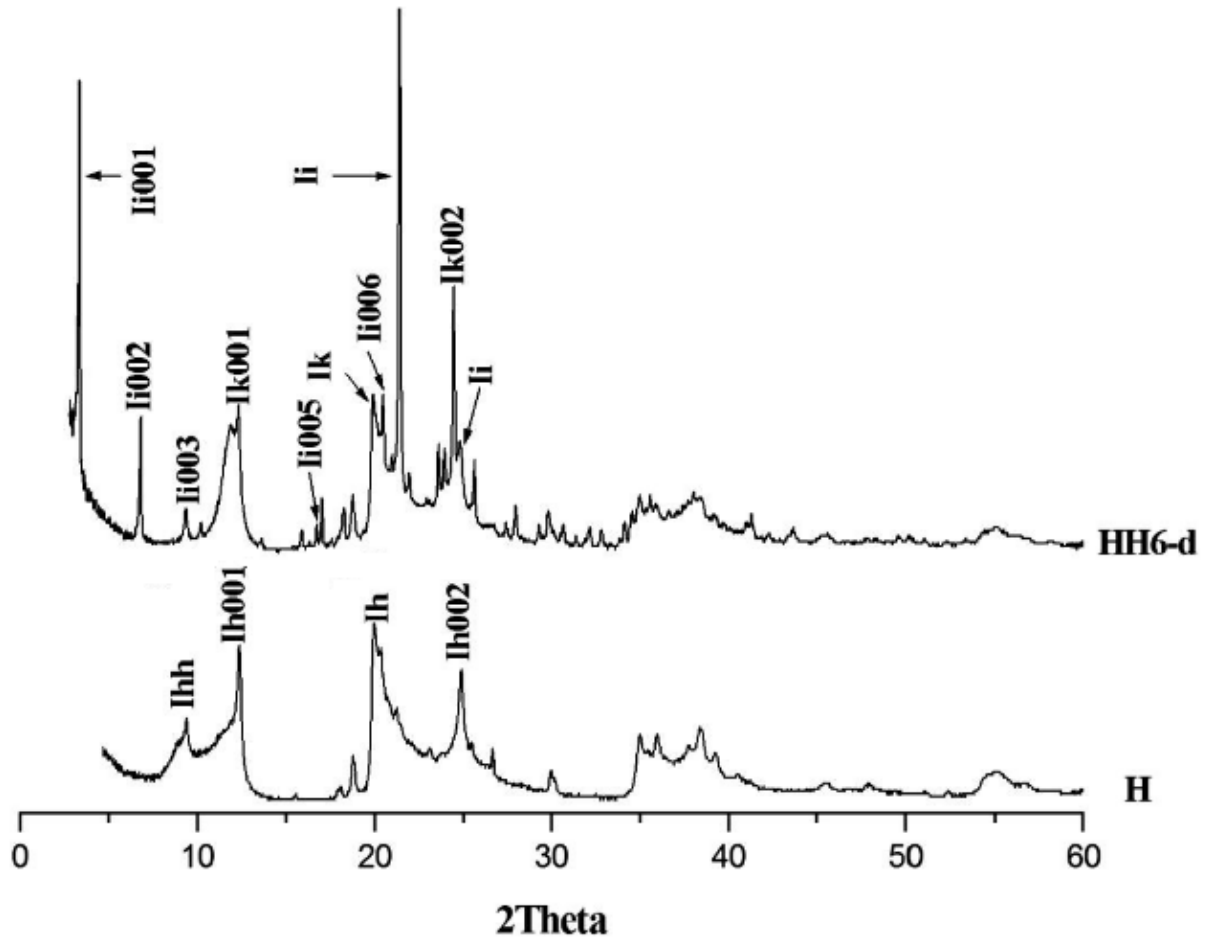


Figure II.1. Diffractogrammes des halloysites avant et après intercalation.

Le diffractogramme du matériau de départ, H, met en évidence une réflexion basale d'ordre 1 à $12,1^\circ$ ($d = 7,3 \text{ \AA}$) associée au plan réticulaire (001) et identifiée comme $\text{lh}001$. La réflexion peu intense à $8,8^\circ$ ($d = 10,0 \text{ \AA}$; lhh) révèle une halloysite partiellement hydratée, tandis que celle, très intense, à $20,2^\circ$ ($d = 4,4 \text{ \AA}$; lh) correspond à la réflexion non basale du plan (020/110).

Après intercalation avec HDTMA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de $26,0 \text{ \AA}$, pour la réflexion basale de premier ordre de la phase intercalée

(I_{i001}) de HH6-d. Des réflexions basales d'ordre supérieure, correspondant à I_{i002} , I_{i003} , I_{i005} , et I_{i006} , ont aussi été identifiées. Une nette augmentation de l'espacement basal est synonyme de l'insertion de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire. Le diffractogramme de HH6-d met également en évidence les pics I_{k001} et I_{k002} , appelés réflexions basales résiduelles, dues à la fraction non intercalée qui coexiste avec la fraction intercalée.

Le taux d'intercalation (IR) a été calculé d'après la formule de Wiewióra et Brindley [1] en utilisant la formule ci-dessous :

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

Avec : I_{i001} : Réflexion basale d'ordre 1 de la phase intercalée

I_{k001} : Réflexion basale d'ordre 1 de la phase non intercalée.

A partir de l'intensité des phases I_{i001} et I_{k001} , nous avons trouvé un taux d'intercalation de 75%. Nous remarquons que la préintercalation par DMSO suivi par l'intercalation de HDTMA permet d'atteindre un taux maximum de 75%. Ce qui signifie que seulement 1/4 de feuillets n'ont pas été intercalés.

II.4. ADSORPTION DE CHLORAMPHENICOL

II.4.1. Mode opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution de chloramphénicol (CAP), à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. Par la suite, la suspension a été centrifugée. La quantité de CAP 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 :

$$Q_e = (C_i - C_e).V / M \quad (II.2)$$

Où : C_i : Concentration initiale de CAP (mg/L)

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

V : Volume de la solution (L)

M : Quantité d'adsorbant (g)

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

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

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.2. Conditions opératoires considérées.

1 / pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	100	1	6 8 10 12	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
5	100	1	6	25
10				
15				
20				40
30				
40				
60				55
120				
240				

3 / Isothermes				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	60 100 150 200 300 400 500 600	1	6	25 40 55
Adsorbants considérés sont : halloysite brute et HH6-d.				
4/Désorption				
Temps de contact(min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
120	100	Méthanol Eau+Méthanol Ethanol Eau NaOH	6	25
Adsorbant : HH6-d				

II.4.2. Balayage

Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 200 et 400 nm (Figure II.2), en utilisant le spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis. A pH 6, l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde met en évidence une bande caractéristique à 277 nm. Nous allons doser nos échantillons à 277 nm, car elle est spécifique à CAP. Cette bande est due à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

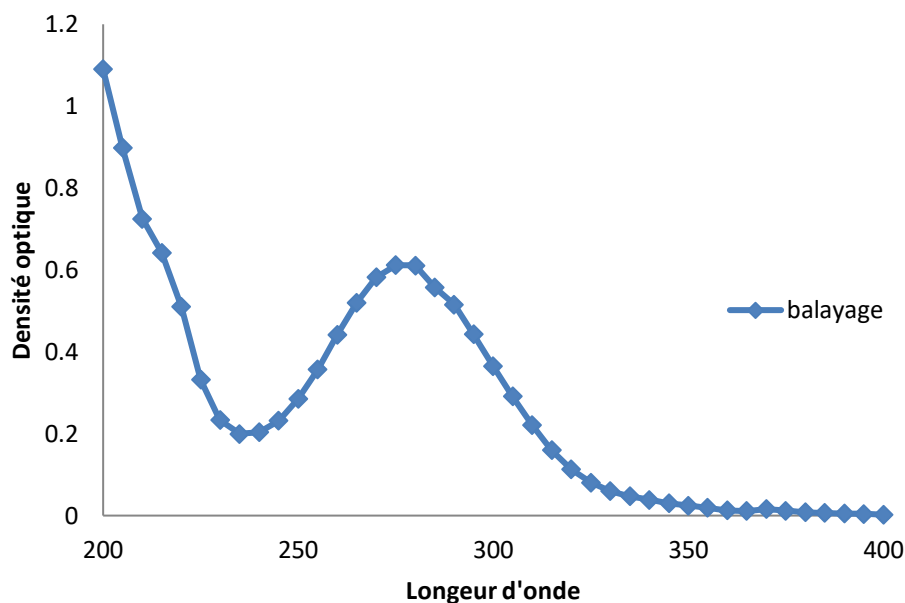


Figure II.2. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde entre 200 et 400 nm.

II.4.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. Le chloramphenicol a été dosé à 277 nm. Pour établir cette courbe, nous avons fait varier la concentration de 5 à 35 mg/L, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Figure II.3), avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9984.

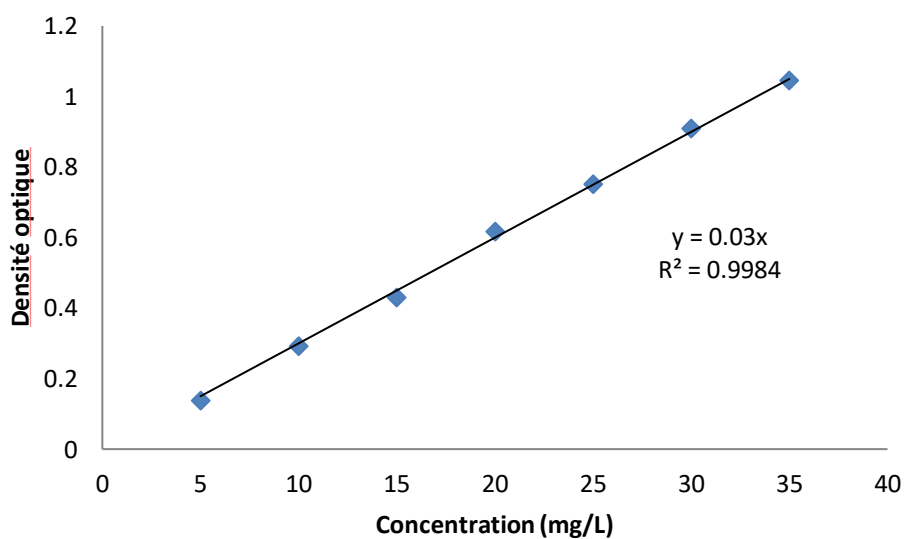


Figure II.3. Courbe d'étalonnage de CAP établie à 277 nm, pour un pH=6.

II.4.4. Effet du pH

La figure II.4 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, par chaque matériau, en fonction du pH de la solution.

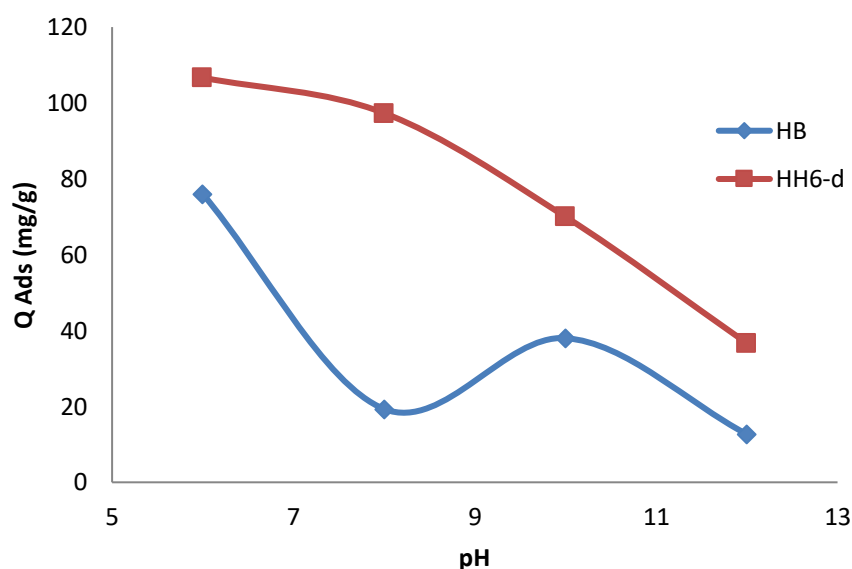


Figure II.4. Effet du pH sur la quantité adsorbée de CAP.

On remarque que la quantité adsorbée par le matériau de départ, H, fluctue dans l'intervalle de pH exploré. En première approximation, nous pouvons, toutefois, admettre que cette quantité varie peu en fonction du pH. La variation est beaucoup plus importante pour le matériau HH6-d. La quantité adsorbée diminue progressivement en fonction du pH, de sorte que l'augmentation de ce dernier entrave la fixation de CAP. Pour la suite de l'expérimentation, le choix s'est porté sur un pH de 6, car il représente fidèlement notre échantillon intercalé.

II.4.5. Cinétique

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [2]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [3]. La cinétique est représentée sur les figures II.5,6.

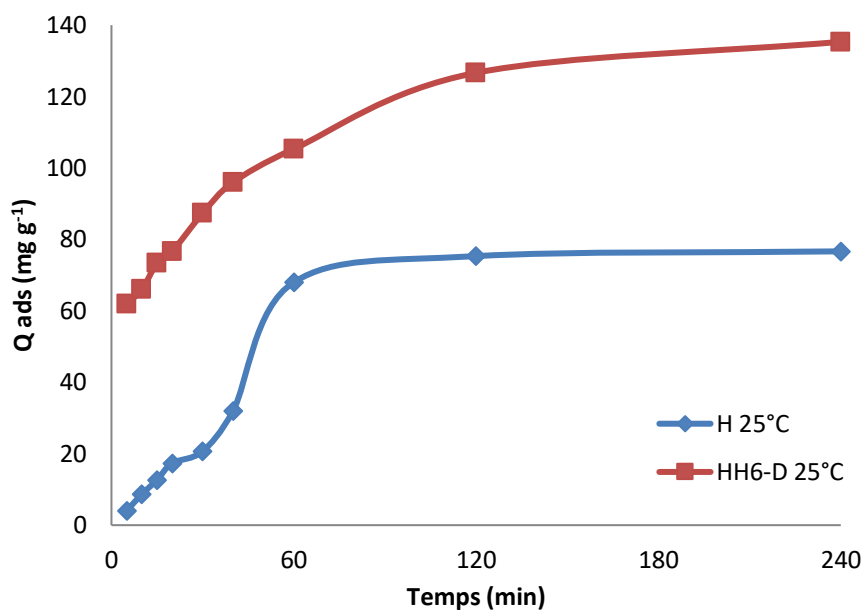


Figure II.5. Evolution de la quantité de CAP adsorbée par H et HH6-d en fonction du temps.

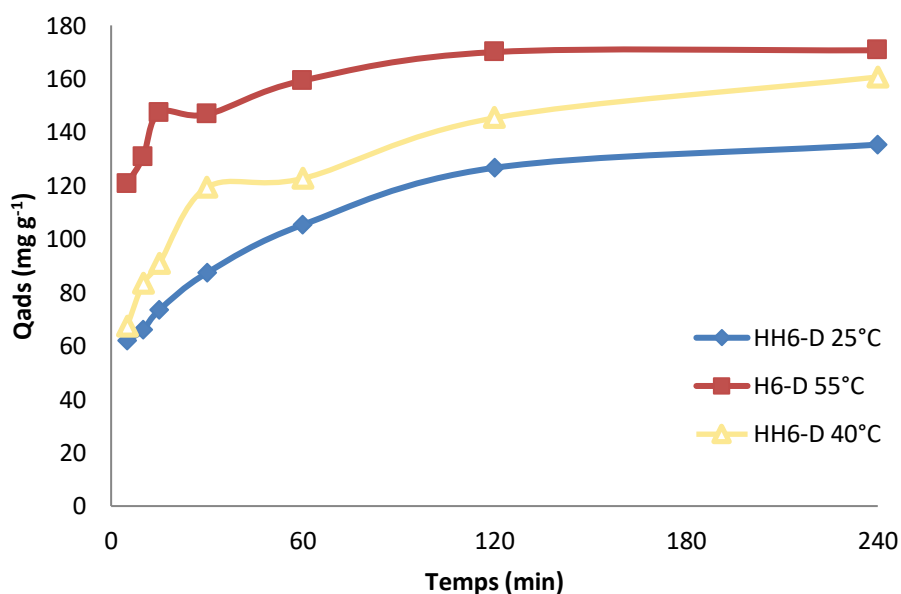


Figure II.6. Evolution de la quantité de CAP adsorbée par HH6-d en fonction du temps et de T (°C).

L'adsorption de CAP est très rapide au cours des 30 premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. On remarque que la séquence évolue comme suit : $Adsorption_{55} > Adsorption_{40} > Adsorption_{25}$ pour HH6-d. Il adsorbe plus à mesure que la température augmente. La quantité adsorbée par HH6-d est 135, 161 et 171 mg g⁻¹, respectivement, à 25, 40 et 55 °C.

II.4.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [4] 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 :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.3})$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.3 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.4})$$

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

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

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

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $- K_1$. Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre relatifs à l'adsorption de CAP.

Adsorbant		Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q_e (mg g^{-1})	Q_{cal} (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2
H	25 °C	75,33	6,18	0,021	0,808
HH6-d	25 °C	126,67	5,92	0,02	0,835
	40 °C	145,33	5,87	0,02	0,8284
	55 °C	170	5,31	0,025	0,8839

Le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas à nos données cinétiques, car les valeurs de R^2 sont faibles. En plus, un grand écart existe entre les quantités expérimentales et calculées.

II.4.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [5] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

En intégrant l'équation II.5 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/K_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.6})$$

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

$$\text{La vitesse initiale d'adsorption, } h, \text{ à } t \rightarrow 0 \text{ est définie par: } h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.7})$$

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 . Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Paramètres du modèle de pseudo-second ordre relatifs à l'adsorption de CAP.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
		Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	h ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2
H	25 °C	75,33	120,48	7,64 E-05	11,10	0,8145
HH6-d	25 °C	126,66	142,85	4,98 E-04	10,16	0,9969
	40 °C	145,33	166,67	4,71 E-05	13,08	0,9966
	55 °C	170	172,41	1,66 E-03	49,51	0,9998

Les résultats montrent que l'adsorption de CAP suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre, pour l'échantillon modifié avec HDTMA, quelque soit la température. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $> 0,996$. En outre les quantités expérimentales et calculées sont comparables. Ce modèle suggère aussi que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Les courbes linéarisées expérimentales et théoriques sont illustrées sur la figure II.7.

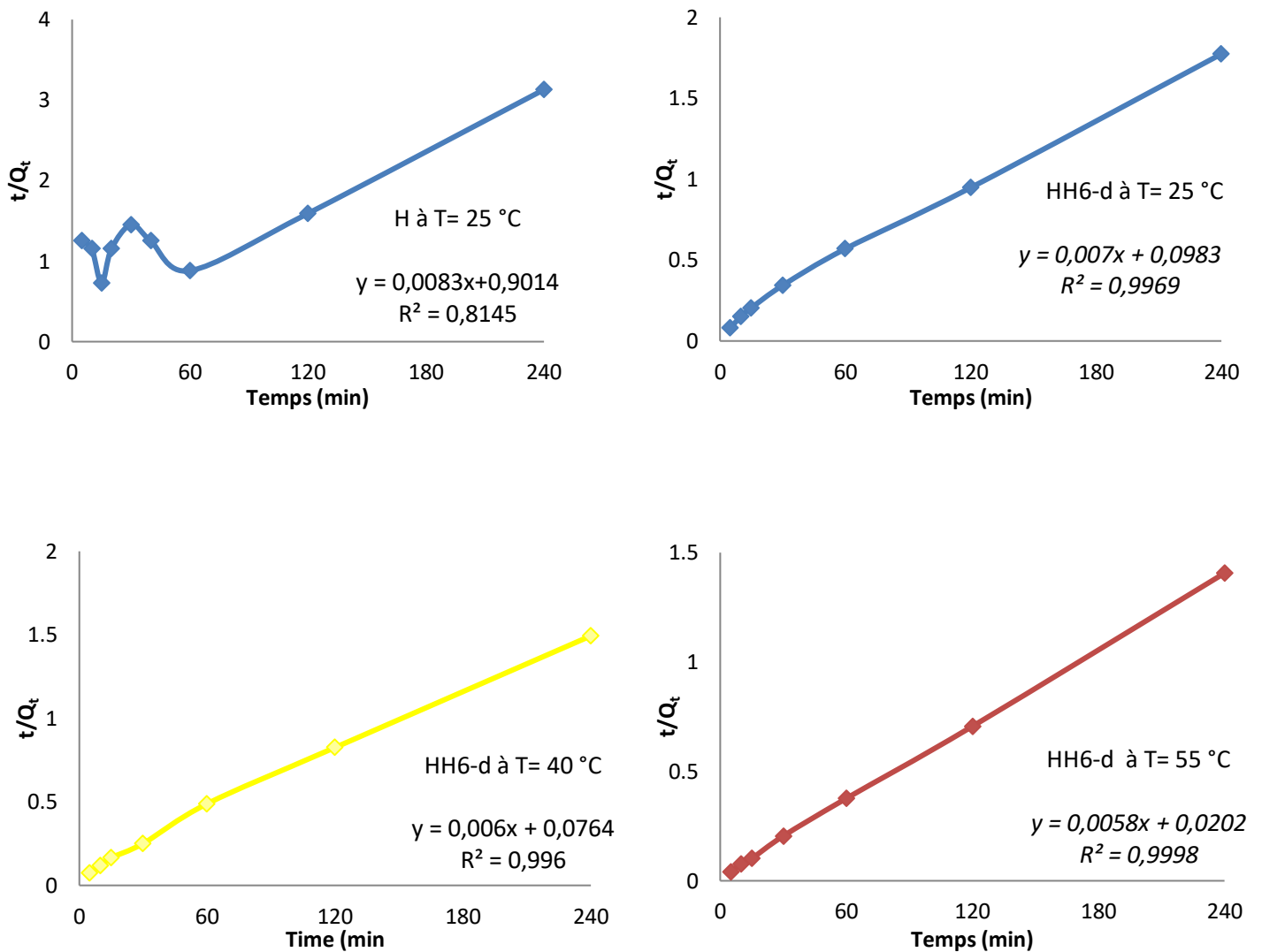


Figure II.7. Evolution de t/Q_t en fonction du temps et de la température, pour H et HH6-d.

II.4.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [7] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.8})$$

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

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

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de CAP.

Adsorbants	Modèle de diffusion intra-particulaire				
		Q_{exp} (mg/g)	l (mg/g)	K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R^2
H	25 °C	75,33	-5,84	6,29	0,832
HH6-d	25 °C	126,66	51,95	5,97	0,9488
	40 °C	145,33	65,51	6,75	0,9103
	55 °C	170	124,53	3,54	0,8014

Le tableau II.5 montre que le modèle de diffusion intra-particulaire ne s'applique pratiquement pas, les valeurs de R^2 étant globalement faibles. Par ailleurs, une valeur de couche limite négative a été obtenue, ce qui est injustifié d'un point de vue phénoménologique.

II.4.5.4. Modèle d'Elovich

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

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.9})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [8] 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.9) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.10})$$

Où :

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

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

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

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t = f(\ln t)$ et sont résumés dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption de CAP.

Adsorbants	Modèle d'Elovitch				
		$Q_{\text{exp}}(\text{mg g}^{-1})$	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	β (mg g^{-1})	R^2
HH6-d	25 °C	75,33	3,52	0,044	0,8724
	40 °C	145,33	37,38	0,041	0,9841
	55 °C	170	3,24 E+04	0,075	0,937

Nous remarquons que le modèle d'Elovich s'applique pour HH6-d, car les valeurs de R^2 sont $\geq 0,94$. L'adsorption de CAP par HH6-d est ainsi un processus activé.

II.4.6. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de chloramphenicol à 25, 40 et 55 °C sont représentées sur les figures II.8,9, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g^{-1}), en fonction de la quantité de CAP restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L^{-1}). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré.

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [9] 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 de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

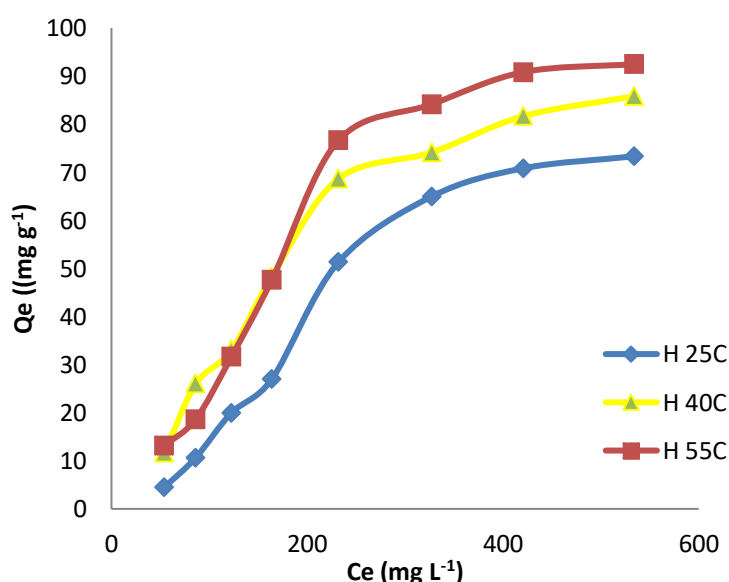


Figure II.8. Isothermes d'adsorption de chloramphenicol par H.

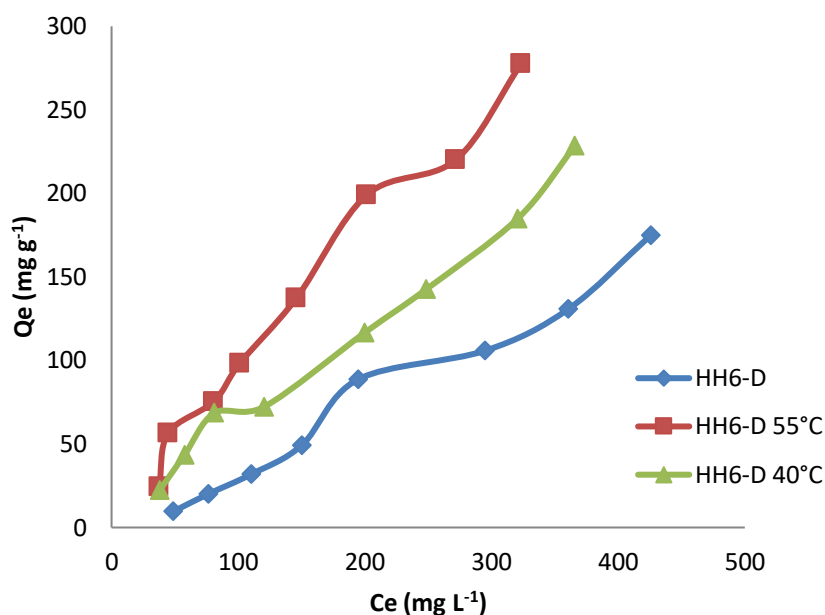


Figure II.9. Isothermes d'adsorption de chloramphenicol par HH6-d.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence un comportement différent selon qu'on a affaire à H ou HH6-d. Pour le matériau de départ et le matériau de départ, l'adsorption augmente au fur et à mesure que la température augmente, c'est à dire la température favorise la fixation de chloramphénicol, de sorte que les forces d'interaction mises en jeu, pour chacun des matériaux, soient les mêmes.

II.4.7. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de chloramphenicol adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos deux matériaux, mesurée à 55 °C, est représentée sur la figure II.10.

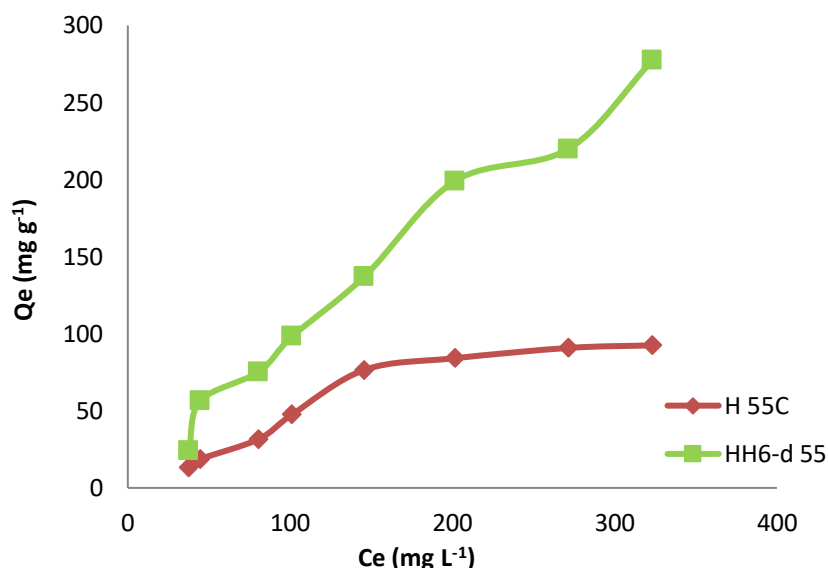


Figure II.10. Affinité de H et HH6-d vis à vis de chloramphenicol, à 55 °C.

Nous remarquons que l'affinité de HH6-d pour CAP est beaucoup plus grande par rapport à celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 92,5 et 277,5 mg g⁻¹. En d'autres termes, l'introduction de HDTMA, un tensioactif cationique, dans l'espace interfoliaire, a amélioré la capacité d'adsorption vis à vis de CAP, le rapport étant de 3. Cette amélioration s'expliquerait grandement par l'interaction entre HDTMA et la molécule de chloramphenicol, à pH= 6.

II.4.8. Description des isothermes

Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

II.4.8.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [10] :

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

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹)

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

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

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les résultats relatifs à la linéarisation figurent dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Échantillon	Isotherme de Langmuir				Erm (%)
	T (°C)	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L g ⁻¹)	R^2	
H	25	-172,41	-0,00069	0,175	22,67
	40	181,81	0,0020	0,755	11,32
	55	312,5	0,00098	0,367	15,06
HH6-d	25	204,08	0,00116	0,533	46,28
	40	1250	0,00055	0,231	9,97
	55	10000	9,1457E-05	0,0046	13,16

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, E_{rm} , est déterminée par la relation suivante:

$$E_{rm} (\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad (II.13)$$

avec

Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale;

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée;

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Le modèle de Langmuir ne s'applique pas du tout pour les deux matériaux, car les valeurs du coefficient de détermination sont insignifiantes. Une valeur de Q_m même négative a été obtenue, ce qui est une aberration.

II.4.8.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a plusieurs 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 [11] :

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

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (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 [12].

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 $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Échantillon	Isotherme de Freundlich				Erm (%)
	T (°C)	n	K_F (L mg ⁻¹)	R ²	
H	25	0,805	0,04282	0,9459	19,10
	40	1,26	0,76383	0,9280	15,49
	55	1,09	0,398	0,9244	16,60
HH6-d	25	0,768	0,06959	0,9821	8,93
	40	1,08	0,942	0,9726	9,82
	55	1,01	0,965	0,9447	13,24

Le tableau II.8 montre que le modèle de Freundlich décrit assez convenablement les isothermes d'adsorption de CAP par les solides halloysitiques. Les valeurs de R² sont élevées, tandis que celles de l'erreur relative moyenne, Erm, sont maintenues dans un intervalle acceptable. Wu et al. [13] ont également montré que l'adsorption d'autres antibiotiques, à l'instar de tétracycline et sulfaméthoxazole, par la montmorillonite est aussi bien décrite par le modèle de Freundlich.

II.4.9. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG° , de l'enthalpie, ΔH° , et de l'entropie, ΔS° , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [14] qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur ΔH° 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:

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R.T) + (\Delta S^\circ/R) \quad (\text{II.15})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH° : Enthalpie (Joule mole⁻¹)

ΔS° : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹)

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.16})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH° , et l'entropie standard, ΔS° , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.17})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.11.

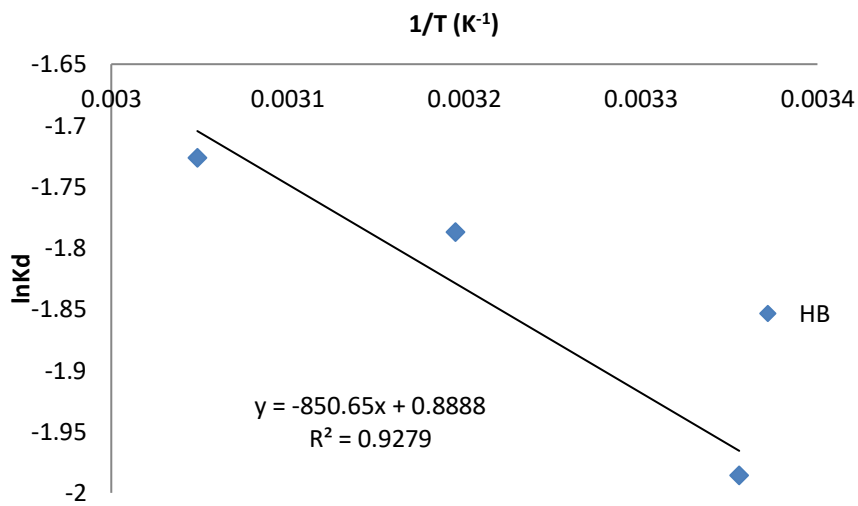
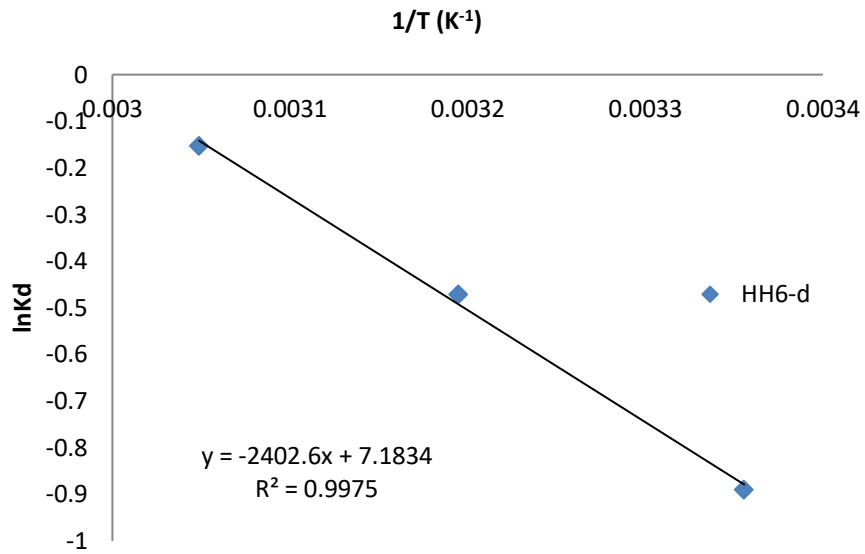


Figure II.11. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

A partir des tracés de la figure II.11, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de CAP par H et HH6-d.

Echantillon	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J/mole K)	ΔG° (kJ/mole)			
			25 °C	40 °C	55 °C	R ²
H	19,97	59,71	2,18	1,28	0,385	0,928
HH6-d	7,07	7,38	4,87	4,76	4,65	0,998

Les valeurs positives de ΔG° , pour H et HH6-d, montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané. Les valeurs de ΔG° diminuent avec la température pour les deux matériaux, indiquant qu'une meilleure adsorption est obtenue à haute température.

L'adsorption de chloramphenicol est régie par un processus endothermique, car $\Delta H^\circ > 0$. Dans ces deux cas, le système a besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption.

Les valeurs positives de ΔS° , pour HH6-d et H, suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

II.5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.10 compare la quantité maximale adsorbée par HH6-d avec d'autres adsorbants.

Tableau II.10. Capacités de fixation de CAP par différents adsorbants selon bibliographie.

Adsorbants	Capacité de fixation (mg/g)	Référence
Bamboo charcoal	15,5	[15]
Sol-gel MIP	23	[15]
MMSN@MIPs	23,2	[15]
Cu ₃ (BTC) ₂	37,2	[16]
métallo-organiques (MOF)	93,6	[17]
OMC	210	[15]
HH6-d	277,5	Cette étude

Les résultats montrent que HH6-d présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à tous les autres adsorbants.

II.6. DESORPTION PAR DIFFERENTS SOLVANTS

La facilité de désorption et de régénération constitue un aspect important pour l'application pratique de n'importe quel adsorbant. Les valeurs trouvées donnent une idée sur le type d'interaction adsorbat-adsorbant et la possibilité de réutilisation du matériau. L'échantillon HH6-d a été considéré pour les études de désorption de chloramphenicol et de régénération.

25 mg de HH6-d ont été mélangés avec 25 mL d'une solution de CAP, à 100mg/L, et agité pendant 2 heures, à 25 °C. Ce matériau, chargé de polluant, a été mélangé avec des solvants pendant 2h, à 25 °C. Au total, six solvants ont été employés pour extraire le CAP adsorbé par HH6-d (Fig. II.12).

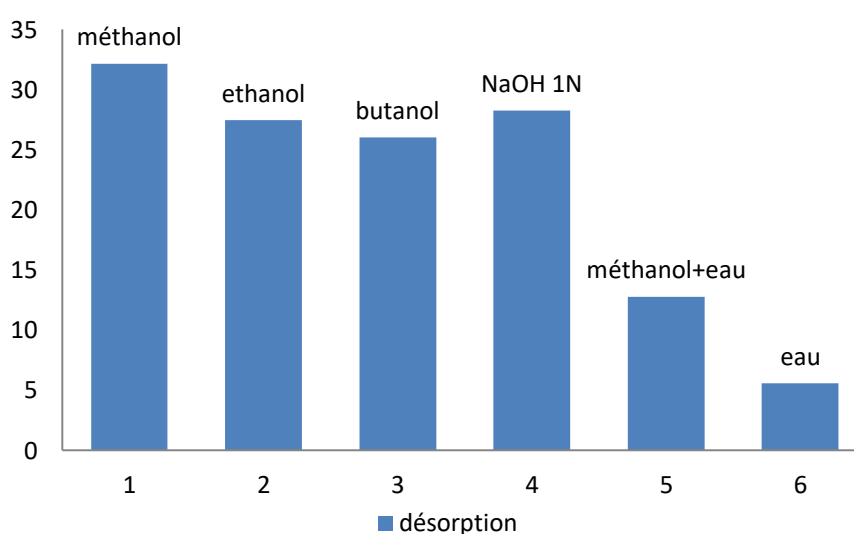


Figure II.12. Désorption du chloramphénicol par différents solvants.

Le méthanol manifeste la plus grande capacité de désorption avec un taux de désorption de 32,1%. L'eau est un désorbant médiocre, puisque seulement 5,6% ont été désorbés à partir de HH6-d. Ceci montre que le chloramphénicol a plus d'affinité pour l'organohalloysite que pour l'eau.

II.7. CONCLUSION

L'halloysite a été intercalée par HDTMA, caractérisée par DRX et utilisée dans l'adsorption de chloramphénicol (CAP). L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre avec une contribution du modèle d'Elovich. Les isothermes expérimentales sont de type L et décrites convenablement par le modèle de Freundlich. L'adsorption de CAP obéit à un processus endothermique et non spontané.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.W. Wiewióra, P. Brindley, Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics. In: Heller, L (ed), Proceedings of the International Clay Conference Tokyo. 1969, 723–733.
- [2] 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 Sci.* 29 (2003) 147.
- [3] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazardous Materials* 154 (2008) 237–244.
- [4] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [5] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [6] M1 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.* 266 (2003) 28–32.
- [7] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–59.
- [8] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–268.

- [9] 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.* 60 (1960) 3973–3993.
- [10] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [11] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [12] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [13] M. Wu, S. Zhao, M. Tang, R. Jing, Y. Shao, X. Liu, Y. Dong, M. Li, Q. Liao, G. Lv, Q. Zhang, Z. Meng, A. Liu, Adsorption of sulfamethoxazole and tetracycline on montmorillonite in single and binary systems, *Colloids and Surfaces A* 575 (2019) 264–270.
- [14] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [15] X. Zhao, H. Zhao, W. Dai, Y. Wei, Y. Wang, Y. Zhang, Z. Gao, A metal-organic framework with large 1-D channels and rich OH sites for high-efficiency chloramphenicol removal from water. *Journal Colloid Interface Science*, 526 (2018) 28–34.
- [16] T.V. Tran, D.T.C. Nguyen, H.T.N. Le, H.L. Ho, T.T. Nguyen, V-D. Doan, L.G. Bach, Response surface methodology-optimized removal of chloramphenicol pharmaceutical from wastewater using $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -derived porous carbon as an efficient adsorbent. *Comptes Rendus Chimie*, 22 (2019) 794–803.
- [17] L. Xiao, R. Xu, Q. Yuan, F. Wang, Highly sensitive electrochemical sensor for chloramphenicol based on MOF derived exfoliated porous carbon. *Talanta*, 167 (2017) 39–43.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de pré-intercaler l'halloysite de Djebel Debbagh par le diméthylsulfoxyde, DMSO, ensuite de l'intercaler par l'hexadecyltriméthylammonium, HDTMA, un tensioactif cationique. Cette modification en deux étapes a permis d'atteindre un taux d'intercalation de 75%, pour une distance basale de 26 Å. Les matériaux de base et intercalé ont servi, par la suite, à l'adsorption de chloramphenicol (CAP).

L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre avec une contribution du modèle d'Elovich. Les isothermes expérimentales sont de type L et décrites convenablement par le modèle de Freundlich. L'affinité de HH6-d pour CAP est beaucoup plus grande par rapport à celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 277,5 et 92,5 mg g⁻¹. En d'autres termes, l'introduction de HDTMA, dans l'espace interfoliaire, a nettement amélioré la capacité d'adsorption vis à vis de CAP, le rapport étant de 3. Cette amélioration s'expliquerait grandement par l'interaction entre HDTMA et la molécule de chloramphenicol.

Les valeurs positives de ΔG° montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané. Elles diminuent au fur et à mesure que la température augmente, quelque soit le matériau, indiquant qu'une meilleure adsorption est obtenue à haute température. Elle est aussi régie par un processus endothermique, car $\Delta H^\circ > 0$. Le système a besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption. Les valeurs positives de ΔS° , pour HH6-d et H, suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

Six solvants ont été utilisés pour désorber les molécules de chloramphenicol de l'hybride HH6-d. Le méthanol a manifesté la plus grande capacité de désorption avec un taux de désorption de 32,1%. L'eau est un désorbant médiocre, puisque seulement 5,6% ont été désorbés à partir de HH6-d. Ceci montre que le chloramphénicol a plus d'affinité pour l'organohalloysite que pour l'eau. D'autres éluants seraient testés ultérieurement pour améliorer le taux de désorption.