

N° d'ordre : 3920

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie-physique Analytique et Environnement

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

Présentée et Soutenue le : 18 / 05 / 2024

Par :

Hind BABAS

**Amélioration des performances des procédés d'adsorption
et de photocatalyse par des nanomatériaux émergents :
Optimisation, modélisation et approche théorique
de l'élimination de l'antiviral sofosbuvir**

Devant le JURY :

Abderrahim El HOURCH	PES	Faculté des Sciences de Rabat Université Mohammed V	Président/Rapporteur
Mohamed ZAHOUILY	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II	Examineur/Rapporteur
Bouchaib BAHLAOUAN	PES	Institut Supérieur des Professions Infirmiers et Techniques de Santé de Casablanca	Examineur/Rapporteur
Abdelkader ZARROUK	PH	Faculté des Sciences de Rabat Université Mohammed V	Examineur
Miloud El KARBANE	PH	Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rabat Université Mohammed V	Examineur
Ghizlan KAICHOUH	PH	Faculté des Sciences de Rabat Université Mohammed V	Directrice de thèse

Année Universitaire : 2023 - 2024

Dédicace

À mes chers parents,

Je tiens à vous dédier ce travail avec une profonde gratitude pour les sacrifices innombrables que vous avez consentis en ma faveur. Votre patience infinie, votre amour inconditionnel et votre confiance sans faille ont été les fondations de mon parcours académique. Vous avez consacré des années à veiller sur mon bien-être et à me guider dans la vie. Vos précieux conseils et votre sagesse continuent de m'inspirer chaque jour.

Que ce travail soit un témoignage tangible de mon affection profonde et de mon attachement indéfectible envers vous. Je prie pour que Dieu vous préserve une bonne santé et vous accorde une longue vie remplie de bonheur.

À mes sœurs Rania, Rim et Aya et à mon frère Khalil

Je souhaite que ce projet reflète l'expression de mon amour, de ma reconnaissance et de mon attachement sincère envers vous. Vos encouragements et votre soutien ont été une source d'inspiration tout au long de ma vie. Que Dieu veille sur vous et vous guide vers un avenir radieux.

À tous mes amis,

Pour leur affection sincère et leur soutien inébranlable, je souhaite qu'ils rencontrent la réussite et le bonheur à chaque étape de leur vie. Leur amitié a été un pilier essentiel dans mon parcours.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Nanotechnologies et Environnement (LMNE) de Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, sous la direction du professeur **Ghizlan KAICHOUH**.

Je voudrais tout d'abord adresser tous mes remerciements et ma reconnaissance au professeur **Abdelkbir BELLAOUCHOU** Directeur du Laboratoire (LMNE), pour avoir accueilli cette recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse, *M^{me} Ghizlan KAICHOUH*, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat. Son dévouement, sa disponibilité, son soutien indéfectible, sa passion pour la recherche m'ont été une source d'inspiration constante. Sa compréhension et son empathie ont fait de ce parcours une expérience enrichissante sur le plan scientifique et humain. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur *Abderahim EL HOURCH*, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et d'avoir également accepté d'examiner mon travail. Sa disponibilité, ses remarques et ses orientations ont grandement enrichi ce travail.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à monsieur *Mohamed ZAHOUILY*, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia et à monsieur *Bouchaib BAHLAOUAN*, Professeur à l'Institut Supérieur des Professions Infirmiers et Techniques de Santé de Casablanca, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Leurs commentaires perspicaces et leur expertise pointue dans le domaine sont d'une valeur inestimable.

Je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères aux Examineurs, à monsieur *Abdelkader ZARROUK*, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat et à monsieur *Miloud EL KARBANE*, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rabat, pour avoir consacré leur temps et leur expertise à évaluer minutieusement cette thèse.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du Laboratoire des Matériaux Nanotechnologies et Environnement (LMNE) à la Faculté des Sciences de Rabat, ainsi que tous les membres de département de chimie avec qui j'ai eu mes premiers pas vers la recherche scientifique.

Un immense merci à mes parents, qui ont été d'un soutien inestimable à chaque étape de ma vie. Leurs sacrifices et leur présence constante ont été des piliers fondamentaux de ma réussite. À mon frère Khalil, mes sœurs Rania, Rim et Aya, ma nièce Almas, et mes amis, je vous remercie pour votre soutien moral et émotionnel, en particulier durant les moments les plus exigeants de la rédaction de cette thèse.

Enfin, ce travail de thèse a été une aventure intellectuelle et personnelle exceptionnelle, rendue possible grâce au soutien et à l'engagement de nombreuses personnes et institutions. En cette étape importante de ma vie académique, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes celles et ceux qui ont contribué à la réalisation de ce projet de recherche.

Merci du fond du cœur pour avoir fait de ce rêve académique une réalité.

RESUME

L'objectif principal de cette thèse consistait à contribuer à l'amélioration des performances des procédés d'adsorption et de photocatalyse à travers l'évaluation d'un matériau naturel et de divers nanomatériaux pour éliminer l'antiviral sofosbuvir de l'eau. Pour l'adsorption, la perlite expansée (E-perlite), le nanomatériau du charbon actif dérivé des coques d'argan (CA) et le bio-nano-composite d'alginate de sodium et de CA (Alg/CA) ont été étudiés. Pour la photocatalyse, les nanoparticules de TiO_2 -P25 et le verre phosphaté $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ dopé au TiO_2 ont été examinés pour dégrader et minéraliser le sofosbuvir. La caractérisation des nanomatériaux a été réalisée via diverses techniques notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG). L'étude expérimentale et l'application de la méthodologie des plans d'expériences ont permis d'optimiser les paramètres influents (parmi pH, concentrations du polluant et de matériaux), d'examiner leurs interactions et de modéliser les performances des procédés. D'autre part, des calculs théoriques ont été effectués par DFT pour confirmer nos résultats et approfondir notre compréhension des mécanismes sous-jacents de ces processus. Cette étude a souligné le potentiel de ces nanomatériaux dans l'élimination des polluants pharmaceutiques, ouvrant des perspectives pour le traitement des eaux usées avec une approche efficace, écologique et économique.

Mots-clefs : Adsorption, photocatalyse, antiviral sofosbuvir, nanomatériaux, Charbon actif, verre phosphaté.

ABSTRACT

The main objective of this thesis was to contribute to improving the performance of adsorption and photocatalysis processes by evaluating various nanomaterials for removing the antiviral sofosbuvir from water. For adsorption: expanded perlite (E-perlite), nanomaterial of activated carbon derived from argan shells (AC) and a bio-nano-composite of sodium alginate and AC (Alg/AC) were studied. For photocatalysis, TiO₂-P25 nanoparticles and a TiO₂-doped Li₂O-P₂O₅-B₂O₃ phosphate glass were examined to degrade and mineralize sofosbuvir. Nanomaterials were characterized using a variety of techniques including scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (ATG/DTG). The experimental study and the application of the design of experiments methodology have enabled us to optimize the parameters influential parameters (including pH, pollutant and material concentrations), to examine their interactions and to model process performance. On the other hand, theoretical calculations were performed using DFT to confirm our results and deepen our understanding of the mechanisms underlying these processes. This study has highlighted the potential of nanomaterials for the removal of pharmaceutical pollutants, opening up prospects for wastewater treatment with an effective, ecological and economical approach.

Keywords: Adsorption, photocatalysis, antiviral sofosbuvir, nanomaterials, activated carbon, phosphate glass

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Volumes d'eaux usées rejetées en Mm³ au Maroc</i>	2
<i>Figure 2 : Sources de contamination pharmaceutique</i>	14
<i>Figure 3 : Structure chimique du sofosbuvir</i>	16
<i>Figure 4 : Schéma du mécanisme de métabolisation du sofosbuvir</i>	16
<i>Figure 5 : Mécanisme d'action du sofosbuvir</i>	17
<i>Figure 6 : Représentation graphique du procédé d'adsorption</i>	19
<i>Figure 7 : Analyse du Mécanisme d'Adsorption</i>	22
<i>Figure 8 : Classification des types d'adsorption</i>	26
<i>Figure 9 : Adsorbants conventionnels et non conventionnels pour l'adsorption</i>	29
<i>Figure 10 : la roche de perlite</i>	31
<i>Figure 11 : Les étapes de synthèse de charbon actif</i>	36
<i>Figure 12 : Les biomatériaux comme précurseurs pour la production de charbon actif à faible coût</i> ..	38
<i>Figure 13 : Structure moléculaire de l'alginate de sodium (Alg)</i>	40
<i>Figure 14 : le principe de la photocatalyse hétérogène</i>	45
<i>Figure 15 : Comparaison de la structure cristalline en vrac du rutile et d'anatase du TiO₂</i>	49
<i>Figure 16 : Schéma illustratif de la variation du volume spécifique (ou de l'enthalpie) en fonction de la température pour un matériau cristallin et un matériau vitreux</i>	52
<i>Figure 17 : Carte géographique des régions d'échantillonnages des matériaux brutes</i>	62
<i>Figure 18 : Émissions de rayonnements atomiques induits par un faisceau d'électrons</i>	65
<i>Figure 19 : Représentation schématique du processus de diffraction des rayons X</i>	67
<i>Figure 20 : plage étudiée en spectroscopie UV-visible</i>	69
<i>Figure 21 : Schéma fonctionnel d'un Spectrophotomètre pour l'Acquisition de Spectres UV-Visible de Molécules</i>	71
<i>Figure 22 : principe de fonctionnement de l'HPLC</i>	72
<i>Figure 23 : Photo des réactifs de la DCO</i>	73
<i>Figure 24 : Photo du réacteur d'oxydation de la DCO (HACH)</i>	74
<i>Figure 25 : Photo du flacon à DBO avec oxytope</i>	75
<i>Figure 26 : Photo du D.B.O mètre (VELP SCIENTIFICA)</i>	75

<i>Figure 27 : Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour $k=3$.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 28 : Plan central composite</i>	<i>78</i>
<i>Figure 29 : Cube de la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken</i>	<i>78</i>
<i>Figure 30 : Réacteurs photocatalytiques pour le traitement de l'eau.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure 31 : Diffractogramme de la perlite</i>	<i>88</i>
<i>Figure 32 : spectroscopie infrarouge de la perlite</i>	<i>90</i>
<i>Figure 33 : MEB de E-perlite avant (a,b) et après adsorption de sofosbuvir (c,d).....</i>	<i>91</i>
<i>Figure 34 : Analyse EDS de E-perlite avant (a) et après adsorption de sofosbuvir (b).....</i>	<i>91</i>
<i>Figure 35 : Effet du pH sur le Le point de chargement à pH zéro du sofosbuvir et de l'E-perlite</i>	<i>92</i>
<i>Figure 36 : production de charbon actif.....</i>	<i>93</i>
<i>Figure 37 : Courbes ATG-DTG en condition de pyrolyse.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 38 : Spectres FTIR des échantillons de CA.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure 39 : Schémas DRX de la coquille d'argan a) brute, b) calcinée, c) activée.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 40 : Micrographies MEB et EDX de charbons actifs à base de coque d'argan : (a) calciné, (b) activé (avant adsorption), (c,d) activé (après adsorption).....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 41 : Le point de chargement à pH zéro pour CA et le sofosbuvir.....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 42 : Synthèse des billes composées d'alginate et de charbon actif.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 43 : Images MEB de billes d'Alg/CA : (a) bille d'Alg/CA, (b) et (c) vue rapprochée de la structure externe et (d) interne de la bille</i>	<i>102</i>
<i>Figure 44 : Spectre EDX de l'Ag/CA (a) avant adsorption et (b) après adsorption.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 45 : Analyse FT-IR de l'alginate de sodium, du charbon actif et des billes d'Alg/CA</i>	<i>104</i>
<i>Figure 46 : Diagrammes DRX des billes Alg/CA</i>	<i>105</i>
<i>Figure 47 : Effet du pH sur le point de chargement à pH zéro du sofosbuvir et des billes Alg/CA</i>	<i>106</i>
<i>Figure 48 : Billes humides et sèches d'Alg/CA.....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 49 : Analyse des spectres de diffraction des rayons X pour le TiO_2.....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 50 : Spectroscopie infrarouge du dioxyde de titane (TiO_2).....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 51 : Effet du pH sur le Le point de chargement à pH zéro du sofosbuvir et de TiO_2.....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 52 : Analyse DRX du Verre $Li_2O-P_2O_5-B_2O_3-TiO_2$.....</i>	<i>112</i>

Figure 53 : Analyse MEB et EDX de la Surface de la Poudre de Verre	113
Figure 54 : Identification des Liaisons Moléculaires dans la Poudre de Verre par FTIR.....	114
Figure 55 : Effet de pH sur l'adsorption de sofosbuvir sur la perlite ($C_0=0,1\text{mM}$; $m=20\text{ g.L}^{-1}$).....	118
Figure 56 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du sofosbuvir par E-perlite ($C_0 = 0,1\text{ mM}$; $\text{pH } 6,8$; $m = 20\text{ g.L}^{-1}$).....	119
Figure 57 : Effet de la dose de perlite sur l'adsorption de sofosbuvir ($C_0=0,1\text{ mM}$; $\text{pH}=7$)	120
Figure 58 : Evolution de la quantité de sofosbuvir adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact et de la concentration initiale de sofosbuvir ($\text{pH}=6,8$; $D = 20\text{ g.L}^{-1}$).....	121
Figure 59 : Représentation de l'adsorption du sofosbuvir sur E-perlite à différents temps. a) cinétique de pseudo premier ordre (b) cinétique de pseudo second ordre.....	122
Figure 60 : Représentation cinétique de la diffusion intraparticulaire pour le sofosbuvir.....	122
Figure 61 : Isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de sofosbuvir par E-perlite.....	124
Figure 62 : Corrélations entre les valeurs d'adsorption du sofosbuvir observées et prédites	126
Figure 63 : Trace résiduelle pour le sofosbuvir Q_e	128
Figure 64 : Profil de prédiction des conditions optimales	128
Figure 65 : Effet du pH sur l'adsorption du sofosbuvir par CA : $C = 0,1\text{ mM}$; $m = 1\text{ g.L}^{-1}$	129
Figure 66 : Effet de la dose du CA sur l'adsorption du sofosbuvir en solution aqueuse. $C = 0,1\text{ mM}$; $\text{pH} = 6,8$	130
Figure 67 : Effet de concentration du médicament ($\text{pH} = 6,68$, $m = 0,5\text{ g.L}^{-1}$).....	131
Figure 68 : Tracé de Van't Hoff pour l'adsorption du médicament sur le CA ($\text{pH}=6,68$, masse d'adsorbant = $0,5\text{ g.L}^{-1}$).....	132
Figure 69 : Cinétique d'adsorption du sofosbuvir sur le charbon actif à la concentration initiale du médicament de $0,1\text{ mM}$ (a) modèles de cinétique de pseudo-premier ordre, (b) de cinétique de pseudo-second ordre et (c) de cinétique de diffusion intra-particulaire	134
Figure 70 : Isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de sofosbuvir par CA.....	135
Figure 71 : Corrélations entre les valeurs observées et prédites du % d'adsorption.....	138
Figure 72 : Trace résiduelle pour le sofosbuvir	139
Figure 73 : Graphiques de surface 3D de l'effet de (a) la concentration initiale et le pH, (b) la dose d'adsorbant et le pH, et (c) la dose d'adsorbant et la concentration initiale sur l'efficacité d'élimination du sofosbuvir (%) par le charbon actif.....	141

Figure 74 : Graphique cubique pour l'effet d'interaction entre les variables sélectionnées sur l'efficacité d'élimination du sofosbuvir	141
Figure 75 : Valeur optimale de chaque variable et désirabilité	142
Figure 76 : Étude de l'Adsorption et - Désorption Répétées du Sofosbuvir Utilisant de charbon actif sur Six Cycles	143
Figure 77 : Recherche de conformères et géométrie de départ générée pour les calculs DFT de la molécule Sofosbuvir	145
Figure 78 : Gauche : Isosurfaces (0,002 a.u) des densités électroniques frontières (HOMO et LUMO) et de la carte du potentiel électrostatique (ESP) ; milieu : Fonctions de Fukui pour le nucléophile ($f^+(r)$), l'électrophile ($f^-(r)$) et le double indice de Fukui ($\Delta f(r)$) et à droite : représentation graphique des indices de Fukui les plus élevés pour les fonctions nucléophiles, électrophiles et doubles de Fukui (de haut en bas : $f^+(r)$, $f^-(r)$, et $\Delta f(r)$) pour le sofosbuvir calculé par le niveau de théorie B3LYP/6-31G(d). L'échelle des couleurs va des valeurs négatives (rouge) aux valeurs positives (bleu),	147
Figure 79 : Deux configurations finales différentes (P1 et P2) du sofosbuvir sur le modèle CA calculé par DFT (vue latérale (panneaux supérieurs) et vue du dessus (panneaux inférieurs))	148
Figure 80 : Surfaces d'interactions non covalentes et tracé de RDG en fonction de $\text{sign}(\lambda)\rho$ pour les interactions de van der Waals pour la molécule de sofosbuvir et le modèle CA (géométries P1 et P2)	149
Figure 81 : (a) La géométrie des poses d'énergie d'adsorption les plus basses obtenues par MD pour les molécules adsorbées sur la surface CA et (b) RDF des hétéroatomes (N et O) pour le Sofosbuvir sur la surface CA obtenue à partir de l'analyse des trajectoires MD	151
Figure 82 : Evolution temporelle du pourcentage de charbon actif dans les billes d'alginate à différentes concentrations	152
Figure 83 : Analyse de corrélation des valeurs d'adsorption observées et prédites (%)	155
Figure 84 : Analyse des traces résiduelles pour l'adsorption du sofosbuvir.	156
Figure 85 : Surface 3D et courbes de niveau de l'élimination du sofosbuvir en fonction de : (a) dose des billes d'Alg/CA et pH, (b) pH et concentration de sofosbuvir (mM), et (c) Concentration initiale de sofosbuvir (mM) et dose des billes d'Alg/CA (g)	157
Figure 86 : Exploration de l'effet d'interaction des variables sélectionnées sur l'efficacité d'élimination du Sofosbuvir : Insights from Cubic Plot	158
Figure 87 : Valeurs optimales et analyse de désirabilité pour chaque variable	159
Figure 88 : Analyse cinétique de l'adsorption du sofosbuvir sur des billes d'Alg/CA à une concentration initiale de médicament de 0,1 mM : étude comparative des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intra-particulaire	160

Figure 89 : Analyse isothermique de l'adsorption du sofosbuvir sur des billes : Isothermes de Langmuir et de Freundlich.....	162
Figure 90 : Graphe de Van't Hoff pour l'adsorption de médicaments sur les billes d'Alg/CA à un pH= 6,68.....	164
Figure 91 : Évaluation de l'adsorption-désorption du sofosbuvir par des billes Alg/CA sur six cycles	165
Figure 92 : La représentation schématique de la molécule de sofosbuvir et la numérotation des atomes sont données comme dans le programme gaussview.....	167
Figure 93 : Géométries de plus basse énergie dérivées de MC pour l'interaction entre les chaînes d'alginate et le charbon actif.....	168
Figure 94 : (a) Structures optimisées et isosurfaces 3D de la distribution de la densité électronique de (b) HOMO (c) LUMO, (d) cartes de potentiel électrostatique (ESP), (e) densité totale à HOMO (TD-HOMO) et (f) densité totale à LUMO (TD-LUMO).....	169
Figure 95 : Charges atomiques de la molécule de sofosbuvir.....	171
Figure 96 : Géométries de plus basse énergie dérivées de MC et MD (présentées à différents temps de simulation) pour la molécule de Sofosbuvir adsorbée sur l'interface de la surface modélisée.....	172
Figure 97 : Distribution de probabilité des énergies d'adsorption de MC pour la molécule Sofosbuvir sur l'interface de la surface modélisée	173
Figure 98 : RDF des atomes d'oxygène, d'azote et de fluor de la molécule de Sofosbuvir sur la surface modélisée capturée par MD.	174
Figure 99 : Adsorption et dégradation photocatalytique du sofosbuvir sous irradiation au mercure avec et sans TiO ₂	177
Figure 100 : Effet du pH sur la dégradation du sofosbuvir a) Suivi de la dégradation par HPLC b) Tracé de ln C/C ₀ en fonction du temps pour la dégradation du sofosbuvir par TiO ₂ c) Suivi de la minéralisation par DCO par photocatalyse, (C _{sofosbuvir} = 0,1 mM, m _{TiO₂} = 1 g.L ⁻¹)	179
Figure 101 : Effet du dosage de TiO ₂ sur la dégradation du sofosbuvir par photocatalyse. a) Suivi par HPLC, b) Suivi par DCO, (C ₀ = 0,1 mM, pH=6,8)	181
Figure 102 : effet de concentration du sofosbuvire sur la dégradation par photocatalyse a) Suivi par HPLC, b) Suivi par DCO, (pH= 6,8, m (TiO ₂) = 1 g.L ⁻¹)	182
Figure 103 : Le plan de Box-Behnken a été utilisé pour prédire l'élimination de la DCO, et une comparaison a été faite entre les valeurs réelles et prédites de l'élimination de la DCO.....	185

Figure 104 : Surface 3D et courbes de niveau de l'élimination du sofosbuvir en fonction de : (a) concentration initiale de sofosbuvir (mM) et masse de TiO_2 ($g.L^{-1}$) ; (b) masse de TiO_2 et pH ; et (c) pH et concentration de sofosbuvir (mM).....	187
Figure 105 : Fonctions de désirabilité pour l'optimisation des réponses.....	188
Figure 106 : (a) DFT de la structure de la molécule de sofosbuvir, (b) carte du potentiel électrostatique moléculaire (MESP), (c) distributions des orbitales LUMO, et (d) distributions des orbitales HOMO de la molécule de sofosbuvir.....	189
Figure 107 : Analyse des spectres de masse : étude de la dégradation du sofosbuvir en présence de TiO_2	191
Figure 108 : La fragmentation suggérée des produits de dégradation du sofosbuvir sous photodégradation	192
Figure 109 : Analyse de la Cinétique de Dégradation pour du verre de différents pourcentage de TiO_2	194
Figure 110 : Effet de la dose de verre sur la dégradation photocatalytique	195
Figure 111 : Evolution de l'élimination de la DCO et rapport DBO_5/DCO pendant le traitement au sofosbuvir de a) TiO_2 et b) le verre $Li_2O-P_2O_5-B_2O_3-TiO_2$, $C_0 = 0,1$ mM ; pH=6,8.....	197
Figure 112 : Traitement biologique séquentiel et photocatalyse a) TiO_2 et b) le verre $Li_2O-P_2O_5-B_2O_3-TiO_2$ du sofosbuvir.....	198

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Quelques classes thérapeutiques des médicaments</i>	13
<i>Tableau 2 : Caractéristiques physiques de la perlite</i>	31
<i>Tableau 3: quelques applications de l'alginate</i>	41
<i>Tableau 4 : Énergies de bande interdite des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs</i>	47
<i>Tableau 5 : caractéristiques de la lampe UV HPK 125 W</i>	55
<i>Tableau 6 : Analyse élémentaire des échantillons de charbon activé chimiquement (%)</i>	98
<i>Tableau 7 : Caractérisation du charbon actif</i>	98
<i>Tableau 8 : Composition du verre (% molaire)</i>	111
<i>Tableau 9 : Paramètres du modèle cinétique du sofosbuvir sur E-perlite</i>	123
<i>Tableau 10 : Résumé des constantes de Freundlich et Langmuir</i>	124
<i>Tableau 11 : Différentes expériences du plan de Box Behnken pour les différents facteurs influençant l'adsorption des médicaments par E-perlite</i>	125
<i>Tableau 12 : Analyse de la variance pour l'adsorption du sofosbuvir sur la perlite du sofosbuvir sur la perlite</i>	127
<i>Tableau 13 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du sofosbuvir sur CA</i>	132
<i>Tableau 14 : Paramètres du modèle cinétique du sofosbuvir sur CA</i>	135
<i>Tableau 15 : Résumé des constantes de Freundlich et Langmuir</i>	136
<i>Tableau 16 : Matrice de conception expérimentale et résultats de l'élimination du sofosbuvir par CA</i>	137
<i>Tableau 17 : Analyse de la variance du modèle de surface de réponse quadratique pour la prédiction de l'efficacité d'élimination des médicaments par le CA</i>	138
<i>Tableau 18 : Tableau de conception expérimentale pour l'étude des facteurs affectant l'élimination du sofosbuvir sur des billes d'Alg/CA en utilisant la méthode de Behnken</i>	153
<i>Tableau 19 : Analyse ANOVA du modèle de surface de réponse quadratique pour prédire l'efficacité de l'élimination des médicaments à l'aide de billes Alg/CA</i>	155
<i>Tableau 20 : Modélisation cinétique de l'adsorption du sofosbuvir sur des billes : Analyse des paramètres du modèle cinétique</i>	161
<i>Tableau 21 : Isothère de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du sofosbuvir sur des billes</i> ..	162

Tableau 22 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du sofosbuvir sur des billes d'Alg/CA	164
Tableau 23 : Descripteurs de réactivité quantique globale de la molécule de sofosbuvir calculés au niveau wB97XD/6-311+G(d,2p) de la théorie en solution aqueuse	170
Tableau 24 : Tableau expérimental de Box Behnken pour les différents facteurs influençant la dégradation du sofosbuvir sur TiO ₂	184
Tableau 25 : ANOVA pour le modèle quadratique de la surface de réponse.....	186
Tableau 26 : Charge NPA et indices de Fukui condensés du sofosbuvir. Le tableau est trié en fonction de la valeur la plus élevée de l'indice d'attaque radicalaire ($fK0$).....	190

LISTE DES ABREVIATIONS

- C₀** : Concentration Initiale ;
- CA** : Charbon Activé ;
- C_i** : Concentration initiale du sofosbuvir (g.L⁻¹) ;
- C_t** : Concentration à l'équilibre du soluté en solution au temps t en (mg.L⁻¹) ;
- DRX** : Diffraction des Rayons X ;
- FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ;
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage N ;
- HPLC** : Chromatographie Liquide Haut Performance ;
- DBO** : Demande Biologique en Oxygène (mg.L⁻¹) ;
- DCO** : Demande Chimique en Oxygène (mg.L⁻¹) ;
- EDX** : Energy-Dispersive de Rayons X ;
- E_a** : Energie d'activation de l'adsorption (J.mol⁻¹) ;
- ΔG°** : Energie d'activation de Gibbs(kJ.mol⁻¹) ;
- ΔH°** : Enthalpie (en kJ.mol⁻¹) ;
- ΔS°** : Entropie (en J.K.mol⁻¹) ;
- K_F** : Constante qui est relative à la capacité d'adsorption en mg⁽¹⁻ⁿ⁾.Ln.g⁻¹ ;
- K_L** : Constante d'équilibre de Langmuir(L.mg⁻¹) ;
- k_{id}** : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ;
- k₂** : Constante du pseudo-deuxième ordre (g.mol⁻¹.mn⁻¹) ;
- k₀** : Constante de vitesse d'adsorption (g.mol⁻¹.mn⁻¹) ;
- λ** : Longueur d'onde des rayons X ;
- M** : Masse de l'échantillon utilisée (g) ;
- m₀** : Masse des noyaux de datte sec (g) ;
- m₁** : Masse de l'échantillon initial utilisé (g) ;
- m₂** : Masse du creuset contenant un échantillon séché (g) ;

- m₃** : Masse initiale du CA utilisée en (g) ;
- m₄** : Masse du creuset rempli après séchage en (g) ;
- m₅** : Masse du creuset rempli avant séchage en (g) ;
- N** : Nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23}$) ;
- pH_{pzc}** : Point de Charge Zéro ;
- q_e** : Capacité maximum d'adsorption ;
- R** : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
- s** : Seconde ;
- T** : Température absolue en (°K) ou en (°C) ;
- t** : Le temps en (min) ;
- POA** : Procédés d'Oxydation Avancée ;
- EDC** : Composés Perturbateurs Endocriniens ;
- PP** : Produits Pharmaceutiques ;
- PPSP** : Produits Pharmaceutiques et de Soins Personnels.

SOMMAIRE

<i>Dédicace</i>	<i>i</i>
<i>Remerciements</i>	<i>ii</i>
<i>Résumé</i>	<i>iv</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
LISTE DES FIGURES.....	<i>v</i>
LISTE DES TABLEAUX.....	<i>xi</i>
LISTE DES ABREVIATIONS.....	<i>xiii</i>
Introduction générale : Contexte, problématique, objectifs et structure de la thèse.....	<i>1</i>
I. Contexte, problématique de la thèse.....	<i>2</i>
II. Objectifs.....	<i>6</i>
III. Structure de la thèse.....	<i>8</i>
Chapitre I :Revue bibliographique.....	<i>10</i>
I. Introduction.....	<i>11</i>
II. Généralités sur les produits pharmaceutiques et leurs impacts sur l'Environnement.....	<i>11</i>
II.1. Introduction.....	<i>11</i>
II.2. Les produits pharmaceutiques.....	<i>11</i>
II.3. Principes actifs.....	<i>13</i>
II.4. Classification, des produits pharmaceutiques.....	<i>13</i>
II.5. Impacts des produits pharmaceutiques sur l'environnement.....	<i>14</i>
II.6. Antiviral sofosbuvir.....	<i>16</i>
II.6.1. Structure.....	<i>16</i>
II.6.2. Métabolisme.....	<i>16</i>
II.6.3. Mécanisme d'action.....	<i>17</i>
III. Procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants organiques.....	<i>18</i>
III.1. Introduction.....	<i>18</i>
III.2. Choix des procédés de traitement.....	<i>18</i>
III.3. Procédés d'adsorption.....	<i>19</i>
III.3.1. Définition.....	<i>19</i>
III.3.2. Les types d'adsorption.....	<i>20</i>
III.3.2.1. L'adsorption physique (physisorption).....	<i>20</i>

III.3.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)	20
III.3.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	21
III.3.4. Mécanisme d'adsorption	21
III.3.5. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	22
III.3.5.1. Introduction	22
III.3.5.2. Théorie approfondie de la cinétique globale.....	23
a. Principe global	23
b. Modèles cinétiques globaux	23
III.3.5.3. Modèles cinétiques appliqués dans l'adsorption.....	24
a. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.	24
b. Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	25
c. Modèle de diffusion intra-particule.....	25
III.3.6. Modèles d'isothermes d'adsorption	25
III.3.6.1. Isotherme de Langmuir	26
III.3.6.2. Isotherme de Freundlich	27
III.3.7. Approche thermodynamique d'adsorption.....	27
III.3.8. Les adsorbants.....	28
III.3.8.1. Les principaux types d'adsorbants	28
III.3.8.2. Les critères de choix d'adsorbants.....	30
III.3.8.3. Les propriétés physiques des adsorbants	30
III.3.9. Les matériaux étudiés dans notre travail.....	30
III.3.9.1. La perlite	30
a. Définition.....	30
b. Caractéristiques fondamentales de la perlite.....	32
III.3.9.2. Charbon actif.....	32
III.3.9.2.1. Matières premières	33
III.3.9.2.2. Les méthodes d'Activation du charbon actif	33
a. La pyrolyse	33
b. Activation physique	34
c. Activation chimique.....	34
d. Analyse Comparative des étapes d'Activation.....	35
III.3.9.2.3. Types et propriété des charbons actifs.....	37
III.3.9.2.4. Charbon actif issu de la biomasse : biomatériaux	37
III.3.9.3. Matériaux composites.....	38

III.3.9.3.1. Les polymères	39
III.3.9.3.2. Biopolymère Alginate	39
III.3.9.3.3. Les hydrogels d'alginate.....	41
III.3.9.3.4. Méthode de synthèse de billes	42
III.4. Photocatalyse hétérogène.....	43
III.4.1. Introduction	43
III.4.2. La photocatalyse.....	43
III.4.3. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	44
III.4.4. Mécanisme réactionnel.....	45
III.4.5. Étapes de la Photocatalyse.....	47
III.4.6. Différents types de catalyseurs utilisés en photocatalyse hétérogène	47
III.4.6.1. Dioxyde de titane (TiO ₂).....	48
a. Choix de TiO ₂	49
b. Mécanisme des réactions de TiO ₂	50
c. Les inconvénients de TiO ₂ en poudre.....	51
III.4.6.2. Généralités sur les verres	51
a. Historique.....	51
b. Définition.....	51
c. Phénomène de transition vitreuse.....	52
d. Les grandes familles de verres	53
III.4.7. Source lumineuse.....	54
III.4.7.1. Introduction.....	54
III.4.7.2. Lampe à vapeur de mercure à haute pression.....	55
III.4.8. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	56
III.4.9. Couplage photocatalyse-procédé biologique	56
III.4.9.1. Le traitement aérobique.....	57
a. Le Réacteur Discontinu Séquentiel.....	57
b. Le Bioréacteur Membranaire (BRM).....	58
III.4.9.2. Traitement anaérobique.....	59
IV. Conclusion.....	60
Chapitre II :Matériaux, Techniques Expérimentales et Theoriques	61
I. Introduction	62
II. Echantillonnage des matériaux	62

II.1. Perlite	62
II.2. Coques d'argan	62
III. Caractérisation chimique des biosorbants	63
III.1. Teneur en humidité H (%) et matières volatiles	63
III.2. Teneur en cendres.....	63
III.3. Indice d'iode	63
III.4. pH de point de charge nulle	64
IV. Méthodes de caractérisation des adsorbants	65
IV.1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
IV.1.1. Principe.....	65
IV.1.2. Protocole expérimental	66
IV.2. La diffraction des rayons X (DRX)	66
IV.2.1. Principe.....	66
IV.2.2. Protocole expérimental	67
IV.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	67
IV.3.1. Principe.....	67
IV.3.2. Protocole expérimental	68
IV.4. L'analyse thermogravimétrique (ATG /DTG).....	68
IV.4.1. Principe.....	68
IV.4.2. Protocole expérimental	69
V. Techniques d'analyses	69
V.1. Spectrophotométrie ultraviolet/visible	69
V.1.1. Absorption du rayonnement dans le domaine UV-VIS.....	69
V.1.2. Loi de Beer-Lambert	70
V.2. La chromatographie liquide haut performance (HPLC)	71
V.2.1. Principe de la chromatographie.....	71
V.2.2. Protocole expérimental.....	72
V.3. Chromatographie liquide-spectrométrie de masse (en tandem).....	72
V.4. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).....	73
V.5. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	74

VI. Méthodologie de plan d'expérience.....	75
VI.1. Plan factoriel.....	76
VI.2. Plan central composite.....	77
VI.2.1. Plan Box-Behnken.....	78
VI.2.2. Exploitation des résultats issus de la matrice expérimentale.....	79
VI.2.3. Les conditions étudiées.....	80
VII. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	81
VII.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	81
VII.2. Equations de Kohn-Sham.....	81
VII.3. Approximation de la densité locale et approximation du gradient généralisé.....	82
VIII. Protocole d'adsorption.....	83
IX. Protocole de photocatalyse.....	84
X. Traitement biologique.....	85
XI. Conclusion.....	86
Chapitre III : Synthèse et Caractérisation des Matériaux.....	87
I. Introduction.....	88
II. Caractérisation de la Perlite.....	88
II.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	88
II.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	89
II.3. Microscope électronique à balayage de l'E-perlite.....	90
II.4. Point de chargement à pH zéro.....	92
III. Charbon actif poudre synthétisé à base des coques d'argan.....	93
III.1. Synthèse du charbon actif poudre.....	93
III.2. Caractérisation du charbon actif.....	94
III.2.1. Comportement thermique sous atmosphère inerte.....	94
III.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	95
III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	96

III.2.4. Microscope électronique à balayage (MEB)	96
III.2.5. Caractérisation chimique	98
III.2.6. Point de chargement à pH zéro	99
IV. Synthèse et caractérisation du bio-composite en billes	100
IV.1. Synthèse des billes	100
IV.2. Caractérisation des billes	101
IV.2.1. Microscope électronique à balayage (MEB)	101
IV.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	103
IV.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	105
IV.2.4. Point de chargement à pH zéro	105
IV.2.5. Taux d'humidité et l'indice d'iode	106
V. Nanomatériaux TiO ₂	107
V.1. Caractérisation du Dioxyde de Titane (TiO ₂)	107
V.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	107
V.1.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	109
V.1.3. Point de chargement à pH zéro	110
VI. Verre Li ₂ O-P ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ -TiO ₂	110
VI.1. Synthèse de verre phosphaté	110
VI.2. Analyse des Propriétés du Verre par Techniques de Caractérisation	111
VI.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	111
VI.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	112
VI.2.3. Infrarouge (FTIR)	114
VII. Conclusion	115
chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussions	116
Partie I : Optimisation et Modélisation de l'Adsorption du Sofosbuvir par des Nanomatériaux	117
I. Introduction	118
II. Optimisation et modélisation de l'adsorption de l'antiviral sofosbuvir d'une solution aqueuse sur perlite expansé	118
II.1. Optimisation expérimentale de l'adsorption de sofosbuvir par la perlite expansée	118
II.1.1. Influence du pH sur l'adsorption de sofosbuvir	118

II.1.2. Effet du temps de contact.....	119
II.1.3. Influence de la dose de perlite sur l'adsorption de sofosbuvir.....	120
II.1.4. Influence de concentration initial du sofosbuvir.....	121
II.1.5. Modèle cinétique d'adsorption.....	122
II.1.6. Isothermes d'adsorption.....	123
II.2. Modélisation statistique de plan d'expérience pour l'élimination de sofosbuvir par la E-perlite.....	125
II.2.1. Méthodologie de la surface de réponse.....	125
II.2.2. Optimisation.....	128
III. Optimisation et modélisation du charbon actif synthétisé à base de coquilles d'argan, l'approche théorique d'adsorption du sofosbuvir.....	129
III.1. Optimisation expérimentale de l'adsorption de sofosbuvir par charbon actif.....	129
III.1.1. Effet du pH.....	129
III.1.2. Effet de dose du charbon actif poudre.....	130
III.1.3. Effet de concentration initial du sofosbuvir.....	131
III.1.4. Paramètres thermodynamiques.....	132
III.1.5. Modèle cinétique d'adsorption.....	133
III.1.6. Isothermes d'adsorption.....	135
III.2. Modélisation statistique de plan d'expérience pour l'élimination de sofosbuvir par le Charbon Actif.....	136
III.2.1. Méthodologie de la surface de réponse.....	136
III.2.2. Optimisation.....	142
III.3. Désorption du charbon actif.....	143
III.4. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT).....	144
III.4.1. Etude théorique.....	144
III.4.2. Monte Carlo.....	149
IV. Optimisation et modélisation des billes d'alginate encapsulant du charbon actif à partir de biomatériaux - Perspectives issues de l'analyse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	151
IV.1. Etude cinétique sur les billes Alg/CA.....	151
IV.2. Modélisation statistique de plan d'expérience pour l'élimination de sofosbuvir par les billes Alg/CA.....	152

IV.2.1. Méthodologie de la surface de réponse	152
IV.2.2. Optimisation	159
IV.3. Cinétique d'adsorption.....	160
IV.4. Isothermes d'adsorption.....	162
IV.5. Etude thermodynamique	163
IV.6. Désorption	165
IV.7. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT).....	166
IV.7.1. Monte Carlo (MC) et dynamique moléculaire (MD).....	167
IV.7.2. Analyse des résultats DFT.....	168
a. Orbitales moléculaires frontières (FMO) et cartes de potentiel électrostatique	168
b. Indices de réactivité chimique quantique globale	170
c. Indices de réactivité locale.....	171
IV.7.3. Analyse des résultats de Monte Carlo et de la dynamique moléculaire.....	172
V. Conclusion.....	174
 <i>Partie II : Etude de la dégradation du Sofosbuvir par photocatalyse-TiO₂, photocatalyse-verre phosphaté et bio-photocatalyse : évaluation de la minéralisation et de la cinétique réactionnelle.....</i>	
I. Introduction	177
 II. Optimisation, modélisation et mécanisme de dégradation et minéralisation photocatalytique de l'antiviral sofosbuvir par des nanoparticules de TiO ₂	
II.1. Analyse Préliminaire	177
II.2. Effet des paramètres expérimentaux.....	178
II.2.1. Effet du pH.....	178
II.2.2. Effet de dose de TiO ₂	180
II.2.3. Effet de la concentration du sofosbuvir	182
II.3. Modélisation statistique de plan d'expérience pour la dégradation de sofosbuvir par TiO ₂	183
II.3.1. Méthodologie de la surface de réponse	183
II.3.2. Conditions optimales	187
II.4. Calcul DFT.....	188
II.5. Mécanisme de dégradation.....	191
III. Optimisation de l'efficacité photocatalytique du Verre Li ₂ O-P ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ -TiO ₂	193

<i>III.1. Étude des propriétés photocatalytiques de différents verres.</i>	193
<i>III.2. Effet de dose</i>	194
<i>IV. Bio-Photocatalyse : couplage biologique</i>	196
<i>IV.1. La Biodégradabilité de sofosbuvir</i>	196
<i>IV.2. Couplage avec un traitement biologique</i>	198
<i>V. Conclusion</i>	199
<i>Conclusion générale et Perspectives</i>	200
<i>References Bibliographiques</i>	202

*INTRODUCTION GENERALE : CONTEXTE,
PROBLEMATIQUE, OBJECTIFS ET
STRUCTURE DE LA THESE*

I. Contexte, problématique de la thèse

L'eau est une ressource socio-économique vitale liée à sa disponibilité et à la préservation de sa qualité, et par suite l'approvisionnement en eau potable est une grande problématique qui revêt une importance cruciale à l'échelle mondiale et au Maroc [1]. Elle fait l'objet d'une demande croissante à des fins domestiques, agricoles, énergétiques et industrielles, ce qui menace sa pérennité, augmente sa pollution et engendre des obstacles majeurs au développement durable. Il est ainsi essentiel que la qualité de l'eau soit gérée de manière stratégique et durable [2,3].

Au Maroc, l'eau est devenue une ressource limitée et précieuse, soumise à de nombreux défis liés à la pollution ayant des effets néfastes sur l'environnement, la vie sociale et l'économie du pays. Ceci est lié aux pressions démographiques, à l'urbanisation rapide, aux changements climatiques et aux développements industriels intensifs ayant un impact négatif sur la durabilité et la qualité de l'eau. Le rejet des eaux usées non traitées dans la nature tels que les rivières, les mers et les océans est une pratique qui a conduit au fil des années à une dégradation remarquable de la qualité de ces ressources et l'accumulation des polluants dans les écosystèmes [4].

Les statistiques révèlent une augmentation spectaculaire des eaux usées, passant de modestes 48 millions de mètres cubes en 1960 à une préoccupante de près de 600 millions de mètres cubes en 2005, 900 millions de mètres cubes en 2020 avec des projections alarmantes à l'horizon 2030, oscillant entre 1100 et 1200 millions de mètres cubes (figure 1). Ces chiffres mettent en évidence une croissance significative de la production d'eaux usées dans les zones urbaines du pays [5].

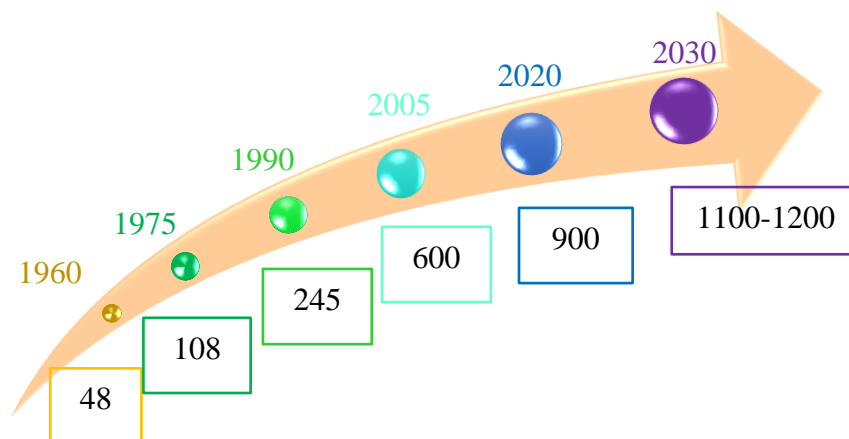


Figure 1 : Volumes d'eaux usées rejetées en Mm³ au Maroc

D'un autre côté le secteur industriel au Maroc a connu une grande évolution dans les dernières années. Différents secteurs, tels que l'industrie automobile, l'industrie pharmaceutique, textile et l'agroalimentaire etc., ont enregistré une augmentation significative de la production et par conséquent de la consommation d'eau et de la pollution générée.

L'industrie pharmaceutique a enregistré une hausse significative de sa production, avec un indice de croissance de 13,0% par rapport à la même période en 2021 suite à l'augmentation de l'utilisation généralisée des médicaments qui sont devenus un élément essentiel des soins de santé moderne [6]. Ce développement a généré ainsi des rejets pharmaceutiques riches en résidus médicamenteux puisant des micropolluants organiques identifiés comme une menace croissante, même à de faibles concentrations, pour la qualité de nos ressources en eau et constituent une préoccupation environnementale émergente [7,8].

L'essor des antiviraux, tel que le sofosbuvir, pour le traitement des infections virales soulève des préoccupations croissantes quant à leur impact sur l'environnement. Ces médicaments peuvent être mal éliminés par les systèmes de traitement des eaux usées conventionnels, entraînant ainsi leur libération dans les écosystèmes aquatiques. Leur présence continue dans les eaux peut avoir des conséquences néfastes sur la faune et la flore aquatique, augmentant le risque de résistance aux médicaments chez les organismes et perturbant les équilibres écologiques [9]. Cette préoccupation environnementale nécessite une évaluation approfondie de l'ampleur de la contamination par les antiviraux et la recherche de solutions durables pour minimiser cet impact [10]. Ainsi, Il est crucial de développer des technologies de traitement des eaux plus avancées pour réduire la pollution par ces composés et préserver la santé des écosystèmes aquatiques.

Cette situation a nécessité la mise en place des lois, des réglementaires et des stratégies de gestion efficaces afin d'intégrer des mesures et pratiques industrielles durables et respectueuses de l'environnement pour réduire la pollution des eaux par les différents types de pollution et en particulier les résidus pharmaceutiques dans les eaux usées. Elle a nécessité également la mise en place des mesures d'anticipation, d'adaptation et d'amélioration en continue des infrastructures de traitement des eaux usées et de promouvoir des systèmes de gestion plus durables permettant le recyclage et la purification de l'eau [11].

Cette prise de conscience croissante de l'importance de la protection de nos ressources en eau et de la préservation des écosystèmes aquatiques nous incitent à participer à la remédiation de ces pollutions émergentes, en améliorant des procédés de traitement et les testant sur des produits pharmaceutiques à risque potentiel de se retrouver dans les milieux aquatiques. Parmi ces traitements de la pollution organique persistante, la séparation par membrane, l'utilisation de résines échangeuses d'ions, l'adsorption, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA) sont abondamment étudiés.

Cependant, de nombreuses recherches antérieures se sont principalement concentrées sur l'utilisation individuelle de ces méthodes, ce qui ne garantit pas une élimination complète des composés organiques résiduels [3].

L'adsorption est une des techniques les plus prisées pour la rétention des polluants en raison de son efficacité avérée et de sa simplicité de mise en œuvre. Cependant, le choix de l'adsorbant revêt une importance primordiale, car il influe directement sur la performance du traitement [12,13]. Les matériaux utilisés comprennent les charbons actifs, les composites, les zéolithes, les nanotubes de carbone, les boues activées et les substances végétales.

Les charbons actifs sont les plus utilisés en raison de leur grande surface spécifique, de leur porosité élevée, de leur rentabilité et de leur grande stabilité. Ils peuvent être produits sous différentes formes : poudre, granulés et fibres.

Pour améliorer la performance des adsorbants inorganiques et des déchets agricoles tout en préservant l'environnement, de nombreux adsorbants issus de la biomasse ont été utilisés pour fabriquer du charbon actif en poudre et des matériaux bio-composites à base de charbon actif et de biopolymères. Parmi ces biomasses, les résidus lignocellulosiques tels que les noyaux de dattes, les résidus de tabac, la bagasse de canne à sucre, les résidus d'eucalyptus, les noyaux de jujube, les coquilles d'amandes et les coques d'arachides se sont révélés efficaces. Les biocomposites peuvent généralement être créés en combinant différents adsorbants ou en encapsulant un adsorbant dans une matrice polymère offrant des sites d'adsorption efficaces et des propriétés protectrices. De nombreux précurseurs peuvent être mélangés au charbon actif pour créer de nouveaux composites adsorbants. Les polymères naturels tels que l'alginate, le chitosane, la lignine et la cellulose sont appréciés pour leur rendement élevé en carbone et leur faible teneur en cendres. L'encapsulation du charbon actif par l'alginate sous forme de billes réduit les pertes de matière, simplifie la filtration et facilite la régénération et la réutilisation du charbon actif. En outre, ces billes présentent des caractéristiques physiques exceptionnelles telles qu'une résistance mécanique élevée, une grande durabilité, une faible teneur en cendres, une bonne fluidité et la possibilité d'ajuster la taille des pores.

De son côté, la photocatalyse hétérogène, se distingue parmi les techniques les plus efficaces des procédés d'oxydation avancée (POA). Ces techniques ont évolué vers des technologies révolutionnaires dans le domaine du traitement de l'eau. Cette avancée technologique permet de convertir efficacement les polluants organiques persistants en molécules intermédiaires plus biodégradables, voire en composés minéraux tels que le dioxyde de carbone (CO₂) et l'eau (H₂O) et des ions inorganiques[14,15].

La réaction photochimique se produit en présence d'un catalyseur semi-conducteur à base d'oxyde métallique. De nombreux semi-conducteurs ont été étudiés, parmi lesquels on trouve le TiO_2 , le Bi_2O_3 , le SnO_2 , le CeO_2 , le ZnO , le BiPO_4 et les verres semi-conducteurs.

Parmi ces matériaux, le TiO_2 est considéré comme l'un des plus prometteurs en raison de sa stabilité, de son activité élevée, de son innocuité et de sa biocompatibilité. Cependant, les nanoparticules de TiO_2 ont tendance à s'agglomérer, formant des agrégats plus gros. Cela peut nuire à leur efficacité photocatalytique et rendre la récupération et la réutilisation plus complexes.

Une solution envisagée pour améliorer sa régénération et l'immobilisations de TiO_2 sur des supports solides tels que les verres, des membranes ou des fibres pour faciliter la récupération. Cela permet de maintenir les nanoparticules en place et d'éviter leur dispersion dans le milieu.

Les verres semi-conducteurs, servant à cette opération, ont été identifiés comme des matériaux capables d'exploiter plus efficacement la lumière visible que les photocatalyseurs conventionnels. Ils présentent des avantages intéressants pour les applications photocatalytiques, notamment leur stabilité, leur transparence et la possibilité de moduler leurs propriétés. Cette approche élargit les possibilités d'utilisation de ces matériaux dans divers domaines, de la purification de l'air à la dégradation des polluants, offrant ainsi des solutions potentielles pour répondre aux défis environnementaux et industriels.

Toutefois, la photocatalyse seule ne peut pas être utilisée comme procédé exclusif de traitement de l'eau. Pour être économiquement viable à grande échelle, elle doit être combinée à d'autres technologies éprouvées pour le traitement des polluants biodégradables, telles que les procédés biologiques. Un prétraitement par photocatalyse pourrait ainsi dégrader les polluants initialement réfractaires et non biodégradables en produits intermédiaires biodégradables, qui seraient ensuite traités en post-traitement par un procédé biologique.

Les processus d'adsorption et de photocatalyse impliquent une interaction complexe de nombreux paramètres fonctionnels de manière non linéaire. Cependant, ces interactions peuvent être explorées à l'aide de modèles expérimentaux statistiques comme la méthodologie de la surface de réponse (RSM), largement reconnue comme un outil mathématique et statistique précieux pour planifier les expériences et déterminer les modèles en examinant l'impact de diverses variables opérationnelles. L'utilisation efficace de la RSM consiste à trouver les conditions optimales de fonctionnement en réalisant un nombre contrôlé d'essais sur une période courte.

Parmi les plans matriciels disponibles, le plan de Box-Behnken (BBD) est particulièrement recommandé en raison de ses plans factoriels partiels à trois niveaux. Ce plan permet de minimiser le nombre d'essais tout en ajustant un modèle quadratique pour appliquer un modèle polynomial de second ordre, ce qui permet de préciser les effets quadratiques et les interactions linéaires.

Afin de compléter les données expérimentales et améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption et de photocatalyse dans la solution, une étude théorique a été proposée. Les avancées dans les systèmes de simulation numérique ont permis de prédire les propriétés des matériaux, même dans leur complexité. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se distingue par son efficacité à décrire les propriétés structurales et électroniques des matériaux en vrac ainsi que des systèmes complexes comme les biomolécules en interaction.

Le présent travail consistera donc à la contribution au développement des performances de procédés efficaces, simples dans leur mise en œuvre avec le moins de répercussions environnementales possibles à travers l'élaboration des matériaux émergents. Ainsi, nous avons opté pour l'adsorption et la photocatalyse hétérogène en utilisant divers nanomatériaux de différents types et formes qui sont actifs, stables, écologiques et efficaces, et en ayant soin de vérifier qu'ils sont recyclables après plusieurs cycles.

II. Objectifs

L'objectif global est d'explorer deux procédés distincts, pour l'élimination et la dépollution des résidus de produits pharmaceutiques présents dans l'eau. Ceci à travers l'adsorption par divers types d'adsorbants tels que les matériaux naturels (perlite), les nanomatériaux organiques Charon actifs issu de biomasse et Charbon actif encapsulé sur l'alginate), ainsi que la photocatalyse et bio-photocatalyse avec des nanocatalyseurs (TiO_2 et le verre $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ dopé par les nanoparticules de TiO_2). Ainsi, nous avons eu recours à côté de l'optimisation expérimentale, aux plans d'expériences BBD et l'analyse théorique par DFT afin d'optimiser nos paramètres et approfondir la compréhension des mécanismes sous-jacents.

Les objectifs spécifiques de cette thèse sont articulés autour des principaux axes suivants :

1. Procédé d'Adsorption

1.1. Adsorption du sofosbuvir sur la perlite-expansée :

- Caractérisation de la perlite, en analysant sa surface spécifique, sa morphologie et sa structure, sa porosité, et sa composition chimique ;

- Optimisation des paramètres expérimentaux, tels que la concentration initiale de sofosbuvir, le pH de la solution, et la concentration d'adsorbant ;
- Etudes des paramètres thermodynamiques ;
- Modélisation par le plan d'expériences de type BBD (Box-Behnken Design) afin de maximiser l'efficacité du procédé.

1.2. Adsorption du sofosbuvir sur le Charbon actif synthétisé en poudre et en billes Alg/CA :

- Synthèse du charbon actif à base des coques d'argan ;
- Synthèse des billes à base du charbon actif et l'alginate ;
- Caractérisation du charbon actif à base des coques d'argan et des billes Alg/CA ;
- Modélisation par le plan d'expériences de type BBD (Box-Behnken Design) afin de maximiser l'efficacité de ces procédés tout en minimisant les coûts et les impacts environnementaux ;
- Optimisation des paramètres expérimentaux, tels que la concentration initiale de sofosbuvir, le pH de la solution, et la concentration d'adsorbant ;
- Etudes des paramètres thermodynamiques ;
- Evaluation des mécanismes sous-jacents et des performances optimales de l'adsorption par une étude théorique basée sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2. Procédé de photocatalyse et Bio-photocalyse :

2.1. Dégradation du sofosbuvir par photocatalyse à base de nanoparticules TiO₂

- Caractérisation des propriétés du nanoparticule TiO₂ en tant que catalyseur photocatalytique, en se concentrant sur ses propriétés structurales ;
- Modélisation par plan d'expériences de type BBD (Box-Behnken Design) dans le but de maximiser l'efficacité de u procédé ;
- Optimisation des différents paramètres, tels que la concentration initiale de sofosbuvir, le pH de la solution et la concentration d'adsorbant, afin d'évaluer leur impact ;
- Proposition du mécanisme de dégradation du médicament pharmaceutique "sofosbuvir";
- Etude théorique (DFT) pour évaluer les mécanismes fondamentaux de la dégradation photocatalytique et prédire les performances optimales.

2.2. Dégradation du sofosbuvir par photocatalyse à base de verre phosphaté $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ dopé par TiO_2 :

- Synthèse du verre phosphaté $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ dopé par les nanoparticules de TiO_2 ;
- Caractérisation des propriétés physico-chimique de verre phosphaté ;
- Optimisation des paramètres expérimentaux, tels que la concentration initiale de sofosbuvir, le pH de la solution, et la masse d'adsorbant.

2.3. Bio-photocalyse : Couplage Photocalyse-Procédé biologique

- Étude de la faisabilité et des performances du couplage des procédés photo-catalytiques et biologiques pour le traitement du polluant étudié ;
- Réalisation du couplage photocalyse-Biologique : traitement préliminaire par photocalyse suivi d'un procédé biologique.

III. Structure de la thèse

La thèse est structurée comme suit :

- **Chapitre 1** : le 1^{er} chapitre est consacré à la revue bibliographique, qui est divisée en deux parties. La première partie examine l'utilisation des produits pharmaceutiques et leur présence dans les eaux usées. Nous donnerons un aperçu sur les sources de contamination et les impacts environnementaux de ces substances.

La deuxième partie du chapitre se penche sur les méthodes actuelles de traitement des eaux usées, en mettant en évidence les principes fondamentaux de l'adsorption et de la photocatalyse. Cette revue de la littérature servira de base à notre travail expérimental et fournira une analyse critique de l'état actuel des connaissances dans ce domaine.

- **Chapitre 2** : le second chapitre détaille les matériaux que nous avons choisis pour notre étude et les méthodes que nous avons employées. Nous décrirons en détail la préparation de nos nanomatériaux adsorbants et de nos catalyseurs photocatalytiques, ainsi que les techniques que nous avons utilisées pour caractériser ces matériaux. De plus, nous présenterons la procédure adoptée pour réaliser nos tests d'adsorption et de photocatalyse.
- **Chapitre 3** : Le troisième chapitre de cette étude se focalise sur la synthèse et la caractérisation des matériaux. Au cours de cette étape, diverses méthodes de synthèse ont été explorées. Après la synthèse, une série de techniques de caractérisation a été mise en œuvre pour évaluer leurs propriétés physiques, chimiques et structurales.

Parmi ces techniques, on compte la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG /DTG), et la diffraction des rayons X (DRX). Ces analyses ont permis une compréhension approfondie de la composition, de la structure cristalline, de la morphologie et des propriétés optiques des matériaux synthétisés.

- **Chapitre 4** : ce chapitre sera dédié à la présentation des résultats expérimentaux relatifs aux deux volets. Concernant l'adsorption, nous exposerons en détail les performances des absorbants que nous avons développés, à savoir la perlite et le charbon actif en poudre synthétisé à partir de la biomasse des coques d'argan et le biocomposite encapsulés sous forme de billes. S'agissant de la photocatalyse, nous évaluerons sur l'utilisation du TiO_2 en poudre et le verre ($\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$) dopé de TiO_2 , en tant que semiconducteurs catalyseurs.

Nous exposerons ces résultats, sous forme de tableaux, de graphiques et de figures, offrant ainsi une visualisation précise de nos observations démontrant les performances de tous les matériaux dans l'adsorption et la dégradation de l'antiviral.

CHAPITRE I :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Cette revue bibliographique se consacre à l'analyse de la pollution due aux produits pharmaceutiques émergents et à leurs impacts potentiels sur la santé humaine et l'environnement, nous aborderons également les efforts de recherche actuels et les stratégies visant à atténuer ces impacts, et nous soulignerons l'importance des pratiques durables dans l'utilisation et l'élimination des produits pharmaceutiques, tout en se focalisant sur deux méthodes spécifiques de traitement de l'eau : l'adsorption et la photocatalyse. La première partie explore de manière approfondie les définitions clés, les classifications, ainsi que les notions fondamentales associées aux produits pharmaceutiques, mettant en lumière leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine. La seconde partie se focalise sur les procédés de traitement de l'eau, avec une attention particulière portée sur le procédé d'adsorption et la photocatalyse. Les divers types d'adsorption et leurs applications principales sont scrupuleusement détaillés, accompagnés d'une analyse des différentes phases régissant ce procédé. En parallèle, le procédé de photocatalyse est examiné, englobant les principaux catalyseurs utilisés, ainsi qu'une évaluation des avantages et inconvénients.

II. Généralités sur les produits pharmaceutiques et leurs impacts sur l'Environnement.

II.1. Introduction

Les produits pharmaceutiques ont grandement contribué au progrès de la médecine moderne, en fournissant des traitements vitaux et en améliorant la qualité de vie de millions de personnes dans le monde. Toutefois, l'utilisation et l'élimination généralisées de ces médicaments ont entraîné leur accumulation dans l'environnement, avec des risques potentiels et des impacts négatifs sur la santé humaine et les écosystèmes. Ces produits pharmaceutiques sont présents dans l'environnement, sous la forme de principes actifs non modifiés.

II.2. Les produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques sont largement utilisés dans la vie quotidienne et ont été identifiés comme un risque potentiel pour l'environnement depuis la fin des années 1990 [16]. Ce sont des micropolluants organique faisant partie de la famille des contaminants émergents (CE), qui comprend les produits pharmaceutiques (PP), les produits de soins personnels (PPSP), les composés perturbateurs endocriniens (EDC), les surfactants, les pesticides, les retardateurs de flamme et les additifs industriels [17].

Cependant, la présence de ces contaminants a été identifiée pour la première fois dans les eaux de surface et les eaux usées aux États-Unis et en Europe dans les années 1960 [18].

Les PP deviennent omniprésents dans l'environnement car ils ne peuvent pas être éliminés efficacement par les stations d'épuration conventionnelles en raison de leur potentiel de performance toxique et récalcitrant. Le rejet des effluents hospitaliers dans les stations d'épuration municipales (même à des concentrations diluées) diminue le processus de biodégradation des contaminants organiques. Les PP comprennent principalement les analgésiques, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, les diurétiques, les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), les médicaments stimulants, les antiseptiques, les bêtabloquants, les antimicrobiens, les antiviraux, ainsi que les produits de transformation. Les PP sont métabolisés dans le corps humain, puis excrétés et rejetés dans l'environnement via l'urine ou les fèces. D'autres transformations physico-chimiques et biologiques peuvent avoir lieu dans les stations d'épuration ou les usines de traitement des eaux, donnant lieu à une diversité de sous-produits qui risquent d'être plus toxiques [19]. Les principales sources des PP dans l'environnement sont les industries pharmaceutiques, cosmétiques, les hôpitaux, les déchets animaux, les activités de recherche utilisant des composés cibles et les rejets de médicaments ou de composés périmés dans l'environnement. Les centres vétérinaires, les activités urbaines et industrielles peuvent également contribuer à la réalisation de certains pathogènes, de résidus pharmaceutiques et de leurs métabolites, de conjugués de médicaments, d'éléments radioactifs et d'autres produits chimiques dans les milieux. Les PP peuvent pénétrer dans les eaux de surface par le ruissellement des bio-solides épandus sur les terres agricoles, ainsi que par une certaine irrigation utilisant des sources d'eau contaminées [20]. Dans le compartiment des eaux de surface, les sédiments peuvent adsorber les PP parce qu'ils ont une variété de sites de liaison ou peuvent arriver dans le sol par l'irrigation avec les eaux usées traitées ou non traitées contenant des PP. Cela peut affecter la qualité de l'eau et potentiellement les réserves d'eau potable, l'écosystème et la santé humaine.

Il est donc important d'éviter la présence des PP les plus répandus, dans les principaux réseaux d'eau potable [1,21]. Les lacunes en matière de technologie et de réglementation ont eu un impact négatif sur le taux d'élimination des déchets pharmaceutiques. Cependant, même dans des conditions réglementaires plus rigoureuses que celles qui existent aujourd'hui, les entreprises ne sont généralement pas incitées à réduire leur pollution, mais plutôt à l'externaliser ou à en dissimuler l'ampleur.

II.3. Principes actifs

L'histoire commerciale des produits pharmaceutiques commence à la fin du XIX^{ème} siècle avec la mise sur le marché de l'acide acétyl-salicylique ou aspirine en 1899. Mais c'est réellement après la seconde guerre mondiale que le nombre de principes actifs mis sur le marché a réellement explosé. Le dosage des médicaments est l'un des points clé qui permet de mieux comprendre la pollution des milieux qui en découle. En effet, très peu de médicaments sont dosés de façon à éviter l'excrétion du produit. Le but est plutôt d'avoir une quantité de principe actif suffisante pour agir efficacement sur la cible thérapeutique. Ainsi, l'excrétion de principes actifs est inhérente à la prise de médicaments et cette excrétion est parfois très significativement supérieure à la dose utile pour soigner. De fait, le meilleur moyen d'abattre les pollutions en produits pharmaceutiques dans les eaux naturelles serait peut-être de diminuer drastiquement les prises de médicaments [22,23].

II.4. Classification, des produits pharmaceutiques

Bien que les produits pharmaceutiques aient jusqu'à présent été considérés comme un groupe unique en raison des points communs de leurs utilisations prévues, le terme englobe en réalité un vaste groupe de composés différents qui sont chimiquement très divers et ont donc des propriétés très différentes [24]. Ce groupe comprend plus de 4 000 molécules différentes et 10 000 produits spécialisés différents [25]. Les produits pharmaceutiques créés pour l'usage humain sont biodisponibles par conception, mais l'attention accrue accordée aux traces de produits pharmaceutiques dans l'environnement et aux effets qu'elles pourraient avoir est en évolution dans la communauté scientifique [26]. Cette classification repose sur plusieurs critères, notamment le mode d'action, l'origine, la nature chimique, la modalité d'action et le spectre d'action des médicaments. Le tableau 1, présente quelques classes de médicaments accompagnées de quelques exemples illustratifs pour chaque classe.

Tableau 1 : Quelques classes thérapeutiques des médicaments

Classe	Exemple
Analgésiques et antalgiques	Aspirine, Paracetamol
Antibiotique	Apramycine, Amoxicilline, Cefoclor
Antiviraux	Cyclophosphamide, Ifosfamide, Sofosbuvir
Antiarythmiques	Amiodarone
Anti-inflammatoires	Aspirine, Acide salicylique, Ibuprofène
Antihistaminiques	Cinetidine

II.5. Impacts des produits pharmaceutiques sur l'environnement

Au cours des dernières décennies, la présence des composés pharmaceutiques dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux usées dans différentes parties du monde a été considérée comme une préoccupation mondiale émergente. Ces nouveaux contaminants peuvent présenter un risque significatif pour la santé humaine et l'environnement, même à des niveaux de concentration extrêmement faibles, en raison de leurs effets biologiques persistants et potentiellement indésirables [27,28]. Les produits pharmaceutiques sont en grande partie excrétés sous forme inchangée ou de métabolites dans les fèces et l'urine et atteignent ensuite la station d'épuration des eaux usées (STEP) par le biais du système d'égouts réticulés. Les effluents des fabricants de médicaments, des hôpitaux et des ménages sont considérés comme les principaux responsables de la contamination des eaux usées par les produits pharmaceutiques [29]. Les voies de la pollution pharmaceutique vers différents récepteurs sont présentées dans la figure 2.

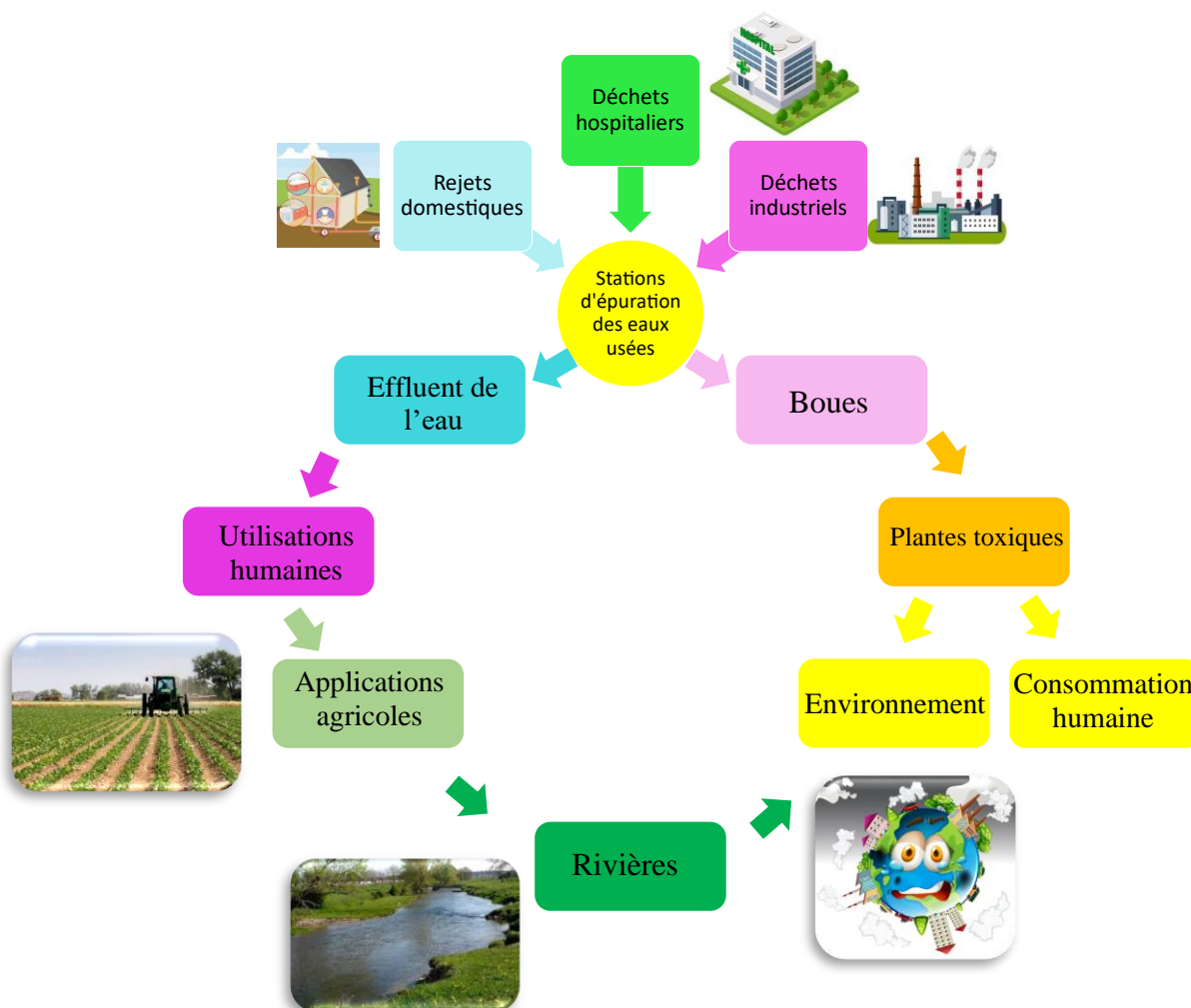


Figure 2 : Sources de contamination pharmaceutique

Les produits pharmaceutiques se composent de différentes classes thérapeutiques, telles que les antibiotiques, les β -bloquants, les antidépresseurs et les antiviraux. La présence de médicaments antiviraux dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux usées est devenue une préoccupation mondiale émergente en raison de leurs effets biologiques indésirables potentiels et de leur persistance dans l'environnement.

En ce qui concerne la toxicité pour les daphnies, les poissons et les algues, les médicaments antiviraux figurent parmi les classes thérapeutiques les plus dangereuses [30].

Ces médicaments, introduits dans l'environnement par diverses voies, se retrouvent dans la chaîne alimentaire et peuvent entraver ou interférer avec les systèmes biologiques naturels des organismes vivants.

Les médicaments antiviraux présents dans l'environnement ont attiré l'attention en raison du fait qu'ils échappent à la dégradation dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP) et se retrouvent dans les sources d'eau de surface et souterraines [31].

En raison de leur nature réfractaire, ils échappent à la dégradation dans les stations d'épuration conventionnelles ou dans les stations de traitement des eaux usées (STEP) [32]. Les médicaments antiviraux ont récemment suscité l'intérêt du grand public en raison de l'épidémie de grippe porcine qui sévit dans le monde entier [33].

Le sofosbuvir, un médicament antiviral couramment utilisé pour le traitement de l'hépatite C, est en grande partie excrété sous forme inchangée ou de métabolites dans les fèces et l'urine et atteint ensuite la station d'épuration par le biais du système d'égouts réticulés.

Les effluents des fabricants de médicaments, des hôpitaux et des ménages sont considérés comme les principaux responsables de la contamination des eaux usées par les médicaments antiviraux [34].

Outre les effets toxiques, ces médicaments peuvent entraîner des modifications durables et irréversibles du génome viral, le rendant résistant en leur présence à de faibles concentrations.

II.6. Antiviral sofosbuvir

II.6.1. Structure

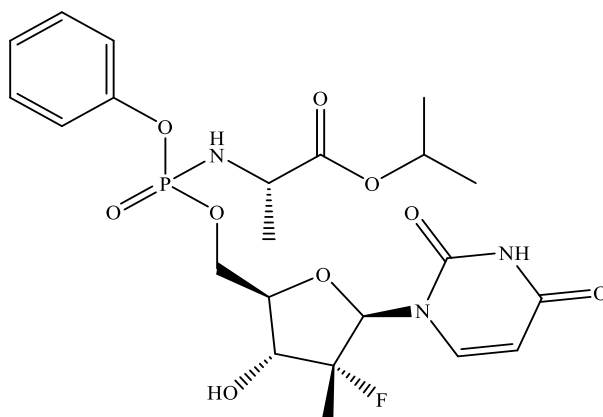


Figure 3 : Structure chimique du sofosbuvir

La formule brute du sofosbuvir est $C_{22}H_{29}FN_3O_9P$ (Figure 3). Il a une masse molaire de 529,453 $g \cdot mol^{-1}$ et est dénommé (S)-Isopropyl 2-((S)-(((2R, 3R, 4R, 5R)-5-(2,4-dioxo-3,4-dihydropyrimidin-1(2H)-yl)-4-fluoro-3-hydroxy-4-methyltetrahydrofuran-2-yl)methoxy)-(phenoxy) phosphorylamino) propanoate [35].

II.6.2. Métabolisme

Le sofosbuvir est un promédicament, substrat de la P-glycoprotéine (P-gp) qui subit un métabolisme intracellulaire dans l'hépatocyte humain en une forme d'uridine triphosphate pharmacologiquement active (GS-461203) (Figure 4).

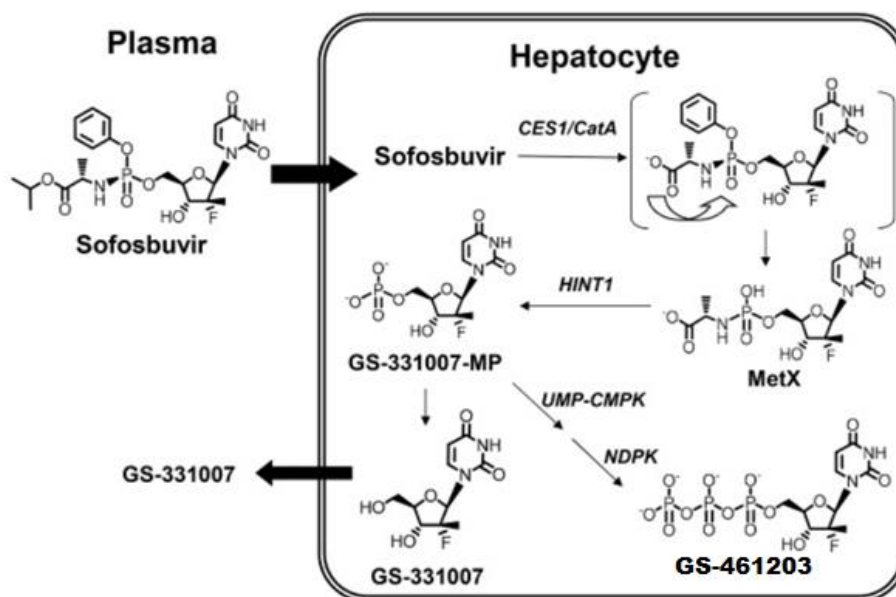


Figure 4 : Schéma du mécanisme de métabolisation du sofosbuvir

La fraction phosphoramidate du sofosbuvir est métabolisée en un groupe phosphate *in vivo* par une série de réactions chimiques et enzymatiques. Le métabolisme du premier passage par les enzymes hépatiques hydrolyse l'ester isopropylique terminal en un acide carboxylique libre (composé 2). Il s'ensuit une réaction spontanée dans laquelle le groupe 30-hydroxyle déplace la partie phénolique, formant un intermédiaire phosphoramidate cyclique 3, qui est ensuite hydrolysé en une forme à chaîne ouverte 4 dans des conditions physiologiques. Enfin, l'aphosphoramidase ou la protéine 1 de liaison au nucléotide de la triade histidine clive l'acide aminé pour révéler un groupe phosphate (produit 5). Notamment, la stéréochimie absolue du phosphore a un impact significatif sur la puissance et les propriétés pharmacocinétiques du médicament. Une fois 50-triphosphorylée, la forme biologiquement active du sofosbuvir agit comme un terminateur de chaîne non obligatoire pendant la synthèse de l'ARN par la RdRp NS5B. Conformément aux attentes, le sofosbuvir s'est avéré avoir une grande efficacité clinique contre les six génotypes du VHC dans une variété de populations de patients [37,38]. Les réplicons du VHC exprimant la mutation de résistance S282T (mutation dans un gène viral qui permet au virus de devenir résistant au traitement par un médicament antiviral particulier) ont montré un faible niveau de résistance au Sofosbuvir, mais sont restés sensibles à la Ribavirine et à d'autres classes d'antiviraux à action directe, y compris les inhibiteurs de la NS5A.

II.6.3. Mécanisme d'action

Le sofosbuvir, un dérivé analogique nucléotidique, agit en tant qu'inhibiteur spécifique de la polymérase NS5B du virus de l'hépatite C (VHC) (Figure 5).

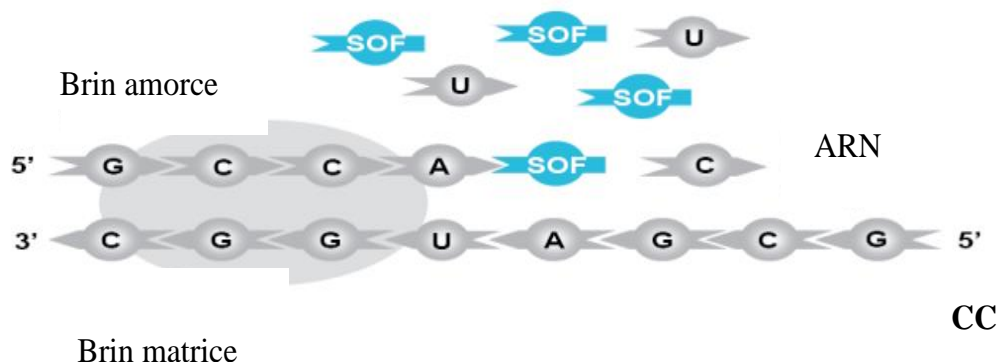


Figure 5 : Mécanisme d'action du sofosbuvir

En tant qu'agent antiviral à action directe, il exerce une inhibition pangénotypique sur cette polymérase. La réplication de l'ARN du VHC est un processus orchestré par un complexe protéique membranaire multifonctionnel.

La polymérase, représentée par la protéine NS5B, fonctionne comme l'ARN-polymérase ARN-dépendante clé du VHC au sein de ce complexe, jouant un rôle essentiel dans le cycle de réplication virale. Le sofosbuvir est formulé en tant que pro-médicament d'un nucléotide pyrimidique mono-phosphorylé. Après sa métabolisation intracellulaire, il se transforme en un analogue actif de l'uridine triphosphate appelé GS-461203. Ce dernier interfère avec l'incorporation des nucléotides naturels par la NS5B du VHC dans le brin d'ARN en cours de synthèse pendant la réplication du génome viral. L'insertion du GS-461203 perturbe significativement l'efficacité de l'élongation de l'ARN par l'ARN-polymérase ARN-dépendante, induisant ainsi un arrêt prématuré de la synthèse de l'ARN viral [39].

III. Procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants organiques

III.1. Introduction

La pollution de l'eau est un problème environnemental croissant qui menace la qualité et la disponibilité des ressources en eau. Elle peut avoir de graves répercussions sur la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. L'utilisation de technologies de traitement est nécessaire pour répondre au problème croissant de la pollution de l'eau. L'adsorption et la photocatalyse sont deux processus de traitement prometteurs pour minéraliser la pollution de l'eau. L'adsorption implique la fixation des polluants à la surface d'un matériau adsorbant, tandis que la photocatalyse utilise l'énergie lumineuse pour minéraliser les polluants.

Dans cette partie, nous explorerons les principes de l'adsorption et de la photocatalyse, leurs applications dans le traitement de l'eau et leur efficacité dans l'élimination de divers contaminants. Nous discuterons également des avantages et des limites de ces processus de traitement et de leur potentiel pour relever les défis émergents en matière de pollution de l'eau.

III.2. Choix des procédés de traitement

Dans cette thèse, on a choisi d'étudier et d'explorer les procédés d'adsorption et de photocatalyse en raison de leur efficacité et de leur complémentarité dans le traitement des polluants présents dans les eaux usées. L'adsorption est un processus qui implique l'interaction des molécules polluantes avec une surface solide, généralement un matériau adsorbant. Elle permet de piéger les polluants et de les éliminer de l'eau. L'adsorption présente plusieurs avantages, tels que sa simplicité d'utilisation, sa capacité à éliminer une large gamme de polluants et sa réutilisabilité des matériaux adsorbants. D'autre part, la photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée qui utilise la lumière pour catalyser des réactions chimiques afin de dégrader et de minéraliser les polluants.

En utilisant des catalyseurs photocatalytiques tels que des semi-conducteurs, on peut générer des espèces réactives d'oxygène qui attaquent les polluants et les transforment en produits moins nocifs. La photocatalyse offre des avantages intéressants, notamment sa capacité à dégrader les polluants persistants et sa possibilité de fonctionner à des températures et des pressions ambiantes.

III.3. Procédés d'adsorption

III.3.1. Définition

L'adsorption est un processus physico-chimique par lequel des molécules, des atomes ou des ions provenant d'un milieu (gaz ou liquide), appelés adsorbats, se concentrent ou se fixent sélectivement à la surface d'un solide ou d'un liquide, appelé adsorbant (figure 6). Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que les forces intermoléculaires des molécules adsorbées elles-mêmes [40]. L'adsorption peut se produire à différentes échelles, allant de l'échelle atomique ou moléculaire à l'échelle macroscopique. Les forces responsables de l'adsorption peuvent inclure les forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques, les interactions dipôle-dipôle, les liaisons chimiques faibles ou spécifiques, et d'autres forces intermoléculaires. Ce processus d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs, tels que la nature chimique des adsorbats et de l'adsorbant, la température, la pression, la concentration, la surface spécifique de l'adsorbant et la présence éventuelle de compétition entre différents adsorbats.

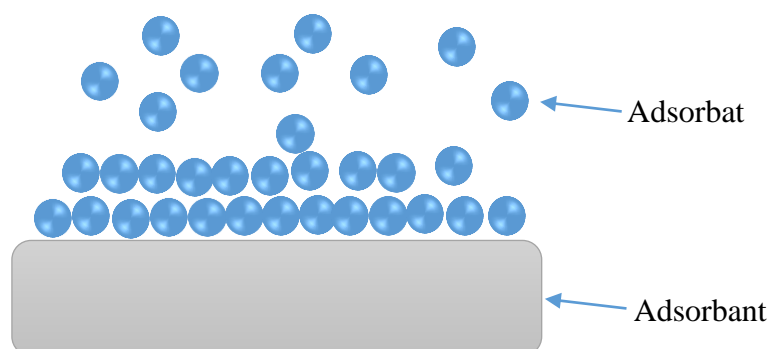


Figure 6 : Représentation graphique du procédé d'adsorption

L'adsorption trouve des applications dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques. Par exemple, elle est utilisée dans la purification de l'eau et des effluents, la séparation des gaz, la catalyse hétérogène, la chromatographie, l'adsorption en phase liquide, les matériaux adsorbants pour le stockage de l'énergie, la capture du CO₂, la formulation de médicaments, et bien d'autres applications [41].

III.3.2. Les types d'adsorption

Selon les forces d'interaction intervenant entre les molécules de l'adsorbant et la surface d'adsorption (l'adsorbant), on distingue les types d'adsorptions suivants :

III.3.2.1. L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. La physisorption fait intervenir les forces faibles des parois de van der, la liaison hydrogène et les interactions dipôle-dipôle entre l'adsorbant et l'adsorbant. Elle est réversible et ressemble au processus de condensation.

Le processus de physisorption est exothermique avec une chaleur d'adsorption analogue à celle de la chaleur latente de condensation [3]. L'équilibre est atteint rapidement, suivi par le processus de diffusion intra-particulaire des molécules d'adsorbant à l'intérieur des pores capillaires de la structure adsorbant. Le taux de sorption varie réciproquement avec le carré du diamètre de la particule mais augmente généralement avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant et de la température de l'environnement. L'adsorption physique représente des forces d'adsorption relativement faibles entre l'adsorbant et l'adsorbant. Elle se déroule avec énergie d'activation presque nulle ou négligeable.

III.3.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbant. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La chimisorption est caractérisée par une interaction entre l'adsorbant et des groupes fonctionnels spécifiques fixés à la surface de l'adsorbant [42]. Elle est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbant, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques.

La chimisorption est essentiellement irréversible se produit à haute température avec une énergie d'activation importante et engendre une couche mono-moléculaire. On peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares ; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente.

Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées. L'adsorption chimique procède par échange ou partage d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant [41].

Elle est non réversible et. Elle peut être exothermique ou endothermique selon l'ampleur des changements d'énergie au cours du processus de sorption. Pour l'élimination des métaux lourds, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques les plus populaires par rapport à d'autres méthodes, en raison de son faible coût, de sa disponibilité abondante, de la simplicité de sa conception avec une efficacité d'élimination élevée, de son mode opératoire facile et de sa biodégradabilité. De plus, elle peut traiter les polluants sous une forme plus concentrée.

III.3.3. Facteurs influençant l'adsorption

Les facteurs dont dépend le taux d'adsorption sont principalement [43]:

- La surface effective, y compris la distribution de la taille des pores de l'adsorbant ;
- La solubilité de l'adsorbat en phase aqueuse ;
- La nature des sites actifs ou des groupes fonctionnels de surface sur la surface ;
- La concentration de la phase liquide ;
- La nature de l'adsorbant ou de l'adsorbat ;
- La température de l'environnement ;
- Le pH du système dans le cas d'applications en phase liquide.

III.3.4. Mécanisme d'adsorption

La totalité de la littérature spécialisée sur ce domaine met en évidence un consensus relatif au processus de sorption à l'interface liquide/solide. Ce processus implique une réaction localisée au niveau des pores des matériaux tels que les adsorbants, les échangeurs d'ions et les catalyseurs [44]. Du point de vue cinétique, ce processus complexe peut être subdivisé en trois étapes fondamentales, en tenant compte de l'exclusion du déplacement du soluté dans la solution, surtout dans des conditions d'agitation du système (figure 7) :

1. La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, souvent désignée sous le terme de "diffusion externe", représente la première phase du processus. Elle se caractérise par le déplacement du soluté à travers la couche de solvant directement adjacente à la surface de l'adsorbant.

2. La diffusion à l'intérieur des pores de l'adsorbant, appelée "diffusion intra-particulaire", constitue la seconde étape. Ce stade implique le mouvement du soluté à travers les canaux ou les espaces poreux à l'intérieur de la structure de l'adsorbant.
3. La réaction d'adsorption (et de désorption) à la surface des matériaux, communément nommée "réaction de surface", marque la dernière phase du processus. Elle correspond à l'interaction spécifique entre le soluté et la surface de l'adsorbant, où l'adsorption et la désorption se produisent.

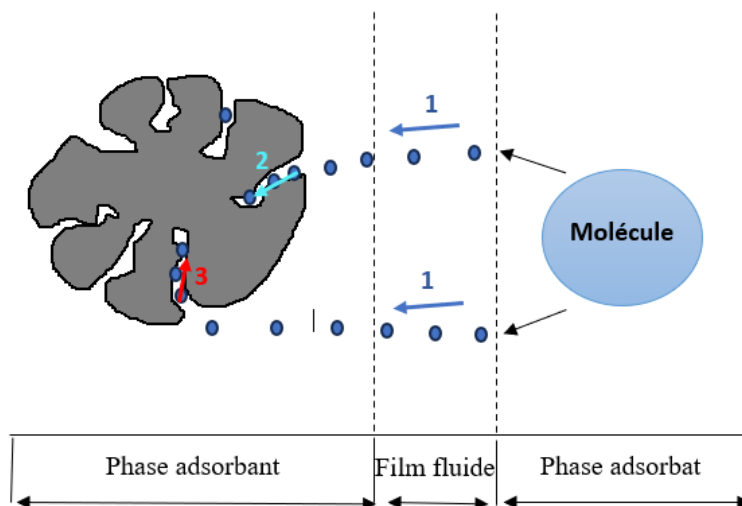


Figure 7 : Analyse du Mécanisme d'Adsorption

III.3.5. Les modèles cinétiques d'adsorption

III.3.5.1. Introduction

La cinétique d'adsorption expose la décroissance de la concentration de l'adsorbant dans la solution en fonction du temps de contact. Ce laps de temps est généralement rapide, mais dans le cas des adsorbants microporeux, il peut s'étendre sur des périodes très étendues en raison du ralentissement de la diffusion des molécules au sein de ces structures, dont les dimensions sont proches du diamètre des molécules de fluide.

Les modèles cinétiques d'adsorption varient en fonction de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, se présentant généralement sous trois cas distincts [45]:

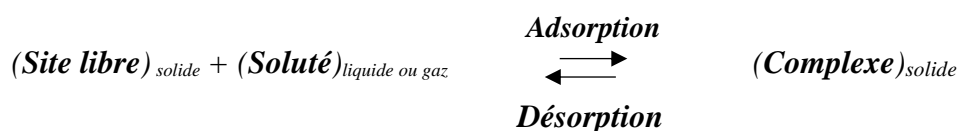
- Dans le premier scénario, lorsque le matériau adsorbant est non poreux, l'adsorption se produit rapidement sur les surfaces directement accessibles ;
- Si le matériau adsorbant est poreux, toutes les surfaces absorbantes ne sont pas également accessibles. La vitesse à laquelle l'adsorption se produit dépend à la fois du processus d'adsorption lui-même et de la vitesse de diffusion à travers les espaces poreux ;

- En présence d'une complexité dans la structure poreuse du matériau, avec des pores de tailles différentes (micro- et macropores), la vitesse d'adsorption est influencée par plusieurs phénomènes, notamment la diffusion à travers les micropores ainsi que la convection et la dispersion à l'intérieur des macropores. Plusieurs modèles ont été développés jusqu'à présent pour étudier la cinétique d'adsorption. Les modèles courants tels que le pseudo-premier ordre et le pseudo-deuxième ordre sont décrits ici.

III.3.5.2. Théorie approfondie de la cinétique globale

a. Principe global

Dans le domaine de la cinétique globale, la réaction de sorption entre un soluté présent en solution ou en phase gazeuse et un matériau adsorbant solide, conduisant à la formation de complexes de surface, peut être représentée de manière globale par la relation suivante :



À l'instant initial, noté $t = 0$: La quantité initiale d'adsorption, exprimée par Q_m (ou Q_e), équivaut à C_0 .

À un moment ultérieur, noté $t > 0$: La différence entre la quantité maximale d'adsorption (Q_m ou Q_e) et la quantité adsorbée à un instant donné (Q_t) est égale à C_t .

La description cinétique de cette réaction de sorption repose sur les principes des équilibres chimiques, sur la combinaison des expressions décrivant la réaction d'adsorption spontanée (associée à une constante de vitesse k_{ads} ou k_1) et sa réaction inverse de désorption (associée à k_{des} ou k_{-1}). Ces deux constantes de vitesse sont interconnectées par la constante d'équilibre K^0 .

$$K^0 = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (1)$$

Il est important de noter que dans des conditions expérimentales classiques, la valeur maximale d'adsorption (Q_m) n'est souvent pas atteinte en raison de l'établissement de l'état d'équilibre. La réaction de sorption se stabilise lorsque la quantité adsorbée (Q_t) atteint la quantité d'équilibre (Q_e) et la concentration dans la phase liquide (C_t) atteint la concentration à l'équilibre (C_e).

b. Modèles cinétiques globaux

Dans l'étude des réactions équilibrées de sorption, trois modèles cinétiques classiques sont envisagés, chacun décrivant les processus d'adsorption et de désorption avec des paramètres distincts [46] :

- **Modèle d'ordre partiel α et ordre global n :**

Ce modèle combine une cinétique d'ordre partiel α par rapport à la concentration du soluté en phase liquide et d'ordre partiel 0 par rapport aux sites libres pour l'adsorption, avec un ordre global n par rapport à la concentration en sites complexés pour la désorption. Les équations associées sont :

- En termes de concentration (C) :

$$V_C = -[K_{ads}(C_t)^\alpha] + [K_{dés}(q_t)^n] \quad (2)$$

- En termes de quantité adsorbée (q) :

$$V_q = \left[\left(\frac{1}{m_s}\right)^\alpha \cdot K_{ads} \cdot (C_t)^\alpha\right] - [K_{dés}(q_t)^n] \quad (3)$$

- **Modèle d'ordre partiel β et ordre global n :** Ce modèle présente une cinétique d'ordre partiel β par rapport à la concentration en sites libres et un ordre global n par rapport à la concentration en sites complexés pour la désorption. Il est représenté par l'équation :

- En termes de quantité adsorbée (q) :

$$V_q = [K_{ads} \cdot (q_m - q_t)^\beta] - [K_{dés}(q_t)^n] \quad (4)$$

- **Modèle d'ordre global ($\alpha + \beta$) et ordre n :** Cette approche combine une cinétique d'ordre global ($\alpha + \beta$) pour l'adsorption avec un ordre n pour la désorption. Les équations correspondantes sont :

- En termes de concentration (C) :

$$V_C = -\{K_{ads}(C_t)^\alpha \cdot [(q_m - q_t)^\beta]\} + [K_{dés} \cdot (q_t)^n] \quad (5)$$

- En termes de quantité adsorbée (q) :

$$V_q = \left[\left(\frac{1}{m_s}\right)^\alpha \cdot K_{ads}(C_t)^\alpha \cdot (q_m - q_t)^\beta\right] - [K_{dés}(q_t)^n] \quad (6)$$

Ces modèles caractérisent la cinétique des processus d'adsorption et de désorption en fonction des ordres cinétiques spécifiques (α , β , n) et des constantes cinétiques (k_{ads} , $k_{dés}$). Ils fournissent des outils précieux pour étudier et modéliser les mécanismes complexes régissant ces réactions dans des conditions expérimentales variées.

III.3.5.3. Modèles cinétiques appliqués dans l'adsorption

a. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre a été donné par Lagergren et Svenska en 1898. Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre suppose que pendant que la réaction d'adsorption a lieu, la concentration de l'un des réactifs reste presque constante [47].

En d'autres termes, l'un des réactifs est en quantité abondante et la variation globale de sa concentration est donc faible. Donc le changement global de sa concentration est négligeable. La forme linéaire est donnée par l'équation 7 :

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 t + \ln Q_e \quad (7)$$

Où Q_t est la quantité adsorbée à tout moment t (mg.g^{-1}), k_1 est la constante de vitesse pour la sorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}). La constante k_1 peut être obtenue en traçant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t .

b. Modèle cinétique de pseudo second ordre.

La forme linéarisée du modèle cinétique du pseudo second ordre est donnée dans l'équation 8.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (8)$$

Où k_2 est la constante de vitesse pour la pseudo-cinétique du second ordre en ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et est calculée en traçant t/Q_t en fonction du temps [48].

c. Modèle de diffusion intra-particule

La cinétique d'adsorption intra-particulaire est une composante fondamentale des processus d'adsorption qui se produisent à l'intérieur des particules d'adsorbant.

Pour modéliser ce phénomène, on utilise souvent l'équation de diffusion intra-particule, qui relie la quantité de soluté adsorbé (q_t) à différents intervalles de temps (t) à la constante de vitesse de diffusion intra-particule (K_p) et à l'ordonnée à l'origine (C) [49]:

$$q_t = K_p * t^{\frac{1}{2}} + C \quad (9)$$

III.3.6. Modèles d'isothermes d'adsorption

La fixation du composé sur la surface de l'adsorbant revêt une importance fondamentale dans les processus d'adsorption. Les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière sont au cœur de la description mathématique de ces réactions.

Les réactions d'adsorption peuvent être exprimées par des équations qui intègrent ces principes. Une isotherme d'adsorption est une équation mathématique qui vise à décrire et à expliquer comment se produit l'adsorption. Elle permet de modéliser l'évolution de la masse, du volume ou du nombre de moles de molécules chimiques adsorbées en fonction de la quantité de solide introduite dans le mélange, dans des conditions données. La majorité des isothermes d'adsorption peut être classée en quatre types principaux en fonction de leur forme (Figure 8).

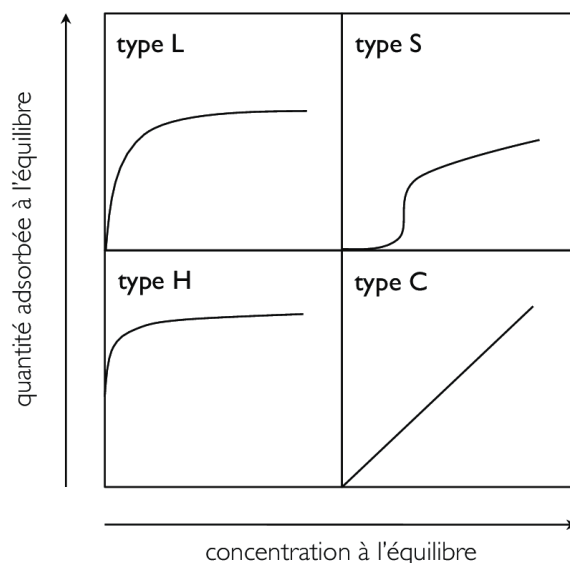


Figure 8 : Classification des types d'adsorption

Pour ce qui est de l'adsorption à l'interface liquide-solide, la classification la plus largement utilisée est celle de Giles [43]. Elle distingue quatre classes d'isothermes, identifiées comme L, H, S et C, qui sont représentées schématiquement dans la figure 8 :

- **Classe L (Langmuir) :** Ces isothermes présentent une concavité vers le bas à faible concentration en solution, indiquant une diminution des sites disponibles à mesure que l'adsorption progresse ;
- **Classe S :** Les isothermes de cette classe montrent une concavité vers le haut à faible concentration ;
- **Classe C :** Ces isothermes se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier ;
- **Classe H :** Il s'agit d'un cas particulier de l'isotherme de type L, où la partie initiale est presque verticale, indiquant une importante quantité adsorbée pour une concentration presque nulle du soluté dans la solution.

Les isothermes de Langmuir (Langmuir, 1918) et de Freundlich (Freundlich, 1906) sont les plus couramment utilisées comme modèles pour étudier l'adsorption sur différents matériaux poreux.

III.3.6.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle isotherme de Langmuir a été développé pour la première fois par Langmuir en 1916 pour étudier l'adsorption de gaz sur une phase solide. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface.

L'expression mathématique qui le régit est donnée dans l'équation 10 :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

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

Où Q_e est la quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), Q_m est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant (mg.g^{-1}), C_e est la concentration d'adsorbant à l'équilibre (mg.L^{-1}) et K_L est la constante de l'isotherme de Langmuir (L.mg^{-1}).

Si l'adsorption est régie par l'isotherme de Langmuir, un tracé de C_e/Q_e le long de C_e donnera une ligne droite avec $1/Q_m K_L$ comme ordonnée à l'origine et $1/Q_m$ comme pente.

Il est important que l'isotherme de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption se produit en couche unique. Elle suppose également qu'il existe un nombre fixe de sites actifs permettant à l'adsorbant de se fixer à l'adsorbant, qu'il n'y a pas d'interaction ni d'entrave stérique entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qu'il n'y a pas de transitions de phase, que la distribution de l'énergie sur la surface est homogène avec l'équilibre et la réversibilité atteints.

III.3.6.2. Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

Où (Q_e) Quantité d'adsorbant adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), (C_e) Concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}), K_F est la constante de Freundlich (L.g^{-1}) qui indique la capacité de sorption du sorbant, et $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité. Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente.

III.3.7. Approche thermodynamique d'adsorption

Le processus d'adsorption ne peut être transformé en utilisation pratique sans le calcul de certaines propriétés thermodynamiques importantes telles que la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), la variation de l'entropie (ΔS) et la variation de l'enthalpie (ΔH).

Pour calculer les propriétés thermodynamiques, on utilise l'équation de Sips qui est donnée dans l'équation 13.

$$Q_e = Q_e^{th} \frac{K_{eq} C_e^{ns}}{1 + K_{eq} C_e^{ns}} \quad (13)$$

Où Q_e^{th} (mg.g^{-1}) est la capacité théorique maximale et ns est la constante de Sips. L'équation 13 est utilisée pour estimer la constante d'équilibre K_{eq} en fonction de la température.

Une fois que la valeur de Q_e^{th} , ns et K_{eq} est déterminée par une analyse de régression, le diagramme de Van't Hoff est obtenu.

La variation de l'énergie libre de Gibbs est alors calculée à l'aide de l'équation 14.

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (14)$$

Où R est la constante générale des gaz ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (K). La variation de l'enthalpie et de l'entropie du système peut alors être calculée en traçant un graphique entre $1/T$ et K_{eq} . L'équation 15 peut alors être utilisée pour le calcul de ΔH et ΔS .

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

Le signe de l'entropie donne une idée du degré de liberté de l'adsorbat, le signe du changement d'enthalpie détermine si l'adsorption est endothermique ou exothermique, tandis que le signe de l'énergie libre de Gibbs fournit des informations sur la nature spontanée du processus [50].

Le graphique entre $1/T$ et K_{eq} est généralement linéaire, ce qui signifie que le changement d'enthalpie et d'entropie reste constant sur la plage de température. Cependant, il arrive que le système ne s'ajuste pas linéairement et que l'ajustement polynomial soit utilisé [45].

Dans ce cas, les équations 16 à 18 sont utilisées pour le calcul de ΔH et ΔS .

$$\ln K_{eq} = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (16)$$

$$\Delta H = -R(b + \frac{2c}{T}) \quad (17)$$

$$\Delta S = R(a - \frac{c}{T^2}) \quad (18)$$

III.3.8. Les adsorbants

III.3.8.1. Les principaux types d'adsorbants

Les matériaux solides utilisés comme adsorbants peuvent revêtir un large éventail de formes chimiques et de structures géométriques de surface différentes. Cela se reflète dans l'éventail de leurs applications dans les stations d'épuration des eaux dans l'industrie ou dans leur utilité en laboratoire.

Les adsorbants peuvent être synthétisés à partir des biomasses généralement être classés selon les principales catégories suivantes :

1. Les matériaux naturels tels que la sciure de bois, le bois, la terre à foulon ou la bauxite, l'argile et perlite ;
2. Les matériaux naturels traités pour développer leurs structures et leurs propriétés tels que le charbon actif, l'alumine activée ou le gel de silice ;
3. Les matériaux fabriqués tels que les résines polymères, les zéolites ou les aluminosilicates ;
4. Les matériaux synthétisés à partir des biomasses issues de la valorisation des déchets agricoles et les sous-produits industriels tels que les noyaux de dattes, les cendres de feu ou les boues rouges ;
5. Les biomatériaux tels que l'alginate et le chitosane, les champignons ou la biomasse bactérienne.

Une autre classification simplifiée, peut être utilisée comme suit : adsorbants conventionnels et non conventionnels. La liste des adsorbants commerciaux conventionnels comprend les charbons actifs, les résines échangeuses d'ions (résines organiques polymères) et les matériaux inorganiques tels que les alumines activées, le gel de silice et les zéolithes [51]. Seuls quatre types d'adsorbants génériques ont dominé l'utilisation commerciale sont le charbons actifs, zéolithes, gel de silice, alumines activées. La liste des adsorbants non conventionnels comprend les charbons actifs obtenus à partir de déchets agricoles et de sous-produits industriels, des matériaux naturels tels que les comme la perlite, les sous-produits industriels comme les boues rouges, les biomatériaux, et divers adsorbants comme les alginate (Figure 9).

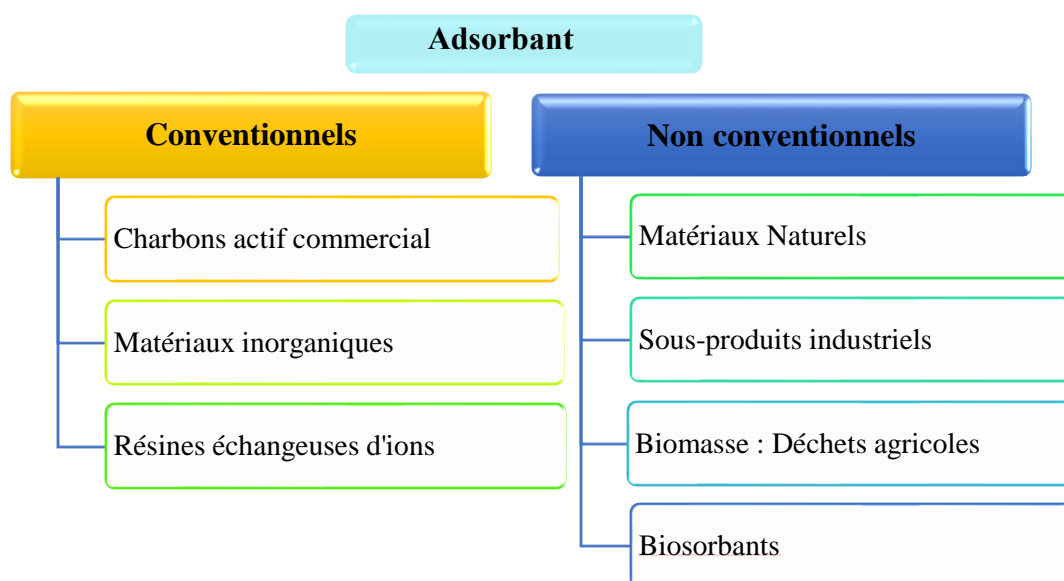


Figure 9 : Adsorbants conventionnels et non conventionnels pour l'adsorption

III.3.8.2. Les critères de choix d'adsorbants

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont [52] :

- haute capacité d'adsorption ;
- grande efficacité ;
- sélectivité élevée ;
- résistance physique ;
- inertie chimique ;
- aptitude à être régénéré facilement ;
- prix peu élevé.

III.3.8.3. Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques:

- porosité interne ;
- fraction de vide externe ϵ correspondant à un garnissage en vrac ;
- masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- masse volumique de la particule ;
- masse volumique vraie ;
- surface spécifique des pores ;
- rayon moyen des pores ;
- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

Les adsorbants naturels sont généralement polyvalents : ils absorbent la plupart des liquides et se présentent sous la forme de poudres, de fibres courtes, de copeaux ou de granulés.

III.3.9. Les matériaux étudiés dans notre travail

III.3.9.1. La perlite

a. Définition

La perlite est une roche volcanique siliceuse, vitreuse et hydratée, de couleur gris clair, verdâtre ou noirâtre, dont la composition chimique est celle d'une rhyolite (plus de 72 % SiO_2) contenant des molécules d'eau.

Afin d'améliorer ses performances et d'élargir ses domaines d'application, elle subit souvent un traitement thermique pour assurer son expansion (figure 10). La perlite est un matériau naturel, abondant et pas coûteux. Cette procédure, réalisée à des températures comprises entre 760 et 1100 °C, entraîne une augmentation significative de sa surface spécifique, augmentant de 4 à 20 fois par rapport à sa forme brute. Cette transformation confère à la perlite une meilleure perméabilité et en fait un matériau très recherché dans divers domaines. Elle possède une capacité élevée de rétention d'eau, pouvant retenir jusqu'à 4 à 5 fois son poids, et son pH neutre oscille généralement entre 7 et 7,2 [53].



Figure 10 : la roche de perlite

Outre ses utilisations dans l'isolation thermique pour les constructions, la perlite est un élément précieux dans le traitement des eaux usées [54,55].

Dotée d'une faible densité et d'une grande résistance structurelle, la perlite empêche le compactage des filtres. Son incorporation uniforme dans les garnitures de filtres assure la préservation de leur structure et accroît le volume du milieu filtrant.

Un avantage majeur de la perlite dans le traitement des eaux usées réside dans son efficacité à éliminer les matières en suspension (MES). Le tableau 2 ci-dessous offre un aperçu détaillé des principales caractéristiques physiques de la perlite, mettant en évidence ses propriétés distinctives dans différents contextes d'utilisation. L'ensemble de ces propriétés explique la grande diversité des utilisations industrielles de la perlite.

Tableau 2 : Caractéristiques physiques de la perlite

Couleur	Blanche
Odeur	Inodore
pH	7
Point de fusion	1573,15 K
Densité	0,3 g/cm ³
Surface spécifique	5,3m ² /g

b. Caractéristiques fondamentales de la perlite

• Perlite brute

- Masse volumique apparente de la roche brute : 2 200 à 2 400 kg/m³ ;
- Densité de la roche granulée et foisonnée (densité non tassée sur cru) : 950 à 1 200 kg/m³ ;
- Dureté assez élevée : 5,5-7 (échelle de Mohs) ;
- Température de ramollissement et d'expansion de 870 à 1100 °C, qui est fonction de la teneur en eau et de la composition chimique de la roche.
- Le taux d'expansion volumique (rapport de la densité non tassée sur cm à la densité non tassée sur expansé) est de 10 à 20 pour les perlites lourdes et de 20 à 40 pour les légères.

• Perlite expansée

- Densité du granulats non tassé : 30 à 180 kg.m⁻³ ;
- Température de fusion assez élevée : 1 280-1 350 °C (incombustibilité) ;
- Très Faible conductivité calorifique : 0,04 à 0,05 Wh par °C ;
- Très faible conductivité acoustique ;
- Bonne inertie chimique : pH = 6 à 8 ;
- Granulat de texture cellulaire, de surface spécifique de 1-10 m².g⁻¹ ;
- Blancleur : 80-85 % ;
- Capacité d'absorption d'eau de 50 5% en poids, 500 % en volume ;
- Faible force de rétention de l'eau ;
- Solubilité : 0,1-0,3 % dans l'eau.

III.3.9.2. Charbon actif

Le charbon actif a joué un rôle important dans les applications environnementales, les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaire [56]. Cependant, la plupart des nanomatériaux de carbone ont été synthétisés à partir de précurseurs basés sur les combustibles fossiles, qui sont à terme destinés à être épuisés. Le coût de ces matières premières devrait également continuer à augmenter, d'où la nécessité de trouver des précurseurs renouvelables et rentables.

Les nouveaux précurseurs évalués pour l'élaboration des charbons actifs comprennent le coke de pétrole, les déchets agricoles, les déchets de pneus en caoutchouc, le charbon de bois, le charbon d'os, les polymères et la biomasse [57]. Presque toutes les matières organiques contenant du carbone peuvent être considérées comme des précurseurs du charbon actif. En contrôlant les conditions et les températures d'activation, ces matériaux sont activés d'une forme brute à une structure amorphe et très poreuse.

III.3.9.2.1. Matières premières

La production de charbon actif implique préalablement l'identification et la sélection de la matière première. Ces matières premières sont extraites d'une vaste gamme de sources comportant du carbone, qu'elles proviennent du règne végétal, animal ou minéral.

- **Origine végétale** : Un large éventail de produits végétaux peut être utilisé pour la synthèse de charbons actifs sous diverses formes. Cela inclut les *déchets agricoles* inexploités tels que les noyaux de fruits, les coques de noix de coco, ou encore la bagasse de canne à sucre. De même, des éléments comme la paille et les enveloppes de céréales, tels que le blé et le riz, ainsi que des essences d'arbres, sous forme de copeaux ou de sciure de bois, tels que le bouleau, le chêne, l'eucalyptus, ou même le lignite, peuvent être utilisés.
- **Origine animale** : Les charbons actifs sont principalement dérivés des os d'animaux, et parfois même de leur sang ou de leur chair.
- **Origine minérale** : La grande majorité des charbons actifs sont obtenus à partir de matériaux combustibles tels que le charbon minéral (houille, coke) ou encore la tourbe.

Ce large éventail de matières premières, provenant de diverses sources végétales, animales et minérales, constitue la base pour la production de charbons actifs, offrant une variété de choix en fonction des propriétés souhaitées et des applications spécifiques recherchées en réduisant le coût du matériau.

III.3.9.2.2. Les méthodes d'Activation du charbon actif

Après avoir collecté, rincé, et broyé la matière première, cette dernière subit une ou plusieurs étapes d'activation afin d'obtenir le charbon actif.

a. La pyrolyse

Le processus en question consiste à exposer un échantillon à des températures élevées dans un environnement dépourvu d'oxygène, une atmosphère inerte. Ce traitement thermique a pour objectif principal de libérer l'humidité ainsi que les substances volatiles, parmi lesquelles on trouve le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et divers hydrocarbures. Le résultat de cette transformation est la création d'un résidu solide présentant une concentration élevée en carbone. À ce stade, ce résidu affiche une microporosité initiale assez élémentaire qui pourra être davantage développée au cours d'une étape ultérieure, à savoir le processus d'activation. De plus, la pyrolyse induit une première modification dans la structure carbone du matériau initial, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles propriétés et à une plus grande surface spécifique pour le futur charbon actif.

Les principaux facteurs qui déterminent la qualité, les propriétés et le rendement du produit de pyrolyse incluent :

- La vitesse à laquelle le four est chauffé (exprimée en °C/min) ;
- La température finale de la pyrolyse (en °C) ;
- Le temps pendant lequel le matériau est soumis à la chaleur dans le four (en heures ou minutes) ;
- La nature intrinsèque du matériau initial.

La vitesse de chauffage influence le processus de pyrolyse : une augmentation progressive génère moins de composés volatils et maintient, dans une certaine mesure, la structure initiale [58]. La température finale impacte la perte de masse [59] et l'aspect de la surface du charbon obtenu. À une température fixe, le produit présente une microporosité maximale, mais cette température varie selon le matériau utilisé [60,61].

En résumé, le temps minimum de séjour correspond au laps de temps nécessaire pour équilibrer la température à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. L'objectif d'un prétraitement du matériau est de conférer au carbone des propriétés thermiques distinctes, des groupes fonctionnels variés en surface ou une teneur en cendres plus faible.

b. Activation physique

L'activation physique représente un processus dans lequel le matériau carbonisé est soumis à une oxydation à des températures élevées, typiquement situées entre 800 et 1000 °C, à l'aide d'un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone, utilisés seuls ou en combinaison [62]. Ce procédé révèle une dépendance significative à la température. À des températures relativement basses, la réaction d'oxydation opère à un rythme plus lent, permettant ainsi une activation qui génère une distribution uniforme de la taille des pores sur l'ensemble du matériau. En revanche, à mesure que la température augmente, la vitesse de réaction excède la capacité de diffusion du gaz oxydant à l'intérieur du matériau carbonisé. Cette situation limite le transport du gaz, entraînant une perte d'uniformité dans la porosité du matériau activé [63].

c. Activation chimique

L'activation chimique implique un schéma de prétraitement dans lequel la biomasse est imprégnée de produits chimiques appropriés avant la réaction d'activation. L'imprégnation entraîne une augmentation de la capacité de carbonisation et, par conséquent, la formation de la structure poreuse souhaitée sur le réseau de la biomasse.

Les procédés sont réalisés par imprégnation de la biomasse avec les produits chimiques d'activation sous forme solide ou liquide. Les produits chimiques couramment utilisés pour l'activation chimique des matériaux de la biomasse comprennent NaOH, KOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $AlCl_3$, H_3PO_4 , H_2SO_4 et $ZnCl_2$ [64]. Les processus de carbonisation et d'activation se produisent simultanément avec l'existence d'un produit chimique d'activation. Les composants inorganiques des agents utilisés peuvent provoquer une contamination de l'environnement et une corrosion des équipements, c'est pourquoi des étapes de lavage supplémentaires sont nécessaires. Ces produits chimiques d'activation sont des agents déshydratants qui influencent la décomposition pyrolytique, et inhibent la formation de goudron. Les charbons activés avec des propriétés de surface souhaitables propriétés de surface et la structure des pores ont été largement préparés par activation chimique. Le développement de la porosité dans le charbon actif dépend principalement de divers paramètres de processus impliqués dans la préparation, tels que la précontrainte, la température et la pression impliqués dans la préparation, tels que le précurseur utilisé et le type d'agent chimique utilisé pour l'activation.

Afin d'optimiser la préparation, la température de carbonisation, le temps d'imprégnation et le ratio d'imprégnation de l'agent chimique sont ajustés. Les caractéristiques du CA dépendent à la fois de la charge d'alimentation et du processus d'activation. Le KOH produit uniquement un élargissement des micropores, le $ZnCl_2$ développe en plus une petite mésoporosité, et le H_3PO_4 conduit à une distribution de la taille des pores plus hétérogène [65,66]. L'activation chimique des biochars peut générer des effets significatifs sur leurs propriétés. De nombreux chercheurs ont préparé du charbon actif à partir de la biomasse par différentes méthodes d'activation. En particulier, le H_3PO_4 est un activateur efficace provoquant un rendement plus élevé du charbon actif, avec une plus grande capacité d'adsorption des gaz et d'élimination des contaminants liquides. La solution de H_3PO_4 s'avère être un milieu supérieur pour la carbonisation car elle est faiblement corrosive et respectueuse de l'environnement, et est également bien compatible avec la biomasse [67].

d. Analyse Comparative des étapes d'Activation

L'activation chimique présente des avantages indéniables par rapport à l'activation physique pour la fabrication de charbons actifs. Contrairement à l'activation physique qui requiert deux étapes distinctes la carbonisation suivie de l'activation, l'activation chimique se réalise en une seule étape. De plus, l'activation physique implique l'usage de températures élevées, entraînant une consommation énergétique plus importante.

À l'inverse, l'activation chimique permet d'obtenir un rendement supérieur en charbon actif tout en évitant les températures excessivement élevées utilisées lors de la carbonisation dans l'activation physique. Cependant, malgré ces avantages, l'activation chimique comporte un inconvénient majeur : les étapes de lavage indispensables pour éliminer l'agent activateur, ajoutant ainsi des processus supplémentaires et complexes dans la fabrication des charbons actifs. Après analyse approfondie, notre choix se porte vers l'activation chimique pour la production de charbons actifs en raison de ses potentiels avantages par rapport à l'activation physique. Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans la figure 11 qui suit :

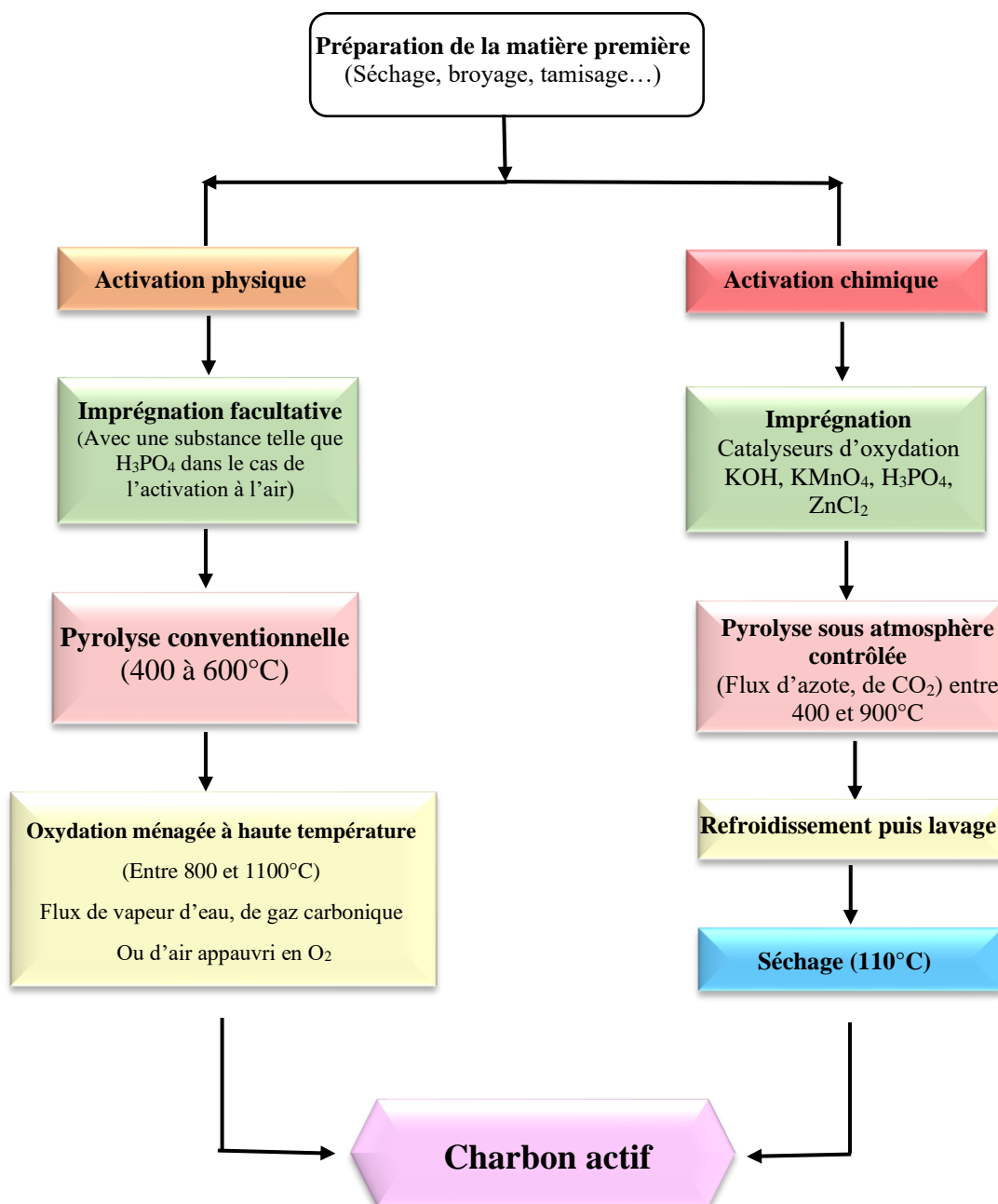


Figure 11 : Les étapes de synthèse de charbon actif

III.3.9.2.3. Types et propriété des charbons actifs

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications [68]:

- **Charbon actif en poudre (CAP) :** Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.
- **Charbon actif en grain (CAG) :** Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Ses caractéristiques physiques varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.
- **Charbon actif en bille :** c'est un matériau composite obtenu après l'encapsulation d'un Charbon actif en poudre dans une matrice polymère ou biopolymère. Cette matrice peut présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de la substance ciblée, ou simplement apporter des propriétés de biocompatibilité ou une protection contre des conditions extérieures limitant l'efficacité de l'adsorbant.

III.3.9.2.4. Charbon actif issu de la biomasse : biomatériaux

La demande d'énergie renouvelable et respectueuse de l'environnement devient critique pollution de l'environnement, du réchauffement climatique et de l'épuisement des réserves de pétrole fossiles. Les technologies et politiques récentes relatives aux émissions de gaz à effet de serre et à la sécurité énergétique ont suscité l'intérêt pour l'utilisation de technologies de conversion pour traiter la biomasse pour avoir des biomatériaux [69]. La conversion thermochimique se produit dans une large gamme de pressions, de températures, de taux de chauffage, de conditions d'oxydation et de temps de séjour. La pyrolyse de la biomasse à 200-300 °C produit un produit dévolatilisé, hydrophobe et à haute teneur en carbone, souvent appelé bois torréfié. L'utilisation de biomatériaux tendres s'est développée en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable. Le recyclage des déchets de la biomasse pour produire des produits finis utiles est clairement bénéfique pour l'industrie. Contrairement aux combustibles fossiles, la biomasse est source de carbone renouvelable et utilisée pour produire du biochar qui peut libérer de l'énergie sans pratiquement sans soufre ni mercure, et avec une quantité négligeable d'azote et de cendres [70].

Actuellement, la biomasse est sans aucun doute la matière première optimale comme précurseurs renouvelables en termes de coûts pour la production de charbons actifs à haute capacité d'adsorption et à faible teneur en cendres. Certains carbones dérivés de la biomasse sont dotés de performances supérieures grâce au dopage et ou à la modification de leur forme.

L'utilisation de biomatériaux, tels que le bois et les fibres, les coquilles, les cosses, la bagasse et les pierres, présentés dans la Figure 12, comme précurseurs renouvelables pour la production de charbon actif à faible coût est largement étudiée [71].

Bois et Fibres	Coquilles	Cosses	Bagasse	Graine
<ul style="list-style-type: none"> • Fibres de palmier à huile • Bambou • Bois d'eucalyptus • Fibre de jute • Feuilles • Herbe de cumin • Tige de Noix de coco • Sciure de bois 	<ul style="list-style-type: none"> • Maïs, amande • Plaque d'huile • Cacahuète • Œuf, soja • Abricot, noix • Pistache • Pin du Brésil • Pomélo • Pomme de pin 	<ul style="list-style-type: none"> • Noix de coco • Café • Graines de tournesol • Noisette • Riz 	<ul style="list-style-type: none"> • Epis de maïs • Sucre roux • Thé de rebut • Canne à sucre • Café 	<ul style="list-style-type: none"> • Longane • Palmier dattier • Abricot • Cerise • Pêche • Olive • Raisin

Figure 12 : Les biomatériaux comme précurseurs pour la production de charbon actif à faible coût

III.3.9.3. Matériaux composites

Les différents matériaux adsorbants étudiés présentent des avantages et des inconvénients propres. Des matériaux composites mariant différents types d'adsorbant sont étudiés de façon à compenser les limitations d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Ainsi, l'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère peut présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de la substance ciblée, ou simplement apporter des propriétés de biocompatibilité ou une protection contre des conditions extérieures limitant l'efficacité de l'adsorbant.

L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère. Parmi les adsorbants encapsulés dans une matrice polymère citons par exemple les acides humiques, les boues biologiquement actives ou les argiles [72,73].

La préparation de matériaux composites peut aussi avoir pour but de combiner des propriétés d'adsorption avec des propriétés physiques en vue d'améliorer la mise en œuvre du procédé de dépollution.

III.3.9.3.1. Les polymères

Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle tels que l'alginate, le chitosane, l'agarose, des sucres ou la cellulose, mais aussi des polymères synthétiques tels que le polystyrène ou le polyacrylique. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes influence directement les propriétés finales du gel (porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement...).

Quant aux biopolymères notamment les polysaccharides, au cœur de cette étude, ce sont des macromolécules composées de sucres, unis par des liaisons glycosidiques C-O-C entre des unités monosaccharidiques. La nature linéaire ou ramifiée de leur structure moléculaire définit en grande partie leurs propriétés physiques et fonctionnelles. Certains polysaccharides peuvent présenter des structures amorphes ou même être insolubles dans l'eau, ce qui découle directement de leur organisation moléculaire. La formule générale des polysaccharides est souvent représentée comme $-[C_x(H_2O)_y]_n-$ où y est généralement égal à $(x - 1)$, reflétant la composition des monosaccharides constituant la chaîne [74].

III.3.9.3.2. Biopolymère Alginate

L'alginate est un biopolymère ayant été initialement découvert par le chimiste britannique E.C. Stanford. Un brevet daté du 12 janvier 1881 expose la méthode utilisée pour extraire l'acide alginique des algues brunes à l'aide de carbonate de sodium, permettant ainsi la préparation de l'alginate. Ce polysaccharide naturel se trouve en abondance car il constitue la structure de base des algues brunes marines (Phaeophyceae), présentes sur les littoraux à travers le monde. En plus d'être un élément structurel des algues brunes, l'alginate est également présent comme l'un des polysaccharides constituant la capsule entourant certaines bactéries. Il peut être produit par fermentation microbologique.

Les alginates sont des copolymères binaires linéaires composés de deux monomères, l' α -L-guluronate (noté G) et le β -D-mannuronate (noté M), reliés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4). Ces motifs M et G, ayant une masse molaire de 194 g.mol^{-1} , s'organisent en blocs formant des séquences répétitives conférant leurs propriétés aux chaînes d'alginate [75].

Ces polymères sont considérés comme de véritables copolymères à blocs, avec des régions homopolymères d'unités M (blocs M) ou G (blocs G) séparées par des zones de structure alternée (blocs MG). La configuration des cycles de monomères peut être déterminée par diffraction des rayons X. Les alginates riches en mannuronate et en guluronate montrent que les blocs guluronate adoptent une conformation chaise $1C_4$ (les carbones 1 et 4 sont respectivement au-dessus et en dessous du plan moyen de la molécule), tandis que les blocs mannuronate présentent une conformation chaise $4C_1$ (figure 13). De plus, les alginates possèdent les quatre types de liaisons glycosidiques possibles : diéquatorial (blocs M), diaxial (blocs G), équatorial-axial (blocs MG) et axial-équatorial (blocs GM). Ces différentes conformations confèrent des propriétés structurales uniques aux différents blocs. Les blocs M adoptent une structure de ruban plat en raison de la linéarité des dimères MM, tandis que les blocs G ont une structure de ruban plissé, les dimères GG ayant une forme hémisphérique [76].

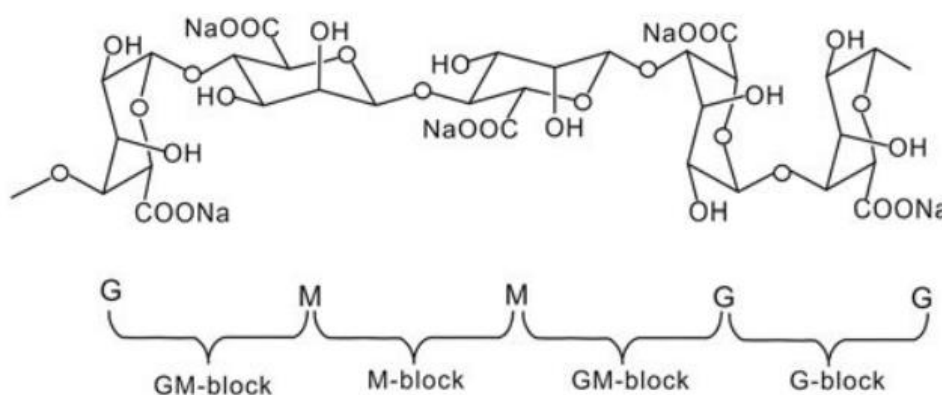


Figure 13 : Structure moléculaire de l'alginate de sodium (Alg)

L'alginate est également un polyélectrolyte du fait des charges négatives portées par les fonctions carboxylate des monomères, chaque monomère ayant une charge négative [77]. Son pK_a , évalué par différents chercheurs, se situe généralement entre 3,4 et 4,2. Ainsi, le pH joue un rôle essentiel dans la solubilisation des alginates.

L'alginate trouve une large application dans divers domaines, comme illustré dans le tableau 3. Ses caractéristiques colloïdales exceptionnelles lui confèrent la capacité d'être employé comme épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, et bien d'autres fonctions encore.

Tableau 3: quelques applications de l'alginate

Application	Rôle de l'alginate
Agroalimentaire	Agent texturant
Travail du papier	Amélioration de l'uniformité de surface
Production de céramique	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
Pharmacie et biotechnologies	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, empreintes dentaires
Crémage du latex	Concentration du latex naturel durant son extraction
Impression des textiles	Fixation, homogénéité de l'impression
Traitement des eaux	Agent coagulant floculant

III.3.9.3.3. Les hydrogels d'alginate

Le phénomène de gélification d'un biopolymère découle de l'association entre les chaînes moléculaires du polymère. Les hydrogels, un type spécifique de gel, se forment à partir d'un réseau en trois dimensions de polymères hydrophiles, où l'eau agit en tant que solvant principal. Leur caractéristique distinctive réside dans leur capacité à absorber l'eau et à se rétracter lors de l'évaporation de celle-ci. Selon les interactions spécifiques intervenant dans la constitution de leur réseau, on distingue deux types d'hydrogels : les hydrogels "chimiques" et "physiques".

Le gel "chimique" résulte de la création de liaisons covalentes, généralement obtenues par la réticulation des polymères. À l'inverse, le gel "physique" implique que les chaînes soient reliées par des liaisons ioniques, des liaisons hydrogène, et/ou des interactions dipolaires.

Dans le cas spécifique de l'alginate, la gélification produit une diversité de textures, variant en fonction du nombre de connexions formées entre les macromolécules. Cependant, cette transition vers un gel ne peut se réaliser sans l'intervention de réactifs capables de neutraliser les charges répulsives des groupes carboxylate présents.

La constitution d'un gel chimique nécessite l'utilisation d'agents de réticulation dotés de deux groupes réactifs distincts. Ces substances interagissent avec diverses chaînes polymériques et un squelette carboné flexible, conférant ainsi une certaine souplesse aux zones de jonction du gel. Parmi ces agents, on retrouve fréquemment l'épichlorohydrine, le glutaraldéhyde et l'acide adipique dihydrazide.

Selon leur nature, ces agents réagissent soit avec les groupes carboxylate, soit avec les groupes hydroxyle de deux chaînes d'alginate, favorisant ainsi la liaison entre ces chaînes. L'épichlorohydrine interagit avec les groupes hydroxyle, tandis que le glutaraldéhyde et l'acide adipique dihydrazide agissent sur les fonctions carboxylate.

En ce qui concerne la gélification de l'alginate, elle se produit par l'introduction de cations bivalents ou trivalents, un procédé appelé gélification ionotropique. Les ions Ca^{2+} sont les plus souvent utilisés pour induire la formation du gel d'alginate [78]. Toutefois, des gels peuvent également être obtenus avec des cations divalents comme Ba^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} , ou encore avec des cations trivalents tels que Al^{3+} et Fe^{3+} . Plus spécifiquement, l'utilisation des cations Fe^{3+} permet la création in situ d'oxydes de fer magnétiques, l'infrastructure d'alginate agissant comme matrice pour ces particules. L'affinité de l'alginate envers les ions divalents suit un ordre décroissant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , $\text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Il est à noter que les cations Mg^{2+} ne favorisent pas la formation du gel, car le sel d'alginate de magnésium est soluble dans l'eau [79].

Pour obtenir un gel ionotropique d'alginate, les cations se logent dans les cavités des blocs G de deux chaînes d'alginate voisines. Cette association de blocs G, nommée structure en "boîte à œufs", engendre un réseau tridimensionnel, formant ainsi un hydrogel physique. Dans cette configuration, les segments M-G ne participent pas directement au processus de gélification, mais servent simplement de lien entre les chaînes.

III.3.9.3.4. Méthode de synthèse de billes

L'encapsulation d'adsorbant dans des billes d'alginate offre une méthode pratique pour la purification. Cette approche permet une manipulation efficace, réduit la dispersion d'adsorbant et permet un contrôle précis de sa libération, améliorant ainsi son efficacité dans divers processus de filtration et de traitement.

Certaines méthodes permettent d'obtenir des billes, parmi lesquelles trois approches sont fréquemment utilisées :

- La synthèse par extrusion consiste à déposer progressivement une solution de polymère goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution de réticulant, où la gélification se produit. L'interaction rapide entre le polymère et le réticulant à la surface fixe la forme sphérique de goutte dans la solution. Au fur et à mesure que le réticulant se diffuse à travers la surface de la bille en formation, le volume interne de la goutte se solidifie.

Les billes ainsi obtenues présentent une taille homogène, avec un diamètre généralement de l'ordre du millimètre, ajustable en modifiant divers paramètres, tels que le diamètre interne de l'aiguille et la distance entre cette dernière et la solution de réticulant. Cette technique est largement adoptée en raison de sa simplicité de mise en œuvre ;

- La gélification d'un aérosol repose sur la pulvérisation d'une solution de polymère à l'aide d'un électro-spray. Les gouttelettes de taille micrométrique formées ainsi sont dirigées vers une solution de réticulant afin de figer leur forme et leur dimension ;
- La synthèse par émulsion implique la réticulation du polymère au sein d'une émulsion. La solution polymère est dispersée dans une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes se produit par l'ajout d'un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttelettes de solution de polymère se réalise ensuite par une réaction à l'interface des micelles. Les gouttelettes de l'émulsion agissent comme des moules pour les gels d'alginate, produisant des objets de taille micrométrique [80].

III.4. Photocatalyse hétérogène

III.4.1. Introduction

Les procédés d'oxydation avancée ont connu une rapide progression dans le secteur du traitement de l'eau au cours des deux dernières décennies, représentant ainsi une avancée majeure dans ce domaine. Ces méthodes visent à parvenir à la dégradation complète des polluants en éléments inoffensifs tels que le CO₂, le H₂O et des composés inorganiques. Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène se distingue comme une forme spécifique d'oxydation avancée, employée pour la décomposition des polluants [81]. Dans le contexte croissant de préservation de notre environnement, notamment dans la gestion de l'eau et de l'air, la recherche sur la photocatalyse hétérogène s'est considérablement développée. Ce domaine a émergé il y a environ quatre décennies : en 1972, Fujishima et Honda ont démontré la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène à l'aide d'électrodes de dioxyde de titane exposées aux rayons ultraviolets (UV). Depuis cette découverte, les propriétés photocatalytiques du TiO₂ ont été exploitées pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique, pour éliminer les bactéries et pour réduire les polluants dans l'air et l'eau [82].

III.4.2. La photocatalyse

La photocatalyse constitue un moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide.

Cette technologie est en pleine expansion pour le traitement de l'eau des polluants organiques réfractaires et toxiques tels que les colorants, les pesticides et les produits pharmaceutiques. L'efficacité de ces méthodes photochimiques respectueuses de l'environnement pour le traitement des eaux usées est due à la génération in-situ de radicaux hydroxyles fortement oxydants ($\bullet\text{OH}$), qui oxydent un large éventail de polluants organiques pouvant être présents dans l'eau et les eaux usées [82].

III.4.3. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé.

Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant quels transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées. L'oxygène moléculaire O_2 étant l'accepteur d'électron le plus probable, il peut être réduit en radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou, selon le pH, en sa forme protonée, le radical hydroperoxyde HO_2^{\bullet} ($\text{pK}_a = 4,7$). Ces radicaux sont moins réactifs que le radical $\bullet\text{OH}$ vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée, H_2O_2 , ou encore le radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ par des réductions successives. Cependant, la voie la plus directe de formation du radical $\bullet\text{OH}$ est l'oxydation par un trou de H_2O ou d'un ion OH^- adsorbés.

Ce radical, l'un des plus réactifs et des moins sélectifs, attaque la plupart des molécules en fournissant d'autres radicaux qui réagissent avec O_2 . En outre, les composés organiques, qui ont un potentiel d'oxydoréduction supérieur à E_v , peuvent se comporter en donneurs d'électrons, ce qui conduit généralement à la formation d'un radical cation $\text{P}^{\bullet+}$. Ce dernier est susceptible de réagir ensuite, par exemple avec H_2O , $\text{O}_2^{\bullet-}$ et O_2 , voire de se déprotéger s'il est très acide. Enfin, des cations (solution aqueuse) et quelques composés organiques comme CCl_4 ou autres halométhane peuvent être réduits si leur potentiel d'oxydoréduction est inférieur à E_c . Ces divers transferts électroniques sont à la base des transformations chimiques des composés et microorganismes adsorbés ou déposés sur le semi-conducteur [81].

Sous excitation photonique, les transferts d'électron ont lieu entre ces bandes, suivis de transferts de charges (e^- ou h^+) aux groupes superficiels et aux espèces adsorbées ou déposées (figure14).

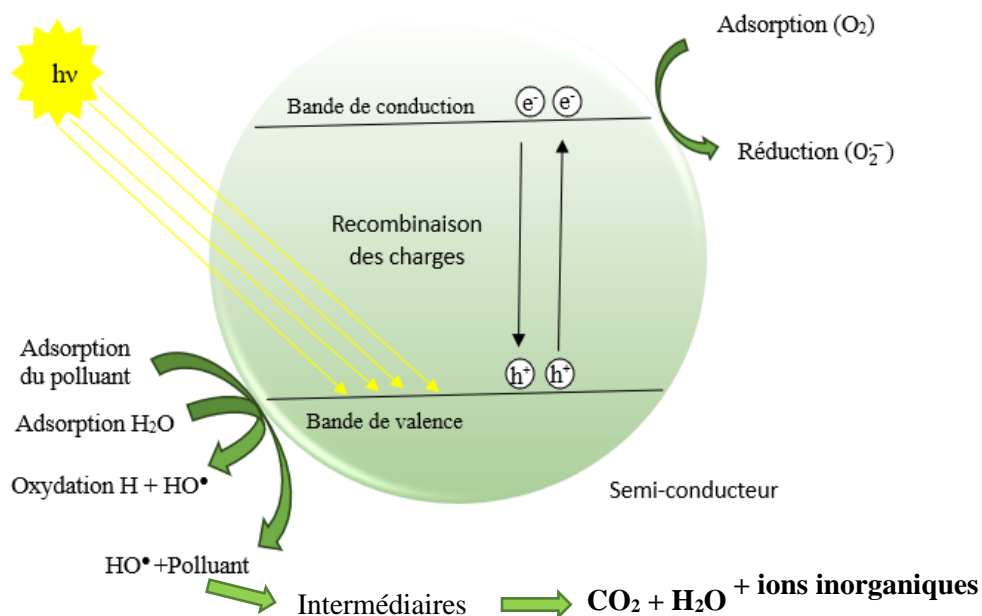
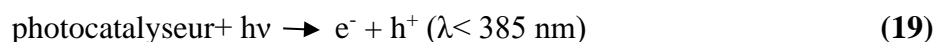


Figure 14 : le principe de la photocatalyse hétérogène

III.4.4. Mécanisme réactionnel

Les réactions en chaîne couramment postulées dans le processus photocatalytique sont les suivantes :

Illumination du photocatalyseur (génération de paires électron-trou)



Recombinaison des porteurs de charge

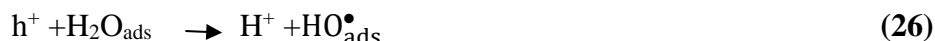
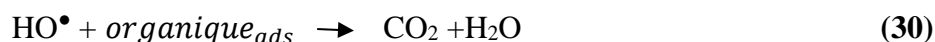
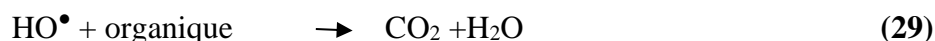
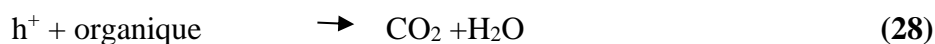


Formation de radicaux super oxydes



Formation du radical hydroperoxyde et du peroxyde d'hydrogène



Formation de radicaux hydroxyles / Décomposition de l'eau**Minéralisation du polluant [83]**

Les paires d'électrons et de trous générées par l'illumination (équation 19) sont utilisées dans les réactions d'oxydoréduction décrites ci-dessous. Réactions d'oxydoréduction décrites ci-dessous. Dans le cas contraire, les électrons et les trous se recombinent et dégagent de la chaleur (équation 20). Pour minimiser la réaction de recombinaison, des espèces chimiques qui consomment les électrons photogénérés sont nécessaires. C'est pourquoi l'oxygène couramment utilisé pour piéger les électrons est introduit dans le réacteur (équation 21). La forme réactive de l'oxygène produit peut réagir avec l'ion hydrogène pour former des radicaux hydroperoxydes (équation 22).

Ces radicaux ont une propriété de piégeage l'oxygène qui prolonge la durée de vie des photoélectrons et entraîne la formation d'ions hydroperoxydes (équation 23), qui réagissent ensuite avec les ions hydrogène pour générer du peroxyde d'hydrogène (équation 24). Le peroxyde d'hydrogène accepte les électrons de la bande de conduction, formant des radicaux hydroxyles et des ions hydroxydes (équation 25). Les trous chargés positivement (h^+) oxydent l'eau adsorbée à la surface du catalyseur pour produire des ions hydrogène et des radicaux hydroxyles (équations 26). Des radicaux hydroxyles peuvent également être formés à partir de la réaction entre les trous et les ions hydroxydes adsorbés (équation 27).

Il est également possible l'oxydation directe entre les trous et les espèces organiques (équation 28) entraîne la décomposition du polluant. Pour un système photocatalytique aqueux l'eau est utilisée en excès par rapport aux espèces polluantes organiques dégradées. Cela favorise la formation de radicaux hydroxyles, qui sont utilisés dans l'oxydation des composés organiques (équations 19 - 28).

III.4.5. Étapes de la Photocatalyse

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes :

1. Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite ;
2. Adsorption en surface de catalyseur ;
3. Réaction de la molécule adsorbée ;
4. Désorption des produits de réaction ;
5. Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

Le point de départ de toute étude en catalyse hétérogène est la détermination de la concentration des réactifs dans la phase solide.

III.4.6. Différents types de catalyseurs utilisés en photocatalyse hétérogène

L'efficacité de la dégradation photochimique des composés chimiques organiques est grandement améliorée par l'incorporation de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus couramment utilisés, on trouve le TiO_2 , le ZnO , le ZnS , le ZrO_2 et le CeO_2 . Ces matériaux semi-conducteurs présentent des propriétés catalytiques exceptionnelles notamment les énergies de bande interdite (tableau 4) et une activité photocatalytique élevée, ce qui en fait des choix privilégiés dans le domaine de la dégradation des substances polluantes.

Tableau 4 : Énergies de bande interdite des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs.

Catalyseur	Bande interdit E (eV)
TiO_2 (anatase)	3,23
TiO_2 (rutile)	3,02
ZnO	3,2
Fe_2O_3	3,1
CdS	2,58
SnO_2	3,5
ZnS	3,7
ZrO_2	3,87
SrTiO_3	3,4

Lorsqu'ils sont exposés à la lumière, ils sont capables de générer des paires d'électrons et de trous qui réagissent avec les molécules organiques adsorbées à leur surface, conduisant ainsi à leur dégradation en produits moins nocifs.

Cette capacité à catalyser les réactions de dégradation photochimique en présence de lumière fait du TiO_2 , du ZnO , du ZnS , du ZrO_2 et du CeO_2 des outils précieux dans le développement de technologies de dépollution et de purification de l'eau et de l'air, contribuant ainsi à l'amélioration de la qualité environnementale [83,84].

III.4.6.1. Dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau semi-conducteur qui possède la capacité d'être activé chimiquement par la lumière. Sa bande interdite, qui représente l'énergie requise pour exciter les électrons, se situe généralement entre 3,0 et 3,2 eV, correspondant au rayonnement ultraviolet proche [85].

Depuis sa découverte en tant que catalyseur pour la photo-séparation de l'eau par Fujishima et Honda, le TiO_2 a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de son potentiel dans diverses applications, telles que la photovoltaïque, la photocatalyse, la photo-électrochromie et les capteurs. Il est devenu un photocatalyseur commercial privilégié en raison de son coût abordable, de sa grande stabilité et de sa non-toxicité. Le TiO_2 se présente sous trois phases cristallines principales : le rutile, l'anatase et la brookite. Le rutile est la phase la plus stable pour les cristaux de petite taille (moins de 11 nm), tandis que l'anatase est la plus stable pour les cristaux plus grands (plus de 35 nm). La brookite se situe entre ces deux phases en termes de stabilité. Parmi ces phases, l'anatase et le rutile sont les plus étudiés, en particulier dans le domaine de la science des surfaces (figure 15). Des études ont démontré que l'anatase est la phase la plus active en termes de photocatalyse, tandis que la brookite est inactive dans ce domaine. Le rutile est la phase thermodynamiquement la plus stable à haute température, et sa structure cristalline peut être observée dans une plage de température allant de 673 à 1073 K.

Les enthalpies de surface diffèrent pour les trois structures cristallines du TiO_2 , ce qui influence leur activité catalytique. En chauffant l'anatase et la brookite, on observe leur transformation en rutile, accompagnée d'une augmentation de leur taille de particules. Cela met en évidence l'équilibre énergétique en fonction de la taille des particules. La stabilité thermodynamique des trois polymorphes peut être modifiée dans certaines conditions, notamment en empêchant la croissance des particules. Par conséquent, l'anatase et/ou la brookite peuvent rester stables à de petites tailles de particules [86,87].

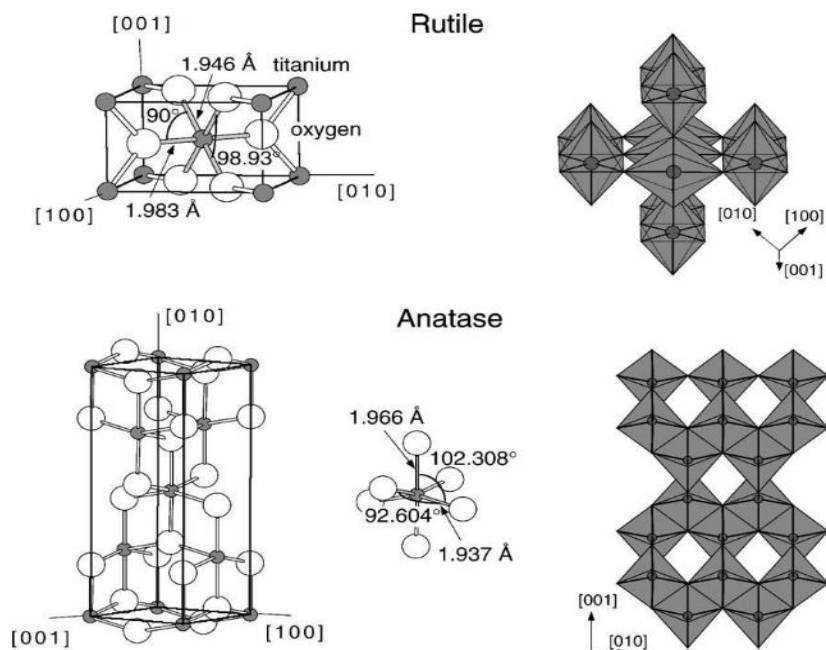


Figure 15 : Comparaison de la structure cristalline en vacuo du rutile et d'anatase du TiO_2

a. Choix de TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est largement préféré en tant que photocatalyseur principal dans le traitement des eaux usées industrielles ceci repose sur plusieurs avantages clés [88]:

- Faible énergie d'activation :** Le TiO_2 présente une faible énergie d'activation requise pour son activation, ce qui signifie qu'il peut être efficacement activé par une source de lumière disponible, comme la lumière solaire ou les lampes UV, sans nécessiter une énergie élevée ou des conditions spéciales ;
- Inertie biologique et chimique :** Le TiO_2 est biologiquement et chimiquement inerte, ce qui le rend extrêmement stable dans des environnements acides ou basiques. Il est également insoluble, non toxique et ne présente aucun effet néfaste sur l'environnement ou la santé humaine, ce qui en fait une option sûre pour le traitement des eaux usées ;
- Coût abordable :** Comparé à d'autres catalyseurs tels que le ZnO , le CdS ou le ZnS , le TiO_2 est moins coûteux et plus économiquement viable pour une utilisation à grande échelle dans le traitement des eaux usées industrielles ;
- Haute activité photocatalytique :** Parmi les différentes formes cristallines du TiO_2 , la forme anatase est connue pour présenter la plus grande activité photocatalytique. Cela signifie qu'elle est particulièrement efficace pour induire la dégradation photochimique d'une large gamme de polluants présents dans les eaux usées industrielles ;

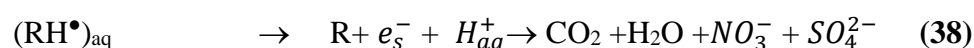
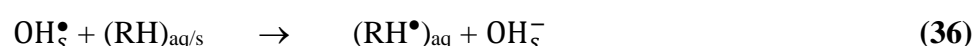
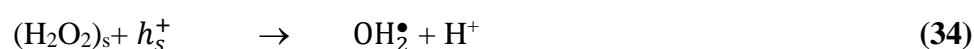
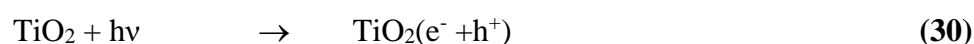
- e. Efficacité à température ambiante : Le TiO_2 est capable de dégrader les polluants présents dans les eaux usées industrielles à température ambiante, sans nécessiter des conditions de température élevée à d'autres facteurs environnementaux spécifiques.

Cela le rend pratique et économiquement viable pour une utilisation à grande échelle.

En raison de ces avantages combinés, le dioxyde de titane est devenu le choix privilégié des catalyseurs photocatalytiques dans le traitement des eaux usées industrielles, offrant une solution efficace, sûre et économique pour la dégradation des polluants organiques et inorganiques.

b. Mécanisme des réactions de TiO_2

Les réactions qui se produisent lors d'un processus photocatalytique par TiO_2 incluent :



Ces diverses équations illustrent deux mécanismes complémentaires dans la photodégradation des polluants organiques [85]:

1. Oxydation directe par les trous à la surface du TiO_2 : Les espèces adsorbées à la surface du dioxyde de titane peuvent être directement oxydées par les trous si le potentiel d'oxydation de ces derniers est supérieur au potentiel du couple espèce adsorbée-oxydant associé. En tant que semi-conducteur à grand "gap", le TiO_2 dispose de trous dont le potentiel est suffisamment élevé, rendant les réactions d'oxydation thermodynamiquement possibles.
2. Oxydation indirecte à partir des intermédiaires moléculaires : Deux radicaux, présents à la surface du dioxyde de titane en concentration très faible et de façon transitoire, jouent un rôle prépondérant dans le processus de dégradation des polluants organiques.

c. Les inconvénients de TiO_2 en poudre

TiO_2 présente plusieurs inconvénients comme catalyseur en photocatalyse. Tout d'abord, l'utilisation de poudres dispersées en solution pose un problème majeur : une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit être retiré par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation. De plus, l'utilisation de particules en suspension dans les systèmes de purification de l'eau est risquée en raison de la difficulté à filtrer efficacement les particules nanométriques.

Pour éviter ces problèmes de filtration, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté, notamment sous forme de verre. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Elle rend le transport et la recharge du photocatalyseur plus flexibles, et facilite la récupération.

III.4.6.2. Généralités sur les verres

a. Historique

La découverte du verre remonte à l'Antiquité, sur les îles grecques de Mélos et de Théra. Les premiers objets en verre, datés d'environ 3000 ans avant J.-C., ont été trouvés en Égypte. Les Mésopotamiens, environ 4500 ans avant J.-C., maîtrisaient déjà la fabrication du verre, notamment des verres silico-sodo-calciques similaires à ceux utilisés aujourd'hui. Initialement, le verre était taillé pour créer des perles et des bijoux. Plus tard, les Phéniciens ont joué un rôle majeur dans sa fabrication, en inventant notamment la canne à souffler, révolutionnant les techniques de façonnage. À partir de l'an 1000 de notre ère, l'Italie est devenue un centre important pour la fusion et le modelage du verre, suivie par Rome, métropole verrière. Les améliorations des fours et les premières mesures de température, telles que le pyromètre de Wedgwood en 1872, ont marqué les XVIIe et XVIIIe siècles. Au XVIIIe et XIXe siècle, des propriétés comme la dévitrification, la réaction à l'eau et à l'acide fluorhydrique à été découvertes. Cette période a également vu des avancées dans la compréhension physico-chimique du verre, mettant en lumière les qualités spéciales du verre optique [89].

b. Définition

Le verre, l'origine un objet décoratif, est devenu un matériau largement utilisé dans de nombreux domaines. Initialement utilisé comme récipient étanche, il est désormais utilisé comme matériau transparent offrant une grande variété d'applications. En optique, le verre est principalement utilisé pour ses propriétés réfringentes, servant à la fabrication de lentilles et de verres de lunettes.

Dans l'industrie chimique et agroalimentaire, il est apprécié pour sa faible réactivité avec la plupart des composés utilisés dans ces domaines, en faisant un matériau idéal pour les contenants tels que les bouteilles, les pots de yaourt, les béciers, les erlenmeyers, les colonnes de distillation, les éprouvettes, les tubes à essai, etc. Le verre est également utilisé pour la vitrification des déchets nucléaires de haute activité en raison de sa structure désordonnée qui lui permet d'absorber une partie des radiations. De plus, il joue un rôle essentiel dans la construction moderne et l'industrie automobile. On le retrouve notamment sous forme de laine de verre, un isolant léger, incombustible et durable.

L'émergence de nouvelles familles de verre, telles que les chalcogénures et les fluorures, élargit encore les possibilités de ce matériau exceptionnel. Ainsi, le verre, avec ses propriétés uniques et sa polyvalence, continue d'être largement utilisé dans de nombreux secteurs, offrant des solutions innovantes et durables.

c. Phénomène de transition vitreuse

Dans le processus conventionnel de fabrication du verre, le refroidissement rapide d'un liquide empêche la cristallisation. Une approche plus précise consiste à étudier l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique (V) en fonction de la température (T), comme illustré dans la figure 16.

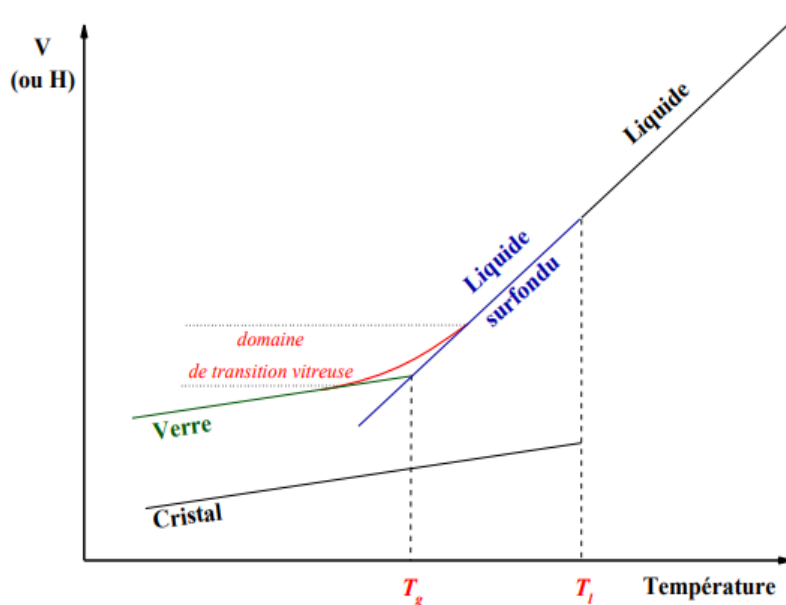


Figure 16 : Schéma illustratif de la variation du volume spécifique (ou de l'enthalpie) en fonction de la température pour un matériau cristallin et un matériau vitreux

Lors du refroidissement d'un liquide à partir de températures élevées, le volume (V) diminue progressivement. À la température de solidification (T_f), deux scénarios peuvent se produire :

Dans le premier cas, avec un traitement de durée prolongée, le liquide se cristallise, entraînant une contraction de son volume spécifique (V) par rapport au liquide surfondu initial. Cette transition est marquée par une discontinuité sur la courbe, avec un volume inférieur à celui du liquide surfondu, bien que légèrement supérieur à celui du liquide initial (environ $1/3$). Dans le second cas, un refroidissement rapide maintient le liquide dans un état de surfusion, une phase métastable située sous la température de fusion, représentée par une portion de la courbe prolongeant celle du liquide. Après cette phase, le liquide se solidifie progressivement pour former un verre à température ambiante, illustré par une inflexion de la courbe de refroidissement, définissant la température de transition vitreuse (T_g).

Cette inflexion diminue progressivement pour se rapprocher de celle du solide cristallin correspondant. À chaque étape du refroidissement, le liquide atteint un équilibre interne en fonction des variations de température. Cependant, à mesure que la température diminue, la viscosité du liquide augmente jusqu'à atteindre la température de transition vitreuse, qui est d'environ 1013 degrés Celsius pour le verre silicaté. Selon Zarzycki, cette définition du verre le caractérise comme un solide non cristallin présentant une transition vitreuse [90,91].

d. Les grandes familles de verres

- **Verres naturels :** Les verres naturels sont peu fréquents dans la nature et se trouvent principalement sous forme de verres volcaniques. Ce phénomène survient lorsque la lave fondue atteint la surface terrestre et subit un refroidissement rapide. Parmi ces types de verres, on peut mentionner des exemples tels que l'obsidienne et le pechstein [90].
- **Verre artificiel :** Bien que de nombreuses substances puissent être transformées en verre, seuls quelques-uns ont gagné une importance pratique significative. Dans les sections suivantes, nous aborderons les principaux types de verre, leurs caractéristiques distinctives et leurs applications respectives.
- **Verre de Chalcogénures :** Les éléments S, Se et Te sont regroupés sous le terme de chalcogènes. Ils peuvent former des verres individuellement ou en association avec d'autres éléments des groupes IV (Ge, Si, Sn) et V (Sb, As). Ces verres peuvent être binaires tels que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires comme $As_2S_3-Ag_2S$, $Sb_2S_3-Ag_2S$, $B_2S_3-Li_2S$. Ils ont une plage de vitrification étendue. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le spectre visible mais transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu m$). Ils présentent également une température de ramollissement entre 100 et 300 °C ainsi qu'une faible résistance chimique [92].

- **Verre d'Halogénures** : Il s'agit d'une vaste famille de verres composée principalement d'éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On retrouve notamment les verres chlorés tels que $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $CdCl_3$, ainsi que d'autres verres halogénés comme $ZnBr_2$, PbI_2 . Tous ces types de verre sont transparents dans l'infrarouge, bien que leurs applications pratiques restent encore hypothétiques.
- **Verres de Fluorures** : Les fluorures, tout comme les oxydes, peuvent former des verres en raison de la proximité de leurs rayons ioniques, F^- et O^{2-} . Parmi eux, on compte les verres de BeF_2 , les fluoroberyllates similaires aux silicates, et les verres ABF issus du système $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$ [93].
- **Verre d'oxyde** : Les verres d'oxyde sont les plus anciens et les plus largement utilisés sur le plan industriel. Ils sont principalement constitués d'oxydes ou de mélanges d'oxydes tels que SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 et P_2O_5 . Ces verres ont une multitude d'applications dans la synthèse chimique, notamment dans la fabrication de vaisselle, de creusets, de tubes, et comprennent également des verres phosphatés. **Les verres de phosphate** se distinguent des silicates par leur T de fusion réduite, leur grande transparence dans l'UV et leur opacité dans l'IR. Ils montrent une performance notable, en particulier lorsqu'ils sont dopés avec des ions de terres rares comme Er^{3+} , ce qui en fait d'excellents candidats pour des applications nécessitant un gain élevé, tels que les amplificateurs optiques compacts. Cependant, ces verres de phosphate présentent une faible résistance chimique. Pour remédier à cette limitation, il est envisageable de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. Ainsi, différentes séries de verres phosphatés ont été développées, telles que le verre bora-phosphaté, largement utilisé dans des applications telles que le scellement et le revêtement, ainsi que la technologie des conducteurs optiques en photonique [94].

III.4.7. Source lumineuse

III.4.7.1. Introduction

L'utilisation de diverses sources d'irradiation, y compris les lampes UV (A, B et C), entraîne des variations significatives dans les paramètres de la photodégradation des composés organiques. Il est avéré que la cinétique de dégradation ainsi que la formation des produits photosensibles sont étroitement liées non seulement à l'intensité lumineuse de la source, mais aussi à sa gamme de longueurs d'onde émises. Les lampes UV, telles que les UV-A, UV-B et UV-C, possèdent des spectres spécifiques de longueurs d'onde qui influent différemment sur les réactions photochimiques. Cependant, parmi les équipements couramment utilisés en photochimie, les lampes à vapeur de mercure restent prédominantes.

Ces lampes se distinguent par des différences substantielles telles que la puissance et le spectre d'émission. En effet, l'intensité relative des différentes longueurs d'onde émises dépend de la pression de mercure contenue dans la lampe [95,96]. Trois catégories de lampes à vapeur de mercure sont généralement distinguées : les lampes à vapeur de mercure à basse pression, moyenne pression et haute pression. Dans le cadre de cette thèse, nos travaux ont été menés en utilisant principalement la lampe à vapeur de mercure à haute pression.

III.4.7.2. Lampe à vapeur de mercure à haute pression

La lampe UV Philips HPK 125 W est un dispositif à très haute pression, composé d'un brûleur en quartz utilisant la vapeur de mercure. Ses propriétés sont détaillées dans le tableau 5. Son spectre d'émission couvre une plage allant de 200 à 800 nm, avec une intensité maximale dans la zone du rayonnement UV-A, à 365 nm, tout en présentant des pics notables à 254 nm, 313 nm et dans le spectre visible. Pour garantir une émission stable, le démarrage de la lampe requiert entre 2 et 4 minutes, avec une croissance exponentielle de l'intensité lumineuse pendant les deux premières minutes. Un système de refroidissement périphérique est essentiel pour cette lampe : une double enveloppe en Pyrex, dotée d'une circulation d'eau, est mise en place pour filtrer les longueurs d'onde inférieures à 290 nm, et les longueurs d'onde émises dans l'infrarouge. Le filtrage des longueurs d'onde IR permet de maintenir une température constante lors de la réaction, grâce à cette circulation d'eau entourant la source lumineuse. Il est à noter que ces longueurs d'onde IR ne sont pas impliquées dans le processus de photocatalyse [15].

Tableau 5 : caractéristiques de la lampe UV HPK 125 W

Puissance	125 W
Tension	125 V
Intensité	1,15 A
Alimentation	Ballast
Longueur	101 mm
Largeur	20 mm
Diamètre	20 mm
Arc	32 mm
Flux lumineux initial	4750 lm
Luminance	640 cd.cm ⁻²
Culot	BA 15D
Durée de vie moyenne	1000 h

III.4.8. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse est une technique alternative très intéressante pour la dégradation de polluants organiques non biodégradables ; elle est beaucoup plus efficace que les techniques habituelles de floculation, précipitation, et autres. Parmi les avantages majeurs que possède la cette technique :

- Une majorité de composés organiques peuvent être dégradés ;
- Le processus photocatalytique à un effet bactéricide, en cumulant l'action des UV avec celle de la photocatalyse ;
- La réaction photocatalytique à lieu à une température et pression ambiante ;
- La mise en œuvre est simple et économique.

De plus elle ne nécessite qu'un faible encombrement, ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints. Et comme tout procédé, la photocatalyse possède des points faibles tels que :

- La diminution de l'activité photocatalytique due au dépôt sur la surface de photocatalyseurs et d'espèces minérales, il faut donc régénérer périodiquement les catalyseurs ;
- La formation de produits intermédiaires ;
- Le procédé a besoin de la lumière pour se réaliser.

III.4.9. Couplage photocatalyse-procédé biologique

L'association de la photocatalyse avec le traitement biologique émerge comme une stratégie remarquablement innovante pour aborder les problèmes complexes liés à la purification de l'eau tout en minimisant la consommation d'énergie. La photocatalyse, exploitant des catalyseurs activés par la lumière, se révèle hautement efficace dans la dégradation de divers polluants organiques dans les ressources hydriques. Cependant, cette méthode peut soulever des préoccupations en raison de la consommation énergétique souvent élevée pour son fonctionnement. L'intégration du traitement biologique, fondé sur l'activité de microorganismes comme les bactéries, représente une approche holistique et prometteuse qui permet de réduire la dépendance énergétique. La photocatalyse, en amont, pré-traite les polluants, les transformant en composés plus facilement biodégradables, ce qui réduit la charge énergétique nécessaire pour la dégradation finale par les microorganismes du traitement biologique. Cette synergie entre les deux approches se traduit par une diminution substantielle de la consommation d'énergie, une réduction significative de la charge en polluants organiques, une accélération de leur élimination, et une minimisation des sous-produits indésirables.

En définitive, le couplage de la photocatalyse et du traitement biologique offre une solution novatrice et durable pour l'amélioration de la qualité de l'eau, tout en contribuant à une utilisation plus économe de l'énergie dans le domaine du traitement des eaux.

On entend par épuration biologique des eaux, la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

III.4.9.1. Le traitement aérobique

Au sein d'une infrastructure biologique, un bassin de boue activée constitue un élément essentiel dans le processus de traitement des eaux usées. Ce système permet la décomposition des agents polluants par le biais d'une interaction entre divers microorganismes, principalement des bactéries aérobies. Ces microorganismes participent activement à la transformation des polluants organiques, favorisant ainsi la formation d'une boue qui se dépose par sédimentation. L'objectif ultime consiste en la dégradation complète des composés organiques indésirables, les convertissant idéalement en dioxyde de carbone. Après cette phase de purification, une opération de séparation entre cette boue et les eaux traitées s'effectue généralement par décantation dans un équipement dédié, tel qu'un décanteur. Une fraction de cette boue, une fois isolée, est réinjectée dans le système afin de maintenir le processus, tandis que l'excédent est éliminé après avoir subi des processus de pressage ou de centrifugation. Cependant, il convient de noter que, malgré l'efficacité générale de ces méthodes pour une gamme variée de polluants organiques, leur efficacité peut se révéler limitée pour traiter spécifiquement.

a. Le Réacteur Discontinu Séquentiel

Le procédé RDS, également connu sous le nom de SBR (Sequencing Batch Reactor), s'est répandu à la fin des années 70, à mesure que les méthodes de programmation et d'automatisation ont pris de l'ampleur. Ce procédé regroupe différentes étapes, combinant les réactions biologiques et les processus de décantation au sein d'un seul bassin. Par rapport à un procédé continu, le SBR exerce une pression de sélection en jouant sur les cinétiques de croissance, équilibrant la présence des différentes espèces de micro-organismes. Le réacteur SBR fonctionne de manière discontinue, accueillant une biomasse en suspension dans un mélange de phases aérobiques, anoxiques et anaérobiques.

Ce processus est divisé en quatre phases distinctes :

- **Phase de remplissage :** L'effluent à traiter est ajouté dans un réacteur contenant des boues biologiques.
- **Phase de réaction :** Aération du réacteur jusqu'à épuisement de la pollution organique.

- **Phase de décantation** : Arrêt de l'aération, permettant aux boues de se déposer et de se séparer de l'eau.
- **Phase de vidange** : Extraction du même volume d'effluent traité qu'introduit précédemment, suivie d'un repos favorisant la lyse bactérienne, la consommation de substances de réserve et la régulation globale de la population bactérienne.

Le SBR peut être employé avec ou sans aération, dans le cas de l'ASBR (Anaerobic Sequencing Batch Reactor). Cette technologie permet de regrouper le traitement de la pollution et la décantation dans un seul volume, contribuant ainsi à la réduction des coûts d'investissement. Contrairement à une séparation spatiale des différentes étapes, la méthode SBR adopte une approche temporelle pour ces processus.

b. Le Bioréacteur Membranaire (BRM)

- Principe

Le bioréacteur à membrane (BRM) représente l'union ingénieuse entre un processus de traitement biologique et une technologie de séparation membranaire. Cette synergie permet non seulement de retenir la biomasse impliquée dans le processus, mais aussi de produire un perméat exempt de matières en suspension, de bactéries et de virus. L'emploi d'une membrane d'ultrafiltration ou de microfiltration constitue une alternative novatrice à la décantation secondaire, pratiquée traditionnellement dans les stations d'épuration conventionnelles.

- Les configurations du BRM

Dans le domaine de l'épuration des eaux usées par traitement biologique, deux configurations principales de bioréacteurs à membrane sont fréquemment rencontrées :

- **Bioréacteurs à membrane en boucle externe** : Dans cette configuration, la suspension est pompée du bioréacteur vers le module membranaire situé à l'extérieur. Un système de vannes positionné sur la boucle de recirculation permet de réguler à la fois la pression transmembranaire et le débit de purge. Les modules tubulaires ou plans s'adaptent le mieux à ces conditions opérationnelles.
- **Bioréacteurs à membranes immergées** : Dans ce cas, le module est placé à l'intérieur du réacteur. La pression transmembranaire est générée soit par l'utilisation d'une pompe à suction, soit dans certaines configurations, par la mise sous pression du bioréacteur. Les modules membranaires utilisés sont généralement des fibres creuses, et parfois des modules plans ou tubulaires.

Il est souvent constaté que la configuration immergée est plus économique en termes de consommation d'énergie. Ce mode opératoire permet une meilleure efficacité énergétique tout en maintenant des performances de traitement adéquates.

III.4.9.2. Traitement anaérobique

A La digestion anaérobie des composés organiques, contrairement à la biodégradation aérobie, se déroule en l'absence d'oxygène et aboutit à la production de dioxyde de carbone, de méthane et d'eau. Ce procédé s'avère efficace pour traiter des déchets fortement chargés en DCO (Demande Chimique en Oxygène), et le méthane produit peut être utilisé comme source d'énergie thermique. Cependant, les conditions de réduction propres à la digestion anaérobie sont appropriées pour décolorer les colorants azoïques, entraînant la rupture de la liaison azoïque et la destruction consécutive du groupe chromophore. Malheureusement, une minéralisation totale demeure impossible dans ce type de processus.

La dégradation des molécules initiales aboutit souvent à la formation d'amines, plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent par contaminer les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Contrairement aux conditions aérobies, les colorants azoïques résistent à la biodégradation, mais subissent aisément la rupture de la liaison azoïque dans des conditions anaérobies.

Une étude menée par Lee (2005) a examiné l'efficacité de l'utilisation d'une culture mixte halophile pour décolorer deux colorants industriels (anthraquinone et phtalocyanine) dans des conditions aérobiques et anaérobiques. Les colorants anthraquinones et phtalocyanines n'ont pas été décolorés dans des conditions aérobiques. En revanche, sous des conditions anaérobies, le colorant anthraquinone a été largement décoloré, avec un taux dépassant 87 % en moins de 2 jours d'incubation, tandis qu'une décoloration partielle du colorant phtalocyanine a été observée.

Une étude portant sur un effluent de textile contenant un colorant azoïque réactif a démontré que jusqu'à 78 % de la couleur du colorant PROCION Red H-E7B a été éliminée par traitement anaérobie. Aucune réduction de couleur n'a été constatée en conditions aérobies. Le traitement anaérobie a permis une réduction moyenne de DCO de 35 % et de DBO de 71 %, tandis qu'une réduction moyenne de DCO de 57 % et une réduction de DBO de 86 % ont été réalisées après un traitement combiné [97].

IV. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a exploré en détail l'impact environnemental des produits pharmaceutiques émergents. La première section a mis en évidence les préoccupations liées à ces composés dans notre environnement et leur impact potentiel sur la santé humaine. La seconde partie a porté sur les méthodes de traitement, en mettant particulièrement l'accent sur l'adsorption en phase liquide, en utilisant des matériaux tels que le charbon actif et la perlite, et en détaillant les mécanismes sous-jacents.

L'ensemble de ces informations nous donne une base solide pour les chapitres à venir, où nous appliquerons ces connaissances pour résoudre des problèmes environnementaux spécifiques liés aux produits pharmaceutiques, contribuant ainsi à la protection de notre planète et à la préservation de notre environnement pour les générations futures.

CHAPITRE II :
MATERIAUX, TECHNIQUES
EXPERIMENTALES ET THEORIQUES

I.Introduction

Ce chapitre commence par la présentation du processus d'échantillonnage. Par la suite, il se concentre sur les principales méthodes de caractérisation et les techniques de mesure essentielles employées dans cette étude, incluant les méthodes pour évaluer les propriétés de la phase liquide, telles que l'analyse spectrophotométrique UV-Visible, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IFR), la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG). Ensuite, nous abordons en détail les protocoles expérimentaux, plans d'expérience et analyse théorique DFT employés pour accompagner les études d'adsorption et de photocatalyse du sofosbuvir sur les matériaux examinés.

II. Echantillonnage des matériaux

II.1. Perlite

Nous avons spécifiquement choisi la perlite comme matériau naturel, La perlite utilisée est provenue de la région de Nador, dans le nord du Maroc (figure 17 a). Nous l'avons étudié sous sa forme expansée ayant subie un traitement thermique ($T= 1000^{\circ}\text{C}$) permettent d'augmenter ses capacités d'adsorption.

II.2. Coques d'argan

La biomasse utilisée dans cette étude a été obtenue de la région de Doudad Idaougnidif, située dans le sud du Maroc (figure 17 b).

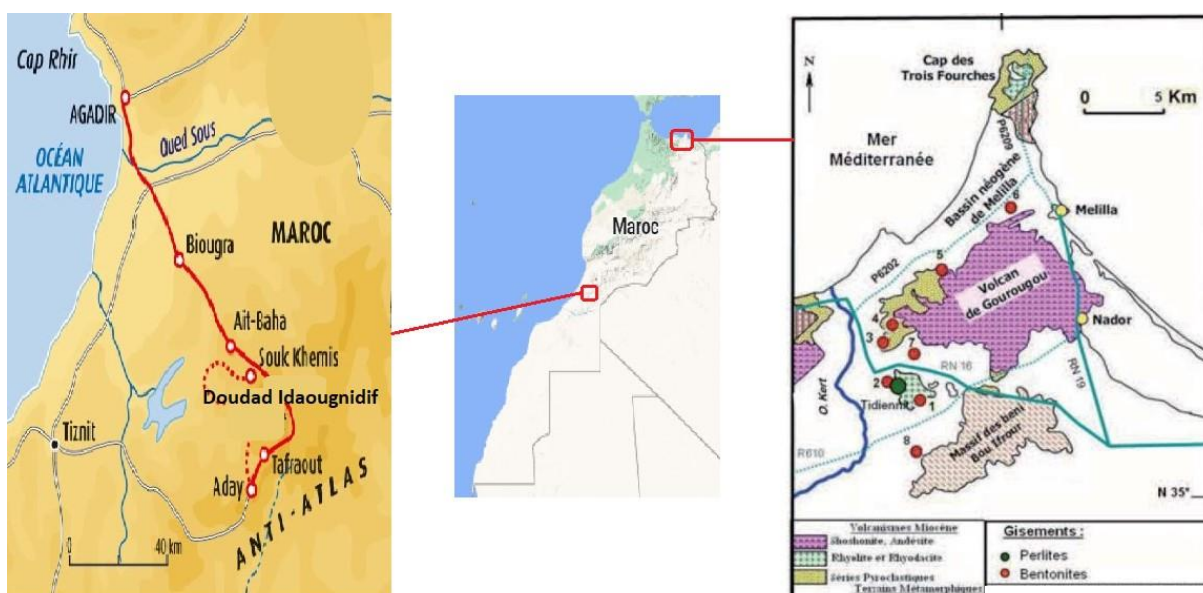


Figure 17 : Carte géographique des régions d'échantillonnages des matériaux brutes

La source principale de la biomasse était les coques de l'arganier. Elles ont été collectées, rincées et broyées pour en extraire la matière première. Pour affiner la biomasse, les coques broyées ont été soumises à un tamisage de 200 μm . Ce processus permet l'élimination des éléments grossiers présents, garantissant ainsi un échantillon de biomasse plus homogène et plus raffiné pour les exploitations ultérieures.

III. Caractérisation chimique des biosorbants

III.1. Teneur en humidité H (%) et matières volatiles

La détermination de la teneur en humidité et des matières volatiles vise à évaluer la pureté et la composition du charbon actif, permettant ainsi d'appréhender son comportement lors de la calcination à haute température. La mesure de la teneur en humidité et de la matière volatile a été réalisée en trois étapes. Dans un creuset préalablement séché à 1000 °C pendant 3 h à l'étuve, 2,0 g de coque d'argan ont été placés et pesés (P_1). Le creuset a ensuite été placé dans l'étuve à 105 °C pendant 24 h. Après refroidissement, le creuset a été pesé une nouvelle fois (P_2). Ensuite, il a été placé dans le four à moufle à 1000 °C pendant encore 3 h. Enfin, après refroidissement, le creuset vide a été pesé (P_3). La teneur en humidité et la teneur en matières volatiles ont été déterminées à l'aide des équations, respectivement [98] :

$$(H\%) = \frac{(P_1 - P_2)}{(P_1 - P)} * 100 \quad (39)$$

$$(V_m) = \frac{(P_2 - P_3)}{(P_1 - P)} * 100 \quad (40)$$

III.2. Teneur en cendres

Cette procédure est couramment employée pour évaluer la pureté du charbon actif et déterminer la quantité de matière organique qui est éliminée lors de la calcination à haute température. Dans un creuset vide de masse m_1 , on place 1,0 g du CA et on pèse la masse totale (m_2). Le creuset a ensuite été placé dans le four à 800 °C pendant une heure. Après refroidissement, la masse finale (m_3) a été pesée. La teneur en cendres a été déterminée à l'aide de l'équation suivante [99]:

$$(C\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 \quad (41)$$

III.3. Indice d'iode

L'indice d'iode (en mg.g^{-1}) représente la quantité en milligrammes d'iode adsorbée par gramme de charbon actif, la normalité de la solution aqueuse d'iode étant de 0,02 N.

La détermination de l'indice d'iode décrit les zones disponibles pour accéder à toute particule de taille supérieure ou équivalente à la molécule d'iode. Par conséquent, 0,2 g de CA ont été ajoutés à un volume de 20 ml de solution d'iode (0,02 N). Le mélange a été agité pendant 20 à 30 min avant d'être filtré. Ensuite, dans un erlenmeyer contenant 10 mL du filtrat, une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1 N) a été ajoutée petit à petit jusqu'à décoloration complète de la solution. L'indice d'iode est donné par l'équation suivante [99,100].

$$\text{L'indice d'iode}(\text{mg. g}^{-1}) = \frac{25.4 \cdot (20 - V_n)}{m_{CA}} \quad (42)$$

Où m_{CA} (g) représente le poids du CA, V_n (mL) représente le volume de thiosulfate de sodium à l'équivalence.

III.4. pH de point de charge nulle

Le pH du point de charge au point zéro (pH_{zpc}) est une propriété essentielle en chimie des surfaces et des interfaces. Il représente la valeur de pH à laquelle la charge nette de la surface d'un matériau, en l'occurrence du charbon actif (CA), est nulle. Dans le cadre de notre étude mentionnée, une solution de NaNO_3 à une concentration de 0,1 M a été préparée et le pH de cette solution a été minutieusement ajusté dans la plage allant de 2 à 12. Cela a été accompli en ajoutant soit de l'acide chlorhydrique (HCl) pour abaisser le pH, soit de la soude (NaOH) pour augmenter le pH. Pour chaque solution préparée, ayant un volume de 50 mL, 0,3 g de charbon actif ont été incorporés. Ensuite, ces mélanges ont été agités de manière continue pendant une période de 24 heures, puis les suspensions résultantes ont été filtrées. La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre [101], à la fois au début (pH_{initial}) et à la fin de l'expérience (pH_{final}). La variation du pH, notée ΔpH , a été calculée comme la différence entre le pH final et le pH initial, soit

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}} \quad (43)$$

Cette démarche permet de déterminer comment la surface du charbon actif réagit en termes de charge en fonction de la variation du pH de la solution. Cette étude est cruciale pour comprendre le comportement des matériaux en fonction du pH et peut avoir des applications significatives dans des domaines tels que l'adsorption, la catalyse et le traitement de l'eau.

IV. Méthodes de caractérisation des adsorbants

IV.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

IV.1.1. Principe

Le MEB peut être utilisé pour étudier une large gamme de matériaux, y compris les métaux, les céramiques, les polymères et les échantillons biologiques. Il est particulièrement utile pour étudier la morphologie de la surface des échantillons, ainsi que pour analyser la composition et structure des matériaux à haute résolution.

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope qui utilise un faisceau d'électrons focalisé pour créer des images haute résolution de la surface d'un échantillon. Il fonctionne en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons finement focalisé et en détectant les électrons qui sont diffusés par l'échantillon [86].

Il existe plusieurs autres éléments importants d'un MEB (figure 18) :

- **Les bobines de balayage** : Elles sont utilisées pour balayer le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon de manière contrôlée ;
- **Détecteurs d'électrons** : Ils détectent les électrons diffusés par l'échantillon et génèrent un signal qui peut être utilisé pour former une image ;
- **Système de vide** : L'ensemble de l'instrument est maintenu sous vide pour éviter que les électrons n'entrent en collision avec les molécules d'air et ne soient dispersés. Le système de vide comprend généralement une pompe primaire (telle qu'une pompe turbomoléculaire) et une pompe secondaire (telle qu'une pompe à diffusion) pour maintenir les niveaux de vide nécessaires ;
- **Optique électronique** : Diverses lentilles et ouvertures sont utilisées pour façonner et concentrer le faisceau d'électrons.

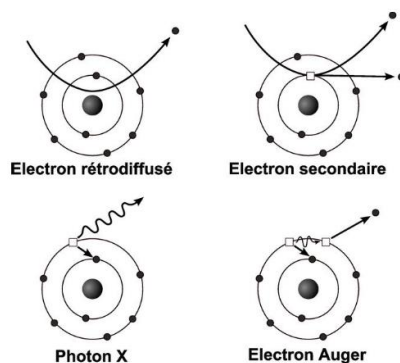


Figure 18 : Émissions de rayonnements atomiques induits par un faisceau d'électrons

La description est partiellement correcte. Dans un microscope électronique à balayage, le faisceau d'électrons primaires interagit avec les atomes de l'échantillon et produit plusieurs signaux, notamment des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires et des rayons X. Les détecteurs utilisés dans les MEB sont conçus pour détecter ces signaux. Les détecteurs utilisés dans les MEB sont conçus pour détecter ces signaux, et l'image est formée en cartographiant les signaux sur un écran d'affichage.

IV.1.2. Protocole expérimental

Les études morphologiques des matériaux synthétisés ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) (JEOL JSM-IT100) associé à un microanalyseur EDX à une tension d'accélération de 20 kV.

IV.2. La diffraction des rayons X (DRX)

IV.2.1. Principe

La diffraction des rayons X est en effet une technique puissante pour étudier les structures cristallines des échantillons solides. Le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X fournit des informations sur le réseau cristallin et l'espacement entre les plans des atomes dans le cristal. Les diffractogrammes obtenus permettent d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon étudié, ainsi que de déterminer précisément la structure cristalline de chaque phase. L'utilisation de la diffraction des rayons X à des applications dans de nombreux domaines scientifiques, notamment en chimie, physique, métallurgie et géologie (figure 19).

Cette technique permet de caractériser les échantillons solides cristallisés, de déterminer les constituants d'un mélange, ainsi que de suivre l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements [102]. La loi de Bragg est un élément clé de la diffraction des rayons X. Cette loi établit que la diffraction se produit lorsque la distance entre les plans cristallins est égale à un multiple entier de la longueur d'onde des rayons X et que l'angle de diffraction est déterminé par la relation :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (44)$$

Avec : n : ordre de réflexion, λ : Longueur d'onde du rayon incident, d : distance réticulaire entre deux plans (hkl), θ : Angle entre le rayonnement incident et le plan diffracté (hkl).

Les valeurs de d_{hkl} pour chaque plan cristallin sont spécifiques à chaque matériau, ce qui permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon.

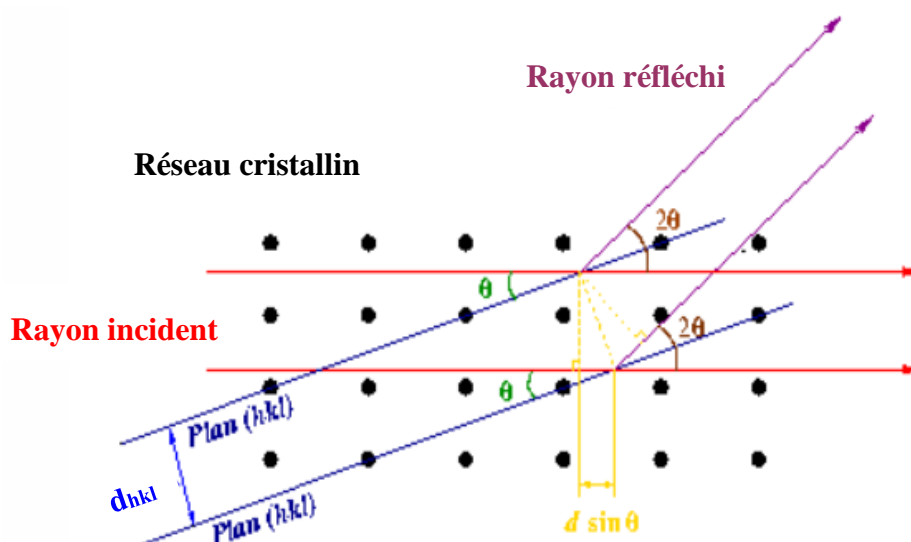


Figure 19 : Représentation schématique du processus de diffraction des rayons X

IV.2.2. Protocole expérimental

Pour les analyses des échantillons massifs, ces derniers ont été directement positionnés dans le diffractomètre, en garantissant que leur surface soit parfaitement alignée dans le plan de référence. Les diagrammes ont été générés à l'aide du diffractomètre Philips PW3710, configuré en mode θ - 2θ (Bragg-Brentano) au sein du laboratoire Chimie-Métallurgie (UMR-CNRS 6226). Le rayonnement X est émis par une source à cathode de cuivre, utilisant des paramètres standard de tension ($U = 40$ kV) et d'intensité ($I = 30$ mA), avec isolement des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ via un monochromateur en graphite. Les mesures sont effectuées sur une plage angulaire de 10 à 70° (2θ), avec un incrément de $0,5^\circ$ (2θ) et un temps d'acquisition de 10 s par incrément.

IV.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

IV.3.1. Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour l'identification des composés à la surface des solides. Dans le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 200$ cm^{-1}), on explore les fréquences de vibration moléculaire, lesquelles dépendent de diverses propriétés moléculaires, telles que la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques et le moment d'inertie autour de certains axes. Les molécules qui absorbent la lumière infrarouge sont caractérisées par la présence de liaisons polarisées. Lorsqu'une molécule est soumise à un champ électromagnétique de fréquence ν , initialement à un état quantique E , elle peut passer à un état excité E' si elle satisfait la condition de résonance de Bohr, qui est exprimée par l'équation dans votre description, où h représente la constante de Planck [86].

$$\Delta E = \acute{E} - E = h \nu \quad (45)$$

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), en mode de transmission, a été réalisée sur des échantillons de charbons actifs à température ambiante. Cette analyse a couvert une plage de nombre d'onde allant de 500 à 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} .

IV.3.2. Protocole expérimental

Les échantillons doivent être préparés sous forme de pastilles, pour cela, les matériaux sont soigneusement broyés et mélangés avec du bromure de potassium (KBr), une substance transparente dans le domaine infrarouge, servant de matrice. Le ratio masse matériau/KBr utilisé est de 10% pour le matériau et 90% pour le KBr dans la composition des pastilles. L'analyse par spectroscopie infrarouge de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque Bruker, modèle Equinox 55. La transmission IR a été enregistrée sur une plage d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} .

IV.4. L'analyse thermogravimétrique (ATG /DTG)

IV.4.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle constitue une méthode permettant d'explorer les variations de masse et les transferts d'énergie qui se produisent lors de l'élévation de la température d'un échantillon sur une plage de température spécifique.

Un four programmable est utilisé pour contrôler la T de l'échantillon, tandis qu'un gaz vecteur tel que l'air, l'azote ou l'argon est introduit pour maintenir l'atmosphère souhaitée. En parallèle, une balance de haute précision surveille en temps réel les variations de la masse de l'échantillon. Cette méthode offre la possibilité d'identifier les températures auxquelles se produisent des changements d'état tels que la déshydratation, la vaporisation, la décomposition, etc., ce qui permet d'inférer la nature des composés présents dans l'échantillon. Il est essentiel de noter que ces pertes de masse sont généralement des processus irréversibles [85]. Pour faciliter l'interprétation des résultats, la courbe dérivée de la perte de masse (DTG) en fonction du temps est couramment utilisée. Toutes les pertes de masse sont déterminées en se basant sur cette courbe DTG. L'analyse calorimétrique différentielle quant à elle mesure les flux de chaleur absorbés ou dégagés par l'échantillon en fonction de la température. Ces mesures sont réalisées à l'aide de thermocouples et comparées à une référence inerte soumise au même traitement thermique.

Ce procédé permet de distinguer des phénomènes réversibles tels que la fusion ou les modifications allotropiques, des phénomènes irréversibles tels que la déshydratation, la décomposition, la vaporisation ou l'oxydation.

De plus, le caractère exothermique ou endothermique de ces phénomènes est également pris en compte pour identifier leur nature. Il convient de noter que les atmosphères gazeuses utilisées, qu'il s'agisse de l'air, de l'azote ou d'autres gaz, influencent les thermogrammes obtenus, certains processus se produisant sous une atmosphère spécifique, telle que la combustion ou l'oxydation [103].

IV.4.2. Protocole expérimental

Les analyses thermiques différentielles, combinées à l'analyse thermogravimétrique, ont été menées sur l'instrument Setaram Labsys 1600TG-DTA/DSC. Les caractéristiques thermiques ont été explorées en utilisant une cellule de platine, sous atmosphère d'azote, sur une plage de température allant de 25 à 1400°C, avec un taux de chauffe de 5°C/min. Les échantillons, préalablement broyés, ont été conditionnés en poudre d'environ 50 mg et placés dans le récipient pendant les mesures. Une référence consistait en un creuset en platine vide, similaire à celui contenant l'échantillon. Des analyses supplémentaires ont également été effectuées dans des conditions d'oxygène, avec le même profil de chauffage.

V. Techniques d'analyses

V.1. Spectrophotométrie ultraviolet/visible

V.1.1. Absorption du rayonnement dans le domaine UV-VIS

La spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est basée sur l'absorption par les molécules d'un rayonnement dans une gamme spécifique de longueurs d'onde, de 190 à 800 nm, connue sous le nom de région ultraviolette (190-400 nm) et visible (400-800 nm) (figure 20) [104].

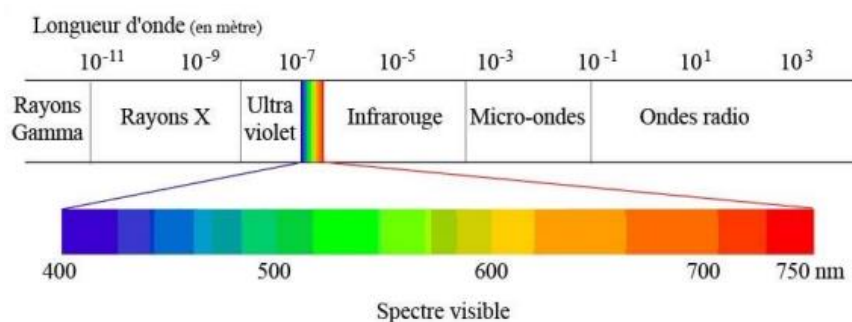


Figure 20 : plage étudiée en spectroscopie UV-visible

Certains spectrophotomètres peuvent également couvrir le proche IR jusqu'à 2500 nm. Dans la l'UV-VIS, la fréquence varie de $1,6 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ à $3,8 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, et les énergies sont de l'ordre de quelques électrons-volts (eV).

Pour être plus précis, 1 eV correspond à une longueur d'onde de 1230 nm, ce qui signifie que le rayonnement UV-VIS de 200 à 800 nm correspond à des énergies de 6,5 à 1,5 eV, respectivement. Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules. En substance, le rayonnement UV-VIS peut être considéré comme une onde électromagnétique qui transporte de l'énergie liée à sa fréquence ν par l'équation :

$$E = h \cdot \nu = c / \lambda \quad (46)$$

E : énergie (Joule) ;

h : constante de Planck = $6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;

ν : fréquence du rayonnement (Hz, s⁻¹) ;

Pour un rayonnement électromagnétique : $\nu = c / \lambda$;

c : vitesse du rayonnement dans le vide soit environ $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;

λ : longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm).

V.1.2. Loi de Beer-Lambert

Supposons une solution contenant une espèce chimique dont la concentration absorbe à une longueur d'onde particulière λ . La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance A_λ à la concentration c de l'espèce chimique dans la solution (figure 21). Elle est donnée par la formule suivante [105]:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda * l * c \quad (47)$$

Avec :

l : représente la longueur de la solution traversée par le faisceau, exprimée en cm ($l = 1 \text{ cm}$ pour les cuvettes).

c : représente la concentration de l'espèce dans la solution, exprimée en mol.L^{-1} .

ϵ_λ : est le coefficient d'absorption molaire (ou coefficient d'extinction) avec des unités de $\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette quantité dépend de divers facteurs tels que l'espèce chimique, la longueur d'onde de l'analyse, le solvant et la température.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive. S'il y a plusieurs espèces chimiques dans la solution avec des concentrations C_i et des coefficients d'absorption molaire $\epsilon_{i\lambda}$ qui absorbent à la même longueur d'onde λ , l'absorbance totale de la solution peut être écrite comme suit :

$$A_\lambda = \sum \epsilon_{i\lambda} * l * C_i \quad (48)$$

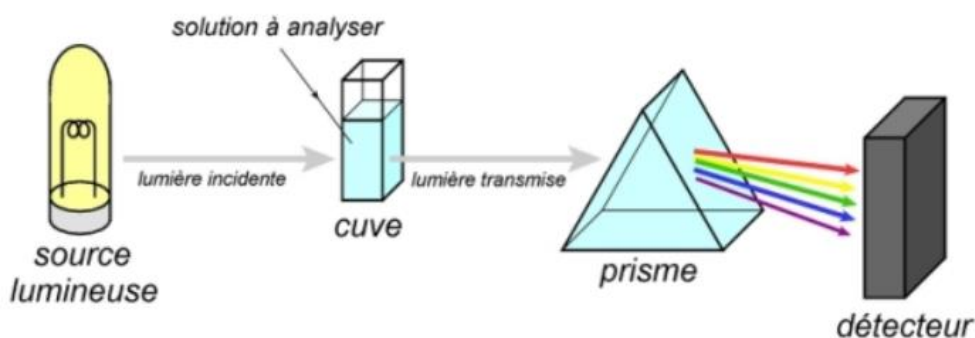


Figure 21 : Schéma fonctionnel d'un Spectrophotomètre pour l'Acquisition de Spectres UV-Visible de Molécules

V.2. La chromatographie liquide haut performance (HPLC)

V.2.1. Principe de la chromatographie

La chromatographie est une technique utilisée pour séparer les composants d'un mélange, même complexe. Il existe trois principaux types de chromatographie : la chromatographie en phase gazeuse (GC), la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et la chromatographie en couche mince (TLC).

Dans la méthode HPLC, une phase mobile, qui est un fluide, traverse une colonne. La colonne peut contenir des granulés poreux (colonne à garnissage) ou être recouverte d'un film mince (colonne capillaire) et est appelée phase stationnaire. Le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne, où il est dilué dans la phase mobile et transporté à travers la colonne. Si la phase stationnaire est bien choisie, les constituants du mélange, appelés solutés, sont retenus de manière inégale lors de leur passage dans la colonne (figure 22).

Ce phénomène, appelé rétention, signifie que les solutés se déplacent tous plus lentement que la phase mobile et ont des vitesses de déplacement différentes. Par conséquent, ils sont séparés et élués de la colonne l'un après l'autre. Un détecteur placé à la sortie de la colonne et couplé à un enregistreur peut produire un tracé appelé chromatogramme. Le détecteur enregistre un signal constant appelé ligne de base en présence de la phase mobile seule. Lorsque chaque soluté séparé passe à travers le détecteur, un pic est enregistré sur le chromatogramme [106].

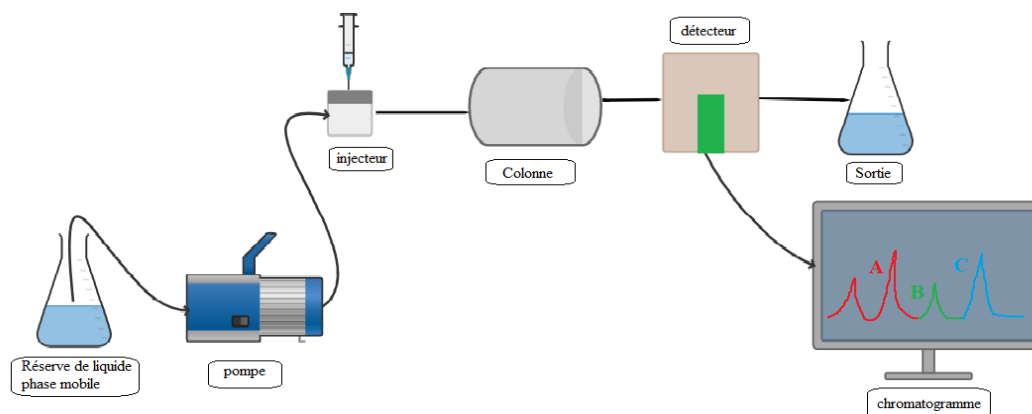


Figure 22 : principe de fonctionnement de l'HPLC

Dans certaines conditions chromatographiques, le temps de rétention est temps :

- Le temps auquel un composé est élué de la colonne et détecté ;
- Caractérise qualitativement une substance. L'amplitude des pics ou la zone délimitée par les pics et l'extension de la ligne de base est une mesure de la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

V.2.2. Protocole expérimental

Les analyses HPLC ont été effectuées sur un système DIONEX UltiMate 3000 équipé d'un détecteur à réseau de photodiodes (PDA). Une colonne Hypersil C18 (250 x 4,6 mm, 5 μ m) a été utilisée. La phase mobile était composée de Phase A/Phase B dans un rapport de 55/45 (v/v) (tampon pH = 3,5 : acétonitrile) à température ambiante (30°C). La Phase A était constituée de 1 ml de H₃PO₄ dans un litre d'eau, et la Phase B de 1 ml de H₃PO₄ dans un litre d'acétonitrile. Le volume d'injection était de 50 μ L et la longueur d'onde de détection était de 260 nm. La technique HPLC a été appliquée pour l'identification des produits de réaction en les comparant aux étalons correspondants.

V.3. Chromatographie liquide-spectrométrie de masse (en tandem)

La méthode de LC-MS/(MS₂) est devenue populaire pour la détection des composés polaires, non volatils et thermiquement labiles des PPSP depuis la fin des années 1980. Dans cette méthode, la LC est utilisée pour séparer les composés cibles, tandis que la MS confirme les analytes cibles, ce qui permet d'obtenir des LOD plus faibles par rapport à la LC-UV. Pour chaque composé cible dans différentes matrices, les paramètres de l'instrument doivent être optimisés, notamment le pH de la phase mobile, la combinaison de différentes phases mobiles et le débit [107].

Différentes études ont utilisé la LC-MS/MS pour détecter les PPSP dans les échantillons d'eau, qui a détecté 6 composés de PPCP dans des filtres à sable lents, avec des LOD variant de 0,2 à 0,7 µg/L. Zhu et al. (2013) ont développé une méthode de détection de 18 composés de PPCP à partir d'eau de surface en utilisant la LC-MS/MS, avec des LODs qui se situaient entre 0,02 et 10,00 ng/L. Li et al. (2015) ont utilisé la LC-MS/MS pour détecter 8 antibiotiques dans les eaux usées, avec des LOD compris entre 0,12 et 2,40 ng/L. Tous les composés ont été séparés en cinq minutes. Cependant, la méthode de LC-MS/(MS2) nécessite de grandes quantités de consommables tels que des solvants organiques et de l'azote liquide, ainsi que de l'électricité. Les effets de matrice peuvent également constituer un autre inconvénient majeur de cette méthode, en particulier lorsqu'on travaille en mode d'ionisation par électroébulisaison (ESI). Les effets de matrice peuvent conduire à la suppression ou au renforcement des signaux de l'analyte, entraînant parfois des résultats erronés.

V.4. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (ou DCO) est la quantité d'oxygène consommée en mg/L par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies [108]. La DCO est utilisée comme mesure de polluants. Elle est normalement mesurée aussi bien dans les installations de traitement d'eaux usées municipales qu'industrielles et donne une indication de l'efficacité du processus de traitement. On évalue la quantité d'oxygène (en mg.l⁻¹) [109]. - Mode opératoire Prélever 2 ml d'eau usée et 2 ml d'eau épurée, qui seront rajoutés aux deux tubes de réactif à DCO (figure 23), contenant du dichromate de potassium (oxydant puissant). La plage de mesure du premier tube qui contient les eaux usées est de [0 à 1500 ppm] et le second, celui des eaux épurées est de [0 à 150 ppm].

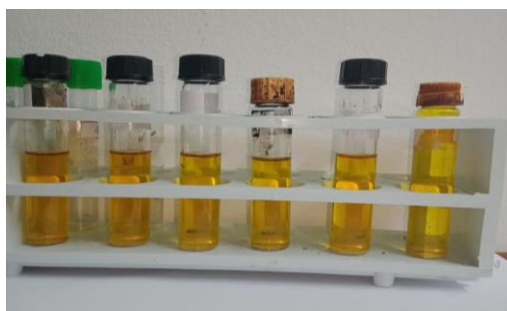


Figure 23 : Photo des réactifs de la DCO

Les deux tubes seront chauffés pendant 2 heures à une température de 150°C au réacteur à DCO (figure 24). Les composés organiques oxydables réduisant les ions dichromate (Cr⁶⁺) en ions chrome (Cr³⁺).

Attendre 20 min, temps nécessaire au refroidissement des tubes avant d'effectuer les mesures au spectrophotomètre. On règle le numéro du programme à 435, la longueur d'onde à 620 nm et on pose le blanc dans le spectrophotomètre pour l'étalonner à zéro pour permettre de d'analyser l'échantillon des eaux usées. Les résultats affichés sont exprimés en mg d'oxygène par litre.



Figure 24 : Photo du réacteur d'oxydation de la DCO (HACH)

V.5. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La demande biologique en oxygène (ou DBO) est la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes pour assimiler la pollution biodégradable sur une période définie.

En effet, une période allant de 21 à 28 jours serait nécessaire aux micro-organismes pour assimiler la totalité de la pollution biodégradable [110]. Il a été déterminé après une période de 5 jours (DBO₅) correspondant à l'assimilation de la pollution biodégradable carbonée (oxydation), et après que les micro-organismes assimilaient la pollution biodégradable azotée (nitrification). La détermination de la Demande Biologique en Oxygène est une façon indirecte d'évaluer la quantité de matières biodégradables essentiellement organiques contenues dans l'eau[3]. - Mode opératoire On remplit deux flacons, le premier par 150 ml d'eau usée et le second par 400 ml d'eau épurée.

On place un barreau magnétique dans chacun des flacons pour l'homogénéisation. On rajoute 1g d'hydroxyde de potassium (KOH) dans les bouchons hermétiques pour absorber l'humidité (CO₂) et on visse l'oxytope sur le flacon (figure 25). Ensuite on règle les plages des mesures de [0 à 600] pour les eaux usées et de [0 à 90] pour les eaux épurées.



Figure 25 : Photo du flacon à DBO avec oxytpe

Les échantillons sont placés dans une chambre thermostatée et sombre durant leurs mesures de DBO_5 (figure 26). On place les deux échantillons dans l'incubateur pendant 05 jours à une température de 20°C . Les valeurs prises, seront celles affichées à la fin des 05 jours.



Figure 26 : Photo du D.B.O mètre (VELP SCIENTIFICA)

VI. Méthodologie de plan d'expérience

L'utilisation de plan d'expérience est un outil indispensable, particulièrement dans le domaine du développement de procédés afin d'appréhender correctement les différents mécanismes de fonctionnement d'un processus expérimental.

En effet, la méthodologie de plan d'expérience est une démarche statistique permettant avec un minimum d'essais expérimentaux de caractériser un processus par un modèle mathématique.

Cette approche statistique permet de déterminer les éventuelles interactions entre les divers paramètres régissant ce processus, d'évaluer les erreurs expérimentales ainsi que les erreurs d'ajustement du modèle et bien sûr, dans une optique d'optimisation, de pouvoir prédire avec justesse n'importe quelle valeur comprise dans le domaine expérimental. En d'autres termes, la méthodologie de plan d'expérience permet d'extraire le maximum d'informations avec un minimum d'essais expérimentaux (l'expérience coûte cher en temps et en moyen) afin de caractériser un processus de manière la plus précise possible.

Cette méthode statistique est cependant fastidieuse et nécessite une multitude de calculs statistiques afin de trouver et de valider le modèle mathématique caractérisant le plus précisément possible le phénomène ou le processus étudié. Pour cela, un logiciel de plan d'expérience, Design-Expert version 7, offrant une multitude de possibilités a été utilisé afin de planifier les expérimentations.

VI.1. Plan factoriel

Parmi les différents plans expérimentaux, les plans factoriels sont les plus courants car ils sont simples à mettre en œuvre et ils permettent de mettre en évidence très rapidement l'existence d'interactions entre les facteurs. L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur la plus basse (-1) et sa valeur la plus haute (+1). En d'autres termes, cela revient à normaliser les facteurs afin de pouvoir les comparer entre eux. Il est donc plus aisé, à partir de cette hypothèse, de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser. Les plans factoriels sont basés sur des critères d'orthogonalités c'est-à-dire que les niveaux de chaque paramètres (-1 et +1) sont combinés les uns avec les autres.

Ainsi, pour k facteurs, on se retrouve avec un ensemble de 2^k valeurs possibles. Par exemple pour trois facteurs (X_1 , X_2 et X_3), le plan factoriel peut être représenté sous la forme d'un cube (Figure 27) dont les coordonnées spéciales correspondent aux valeurs normalisées des différents facteurs ($x = X_1$; $y = X_2$; $z = X_3$). Ainsi, dans le cas d'un plan factoriel, les essais à réaliser ($N = 2^3$) correspondent aux sommets du cube ($\pm 1, \pm 1, \pm 1$).

Le plan factoriel est un outil de décision qui permet d'obtenir le maximum d'informations sur les effets et interactions des différents facteurs influençant la réponse, mais en aucun cas, il ne peut être utilisé exclusivement pour une optimisation d'un processus donné.

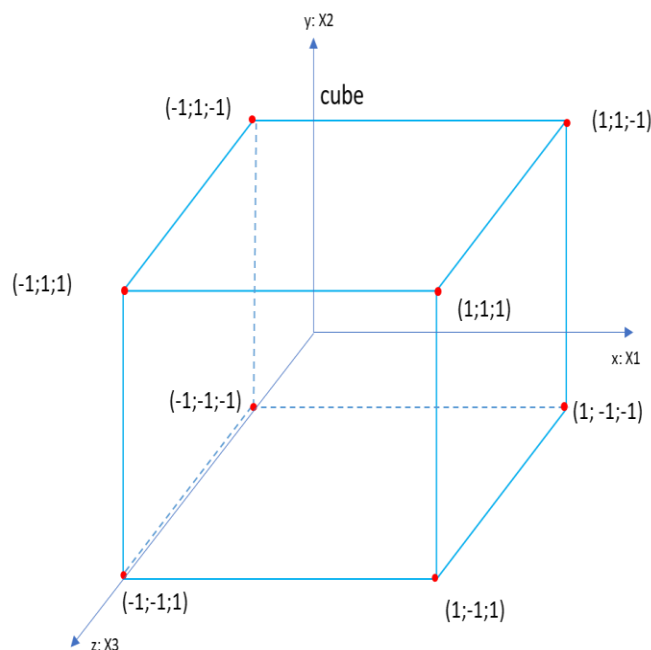


Figure 27 : Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour $k=3$

Dans le cadre d'une optimisation, il est donc nécessaire d'obtenir des informations supplémentaires à l'intérieur même du domaine expérimental. Les plans en surface de réponse (PSR) permettent de décrire le processus dans l'ensemble du domaine expérimental et ainsi de déterminer le paramétrage optimal de facteurs expérimentaux.

Ces plans utilisent au minimum 3 niveaux pour les facteurs expérimentaux. Il existe plusieurs plans en surface de réponse telle que les plans centraux composites, les plans de Box-Behnken, les plans factoriels à 3 niveaux et les plans de Draper-Lin.

VI.2. Plan central composite

Le plan central composite s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel ($2k$) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un à un à une distance $\pm \alpha$ du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse.

Cette matrice d'expériences peut être également représentée sous la forme de cube. Par exemple pour $k=3$, on a la représentation suivante (figure 28) :

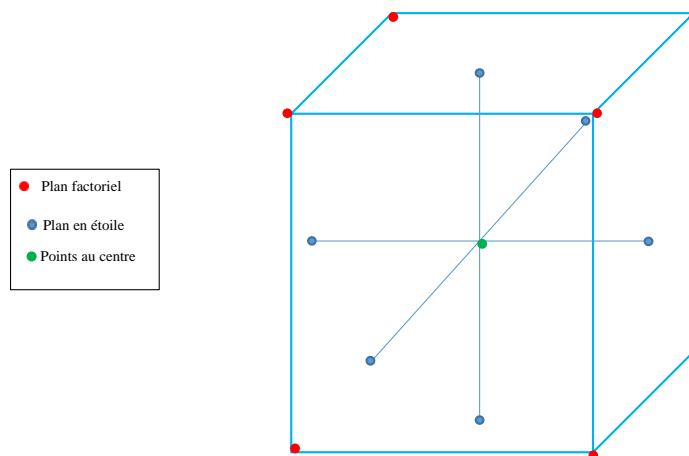


Figure 28 : Plan central composite

Les coordonnées des points en étoiles dépendent des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. En générale, les critères de « presque orthogonalité » ou « d'isovariance par rotation » sont retenus.

VI.2.1. Plan Box-Behnken

Les plans Box-Behnken sont une structure symétrique dans lesquelles chaque facteur prend 3 niveaux. Dans ce type de plan, chaque paire de facteurs est lié à une matrice factorielle 22 (mise à l'échelle ± 1), tandis que les autres facteurs restent fixés au centre du domaine expérimental.

Les plans Box-Behnken sont ainsi caractérisés par une combinaison de plan factoriel à 2 niveaux ($k*(k-1)/2*22$) complété par des essais au centre du domaine expérimentale. Contrairement au plan central composite, les plans Box-Behnken nécessitent moins d'expérimentation tout en conservant de bonnes propriétés statistiques.

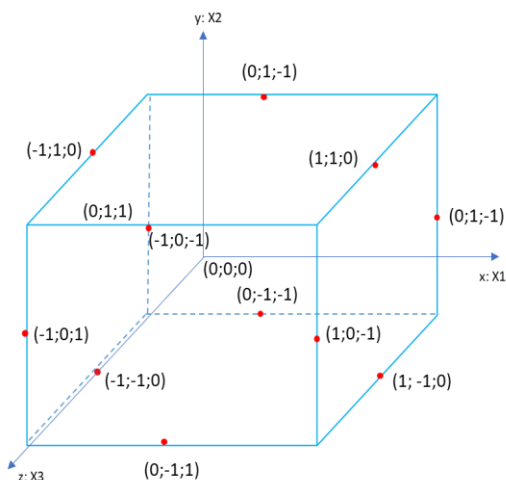


Figure 29 : Cube de la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken

La Figure 29 montre une représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken (k=3). Ces deux types de plans expérimentaux ont été employés au cours de cette thèse pour décrire et optimiser les processus de dégradation photocatalytique de polluant étudiés.

VI.2.2. Exploitation des résultats issus de la matrice expérimentale

L'exploitation des résultats issus de la matrice d'expérimentation choisit consiste à établir par un modèle mathématique, la relation entre la réponse et les différents facteurs d'étude.

Dans un procédé d'optimisation, la réponse peut être simplement reliée aux facteurs choisis par un modèle linéaire ou quadratique. Le modèle quadratique inclut le modèle linéaire et peut être décrit comme suit :

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^K b_j x_j + \sum_{j=1}^K b_{jj} x_j^2 + \sum_i \sum_{j=2}^K b_{ij} x_i x_j + e_i \quad (49)$$

Où y est la réponse, x_i et x_j sont les variables (i=1-5), b_0 est la moyenne, b_j , b_{ij} et b_{jj} (i et j = 1-5) sont les coefficients d'interactions linéaire, quadratique et de second degré respectivement et e_i l'erreur. Les modèles de degré supérieur à 2 (3, 4, 5, 6) ne peuvent être retenus puisque le nombre de points du plan utilisés pour déterminer l'ensemble des termes du modèle est insuffisant.

L'étape suivante consiste à étudier les différents modèles mathématiques proposés par le logiciel, de les comparer en termes de significativité et d'ajustement pour en sélectionner un qui servira à l'optimisation et à la prédiction de valeurs expérimentales. Afin d'évaluer correctement la significativité et la pertinence d'un modèle par rapport aux données expérimentales, plusieurs éléments statistiques doivent être pris en compte tel que le test de Fisher-Snédecor et les valeurs de R^2 actuel et prédit. Le test de Fisher-Snédecor est utilisé afin d'évaluer la significativité du modèle par rapport au résidu ainsi que la significativité de l'erreur liée au manque d'ajustement du modèle par rapport à l'erreur purement expérimentale.

Ce terme comprend l'ensemble des erreurs liées au manque d'ajustement du modèle et des erreurs liées à l'expérimentation. Les coefficients de détermination R^2 et R^2 adj expriment la qualité d'ajustement du modèle polynomial résultant. R^2 se définit comme étant le carré des réponses prédites corrigé de la moyenne divisé par le carré des réponses mesurées corrigé de la moyenne.

L'inconvénient du R^2 est que la qualité du modèle n'est ainsi garantie selon le nombre de résultats et le modèle choisi.

$$R^2 = 1 - \left[\frac{SS_{résidus}}{SS_{résidus} + SS_{modèle}} \right] \quad (50)$$

Le terme R^2 prédit représente la somme des carrés des réponses prédites. Il correspond à la variation autour de la moyenne dans les données prédites. R^2 prédit diminue en présence de trop de termes non significatifs.

$$R^2_{prédit} = 1 - \left[\frac{PRESS}{SS_{résidus} + SS_{modèle}} \right] \quad (51)$$

Le terme PRESS (Predicted Residual Error Sum of Squares) mesure la qualité de l'ajustement du modèle à chaque point du plan. La position de chaque point est prédite sur la base d'un modèle contenant tous les points excepté le point en question. La somme des carrés des résidus, c'est à dire la somme des écarts entre les réponses mesurées et prédites, est réalisée.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{1 - h_{ii}} \right)^2 \quad (52)$$

Une fois le modèle mathématique choisit et validé en termes de significativité, celui-ci peut être utilisé pour décrire le processus dans l'ensemble du domaine expérimental et ainsi pouvoir prédire des réponses des variables dépendantes selon des valeurs de variables indépendantes déterminées.

VI.2.3. Les conditions étudiées

Les résultats issus de la modélisation exposés dans cette thèse ont été obtenus au moyen du logiciel JMP. Cet outil se révèle être un atout majeur en matière de conception de stratégies expérimentales optimales et d'analyse de plans d'expérience. Comme le suggèrent diverses références, JMP présente l'avantage indéniable de mise en œuvre rapide, ce qui en fait un choix privilégié pour la gestion d'enquêtes s'appuyant sur des plans expérimentaux.

Dans le cadre de cette recherche, le plan expérimental retenu est le plan de Box-Behnken, doté d'un modèle polynomial de second ordre. Ce choix a été motivé par la nécessité de fournir un modèle robuste pour représenter avec précision le phénomène à l'étude. Ainsi, il a été possible d'évaluer l'influence de trois facteurs majeurs, à savoir le pH (X_1), la dose (X_2) et la concentration du médicament (X_3), sur trois niveaux distincts (-1, 0, +1). Ces niveaux ont été soigneusement sélectionnés pour permettre une exploration complète des réponses du système, fournissant ainsi une base solide pour les analyses et les conclusions de cette étude.

VII. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

VII.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Une nouvelle théorie appelée théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été proposée dans les années 1960 pour tenter de contourner les inconvénients susmentionnés de la méthode Hartree-Fock. Hohenberg et Kohn ont tout d'abord prouvé que l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons est une fonction unique de la densité électronique $\rho(r)$ [111]. Par conséquent, l'énergie totale du système en tant que fonction de la densité électronique peut être s'écrire comme suit :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (53)$$

Où $T[\rho]$, $V_{ne}[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont respectivement l'énergie cinétique, l'énergie potentielle du noyau-électron et les interactions électron-électron. En ce qui concerne $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ elles sont des fonctions universelles alors que $V_{ne}[\rho]$ est une fonction dépendant du système, qui peut être exprimée comme suit :

$$V_{ne}[\rho] = \int V_{ne}(r)\rho(r)dr \quad (54)$$

Ensuite, Hohenberg et Kohn ont déclaré que l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle par rapport à la densité électronique à l'aide de la méthode de variation en minimisant la fonctionnelle par rapport à la densité d'électrons à l'aide de la méthode de variation que la densité de l'état fondamental peut aboutir à l'énergie la plus basse du système [112].

VII.2. Equations de Kohn-Sham

Après l'énoncé du théorème de Hohenberg-Kohn, Kohn et Sham ont proposé un moyen de déterminer ρ en se basant sur le schéma de l'orbitale d'un seul électron, connu sous le nom d'équation de Kohn-Sham [113].

Sur la base de l'hypothèse de l'électron unique, la fonction d'onde à plusieurs électrons peut être d'un seul électron, la fonction d'onde à plusieurs électrons peut être écrite comme un seul déterminant de Slater de fonctions d'onde à un seul électron :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (55)$$

Où V_{eff} désigne le potentiel externe effectif, y compris le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel de corrélation d'échange [114]. La densité électronique peut être calculée comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (56)$$

Ainsi, l'énergie totale avec les équations de Kohn-Sham peut être dérivée comme suit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (57)$$

Où $T_s[\rho]$ représente l'énergie cinétique de Kohn-Sham des électrons qui n'interagissent pas, $V_{ext}(\mathbf{r})$ fait référence au terme potentiel externe, $E_{ee}[\rho]$ est l'énergie des interactions électron-électron, et $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation du système [115]. Dans les équations de Kohn-Sham, $T_s[\rho]$, $V_{ext}(\mathbf{r})$ et $E_{ee}[\rho]$ peuvent être exprimées sous une forme mathématique exacte, alors que le seul terme inconnu est le terme de corrélation d'échange. Par conséquent, la DFT a encore besoin d'approximations supplémentaires pour résoudre avec succès le terme d'échange-corrélation.

VII.3. Approximation de la densité locale et approximation du gradient généralisé

De nombreuses tentatives ont été faites pour traiter avec précision le terme de corrélation. L'une d'entre elles, réussie mais quelque peu approximative, est l'approximation de la densité locale (LDA). Dans les LDA, on a supposé que la densité d'électrons était traitée comme un gaz d'électrons uniforme. L'hypothèse que la densité d'électrons est traitée comme un gaz d'électrons uniforme (UEG), qui possède la même densité d'électrons à cet endroit de l'espace [116] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \quad (58)$$

Où ρ est la densité électronique et $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule.

L'énergie totale d'échange-corrélation peut être séparée en deux termes linéaires comprenant les interactions d'échange et de corrélation les interactions d'échange et de corrélation, comme indiqué ci-dessous :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (59)$$

Le terme d'échange est exprimé en détail dans la formule de Dirac comme suit :

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (60)$$

Malheureusement, la description explicite du terme de corrélation n'est toujours pas disponible, la solution étant d'utiliser des simulations quantiques de Monte Carlo, où la densité électronique intermédiaire peut être réalisée avec des énergies de corrélation précises et les énergies dans toute la gamme peuvent être calculées par interpolation.

Malgré la grande précision de la LDA sur les géométries moléculaires et les fréquences vibratoires, elle reste peu efficace pour prédire les énergies de liaison en raison de la tendance à sous-estimer l'énergie d'échange et à surestimer l'énergie de corrélation. Pour corriger ce problème, la non-homogénéité de la densité électronique réelle est étendue sur la base non seulement de la densité électronique mais aussi du gradient de la densité, connu sous le nom d'approximations de gradient généralisées (GGA). Le développement de fonctionnelles GGA telles que PW91 et PBE jouent toujours un rôle crucial dans les calculs DFT [117,118].

VIII. Protocole d'adsorption

Afin d'optimiser les facteurs opératoires qui affectent l'adsorption du sofosbuvir à température ambiante. Et d'évaluer le taux d'élimination maximale du sofosbuvir, des expériences d'adsorption ont été menées dans différentes conditions. Ces conditions comprenaient le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale du polluant.

Pour tester l'effet du pH sur le procédé d'adsorption, les pH des solutions ont été modifiés avec du HCl 0,1M ou du NaOH 0,1M. Le pH des échantillons a été ajusté à intervalles réguliers sur la table d'agitation afin de s'assurer qu'il reste constant tout au long de la préparation de l'échantillon. Trois valeurs de pH ont été testées : pH 3, pH 7 et pH 11.

Trois concentrations initiales de sofosbuvir ont été examinées à savoir 0,05 mM, 0,1 mM et 0,15 mM. La masse d'adsorbant a été ajoutée à différentes concentrations variant de 1 g.L⁻¹ à 4 g.L⁻¹ de perlite, de 0,25 g.L⁻¹ à 1 g.L⁻¹ de charbon actif dans un volume de 100 mL de solution de sofosbuvir et de 0,5 g.L⁻¹ à 1,5 g.L⁻¹ des billes dans un volume de 10 mL de solution de sofosbuvir avec une concentration de 0,1 mM. Le mélange a été maintenu sous agitation à 350 rpm pour permettre au processus d'adsorption de se produire. A des intervalles du temps les échantillons ont été séparés de l'adsorbant par un système de filtration utilisant un filtre en verre avec un diamètre de pore entre 10 et 16 µm.

La capacité d'adsorption (Q_t) au temps t (min) a été calculée en utilisant l'expression suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (61)$$

Où Q_t est la capacité d'adsorption en mg de sofosbuvir par gramme d'adsorbant C_0 est la concentration initiale de sofosbuvir (mg.L⁻¹), C_t est la concentration de sofosbuvir au temps t (mg.L⁻¹), V est le volume total de la solution (L) et m est la masse d'adsorbant dans la solution (g).

Le pourcentage d'élimination du médicament peut être déterminé à l'aide de la relation suivante:

$$\% \text{ Pourcentage} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \quad (62)$$

L'étude visait à déterminer les conditions optimales d'adsorption du sofosbuvir, qui est une étape critique dans son élimination des eaux usées.

IX. Protocole de photocatalyse

La dégradation et minéralisation photocatalytique du sofosbuvir par les catalyseurs étudiés à été menée dans un réacteur photocatalytique (figure 30). Le dispositif expérimental était centré autour d'une lampe à mercure haute pression HRL 125W/230/E27 $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, positionnée au centre du réacteur. Cette lampe agissait comme une source puissante de rayonnement ultraviolet (UV), jouant un rôle clé dans la dégradation photocatalytique du composé. Pour surveiller en détail la progression de la réaction photochimique, des échantillons de 5 mL de la solution en suspension ont été prélevés à intervalles réguliers. Ces échantillons ont ensuite été soumis à un filtrage rapide à travers un filtre de $0,45 \mu\text{M}$ (13HP020AN, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japon) afin de garantir la pureté de la solution extraite. Cette approche rigoureuse nous a permis d'obtenir une compréhension exhaustive de la dégradation graduelle du sofosbuvir sous l'influence conjointe de la lumière UV et des catalyseurs étudiés, fournissant ainsi des informations cruciales sur la cinétique de la dégradation photocatalytique du composé.

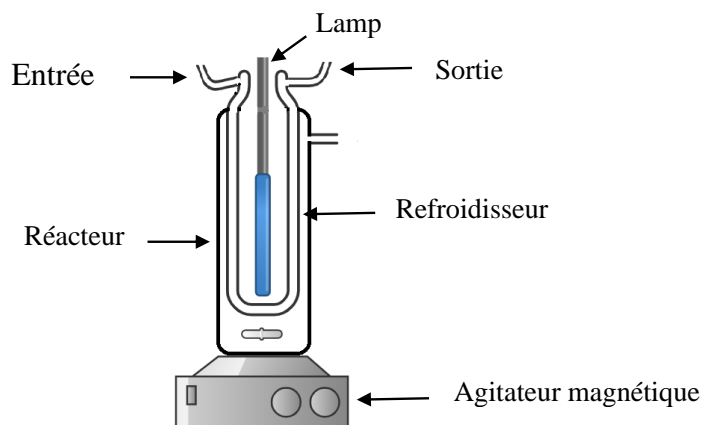


Figure 30 : Réacteurs photocatalytiques pour le traitement de l'eau

Le suivi de la dégradation du sofosbuvir a été effectué par analyse des échantillons par HPLC. Ensuite, l'efficacité de la dégradation en fil du temps a été calculée de manière rigoureuse à l'aide de l'équation suivante :

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (63)$$

Où C_0 est la concentration initiale de sofosbuvir et C_t est la concentration de sofosbuvir au temps t .

Pour étudier la cinétique de photodégradation du sofosbuvir, les chercheurs ont tracé les réponses en utilisant une équation cinétique de pseudo-premier ordre, où C représente la concentration de sofosbuvir à un instant donné (t), et C_0 est la concentration initiale de sofosbuvir. Cette équation comprend également une constante de vitesse de réaction du pseudo-premier ordre, k .

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -Kt \quad (64)$$

Le suivi de la minéralisation des solutions par photocatalyse a été effectué par mesure de DCO. Toutes les expériences de DCO ont été menées dans un environnement.

X. Traitement biologique

Dans cette étude, des boues activées ont été collectées dans une station d'épuration locale et soumises à divers traitements afin de les préserver et de les propager en vue d'expériences ultérieures. Pour garantir l'élimination de tous les nutriments présents dans le milieu de production, les boues collectées ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et filtrées.

Les boues activées ont ensuite été cultivées sous flux d'oxygène dans un milieu inorganique, composé de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (22,5 mg.L⁻¹), K_2HPO_4 (217,5 mg.L⁻¹), KH_2PO_4 (85 mg.L⁻¹), NH_4Cl (5 mg.L⁻¹), $CaCl_2$ (27.5 mg.L⁻¹), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.25 mg.L⁻¹), et $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (334 mg.L⁻¹), pour maintenir sa viabilité. L'inoculation a été réalisée pour atteindre une biomasse avec une concentration initiale de 1 g.L⁻¹ dans la phase aqueuse. Les boues activées ont ensuite été ajoutées à des solutions (200 mL) dans des fioles Erlenmeyer de 250mL et incubées pendant trois semaines à 30°C.

Des échantillons ont été prélevés à des intervalles spécifiques, notamment au début, à 0, 2, 4, 7, 14 et 21 jours, en vue d'une analyse plus approfondie. Afin de réduire la variabilité de la procédure analytique, tout le contenu de la fiole a été prélevé à chaque période d'échantillonnage et le pH a été ajusté à 7,0 avec 1 mol.L⁻¹ NaOH.

Les échantillons obtenus ont ensuite été analysés pour la demande chimique en oxygène (DCO) afin de déterminer l'efficacité des boues activées à éliminer la matière organique des eaux usées.

XI. Conclusion

Le chapitre des matériaux et méthodes a joué un rôle essentiel dans la préparation et la mise en place de notre étude. Nous avons soigneusement détaillé les matériaux utilisés, en mettant en évidence leur pertinence et leurs caractéristiques spécifiques pour notre recherche. De plus, nous avons exposé en détail les méthodes expérimentales, garantissant ainsi la reproductibilité de nos résultats. La description minutieuse des procédures de prélèvement d'échantillons, des techniques d'analyse, et des instruments employés assure une base solide pour la collecte de données de haute qualité. De plus, les protocoles de manipulation des échantillons, de traitement des données et d'analyse statistique ont été présentés en détail, garantissant une approche scientifique rigoureuse. En fin de compte, ce chapitre sert de pilier fondamental pour l'ensemble de notre étude, fournissant les outils nécessaires pour collecter, analyser et interpréter les données qui seront présentées dans les chapitres suivants. Il reflète notre engagement envers la qualité de la recherche entreprise et notre désir de fournir des résultats fiables et significatifs dans le cadre de notre investigation.

CHAPITRE III :
SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES MATERIAUX

I. Introduction

L'objectif principal de cette étude consiste à synthétiser et caractériser des matériaux. Cette caractérisation englobe les aspects physico-chimiques, la structure en profondeur ainsi que la morphologie détaillée qui jouent un rôle crucial dans les propriétés interfaciales de ces matériaux. Pour une interprétation précise des phénomènes à l'interface solution-solide, une compréhension approfondie des propriétés texturales et superficielles des matériaux est nécessaire. Par conséquent, il est essentiel d'exposer en détail la méthode de préparation des échantillons et de spécifier les caractéristiques de chaque support utilisé dans cette étude.

II. Caractérisation de la Perlite

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude radiocristallographie entamée dans le cadre de ce travail avait pour but de déterminer la composition minéralogique de la perlite étudiée. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de poudre. Dans la science des matériaux, la composition minéralogique d'un matériau est un paramètre essentiel qui détermine ses propriétés et ses applications. L'étude par diffraction des rayons X (DRX) est donc une technique largement utilisée pour identifier les espèces minérales présentes dans un matériau. Les résultats sont représentés sur la figure 31.

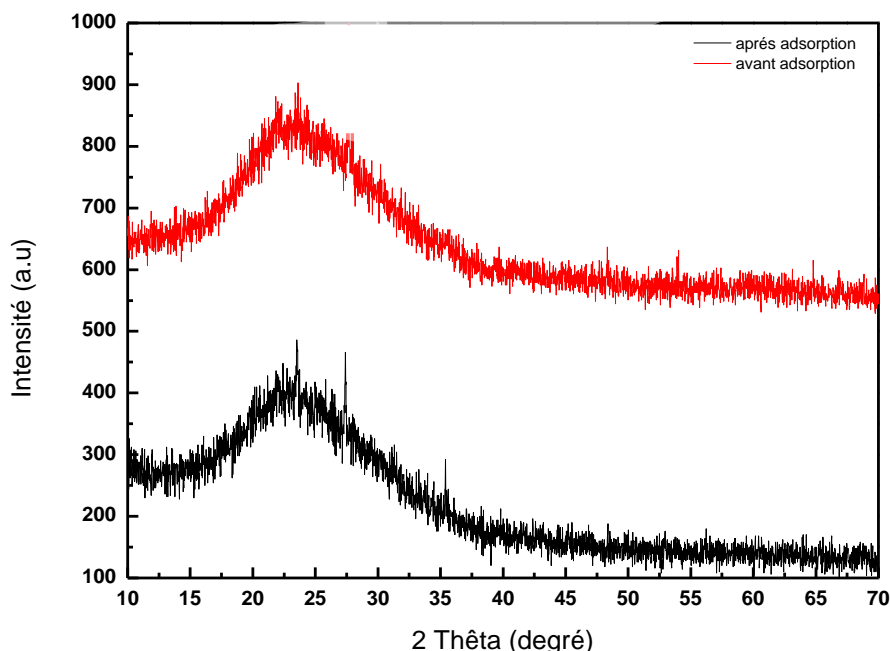


Figure 31 : Diffractogramme de la perlite

Le diagramme de diffraction obtenu à partir de la perlite expansée montre la présence d'une phase amorphe et d'un silicate faiblement cristallisé. L'identification d'une phase amorphe dans le diagramme de diffraction indique que le matériau n'a pas une structure cristalline bien définie.

La phase amorphe peut être due à plusieurs facteurs, tels qu'une croissance cristalline incomplète, un traitement à haute température ou un arrangement désordonné des atomes. La présence d'une phase amorphe peut affecter de manière significative les propriétés du matériau, telles que ses propriétés optiques, mécaniques et électriques.

En outre, le schéma de diffraction a montré une large bande à $2\theta=28$, qui indique la présence d'un silicate mal cristallisé. Le silicate mal cristallisé suggère que la perlite étudiée est un mélange complexe de différentes espèces minérales. Le faible degré de cristallinité du silicate pourrait résulter de facteurs tels qu'une croissance cristalline incomplète, un traitement à haute température ou une amorphisation. L'identification d'un silicate mal cristallisé est cruciale car elle peut affecter les propriétés physiques et chimiques du matériau [119].

II.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques analytiques les plus utilisées pour identifier les groupes fonctionnels et les vibrations moléculaires des matériaux. Dans cette étude, les caractéristiques de la perlite ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie infrarouge afin d'identifier les bandes vibratoires associées aux différents groupes fonctionnels du matériau. Les résultats sont illustrés dans la figure 32.

Le spectre infrarouge de la perlite montre quatre bandes d'adsorption importantes à 1636 cm^{-1} , 1002 cm^{-1} , 778 cm^{-1} et 448 cm^{-1} . La bande à 1636 cm^{-1} est attribuée à la vibration de liaison des molécules d'eau adsorbées, ce qui indique la présence de composants hydratés dans la perlite. La présence de molécules d'eau dans le matériau peut affecter de manière significative ses propriétés physiques et chimiques. Les deux bandes observées à 1002 cm^{-1} et 778 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement de Si-O de Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement.

Ces bandes sont représentatives des tétraèdres de silice et des atomes d'aluminium dans le matériau, indiquant la présence des deux composants dans la perlite. Les vibrations d'étirement de Si-O et de Si-O-Al sont essentielles pour déterminer les propriétés mécaniques du matériau, notamment sa résistance et son élasticité. La bande observée à 448 cm^{-1} est représentative d'une vibration d'étirement de la liaison O-Si-O, indiquant la présence de liaisons silicium-oxygène dans le matériau. La liaison O-Si-O est un composant essentiel des tétraèdres de silice, qui forment l'ossature de nombreux minéraux, dont la perlite. La vibration d'étirement de la liaison O-Si-O est essentielle pour déterminer la stabilité thermique et la réactivité chimique du matériau.

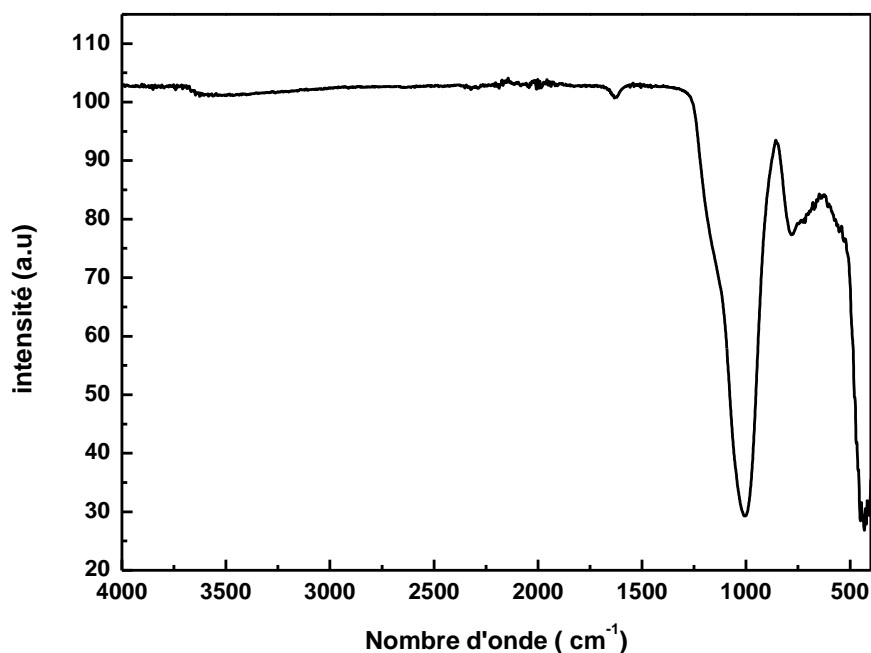


Figure 32 : spectroscopie infrarouge de la perlite

Dans l'ensemble, l'analyse infrarouge de la perlite a révélé la présence de différents groupes fonctionnels dans le matériau, notamment des composants hydratés, des tétraèdres de silice, des atomes d'aluminium et des liaisons silicium-oxygène.

Les bandes vibratoires associées à ces groupes fonctionnels fournissent des informations cruciales sur les propriétés physiques et chimiques du matériau, qui sont essentielles pour comprendre son comportement et ses applications potentielles [120].

II.3. Microscope électronique à balayage de l'E-perlite

Les caractéristiques de surface de l'E-perlite avant et après la sorption du sofosbuvir examinées par MEB sont illustrées dans la Figure 33.

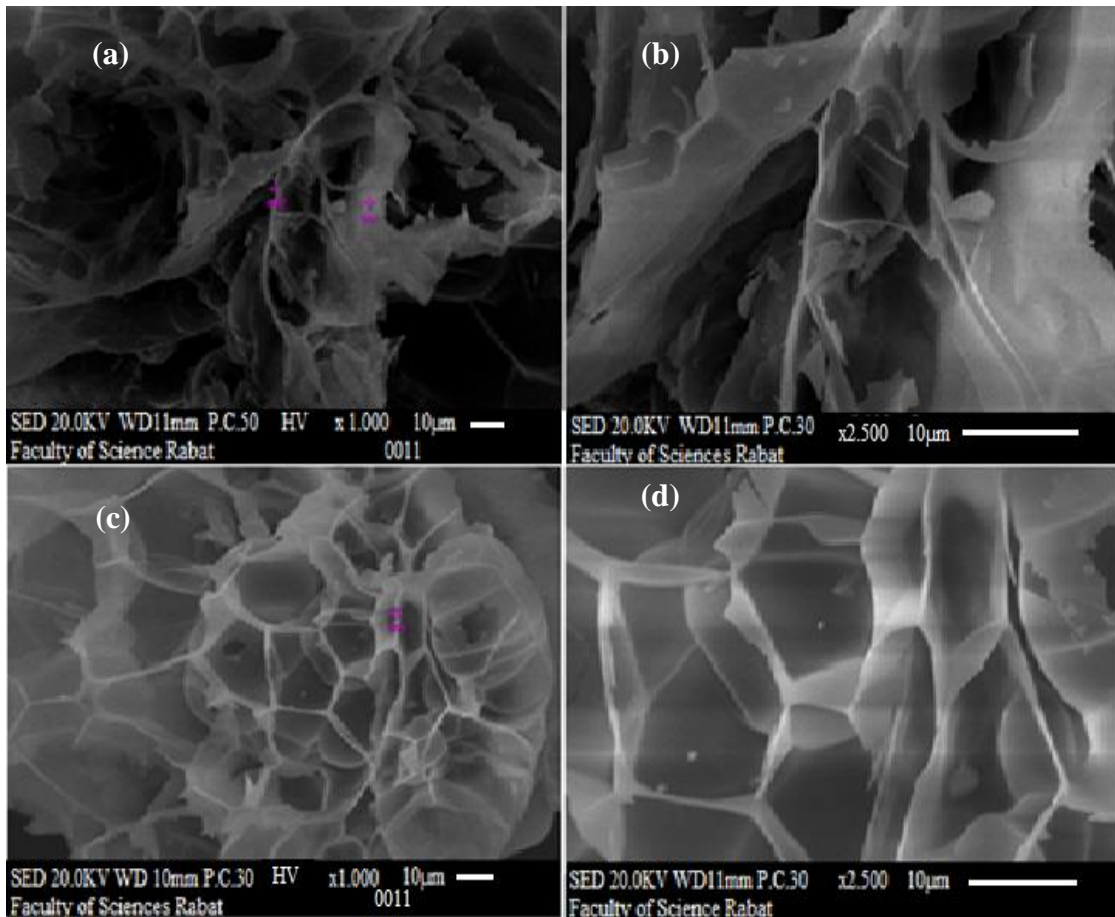


Figure 33 : MEB de E-perlite avant (a,b) et après adsorption de sofosbuvir (c,d)

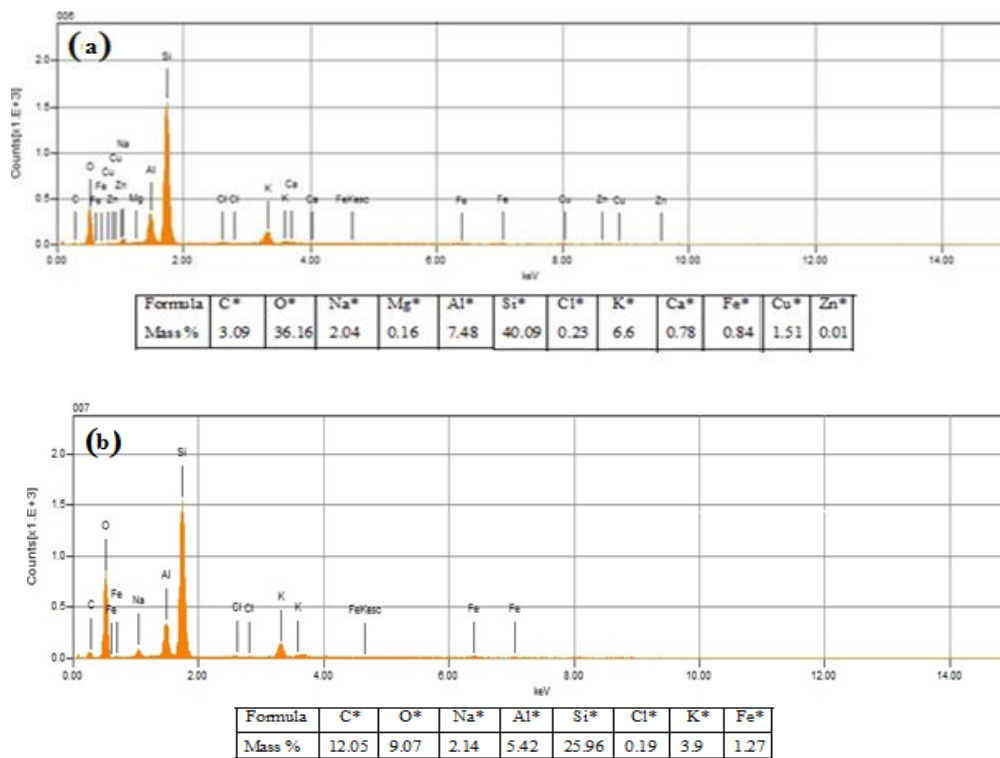


Figure 34 : Analyse EDS de E-perlite avant (a) et après adsorption de sofosbuvir (b)

La structure de l'E-perlite avant le procédé d'adsorption (Figure 33 (a,b)) montre une morphologie de surface très poreuse et stratifiée avec différentes tailles et formes. En outre, on peut également observer la présence de parois fines permettant au médicament sofosbuvir d'être capturé et adsorbé sur l'E-perlite. Après l'adsorption, la structure de l'E-perlite se transforme en nid d'abeille où les pores apparaissent notablement gonflés avec une forme hexagonale (Figure 33 (c,d)). La microanalyse EDS montre la présence de tous les éléments appartenant à l'E-perlite, en particulier les majors comme Si et O (Figure 34).

II.4. Point de chargement à pH zéro

Les résultats du point de chargement à pH zéro de l'E-perlite et du sofosbuvir sont présentés dans la figure 35.

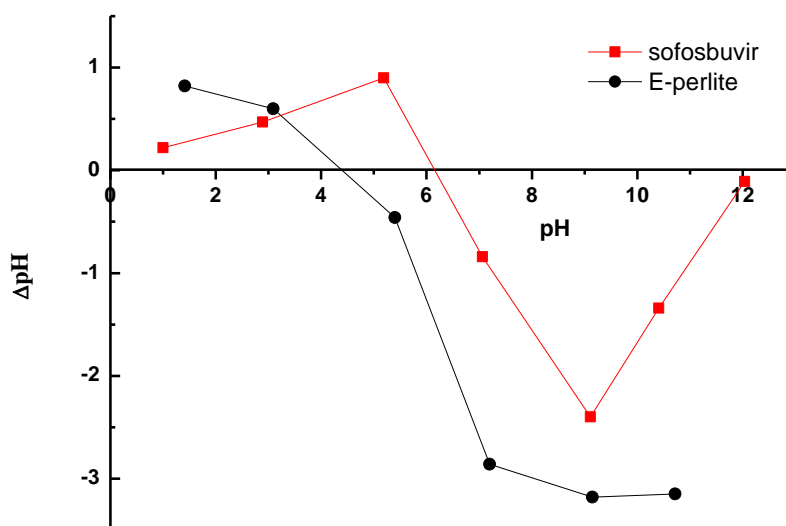


Figure 35 : Effet du pH sur le Le point de chargement à pH zéro du sofosbuvir et de l'E-perlite

Les résultats montrent que la surface d'E-perlite est chargée négativement sur une large gamme de pH allant de 5,1 à 12 alors qu'elle est chargée positivement pour le sofosbuvir à un pH variant entre 2 et 8 [55]. Par conséquent, une interaction électrostatique considérable entre les cations du sofosbuvir et la surface de l'E-perlite dans une gamme de pH comprise entre 5,1 et 7,2 se produit, ce qui confirme la contribution des interactions électrostatiques dans le phénomène d'adsorption et confirme les résultats ci-dessus [121]. D'autre part, pour des valeurs de pH inférieures à 5 et supérieures à 8, l'E-perlite et le sofosbuvir ont des charges de surface similaires, ce qui entraîne une répulsion électrostatique [122].

III. Charbon actif poudre synthétisé à base des coques d'argan

III.1. Synthèse du charbon actif poudre

Le processus de synthèse de CA consiste à utiliser des coquilles d'argan comme matière première (Figure 36). Les coques ont été soigneusement nettoyées à l'eau distillée, puis séchées dans un four à 50°C pendant 24 heures afin d'éliminer toute trace d'humidité. Avant le traitement, les coques d'argan ont été broyées et tamisées à l'aide d'un broyeur multifonction à grande vitesse, ce qui a permis d'obtenir une poudre d'une taille de 200 μm . La poudre obtenue a ensuite été mélangée à du H_3PO_4 dans un rapport de masse 1:1 et laissée au repos pendant une heure.

Le mélange résultant a ensuite été placé dans un four à 500°C pendant une heure pour subir une carbonisation et une activation. La poudre a été lavée plusieurs fois avec de l'eau bidistillée et du NaOH (0,1 M) afin d'éliminer l'agent activant jusqu'à l'obtention d'un pH de 6,5-7.

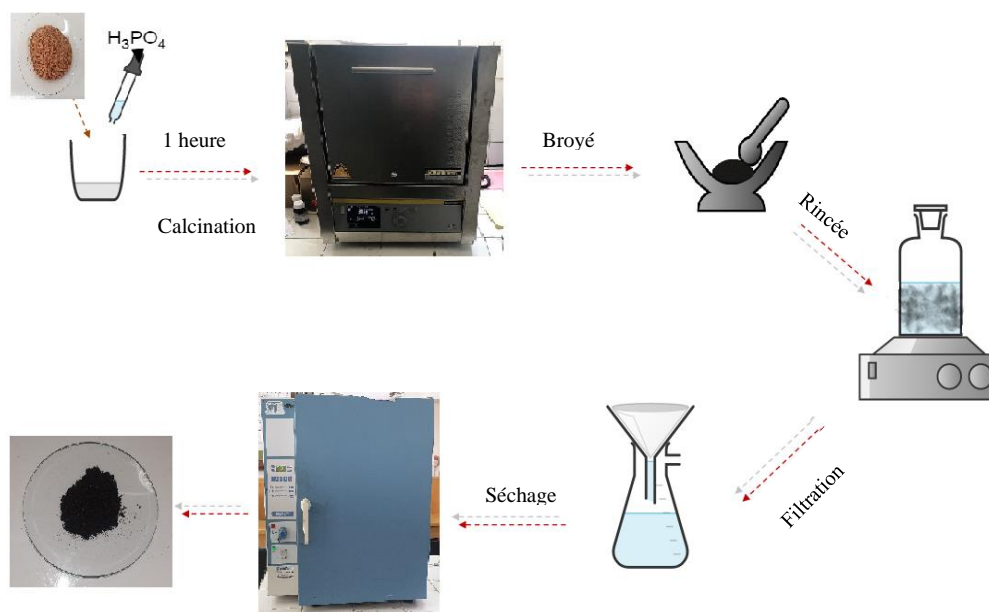


Figure 36 : production de charbon actif

Enfin, l'échantillon a été séché à 100°C pendant 24 heures et le produit obtenu a été stocké dans un conteneur en vue d'une analyse ultérieure. Ce processus rigoureux a permis de garantir que le produit final était de haute qualité et convenait à d'autres études.

III.2. Caractérisation du charbon actif

III.2.1. Comportement thermique sous atmosphère inerte

La dégradation thermique de biomasse synthétisé utilisée comme matière première a été étudiée à l'aide du ATG et DTG. Les courbes résultantes démontrent une perte de masse ATG relative entre 30 et 900 °C, séparée en plusieurs étapes comme illustré dans la figure 37.

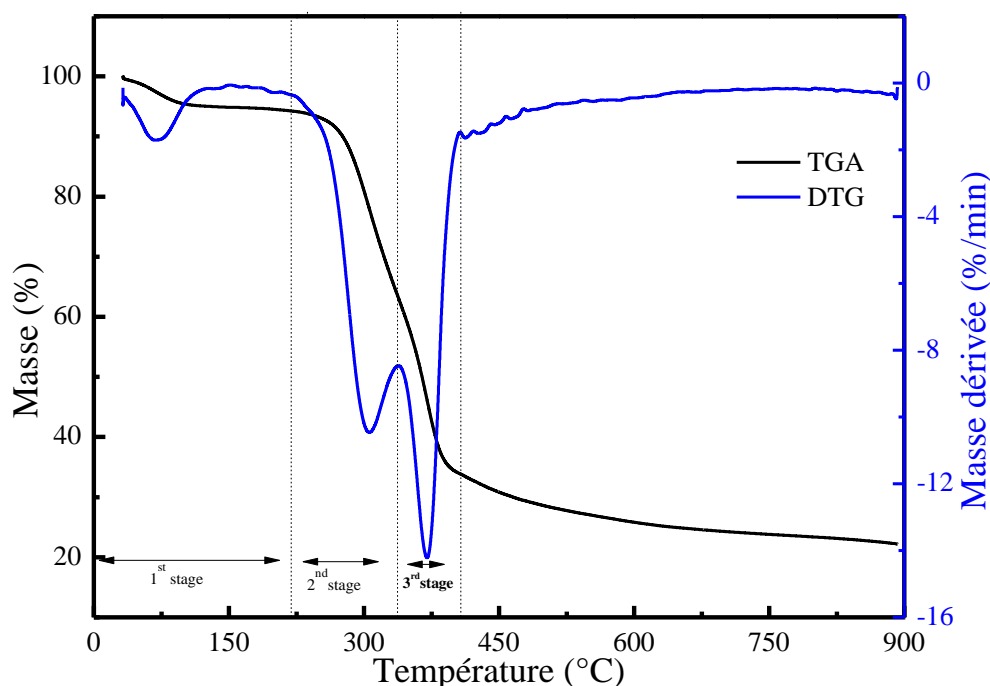


Figure 37 : Courbes ATG-DTG en condition de pyrolyse

Le processus pyrolytique de la coque d'argan est caractérisé par une perte de masse en trois étapes (Figure 37). La première perte de masse endothermique (5,5 % en poids) qui se produit entre 30 et 130 °C est due à la libération des particules de l'eau. La deuxième perte de masse (40,7 % en poids) est observée entre 217 et 355 °C, correspondant à la dégradation thermique de l'hémicellulose. La troisième perte de masse (32,9%) dans la gamme de température de 336,8 à 409 °C est liée à la dégradation du constituant cellulosique existant dans la particule et de la lignine au-dessus de 400 °C. En outre, au-dessus de 500 °C, le matériau devient stable. Sur la base de ces résultats et afin d'optimiser la température de calcination pour cette étude, nous avons mis l'accent sur la température de 500 °C. Le thermogramme DTG de la coque d'argan démontre les réactions possibles entre les différents constituants de ce matériau.

Le 1er pic situé à 69,9 °C est dû à l'énergie absorbée lors de l'évaporation de la coque d'argan. Les 2èmes et 3èmes pics situés à 307 et 370 °C correspondent respectivement à la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose [65,123].

III.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Figure des spectres FTIR des coquilles d'argan brutes (Figure 38), traitées thermiquement avec et son activation.

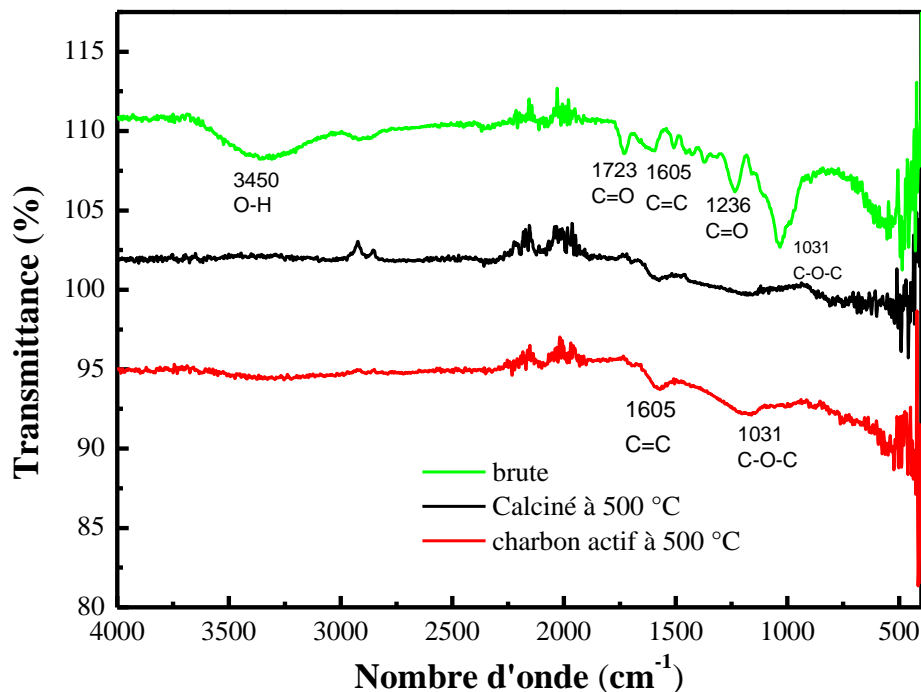


Figure 38 : Spectres FTIR des échantillons de CA

Le spectre FTIR de la coquille d'argan brute montre des bandes d'absorption majeures situées à 3450, 1737, 1620, et 1517 cm^{-1} . On observe une bande large à 3450 cm^{-1} [124]. Cette bande est principalement due à la caractéristique du groupe OH des liaisons hydrogène des groupes hydroxyles. La bande autour de 1723 cm^{-1} est liée à la vibration de la liaison C=O de l'acide carboxylique présent dans la lignine ou des groupes esters des hémicelluloses [125].

Il a également été noté l'existence d'une bande à 1600 cm^{-1} [126] associée à l'eau absorbée par la cellulose. La bande autour de 1450 cm^{-1} est corrélée aux déformations symétriques CH_2 présentes dans la cellulose [127]. La bande à 1370 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des groupes C-H et C=O du cycle aromatique dans le polysaccharide [128]. La bande d'absorption à 1230 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C=O du groupe acétyle présent dans la lignine et les hémicelluloses [125]. Le pic à 1040 cm^{-1} est attribué aux vibrations de valence des groupes CO et O-H de la cellulose [129]. Après pyrolyse, on remarque la disparition des bandes d'adsorption majeures 3450, 1737, 1620, 1370, 1230, 1040 cm^{-1} qui prouve la désintégration de la particule cellulosique, l'activation du biochar par l'acide phosphorique a révélé l'apparition du pic 1230 cm^{-1} correspond à la fonction carboxylique [130,131].

III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La mesure DRX a été appliquée aux coques d'argan traitées à l'acide pour étudier leur structure cristalline. La figure 39 montre les diagrammes DRX pour l'argan brut, l'argan calciné et l'argan traité à 500 °C.

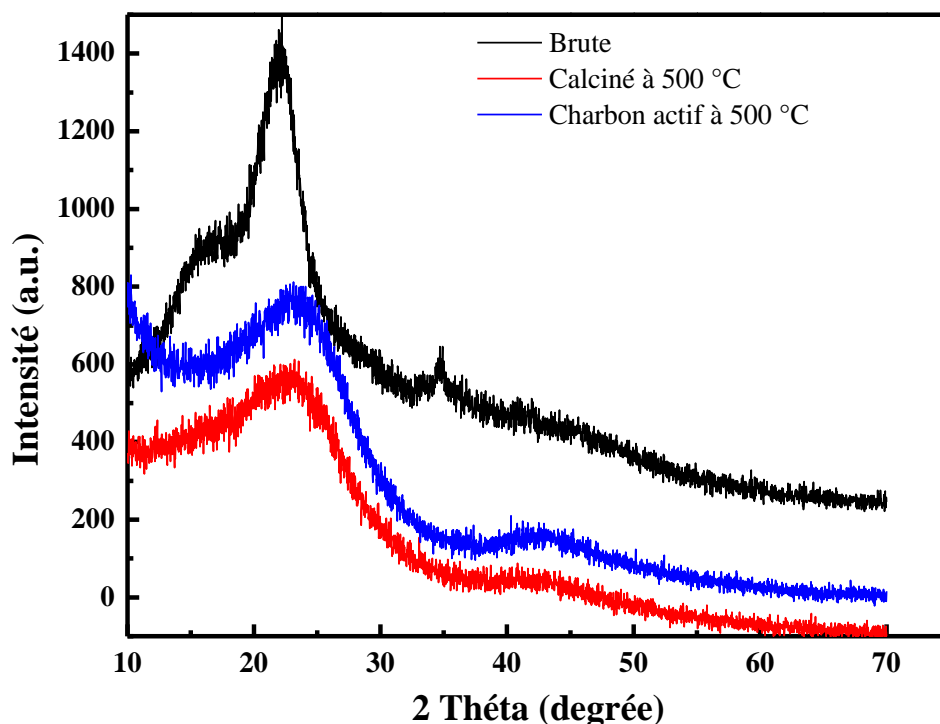


Figure 39 : Schémas DRX de la coquille d'argan a) brute, b) calcinée, c) activée

Les positions des pics des coques d'argan brut sont principalement situées dans la plage d'angles entre 10° et 30° et représentent les pics caractéristiques de la cellulose. La cellulose existe sous plusieurs états polymorphes, le plus connu étant la cellulose.

Elle est également appelée cellulose native, constituant la partie cristalline de la cellulose. Le diffractogramme obtenu à partir de coquilles d'arganier montre l'aspect typique de la cellulose. Le pic $2\theta = 16,7^\circ$ correspond au plan cristallographique équatorial (110) dans la maille monoclinique à deux chaînes. L'autre pic à $2\theta = 21,1^\circ$ correspond au plan équatorial principal (002) dans la maille monoclinique. Ce mélange de composants cristallins de teneurs différentes joue un rôle essentiel dans les propriétés structurelles et physiques des coques de noix d'argan.

III.2.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le charbon actif avant et après l'adsorption a été analysée par MEB pour étudier la morphologie de la surface du CA et les changements de pores. Les résultats suivants sont présentés dans la Figure 40.

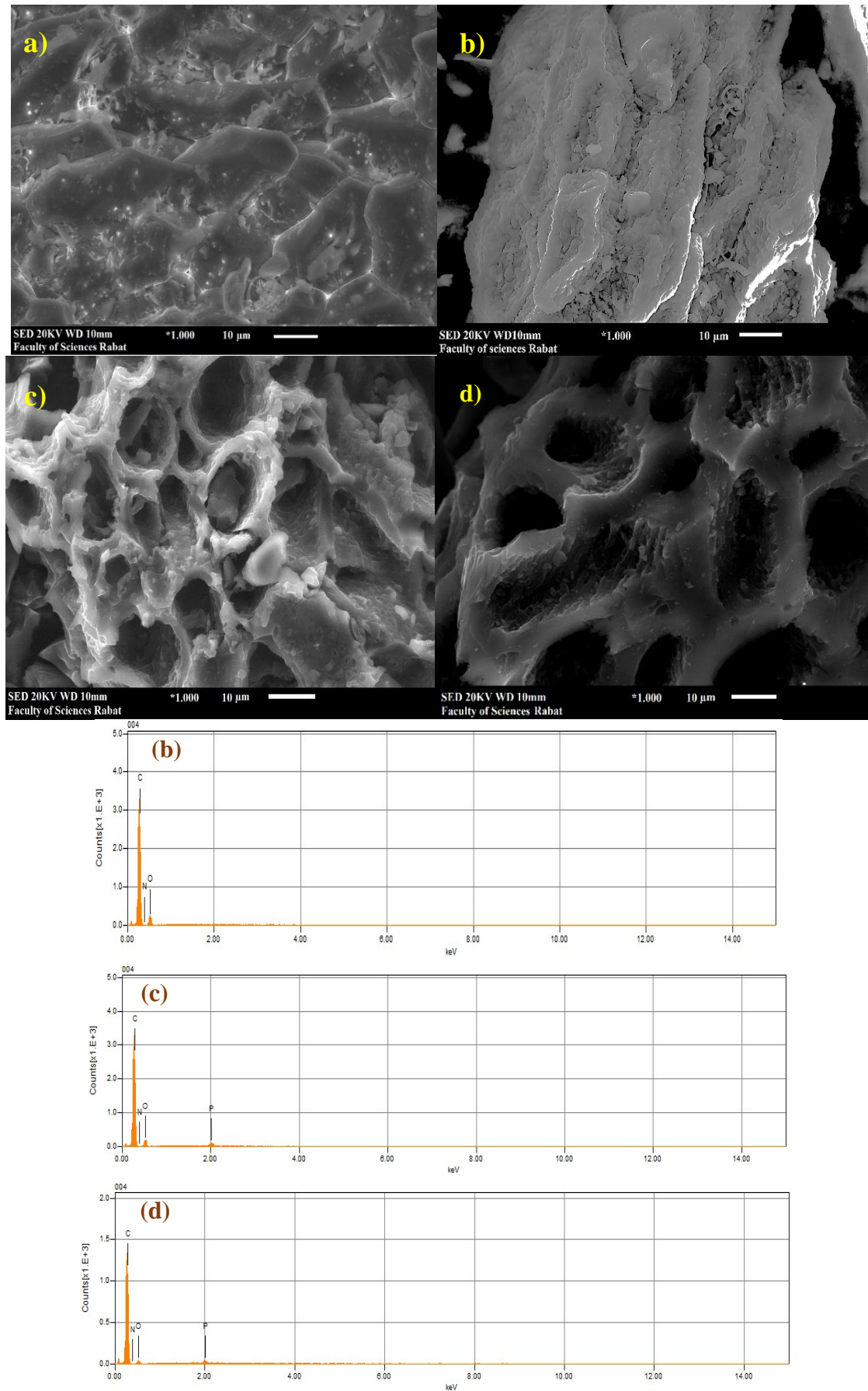


Figure 40 : Micrographies MEB et EDX de charbons actifs à base de coque d'argan : (a) calciné, (b) activé (avant adsorption), (c,d) activé (après adsorption)

Après modification avec l'acide phosphorique (Figure 40 a, b, c, d), de nombreux pores de différentes tailles peuvent être observés sur la surface de l'échantillon. Par conséquent, une grande surface pour le passage de l'oxygène et pour le piégeage des particules a été fournie par ces pores et cavités, Figure 40. Ce résultat peut être confirmé par la figure (40(c)) car la profondeur de la surface s'est considérablement transformée et les pores sont remplis par le sofosbuvir déposé après l'adsorption.

De plus, les données EDS du charbon actif (Fig. 40 et Tableau 6) démontrent la présence d'éléments majeurs tels que C et O, ce qui prouve clairement l'évolution du carbone et de l'oxygène pendant le processus de calcination et d'activation pour favoriser la production de charbon actif de haute qualité.

Tableau 6 : Analyse élémentaire des échantillons de charbon activé chimiquement (%)

Niveaux	Quantité d'éléments de l'échantillon (%wt)			
	C	O	N	P
Matières premières				
Matière calcinée	74,86	24,30	0,83	---
Charbon actif	78,11	20,02	0,81	1,06
Charbon actif après adsorption	84,49	13,79	0,80	0,92

III.2.5. Caractérisation chimique

La caractérisation chimique vise à identifier les composants et éléments constitutifs d'un matériau, comme le charbon actif, pour comprendre leur nature et leurs interactions. Les résultats de la caractérisation de la CA sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Caractérisation du charbon actif

Paramètres	H %	V _m %	C%	Indice d'iode (mg.g ⁻¹)
Résultats	2,29	49,004	4,89	1013,46

La biomasse synthétisée a une faible teneur en humidité et en cendres, tandis que, le pourcentage de matières volatiles est considérablement élevé. Cependant, la composition et les propriétés physiques de la biomasse affectent considérablement la conversion de la biomasse lignocellulosique en charbon actif [98].

Par conséquent, la faible valeur de la teneur en humidité (2,92%) montre que le charbon actif préparé pourrait avoir un pouvoir calorifique supérieur (PCS). Alors que la faible teneur en cendres (4,89%) implique que la biomasse est principalement constituée de matière organique, donc de l'élément carbone.

La haute teneur en volatiles (49%) démontre que le charbon actif a un grand degré de graphitisation, un PCS élevé, et une quantité significative de groupes fonctionnels. Ces résultats suggèrent que la coque de la noix d'argan est un précurseur approprié pour l'élaboration du CA.

L'indice d'iode est un test simple et rapide pour évaluer la capacité d'adsorption du charbon actif, en particulier la capacité d'adsorption dans les micropores, des pores avec des dimensions entre 1,0 et 1,5 nm.

Ces tests de caractérisation montrent une microporosité plus élevée dans le charbon actif car la valeur de l'indice d'iode obtenue au cours de cette étude est de $1013,46 \text{ mg.g}^{-1}$; ainsi, ce charbon actif serait capable d'éliminer les eaux contaminées par des molécules de grande, moyenne et petite taille [98,99,132,133].

III.2.6. Point de chargement à pH zéro

L'analyse du point de charge zéro (pH_{PZC}) est un aspect fondamental pour évaluer les capacités d'adsorption d'un matériau, en particulier dans le cas du sofosbuvir. La Figure 41 met en lumière des informations cruciales à cet égard.

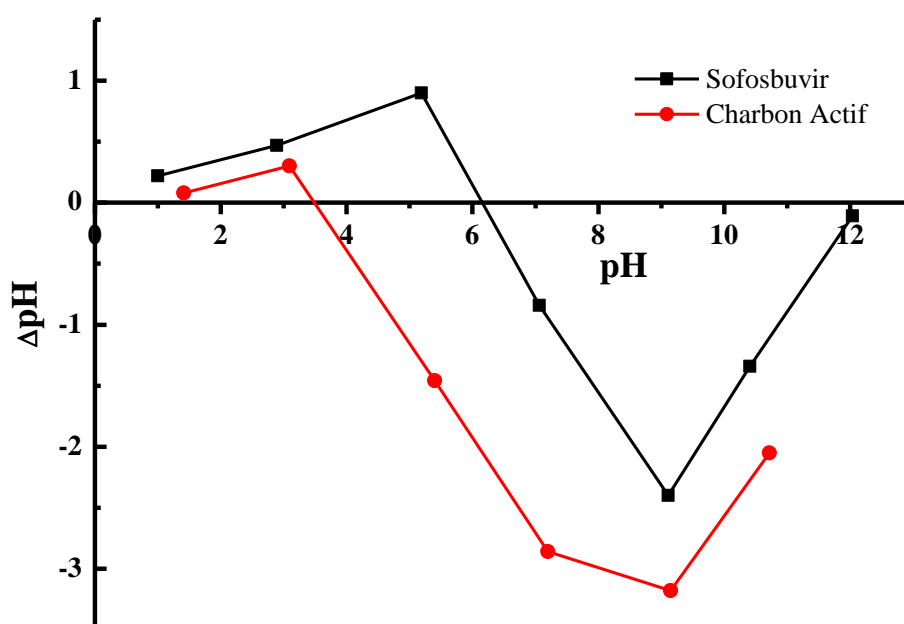


Figure 41 : Le point de chargement à pH zéro pour CA et le sofosbuvir

Lorsque le pH initial se trouve dans la plage de 3,5 à 6,5, une configuration de charges opposées apparaît à la surface du sofosbuvir. Cette situation spécifique conduit à la protonation des groupes fonctionnels présents à la surface du composé en raison d'un excès de protons (H^+) provenant de la solution environnante. Cependant, ce processus de protonation a un effet paradoxal : bien qu'il entraîne la protonation des sites fonctionnels, il décharge simultanément un plus grand nombre de sites de liaison sur le sofosbuvir. Cette décharge accrue des sites de liaison pourrait potentiellement impacter les interactions et les propriétés d'adsorption du sofosbuvir, offrant ainsi une vision plus approfondie des conditions dans lesquelles ce composé peut interagir avec d'autres substances dans son environnement chimique.

IV. Synthèse et caractérisation du bio-composite en billes

IV.1. Synthèse des billes

Pour préparer une solution d'alginate de sodium, 2 grammes d'alginate de sodium sont dissous dans un volume d'eau distillée tout en étant agités à l'aide d'un agitateur mécanique muni d'une palette en téflon et entraîné par un moteur réglé à une vitesse de 450 tr.min^{-1} . L'agitation est poursuivie jusqu'à dissolution complète du solide pour obtenir une solution d'alginate translucide et visqueuse. Ensuite, 2 grammes de charbon actif sont ajoutés à la solution d'alginate pour former un mélange d'alginate de sodium et de charbon actif. Le mélange est agité pendant deux heures pour obtenir un liquide noir foncé et visqueux. À ce stade, le rapport entre l'alginate et le charbon actif est de 2:2 (figure 42)..

Pour préparer les billes d'alginate, le mélange alginate/charbon actif est introduit dans une seringue munie d'une aiguille de 1,1 mm de diamètre interne. Le mélange est introduit goutte à goutte dans un bain de calcium (4%) à l'aide d'un pousse-seringue permettant un débit régulier.

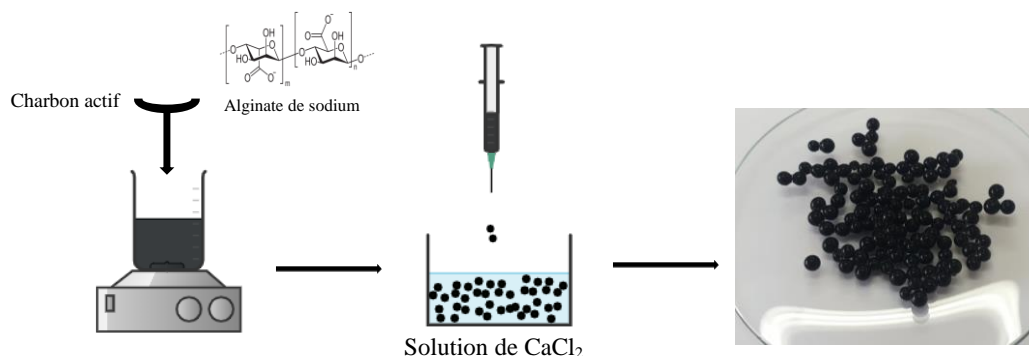


Figure 42 : Synthèse des billes composées d'alginate et de charbon actif

La distance entre l'aiguille et la surface du bain est de 10 centimètres et le pousse-seringue est réglé à 4,3 millilitres par minute. Un aimant est placé près du bain de calcium pour attirer les billes et empêcher leur coalescence pendant la gélification

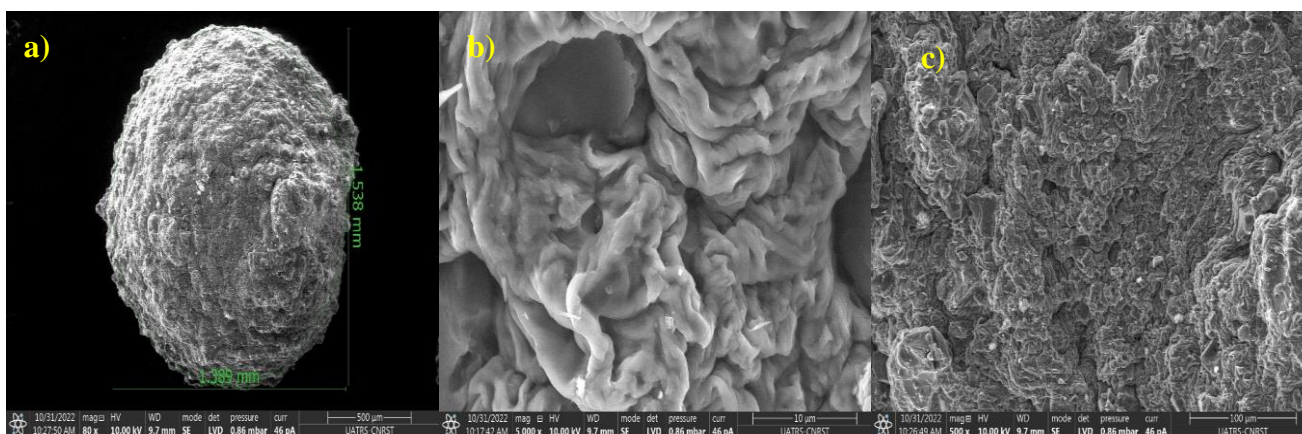
Les billes sont laissées dans le bain de CaCl_2 pendant 24 heures. Une fois le processus de gélification terminé, la solution est aspirée à l'aide d'une trompe à eau et les billes sont lavées trois fois avec 800 millilitres d'eau distillée sous agitation pendant 1 heure et 30 minutes. Les billes sont pesées et conservées dans de l'eau distillée jusqu'à leur utilisation.

IV.2. Caractérisation des billes

IV.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface des billes d'Alg/CA a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB), une image MEB représentative de la surface des billes étant présentée à la figure 43. La surface des billes d'Alg/CA s'est avérée plus dense avec des plis et des dépressions vers l'intérieur qui pourraient augmenter l'espace de contact avec l'adsorbat. Les images SEM (Figure. 44 a, b et c) ont également montré que les surfaces des billes d'Alg/CA étaient plus rugueuses et plus poreuses que la surface des billes d'alginate, avec du charbon actif fixé à la bille. La structure de surface rugueuse et poreuse des billes d'Alg/CA serait due à l'incorporation du charbon actif, ainsi qu'à la décomposition de l'alginate en raison de l'importante liaison hydrogène entre les matériaux.

En outre, les billes d'Alg/CA ont une structure en réseau avec une surface spécifique élevée, ce qui est un essentiel pour leurs propriétés d'adsorption. Cette surface spécifique et la morphologie de surface unique des billes Alg/CA permettent l'adsorption rapide et directe du sofosbuvir. En outre, les EDX ont montré que la surface des billes est riche en éléments de carbone et d'oxygène, avec des pourcentages plus faibles d'éléments de calcium, de chlore et de phosphore.



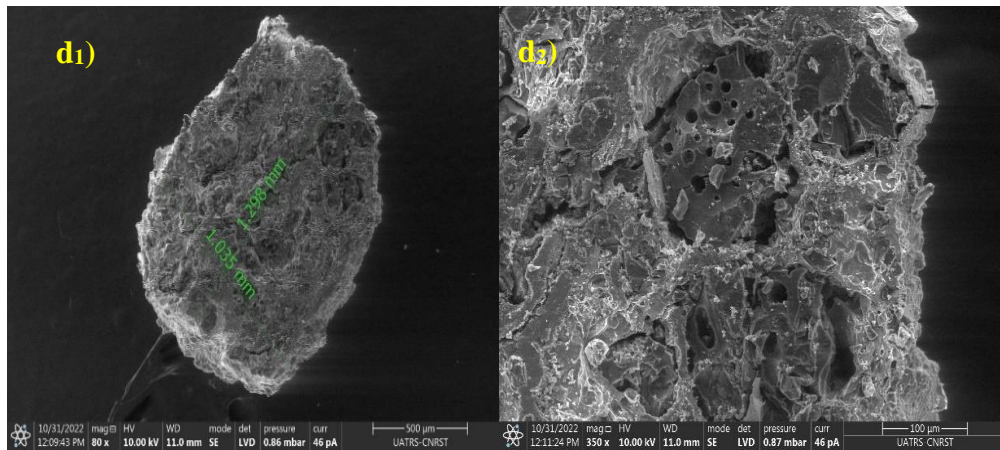
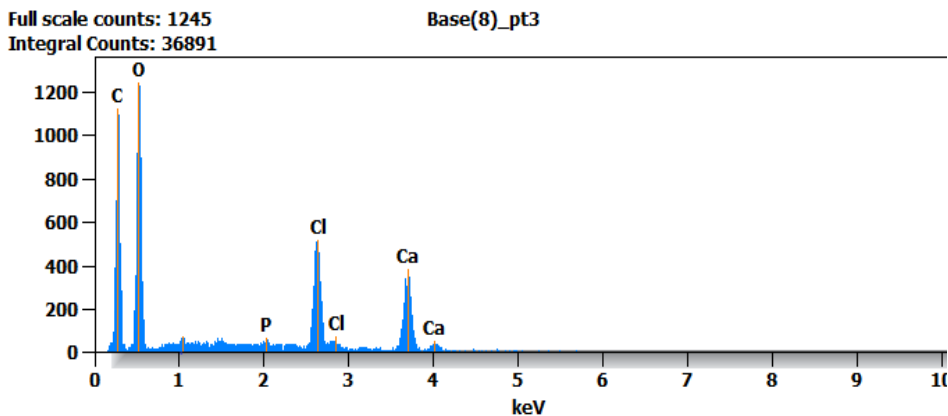
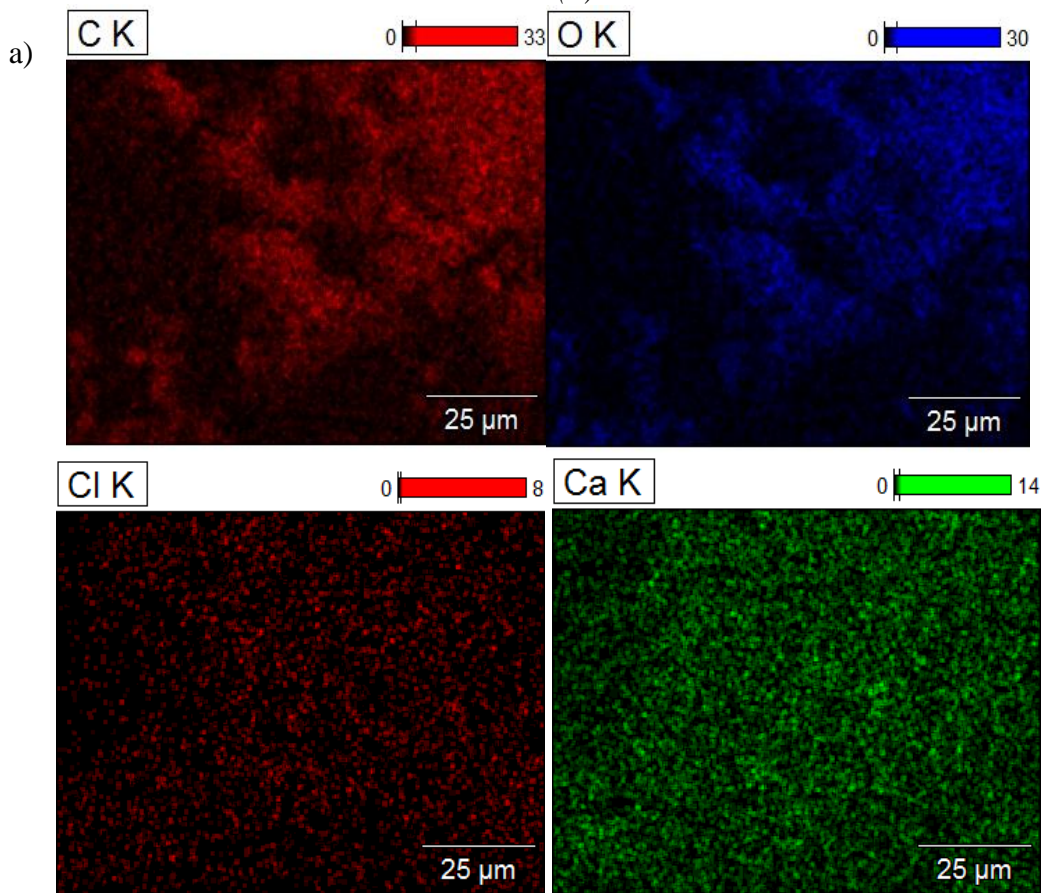


Figure 43 : Images MEB de billes d'Alg/CA : (a) bille d'Alg/CA, (b) et (c) vue rapprochée de la structure externe et (d) interne de la bille



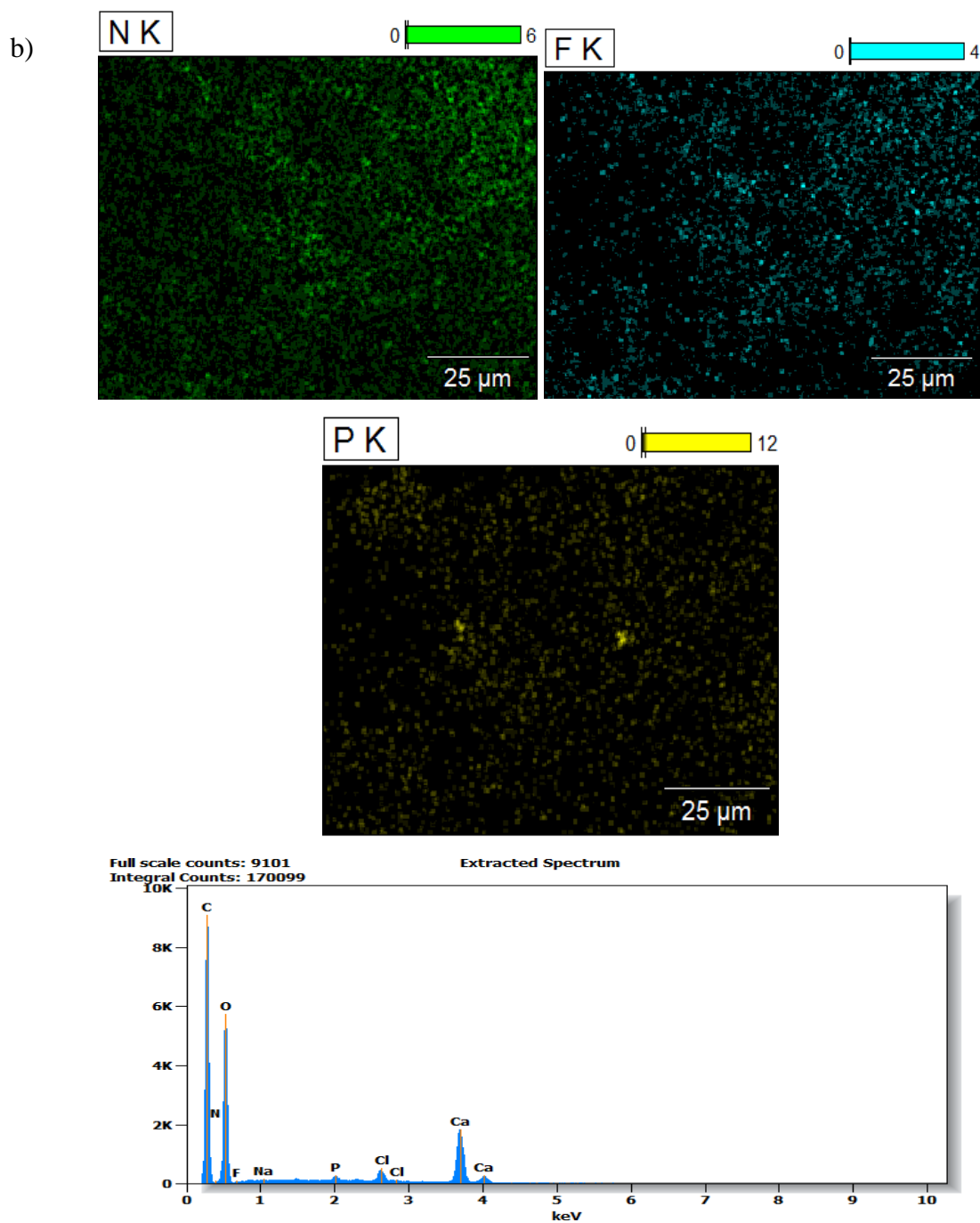


Figure 44 : Spectre EDX de l'Ag/CA (a) avant adsorption et (b) après adsorption

IV.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure 45 illustre les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) de trois substances: le charbon actif, l'alginate de sodium et les billes Alg/CA. L'analyse du spectre fournit des informations précieuses sur les vibrations moléculaires et les groupes fonctionnels présents dans chaque matériau.

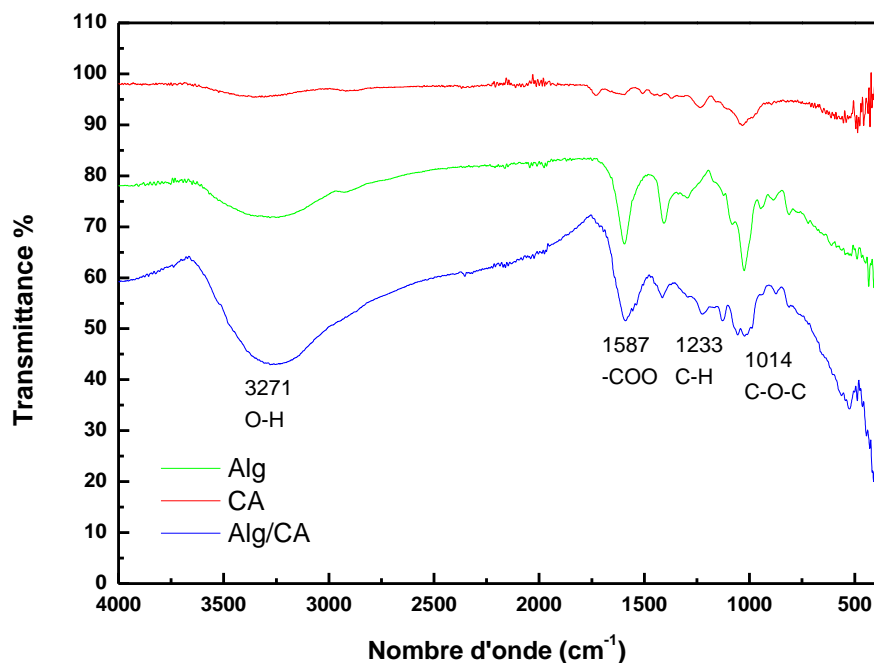


Figure 45 : Analyse FT-IR de l'alginate de sodium, du charbon actif et des billes d'Alg/CA

En commençant par l'alginate de sodium (Alg), plusieurs pics caractéristiques sont observés. À 3316 cm^{-1} , il y a un pic correspondant aux vibrations d'étirement des groupes -OH. Le pic à 2912 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement des C-H aliphatiques. Les pics à 1598 cm^{-1} et 1401 cm^{-1} représentent les vibrations d'étirement asymétriques et symétriques, respectivement, des groupes carboxylate (COO^-) [134]. Enfin, le pic à 1025 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement des liaisons C-O-C dans l'alginate. En ce qui concerne le charbon actif, le spectre FTIR révèle des bandes spécifiques qui fournissent des informations sur sa composition.

Une bande autour de 1450 cm^{-1} correspond aux déformations symétriques des groupes CH_2 présents dans la cellulose. En outre, un pic à 1230 cm^{-1} est observé, indiquant la présence de groupes fonctionnels carboxylates. Dans le cas des billes Alg/CA, leur spectre FTIR présente des pics distinctifs associés à diverses vibrations moléculaires. Le pic à 3271 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles (OH). En outre, les pics à 1587 cm^{-1} et 1413 cm^{-1} représentent les vibrations symétriques et asymétriques, respectivement, des groupes carboxyliques ($-\text{COO}$).

Un autre pic notable est observé à 1233 cm^{-1} , qui représente les vibrations d'étirement et de flexion des liaisons C-H présentes dans les billes. À 1014 cm^{-1} , les vibrations d'étirement des liaisons C-O-C spécifiques aux anneaux de sucre confirment la présence d'alginate dans les billes Alg/CA.

L'analyse des spectres FTIR de ces substances permet d'obtenir des informations précieuses sur leur structure moléculaire et leurs groupes fonctionnels, ce qui facilite leur caractérisation et la compréhension de leurs propriétés chimiques.

IV.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique puissante largement utilisée pour examiner la structure cristalline de divers matériaux. Le diagramme DRX illustré à la figure 46 correspond aux billes d'Alg/CA étudiées.

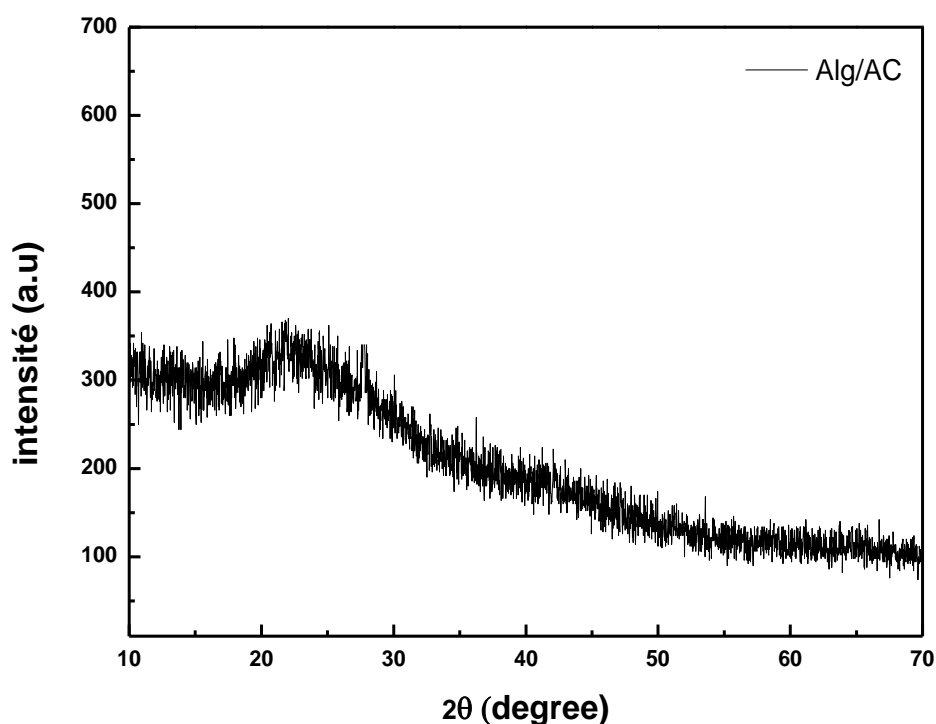


Figure 46 : Diagrammes DRX des billes Alg/CA

Il est remarquable que le diagramme DRX obtenu à partir de ces billes présente distinctement des caractéristiques indiquant une structure cristalline amorphe. Plus précisément, il est caractérisé par l'absence de pics de diffraction nets et la présence d'un schéma de diffusion. Ce schéma de diffusion provient de l'arrangement désordonné des atomes à l'intérieur des billes, qui n'ont pas d'ordre à longue portée.

IV.2.4. Point de chargement à pH zéro

L'analyse du point de charge zéro (pH_{PZC}) des billes Alg/CA a été entreprise dans le cadre de cette étude. Le pH_{PZC} , représentant le pH auquel la charge de surface d'un matériau est neutre, s'avère être une caractéristique fondamentale pour évaluer ses capacités d'adsorption.

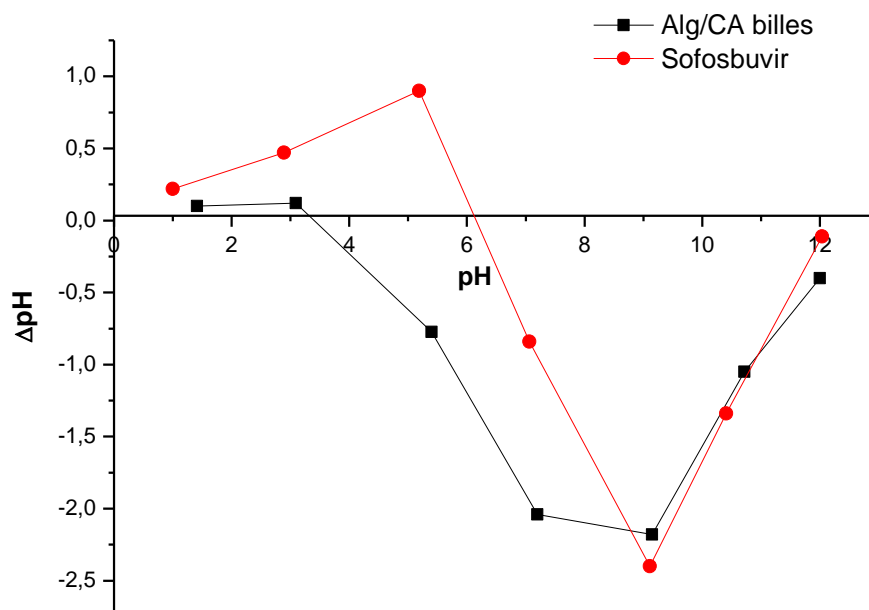


Figure 47 : Effet du pH sur le point de chargement à pH zéro du sofosbuvir et des billes Alg/CA

La figure 47, présentée dans nos observations, met en lumière une plage de pH initiaux située entre 3,4 et 6,2. Dans cette fourchette, une tendance opposée des charges à la surface se manifeste, indiquant ainsi que les groupes fonctionnels présents à la surface du sofosbuvir subissent une protonation sous l'effet d'un excès de protons H^+ provenant de la solution. Cette protonation engendre une décharge supplémentaire des sites de liaison, ce qui a pour effet d'accroître l'adsorption du sofosbuvir sur ces sites. Cet accroissement peut être attribué à une disponibilité accrue des sites d'interaction moléculaire. Dans des conditions basiques du fait de la répulsion électrostatique entre les groupes OH^- et les molécules chargées négativement. Cette situation est due à la charge négative acquise par la surface de l'adsorbant dans ce milieu basique.

Ainsi, cette analyse détaillée du comportement de la surface des billes Alg/CA révèle un mécanisme complexe régissant l'interaction entre le sofosbuvir et ces supports d'adsorption, mettant en lumière l'importance des variations de pH sur l'efficacité d'adsorption des composés, tout en tenant compte des interactions électrostatiques et des modifications des propriétés de surface induites par le changement de pH.

IV.2.5. Taux d'humidité et l'indice d'iode

Dans la représentation de la figure 48, les images numériques montrent les billes d'Alg/CA à deux stades distincts : lorsqu'elles étaient humides et après le processus de séchage.

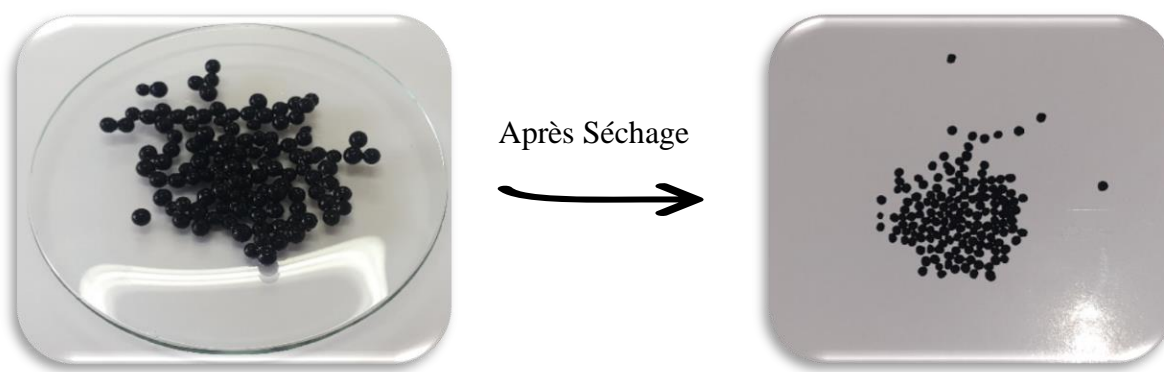


Figure 48 : Billes humides et sèches d'Alg/CA

Au départ, les billes d'Alg/CA humides présentaient des caractéristiques notables : elles étaient douces au toucher et présentaient une forme arrondie et sphérique. Cependant, après le séchage, ces billes ont subi une transformation, devenant considérablement rigides tout en conservant, bien que dans une certaine mesure, leur forme originale.

Notamment, les billes d'Alg/CA humides avaient un diamètre de 2,5 cm, qui s'est réduit à 0,9 cm après le processus de séchage. La procédure de séchage a entraîné une perte de poids substantielle, s'élevant à près de 93,72 %. Plus précisément, 1,00 gramme de billes humides équivaut à $0,063 \pm 0,001$ gramme à l'état sec.

L'indice d'iode représente un moyen simple et rapide d'évaluer la capacité d'adsorption des bio-composites en alginate encapsulant du charbon actif sous forme de billes, en se concentrant particulièrement sur l'adsorption dans les micropores, qui sont des pores ayant des dimensions comprises entre 1,0 et 1,5 nm. Les résultats des tests de caractérisation révèlent une microporosité accrue dans les billes Alg/CA, illustrée par la valeur de l'indice d'iode obtenue au cours de cette étude, qui s'élève à $1000,42 \text{ mg.g}^{-1}$. Ainsi, ces billes Alg/CA démontrent une capacité potentielle à éliminer les contaminants de différentes tailles dans les eaux, qu'ils soient de grande, moyenne ou petite taille.

V. Nanomatériaux TiO_2

V.1. Caractérisation du Dioxyde de Titane (TiO_2)

V.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse structurale de l'échantillon de TiO_2 a été menée avec une grande précision en utilisant la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX), et les résultats obtenus sont représentés dans la figure 49.

Le diagramme DRX révèle des pics de diffraction distincts situés à des angles de $25,32^\circ$, $37,91^\circ$, $48,12^\circ$, $54,02^\circ$, $55,224^\circ$, $62,80^\circ$ et $68,69^\circ$. Ces pics de diffraction sont en corrélation avec les plans cristallographiques (101), (004), (200), (105), (211), (204) et (220) du TiO_2 [135–137]. La présence de ces pics de diffraction spécifiques indique de manière significative que l'échantillon de TiO_2 est principalement composé de nanoparticules en phase anatase. L'identification de la structure cristalline anatase est d'une grande importance car elle indique que l'échantillon de TiO_2 contient des particules extrêmement fines. Les nanoparticules fines sont reconnues pour leur efficacité photocatalytique élevée en raison de leur surface considérablement augmentée et de l'amélioration de la mobilité des porteurs de charge.

Cette propriété revêt une importance particulière dans des applications telles que la photocatalyse, où la génération efficace de paires électron-trou à la surface du catalyseur est cruciale pour diverses réactions chimiques et processus d'assainissement de l'environnement. Ainsi, l'analyse par DRX confirme que l'échantillon de TiO_2 est principalement constitué de nanoparticules en phase anatase, ce qui renforce sa pertinence et son potentiel dans des applications photocatalytiques où une réactivité accrue est essentielle. La connaissance de cette structure cristalline précise permet d'optimiser la conception de catalyseurs et de matériaux photocatalytiques pour une efficacité maximale dans divers processus de purification de l'environnement et de catalyse chimique.

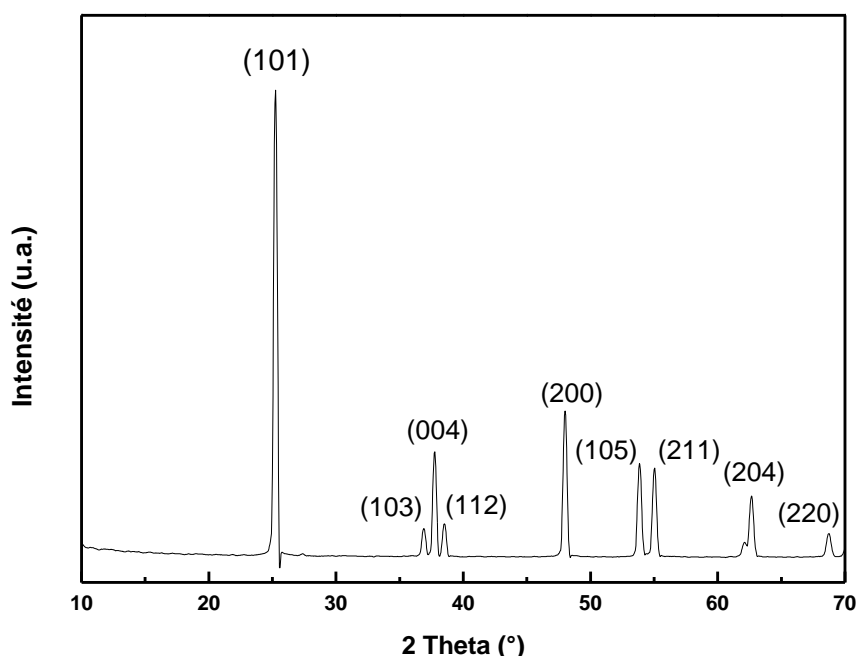


Figure 49 : Analyse des spectres de diffraction des rayons X pour le TiO_2

V.1.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'analyse du spectre FT-IR présenté dans la figure 50 offre un aperçu détaillé des propriétés de liaison des échantillons de TiO_2 .

En particulier, ce spectre révèle des pics clairement identifiés dans la plage de longueurs d'onde allant de 490 à 900 cm^{-1} , qui peuvent être attribués aux vibrations d'étirement des liaisons chimiques impliquant le titane et l'oxygène, notamment les liaisons Ti-O et Ti-O-Ti. Ces pics vibratoires fournissent des informations cruciales pour caractériser et comprendre les interactions moléculaires et la composition structurale du matériau TiO_2 étudié [138,139].

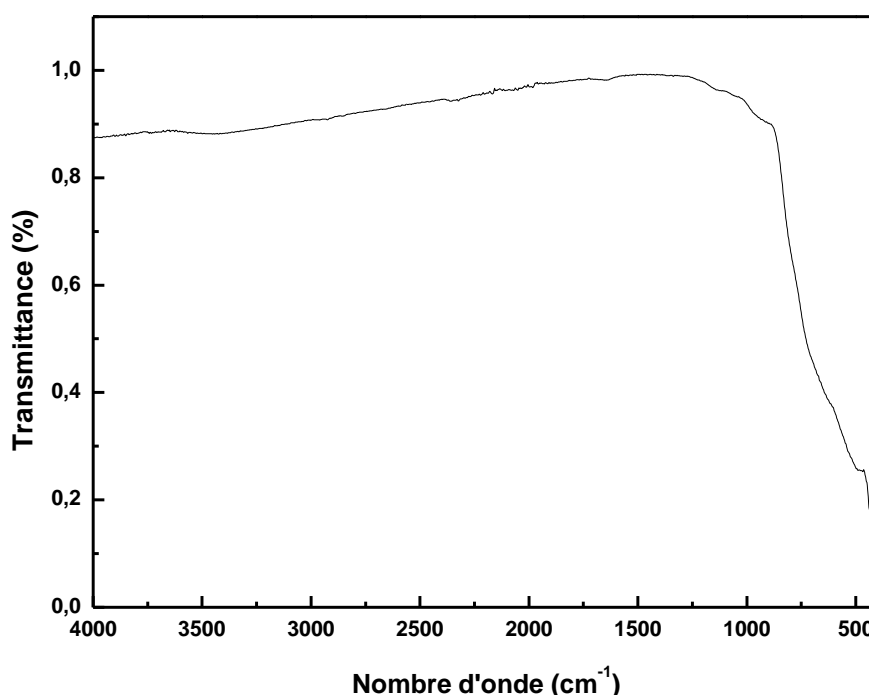


Figure 50 : Spectroscopie infrarouge du dioxyde de titane (TiO_2)

En identifiant ces vibrations spécifiques, on peut déterminer la présence des liaisons chimiques caractéristiques du TiO_2 dans l'échantillon, ce qui permet de confirmer la composition chimique du matériau. L'analyse des pics dans la plage de longueurs d'onde de 490 à 900 cm^{-1} permet également d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques, leur force et leur distribution dans la structure du TiO_2 . Cela peut avoir des implications importantes dans diverses applications, en particulier dans les domaines de la catalyse, de la photodégradation et de la photocatalyse, où les propriétés de liaison du TiO_2 jouent un rôle crucial. Ainsi, le spectre FT-IR fournit un outil puissant pour caractériser et comprendre la composition chimique et la structure des échantillons de TiO_2 , ce qui contribue à éclairer leur comportement dans des contextes divers et à optimiser leur utilisation dans une variété d'applications.

V.1.3. Point de chargement à pH zéro

L'analyse du point de charge zéro (pH_{PZC}) de TiO_2 et de sofosbuvir ont été entreprise dans le cadre de cette étude (Figure 51). Le pH_{PZC} , représentant le pH auquel la charge de surface d'un matériau est neutre, s'avère être une caractéristique fondamentale pour évaluer ses capacités de dégradation.

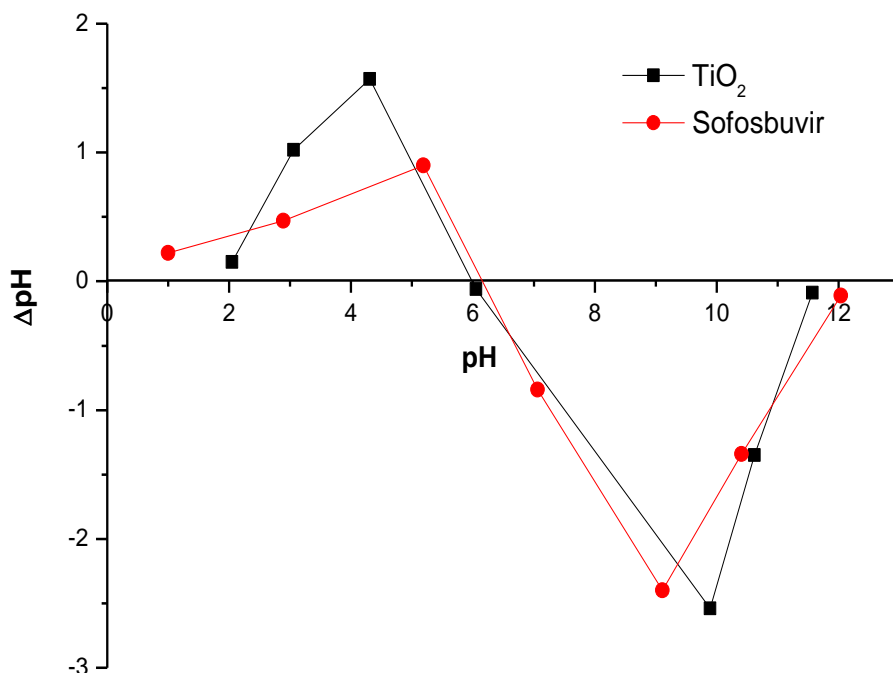


Figure 51 : Effet du pH sur le Le point de chargement à pH zéro du sofosbuvir et de TiO_2

Les résultats indiquent une charge négative sur la surface du TiO_2 dans une plage de pH allant de 6 à 12. Ainsi, une interaction électrostatique significative entre les cations du sofosbuvir et la surface du TiO_2 se manifeste dans une plage de pH spécifique, entre 6 et 6,5. Cette observation confirme le rôle des interactions électrostatiques dans le processus de dégradation, corroborant les résultats précédents. Cependant, pour des valeurs de pH en deçà de 6 ou au-delà de 6,5, à la fois le TiO_2 et le sofosbuvir présentent des charges de surface similaires, entraînant une répulsion électrostatique.

VI. Verre $Li_2O-P_2O_5-B_2O_3-TiO_2$

VI.1. Synthèse de verre phosphaté

La recherche a porté sur la préparation d'une série de verres appartenant au système (50-x) $Li_2CO_3 - 30P_2O_5 - 20B_2O_3 - x TiO_2$, où x varie entre 2,5%, 5% et 10% en moles de TiO_2 . La méthode utilisée pour leur synthèse était la trempe par fusion. Cette méthode a nécessité l'utilisation de plusieurs composés de départ.

L'oxyde de titane (TiO_2), l'acide borique (H_3BO_3), l'ammonium phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) et le carbonate de lithium (Li_2CO_3). Pour obtenir ces verres, les quantités précises de chaque matière première ont été pesées avec soin et ensuite mélangées de manière minutieuse pour garantir une homogénéité optimale. Ce mélange a été soumis à un processus de broyage afin d'assurer une répartition uniforme des composants.

Ensuite, cette poudre résultante a été progressivement chauffée dans un creuset jusqu'à atteindre une température de $400\text{ }^\circ\text{C}$. En fonction de la composition ciblée pour chaque type de verre, les mélanges ont été fondus à des températures plus élevées, généralement situées entre 1000 et $1100\text{ }^\circ\text{C}$, et ce, pendant environ 60 minutes. Par la suite, la trempe s'est opérée rapidement en plongeant le mélange fondu dans un moule en acier préchauffé. Cette méthode de trempe rapide a permis de figer les compositions vitreuses dans un état solide sans cristallisation. Les proportions exactes et les compositions détaillées des trois types de verres obtenus ont été consignées dans le tableau 8, répertoriant ainsi les variations en pourcentage de TiO_2 et leurs caractéristiques moléculaires pour chaque composition.

Tableau 8 : Composition du verre (% molaire)

Verre	P_2O_5	B_2O_3	Li_2CO_3	TiO_2
V ₁	30	20	47,5	2,5
V ₂	30	20	45	5
V ₃	30	20	40	10

VI.2. Analyse des Propriétés du Verre par Techniques de Caractérisation

VI.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme DRX (Diffraction des rayons X) est une technique couramment utilisée pour analyser la structure cristalline des matériaux.

Dans ce cas, l'étude se concentre sur un verre contenant 47,5% Li_2O , 30% P_2O_5 , 20% B_2O_3 et 2,5% TiO_2 , et comment sa structure évolue en raison d'un traitement thermique à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 50 minute. Les résultats de la Figure 52 mettent en lumière une structure hybride, caractérisée par une phase amorphe.

En récapitulant, les conclusions du diagramme DRX suite au traitement thermique confirment la présence de phases amorphes, notamment la phase anatase du TiO_2 , Li_3PO_4 et B_2O_3 , au sein du matériau soumis à ce traitement.

Ces résultats mettent en évidence l'impact des conditions de traitement thermique sur la modification de la structure du verre, soulignant ainsi son importance potentielle dans divers domaines de recherche et d'applications pratiques [140,141].

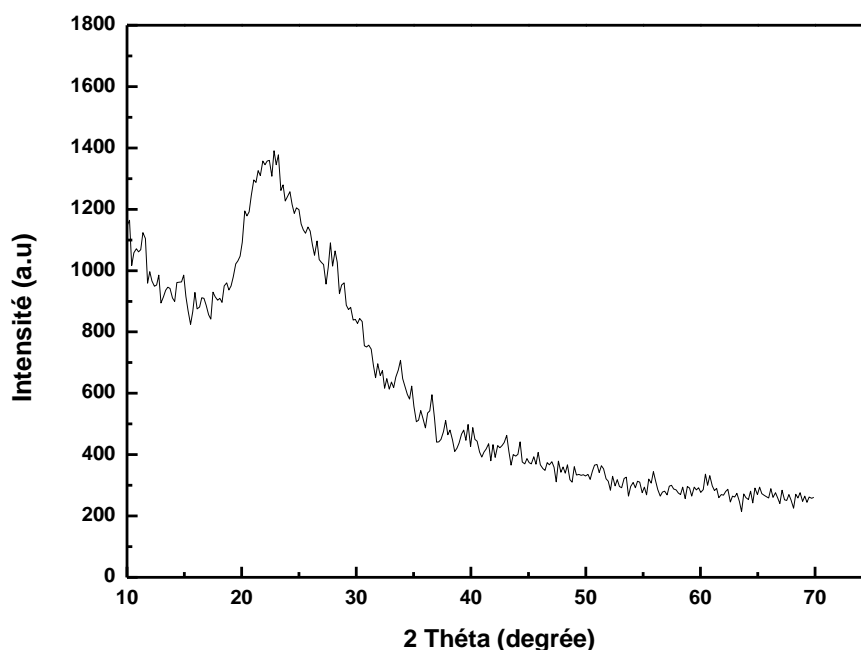


Figure 52 : Analyse DRX du Verre $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

VI.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 53 présente la morphologie de surface de la poudre de verre, qui a été soumise à une analyse MEB. Avant cette analyse, l'échantillon de verre a été broyé pour obtenir la poudre. Les micrographies MEB ont révélé la structure de la poudre de verre, qui présente une apparence semblable à des petites pierres et des feuilles. Les figures 53 (a) et (b) montrent spécifiquement les micrographies de l'échantillon de verre, confirmant que le traitement thermique contrôlé a induit une croissance uniforme des grains de nanocristallites. Cette observation suggère que le traitement thermique a favorisé une cristallisation uniforme à l'intérieur de la poudre de verre, conduisant à la formation de nanocristallites de taille relativement uniforme.

De plus, la cartographie et l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont permis de caractériser la composition chimique de la surface de la poudre de verre.

Ces analyses ont révélé que la surface de verre est riche en TiO_2 et phosphore, indiquant ainsi la présence de ces éléments chimiques à des concentrations significatives. L'analyse MEB a permis d'observer la morphologie de surface de la poudre de verre, montrant une croissance uniforme des grains de nanocristallites grâce au traitement thermique.

De plus, l'analyse EDX a identifié une concentration élevée de TiO_2 et de phosphore à la surface de la poudre de verre, fournissant des informations précieuses sur sa composition chimique. Ces observations sont essentielles pour comprendre la structure et la composition de la poudre de verre dans le contexte de la recherche ou de l'application du matériau.

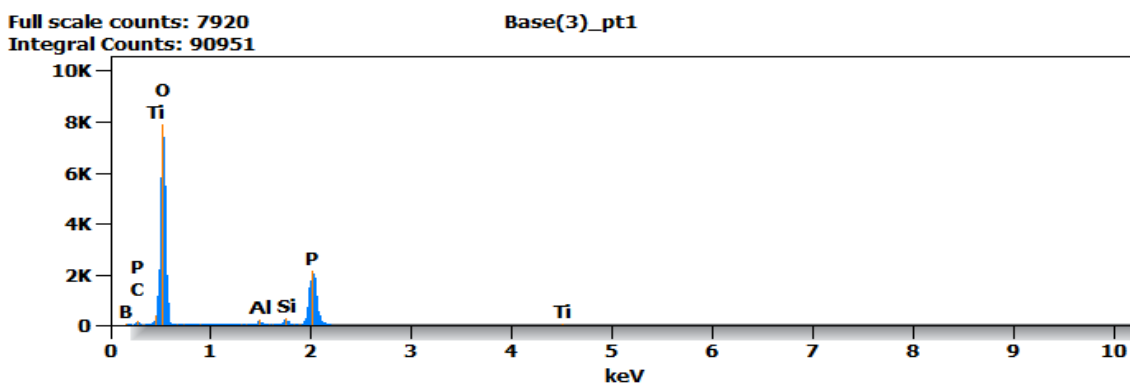
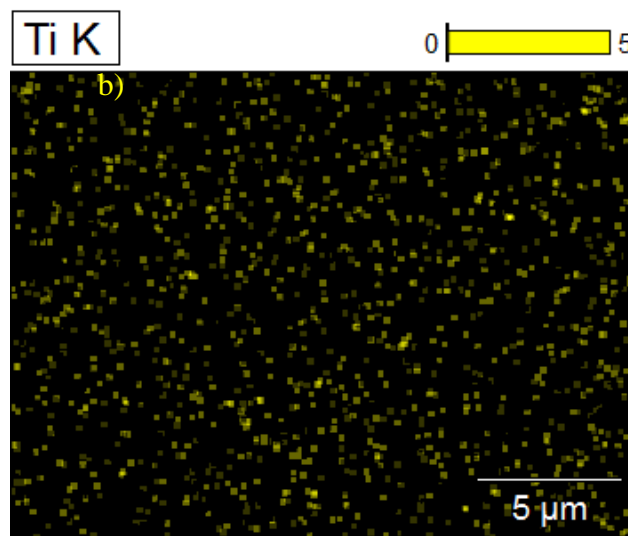
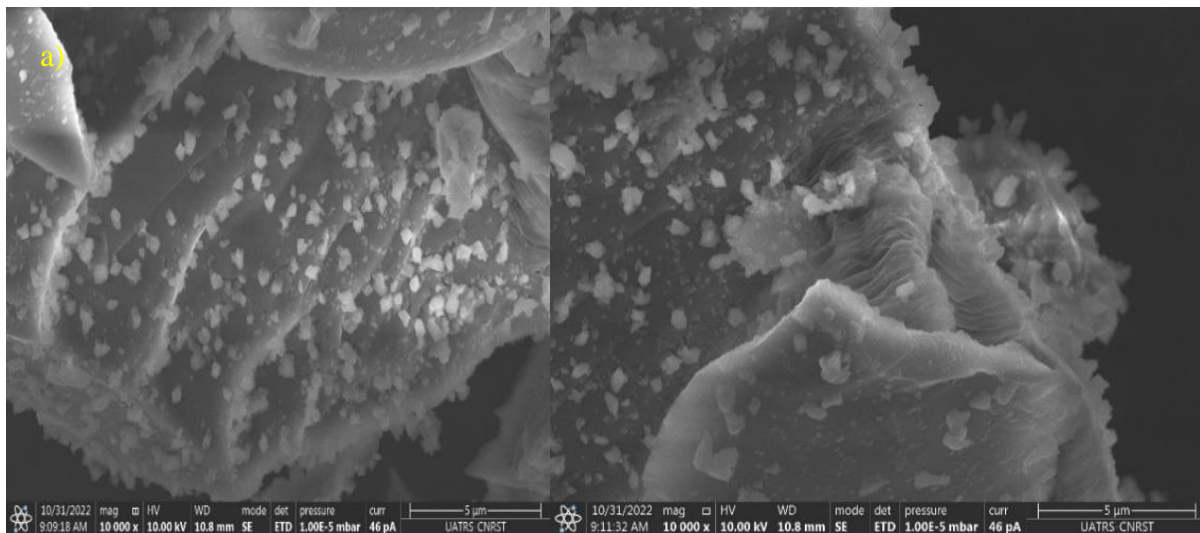


Figure 53 : Analyse MEB et EDX de la Surface de la Poudre de Verre

VI.2.3. Infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR de la poudre de verre fournissent des informations essentielles sur la composition chimique et la structure du matériau. Plus spécifiquement, les pics d'absorption à des nombres d'onde particuliers indiquent la présence de certains groupes fonctionnels et composants dans l'échantillon.

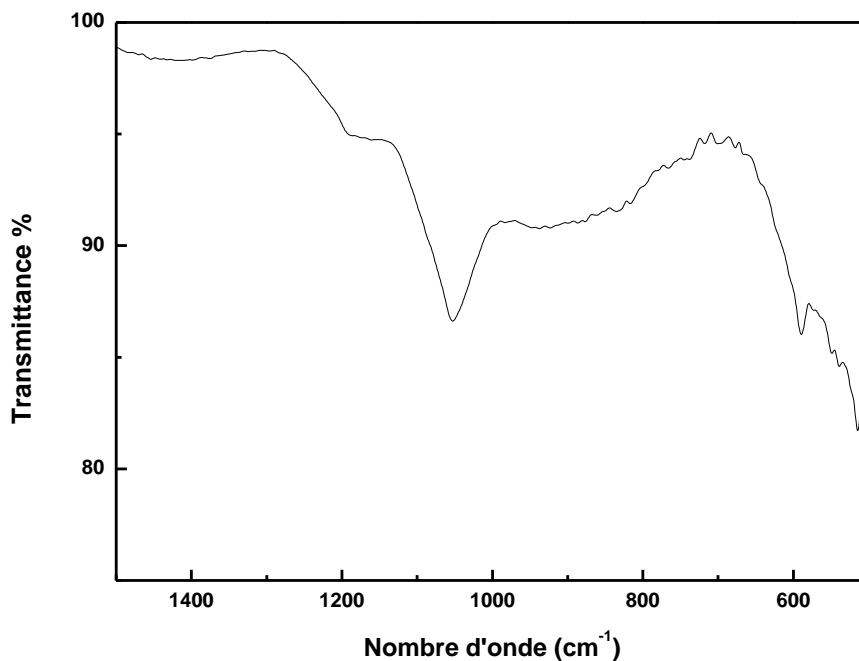


Figure 54 : Identification des Liaisons Moléculaires dans la Poudre de Verre par FTIR

La figure 54 présente le pic d'absorption observé à 1190 cm^{-1} est attribué à la vibration caractéristique d'étirement asymétrique des liaisons du PO_3 [142]. Le pic à 1046 cm^{-1} est associé à la vibration d'étirement symétrique des liaisons P-O.

Ces vibrations peuvent être liées aux unités P-O dans les liaisons phosphore-oxygène, et elles suggèrent la présence de liaisons phosphore-oxygène dans le matériau [143]. Cette information est pertinente pour caractériser la composition chimique du verre et peut avoir des implications sur les propriétés de liaison chimique et de réactivité du matériau.

Enfin, le pic d'absorption à 587 cm^{-1} correspond à des vibrations associées aux liaisons Ti-O et Ti-O-Ti, indiquant la présence d'oxydes de titane (TiO_2) dans l'échantillon. La détection de ces vibrations est significative, car le TiO_2 est largement utilisé dans diverses applications en raison de ses propriétés optiques, de revêtement et catalytiques uniques [144].

VII. Conclusion

En conclusion, cette partie d'étude se concentre sur la synthèse et la caractérisation approfondie des matériaux, mettant en lumière leurs structures, leurs morphologies et leurs propriétés physico-chimiques. La description détaillée de la méthode de préparation des échantillons ainsi que la spécification des caractéristiques des supports utilisés sont cruciales pour une compréhension précise des interactions à l'interface solution-solide. Ces résultats constituent une base solide pour de futures recherches visant à exploiter et à optimiser les propriétés des matériaux étudiés dans divers domaines d'application.

*CHAPITRE IV : RESULTATS
EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS*

PARTIE I :

OPTIMISATION ET MODELISATION

DE L'ADSORPTION DU SOFOSBUVIR

PAR DES NANOMATERIAUX

I.Introduction

Cette partie examine les capacités d'adsorption du Sofosbuvir un antiviral, en utilisant des nanomatériaux spécifiques tels que la perlite expansée, du charbon actif en poudre dérivé de coquilles d'argan, et des bio-composites d'alginate encapsulant du charbon actif sous forme de billes. Simultanément, en se penchant sur la modélisation, l'objectif est d'optimiser le processus d'adsorption, ouvrant ainsi la voie à des solutions durables pour le traitement des eaux contaminées par des médicaments antiviraux. Pour clarifier les interactions moléculaires, une approche théorique fondée sur la fonctionnelle de la densité est adoptée.

II. Optimisation et modélisation de l'adsorption de l'antiviral sofosbuvir d'une solution aqueuse sur perlite expansée

II.1. Optimisation expérimentale de l'adsorption de sofosbuvir par la perlite expansée

II.1.1. Influence du pH sur l'adsorption de sofosbuvir

Le pH de la solution a un impact marqué sur les études d'adsorption car il affecte mutuellement le milieu de la solution aqueuse et les sites de liaison de surface des adsorbants [145,146]. L'influence du pH sur l'adsorption du sofosbuvir sur E-perlite a été étudiée alors que la concentration de sofosbuvir et la masse d'E-perlite étaient fixées à 0,01 mM et 20 g.L⁻¹ respectivement. Les résultats révélant la quantité adsorbée de sofosbuvir (Q_t) en fonction du temps à différentes valeurs de pH (2, 6,8 et 11), avec 6,8 et le pH de la solution sont présentés dans la figure 55.

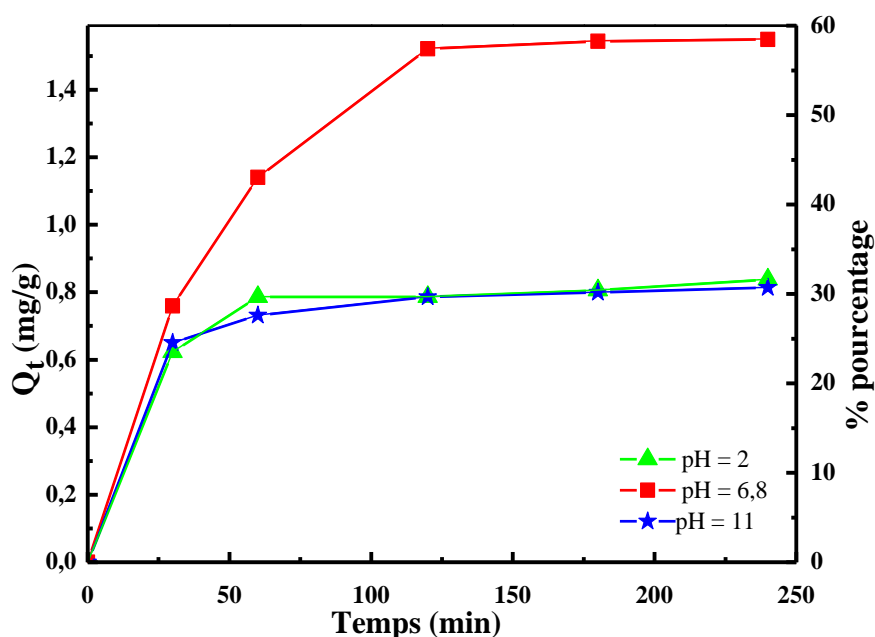


Figure 55 : Effet de pH sur l'adsorption de sofosbuvir sur la perlite ($C_0=0,1mM$; $m=20 g.L^{-1}$)

A travers les résultats obtenus Il a été observé que Q_t augmente avec le pH, d'environ 0,8 mg/g à pH = 2 et 11 à 1,54 mg/g à pH = 6,8 avec un taux d'élimination allant de 29,7 à 58,5%, respectivement. On peut donc conclure que le pourcentage d'adsorption maximal a été atteint à pH = 6,8. Ce pH sera considéré entant que pH optimal dans la suite de nos travaux. L'amélioration de la capacité d'adsorption du système conçu à pH = 6,8 est probablement due à l'augmentation de l'affinité électrostatique entre la charge de surface d'E-perlite et le médicament sofosbuvir. Ainsi, il peut être suggéré que dans le milieu aqueux, les charges de surface de l'E-perlite et du sofosbuvir ont une tendance opposée.

II.1.2. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du sofosbuvir par E-perlite a été étudié à pH 6,8 sur des temps d'agitation de 15, 30, 60, 120 et 240 min. Les capacités d'élimination sont présentées dans la Figure 56.

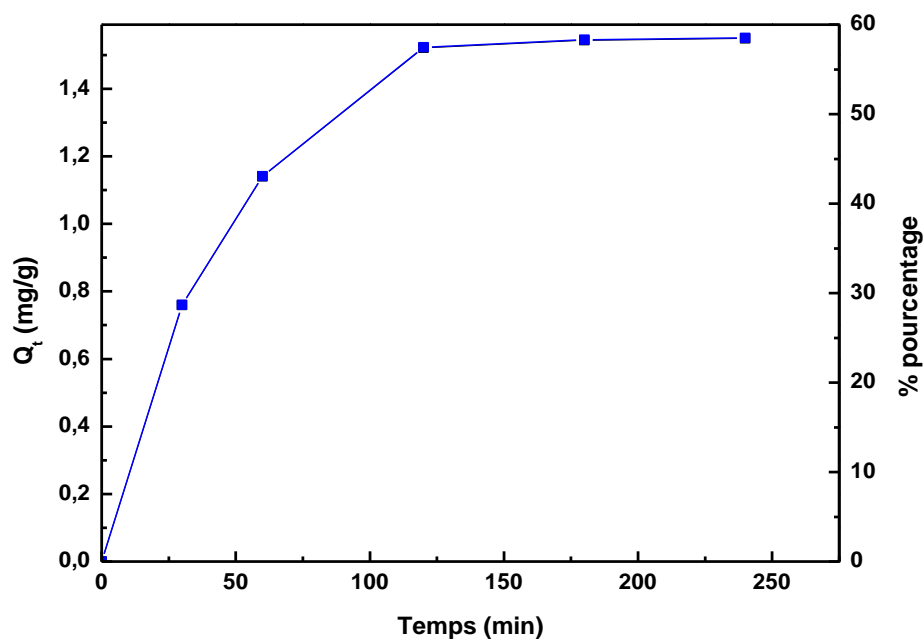


Figure 56 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du sofosbuvir par E-perlite ($C_0 = 0,1$ mM ; pH 6,8 ; $m = 20$ g.L⁻¹)

Pendant les 60 premières minutes du processus, une adsorption rapide a été observée, atteignant environ 58,5%. L'adsorption rapide au premier niveau peut être attribuée à la structure spéciale en couches d'E-perlite lorsqu'elle entre en contact avec les molécules de sofosbuvir dans le milieu aqueux. Pendant ce temps, la force motrice supérieure déplace rapidement le sofosbuvir vers les sites actifs de la surface d'E-perlite.

D'autre part, avec l'augmentation du temps, le taux d'adsorption se révèle plus lent en raison de la diminution de la disponibilité des sites actifs restants, ce qui signifie la saturation des sites d'adsorption.

II.1.3. Influence de la dose de perlite sur l'adsorption de sofosbuvir

Afin de déterminer l'impact de la dose d'E-perlite sur l'efficacité d'élimination du sofosbuvir, des expériences ont été menées à différentes quantités d'adsorbant allant de 10 g/L à 30 g/L à température ambiante avec le maintien d'une agitation à 350 rpm pendant 4h pour assurer l'atteinte de l'équilibre (Figure 57).

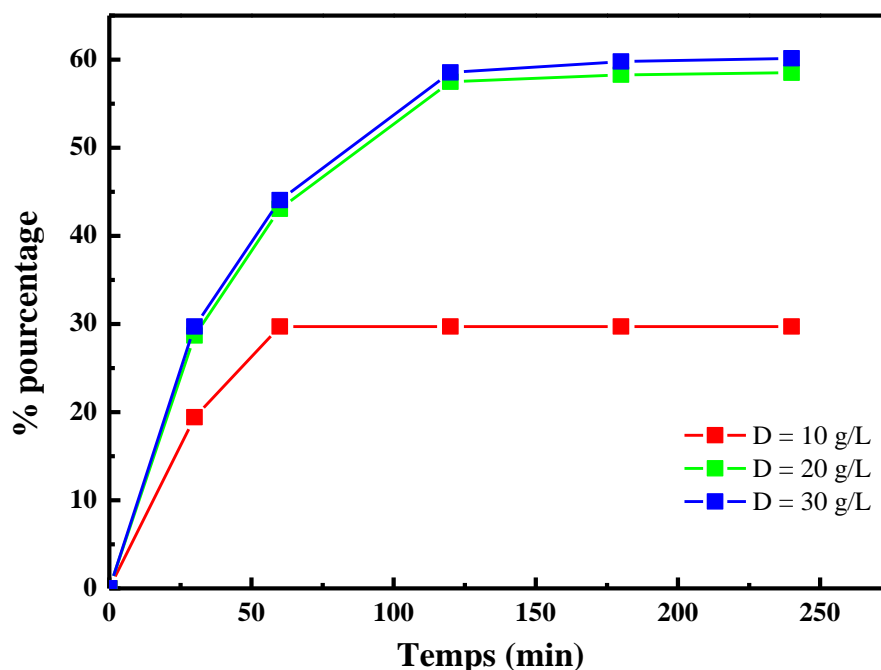


Figure 57 : Effet de la dose de perlite sur l'adsorption de sofosbuvir ($C_0=0,1 \text{ mM}$; $\text{pH}=7$)

Les résultats illustrés dans la Figure 57 montrent qu'une dose de 20 g.L^{-1} d'E-perlite est suffisant pour éliminer 58,5 % du sofosbuvir de l'eau. En outre, la quantité du polluant éliminée augmente progressivement avec la quantité d'E-perlite jusqu'à se stabiliser. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de la surface d'élimination et à l'augmentation du nombre des sites actifs inoccupés sur la surface de l'adsorbant [122,147,148]. Cependant, au-delà de 20 g.L^{-1} , la dose de l'E-perlite n'a plus d'effet important sur la quantité de médicament adsorbé. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à ce niveau, l'équilibre est atteint par le système et qu'il y a un chevauchement des sites actifs à une plus grande masse d'adsorbants.

II.1.4. Influence de concentration initiale du sofosbuvir

Pour une adsorption efficace, il est important de prendre en considération l'influence de la concentration initiale de l'adsorbant sur le taux d'adsorption. La variation de la quantité de sofosbuvir adsorbé par unité d'E-perlite ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (0,05, 0,1, et 0,15 mM) a été présentée dans la Figure 58.

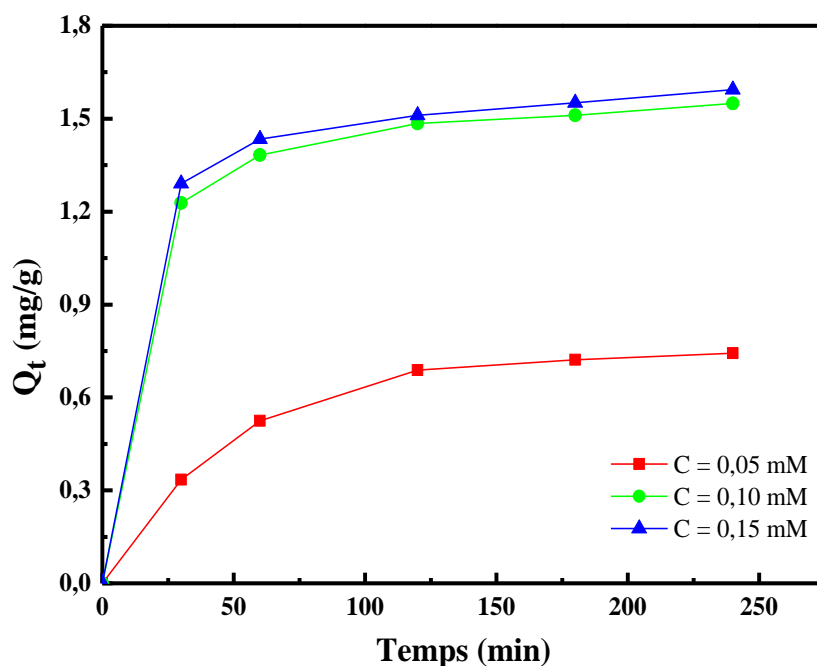


Figure 58 : Evolution de la quantité de sofosbuvir adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact et de la concentration initiale de sofosbuvir ($\text{pH}=6,8$; $D = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Il est bon de savoir que le choix des concentrations initiales d'adsorbant était limité et ne pouvait pas dépasser 0,15 mM en raison de la solubilité du sofosbuvir. Comme on peut le voir sur la Fig. 57, l'adsorption a eu lieu rapidement pendant les 30 premières minutes de la réaction alors que le reste de l'adsorption a été réalisé à un rythme plus lent. Cependant, la quantité de sofosbuvir adsorbé augmente avec les concentrations du médicament jusqu'à atteindre l'équilibre. Ce résultat peut être lié au fait qu'à une plus grande concentration, le rapport entre le nombre initial de molécules de médicament et la surface disponible est élevé ; par la suite, la fraction E-perlite devient dépendante de la concentration initiale [149,150]. Par contre, à de faibles concentrations, moins de sites E-perlite sont disponibles et, par conséquent, l'élimination du sofosbuvir devient dépendante de la concentration.

Ainsi, on peut conclure que lorsque la concentration du polluant dans la solution est importante, davantage de molécules diffusent à la surface des sites adsorbants et la rétention de l'adsorbant devient alors plus importante.

II.1.5. Modèle cinétique d'adsorption

Les figures 59 et 60 dépeignent les graphiques illustrant l'application des modèles cinétiques de diffusion intra-particulaire, ainsi que du pseudo-premier et pseudo-second ordre pour l'adsorption du sofosbuvir par la perlite, respectivement.

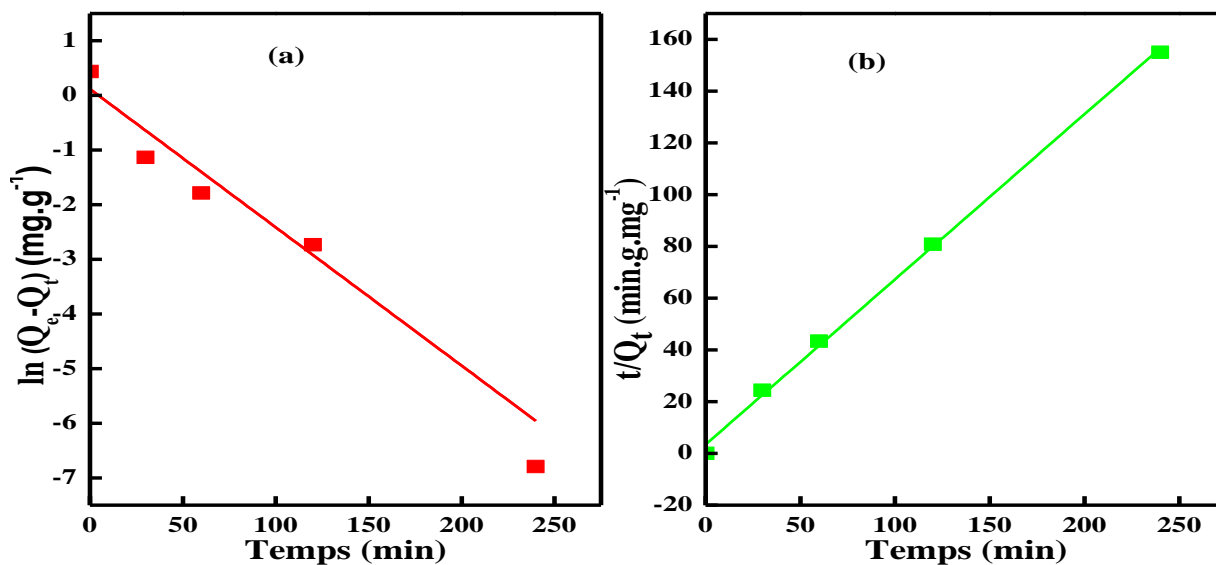


Figure 59 : Représentation de l'adsorption du sofosbuvir sur E-perlite à différents temps. a) cinétique de pseudo premier ordre (b) cinétique de pseudo second ordre

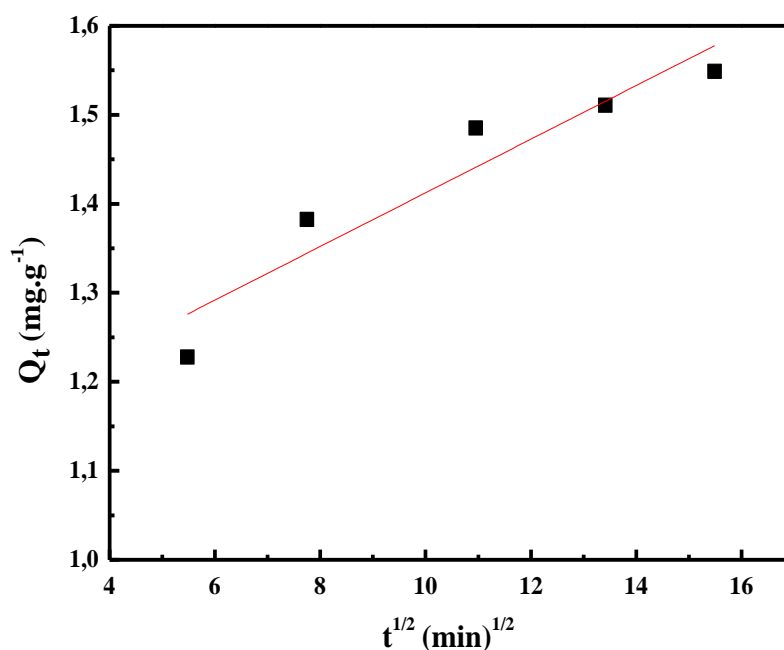


Figure 60 : Représentation cinétique de la diffusion intraparticulaire pour le sofosbuvir

Les valeurs expérimentales ($Q_{e,\text{exp}}$) et calculées ($Q_{e,\text{calc}}$) des quantités adsorbées de sofosbuvir, et les coefficients de régression R^2 sont donnés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres du modèle cinétique du sofosbuvir sur E-perlite

Models	Settings	Sofosbuvir
Pseudo-premier ordre	R^2	0,9112
	K_1 (min^{-1})	0,0253
	$Q_{e.cal}$ (mg/g)	1,1235
	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	1,5488
Pseudo second-order	R^2	0,9999
	K_2 (g/mg min)	0,0647
	$Q_{e.cal}$ (mg/g)	1,6041
	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	1,5488
Intraparticle diffusion	R^2	0,9021
	K_p (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	0,0301
	C (mg/g)	1,1110

Pour le modèle cinétique de pseudo premier ordre, la valeur du coefficient de corrélation obtenu R^2 est faible ce qui explique l'inadéquation de l'ajustement du modèle. Alors que, pour le modèle cinétique du second ordre, le coefficient de corrélation est supérieur à 0,999 indiquant que le processus d'adsorption du sofosbuvir sur la perlite est de nature du second ordre. Cependant, il a été constaté que les valeurs calculées des quantités adsorbées de médicament $Q_{e.cal}$ par ce modèle sont équivalentes aux valeurs expérimentales $Q_{e.exp}$. Ceci peut être associé au fait que plus de molécules d'adsorbant ont été fixées sur la surface de l'adsorbant dans une courte période de temps en raison de l'augmentation du taux de transfert de masse [151,152]. Des phénomènes similaires ont été observés dans la biosorption du bleu de méthylène sur la perlite [153].

En outre, des résultats cinétiques similaires ont été rapportés pour la cinétique d'adsorption de divers polluants de l'eau par des adsorbants à base de carbone [154–156]. D'autre part, dans la Figure 60 relative au modèle de diffusion intra-particulaire, on remarque une pente très forte à la première étape alors qu'elle est uniformément plate à la deuxième étape. Cela implique que le processus est contrôlé simultanément par l'adsorption de surface externe et la diffusion intra-particulaire.

II.1.6. Isothermes d'adsorption

L'objectif principal des isothermes d'adsorption est de définir et de modéliser la manière dont la quantité de substance adsorbée varie en fonction de sa concentration dans la phase liquide ou gazeuse, en rapport avec une surface spécifique. Les isothermes expérimentales de Freundlich et de Langmuir sont représentées sur la figure 61.

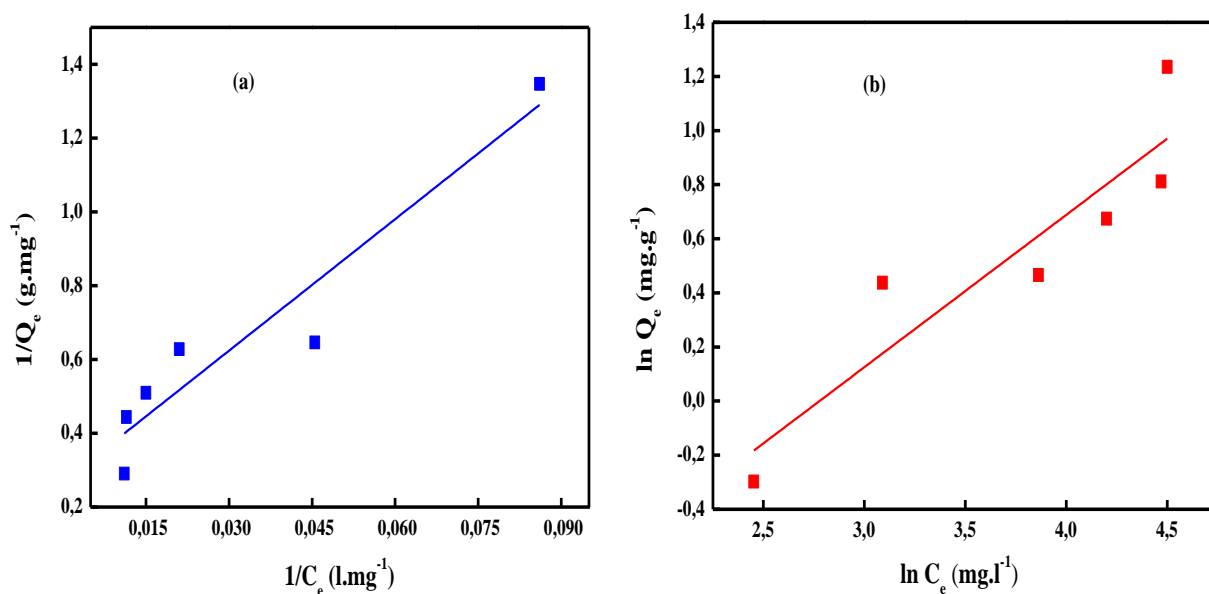


Figure 61 : Isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de sofosbuvir par E-perlite

Les valeurs des constantes correspondant à chaque modèle sont résumées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Résumé des constantes de Freundlich et Langmuir

Langmuir			Freundlich		
$Q_m(\text{mg.g}^{-1})$	$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	$K_F(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$	R^2
3,7369	0,0225	0,91	0,5631	0,209	0,83

La pertinence des équations d'isothermes est comparée en évaluant les coefficients de corrélation R^2 et en analysant le facteur d'intensité d'adsorption inverse ($1/n$). Les études ont recommandé que pour une adsorption coopérative favorable, $1/n$ devrait être compris entre 0 et 1, tandis que pour une adsorption coopérative multicouche, il devrait être supérieur à 1.

Les valeurs des coefficients de corrélation confirment la bonne adéquation des données expérimentales avec le modèle isothermique de Langmuir plus qu'avec celui de Freundlich. Dans la littérature, des résultats isothermes similaires ont été obtenus pour différents systèmes adsorbat-adsorbant [157–159]. Ce résultat signifie que les sites d'adsorption des produits étudiés sont uniformes et ont la même énergie d'adsorption où l'adsorption monocouche a lieu [47]. La capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent, ce qui signifie que ce processus n'implique pas une forte interaction entre les molécules adsorbées [160].

II.2. Modélisation statistique de plan d'expérience pour l'élimination de sofosbuvir par la E-perlite

II.2.1. Méthodologie de la surface de réponse

Les approches statistiques multivariées nécessitent d'établir les valeurs les plus basses et les plus hautes pour chaque facteur et décrivent la zone expérimentale à étudier par le biais de la procédure d'optimisation. Les expériences menées selon le plan de Box-Behnken sont présentées dans le tableau 11. Sur la base des données énumérées dans ce tableau, l'équation de régression quadratique qui précède l'adsorption optimale du sofosbuvir est fournie par l'équation (65), après exclusion des coefficients statistiquement non significatifs :

$$Y = 1,5 + 0,22X_1 - 0,27X_2 + 0,24X_3 - 0,111X_1X_2 - 0,042X_1X_3 + 0,22X_2X_3 - 0,343X_1^2 - 0,195X_2^2 - 0,171X_3^2 \quad (65)$$

Tableau 11 : Différentes expériences du plan de Box Behnken pour les différents facteurs influençant l'adsorption des médicaments par E-perlite

Nombre d'expériences	X_1	X_2	X_3	Réponses		D*
				Observé	Prévu	
1	0	0	0	1,460	1,49	-0,037
2	1	0	-1	0,980	1,015	-0,035
3	0	-1	-1	1,500	1,411	0,089
4	1	0	1	1,200	1,289	-0,089
5	0	0	0	1,490	1,497	-0,007
6	-1	1	0	0,680	0,626	0,054
7	0	1	-1	0,380	0,426	-0,046
8	-1	0	-1	0,388	0,396	-0,008
9	-1	-1	0	0,860	0,941	-0,081
10	0	0	0	1,540	1,497	0,043
11	1	-1	0	1,490	1,497	-0,007
12	-1	0	1	1,100	1,065	0,035
13	1	1	0	0,850	0,769	0,081
14	0	-1	1	1,440	1,394	0,046
15	0	1	1	1,200	1,289	-0,089

*D= $Y_{\text{observed}} - Y_{\text{predicted}}$

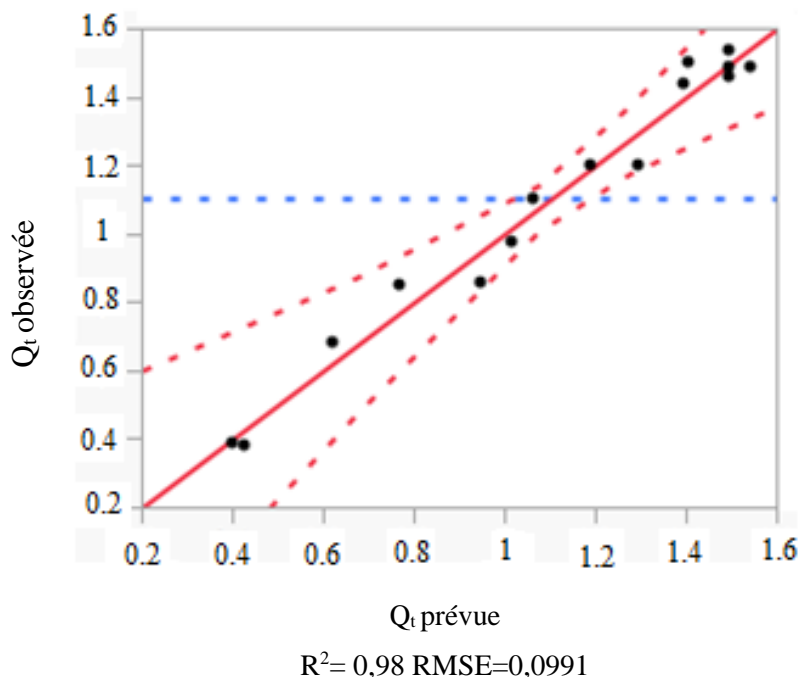


Figure 62 : Corrélation entre les valeurs d'adsorption du sofosbuvir observées et prédites

Le signe positif devant les termes indique un effet synergique et une relation linéaire entre les facteurs et Y, tandis que les termes de signe négatif révèlent un effet antagoniste [161]. La dose d'E-perlite (X_2) est le facteur qui affecte le plus négativement l'adsorption du sofosbuvir sur E-perlite puisque le coefficient de X_2 est de -0,27 (c'est-à-dire que la quantité d'adsorption diminue). De plus, les résultats du modèle mathématique indiquent, tableau 11, que les approximations ont des marges d'erreur exceptionnellement faibles. C'est un signe qui montre que les résultats obtenus du modèle respectent la norme d'être dans l'intervalle de confiance de 90%. Les résultats prédits basés sur le logiciel JMP sont présentés sur la figure 62. Ils montrent une grande concordance avec les résultats observés, complétée par un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,97$) pour les réponses requises de l'élimination du sofosbuvir. Cela indique la signification du modèle polynomial du second ordre et son aptitude à représenter les relations appropriées entre les réponses requises et les variables sélectionnées. D'autre part, la Figure 62 présente les valeurs résiduelles normalisées de moyenne zéro et de variance unitaire du modèle de régression.

On peut observer à la figure 63 que toutes les valeurs résiduelles sont comprises dans la plage $\pm 0,15$, ce qui prouve l'absence de valeurs aberrantes. La signification et l'applicabilité du modèle proposé ont été validées par une analyse ANOVA dont les résultats ont été regroupés dans le tableau 12. Pour vérifier la pertinence de chaque coefficient, des valeurs p ont été utilisées.

L'importance de ces coefficients se maintient dans la compréhension du modèle d'interaction mutuelle entre les variables pendant le test. Plus l'amplitude de la valeur p est faible, plus le coefficient correspondant est significatif [161]. Lorsque les valeurs de la valeur p sont inférieures à 5 %, les termes du modèle sont considérables pour le modèle de régression. Ici, la valeur du pH (X_1), la dose de l'adsorbant (X_2), la concentration initiale du médicament (X_3) et leurs termes quadratiques (X_{12} , X_{22} et X_{32}) auxquels s'ajoute un terme d'interaction (X_2X_3) ont une valeur p inférieure à 5 % et sont donc considérés comme des termes de modèle exceptionnellement significatifs.

Les termes ayant une valeur $p > 0,10$ n'avaient pas d'effet significatif sur la variable de réponse, ils ont donc été incorporés dans le modèle final par anticipation comme facteurs significatifs. L'équation finale en termes de facteurs de code s'écrit comme suit :

$$Y = 1,5 + 0,22X_1 - 0,27X_2 + 0,24X_3 + 0,22X_2X_3 - 0,343X_1^2 - 0,195X_2^2 - 0,171 X_3^2 \quad (66)$$

Tableau 12 : Analyse de la variance pour l'adsorption du sofosbuvir sur la perlite du sofosbuvir sur la perlite

Source	Somme des carrés	Df	Moyenne des carrés	F-value	p-value
X₁: pH	0,40500	1	0,6395805	5,10	0,0038*
X₂: dose E-perlite	0,60500	1	0,9316250	-6,23	0,0016*
X₃: Concentration initiale du sofosbuvir	0,49600	1	0,4569680	5,64	0,0024*
X₁ X₂	0,04970	1	0,2116000	-1,79	0,1342
X₁ X₃	0,00720	1	0,0082810	-0,68	0,5269
X₂ X₃	0,19360	1	0,2352250	3,52	0,0169*
X₁ X₁	0,43220	1	0,2788924	-5,26	0,0033*
X₂ X₂	0,14120	1	0,0540400	-3,01	0,0298*
X₃ X₃	0,10800	1	0,1587216	-2,63	0,0465*
Total error	0,07804	5	0,0118600	—	—
Total (corr.)	2.40831	14	—	—	—

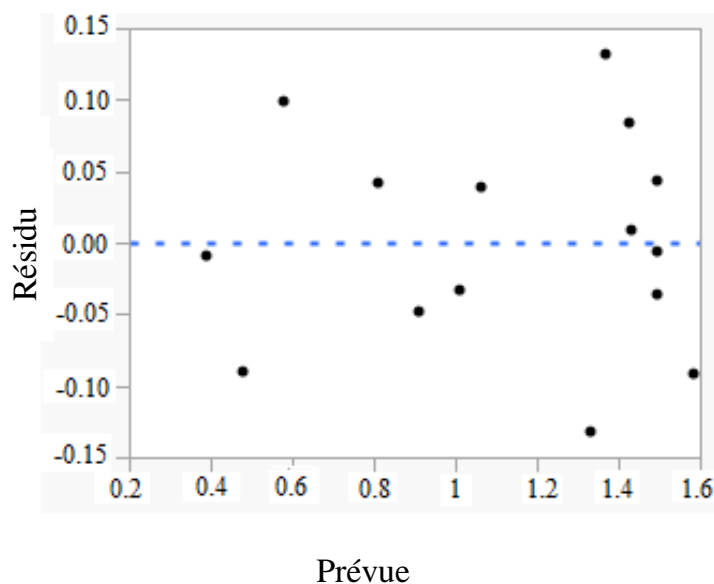


Figure 63 : Trace résiduelle pour le sofosbuvir Qe

II.2.2. Optimisation

Le but de ce travail était de rechercher les meilleures conditions pour maximiser le pourcentage d'adsorption du sofosbuvir par l'E-perlite. Le pourcentage d'adsorption du sofosbuvir par E-perlite. Les valeurs optimales des paramètres pour les variables d'entrée et la réponse de sortie peuvent être identifiées en utilisant l'optimisation numérique avec la fonction de désirabilité. L'optimisation cherche à trouver les valeurs souhaitées de pH, de masse d'adsorbant et de concentration initiale de médicament pour obtenir la plus grande élimination [162] (Figure 64).

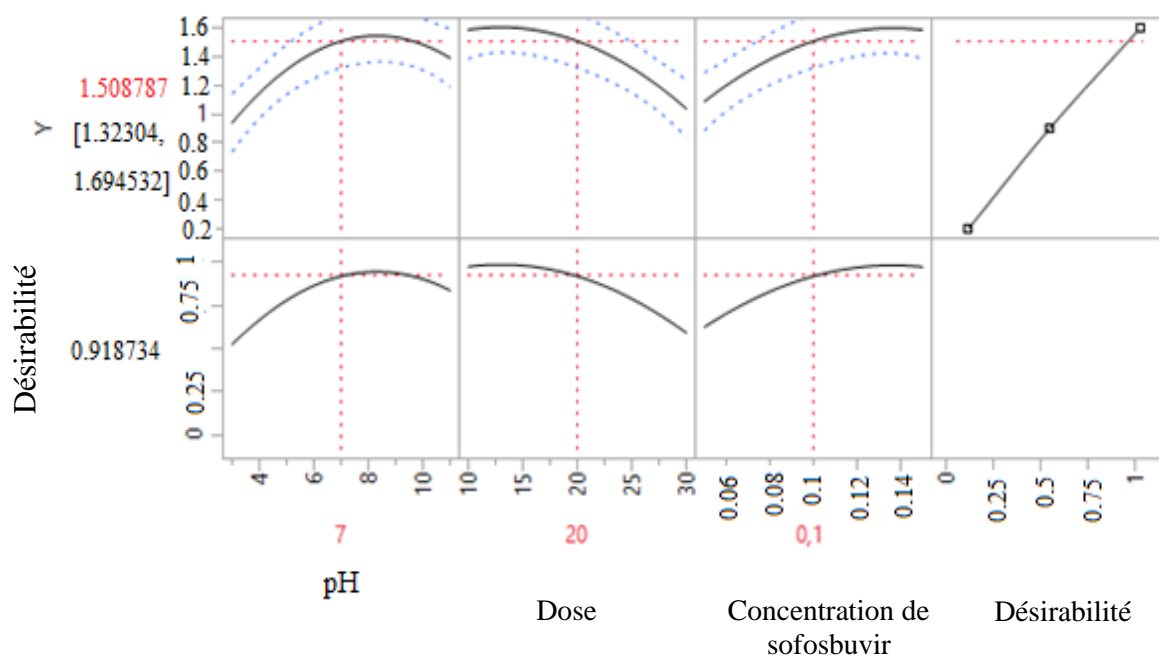


Figure 64 : Profil de prédiction des conditions optimales

III. Optimisation et modélisation du charbon actif synthétisé à base de coquilles d'argan, l'approche théorique d'adsorption du sofosbuvir

III.1. Optimisation expérimentale de l'adsorption de sofosbuvir par charbon actif

III.1.1. Effet du pH

Le pH des solutions étudiées joue un rôle critique dans le phénomène de biosorption. Cela peut être dû à la variabilité de la spéciation et de l'ionisation des biosorbats ainsi qu'à la variation de la charge de surface des biosorbants en fonction du pH de la solution.

L'influence du pH initial sur l'élimination du sofosbuvir d'eau a été étudiée en utilisant 1 g.L^{-1} de CA, une concentration initiale de $0,1 \text{ mM}$ à température ambiante et les résultats ont été illustrés dans la Figure 65.

L'adsorption du sofosbuvir était significative aux trois pH étudiés (3, 6,8, 11). Cependant, une adsorption rapide a été remarquée pendant les 5 premières minutes alors qu'un plateau est formé après 10 minutes de contact. Il est intéressant de noter que le taux d'adsorption élimination du charbon actif est significatif à tous les pH ; il varie entre 85,98% et 99,63%, la valeur minimale du pH a été observée lorsque la solution est très basique (pH = 11). Cette diminution est liée à la surface du CA et à la densité de charge de l'espèce médicamenteuse, qui dépendent toutes deux du pH de la solution.

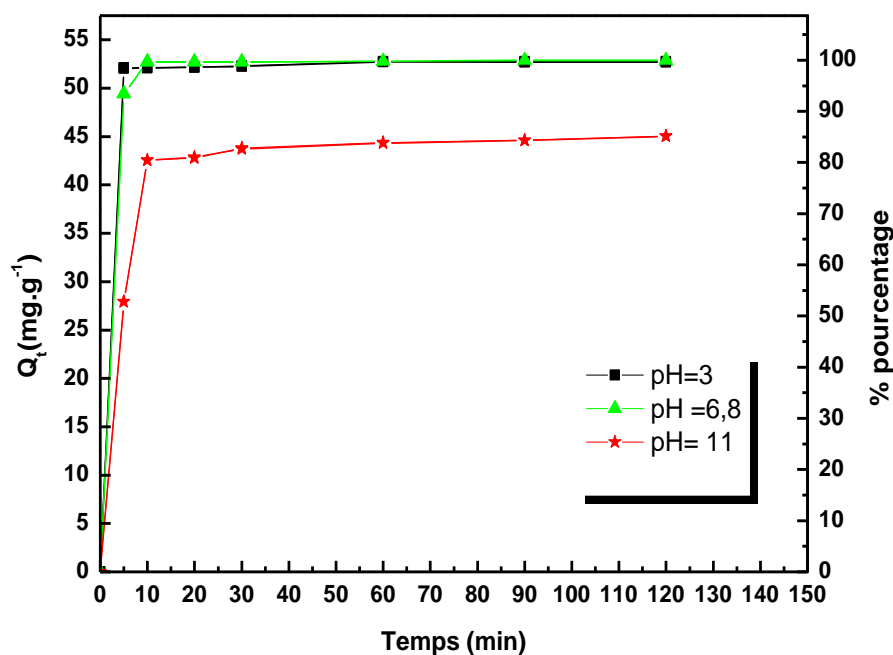


Figure 65 : Effet du pH sur l'adsorption du sofosbuvir par CA : $C = 0,1 \text{ mM}$; $m = 1 \text{ g.L}^{-1}$

Pour cette raison, ceci peut expliquer la diminution de l'adsorption par la répulsion électrostatique entre OH^- et les molécules qui sont chargées négativement en milieu basique sachant que la surface de l'adsorbant est chargée négativement dans ce milieu.

III.1.2. Effet de dose du charbon actif poudre

Pour déterminer la dose optimale (D) du CA pour l'adsorption du sofosbuvir, trois tests ont été effectués en utilisant différentes doses d'adsorbant (0,0025 ; 0,005 ; 0,01 g) dissous dans une solution de 10 mL avec une concentration initiale de sofosbuvir de 0,1 mM et le pH de 6,8.

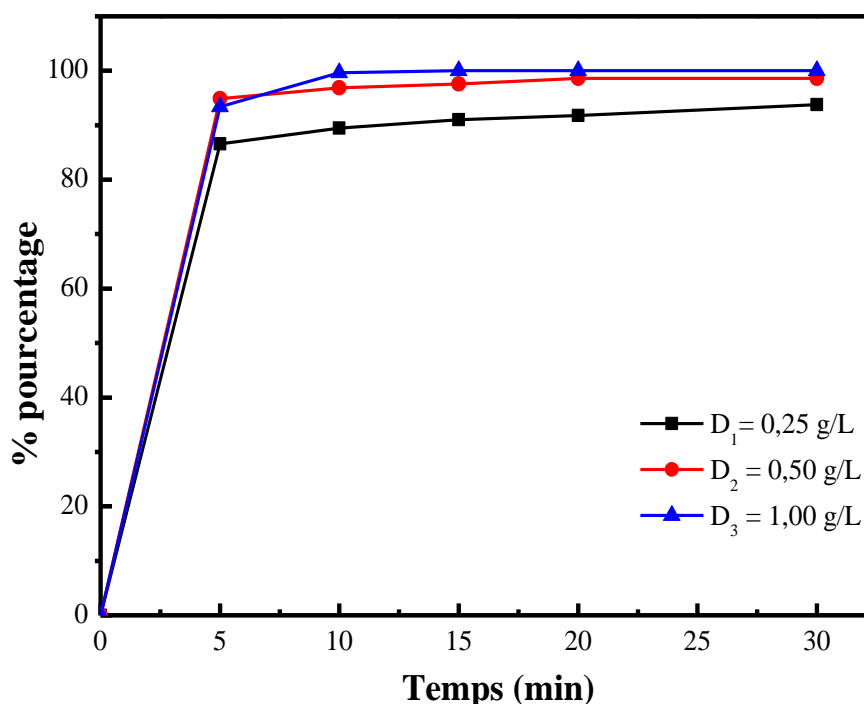


Figure 66 : Effet de la dose du CA sur l'adsorption du sofosbuvir en solution aqueuse. $C = 0,1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 6,8$

Comme le montre la Figure 66. Cependant, lorsque la dose de l'adsorbant augmente, la quantité de médicament adsorbée diminue par unité de dosage de l'adsorbant en raison de la non-saturation des sites actifs de l'adsorbant.

D'autre part, l'augmentation de la dose de CA conduit à une augmentation de l'élimination du sofosbuvir de 86,55% à 99,63%, respectivement.

Cette augmentation de l'élimination du médicament est liée à l'augmentation de la surface et donc des sites d'adsorption. Par conséquent, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant a été choisi comme dose optimale de CA pour les expériences suivantes.

III.1.3. Effet de concentration initial du sofosbuvir

L'effet des concentrations initiales du sofosbuvir adsorbé sur la capacité d'adsorption (CA) est un facteur crucial à prendre en compte pour une adsorption efficace. La figure 67 montre l'effet des concentrations initiales de sofosbuvir adsorbé sur le CA.

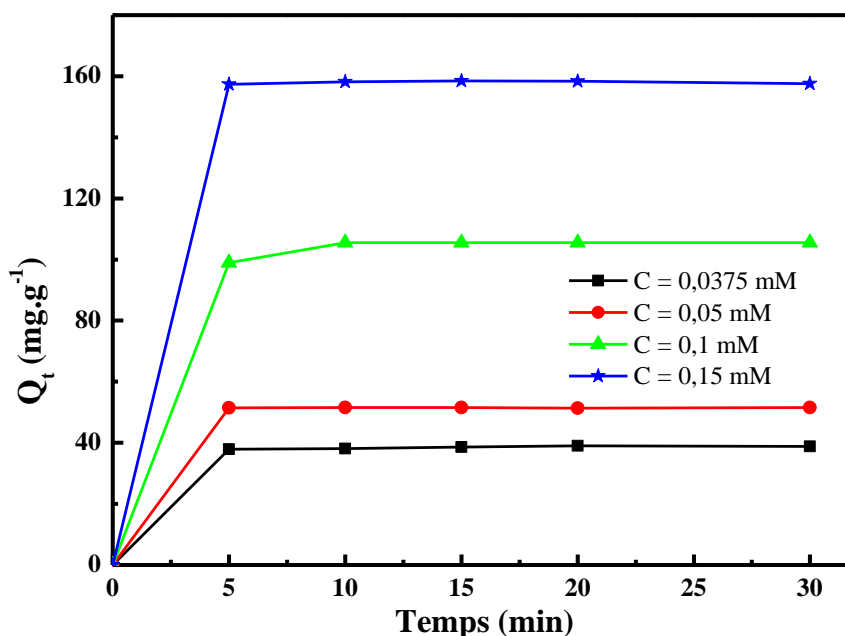


Figure 67 : Effet de concentration du médicament ($pH = 6,68$, $m = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$)

Les résultats obtenus lors de l'expérience indiquent que l'élimination du polluant diminue avec l'augmentation de la concentration du médicament lui-même. Cette observation peut être expliquée en considérant la limitation du nombre de sites actifs des adsorbants, qui deviennent saturés à une certaine concentration. À ce stade, la capacité d'adsorption de l'adsorbant devient constante et n'augmente plus avec l'augmentation de la concentration du médicament. Cependant, les résultats montrent également que la capacité d'adsorption de l'adsorbant augmente avec la concentration initiale du médicament. Cette augmentation de la capacité d'adsorption peut être attribuée à l'augmentation du gradient de concentration, qui devient une force motrice pour surmonter la résistance au transfert de masse du médicament entre la phase aqueuse et le charbon actif (CA). Les résultats indiquent que la saturation des sites actifs des adsorbants limite l'élimination du médicament. Cependant, une augmentation de la concentration initiale du médicament peut améliorer la capacité d'adsorption de l'adsorbant en raison de l'augmentation du gradient de concentration, qui devient une force motrice pour le transfert de masse. Ces résultats sont cruciaux pour la conception de systèmes d'adsorption efficaces pour l'élimination des produits pharmaceutiques des solutions aqueuses.

III.1.4. Paramètres thermodynamiques

L'impact de la température sur l'adsorption a été étudié à pH 6,8 afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du sofosbuvir sur le charbon active synthétisé. Les trois paramètres thermodynamiques, comprenant l'énergie libre de Gibbs ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), l'enthalpie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'entropie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), ont été calculés à l'aide des équations suivantes [163]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (67)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (68)$$

La courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ est illustrée dans la Figure 68 et les valeurs des variations thermodynamiques sont regroupées dans le Tableau 13.

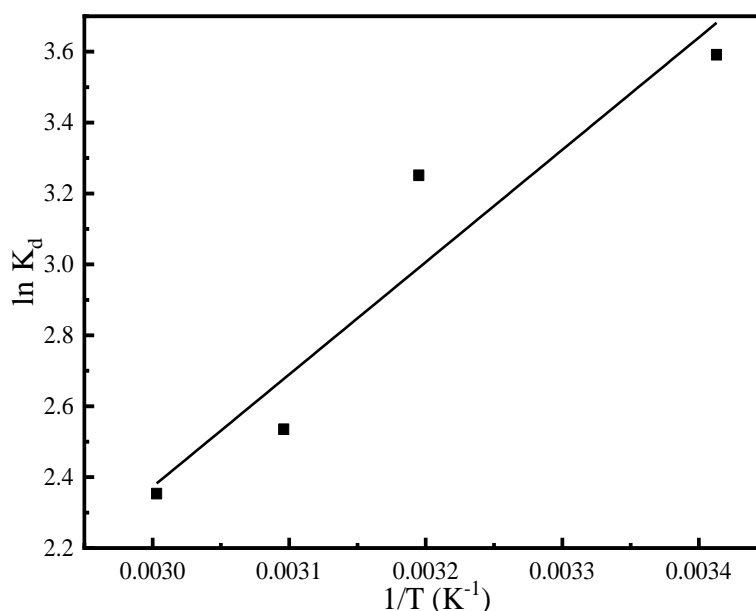


Figure 68 : Tracé de Van't Hoff pour l'adsorption du médicament sur le CA (pH=6,68, masse d'adsorbant = $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Dans ce travail, le comportement d'adsorption du sofosbuvir sur le CA a été étudié, en mettant l'accent sur l'effet de la température sur le processus d'adsorption.

Tableau 13 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du sofosbuvir sur CA

	ΔH^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	ΔG^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			
			293	313	323	333
CA	-26331,897	-0,0592	-8,74437	-8,457009	-6,803703	-6,511976

Les résultats montrent que le processus d'adsorption est favorable et spontané, avec des valeurs négatives de ΔG° observées à toutes les températures étudiées. Cela indique que le processus ne nécessite pas un apport énergétique élevé et constitue donc une approche prometteuse pour l'élimination du sofosbuvir des eaux usées. Il est intéressant de noter qu'à mesure que la température diminue, l'ampleur des valeurs ΔG° négatives devient plus prononcée, ce qui suggère que l'efficacité de l'adsorption augmente à des températures plus basses. Le processus d'adsorption du sofosbuvir sur le CA s'est avéré exothermique, comme l'indique la valeur négative de ΔH° . Cela suggère que le processus d'adsorption libère de la chaleur, qui pourrait être exploitée à des fins de récupération d'énergie.

En outre, la valeur négative de ΔS° suggère que l'interface solide-liquide devient moins aléatoire au cours du processus d'adsorption. Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que le processus d'adsorption du sofosbuvir sur l'AC est basé sur la physisorption, car les valeurs ΔG° obtenues dans cette étude se situent entre -9 et -12 Kj.mol^{-1} [164,165].

III.1.5. Modèle cinétique d'adsorption

Les trois paramètres cinétiques d'adsorption (pseudo.1er ordre, pseudo.2ème ordre (Figure 69) ont été appliqués pour analyser plus en détail le mécanisme d'adsorption du sofosbuvir par le CA. La comparaison des paramètres cinétiques est regroupée dans le tableau 14.

Le mécanisme et la vitesse du phénomène d'adsorption peuvent être expliqués par des études cinétiques. Deux mécanismes différents peuvent décrire ce processus (une liaison initiale rapide des molécules sur la surface d'adsorption ; et une diffusion intra-particulaire modérément lente). La modélisation de la cinétique d'adsorption du sofosbuvir sur le charbon actif est faite par les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire qui sont présentés dans la Figure 69. Avec, Q_e et Q_t signifient la quantité de médicament adsorbé (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à tout moment, t (min), respectivement, et K_1 (L.min^{-1}), K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) sont les constantes de vitesse à l'équilibre des modèles de pseudo-premier ordre et de second ordre, respectivement.

On observe que le modèle de pseudo-second ordre est le modèle le plus approprié pour l'adsorption du sofosbuvir sur le charbon actif puisque ce modèle a une valeur R^2 égale à 0,999.

Cependant, la capacité d'adsorption trouvée par le modèle de pseudo-second ordre ($52,91 \text{ mg.g}^{-1}$) est très proche de celle trouvée expérimentalement ($52,755 \text{ mg.g}^{-1}$), ce qui implique un mécanisme d'adsorption complexe [166]. Pour mieux comprendre les processus d'adsorption des médicaments sur le CA, l'équation de Weber-Morris a été appliquée.

La figure 69 indique l'implication de l'intra-particule dans l'adsorption des médicaments par le CA. Néanmoins, il peut être démontré que la diffusion dans les pores n'est pas la seule étape qui domine la vitesse du processus car les lignes de tous les graphiques ne passent pas par l'origine

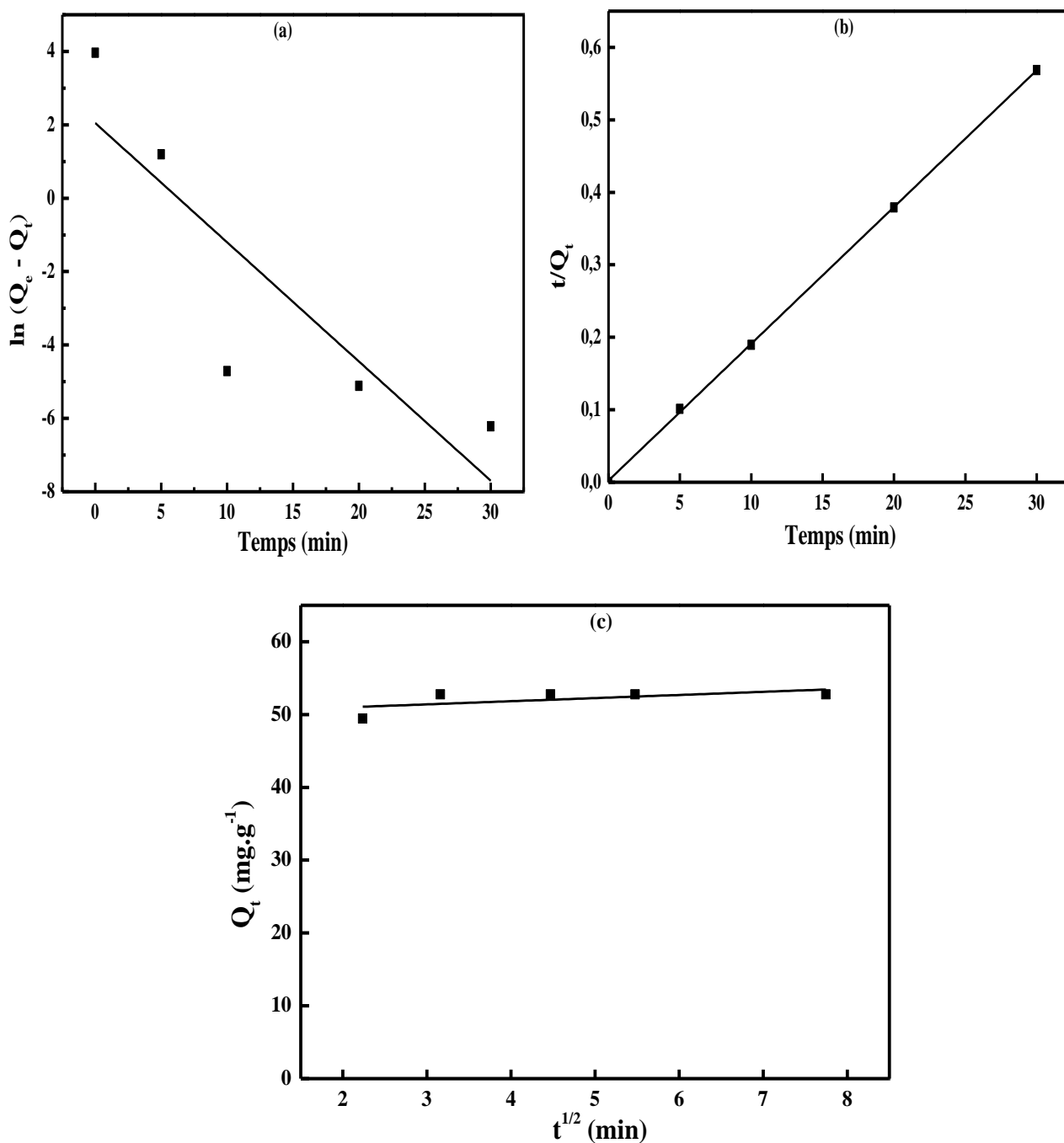


Figure 69 : Cinétique d'adsorption du sofosbuvir sur le charbon actif à la concentration initiale du médicament de 0,1 mM (a) modèles de cinétique de pseudo-premier ordre, (b) de cinétique de pseudo-second ordre et (c) de cinétique de diffusion intra-particulaire

Tableau 14 : Paramètres du modèle cinétique du sofosbuvir sur CA

Modèles	Paramètres	Sofosbuvir
Pseudo-premier ordre	R^2	0,68123
	K_1 (min^{-1})	0,32493
	$Q_{e.cal}$ (mg.g^{-1})	7,7554
	$Q_{e.exp}$ (mg.g^{-1})	52,755
Pseudo second-ordre	R^2	0,9999
	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,2232
	$Q_{e.cal}$ (mg.g^{-1})	52,91
	$Q_{e.exp}$ (mg.g^{-1})	52,755
intraparticle diffusion	R^2	0,3981
	Kp ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)	0,4299
	C	50,11

III.1.6. Isothermes d'adsorption

L'objectif de cette étude était d'évaluer les interactions entre le sofosbuvir et le charbon actif en utilisant l'isotherme d'adsorption.

Pour atteindre cet objectif, il était crucial d'analyser les propriétés de surface et la capacité d'adsorption du charbon actif par l'application des modèles de Langmuir et de Freundlich. Les courbes obtenues ont été présentées dans la figure 70, et les paramètres isothermes calculés et les coefficients de corrélation ont été répertoriés dans le tableau 15.

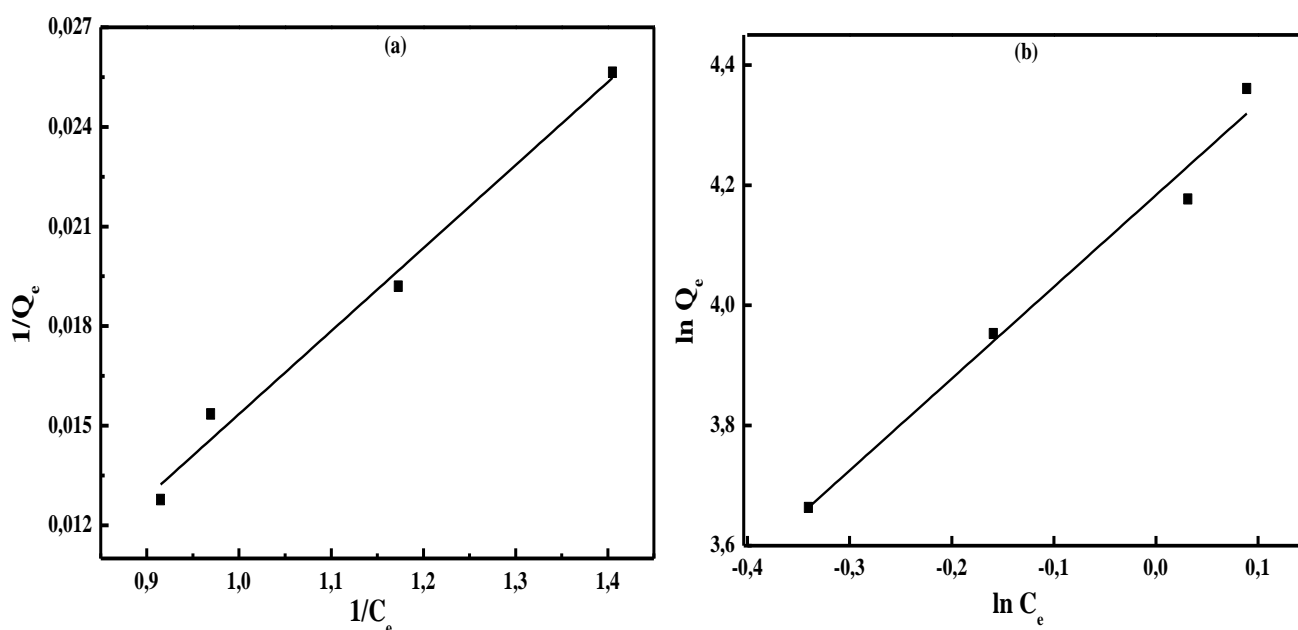


Figure 70 : Isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de sofosbuvir par CA

Tableau 15 : Résumé des constantes de Freundlich et Langmuir

Langmuir			Freundlich		
$Q_m(\text{mg.g}^{-1})$	$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	R^2	n	K_F	R^2
-104,16	-0,38	0,983	0,654	65,59	0,982

En comparant les coefficients de corrélation R^2 , on constate que les valeurs sont presque identiques. A partir de la figure 70, il s'avère que reflète le modèle de Freundlich la meilleure adéquation avec une valeur R^2 de 0,982, indiquant que le processus d'adsorption du sofosbuvir sur le charbon actif était régi par la récupération multicouche. D'autre part, la quantité d'adsorption négative du modèle de Langmuir implique qu'il ne s'agit pas d'un modèle approprié pour ce système. Il convient de noter que le modèle de Freundlich est empirique par nature et qu'il est couramment utilisé pour décrire l'adsorption hétérogène. On peut donc conclure que l'adsorption du sofosbuvir par le charbon actif est un processus complexe qui implique la formation de multiples couches à la surface de l'adsorbant.

III.2. Modélisation statistique de plan d'expérience pour l'élimination de sofosbuvir par le Charbon Actif

III.2.1. Méthodologie de la surface de réponse

Un modèle polynomial quadratique du second ordre a été choisi pour développer une régression polynomiale afin d'examiner la relation entre les variables étudiées et le rendement d'élimination du sofosbuvir.

Les résultats du modèle, 15 expériences (4 points axiaux, 8 points cubiques, et 3 répétitions) avec les valeurs de réponse (% de rendement), sont regroupés dans le tableau 16. Ils ont été présentés afin de déterminer la signification statistique des différents termes des coefficients, des modèles d'interaction, carrés et notamment linéaires, ainsi que la différence entre le rendement d'élimination du sofosbuvir observé et le test ANOVA. Habituellement, la valeur de R^2 doit être comprise entre 0 et 1.

Cependant, lorsque R^2 est proche de 1, cela indique une plus grande adéquation du modèle dans la détermination de la variable X% et sa meilleure prédiction. Dans cette recherche, la valeur de R^2 obtenue était de 99,55 %. Les relations entre le % d'efficacité d'élimination et les paramètres sélectionnés représentés par les équations mathématiques du modèle polynomial quadratique ont été acquises à l'aide du logiciel JMP.

Les équations mathématiques de l'efficacité d'élimination du sofosbuvir pour les unités codées sont les suivantes :

$$Y = 99,08 - 11,47X_1 + 2,766X_2 + 1,3X_3 + 3,024X_1X_2 + 1,293X_1X_3 - 0,629X_2X_3 - 10,696X_1^2 - 1,768X_2^2 - 1,907X_3^2 \quad (69)$$

Où Y est l'efficacité d'élimination, X_1 représente le pH, X_2 la concentration de sofosbuvir et X_3 la dose de CA.

Tableau 16 : Matrice de conception expérimentale et résultats de l'élimination du sofosbuvir par CA

	X_1	X_2	X_3	Réponses		D*
				Observé	Prévu	
1	3	0,50	0,05	97,5552	97,9211	-0,3659
2	7	1,00	0,15	98,2259	98,8425	-0,6166
3	11	1,00	0,10	77,6014	77,6014	0,3726
4	11	0,50	0,15	80,4354	80,0695	0,3659
5	3	1,00	0,10	98,5923	97,9545	0,6378
6	7	0,25	0,05	91,4366	90,7086	0,7279
7	3	0,50	0,15	97,7922	97,8240	-0,0317
8	3	0,25	0,10	97,7007	97,9407	-0,2400
9	7	0,50	0,10	98,3590	98,4348	-0,0758
10	7	0,50	0,10	98,5598	98,4348	0,1249
11	7	0,25	0,15	97,7823	97,4999	0,2824
12	11	0,25	0,10	71,6415	72,4119	-0,7703
13	7	1,00	0,05	94,1730	94,5691	-0,3938
14	7	0,50	0,10	98,3858	98,4348	-0,0490
15	11	0,50	0,05	68,1002	68,0684	0,0317

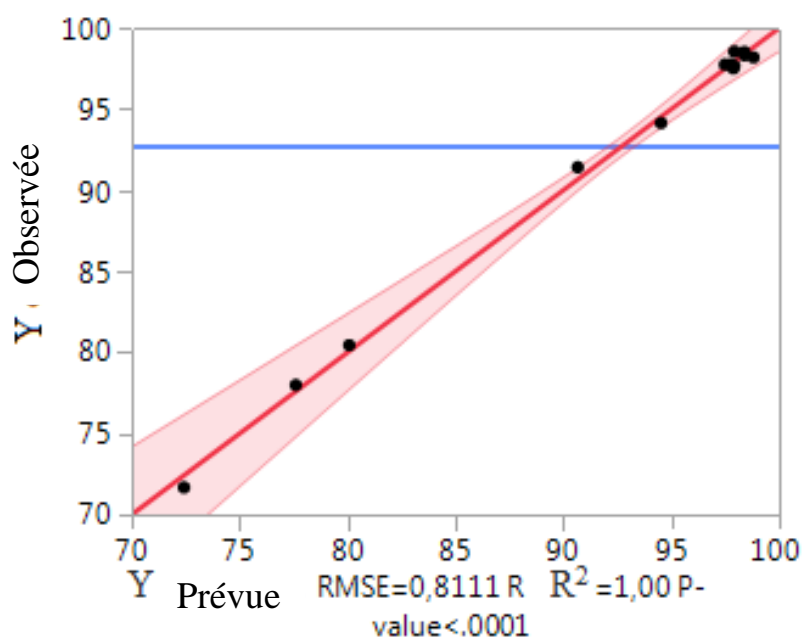


Figure 71 : Corrélation entre les valeurs observées et prédites du % d'adsorption

Tableau 17 : Analyse de la variance du modèle de surface de réponse quadratique pour la prédiction de l'efficacité d'élimination des médicaments par le CA

Source	Df	Moyenne des carrés	F-value	p-value
X₁: pH	1	691,53400	1051,277	< 0,0001*
X₂: Concentration initiale du sofosbuvir	1	40,567860	61,6717	0,0014*
X₃: dose de CA	1	13,537040	20,5791	0,0105*
X₁ X₂	1	18,198570	27,6657	0,0063*
X₁ X₃	1	6,9343800	10,5417	0,0315*
X₂ X₃	1	1,6553000	2,5164	0,1879
X₁ X₁	1	340,4173	517,9992	< 0,0001*
X₂ X₂	1	9,4589700	14,3796	0,0192*
X₃ X₃	1	8,0340100	12,2134	0,0250*
Total error	4	2,6312144		
Total (corr.)	14	2,4083100		

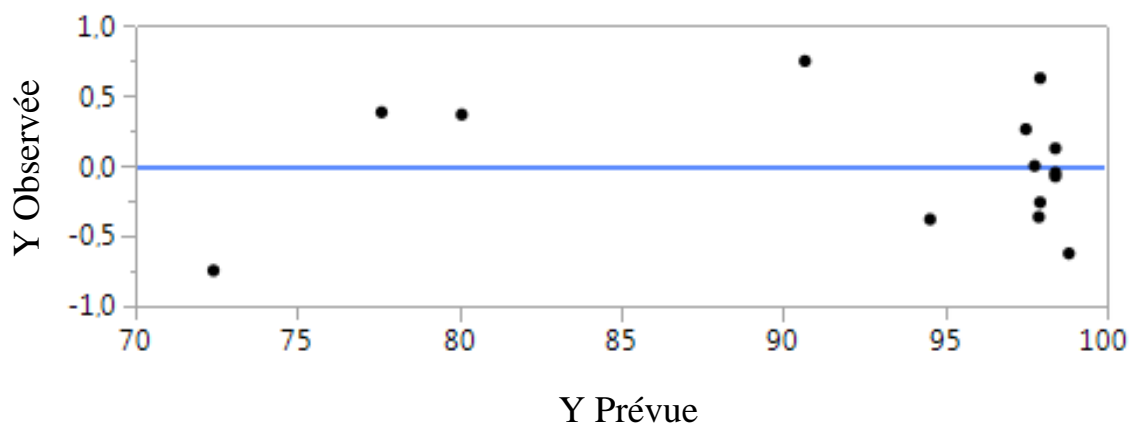


Figure 72 : Trace résiduelle pour le sofosbuvir

L'ANOVA a été utilisée pour tester la signification et l'ajustement du modèle. Le tableau 17 a regroupé les résultats de toutes les réponses. Les valeurs F et celles de la probabilité $> F$ ont déterminé la signification de chaque coefficient, en référence à l'équation 1. La majeure partie de la variation des réponses peut être expliquée par l'équation de régression, comme le montre la grande valeur de F. Pour déterminer la signification statistique, une estimation de la valeur de la statistique F est utilisée sur la base de la valeur p associée. Une valeur $p > F$, inférieure à 0,05, indique une régression hautement significative au niveau de confiance de 99 %.

En outre, des valeurs supérieures à 0,1 révèlent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Dans ce travail, les facteurs d'effets de premier ordre et d'effets carrés ont été déclarés comme étant des termes importants du modèle.

Le modèle de régression pour l'adsorption du sofosbuvir a été déterminé comme étant fortement significatif à partir du test de Fisher ayant une valeur F élevée (42,6) avec une très faible probabilité ($p < 0,0003$). La valeur non significative résultant du manque d'ajustement (supérieure à 0,05) indique que le modèle quadratique était valide pour la réponse. Le modèle quadratique était statistiquement important pour la réponse selon l'examen de la sortie du résumé de l'ajustement et a donc été utilisé pour une analyse plus approfondie.

Une valeur $p > F$, inférieure à la valeur de 0,05, démontre une régression hautement significative au niveau de confiance de 99 %. En revanche, des valeurs supérieures à 0,1 indiquent que les termes du modèle n'ont pas de signification. Pour les trois paramètres (pH, concentration initiale de sofosbuvir et masse de CA), l'analyse de la variance démontre que le modèle polynomial avec un coefficient de corrélation relativement élevé ($R^2 = 0,9871$) définit très bien la sorption du sofosbuvir. L'application du RSM a fourni la relation empirique entre les réponses (Y) et les trois variables (facteurs) en valeurs codées comme présenté dans le tableau 17.

Ce dernier montre que tous les coefficients étaient significatifs avec des valeurs P très faibles ($P < 0,05$) sauf le coefficient (C^*m) qui n'était pas significatif ($P > 0,05$). Le carré calculé du coefficient de corrélation (R^2) pour chaque réponse est une détermination de la quantité de variation autour de la moyenne clarifiée par le modèle [49,167]. L'équation polynomiale finale du second ordre par régressions multiples (Y) et les termes significatifs ($p < 0,05$) obtenus [168]:

$$Y = 99.08 - 11.47X_1 + 2.766X_2 + 1.3X_3 + 3.024X_1X_2 + 1.293X_1X_3 - 10.696X_1^2 - 1.768X_2^2 - 1.907X_3^2 \quad (70)$$

La figure 71 présente le graphique régulier des résidus. Elle montre de quelle manière les erreurs sont dispersées. Les erreurs sont considérées comme la variance entre les valeurs réelles et prédites des réponses du modèle. La distribution correcte des erreurs est représentée par la distribution correcte et standard des points autour de la ligne droite.

La figure 72 montre que les valeurs expérimentales et prédites de la réponse sont en grande relation, ce qui est une autre raison de confirmer que le modèle proposé est souhaitable pour prédire les données expérimentales.

De plus, cela suggère que le modèle peut être utilisé pour analyser et prédire l'efficacité de l'adsorption et l'optimiser dans l'adsorption du sofosbuvir. Les tracés de la réponse de la surface tridimensionnelle en fonction de deux facteurs à la fois avec maintien de tous les autres facteurs à des niveaux fixes ont été très utiles pour déterminer les effets principaux et d'interaction de ces deux facteurs.

Le modèle utilisé comprend trois variables indépendantes, à savoir le pH, la dose du CA et la concentration de sofosbuvir, tandis qu'une variable dépendante est la capacité d'adsorption. La figure 73 montre les courbes de surface de réponse en 3D. L'ensemble des tracés de surface de réponse 3D trouvés ont montré une nature non linéaire qui indique que des interactions significatives se sont produites entre les variables et la capacité d'adsorption [169].

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 73 (a), la pureté augmente avec l'augmentation de la concentration du médicament et la diminution du pH. Cependant, la figure 73 (b) démontre que la récupération augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant et la diminution du pH. La figure 73 (c) montre que la productivité augmente avec l'augmentation de la concentration de sofosbuvir et la diminution de la masse de charbon actif.

Sur la base des résultats, les paramètres d'optimisation indépendants du pH, de la concentration de médicament et de la masse de CA devraient être optimisés pour obtenir une bonne performance de purification par adsorption par le charbon actif de coquille d'argan.

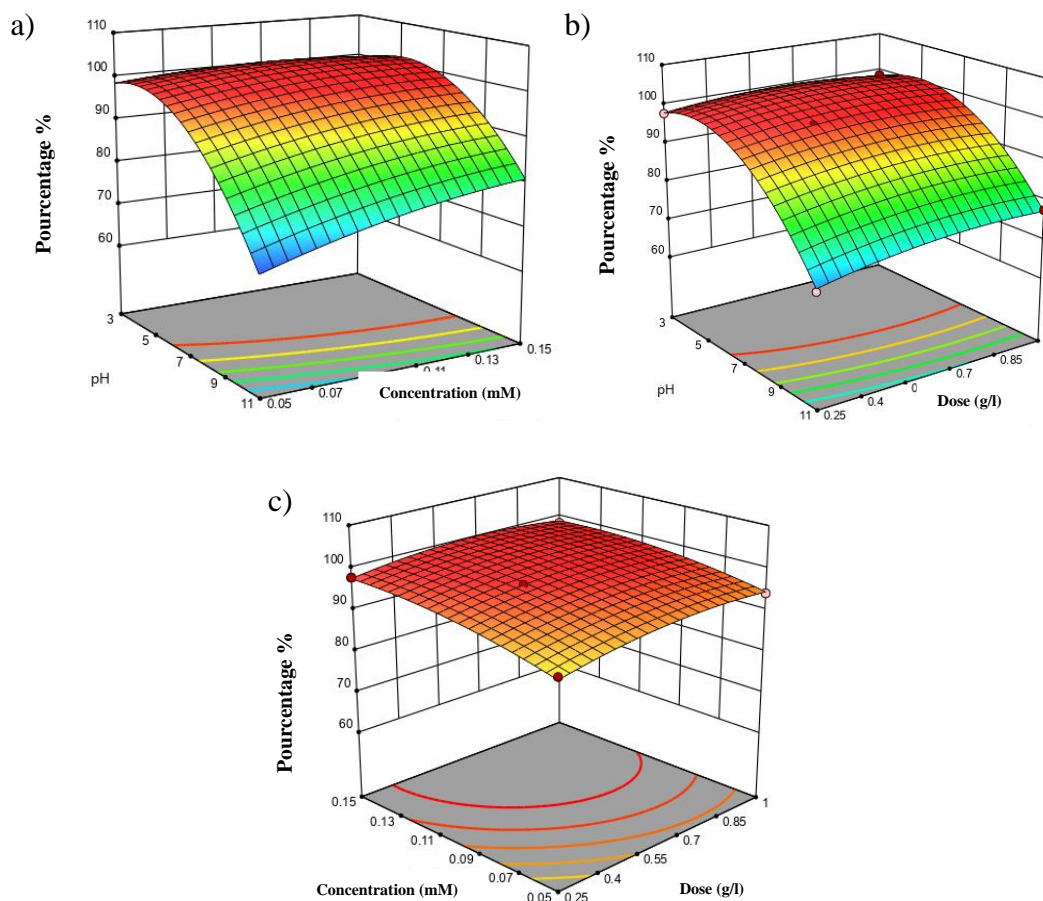


Figure 73 : Graphiques de surface 3D de l'effet de (a) la concentration initiale et le pH, (b) la dose d'adsorbant et le pH, et (c) la dose d'adsorbant et la concentration initiale sur l'efficacité d'élimination du sofosbuvir (%) par le charbon actif

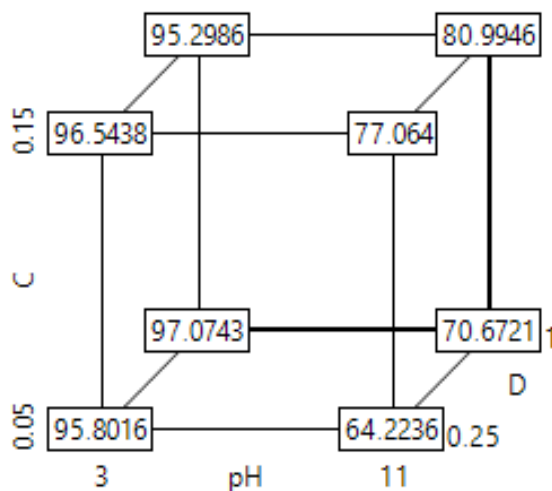


Figure 74 : Graphique cubique pour l'effet d'interaction entre les variables sélectionnées sur l'efficacité d'élimination du sofosbuvir

La figure 74 montre l'effet des paramètres étudiés : pH, masse d'adsorbant et concentration initiale de sofosbuvir sur le diagramme cubique de surface de réponse. Selon ce diagramme, le charbon actif préparé a présenté des comportements différents dans l'adsorption du sofosbuvir à partir de solutions aqueuses. L'efficacité d'élimination a diminué avec l'augmentation du pH. En utilisant une dose d'adsorbant (0.25 g.L^{-1}) et une concentration de sofosbuvir (0.05 mM), l'efficacité d'élimination a diminué de 95.8184% à 64.1309% . Cependant, à pH 3 et à des concentrations de sofosbuvir de $0,05 \text{ mM}$, l'efficacité d'élimination a augmenté de $95,8184 \%$ à $97,0911 \%$. Par conséquent, en augmentant la masse de charbon actif, l'efficacité d'élimination du sofosbuvir a augmenté en raison de l'augmentation du nombre de sites actifs de l'adsorbant. Les conditions optimales prédites pour l'élimination la plus élevée du sofosbuvir par le CA préparé peuvent être atteintes en utilisant la fonction d'optimisation en termes de limites supérieures et inférieures pour les variables sélectionnées (pH, concentrations initiales et masse) [170].

III.2.2. Optimisation

La validation des conditions optimales générées au cours de la méthodologie de surface de réponse a été effectuée en réalisant des expériences d'adsorption avec les paramètres optimaux. La confirmation expérimentale est considérée comme la dernière étape du processus de modélisation pour étudier la précision et la robustesse des modèles établis. Les résultats sont présentés dans la Figure 75.

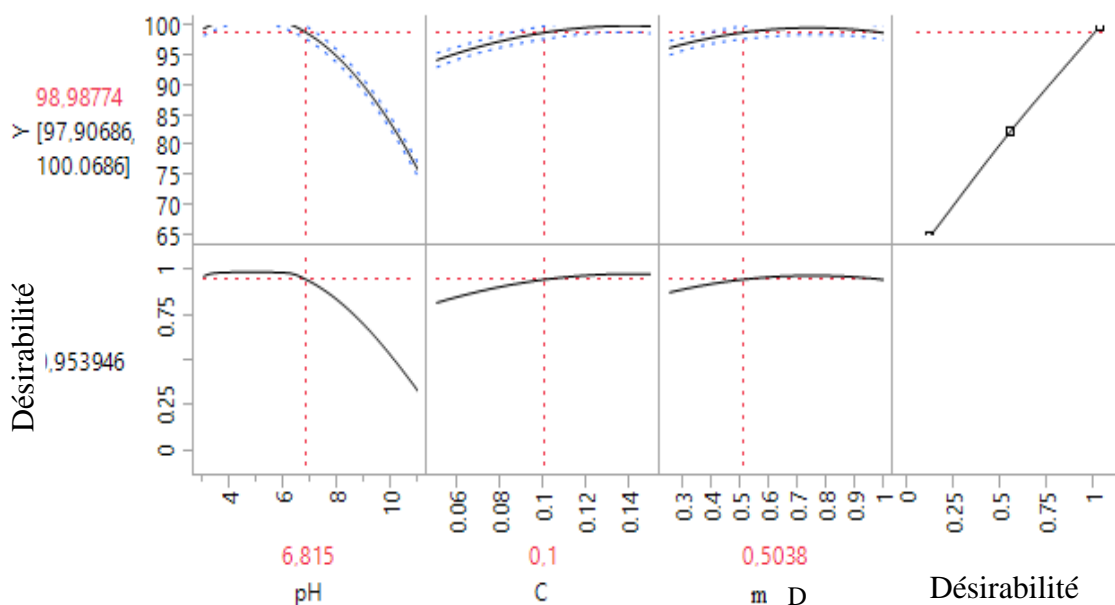


Figure 75 : Valeur optimale de chaque variable et désirabilité

L'optimisation demande de déterminer le pH, la concentration de sofosbuvir et la dose d'adsorbant souhaités pour obtenir une DS significative. La relation entre la réponse et les niveaux expérimentaux de chaque facteur a été illustrée par le modèle du second ordre (Eq. 71). Ce dernier peut être appliqué pour déduire les conditions optimales par la surface de réponse et les graphiques linéaires [171].

L'optimisation indique que le taux de rétention diminue avec l'augmentation du pH tout en augmentant avec la concentration du médicament. De plus, le taux de rétention est presque stable pour une dose supérieure à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ et diminue au-delà de cette valeur. Les conditions optimales montrent que la méthodologie des surfaces expérimentales donne une désirabilité proche de 1, dans les conditions suivantes : doses de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de charbon actif, concentration de $0,1 \text{ mM}$ de sofosbuvir, et pH 6,8 de la solution de médicament.

III.3. Désorption du charbon actif

Il a été confirmé que le charbon actif avait une capacité d'adsorption maximale pour le sofosbuvir évaluée à 99,63 %. Ces conclusions soulignent la forte affinité entre le charbon actif et le sofosbuvir, démontrant ainsi la capacité remarquable du charbon actif à adsorber de façon efficiente et significative ce médicament. Des expériences de désorption ont été menées afin d'évaluer la capacité du charbon actif à agir en tant qu'agent adsorbant pour le sofosbuvir. Pour libérer de manière optimale le sofosbuvir du charbon actif, une solution de NaOH a été utilisée. Les résultats de ces essais sont consignés dans la figure 76.

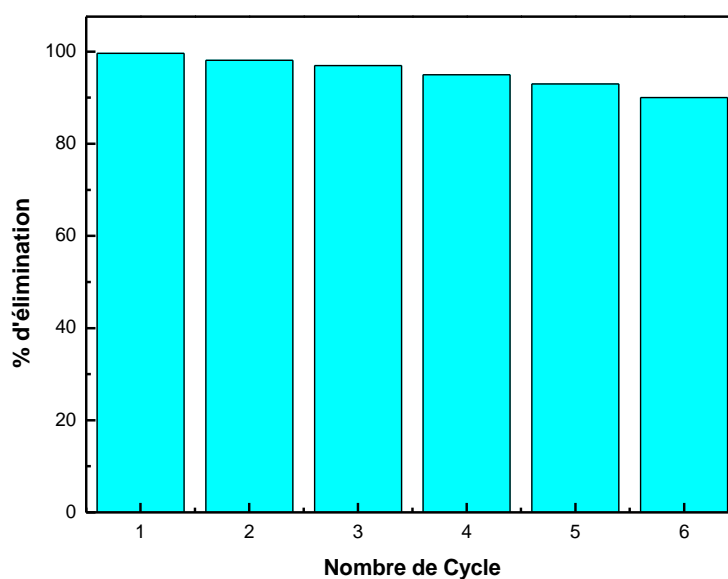


Figure 76 : Étude de l'Adsorption et - Désorption Répétées du Sofosbuvir Utilisant de charbon actif sur Six Cycles

En ce qui concerne la désorption, le charbon actif a présenté un taux de désorption de 98%. Cela suggère que le traitement au NaOH a réussi à éliminer le sofosbuvir adsorbé sur le charbon actif, le rendant ainsi disponible pour une nouvelle utilisation. La réutilisation du charbon actif a été examinée sur six cycles consécutifs.

Au cours du premier cycle, une efficacité d'adsorption d'environ 99 % a été maintenue, soulignant la capacité du charbon actif à conserver une forte capacité d'adsorption. Les deuxième et troisième cycle ont affiché des efficacités d'adsorption respectives de 98 % et 97 %, démontrant une légère diminution de la capacité d'adsorption tout en conservant un niveau de performance significatif. Les quatrième, cinquièmes et sixièmes cycles ont enregistré des efficacités d'adsorption de 95 %, 93 % et 90 %, ce qui suggère une diminution progressive de la capacité d'adsorption à chaque itération. Après le septième cycle, une différence subtile mais perceptible dans la capacité d'adsorption du charbon actif est apparue.

Cette observation suggère que le charbon actif a pu subir une certaine dégradation ou une perte de sa capacité d'adsorption après une utilisation répétée. Globalement, les expériences de désorption et de réutilisation mettent en évidence la capacité élevée du charbon actif à adsorber le sofosbuvir.

Le taux élevé de désorption et les efficacités d'adsorption maintenues sur plusieurs cycles suggèrent la possibilité de réutiliser le charbon actif pour des cycles d'adsorption-désorption répétés. Cependant, il convient de noter la légère baisse de la capacité d'adsorption observée après le sixième cycle, soulignant ainsi l'importance d'une surveillance et d'une évaluation attentives de la performance du matériau lors d'une utilisation prolongée.

III.4. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)

III.4.1. Etude théorique

Avant les calculs DFT, afin de s'assurer que la structure de départ des molécules de sofosbuvir est de la plus basse énergie, la recherche de conformères (méthode de recherche : Saut de Boltzmann ; Nombre de conformères : 5000 ; Tolérance de convergence : Énergie inférieure à 0,001 kcal.mol⁻¹ et Force inférieure à 0,5 kcal.mol⁻¹.Å⁻¹, champ de force COMPASSII) est appliquée (Figure 77).

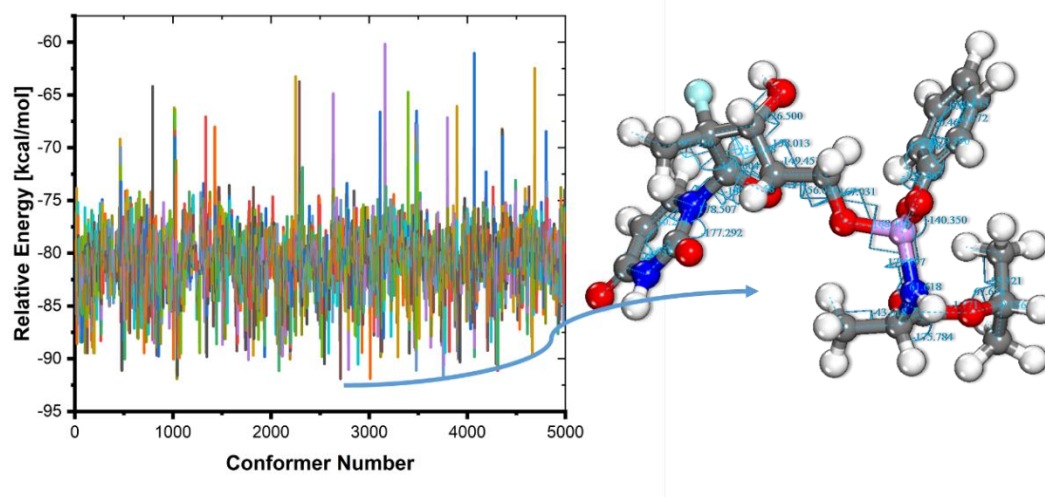


Figure 77 : Recherche de conformères et géométrie de départ générée pour les calculs DFT de la molécule Sofosbuvir

La figure 77 (colonne de gauche) montre les orbitales moléculaires frontières (orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) et orbitale moléculaire la moins occupée (LUMO)) et la carte du potentiel électrostatique de la molécule de sofosbuvir, telles que calculées par le niveau de théorie B3LYP/6-31G(d) en solution aqueuse à l'aide du modèle de solvation PCM. Comme le montre la figure 78, l'HOMO du sofosbuvir est principalement situé sur le cycle phényle aromatique et les centres P-N et P=O, ce qui indique que ces centres sont responsables du don d'électrons du sofosbuvir aux sites actifs sur les centres activés.

D'autre part, la LUMO est principalement construite par l'anneau hétérocyclique pyrimidinone, ce qui indique que les interactions de liaison arrière se produisent par le π -électrons de la surface CA à la partie LUMO du sofosbuvir [172,173]. Généralement, le potentiel électrostatique moléculaire a été utilisé pour définir la densité et l'activité des électrons de surface d'une molécule [174–176].

Il est essentiel d'étudier la réactivité moléculaire et les interactions intermoléculaires, en particulier les interactions non covalentes.

Pour étudier les emplacements actifs probables du sofosbuvir pendant la sorption, les potentiels électrostatiques ont été tracés comme indiqué dans les informations complémentaires. La zone rouge avait un potentiel électrostatique positif et présentait un caractère électrophile, tandis que la région bleue négative possédait un caractère nucléophile plus marqué. Il était prévu que l'AC et le sofosbuvir interagissent par l'intermédiaire des forces de van der Waals 12s [174,177–179].

Dans la présente étude, les descripteurs de réactivité chimique globale et locale de la molécule de sofosbuvir ont été estimés comme indiqué dans la littérature [180,181]. Comme indiqué précédemment, plus la valeur HOMO est élevée, plus l'efficacité d'adsorption de la molécule est importante. En revanche, les molécules ayant une faible valeur LUMO présentent une grande efficacité d'adsorption sur le CA.

Les résultats obtenus montrent que les énergies du HOMO et du LUMO sont respectivement de - 6,573 eV et -0,946 eV, ce qui indique que le médicament étudié peut être adsorbé sur l'AC avec une grande efficacité. L'écart énergétique est un descripteur important qui indique la réactivité de la molécule de médicament au cours du processus d'adsorption sur le CA.

L'écart énergétique de la sonde undr de médicament a été calculé par la différence entre le potentiel d'ionisation vertical (VIP) et l'affinité électronique verticale (VEA) ou entre LUMO et HOMO. Dans les deux cas, les résultats indiquent que l'écart énergétique est relativement faible, ce qui reflète la réactivité du médicament au cours du processus d'adsorption.

Suite à ces résultats, les autres descripteurs globaux tels que l'électronégativité ($\chi = 3,743$ eV), le potentiel chimique ($\mu = 3,743$ eV), la dureté ($\eta = 2,828$ eV), la douceur ($S = 0,354$ eV⁻¹) et l'indice d'électrophilie ($\omega = 2,477$ eV), ont été calculés. Ces paramètres jouent également un rôle important dans la détermination de la réactivité du médicament étudié vis-à-vis de l'interaction avec la surface CA, comme indiqué dans les études précédentes [176,181–185].

Afin de montrer les principales régions de réactivité du sofosbuvir, les fonctions de Fukui ont été explorées. Les isosurfaces des fonctions de Fukui pour les fonctions nucléophiles ($f^+(r)$), électrophiles ($f^-(r)$) et l'indice de Fukui double ($\Delta f(r)$) pour le sofosbuvir ont été calculées au niveau B3LYP/6-31G(d) de la théorie. En outre, les centres les plus réactifs (pour les centres nucléophiles ($f^+(r)$), électrophiles ($f^-(r)$) et le double indice de Fukui ($\Delta f(r)$)) sont également représentés graphiquement dans la Fig. 78 (colonne de gauche).

Les isosurfaces des fonctions de Fukui montrent que les sites les plus réactifs pour l'attaque nucléophile sont principalement situés sur les atomes d'azote, d'oxygène et de carbone de la fraction pyrimidinone. En revanche, les centres les plus réactifs disponibles pour l'attaque électrophile sont répartis sur les atomes de carbone du groupe phényle aromatique. D'après la représentation graphique des fonctions de Fukui, les centres d'attaque nucléophile les plus importants sont les atomes de carbone C18 et C21 (groupe pyrimidinone), tandis que les centres d'attaque électrophile les plus importants sont les atomes de carbone C34 et C31 des noyaux phényles aromatiques.

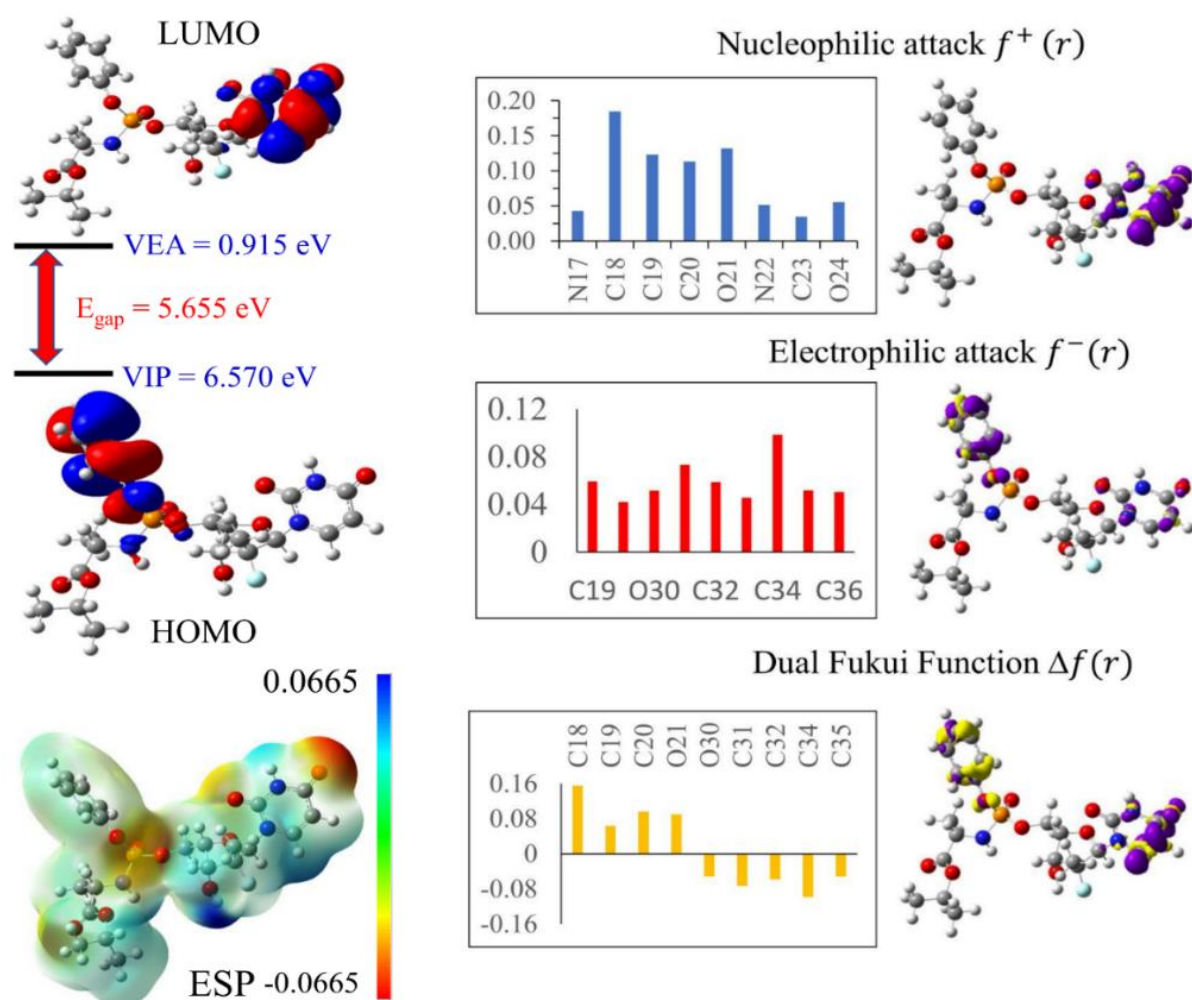


Figure 78 : Gauche : Isosurfaces (0,002 a.u) des densités électroniques frontières (HOMO et LUMO) et de la carte du potentiel électrostatique (ESP) ; milieu : Fonctions de Fukui pour le nucléophile ($f^+(r)$), l'électrophile ($f^-(r)$) et le double indice de Fukui ($\Delta f(r)$) et à droite : représentation graphique des indices de Fukui les plus élevés pour les fonctions nucléophiles, électrophiles et doubles de Fukui (de haut en bas : $f^+(r)$, $f^-(r)$, et $\Delta f(r)$) pour le sofosbuvir calculé par le niveau de théorie B3LYP/6-31G(d). L'échelle des couleurs va des valeurs négatives (rouge) aux valeurs positives (bleu),

Ces résultats sont également confirmés lorsque le double indice de Fukui est pris en compte. La représentation graphique des résultats de $\Delta f(r)$ montre que le site le plus réactif pour l'attaque électrophile avec $\Delta f(r) > 0$ est le C18, tandis que le site le plus réactif pour l'attaque nucléophile avec $\Delta f(r) < 0$ est l'atome C34. Ces résultats indiquent que la molécule de sofosbuvir peut être adsorbée sur la surface du CA par l'interaction des groupements phényl-PO3NH ou pyrimidine-dione [186].

Sur la base des résultats des orbitales moléculaires frontières et des fonctions de Fukui, deux configurations initiales (Figure 79) ont été utilisées pour évaluer l'interaction adsorption entre la surface CA et la molécule de Sofosbuvir : a) plate (avec le fragment pyrimidine-dione près de la surface) et b) plate avec (avec le fragment phényl-PO₃NH près de la surface).

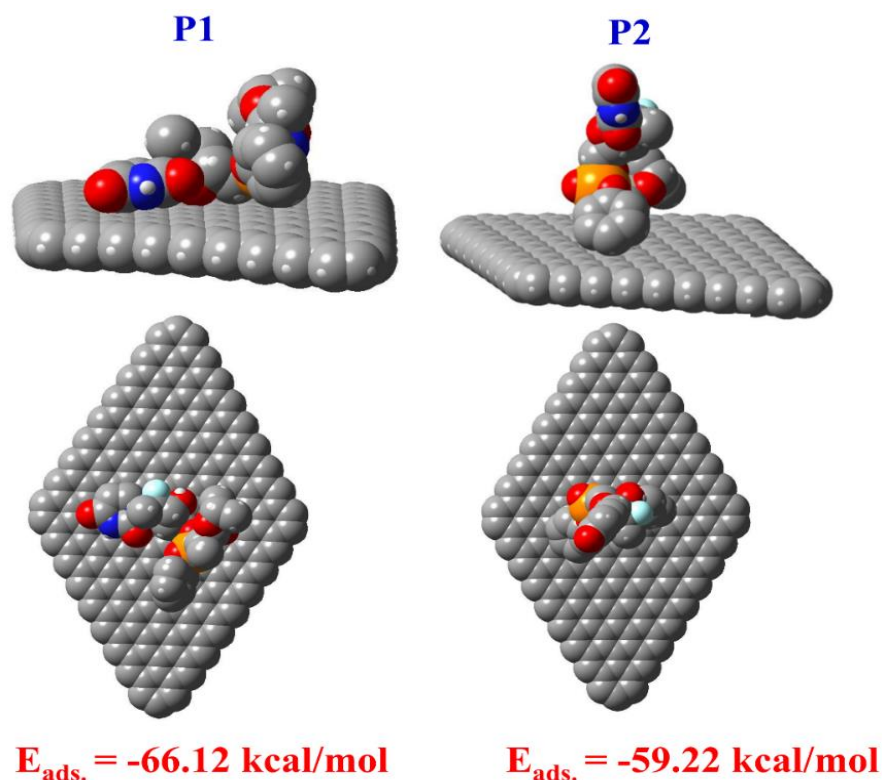


Figure 79 : Deux configurations finales différentes (P1 et P2) du sofosbuvir sur le modèle CA calculé par DFT (vue latérale (panneaux supérieurs) et vue du dessus (panneaux inférieurs))

L'énergie d'interaction dépend fortement de la géométrie de la molécule de sofosbuvir sur le modèle CA. Comme le montre la figure 80, l'énergie d'interaction est la plus élevée pour le P1, dans lequel l'interaction de van der Waals joue un rôle important [187–191]. L'évaluation de la nature de l'interaction entre la molécule de sofosbuvir et le CA est réalisée via le tracé de la surface NCI et le gradient de densité réduite (RDG) en fonction du signe (λ) (Figure 80) [192]. La surface de couleur verdâtre-bleue et les pics avec des valeurs de signe (λ) négatives dans le tracé NCI 2D confirment que les interactions de van der Waals sont présentes dans les structures formées. La présence d'interactions de van der Waals dans le cas de la molécule de sofosbuvir adsorbée est établie par la surface verdâtre-bleutée et les pics avec des valeurs de signe négatif (λ) dans le tracé NCI 2D.

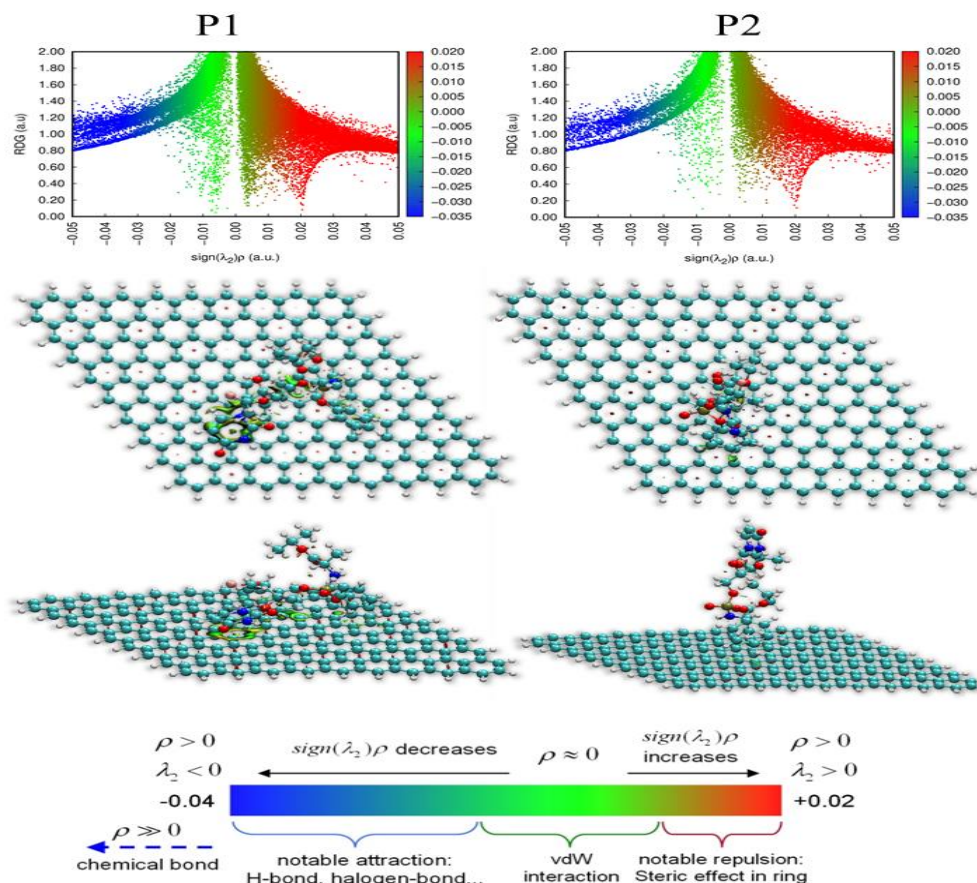


Figure 80 : Surfaces d'interactions non covalentes et tracé de RDG en fonction de $\text{sign}(\lambda)\rho$ pour les interactions de van der Waals pour la molécule de sofosbuvir et le modèle CA (géométries P1 et P2)

III.4.2. Monte Carlo

L'identification de la configuration optimale d'adsorption des molécules d'adsorbant sur la surface du CA est essentielle pour calculer les différents rendements énergétiques. Le calcul de l'énergie d'adsorption de cette approche est facilité par l'interaction des molécules d'adsorbant avec la surface du CA. Ceci est accompli quantitativement en déterminant l'énergie d'adsorption à l'aide de l'équation ci-dessous (E_{ads}) [192]:

$$E_{\text{adsorption}} = E_{AC/\text{Sofosbuvir}} - (E_{AC} + E_{\text{Sofosbuvir}}) \quad (71)$$

Où $E_{CA/\text{Sofosbuvir}}$ est l'énergie totale du système d'adsorption simulé, $E_{\text{Sofosbuvir}}$ et E_{CA} sont l'énergie totale des molécules d'adsorbant et de l'adsorbant.

La production d'un grand nombre de combinaisons aléatoires des espèces (molécules, ions) utilisées dans la simulation est à la base de cette approche du calcul de la complexité moléculaire.

Des matériaux complémentaires montrent l'évolution énergétique des sites d'adsorption les plus favorables ou à faible énergie des adsorbats près de la surface CA, telle que déterminée par un grand nombre de simulations Monte Carlo construites de manière aléatoire. La figure 80 (a) montre les géométries d'adsorption des molécules d'adsorbat. Les résultats expérimentaux sont corroborés par une valeur négative nettement plus importante de Eads des molécules d'adsorbat sur la surface du CA. La méthode de calcul et d'appréhension de la dynamique de l'adsorbat sur la surface des matériaux est utilisée dans les simulations MD. La figure 81 (a) montre la structure finale des molécules d'adsorbat sur la surface de l'AC au cours de la simulation MD.

Une méthode pour s'assurer que les composants possèdent la plus petite quantité d'énergie possible consiste à examiner les différences de température qui se produisent tout au long de l'exécution de la simulation MD. Les variations de température sont négligeables, comme le montre la figure S3 du matériel électronique supplémentaire, ce qui suggère que la MD de notre système a réussi [193–195].

L'analyse RDF de la trajectoire MD (Fig. 81 b) obtenue pendant les expériences d'adsorption s'est avérée être une approche simple pour clarifier le processus de physisorption ou de chimisorption qui s'ensuit pendant l'adsorption sur la surface des matériaux.

La présence de pics dans le graphique RDF à une certaine distance de la surface du matériau détermine le type de processus d'adsorption. Lorsque le pic se situe entre 1 et 3,5 Å, le processus de chimisorption est impliqué ; cependant, la présence des pics RDF est prévue pour des distances supérieures à 3,5 Å pour le processus de physisorption.

Lorsque le pic se situe entre 1 et 3,5 Å, le processus de chimisorption est suspecté ; cependant, l'existence des pics RDF est prévue pour des distances supérieures à 3,5 Å, ce qui indique la présence du processus de physisorption. Le processus de chimisorption est suspecté lorsque le pic existe entre 1 et 3,5 Å. Alors que les valeurs de pic de O sont proches des valeurs limites de chimisorption/physisorption, les valeurs de pic RDF de N montrent qu'ils ne jouent aucun rôle dans le processus d'adsorption.

Les molécules Sofosbuvir semblent interagir fortement avec la surface CA dans cet exemple, comme le montrent leur valeur d'énergie négative d'adsorption raisonnablement élevée et leurs pics RDF [185].

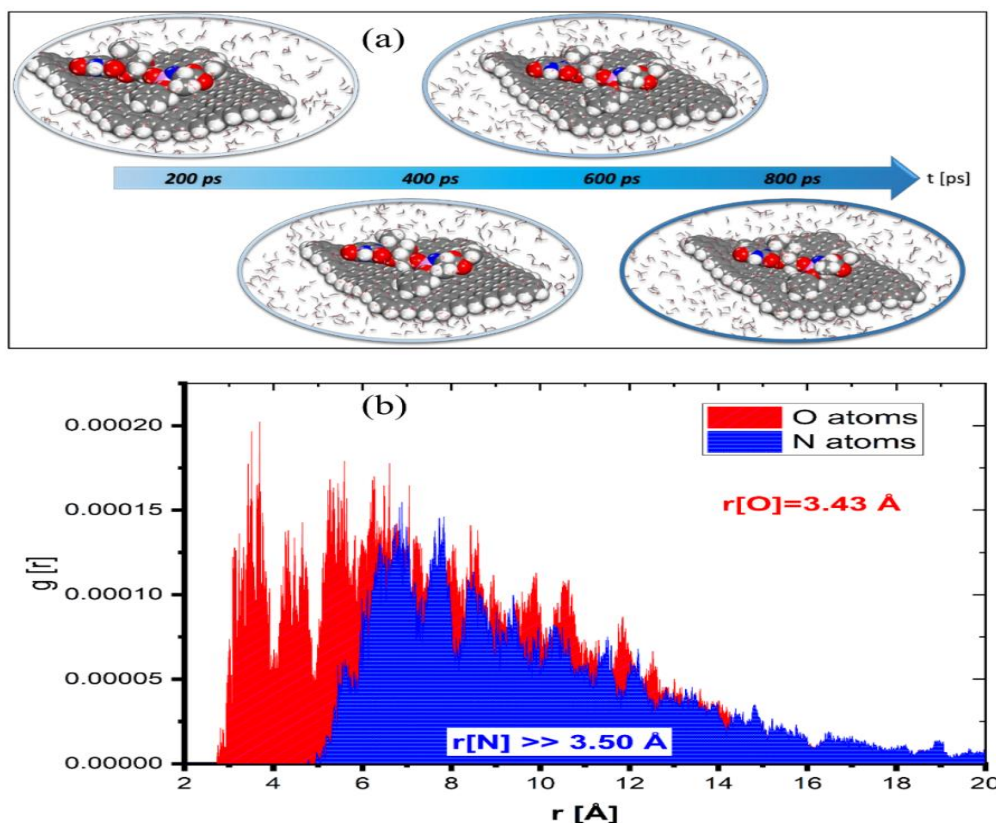


Figure 81 : (a) La géométrie des poses d'énergie d'adsorption les plus basses obtenues par MD pour les molécules adsorbées sur la surface CA et (b) RDF des hétéroatomes (N et O) pour le Sofosbuvir sur la surface CA obtenue à partir de l'analyse des trajectoires MD

IV. Optimisation et modélisation des billes d'alginate encapsulant du charbon actif à partir de biomatériaux - Perspectives issues de l'analyse de la théorie de la fonctionnelle de la densité

IV.1. Etude cinétique sur les billes Alg/CA

La figure 82 représentant le pourcentage de charbon actif dans les billes d'alginate à différentes concentrations fournit des indications importantes pour la sélection de la composition optimale. Les résultats montrent que les pourcentages relatifs aux rapports de 2/2 et 1/1 sont relativement plus élevés que le rapport 1/0,5, ce qui indique une meilleure performance en termes de résultat souhaité. Plus précisément, le pourcentage de 2/2 se distingue par une valeur plus élevée et se rapproche du pourcentage élevé de 1/1.

Cela suggère que la combinaison de quantités égales de charbon actif et d'alginate (rapport 2/2) est plus efficace pour atteindre le résultat souhaité que les autres rapports.

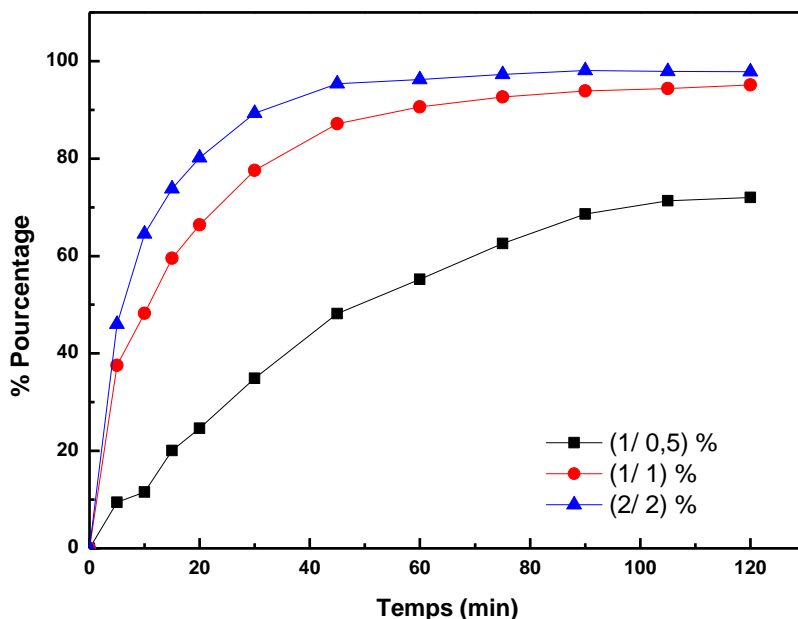


Figure 82 : Evolution temporelle du pourcentage de charbon actif dans les billes d'alginate à différentes concentrations

D'autre part, le pourcentage de 1/0,5 montre une valeur significativement plus faible par rapport aux autres compositions. Cela indique que la concentration du charbon actif dans les billes d'alginate à un ratio de 1/0,5 est moins efficace pour atteindre le résultat souhaité. Sur la base de ces résultats, il est clair que le pourcentage de 2/2 est le choix le plus favorable. Non seulement cette composition permet d'obtenir le meilleur résultat, mais elle évite également les limitations associées au rapport 1/0,5. Il est important de prendre en compte des facteurs tels que la rentabilité, l'efficacité et la praticité au moment de faire ce choix.

IV.2. Modélisation statistique de plan d'expérience pour l'élimination de sofosbuvir par les billes Alg/CA

IV.2.1. Méthodologie de la surface de réponse

Les billes Alg/CA ont été utilisées pour étudier l'adsorption du sofosbuvir dans diverses conditions, et la méthodologie de la surface de réponse (RSM) a été appliquée pour une analyse complète. La RSM est une approche statistique largement utilisée pour comprendre les systèmes complexes, tels que la dégradation des médicaments, en examinant de multiples paramètres et leurs interactions avec un nombre raisonnable d'expériences. Dans cette étude, les données expérimentales résumées dans le tableau 18 ont été ajustées à une équation polynomiale du second ordre (équation 72) pour saisir les effets combinés des trois facteurs : pH (X_1), la dose des billes Alg/CA (X_2) et la concentration de la solution initiale (X_3) [196].

$$Y = 96,4 - 0,905X_1 + 4,25375X_2 - 0,10125X_3 + 0,93X_1X_2 + 0,36X_1X_3 + 3,2425X_2X_3 - 0,06625X_1^2 - 4,41375X_2^2 - 0,76875X_3^2 \quad (72)$$

Tableau 18 : Tableau de conception expérimentale pour l'étude des facteurs affectant l'élimination du sofosbuvir sur des billes d'Alg/CA en utilisant la méthode de Behnken

Nombre d'expériences	pH	D	C	Réponses		D*
				Observé	Prévu	
1	7	0,5	0,05	91,44	97,9211	-0,3659
2	11	1,5	0,1	96,58	98,8425	-0,6166
3	7	1	0,1	97,26	77,6014	0,3726
4	7	1,5	0,05	92,82	80,0695	0,3659
5	7	1,5	0,15	97,48	97,9545	0,6378
6	3	1,5	0,1	96,41	90,7086	0,7279
7	3	0,5	0,1	89,12	97,8240	-0,0317
8	11	1	0,15	95,67	97,9407	-0,2400
9	11	1	0,05	93,53	98,4348	-0,0758
10	7	1	0,1	96,31	98,4348	0,1249
11	7	1	0,1	95,63	97,4999	0,2824
12	7	0,5	0,15	83,13	72,4119	-0,7703
13	3	1	0,05	96,18	94,5691	-0,3938
14	3	1	0,15	96,88	98,4348	-0,0490
15	11	0,5	0,1	85,57	68,0684	0,0317

Le modèle quadratique a joué un rôle crucial dans l'élucidation du comportement d'adsorption du sofosbuvir par les billes Alg/CA, comme le montre l'équation (équation 72).

Pour évaluer la précision du modèle dans la prédiction de l'élimination du sofosbuvir, une analyse statistique complète a été réalisée en utilisant l'analyse de la variance (ANOVA) pour déterminer les paramètres pertinents. Les résultats de l'ANOVA ont révélé une adéquation exceptionnelle du modèle polynomial quadratique aux données d'adsorption, comme l'indique la valeur R^2 élevée de 0,9952. Cela signifie que le modèle capture efficacement la variation globale observée dans le processus d'adsorption. La valeur R^2 , proche de 0,9952, démontre la forte capacité du modèle à représenter la relation entre les facteurs et la variable de réponse, fournissant ainsi des informations précieuses sur le comportement d'adsorption du sofosbuvir [197].

L'ANOVA a été utilisée pour évaluer la signification et l'adéquation du modèle. Le tableau 19 présente les résultats combinés pour toutes les réponses. Les valeurs F et la probabilité > valeurs F ont été utilisées pour déterminer la signification de chaque coefficient conformément à l'équation (73). L'équation de régression explique une part substantielle de la variation de la réponse, comme le montre la valeur F élevée.

La signification statistique des termes du modèle est déterminée sur la base de la valeur p, les valeurs supérieures à 0,1 indiquant une non-significativité. Dans cette étude, les facteurs de premier ordre et à effet carré ont été considérés comme des termes significatifs dans le modèle [198]. Le modèle de régression pour l'adsorption du sofosbuvir s'est révélé très significatif grâce au test de Fisher, avec une valeur F élevée de 42,6 et une probabilité très faible ($p < 0,0003$).

Les valeurs non significatives (supérieures à 0,05) indiquent que le modèle quadratique s'adapte de manière adéquate à la réponse. Le modèle quadratique a montré une signification statistique pour la réponse sur la base du résumé de l'ajustement et a été utilisé pour l'analyse. Une valeur p supérieure à F, inférieure au seuil de 0,05, indique une régression hautement significative au niveau de confiance de 99 %. Inversement, des valeurs supérieures à 0,1 suggèrent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Pour les trois paramètres (pH, concentration initiale de sofosbuvir et dose des billes Alg/CA), le modèle polynomial a démontré une forte corrélation avec la réponse, comme le montre le coefficient de corrélation relativement élevé ($R^2 = 0,9952$). L'application de la méthode SRM a permis d'établir une relation empirique entre les réponses (Y) et les trois variables (facteurs) en valeurs codées, comme le montre le tableau 15.

Tous les coefficients se sont révélés significatifs avec des valeurs p très faibles ($P < 0,05$), à l'exception des coefficients liés au pH, C, pH*m, pH*C, pH*pH et C*C, qui n'étaient pas significatifs ($P > 0,05$) [199].

Le coefficient de corrélation au carré (R^2) pour chaque réponse indique la quantité de variation autour de la moyenne expliquée par le modèle. L'équation polynomiale finale du second ordre obtenue par régressions multiples (Y) intègre les termes significatifs ($p < 0,05$) [200].

$$Y = 96,4 + 4,25375X_2 + 3,2425X_2X_3 - 4,41375X_2^2 \quad (73)$$

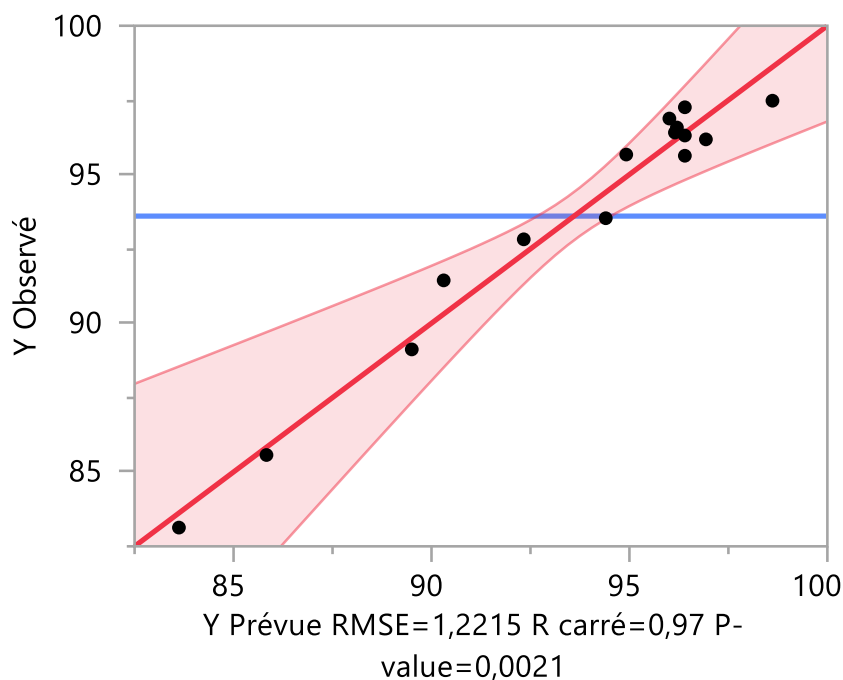


Figure 83 : Analyse de corrélation des valeurs d'adsorption observées et prédites (%)

Tableau 19 : Analyse ANOVA du modèle de surface de réponse quadratique pour prédire l'efficacité de l'élimination des médicaments à l'aide de billes Alg/CA

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	p-value
Model	1404,83	9	<0,0001*
pH	6,55220	1	0,0903
D	144,75511	1	0,0002*
C	0,08201	1	0,8239
pH*D	3,45960	1	0,1883
pH*C	0,51840	1	0,5812
D*C	42,05523	1	0,0032*
pH²	0,01621	1	0,9210
D²	71,93054	1	0,0010*
C²	2,18207	1	0,2806
Pure error	1,3406	5	
Cor total	7,460025	14	

La figure 83 représente le graphique des résidus, qui visualise la dispersion des erreurs entre les valeurs réelles et prédites des réponses du modèle. Le graphique démontre l'adéquation du modèle en examinant la façon dont les erreurs sont distribuées. Idéalement, les points devraient présenter un schéma aléatoire et symétrique autour de la ligne de référence, ce qui indique une distribution correcte des erreurs [201,202].

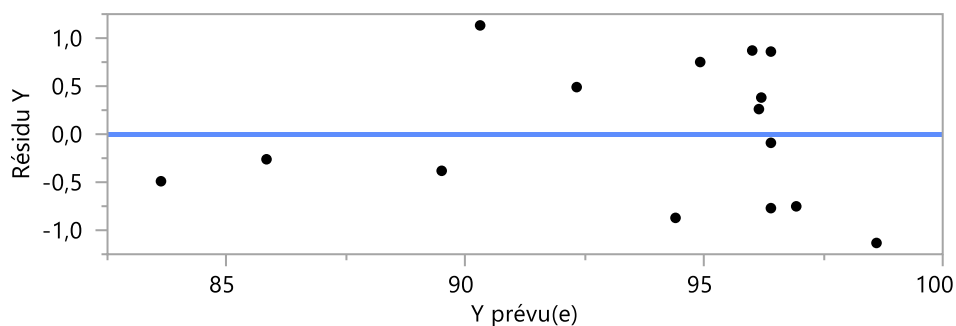
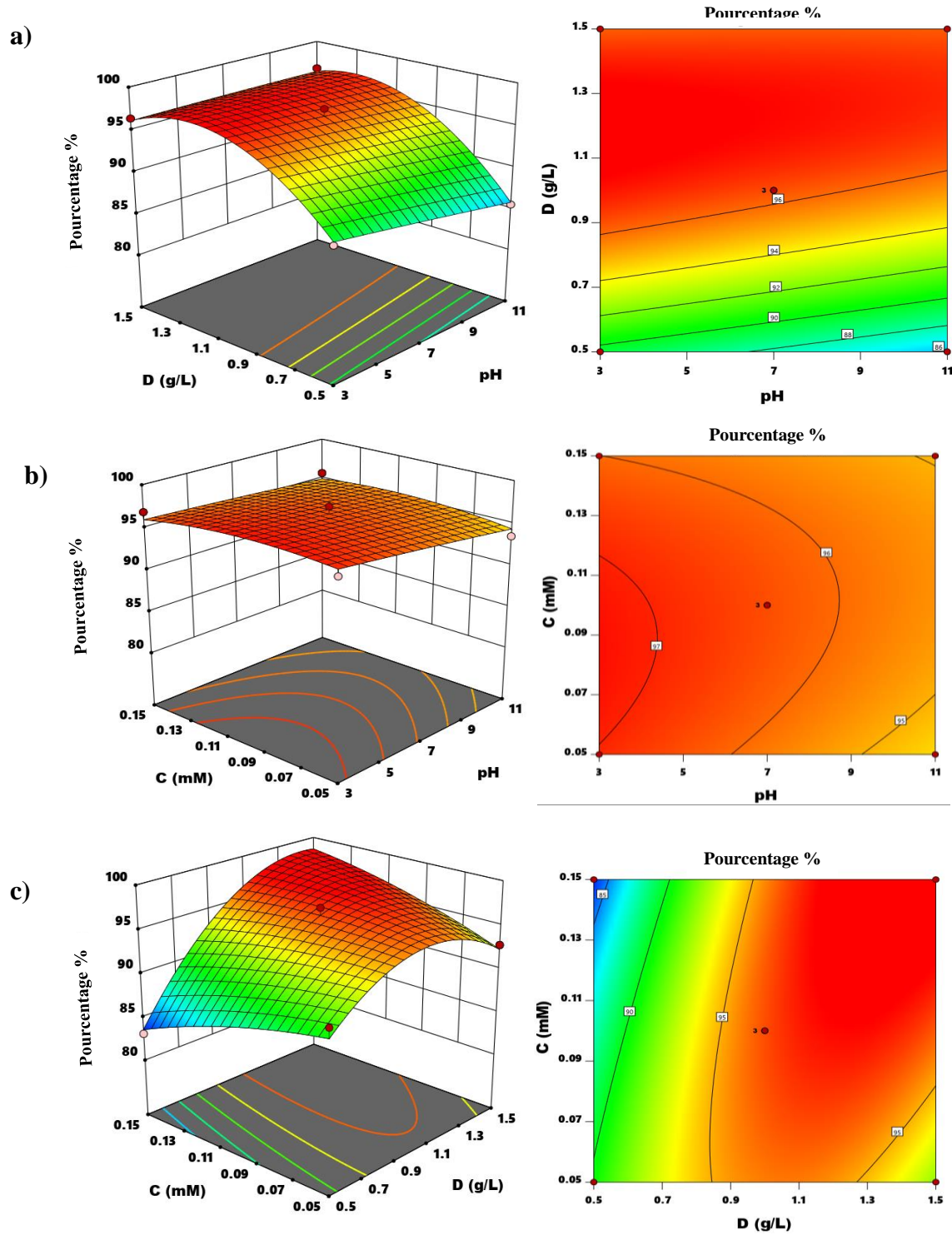


Figure 84 : Analyse des traces résiduelles pour l'adsorption du sofosbuvir.

En outre, la figure 84 met en évidence la forte corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites de la variable de réponse. Cette corrélation renforce la pertinence du modèle proposé pour prédire avec précision l'efficacité de l'adsorption du sofosbuvir. Cela implique que le modèle peut être utilisé efficacement pour analyser et optimiser le processus d'adsorption du sofosbuvir [203]. En outre, l'utilisation de diagrammes de réponse à surface tridimensionnelle a permis d'évaluer les effets principaux et les effets d'interaction des variables indépendantes. En examinant la variation de la réponse tout en maintenant certains facteurs constants, les diagrammes ont fourni des informations précieuses sur l'influence du pH, de la masse des billes Alg/CA et de la concentration de sofosbuvir sur la capacité d'adsorption. Ces diagrammes ont permis une compréhension globale de la relation entre les facteurs et la variable de réponse, contribuant ainsi à l'optimisation du processus d'adsorption du sofosbuvir. La figure 85 présente les résultats de l'adsorption du sofosbuvir sur des billes d'Alg/CA, présentés sous forme de diagrammes de surface de réponse en 3D. Dans la figure 85 a, l'effet binaire de la dose des billes et du pH est représenté. Les graphiques montrent que l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,5 à 1,5 g.L⁻¹ et l'augmentation du pH du milieu de 3 à 11 améliorent de manière significative l'adsorption du sofosbuvir. L'efficacité de l'adsorption atteint sa valeur maximale de 97,42 % dans ces conditions. Cependant, la figure 85 b montre l'interaction entre les paramètres de pH et la concentration du médicament. Le graphique révèle un effet synergique, indiquant que l'influence combinée du pH et de la concentration de médicament a un impact positif sur l'efficacité de l'élimination du sofosbuvir.

En outre, la figure 85 c illustre l'effet interactif de la concentration de sofosbuvir et de la masse des billes. Elle indique que l'augmentation de la dose des billes entraîne une amélioration de l'efficacité d'élimination dans deux régions distinctes [101,204].



*Figure 85 : Surface 3D et courbes de niveau de l'élimination du sofosbuvir en fonction de :
 (a) dose des billes d'Alg/CA et pH, (b) pH et concentration de sofosbuvir (mM), et (c)
 Concentration initiale de sofosbuvir (mM) et dose des billes d'Alg/CA (g)*

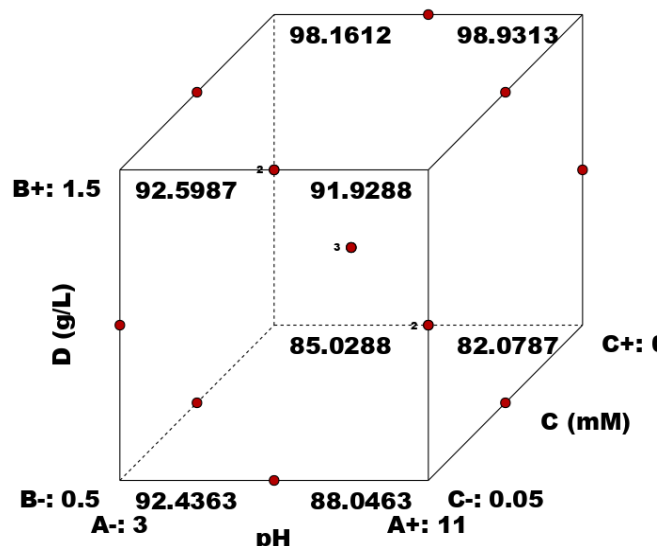


Figure 86 : Exploration de l'effet d'interaction des variables sélectionnées sur l'efficacité d'élimination du Sofosbuvir : Insights from Cubic Plot

La figure 86 illustre l'impact des paramètres examinés, à savoir le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de sofosbuvir, sur la surface de réponse cubique. Le diagramme montre la relation entre la masse d'adsorbant et la concentration initiale de sofosbuvir, mettant en évidence les différents comportements présentés par les billes d'Alg/CA dans l'adsorption du sofosbuvir à partir de solutions aqueuses. L'efficacité de l'élimination diminue avec l'augmentation du pH.

Plus précisément, en utilisant une masse d'adsorbant fixe de 0,5 g et une concentration constante de sofosbuvir de 0,05 mM, l'efficacité d'élimination diminue de 92,4363 % à 88,0463 % à mesure que le pH augmente. De même, à un pH de 3 et à une concentration de sofosbuvir de 0,05 mM, l'efficacité d'élimination diminue de 92,4363 % à 85,0288 %. Afin d'obtenir les conditions optimales pour une élimination maximale du sofosbuvir par les billes, les chercheurs ont utilisé la fonction d'optimisation. En définissant des limites supérieures et inférieures pour les variables sélectionnées (pH, concentrations initiales et dose), les conditions optimales prédites pour une élimination efficace du sofosbuvir peuvent être déterminées.

En résumé, la figure 85 donne un aperçu du comportement des billes d'Alg/CA dans l'adsorption du sofosbuvir, en soulignant l'influence du pH, de la dose d'adsorbant et de la concentration initiale sur l'efficacité de l'élimination. La fonction d'optimisation peut être utilisée pour identifier les conditions idéales permettant d'obtenir une élimination maximale du sofosbuvir à l'aide des billes d'Alg/CA [205].

IV.2.2. Optimisation

Les conditions optimisées obtenues par la méthodologie de la surface de réponse ont été validées par des expériences d'adsorption utilisant les paramètres optimaux. La validation expérimentale est une étape cruciale du processus de modélisation, car elle permet d'évaluer la précision et la fiabilité des modèles établis. Les résultats des expériences de validation sont présentés à la figure 87.

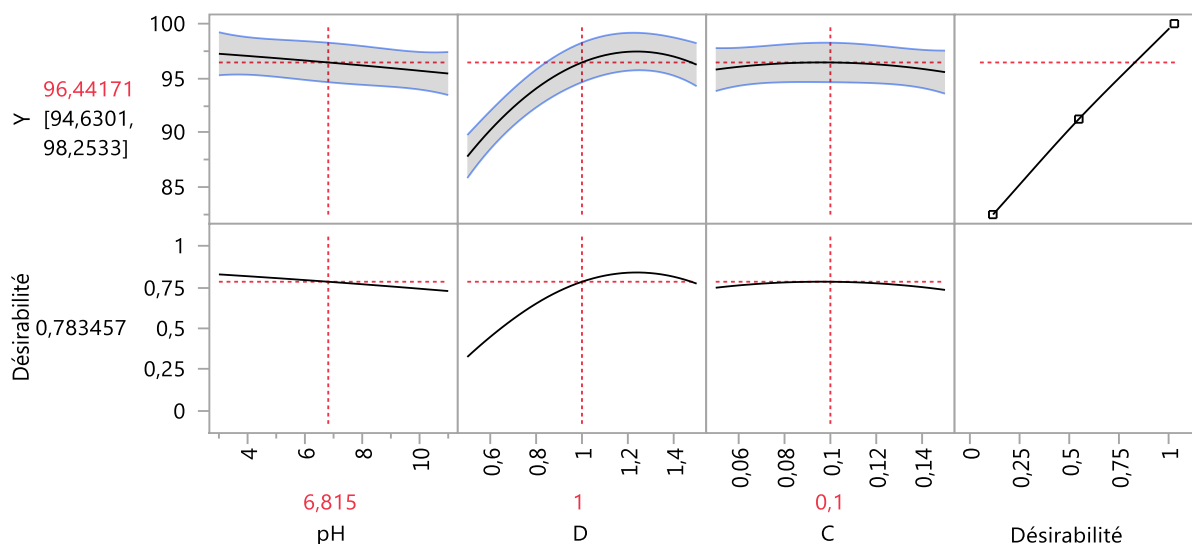


Figure 87 : Valeurs optimales et analyse de désirabilité pour chaque variable

L'objectif de l'optimisation était d'identifier le pH idéal, la concentration de sofosbuvir et la dose d'adsorbant qui conduiraient à une élimination efficace. Le modèle de second ordre (équation 73) décrit la relation entre la réponse (efficacité d'élimination) et les niveaux expérimentaux de chaque facteur. Cette équation peut être utilisée pour déterminer les conditions optimales en analysant la surface de réponse et les lignes de contour.

Les résultats de l'optimisation indiquent que le taux de rétention diminue lorsque le pH diminue, alors qu'il augmente avec une augmentation de la masse d'adsorbant. Par contre, le taux de rétention reste relativement stable pour la concentration de médicament. Les conditions optimales déterminées par la méthodologie de la surface expérimentale ont donné une valeur de désirabilité proche de 1. Ces conditions impliquent l'utilisation de 1 g de billes Alg/CA comme dose d'adsorbant, une concentration de sofosbuvir de 0,1 mM, et un pH de 6,8 pour la solution de médicament. Grâce à ces conditions optimisées, le processus d'adsorption a démontré une grande efficacité dans l'élimination du sofosbuvir.

La proximité de la valeur de désirabilité à 1 indique que la méthodologie expérimentale de surface a permis de déterminer des conditions favorables pour le processus d'adsorption.

IV.3. Cinétique d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption du sofosbuvir par les billes d'Alg/CA a été analysé plus en détail à l'aide de trois paramètres cinétiques d'adsorption différents : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et cinétique de diffusion intra-particulaire (figure 88).

La comparaison des paramètres cinétiques est résumée dans le tableau 20. Ces études cinétiques permettent de mieux comprendre le mécanisme et la vitesse du phénomène d'adsorption.

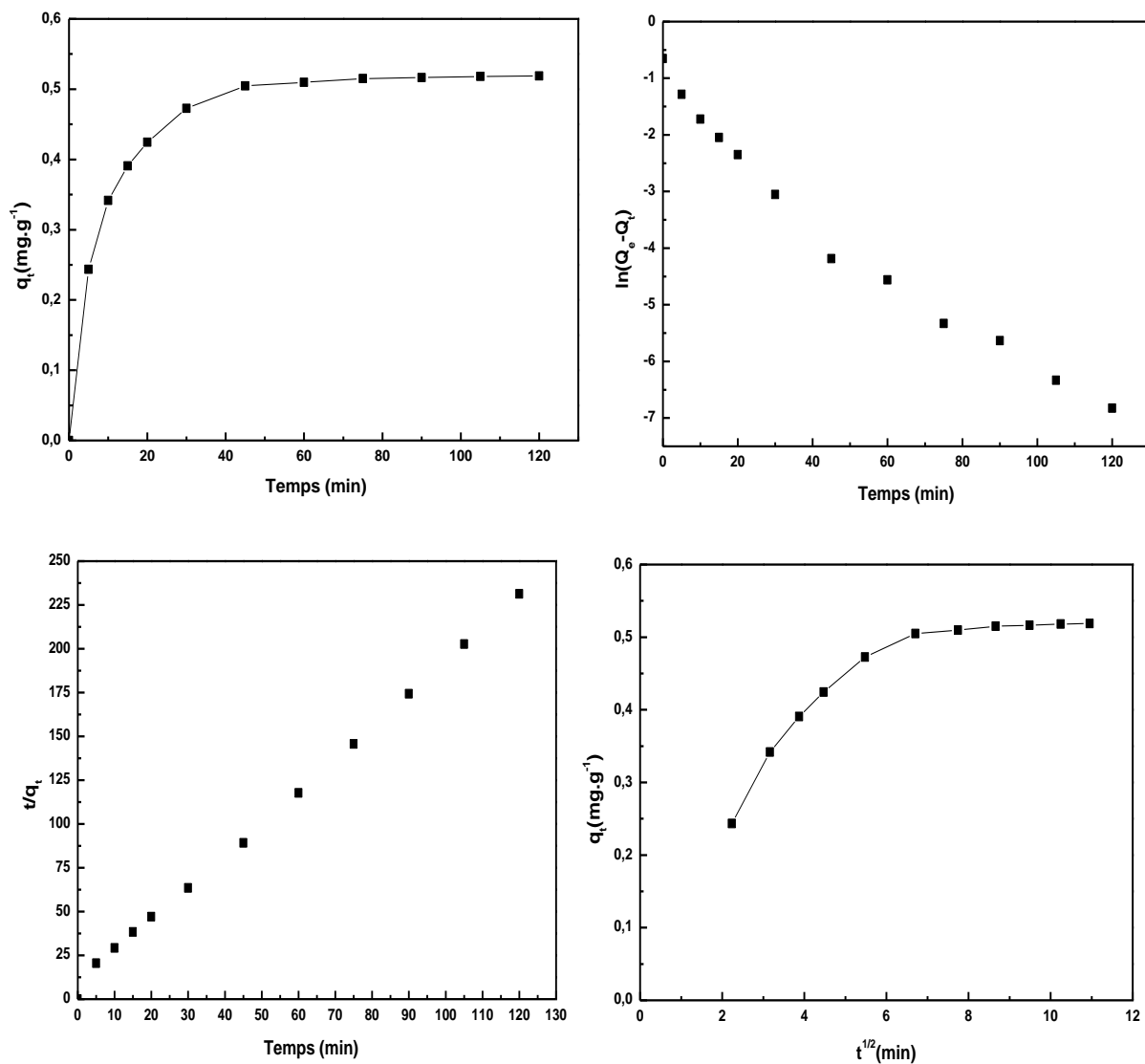


Figure 88 : Analyse cinétique de l'adsorption du sofosbuvir sur des billes d'Alg/CA à une concentration initiale de médicament de 0,1 mM : étude comparative des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intra-particulaire

Tableau 20 : Modélisation cinétique de l'adsorption du sofosbuvir sur des billes : Analyse des paramètres du modèle cinétique

Modèles	Paramètres	Sofosbuvir
Pseudo-premier ordre	R^2	0,9709
	K_1 (min^{-1})	0,497
	$Q_{e.cal}$ (mg.g^{-1})	0,2777
	$Q_{e.exp}$ (mg.g^{-1})	0,52
Pseudo second-ordre	R^2	0,9984
	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,43
	$Q_{e.cal}$ (mg.g^{-1})	0,539
	$Q_{e.exp}$ (mg.g^{-1})	0,52
Intraparticule diffusion	R^2	0,7712
	Kp ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)	0,0267
	C	0,273

Sur la base de cette analyse, deux mécanismes différents peuvent décrire le processus d'adsorption : une liaison initiale rapide des molécules sur la surface d'adsorption et une diffusion intra-particulaire modérément lente. La cinétique d'adsorption du sofosbuvir sur les billes a été modélisée à l'aide des modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intra-particulaire, comme le montre la figure 88. Les modes de diffusion linéaire de ces modèles sont présentés dans le tableau 20.

Dans le tableau, Q_e et Q_t représentent la quantité adsorbé (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à tout moment, t (min), respectivement. K_1 (L.min^{-1}) et K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) sont les constantes de vitesse à l'équilibre des modèles du pseudo-premier ordre et du second ordre, respectivement. Parmi les modèles examinés, le modèle du pseudo-second ordre est considéré comme le plus approprié pour décrire l'adsorption du sofosbuvir sur les billes, car il présente une valeur R^2 de 0,9984.

Toutefois, il convient de noter que l'efficacité d'adsorption obtenue à partir du modèle du pseudo-second ordre ($0,5397 \text{ mg.g}^{-1}$) est très proche de la valeur expérimentale ($0,52 \text{ mg.g}^{-1}$), ce qui suggère l'existence d'un mécanisme d'adsorption complexe. Pour mieux comprendre le processus d'adsorption du médicament sur les billes, l'équation de Weber-Morris a été utilisée. La figure 88 c démontre l'implication de la diffusion intra-particulaire dans l'adsorption du médicament par les billes. Néanmoins, on peut observer que la diffusion dans les pores n'est pas le seul facteur déterminant influençant la vitesse du processus, car toutes les lignes des graphiques ne passent pas par l'origine. Ces résultats contribuent à une meilleure compréhension des processus d'adsorption impliqués dans l'interaction entre le sofosbuvir et les billes d'Alg/CA, soulignant l'importance du modèle du pseudo-second ordre [206].

IV.4. Isothermes d'adsorption

La figure 89 montre l'isotherme d'adsorption du sofosbuvir sur les billes, qui fournit des informations sur le processus d'adsorption et l'interaction entre le médicament et le matériau adsorbant. Les courbes isothermes représentent la relation d'équilibre entre la concentration de sofosbuvir dans la solution (C_e) et la quantité de sofosbuvir adsorbée par unité de masse de billes (Q_e).

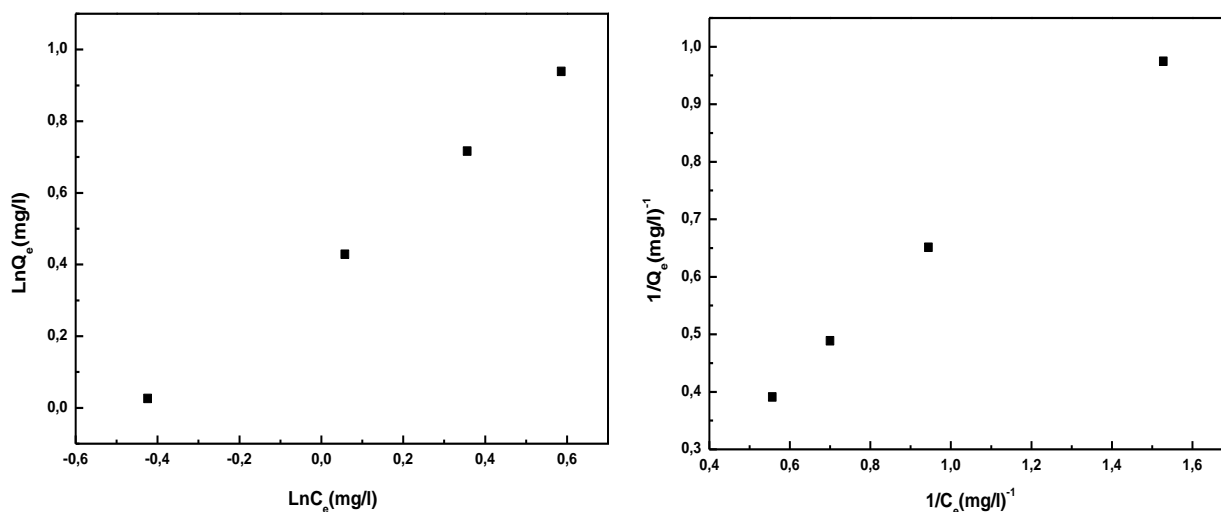


Figure 89 : Analyse isothermique de l'adsorption du sofosbuvir sur des billes : Isothermes de Langmuir et de Freundlich

Tableau 21 : Isothère de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du sofosbuvir sur des billes

Langmuir			Freundlich		
Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2
14,184	0,1182	0,9975	1,1071	1,4879	0,9985

Dans ce cas, les isothermes de Freundlich et de Langmuir ont été appliquées pour décrire le comportement d'adsorption. L'isotherme de Freundlich est couramment utilisée pour les systèmes d'adsorption hétérogènes et suggère que l'adsorption se produit sur une surface avec des énergies non uniformes. Les points de données de la figure indiquent les observations expérimentales du processus d'adsorption. La courbe représentant l'isotherme de Freundlich est bien adaptée aux données expérimentales, comme l'indique la valeur R^2 élevée de 0,9985. Cette valeur R^2 élevée suggère une forte corrélation entre les points de données observés et les prédictions théoriques basées sur le modèle de Freundlich. La forme de la courbe isotherme donne des indications sur le mécanisme d'adsorption.

La courbe isotherme de Freundlich peut présenter une augmentation progressive de l'adsorption à des concentrations plus faibles, ce qui indique des conditions d'adsorption favorables. À mesure que la concentration augmente, la capacité d'adsorption peut atteindre un point de saturation, ce qui entraîne un plateau ou une légère diminution de l'efficacité de l'adsorption. Dans l'ensemble, l'interprétation de la figure suggère que l'adsorption du sofosbuvir sur les billes suit le modèle isotherme de Freundlich, avec un degré élevé de corrélation entre les données expérimentales et les prédictions théoriques. Cela indique que le processus d'adsorption est influencé par des énergies de surface non uniformes et fournit des informations précieuses pour comprendre et optimiser l'adsorption du sofosbuvir sur les billes [207,208].

IV.5. Etude thermodynamique

L'influence de la température sur le processus d'adsorption du sofosbuvir sur des billes d'Alg/CA a été étudiée, en particulier à un pH de 6,8. L'objectif était de déterminer les paramètres thermodynamiques associés au processus d'adsorption. Ces paramètres comprennent l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'enthalpie (ΔH°) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et l'entropie (ΔS°) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les équations suivantes ont été utilisées pour calculer ces paramètres thermodynamiques [209].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (74)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (75)$$

Dans l'équation (74), ΔG° représente la variation de l'énergie libre de Gibbs en kJ/mol , R est la constante universelle des gaz, T représente la température absolue en Kelvin (K), et K_d est la constante d'équilibre d'adsorption. En outre, l'équation (75) établit la relation entre ΔG° , ΔH° et ΔS° . ΔH° représente le changement d'enthalpie en $\text{Kj}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS° correspond au changement d'entropie en $\text{Kj}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, et T représente la température en Kelvin.

Pour déterminer les valeurs de ces paramètres thermodynamiques, les chercheurs ont tracé le logarithme naturel de K_d en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) et ont analysé la courbe obtenue, comme le montre la figure 90. Les variations thermodynamiques ont ensuite été obtenues et résumées dans leurs conclusions.

Il convient de noter que les équations spécifiques (74) et (75) mentionnées dans l'énoncé original sont tirées de la source citée par les chercheurs. Ces équations sont couramment utilisées en thermodynamique pour analyser le comportement thermodynamique et l'énergétique des processus d'adsorption.

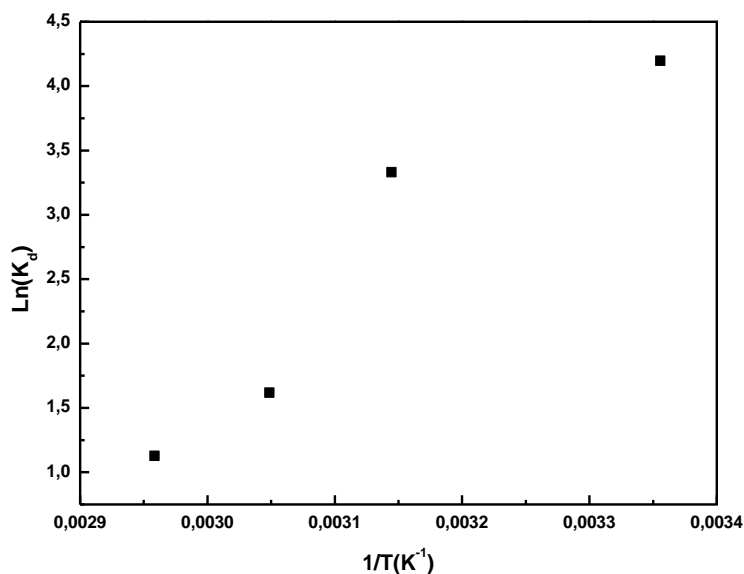


Figure 90 : Graphe de Van't Hoff pour l'adsorption de médicaments sur les billes d'Alg/CA à un pH= 6,68

Tableau 22 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du sofosbuvir sur des billes d'Alg/CA

	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (Kj.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)			
			293	313	323	333
Alg/AC Billes	-64954	-0,185	-10,2182	-8,6626	-4,34449	-3,11753

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption fournissent des indications précieuses sur la nature du processus d'adsorption. Selon les données fournies, la valeur négative de ΔG° indique que l'adsorption est spontanée et favorable [210]. Elle suggère que les molécules d'adsorbant ont des interactions plus fortes avec la surface de l'adsorbant qu'elles n'en ont dans la phase de masse. Contrairement aux informations précédentes, le ΔS° négatif pendant l'adsorption suggère une diminution du désordre ou du caractère aléatoire dans le système par rapport à l'état initial. Cela peut être dû au fait que les molécules d'adsorbant deviennent plus ordonnées ou restreintes dans leurs orientations lors de l'adsorption sur la surface de l'adsorbant. En outre, une valeur ΔH° négative indique toujours que de la chaleur est libérée ou dégagée pendant le processus d'adsorption, ce qui signifie un comportement exothermique. La valeur ΔH° négative suggère que les molécules d'adsorbant libèrent de l'énergie lorsqu'elles se lient à la surface de l'adsorbant.

Ensemble, ces paramètres thermodynamiques impliquent que le processus d'adsorption est spontané, qu'il conduit à une diminution du désordre et qu'il implique un dégagement de chaleur. Les valeurs ΔG° allant de -20 à 0 KJ.mol⁻¹ dans cette étude confirment la prédominance de la physisorption comme principal type d'adsorption observé [211].

IV.6. Désorption

Des expériences de désorption et de réutilisation ont été menées pour évaluer la performance des billes d'Alg/CA en tant qu'adsorbant pour le sofosbuvir. La figure 91 représente les résultats de ces expériences. Le NaOH a été utilisé pour libérer efficacement le sofosbuvir des billes. La capacité d'adsorption maximale du sofosbuvir par les billes d'Alg/CA a été déterminée à 98,25 %. Cela indique que les billes ont une grande affinité pour le sofosbuvir, ce qui leur permet d'adsorber efficacement une quantité importante du médicament.

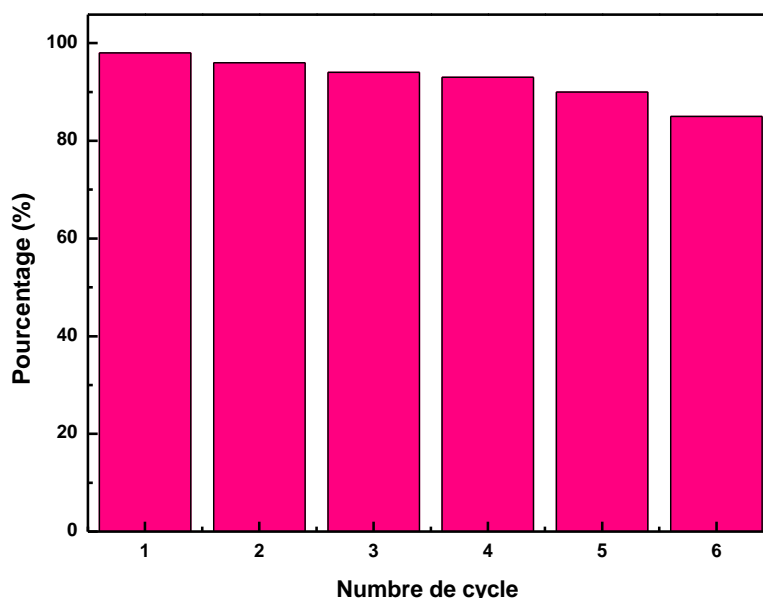


Figure 91 : Évaluation de l'adsorption-désorption du sofosbuvir par des billes Alg/CA sur six cycles

A partir de la figure 91 montre la désorption du sofosbuvir des billes Alg/CA atteint 96 %. Cela indique que le traitement au NaOH a permis d'éliminer le sofosbuvir adsorbé des billes, les rendant ainsi disponibles pour une réutilisation. La réutilisation des billes Alg/CA a été évaluée sur six cycles successifs. Au cours du premier cycle, une efficacité d'adsorption d'environ 98 % a été obtenue, ce qui démontre la capacité des billes à conserver leur grande capacité d'adsorption. Les deuxième et troisième cycle ont donné des efficacités d'adsorption de 96 % et 94 %, respectivement, ce qui indique une légère diminution de la capacité d'adsorption, mais le maintien d'un niveau de performance significatif.

Au cours des quatrième, cinquième et sixième cycle, des efficacités d'adsorption de 93 %, 90 % et 85 % ont été atteintes, respectivement, ce qui suggère une diminution progressive de la capacité d'adsorption à chaque cycle. Après le septième cycle, une différence faible mais perceptible dans la capacité d'adsorption des billes est apparue. Cette observation suggère que les billes ont pu subir une certaine dégradation ou une perte de capacité d'adsorption après une utilisation répétée. Dans l'ensemble, les expériences de désorption et de réutilisation démontrent la forte capacité d'adsorption des billes Alg/CA pour le sofosbuvir. Le pourcentage élevé de désorption et les efficacités d'adsorption soutenues sur plusieurs cycles indiquent le potentiel de réutilisation des billes pour de multiples cycles d'adsorption-désorption. Cependant, il est important de noter le léger déclin de la capacité d'adsorption observé après le sixième cycle, ce qui indique la nécessité d'un suivi et d'une évaluation minutieuse de la performance des billes au cours d'une utilisation prolongée.

IV.7. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)

Dans cette étude, la construction de la molécule étudiée et tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme Gauss view [212] et la suite de programmes Gaussian 16 [213] a été utilisée pour effectuer tous les calculs. Pour le processus d'optimisation, le niveau de théorie B3LYP/6-311+G(d,2p) a été utilisé pour optimiser les géométries de la molécule de sofosbuvir (fig 92) en solution aqueuse à l'aide du modèle de continuum polarisé du formalisme d'équation intégrale de la solvation (IEFPCM) [214], qui est très couramment utilisé ces dernières années [215]. Le modèle B3LYP a été choisi parce qu'il donne une très bonne représentation de la structure géométrique [216,217]. Le calcul des fréquences harmoniques a été effectué au même niveau de théorie pour confirmer que la structure optimisée est minimale par rapport à la surface d'énergie potentielle (pas de fréquences imaginaires). Des études antérieures ont montré que l'approche ω B97XD peut reproduire le potentiel d'ionisation vertical et l'affinité électronique verticale aussi précisément que les résultats expérimentaux avec une marge d'erreur de 2 à 3 % [218]. Par conséquent, un calcul d'énergie en un seul point utilisant le niveau de théorie ω B97XD/6-311+G(d,2p) aux géométries B3LYP a été effectué pour améliorer les énergies HOMO et LUMO (E_{HOMO} et E_{LUMO}) de la molécule de sofosbuvir. Les énergies E_{HOMO} et E_{LUMO} ont été utilisées pour calculer les descripteurs de réactivité chimique globale tels que le potentiel d'ionisation ($I = -E_{HOMO}$), l'affinité électronique ($A = -E_{LUMO}$), l'écart énergétique ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) et l'électronégativité ($\chi = (I+A)/2$), dureté ($\eta = (I-A)/2$), douceur ($\sigma = 1/\eta$), électrophilie ($\omega = \chi^2/2\eta$), nucléophilie ($\varepsilon = 1/\omega$), pouvoir donneur ($\omega^- = (3I+A)^2/16(I-A)$) et tireur ($\omega^+ = (I+3A)^2/16(I-A)$) d'électrons et électrophilie nette ($\Delta\omega^\pm = \omega^+ + \omega^-$).

Tous les détails concernant les descripteurs de réactivité chimique globale sont disponibles dans la littérature [181,182,219–222].

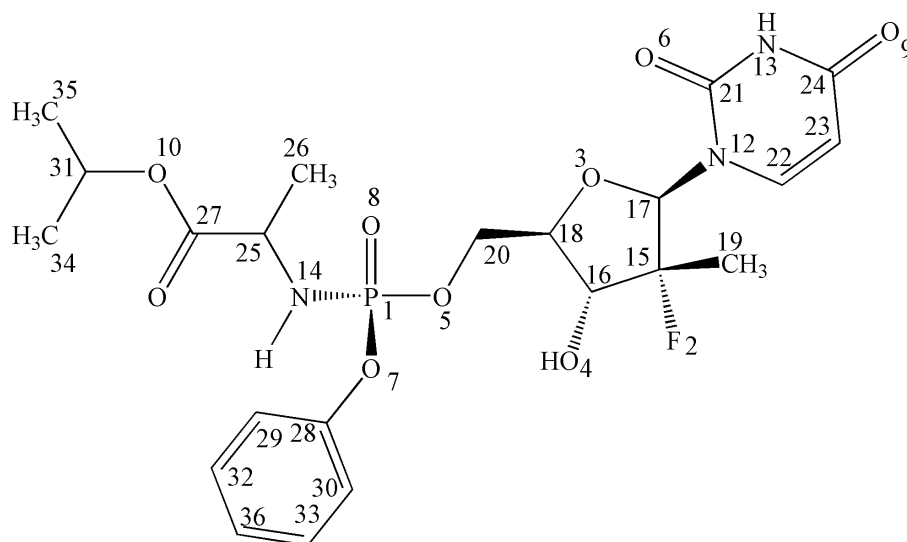


Figure 92 : La représentation schématique de la molécule de sofosbuvir et la numérotation des atomes sont données comme dans le programme gaussview

IV.7.1. Monte Carlo (MC) et dynamique moléculaire (MD)

Pour examiner l'interaction multidimensionnelle qui a lieu entre la molécule de sofosbuvir et les billes d'alginate simulées qui encapsulent la surface du charbon actif, les simulations de Monte Carlo (MC) ont été d'une importance significative. a) Modèle de graphène (7x7) plus quatre chaînes d'alginate (obtenues à partir de calculs de Monte Carlo ; champ de force COMPASS III), comme le montre la figure 93, et b) adsorption d'une molécule de sofosbuvir et de mille molécules d'eau dans le modèle de l'étape a. Ces deux méthodes ont été utilisées pour construire le modèle de surface [223–225]. Les simulations ont permis de réaliser une analyse complète des interactions moléculaires et des caractéristiques de liaison du sofosbuvir sur le modèle de surface. Ces simulations ont permis de mieux comprendre la dynamique complexe des interactions, ce qui a conduit à une compréhension approfondie du processus d'absorption du sofosbuvir dans les surfaces du modèle [223,224,226,227].

La simulation a utilisé le champ de force flexible et robuste COMPASS III [228–230] pour les calculs de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (MD) [224,225,227,231–237]. L'ensemble NVT a effectué des simulations MD à 298K pour assurer la stabilité du système et simuler les conditions du monde réel.

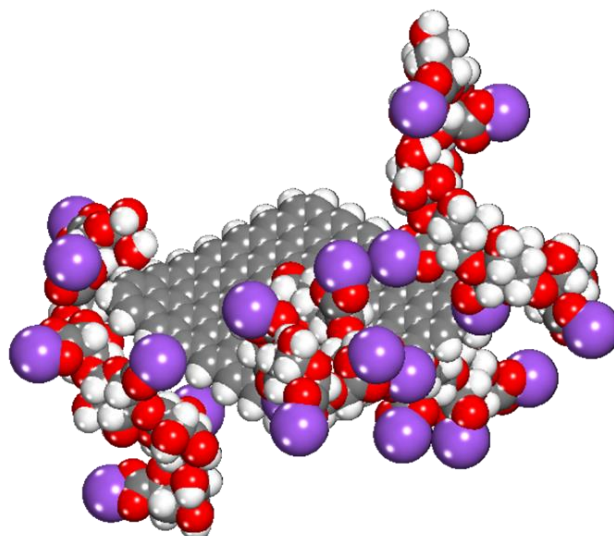


Figure 93 : Géométries de plus basse énergie dérivées de MC pour l'interaction entre les chaînes d'alginate et le charbon actif

La simulation de dynamique moléculaire (MD) à 1500 picosecondes a permis une étude complète de la dynamique et des interactions du système [205,230,238,239]. Les simulations ont permis d'expliquer le comportement et les attributs du système dans les situations données [240–242].

IV.7.2. Analyse des résultats DFT

L'analyse des résultats DFT sera discutée en fonction des orbitales moléculaires frontières (FMO), des cartes de potentiel électrostatique, des indices de réactivité chimique globaux et locaux.

a. Orbitales moléculaires frontières (FMO) et cartes de potentiel électrostatique

La figure 94 montre les structures optimisées, la distribution des électrons des surfaces HOMO et LUMO, les cartes de potentiel électrostatique (ESP) et la distribution de la densité totale aux surfaces HOMO et LUMO. Comme le montre la figure 94 b, le HOMO est réparti sur l'ensemble du squelette de la molécule, à l'exception du groupe méthoxy, ce qui signifie que les atomes O et N, ainsi que les électrons π de l'anneau phényle aromatique sont des centres riches en électrons et qu'ils peuvent interagir avec l'adsorbant par le processus de don d'électrons.

En revanche, le HOMO est principalement réparti sur le dichlorophénylméthylurée, ce qui indique que cette partie est responsable du processus d'acceptation des électrons et que la molécule de linuron peut interagir avec l'adsorbant par l'intermédiaire de cette partie [243,244]. Ces résultats peuvent également être confirmés d'un point de vue plus qualitatif en traçant les cartes ESP et TD-HOMO(LUMO) (Figure 94d-94f).

Dans ces cartes, les couleurs vont du potentiel négatif au potentiel positif comme suit : rouge (-ve) < orange < vert < bleu (+ve). La couleur rouge intense correspond aux centres riches en électrons (centres nucléophiles), qui ont tendance à donner des électrons au système adsorbant et aux attaques électrophiles. En revanche, la couleur bleue intense correspond aux centres pauvres en électrons (centres électrophiles), qui ont tendance à accepter les électrons de l'adsorbant et à agir en tant que centres d'attaque nucléophile. Comme le montre la figure 94 d, les centres les plus nucléophiles (couleur rouge) sont situés sur le tom oxygène carbonyle et l'électron π délocalisé du groupe phényle, ce qui montre que ces centres sont favorables aux attaques électrophiles. En revanche, les centres les plus électrophiles (couleur bleue) correspondent aux régions voisines de l'atome d'oxygène carbonyle et des groupes amines, ce qui indique que ces centres sont ciblés par les attaques nucléophiles.

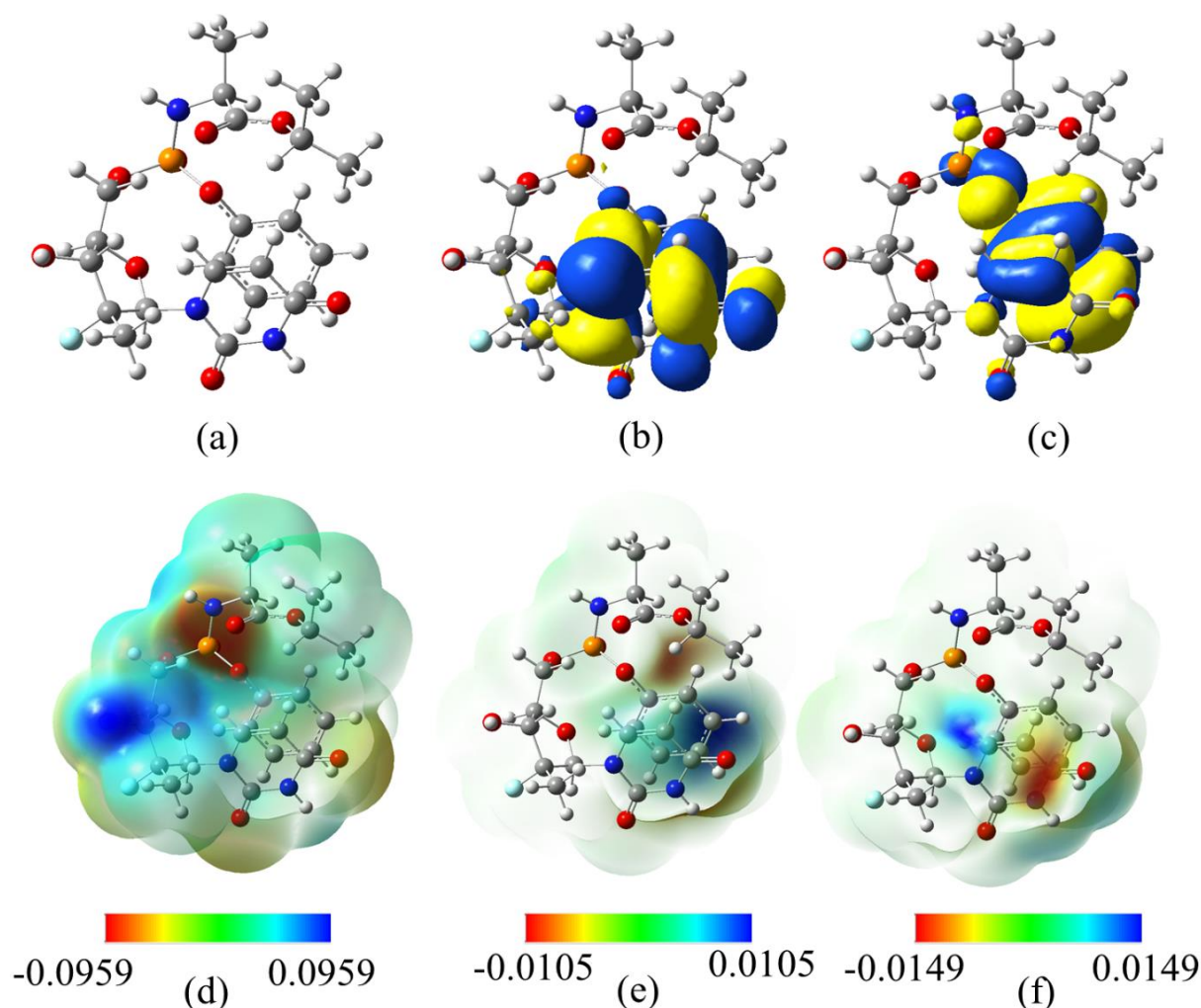


Figure 94 : (a) Structures optimisées et isosurfaces 3D de la distribution de la densité électronique de (b) HOMO (c) LUMO, (d) cartes de potentiel électrostatique (ESP), (e) densité totale à HOMO (TD-HOMO) et (f) densité totale à LUMO (TD-LUMO).

Ces résultats sont également confirmés par le tracé de la densité totale sur les surfaces HOMO et LUMO, comme le montrent les figures 94 e et 94 f. Dans ces cartes, les régions couvertes par la couleur rouge correspondent aux centres donneurs d'électrons, tandis que celles qui sont couvertes par la couleur bleue correspondent aux centres accepteurs d'électrons [178,224,229,244].

b. Indices de réactivité chimique quantique globale

Les descripteurs de réactivité chimique quantique globale sont résumés dans le tableau 23. Il est évident que la molécule de sofosbuvir est caractérisée par une stabilité cinétique relative à l'approche ω B97XD avec un écart énergétique de 9,198 eV. La valeur ELUMO élevée de 0,237 eV indique que la molécule sondée a tendance à accepter les électrons de l'adsorbant au cours du processus d'adsorption. Par ailleurs, la faible valeur EHOMO de -8,961 eV montre que la molécule a moins tendance à donner ses électrons pendant le processus d'adsorption. Domingo et al [245] ont établi une échelle d'électrophilie (ω) pour la classification des molécules organiques en électrophiles marginaux avec $\omega < 0,8$ eV, électrophiles modérés avec $0,8 < \omega < 1,5$ eV et électrophiles forts avec $\omega > 1,5$ eV. L'examen du tableau 23 indique que la molécule étudiée a une électrophilie de 2,068 eV.

Tableau 23 : Descripteurs de réactivité quantique globale de la molécule de sofosbuvir calculés au niveau ω B97XD/6-311+G(d,2p) de la théorie en solution aqueuse

Descripteur	Abbréviation	Valeur
Energie totale de l'électron N	$E(N)$ (eV)	-58189,26
Moment dipolaire	μ (Debye)	12,142
Energie de l'orbitale moléculaire la plus occupée	E_{HOMO} (eV)	-8,961
Energie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse	E_{LUMO} (eV)	0,237
Potentiel d'ionisation	I (eV)	8,961
Affinité électronique	A (eV)	-0,237
Lacunes en matière d'énergie	ΔE (eV)	9,198
Electronégativité	χ (eV)	4,362
Dureté	η (eV)	4,599
Douceur	σ (eV ⁻¹)	0,217
Electrophilie	ω (eV)	2,068
Nucléophilie	ε (eV ⁻¹)	0,483
Pouvoir donneur d'électrons	ω	4,824
Pouvoir d'attraction des électrons	ω^+	0,462
Electrophilie nette	$\Delta\omega^\pm$	5,287

Cela signifie que la molécule de sofosbuvir peut agir comme un électrophile faible, ce qui concorde avec les résultats des énergies HOMO et LUMO. La valeur d'électrophile nette de 5,287 eV confirme nos résultats. En résumé, on peut s'attendre à ce que la molécule de sofosbuvir ait tendance à interagir avec la surface de l'adsorbant en gagnant et en donnant des électrons, ce qui conduit à des interactions fortes et facilite son processus d'élimination.

c. Indices de réactivité locale

Dans cette section, la distribution des charges atomiques du système neutre en termes de charges atomiques de Mulliken (MAC) de la molécule étudiée. Les CMA de la molécule de sofosbuvir sont présentées dans la figure 94. Pour les atomes autres que l'hydrogène, l'examen de la figure 95 et du tableau SD1 indique que les charges les plus positives correspondent respectivement aux atomes N12, P1 et C21 (voir la figure 92 pour la numérotation des atomes), ce qui indique que ces atomes correspondent à la région électrophile de la molécule et qu'ils sont soumis à des attaques nucléophiles. D'autre part, les charges atomiques les plus négatives sont respectivement les atomes C17, C27, N14, C26, qui sont identifiés comme des centres riches en électrons (centres nucléophiles), qui sont soumis à des attaques électrophiles.

En outre, d'autres atomes peuvent également être identifiés comme des centres nucléophiles, tels que les atomes de carbone des anneaux phényles et les atomes d'oxygène carbonylés, qui ont tendance à donner des électrons au cours du processus d'adsorption.

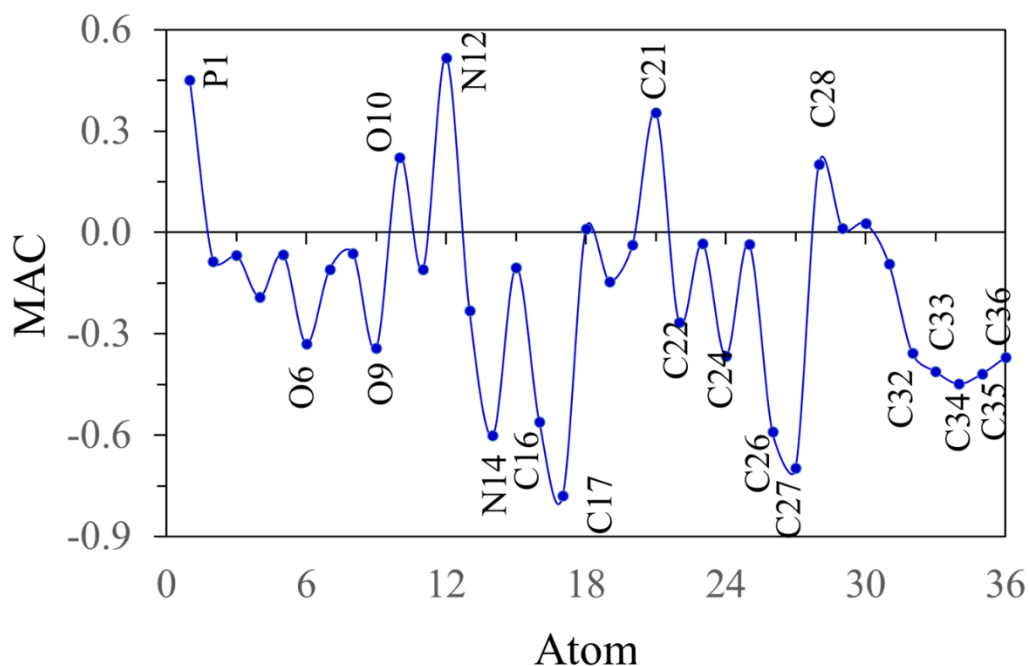


Figure 95 : Charges atomiques de la molécule de sofosbuvir

IV.7.3. Analyse des résultats de Monte Carlo et de la dynamique moléculaire

our déterminer avec précision les rendements énergétiques, la configuration optimale d'adsorption de la molécule Sofosbuvir doit être définie pour que la procédure d'adsorption soit la plus efficace possible. L'interaction molécule adsorbante-molécule adsorbée stocke des informations essentielles. L'analyse de cette interaction permet de déterminer les énergies d'adsorption associées à cette approche, révélant l'énergie et la stabilité du système. La compréhension des énergies d'adsorption révèle les mécanismes sous-jacents et permet le développement de Sofosbuvir efficaces et de méthodes d'adsorption chimique apparentées sur les surfaces [224,225,227]. Figure 96. L'équation peut être résolue quantitativement pour calculer l'énergie d'adsorption (E_{ads}) [205,229,246,247]:

$$E_{adsorption} = E_{Sofosbuvir||Adsorbent} - (E_{Sofosbuvir} + E_{Adsorbent}) \quad (76)$$

Où $E_{Sofosbuvir||Adsorbent}$ est l'énergie totale de la surface et des entités en interaction, $E_{Sofosbuvir}$, et $E_{Adsorbent}$ est l'énergie totale des entités.

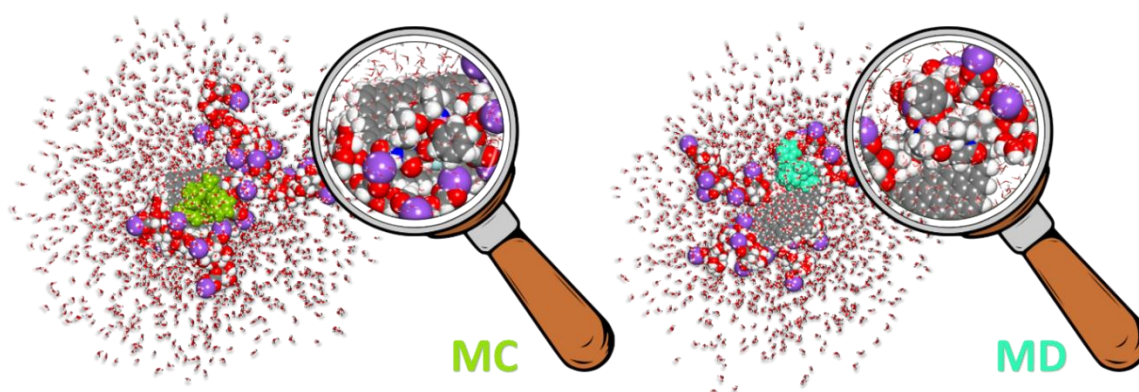


Figure 96 : Géométries de plus basse énergie dérivées de MC et MD (présentées à différents temps de simulation) pour la molécule de Sofosbuvir adsorbée sur l'interface de la surface modélisée

La méthode MC génère de multiples simulations de molécules et d'ions pour déterminer la diversité moléculaire. La création aléatoire de ces combinaisons permet une étude approfondie des configurations [229,238,248,249]. Les configurations d'adsorption de la molécule d'adsorbat sont proches des interfaces de l'adsorbant dans la figure 96. La figure 97 montre que les interactions intenses provenant des approximations de la surface des composants entraînent des énergies d'adsorption négatives importantes [230,248]. Les molécules stables de Sofosbuvir et la forte attraction de l'interface sont illustrées par leurs énergies d'adsorption négatives élevées et leurs connexions robustes [228].

Cette étude améliore notre compréhension des qualités d'adsorption et met en lumière les interactions complexes du Sofosbuvir avec les surfaces simulées.

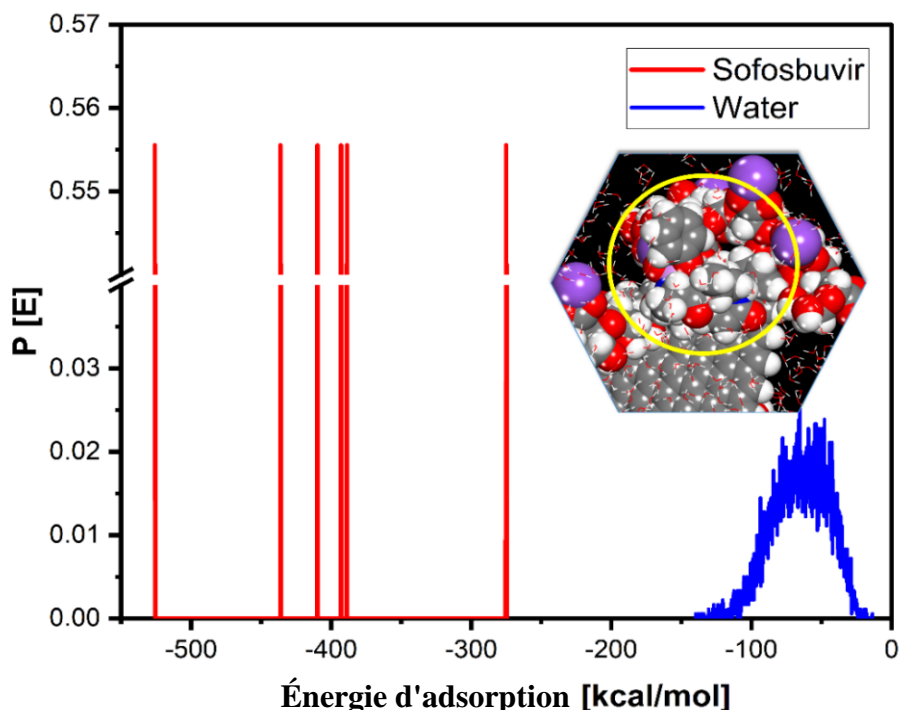


Figure 97 : Distribution de probabilité des énergies d'adsorption de MC pour la molécule Sofosbuvir sur l'interface de la surface modélisée

Les molécules d'adsorbant collées à la surface avaient une énergie d'adsorption négative (E_{ads}) beaucoup plus élevée, ce qui confirme l'expérience. Les valeurs négatives d' E_{ads} les plus élevées impliquent une liaison et une adhésion significatives des molécules d'adsorbant aux surfaces de l'adsorbant [238,239,250,251]. Cela suggère que l'adsorbant est adapté à l'adsorption, améliorant potentiellement les capacités d'adsorption et les performances dans les applications applicables [229].

Ces résultats inspirent confiance dans les conclusions de la simulation et montrent comment les techniques de calcul peuvent améliorer les études expérimentales sur l'adsorption du sofosbuvir [179,205,225,230,239,252–255].

Cette forte interaction est également réaffirmée par l'examen de la FDR déterminée pour les particules d'oxygène par rapport à la surface du métal, comme le montre la figure 98.

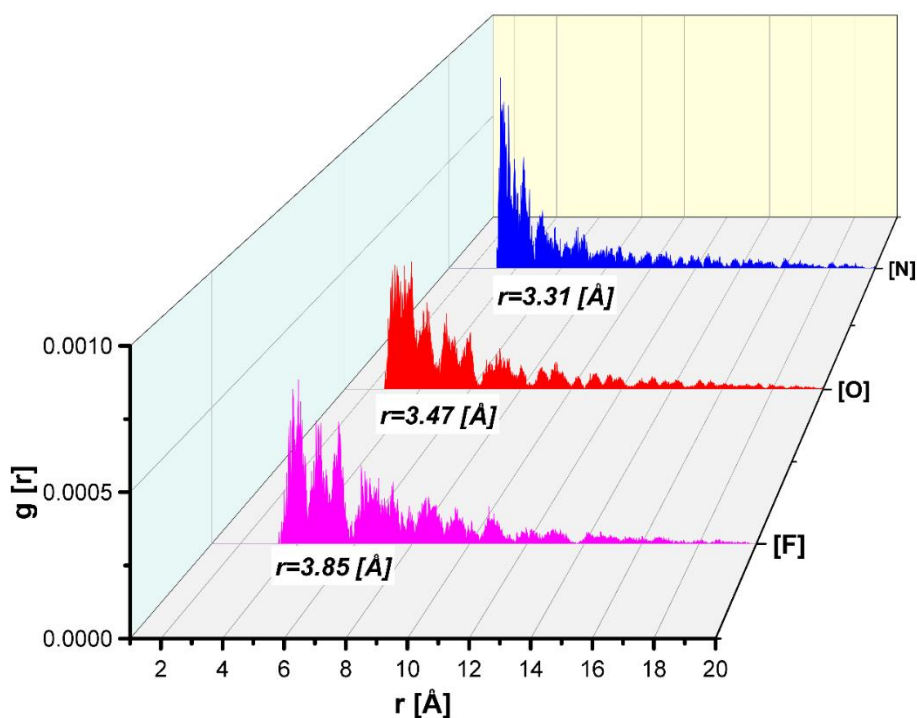


Figure 98: RDF des atomes d'oxygène, d'azote et de fluor de la molécule de Sofosbuvir sur la surface modélisée capturée par MD.

Si le pic d'un certain atome et de la surface apparaît dans le tracé RDF entre 1 et 3,5 Å, la chimisorption est probable, tandis que les pics RDF pour la physisorption doivent être plus grands (généralement supérieurs à 3,5 Å) [194,252,256]. Le MD et l'analyse RDF associée ont permis d'établir que le sofosbuvir a une forte tendance à s'adsorber sur la surface, probablement par chimisorption. Il a été établi par MD et l'analyse RDF associée que le Sofosbuvir a une forte tendance à s'adsorber à la surface, probablement par une chimisorption.

V. Conclusion

En conclusion, cette partie a présenté les résultats et les discussions de notre étude visant à évaluer les performances de l'E-perlite, le charbon actif (CA) en poudre et les billes d'alginate/charbon actif (Alg/CA) pour l'adsorption de l'antiviral sofosbuvir des solutions aqueuses.

Concernant l'E-perlite, nous avons employé divers modèles cinétiques et isothermes, ainsi que la méthodologie de surface de réponse (RSM) couplée au plan de Box-Behnken pour optimiser les conditions d'adsorption. Les résultats ont montré que l'E-perlite est un matériau naturel prometteur, offrant un taux d'élimination élevé (58,5%) avec des paramètres optimaux de pH 6,8, de dose d'E-perlite de 20 g.L⁻¹ et de concentration initiale de sofosbuvir de 0,1 mM.

Pour le charbon actif (CA), la caractérisation a confirmé sa qualité en tant qu'adsorbant, atteignant un pourcentage d'élimination de 99,63%. Le modèle cinétique du pseudo second ordre et le modèle isotherme de Freundlich ont bien décrit les données expérimentales.

Concernant les billes d'alginate/charbon actif (Alg/CA), elles ont montré une efficacité d'élimination maximale de 98,25%, même à un pH non ajusté. Les modèles de Freundlich et du pseudo-second ordre ont bien représenté les données expérimentales, tandis que l'analyse thermodynamique a indiqué un processus exothermique. Les conditions optimales ont été déterminées par le plan de Box-Behnken avec un pH de 6,8, une dose de billes Alg/CA de 1,00 g et une concentration de 0,1 mM.

Les simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire ont également confirmé une interaction significative entre le sofosbuvir et la surface du CA. et d'Alg/CA.

***PARTIE II : ETUDE DE LA DEGRADATION
DU SOFOSBUVIR PAR PHOTOCATALYSE-TIO₂,
PHOTOCATALYSE-VERRE PHOSPHATE
ET BIO-PHOTOCATALYSE : EVALUATION DE
LA MINERALISATION ET DE LA CINETIQUE
REACTIONNELLE***

I. Introduction

Dans cette partie captivante, nous plongerons au cœur de l'optimisation, de la modélisation et du mécanisme de dégradation ainsi que de la minéralisation photocatalytique d'un antiviral de premier plan, le Sofosbuvir, en mettant en œuvre des nanoparticules de TiO_2 . Nous explorerons également la quête d'une efficacité photocatalytique optimale à travers l'optimisation d'un système basé sur le Verre $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Par la suite, nous aborderons le passionnant domaine de la bio-photocatalyse, en examinant comment le couplage biologique peut influencer et améliorer les processus photocatalytiques.

II. Optimisation, modélisation et mécanisme de dégradation et minéralisation photocatalytique de l'antiviral sofosbuvir par des nanoparticules de TiO_2

II.1. Analyse Préliminaire

Avant les expériences de dégradation photocatalytique, la photolyse directe et l'adsorption (obscurité) du sofosbuvir ont été étudiées à un pH de 6,8, qui correspond au pH de la solution, afin d'évaluer leur importance par rapport à la photocatalyse.

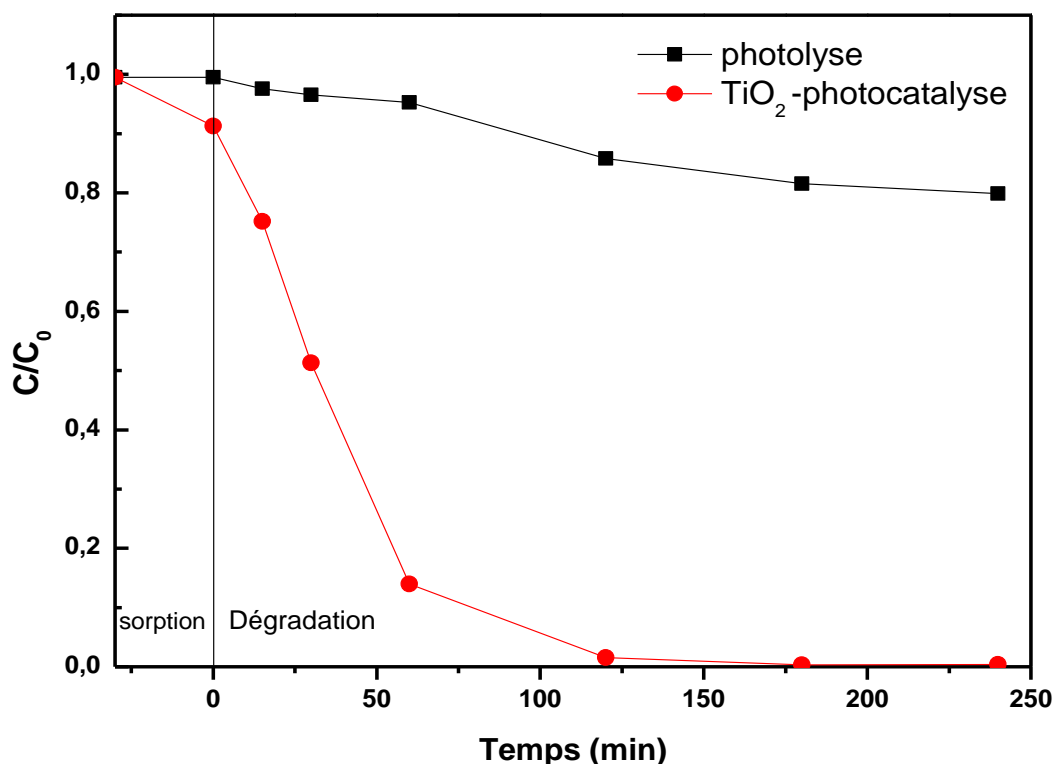


Figure 99 : Adsorption et dégradation photocatalytique du sofosbuvir sous irradiation au mercure avec et sans TiO_2

La figure 99 montre les courbes cinétiques de la concentration de sofosbuvir (C/C_0) dans quatre conditions différentes : (a) irradiation au mercure sans TiO_2 (photolyse), et (b) irradiation au mercure avec TiO_2 (photocatalyse). La concentration de sofosbuvir a diminué de 23 % après une irradiation de 300 minutes en l'absence de TiO_2 .

Avec le TiO_2 uniquement, en l'absence d'irradiation UV, la réduction de la concentration de sofosbuvir dans la solution était faible, ce qui indique une adsorption insignifiante du sofosbuvir sur le TiO_2 .

Néanmoins, en présence de TiO_2 sous irradiation au mercure, une dégradation notable du sofosbuvir s'est produite par rapport à l'adsorption et à la photolyse directe, ce qui indique que la dégradation s'est déroulée dans un régime photocatalytique à peu près pur.

II.2. Effet des paramètres expérimentaux

II.2.1. Effet du pH

Le pH est un paramètre important car il a un impact sur les propriétés de charge de surface du semi-conducteur. Pour déterminer l'effet du pH sur la dégradation et la minéralisation du sofosbuvir par le TiO_2 , nous avons fait varier les trois pH (3 ; 6,8 ; 11) et les avons irradiés sous une lumière de mercure pendant 240 minutes, comme le montre la figure 100.

La tendance de l'efficacité de la dégradation photocatalytique avec l'augmentation du pH est $pH\ 3 < pH\ 6,8 < pH\ 11$. La figure 100 montre que les trois pH évalués ont montré une dégradation complète (99%) à 120 min. A pH 11, nous avons une dégradation rapide dans les 20 premières minutes. Cette évolution pourrait être attribuée à l'influence du pH de la solution sur la teneur en sofosbuvir et également sur les surfaces du photocatalyseur. Le TiO_2 développe des groupes hydroxyles ($TiOH$) à son contact. En fonction du pH, ils peuvent être protonés ou déprotonés sur la surface chargée du TiO_2 [257].

Cependant, les groupes OH nécessaires à la formation de radicaux ne peuvent pas être fournis par la particule chargée positivement. Le sofosbuvir est également protoné et non chargé dans cette zone de pH au point de chargement à pH zéro [171], ce qui réduit la possibilité de liaison cation- π entre le catalyseur et le médicament ; ainsi, la répulsion entraîne une adsorption réduite entre le TiO_2 et le sofosbuvir.

Tous ces facteurs expliquent les faibles efficacités de photodégradation observées. Cependant, lorsque le pH augmente, la surface du TiO_2 devient progressivement déprotonée (TiO_2). Dans le même temps, le sofosbuvir devient également déprotoné et acquiert une charge négative, ce qui renforce l'interaction ou l'adsorption entre le TiO_2 et le sofosbuvir.

En outre, la déprotonation entraîne la génération d'ions OH^- , qui réagissent ensuite avec les trous d'électrons pour produire des radicaux OH ce qui favorise la dégradation du sofosbuvir [258].

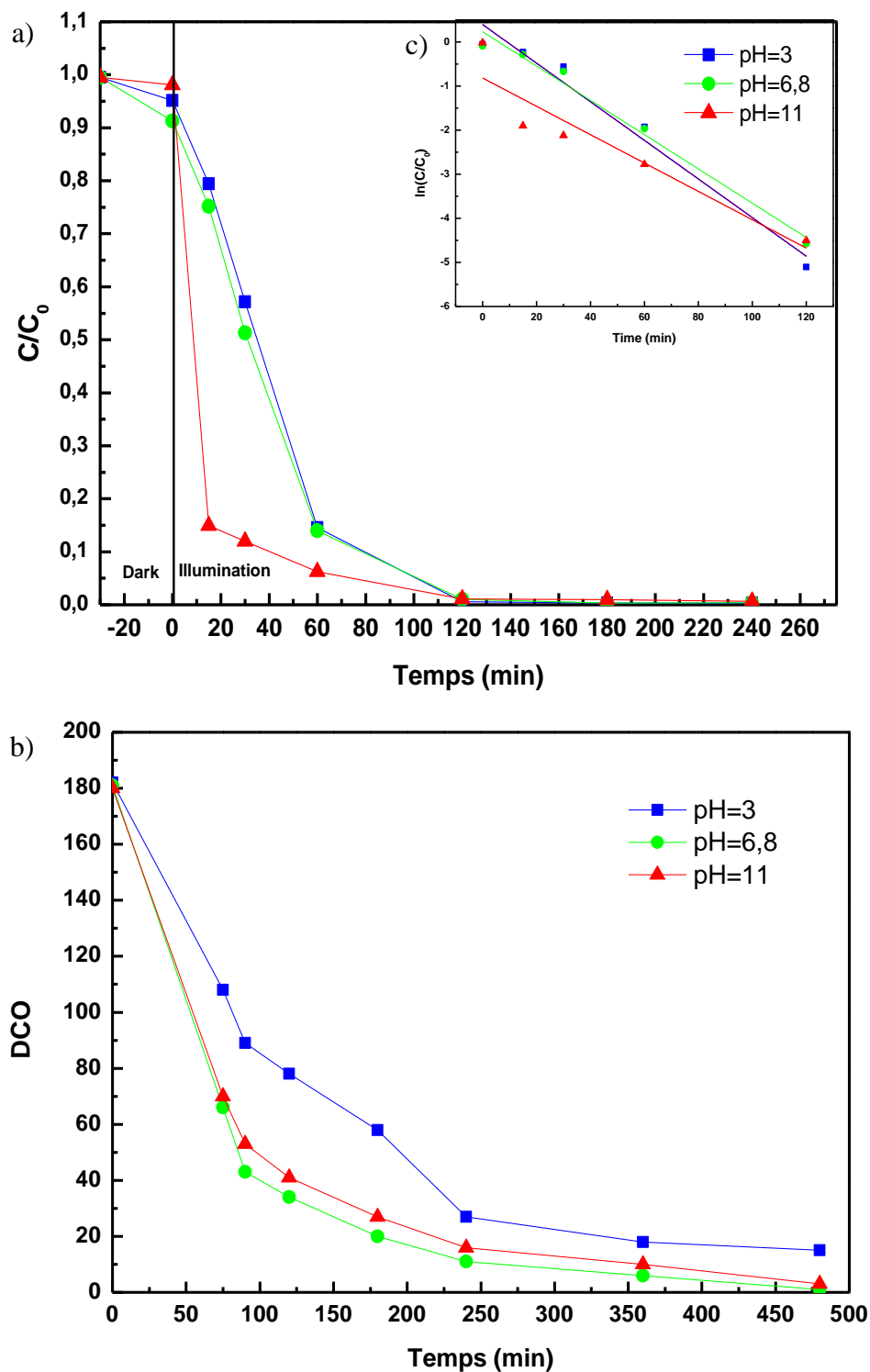


Figure 100 : Effet du pH sur la dégradation du sofosbuvir a) Suivi de la dégradation par HPLC b) Tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour la dégradation du sofosbuvir par TiO_2 c) Suivi de la minéralisation par DCO par photocatalyse, ($C_{\text{sofosbuvir}} = 0,1 \text{ mM}$, $m_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ g.L}^{-1}$)

L'augmentation de l'adsorption ainsi que l'augmentation de la production de radicaux OH^\bullet [259]. Ainsi, le pH de la solution affecte l'ionisation des particules dans la solution, ce qui dicte par conséquent les efficacités de photodégradation. La figure 100 b montre l'évolution de $\ln C/C_0$ en fonction du temps. Le modèle du pseudo-premier ordre est le modèle le plus adéquat pour la dégradation du sofosbuvir par le catalyseur TiO_2 , qui est expliqué par des lignes alignées et un coefficient de régression proche de 1 ($R^2=0,98$) [260,261].

En ce qui concerne le pourcentage de dégradation, le pH=6,8 présente la vitesse de réaction la plus rapide dans le cas du pH. D'autre part, la minéralisation du médicament et l'élimination de la DCO par le TiO_2 sur le sofosbuvir montrent une faible dépendance au pH acide (Fig. 100 c). Deux phases ont été décrites en ce qui concerne l'élimination de la DCO en fonction du temps. Dans la première, une cinétique relativement rapide a été observée pour des temps inférieurs à 3 h. À ce moment-là, l'élimination de la DCO a atteint une valeur moyenne d'environ 88,95 % à un pH neutre.

A partir de ce moment, les efficacités d'élimination de la DCO ont augmenté, mais à un rythme beaucoup plus lent. La minéralisation complète des molécules de sofosbuvir et des sous-produits associés a été observée après un temps de minéralisation de 6 heures [262].

II.2.2. Effet de dose de TiO_2

L'augmentation du nombre de catalyseurs entraîne une augmentation du nombre de photons absorbés à leur surface. Cela entraîne à son tour une augmentation du nombre de sites actifs disponibles à la surface et améliore la diffusion de la lumière de photoactivation dans la solution.

L'un des principaux paramètres ayant une influence importante sur l'activité photocatalytique est la quantité de catalyseur dispersé dans le milieu aqueux. Cette augmentation de l'activité peut être due à l'augmentation de la génération de paires d'électrons et d'entiers, du nombre de radicaux hydroxyles et de la quantité de polluants organiques adsorbés à la surface. Pour étudier l'impact de la quantité de catalyseur sur l'efficacité de la dégradation, des quantités variables de catalyseur (allant de 0,5 g à 1,5 g) ont été ajoutées à la solution de sofosbuvir.

Comme le montre la figure 101, l'efficacité de la dégradation augmente avec la quantité de catalyseur de 0,5 à 1 g.L^{-1} , au-delà de laquelle l'effet est moins prononcé. Cependant, des problèmes de pénétration de la lumière apparaissent à la dose de catalyseur la plus élevée.

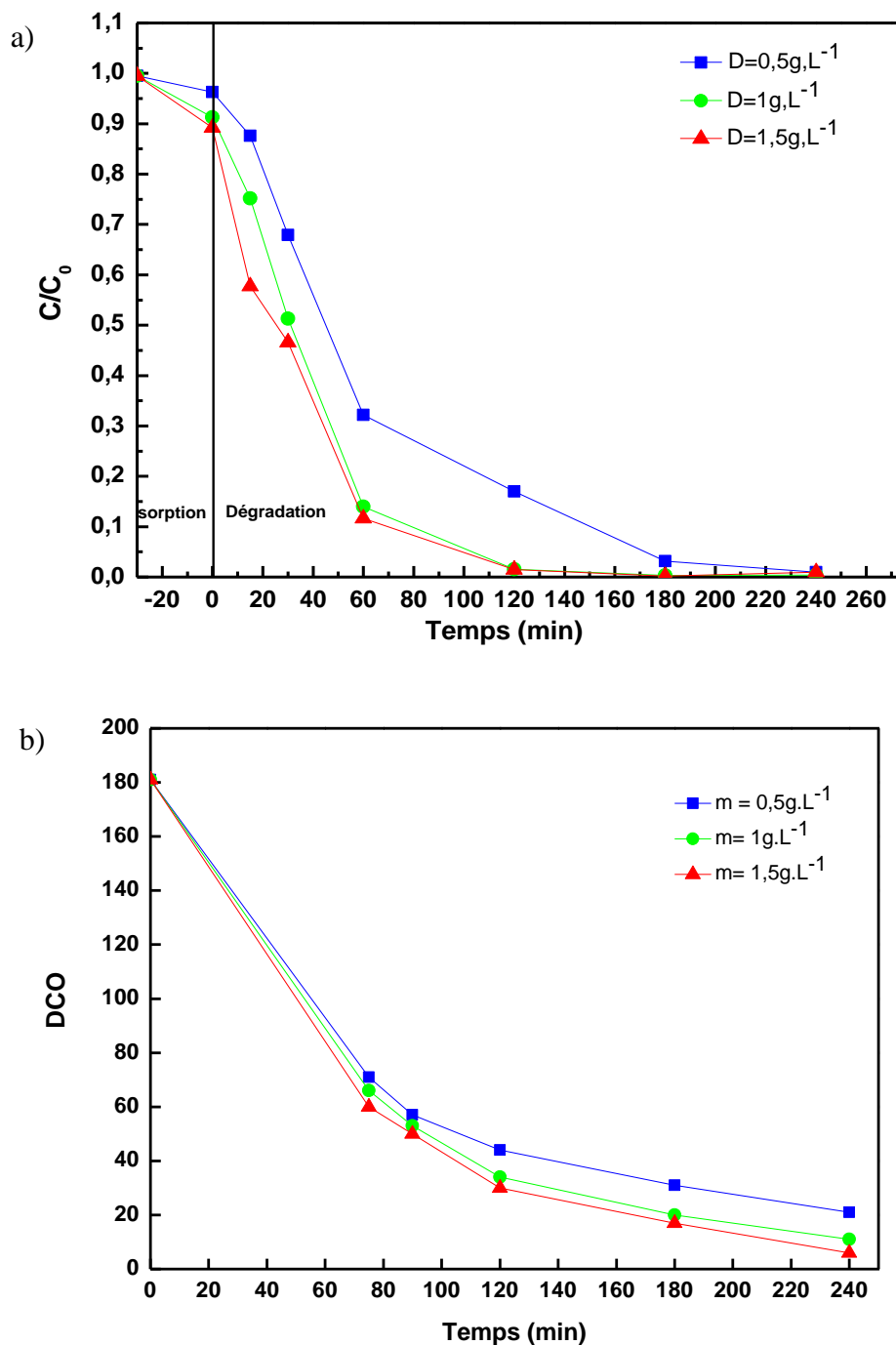


Figure 101 : Effet du dosage de TiO₂ sur la dégradation du sofobuvir par photocatalyse. a) Suivi par HPLC, b) Suivi par DCO, (C₀ = 0,1 mM, pH=6,8)

Les résultats démontrent que des niveaux plus élevés de TiO₂ en suspension peuvent rendre le traitement difficile, étant donné que le volume photo-activé des suspensions de semi-conducteurs est plus petit [263].

II.2.3. Effet de la concentration du sofosbuvir

L'objectif de l'étude est de déterminer l'influence des variations de la concentration initiale du polluant présent dans l'eau à traiter sur l'efficacité du processus photocatalytique. En effet, comme une certaine quantité de rayonnement UV peut être absorbée par les molécules du polluant plutôt que par la surface du catalyseur, il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration de sofosbuvir.

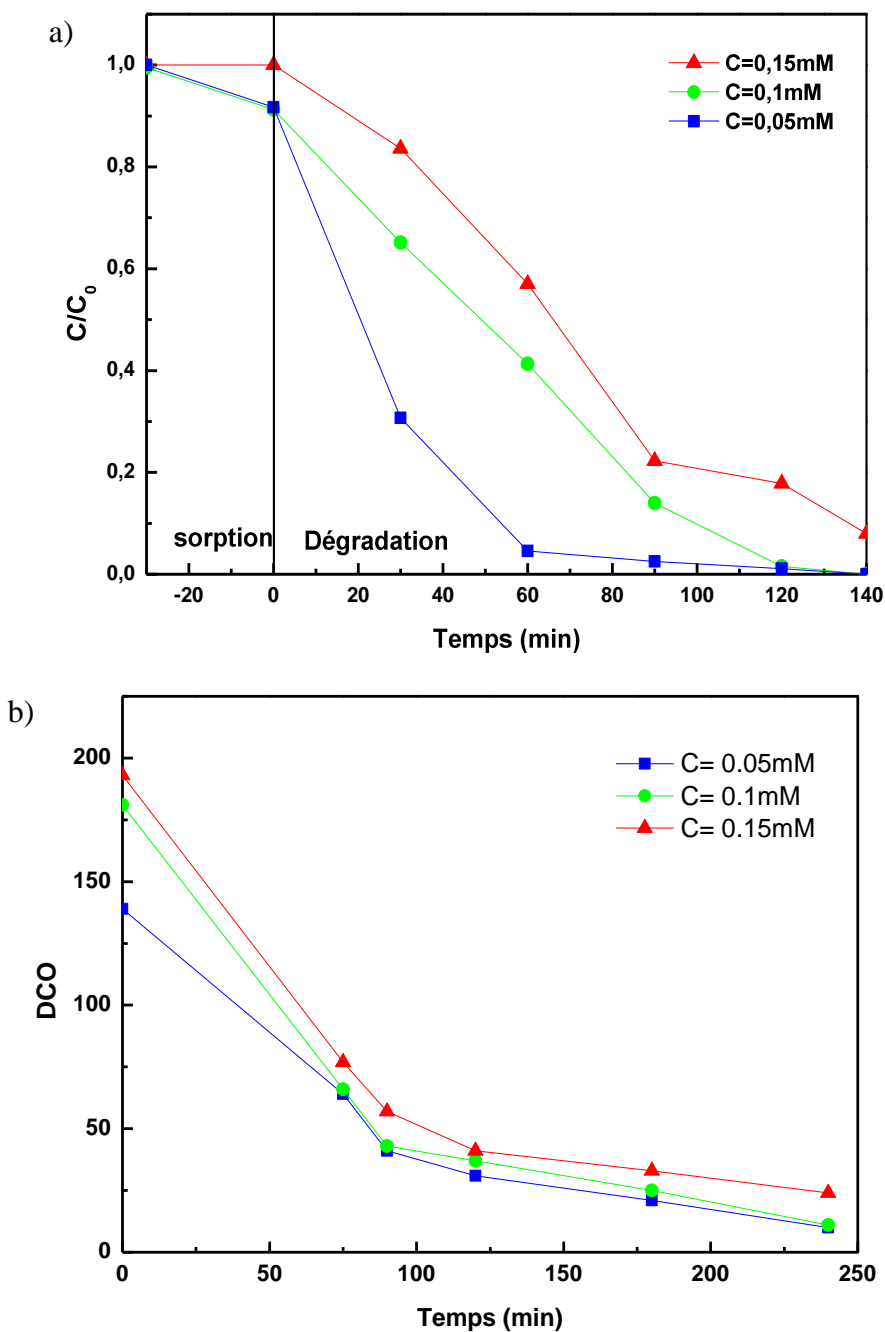


Figure 102 : effet de concentration du sofosbuvir sur la dégradation par photocatalyse a) Suivi par HPLC, b) Suivi par DCO, ($\text{pH} = 6,8$, $m(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g.L}^{-1}$)

La cinétique de dégradation photocatalytique du sofosbuvir en fonction du temps est illustrée dans la Figure 102. Elle montre que plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. En effet, pour une concentration en polluant de 0,05 mM, la disparition photocatalytique totale est observée après 60 minutes de traitement, alors qu'avec une concentration de 0,1 mM l'élimination totale est observée à 120 minutes d'irradiation. Cependant, pour la concentration initiale de polluant égale à 0,15mM, l'élimination totale du polluant n'est pas atteinte pour le temps de traitement fixé. Dans ces deux cas, la dégradation photocatalytique est d'environ 99,5%. Généralement, l'efficacité de la dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant. Plusieurs explications de ce comportement peuvent être envisagées. La présence de polluants peut entraîner une diminution de la production de trous h^+ et/ou de radicaux OH^\bullet à la surface du catalyseur en recouvrant les sites actifs.

De plus, lorsque les molécules de médicament absorbent une quantité importante de rayonnement UV à la place de la surface de TiO_2 , l'intensité du rayonnement absorbé par le catalyseur diminue, ce qui entraîne une réduction de l'efficacité de la réaction photocatalytique. Une autre explication est que l'absorption d'une quantité importante d'UV par les molécules de médicament plutôt que par la surface de TiO_2 diminue l'intensité du rayonnement absorbé par le catalyseur, réduisant ainsi l'efficacité de la réaction photocatalytique. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale du polluant augmente, la surface du catalyseur nécessaire à la dégradation du polluant augmente également [81].

II.3. Modélisation statistique de plan d'expérience pour la dégradation de sofosbuvir par TiO_2

II.3.1. Méthodologie de la surface de réponse

La solution de sofosbuvir a été dégradée par le processus de photocatalyse TiO_2 dans diverses conditions. Le BBD est une méthode de conception statistique courante utilisée pour étudier des systèmes complexes tels que la dégradation des médicaments, conformément à la méthode RSM. En menant un nombre raisonnable d'expériences, elle permet l'examen simultané de nombreuses variables et de leur interaction. En outre, ces méthodes statistiques peuvent estimer la réponse du processus de traitement en générant des modèles mathématiques précis. Par conséquent, les données expérimentales résumées dans le tableau 24 ont été ajustées à l'aide d'une équation polynomiale du second ordre (équation 77) pour comprendre les effets combinés des trois facteurs étudiés.

Le modèle donne l'efficacité de dégradation de la DCO (%) en fonction de la concentration de la solution initiale (X_1), du pH (X_2) et de la masse de TiO_2 (X_3).

$$Y_{DOC} = 93,537 - 9,5835X_1 + 1,5418X_2 - 4,3751X_3 + 4,7222X_{12} - 5X_{13} + 4,3055X_{23} - 7,1715X_1^2 - 1,1992X_2^2 + 2,8007X_3^2 \quad (77)$$

Où Y_{DOC} est l'efficacité de la minéralisation. La figure 103 montre une comparaison entre les résultats observés et prédits. Les valeurs prédites sont proches des valeurs expérimentales dans tous les essais de minéralisation.

Les valeurs prescrites correspondent très bien aux données expérimentales avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,995$, ce qui implique que 99,5 % de la variation du pourcentage de dégradation est prise en compte par les variables sélectionnées.

À la valeur de la correction de l'adéquation, le R^2 ajusté était également proche du coefficient de détermination R^2 , ce qui indique que les prédictions de régression se rapprochent bien des points de données réels [264].

Tableau 24 : Tableau expérimental de Box Behnken pour les différents facteurs influençant la dégradation du sofosbuvir sur TiO_2

Nombres d'expérience	C	pH	D	Réponses		D*
				Observés	Prédits	
1	0,1	7	1	97,5552	97,9211	-0,3659
2	0,1	11	0,5	98,2259	98,8425	-0,6166
3	0,1	7	1	77,6014	77,6014	0,3726
4	0,15	3	1	80,4354	80,0695	0,3659
5	0,15	7	1,5	98,5923	97,9545	0,6378
6	0,05	7	0,5	91,4366	90,7086	0,7279
7	0,1	3	1,5	97,7922	97,8240	-0,0317
8	0,1	7	1	97,7007	97,9407	-0,2400
9	0,1	3	0,5	98,3590	98,4348	-0,0758
10	0,05	11	1	98,5598	98,4348	0,1249
11	0,05	7	1,5	97,7823	97,4999	0,2824
12	0,1	11	1,5	71,6415	72,4119	-0,7703
13	0,15	11	1	94,173	94,5691	-0,3938
14	0,15	7	0,5	98,3858	98,4348	-0,0490
15	0,05	3	1	68,1002	68,0684	0,0317

Les effets linéaires de X_1 et X_3 ont montré des valeurs élevées et négatives, indiquant que l'augmentation de ces termes diminue le pourcentage d'élimination du sofosbuvir dans la gamme expérimentale étudiée.

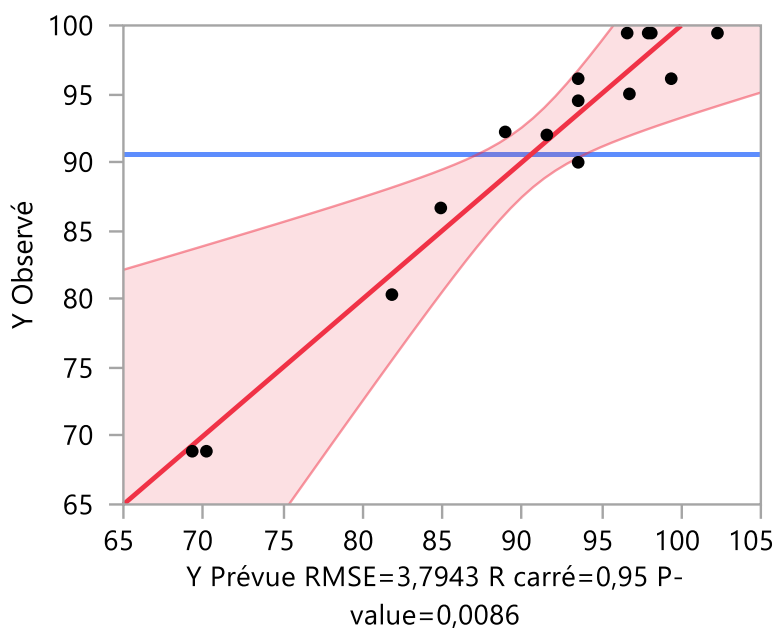


Figure 103 : Le plan de Box-Behnken a été utilisé pour prédire l'élimination de la DCO, et une comparaison a été faite entre les valeurs réelles et prédites de l'élimination de la DCO

Les résultats de l'ANOVA pour la dégradation du sofosbuvir sont résumés dans le tableau 25. Le niveau de signification de chaque variable est corrélé à sa valeur P. La valeur F est une mesure statistique obtenue en divisant le carré moyen dû à la régression par le carré moyen dû au terme d'erreur. Une grande valeur F et une petite valeur P ($<0,05$) indiquent que le modèle ou un paramètre est significative. En outre, l'ANOVA révèle que les effets linéaires de la concentration (X_1) et de la masse (X_3), ainsi que l'effet de second ordre de la concentration avec la masse (X_1X_3) et la concentration (X_1)² sont des facteurs significatifs (tableau 25). Le signe positif de ces variables démontre qu'elles ont toutes un effet positif sur la dégradation du sofosbuvir. Le modèle obtenu présente une bonne prévisibilité de la dégradation du sofosbuvir, quelle que soit la combinaison des valeurs des paramètres, en raison de la non-significativité de la valeur du manque d'ajustement. Un manque d'ajustement significatif indique que le modèle ne parvient pas à montrer les données dans le domaine expérimental, et qu'il y a des points qui ne sont pas inclus dans la régression. Le coefficient de détermination R^2 et le R^2 ajusté sont respectivement de 0,95 et 0,93, ce qui confirme l'adéquation du modèle pour la régression des données expérimentales.

En d'autres termes, le modèle peut expliquer 95 %, soit seulement 5 % de la dissimilarité totale qui pourrait ne pas être décrite par le modèle quadratique. La distribution inchangée de la valeur prédite et des résultats expérimentaux autour d'une ligne de 45° (figure 103) est une autre preuve de l'adéquation du modèle de régression.

Les points résiduels sont dispersés des deux côtés de la ligne droite, ce qui montre que les résidus du module sont soumis à une distribution ordinaire. L'erreur de modèle utilisée est généralement l'erreur de système dans l'erreur permissive, et la quantité indiquée de l'efficacité de dégradation du modèle peut être bien adaptée à l'efficacité de dégradation réelle.

$$Y_{\text{DOC}} = 93,537 - 9,5835X_1 - 4,3751X_3 - 5X_{13} - 7,1715X_1^2 \quad (78)$$

Les surfaces de réponse 3D et les courbes de niveau sont utilisées pour étudier les interactions entre les variables du processus et les réponses, ainsi que pour étudier et établir les conditions optimales sur la surface de réponse.

Tableau 25 : ANOVA pour le modèle quadratique de la surface de réponse

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	p-value
Model	1404,83	9	<,0001*
C : la concentration de sofosbuvir	734,74	1	0,0008*
pH	19,01	1	0,3024
m : masse de TiO ₂	153,13	1	0,0224*
C*pH	89,19	1	0,0552
C*m	100,01	1	0,0462*
pH*m	74,14	1	0,0725
C ²	189,89	1	0,0150*
pH ²	5,31	1	0,5702
m ²	28,96	1	0,2153
Pure error	71,98	5	
Cor total	1476,82	14	

Les courbes affichent les réponses pour deux variables, alors que tous les autres paramètres aux niveaux de réponse sont considérés comme constants, ce qui permet de comprendre les effets directs et d'interaction de ces paramètres. Les données recueillies sur l'interaction des deux facteurs et leur impact sur l'élimination du sofosbuvir par dégradation photocatalytique sont illustrées à la figure 104.

Les effets d'interaction de la dose de sofosbuvir et de la concentration illustrée dans la figure 104 a indiquent que l'augmentation de la concentration augmente l'efficacité de la dégradation, ce qui a un effet positif et antagoniste sur la dégradation. Avec et en augmentant progressivement les concentrations. L'interaction des paramètres pH et la dose de TiO₂ présentée dans la figure 104 b montre que l'augmentation du pH augmente l'efficacité de la dégradation dans deux domaines. En outre, l'effet interactif de la concentration de sofosbuvir et du pH présenté dans la figure 104 c montre un effet synergique sur l'efficacité de dégradation du sofosbuvir.

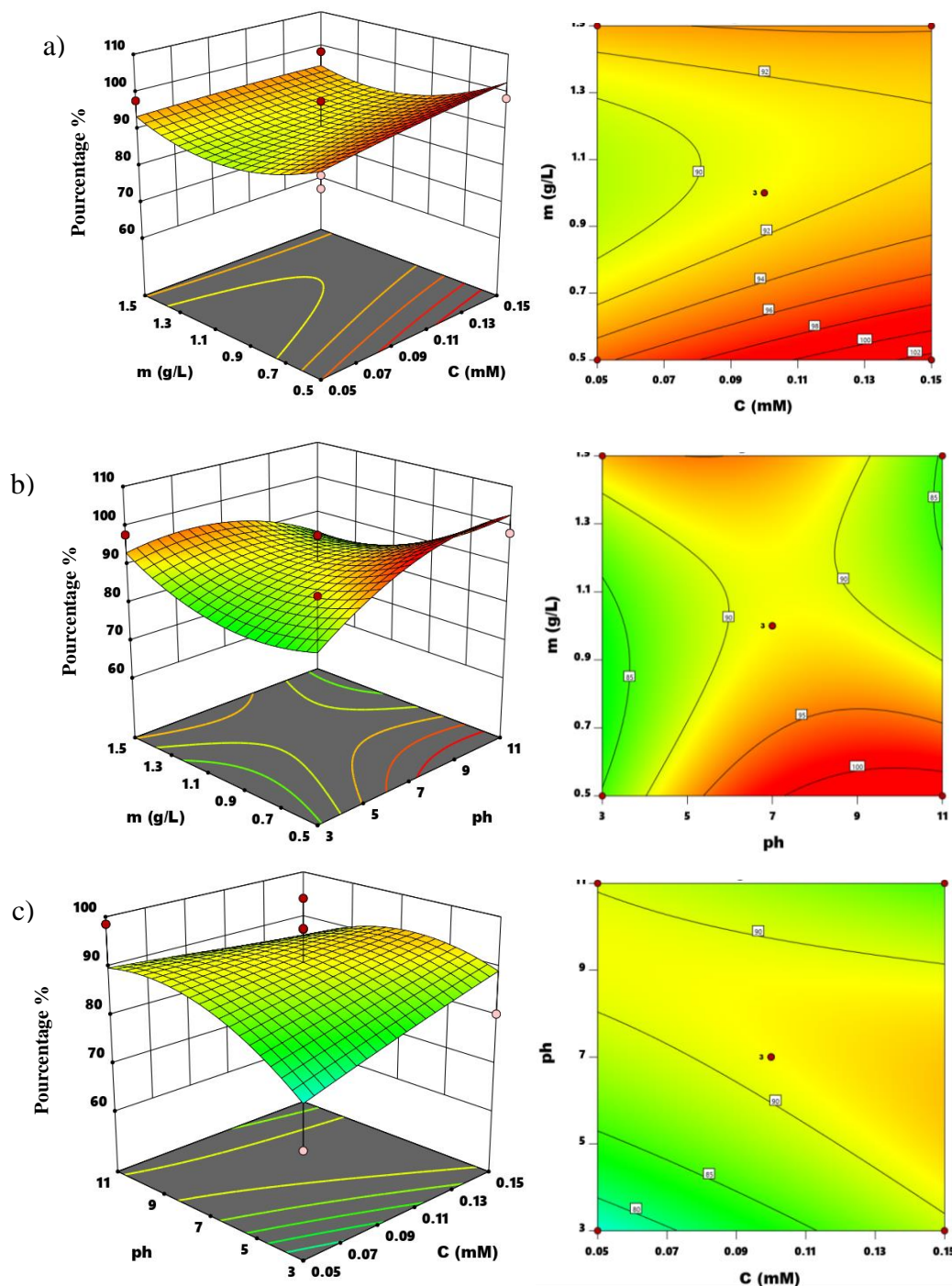


Figure 104 : Surface 3D et courbes de niveau de l'élimination du sofosbuvir en fonction de : (a) concentration initiale de sofosbuvir (mM) et masse de TiO_2 ($g.L^{-1}$) ; (b) masse de TiO_2 et pH ; et (c) pH et concentration de sofosbuvir (mM)

II.3.2. Conditions optimales

Le modèle RSM est utilisé pour prédire le mélange des niveaux de facteurs qui conduisent au pourcentage le plus significatif de dégradation de la DCO. Des valeurs optimales ont été sélectionnées pour les variables d'entrée et la réponse de sortie afin d'obtenir une optimisation numérique du processus, c'est pourquoi le logiciel JMP a été utilisé.

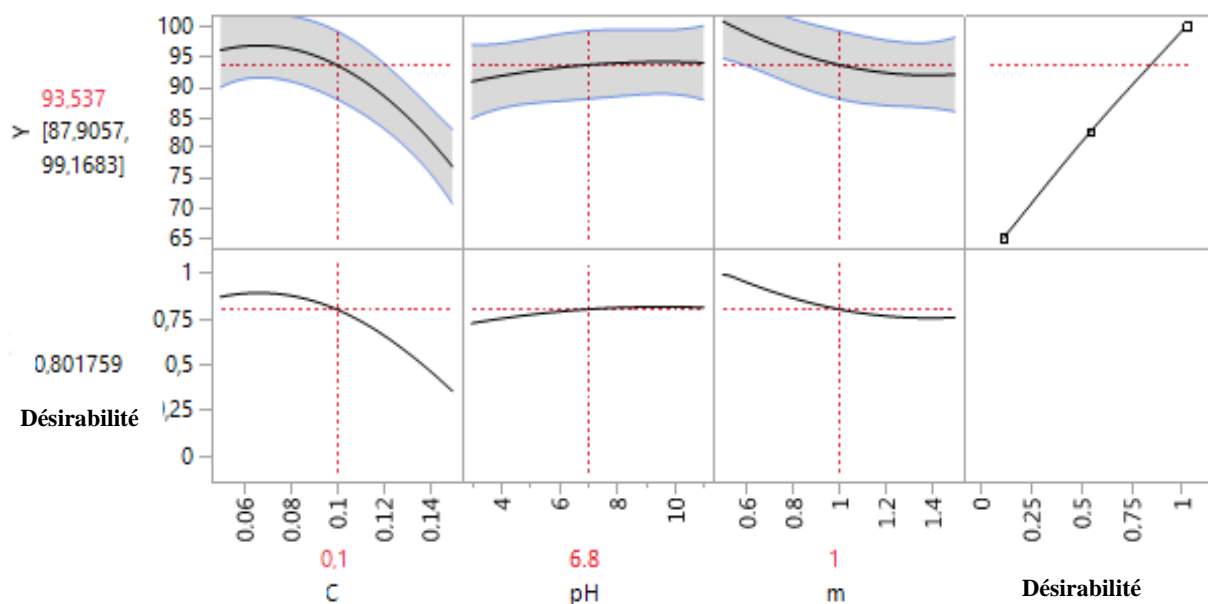


Figure 105 : Fonctions de désirabilité pour l'optimisation des réponses

Dans cette étude, les conditions optimales spécifiques ont été déterminées en utilisant un modèle polynomial de second ordre. Ces modèles de régression ne sont acceptables que dans la gamme choisie de variables d'entrée. Ici, les résultats optimaux ont été obtenus pour un ensemble de conditions en utilisant chaque paramètre d'optimisation dans l'intervalle, maximum, minimum, cible et aucun (pour les réponses). L'étude visait à optimiser et à obtenir une réponse maximale pour la dégradation du TiO_2 sur la base de la figure 105. En conséquence, les conditions optimales de réduction de la DCO ont été identifiées, permettant une amélioration de 98,1 %. Plus précisément, une masse de photocatalyseur de 1 g.L^{-1} , une concentration de sofosbuvir de $0,1 \text{ mM}$ et un pH de $6,8$ ont été déterminés comme étant les conditions optimales. Lors d'une expérience de confirmation, menée dans ces conditions optimales, $93,87 \%$ de la DCO a été éliminée, ce qui correspond étroitement à la réponse prédite par le modèle.

II.4. Calcul DFT

Les calculs DFT ont été effectués pour faire la lumière sur les voies de dégradation de la molécule de sofosbuvir. Tout d'abord, l'analyse qualitative des distributions d'électrons des HOMO et LUMO, ainsi que la MESP peuvent aider à prédire les régions d'attaque électrophile au sein de la molécule et, par conséquent, peuvent être utilisées pour élucider les voies de dégradation possibles du sofosbuvir (figure 106).

La figure 106 montre la structure optimisée, l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO), l'orbitale moléculaire la moins occupée (LUMO) et la carte du potentiel électrostatique moléculaire (MESP) de la molécule.

En outre, le diagramme de l'écart énergétique ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) est également superposé sur la figure, qui joue un rôle énergétique crucial dans la détermination de la stabilité de la molécule, mais ne peut pas être utilisé de manière absolue pour définir sa réactivité.

Les résultats montrent que la région de l'attaque nucléophile (HOMO) est située principalement sur le groupe phényle et partiellement sur les groupes phosphonyles et l'anneau pyrimidine, ce qui montre que ces parties de la molécule ont tendance à donner des électrons. En outre, le LUMO est principalement situé sur la partie pyridine-dione, ce qui indique que cette région de la molécule a la capacité d'accepter des électrons. L'analyse de la fonction de Fukui condensée, qui est un descripteur important, peut être utilisée pour évaluer la réactivité chimique de la molécule.

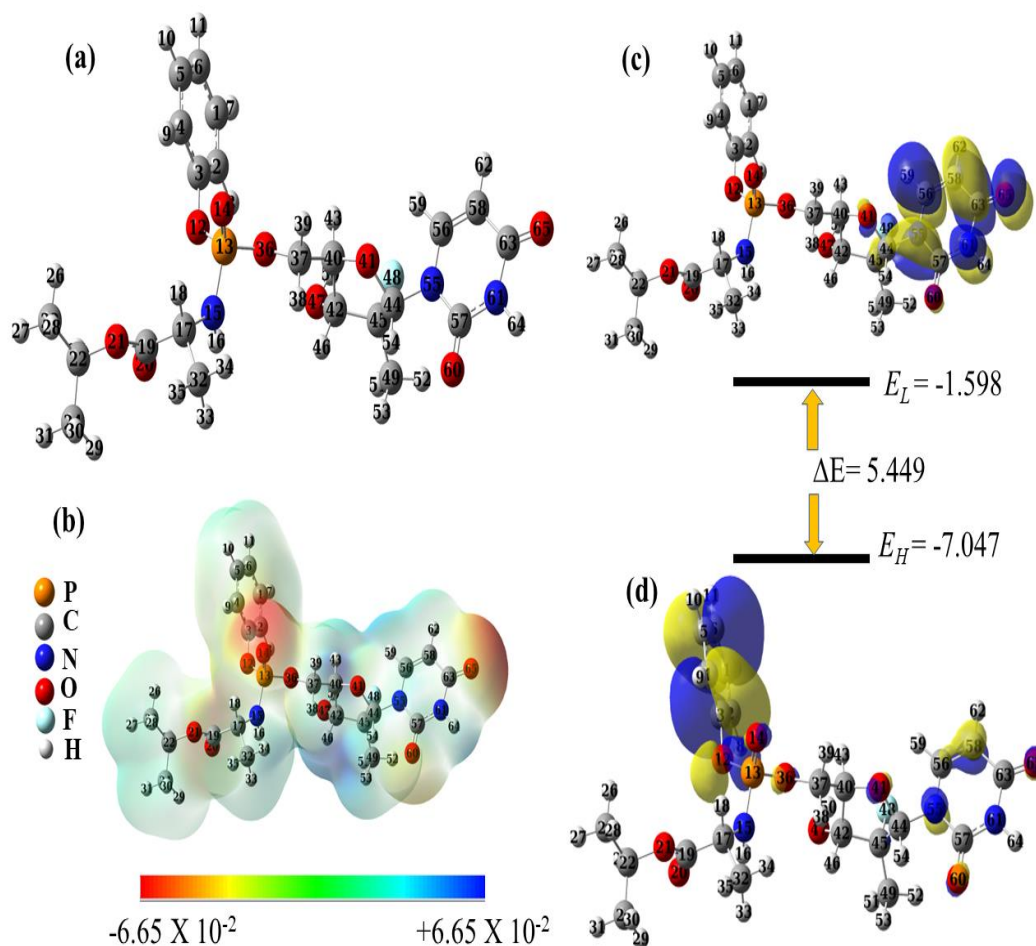


Figure 106 : (a) DFT de la structure de la molécule de sofosbuvir, (b) carte du potentiel électrostatique moléculaire (MESP), (c) distributions des orbitales LUMO, et (d) distributions des orbitales HOMO de la molécule de sofosbuvir.

Les indices de Fukui condensés peuvent être utilisés pour prédire les centres les plus électrophiles (f_K^-) et les centres d'attaque radicalaire (f_K^0), qui sont des paramètres quantitatifs très utiles pour analyser les voies de dégradation.

Le tableau 26 présente les charges naturelles calculées à l'aide de l'analyse de la population naturelle (NPA) avec l'analyse des orbitales de liaison naturelles (NBO) pour les systèmes électroniques N (neutre), N+1 (anion) et N-1 (cation), ainsi que les indices de Fukui de tous les atomes autres que l'hydrogène dans la molécule de sofosbuvir.

Tableau 26 : Charge NPA et indices de Fukui condensés du sofosbuvir. Le tableau est trié en fonction de la valeur la plus élevée de l'indice d'attaque radicalaire (f_k^0)

atome	Non	Charge neutre ($e/\text{Å}^3$)	Charge anion ($e/\text{Å}^3$)	Charge cation ($e/\text{Å}^3$)	Indice Fukui		
		q_k^N	q_k^{N+1}	q_k^{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C	1	-0,2384	-0,2385	-0,2139	0,0000	0,0245	0,0123
C	2	-0,2747	-0,2747	-0,2307	0,0000	0,0440	0,0220
C	3	0,2763	0,2766	0,3941	-0,0003	0,1178	0,0587
C	4	-0,2767	-0,2769	-0,2377	0,0001	0,0390	0,0196
C	5	-0,2383	-0,2384	-0,2088	0,0001	0,0294	0,0148
C	6	-0,2576	-0,2578	-0,1059	0,0002	0,1517	0,0759
O	12	-0,8333	-0,8337	-0,7943	0,0004	0,0390	0,0197
P	13	2,5950	2,5950	2,5879	-0,0001	-0,0071	-0,0036
O	14	-1,1396	-1,1406	-1,1242	0,0009	0,0155	0,0082
N	15	-1,0739	-1,0739	-1,0693	0,0001	0,0046	0,0023
C	17	-0,1707	-0,1707	-0,1709	0,0000	-0,0002	-0,0001
C	19	0,8337	0,8337	0,8332	0,0000	-0,0004	-0,0002
O	20	-0,6539	-0,6540	-0,6527	0,0001	0,0013	0,0007
O	21	-0,5578	-0,5579	-0,5570	0,0001	0,0008	0,0005
C	22	0,0486	0,0486	0,0487	0,0000	0,0001	0,0001
C	23	-0,7130	-0,7129	-0,7130	0,0000	-0,0001	0,0000
C	24	-0,7195	-0,7194	-0,7195	0,0000	-0,0001	0,0000
C	32	-0,6962	-0,6962	-0,6966	0,0000	-0,0004	-0,0002
O	36	-0,8646	-0,8658	-0,8601	0,0011	0,0045	0,0028
C	37	-0,1307	-0,1301	-0,1304	-0,0006	0,0002	-0,0002
C	40	0,0366	0,0370	0,0359	-0,0004	-0,0007	-0,0005
O	41	-0,5942	-0,6014	-0,5736	0,0072	0,0206	0,0139
C	42	0,0312	0,0306	0,0316	0,0007	0,0004	0,0005
C	44	0,2410	0,2440	0,2342	-0,0030	-0,0068	-0,0049
C	45	0,3184	0,3146	0,3234	0,0037	0,0051	0,0044
O	47	-0,7713	-0,7775	-0,7608	0,0061	0,0105	0,0083
F	48	-0,4148	-0,4196	-0,4086	0,0048	0,0062	0,0055
C	49	-0,7317	-0,7288	-0,7338	-0,0029	-0,0021	-0,0025
N	55	-0,4796	-0,5023	-0,4170	0,0227	0,0625	0,0426
C	56	0,0739	-0,1896	0,0895	0,2635	0,0156	0,1395
C	57	0,8391	0,8260	0,8382	0,0132	-0,0009	0,0061
C	58	-0,3950	-0,4903	-0,2838	0,0953	0,1113	0,1033
O	60	-0,6678	-0,7301	-0,6143	0,0623	0,0535	0,0579
N	61	-0,6604	-0,7136	-0,6534	0,0532	0,0070	0,0301
C	63	0,6530	0,5097	0,6433	0,1434	-0,0097	0,0668
O	65	-0,6624	-0,8212	-0,6006	0,1588	0,0617	0,1103

L'augmentation de la valeur de f_K^- pour les espèces atomiques dans la molécule étudiée indique une plus grande probabilité d'être attaqué par un radical libre [53-55]. Une inspection du tableau 26 indique que les centres réactifs (atomes) de la molécule de sofosbuvir sont divisés en plusieurs groupes, comme suit : C59, O65 et C58.

Les valeurs f_K^0 de ces centres sont respectivement de 0,1395, 0,1103 et 0,1033 $e/\text{Å}^3$, ce qui démontre une forte propension à être la cible de radicaux réactifs.

D'autre part, la valeur f_K^- plus élevée de l'espèce atomique dans les molécules examinées illustre la plus grande tendance à l'attaque électrophile. Les résultats inspectés dans le tableau 20 montrent que les centres d'attaque les plus électrophiles sont les suivants : C6 (0,1517 $e/\text{Å}^3$) > C3 (0,1178 $e/\text{Å}^3$) > C58 (0,1113 $e/\text{Å}^3$), ce qui montre que ces centres ont la plus grande tendance à subir des réactions d'attaque électrophile.

II.5. Mécanisme de dégradation

En cas de dégradation optimale, le pourcentage de dégradation du médicament était de 99% en 1h30min, ce qui a entraîné l'apparition d'un pic de base intense. Les produits de dégradation du médicament ont été analysés par LC-MS, chromatogrammes d'ions totaux.

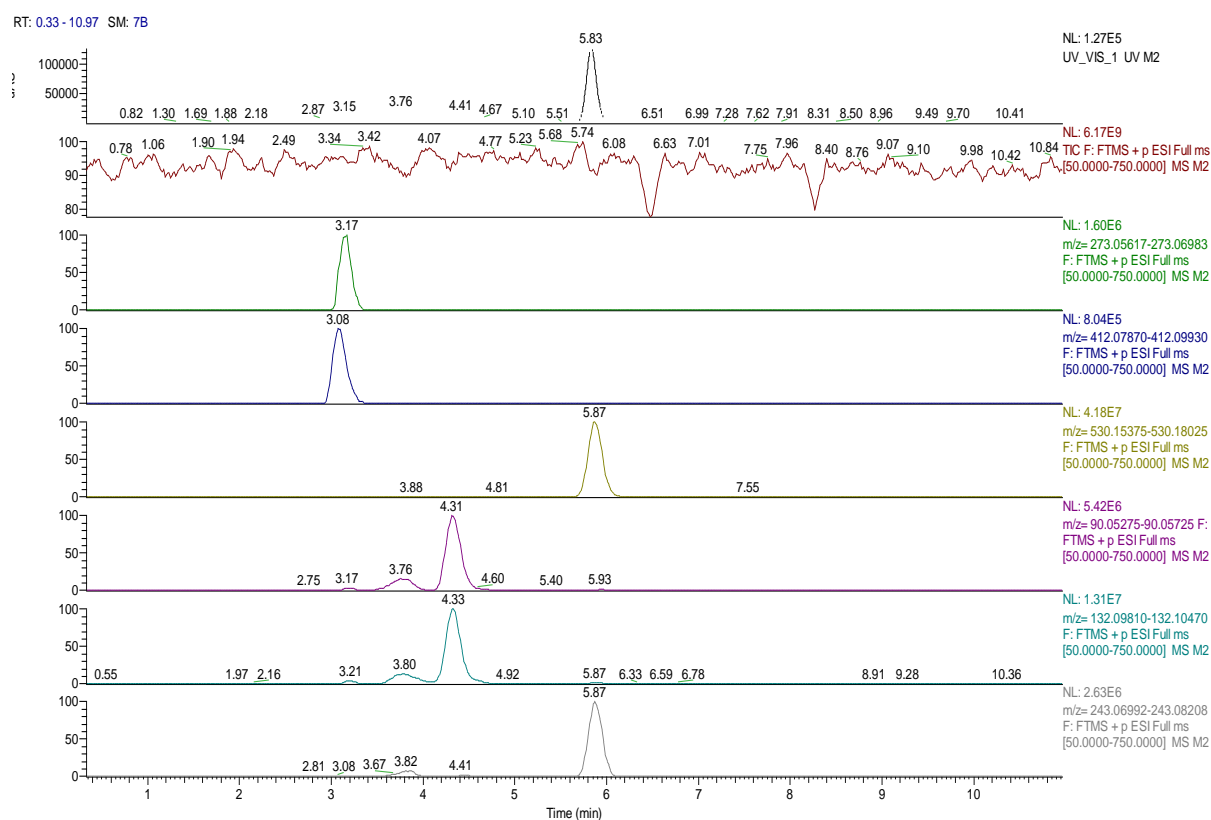


Figure 107 : Analyse des spectres de masse : étude de la dégradation du sofosbuvir en présence de TiO_2

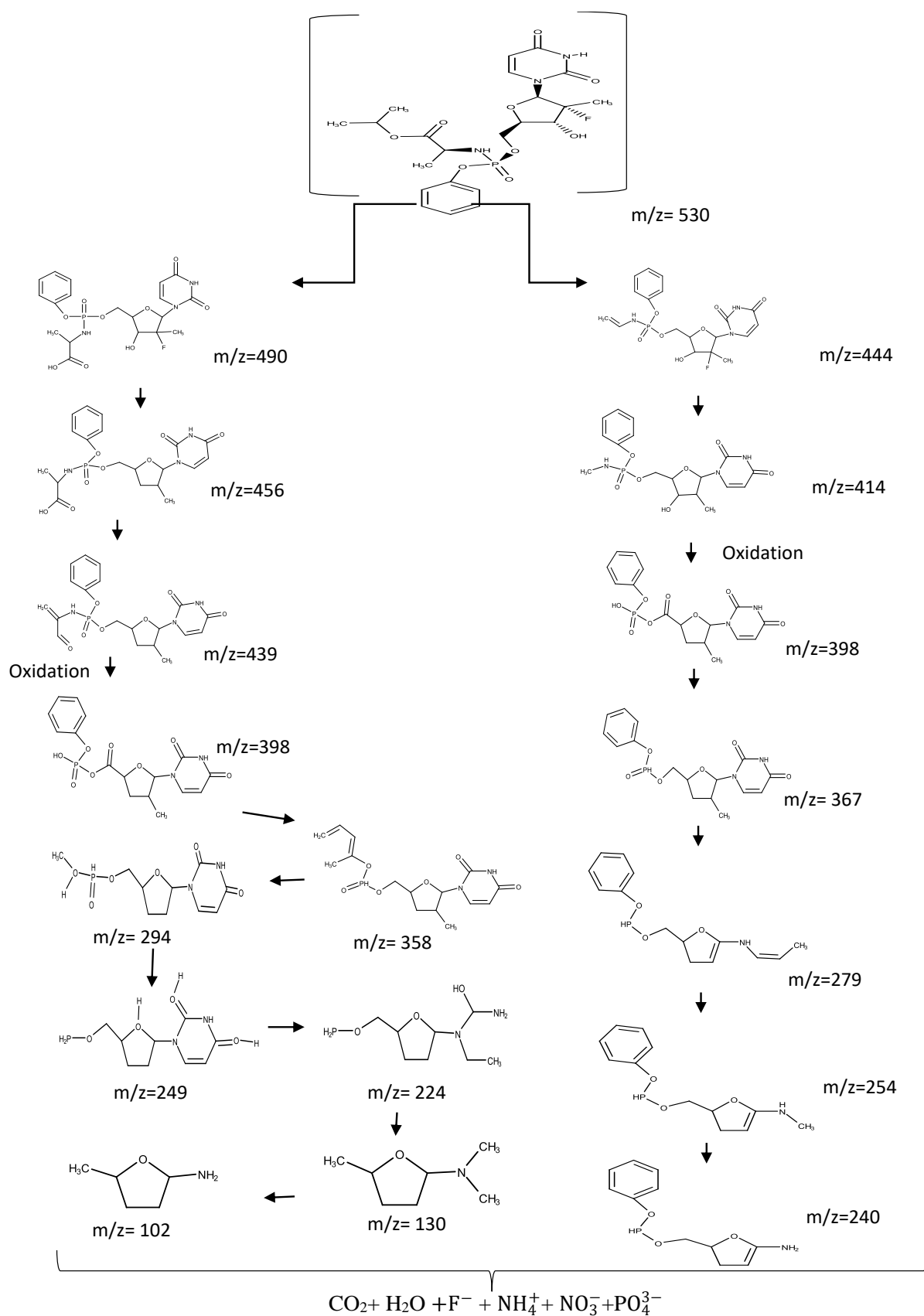


Figure 108 : La fragmentation suggérée des produits de dégradation du sofosbuvir sous photodégradation

L'ion positif LC-MS du sofosbuvir a montré un ion très abondant ($[M + H]^+$, m/z 530). Le spectre du sofosbuvir protoné a donné deux voix, dans le premier flux nous avons les ions produits avec m/z 490 (perte de C_3H_6 de l'ion à m/z 530), m/z 456 (perte de F^- , OH de l'ion à m/z 490), m/z 439 (perte de OH de l'ion parent à m/z 456), m/z 398 (perte de C_3H_4NO de l'ion à m/z 439) m/z 358 (perte de CH_4O de l'ion à m/z 398), m/z 302 (perte de C_3H_4 , CH_3 de l'ion à m/z 358) m/z 249 (perte de CH_4O_2 de l'ion produit m/z 302), m/z 224 (perte de CH_3 de l'ion produit m/z 249), m/z 130 (perte de CH_4ON , CH_3 , POH_2 de l'ion m/z 224), m/z 102 (perte de $(CH_3)_2$ de l'ion à m/z 358). Pour le deuxième groupe, les ions produits sont les suivants : m/z 444 (perte de $C_4H_8O_2$ de l'ion à m/z 530), m/z 414 (perte de F^- , CH_3 de l'ion à m/z 444), m/z 398 (perte de OH , CH_4N de l'ion parent à m/z 414), m/z 367 (perte de OH , O^- de l'ion à m/z 398), m/z 279 (perte de CHO_2N , CH_3 , O^- de l'ion à m/z 367), m/z 254 (perte de C_2H_6 de l'ion à m/z 279) m/z 240 (perte de CH_3 de l'ion produit à m/z 254). Le schéma de fragmentation indique qu'après la dégradation du sofosbuvir, une fragmentation de masse était présente, ce qui indique que le produit de dégradation était la 4-méthylloxolan-3-amine.

III. Optimisation de l'efficacité photocatalytique du Verre $Li_2O-P_2O_5-B_2O_3-TiO_2$

À la suite de la synthèse précise du verre, une caractérisation approfondie par des techniques avancées. Une fois le matériau soumis à une analyse rigoureuse, son application dans la dégradation du Sofosbuvir est examinée. Grâce à l'incorporation stratégique de TiO_2 , le verre dévoile un potentiel photocatalytique prometteur, ouvrant ainsi la voie à des solutions novatrices pour l'élimination des résidus pharmaceutiques dans les milieux aqueux.

III.1. Étude des propriétés photocatalytiques de différents verres.

L'analyse des courbes cinétiques de la concentration de sofosbuvir (C/C_0) dans les trois conditions différentes, représentées dans la figure 109 offre des informations cruciales sur l'effet de la teneur en TiO_2 dans le verre sur la dégradation photocatalytique du sofosbuvir. Ces courbes illustrent clairement des tendances distinctes pour chaque condition.

Tout d'abord, la courbe correspondant au verre contenant 2,5% de TiO_2 se distingue par une dégradation plus rapide du sofosbuvir par rapport aux autres conditions.

Cette observation suggère que la présence de TiO_2 à ce faible pourcentage dans le verre a un effet significatif sur l'augmentation de l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Il est important de noter que cette rapidité de dégradation est un indicateur précieux de l'efficacité du TiO_2 en tant que catalyseur dans le processus de photodégradation du sofosbuvir.

D'autre part, la courbe correspondant au verre avec 10% de TiO_2 présente une dégradation relativement moins rapide que celle du verre avec 2,5% de TiO_2 .

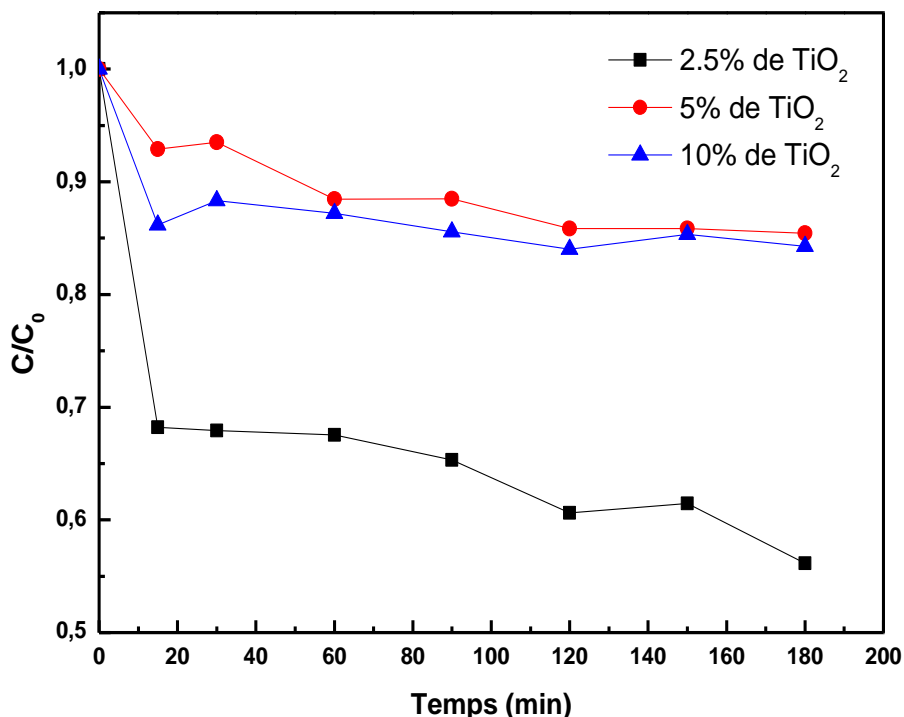


Figure 109 : Analyse de la Cinétique de Dégradation pour du verre de différents pourcentage de TiO_2

Cette différence suggère qu'une concentration plus élevée de TiO_2 dans le verre peut entraîner une diminution de l'efficacité de la dégradation photocatalytique du sofosbuvir. Cela pourrait être dû à divers facteurs, tels que la saturation des sites actifs sur la surface du TiO_2 ou d'autres phénomènes de compétition entre les réactions. Entre les deux extrêmes, la courbe correspondant au verre de 5% de TiO_2 montre une dégradation intermédiaire.

Ceci indique que la teneur en TiO_2 dans le verre peut être un facteur déterminant pour optimiser l'efficacité de la dégradation photocatalytique du sofosbuvir. Un équilibre subtil doit être atteint pour maximiser l'efficacité, ce qui est un élément clé à considérer dans la conception de matériaux photocatalytiques.

III.2. Effet de dose

L'analyse des données représentées dans la figure 110 montrant l'effet de la dose de verre sur la dégradation du composé (à des concentrations de 1g.L^{-1} , 2g.L^{-1} , et 3g.L^{-1}) révèle des informations essentielles sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique.

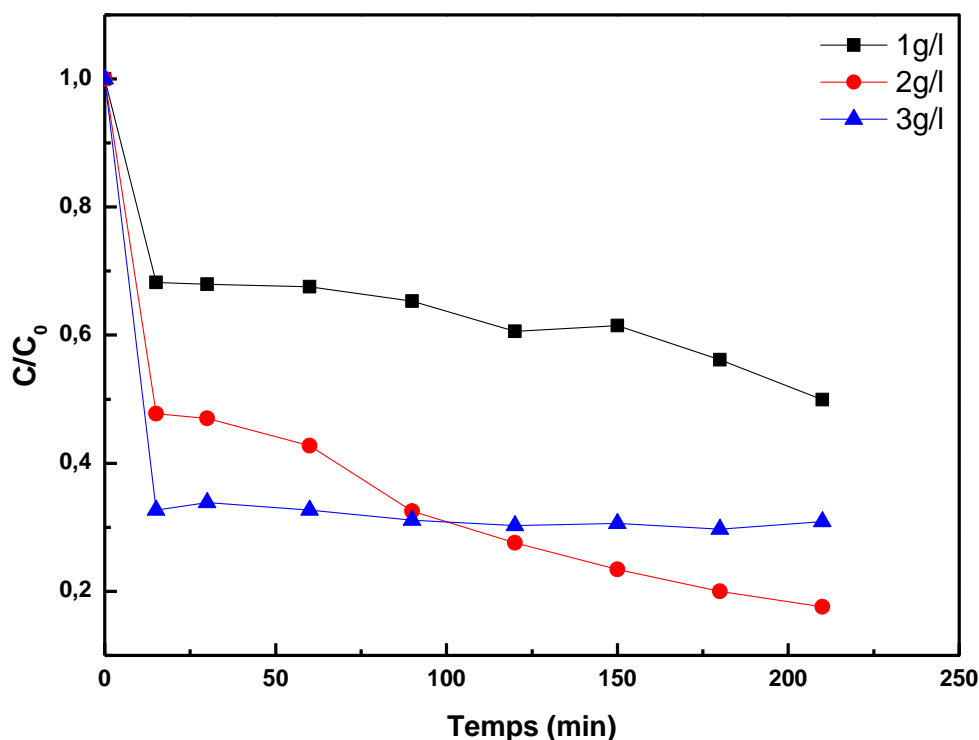


Figure 110 : Effet de la dose de verre sur la dégradation photocatalytique

Il est clair que les concentrations de 2 g.L⁻¹ et 3 g.L⁻¹ présentent des niveaux de dégradation plus ou moins similaires, tandis que la concentration de 1 g.L⁻¹ se démarque comme étant la plus efficace. L'observation que les concentrations de 2 g.L⁻¹ et 3 g.L⁻¹ sont proches en termes d'efficacité de dégradation suggère qu'il existe une limite au-delà de laquelle l'augmentation de la masse de verre n'entraîne pas nécessairement une amélioration significative de l'efficacité de dégradation. Cela peut être dû à divers facteurs, tels que la saturation des sites actifs sur la surface du verre ou des phénomènes de compétition entre les réactions.

Le fait que la concentration de 2 g.L⁻¹ soit la plus efficace indique qu'il existe une masse optimale de verre pour maximiser l'efficacité de la dégradation. Au-delà de cette masse optimale, l'efficacité de la dégradation peut diminuer. Cette observation est cruciale pour la conception de réacteurs photocatalytiques et de matériaux, car elle permet de déterminer la quantité optimale de matériau à utiliser pour atteindre les meilleures performances.

Ces résultats font des verres semi-conducteurs des candidats idéaux pour des applications environnementales telles que le traitement des eaux avec une efficacité importante et une éventuelle récupération. En outre, ils soulignent la complexité des réactions photocatalytiques et la nécessité d'une compréhension approfondie de la cinétique de dégradation et des mécanismes sous-jacents pour optimiser l'efficacité tout en évitant une utilisation excessive de matériau qui pourrait ne pas apporter de bénéfices significatifs.

IV. Bio-Photocatalyse : couplage biologique

IV.1. La Biodégradabilité de sofosbuvir

La photocatalyse et d'autres procédés d'oxydation avancés (POA_S) constituent une alternative viable aux méthodes biologiques pour éliminer les polluants toxiques et/ou résistants à la biorestauration. Cependant, en raison de leur coût élevé (à discuter), les procédés d'oxydation avancés ne sont souvent utilisés qu'en tant qu'étape de prétraitement pour les procédés conventionnels.

En général, les intermédiaires produits par les POA_S peuvent être facilement dégradés dans un réacteur biologique, car l'utilisation des POA_S pour le traitement de l'eau entraîne généralement une réduction de la toxicité et une amélioration de la biodégradabilité. Le rapport DBO₅/DCO est couramment utilisé comme paramètre pour estimer la biodégradabilité, les rapports supérieurs à 0,4 étant généralement considérés comme indiquant des eaux usées hautement biodégradables.

A cet effet, nous avons étudié l'évolution de la biodégradation de la solution par photocatalyse afin de pouvoir déterminer le temps nécessaire pour passer au couplage avec le procédé biologique. Les résultats sont présentés dans la figure 111.

Les résultats de la DCO du sofosbuvir évoluent de manière inverse au taux DBO₅/DCO avec le temps de dégradation. La biodégradabilité de la molécule est très faible, avec un rapport DBO₅/DCO initial du sofosbuvir nul, ce qui indique la nécessité de le prétraiter avant de le soumettre à un post-traitement biologique. En revanche, ce rapport augmente progressivement pour atteindre 0,02941, 0,4, 0,55, 0,9 et 1,1 après 1 h, 1h30 min, 2 h, 3 h et 4 h de dégradation par TiO₂ et de 0,045, 0,44, 0,76, 0,9876 et 1,56 après 1 h, 1h30min, 2 h, 3 h et 4 h de dégradation par le verre Li₂O-P₂O₅-B₂O₃-TiO₂, successivement. En outre, les efficacités de réduction de la DCO augmentent également de 80 % à environ 95 % pour les dégradations de 1h30min à 4 heures de TiO₂, et de 68 % à environ 92 % pour les dégradations de 1h30min à 4 heures du verre Li₂O-P₂O₅-B₂O₃-TiO₂ respectivement.

Le prétraitement par photocatalyse, effectué sur des durées de 1,5 heure et 2 heures conduit à des évolutions significatives des taux de minéralisation variant de 80% à 89% pour TiO₂, et de 68% à 80% pour le verre Li₂O-P₂O₅-B₂O₃, respectivement. En conséquence, nous avons choisi d'établir le posttraitement par procédé biologique après une durée de prétraitement de 2 heures par photocatalyse avec une DBO₅/DCO = 0,55. L'utilisation du processus photocatalytique comme étape de prétraitement permet la conversion des composés récalcitrants en intermédiaires aromatiques durant la phase initiale.

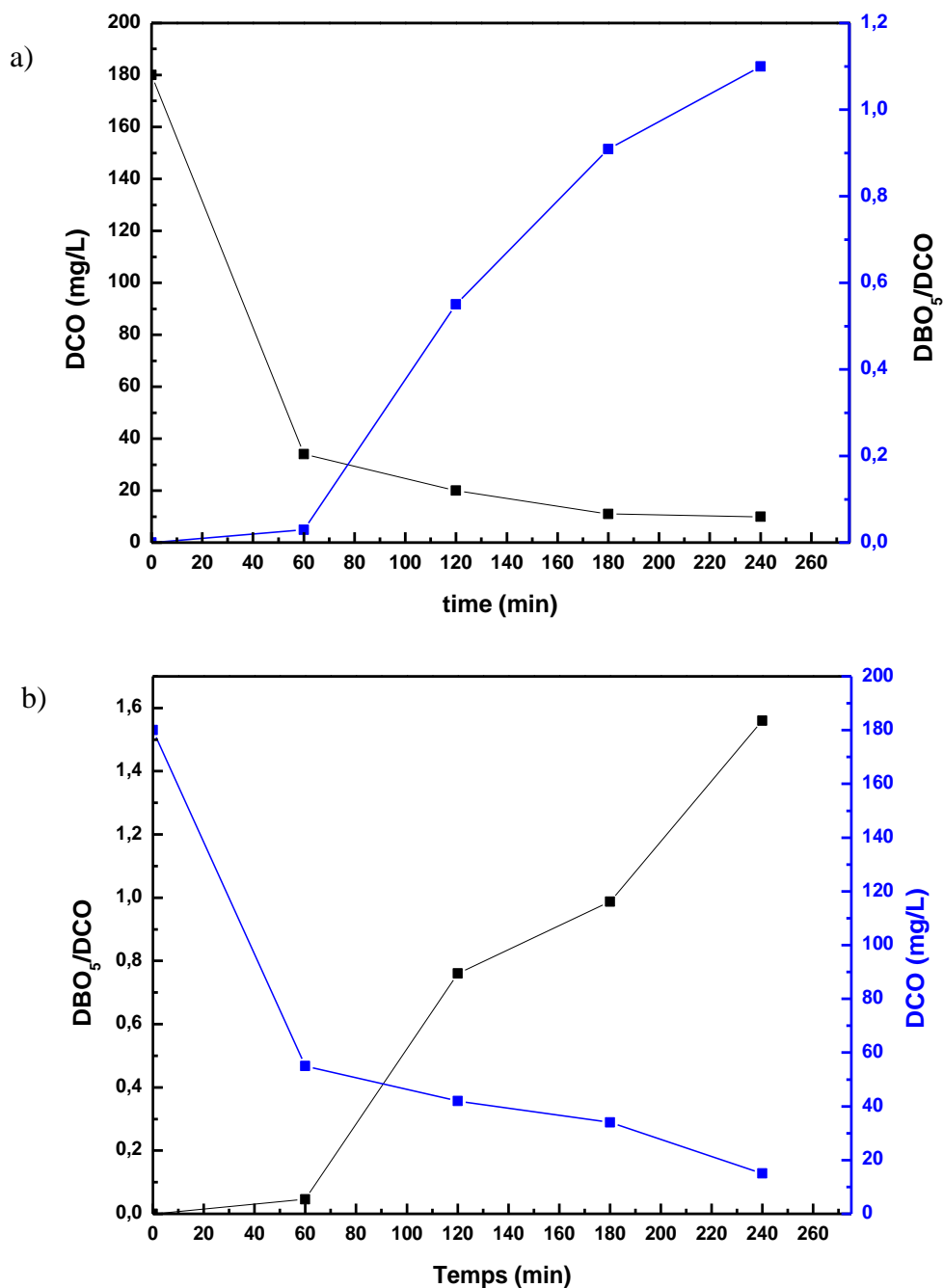


Figure 111 : Evolution de l'élimination de la DCO et rapport DBO₅/DCO pendant le traitement au fosfobuvir de a) TiO₂ et b) le verre Li₂O-P₂O₅-B₂O₃-TiO₂, C₀ = 0,1 mM ; pH=6,8

Dans la deuxième phase, ces intermédiaires sont transformés pour générer des produits de substitution [60-62]. Le processus se caractérise par une cinétique relativement lente et la production de produits de type aliphatique tels que les acides carboxyliques à courte chaîne de carbone, qui sont hautement biodégradables et présentent une faible toxicité. Ces résultats constituent une preuve de la biodégradabilité des médicaments.

IV.2. Couplage avec un traitement biologique

L'efficacité de la dégradation de l'effluent simulé a été évaluée par un traitement biologique indépendant utilisant des boues activées provenant de la station d'épuration.

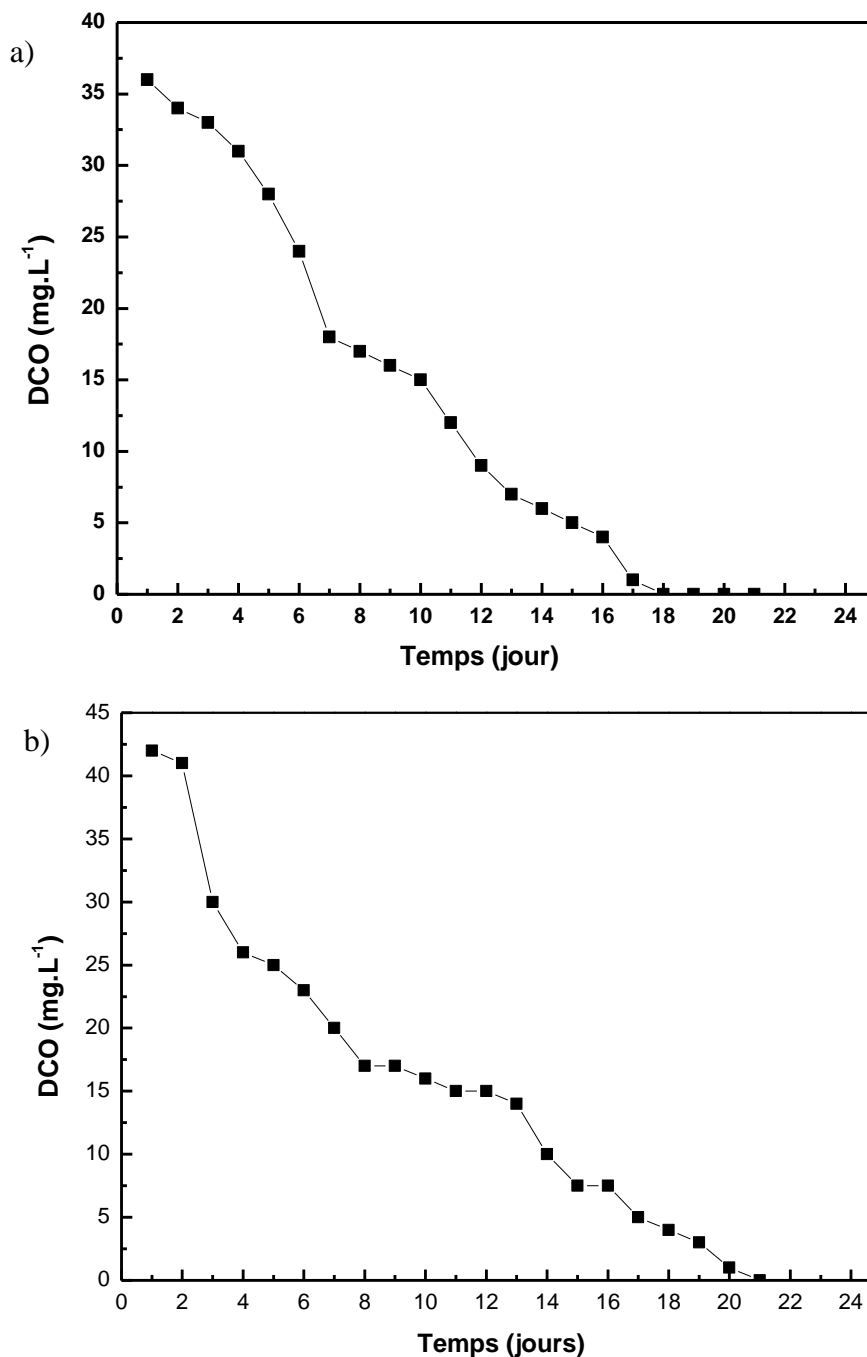


Figure 112 : Traitement biologique séquentiel et photocatalyse a) TiO₂ et b) le verre Li₂O-P₂O₅-B₂O₃-TiO₂ du sofosbuvir

Les résultats présentés dans la figure 112 indiquent une diminution significative de la DCO au cours des six premiers jours, ce qui est cohérent avec l'absorption du médicament.

Cependant, une oxydation chimique a été observée au cours des premiers jours, indiquant que les boues devaient s'habituer aux sous-produits résultant de l'irradiation. À la fin de la culture de 21 jours, on a enregistré une diminution d'environ 98 % et 97% pour TiO_2 et verre $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ de la DCO.

Les résultats suggèrent que les sous-produits résultant de la photocatalyse du sofosbuvir ont une biodégradabilité plus élevée, ce qui est confirmé par l'augmentation des valeurs du rapport DBO_5/DCO observées, passant de 0 à 0,55 et 0,75 après 2 heures d'irradiation pour le sofosbuvir.

V. Conclusion

En conclusion, notre recherche a démontré avec succès l'efficacité de la photocatalyse dans l'élimination du Sofosbuvir des solutions aqueuses en utilisant des nanomatériaux semi-conducteurs émergents à savoir TiO_2 et Verre $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Les conditions optimales ont permis une dégradation significative, atteignant 99,5% avec TiO_2 et 92% avec Verre $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. L'intégration judicieuse du processus photocatalytique avec le traitement biologique a également montré des résultats prometteurs, avec une minéralisation progressive et une amélioration continue de la biodégradabilité au fil du temps. Notamment, le traitement photocatalytique a conduit à une solution considérée comme biodégradable après 2 heures, avec des paramètres tels que $\text{DBO}_5/\text{DCO} = 0,55$ et $0,75$ respectivement. Les résultats de minéralisation ont atteint des niveaux significatifs de 88% et 85%, soulignant l'efficacité globale du processus. Les calculs DFT ont fourni des informations cruciales en identifiant les sites réactifs de la molécule de Sofosbuvir, offrant ainsi une compréhension approfondie des mécanismes sous-jacents du processus d'élimination.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

En conclusion, cette thèse représente une contribution significative à la compréhension et à la résolution du problème complexe de l'élimination des polluants organiques notamment les molécules pharmaceutiques des solutions aqueuses en appliquant des nanomatériaux émergents dans les procédés d'adsorption et de photocatalyse. Chacun des quatre chapitres a joué un rôle essentiel dans la réalisation de cet objectif, et les résultats obtenus renforcent l'importance de cette recherche.

Dans le premier chapitre, la revue bibliographique, nous avons posé les bases en examinant les connaissances existantes sur les produits pharmaceutiques et leur impact sur l'environnement. Cette section a fourni le contexte nécessaire pour comprendre l'importance de notre recherche et a souligné l'urgence de trouver des solutions. Le deuxième chapitre, dédié aux matériaux élaborés et méthodes appliquées, a détaillé les approches expérimentales que nous avons utilisées pour mener à bien notre étude. Nous avons examiné en profondeur les matériaux d'adsorption, les techniques de caractérisation, et les protocoles expérimentaux, garantissant ainsi la qualité et la reproductibilité de nos résultats.

Dans le troisième chapitre, nous avons abordé la synthèse et la caractérisation des biomatériaux, des bio-composites et des nanomatériaux élaborés, afin d'explorer en détail leurs structures, morphologies et propriétés physico-chimiques. Une explication approfondie de la méthode de préparation des échantillons ainsi que la spécification des caractéristiques des supports utilisés s'avèrent essentielles pour obtenir une compréhension précise des interactions à l'interface solution-solide. Enfin, dans le quatrième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos travaux ainsi que les discussions qui en découlent relatifs à l'évaluations de leurs performances dans le traitement du sofosvuvir par diverses techniques. Chacune des trois méthodes étudiées - l'adsorption avec l'E-perlite, l'utilisation du biomatériau charbon actif, et le bio-composite Alg/CA. Et le couplage du procédé photocatalyse par deux catalyseur TiO_2 et le verre $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ avec le traitement biologique a montré des résultats prometteurs. Les résultats de l'adsorption avec l'E-perlite ont révélé un taux d'élimination satisfaisant de l'ordre de 58,5 % sous des conditions optimales de pH, de masse d'adsorbant et de concentration initiale du médicament. Concernant le CA en poudre synthétisé à base des coques d'argan et caractérisé par diverses techniques, il a affiché une efficacité de suppression remarquable de 99,63%, avec un ajustement optimal au modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre et au modèle isotherme de Freundlich. L'analyse thermodynamique a révélé un comportement exothermique.

Pour le bio-composite Alg/CA, les billes ont montré une efficacité maximale de 98,25%, avec une bonne adéquation aux modèles de Freundlich et de pseudo-deuxième ordre. Les conditions optimales de tous ces matériaux ont été déterminées par la conception de Box-Behnken (BBD) de la méthode de la surface de réponse (RSM).

Concernant les résultats de photocatalyse utilisant une analyse de la méthodologie de la surface de réponse (RSM) conçue à l'aide d'un modèle Box-Behnken, l'étude a identifié les conditions optimales de dégradation et minéralisation. De son côté, Le couplage du processus photocatalytique avec le traitement biologique a atteint une dégradation de 99,5 % et 92 % du sofosbuvir avec des conditions optimales de TiO_2 et le verre $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, offrant ainsi une solution durable et efficace pour l'élimination des composés organiques des eaux usées. Dans l'ensemble, cette thèse souligne l'efficacité de différentes approches pour aborder ce problème environnemental complexe. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour ces deux procédés ont identifié des sites réactifs spécifiques dans la molécule de sofosbuvir. Cette approche combinée présente un fort potentiel pour éliminer les composés organiques des eaux usées. Ces résultats sont non seulement pertinents du point de vue scientifique, mais ils ont également des implications pratiques pour la préservation de notre environnement et la santé publique. Cette thèse met en évidence l'importance cruciale de la gestion des produits pharmaceutiques dans l'environnement et ouvre la voie à de futures recherches et applications dans ce domaine critique.

Cette recherche offre des opportunités significatives pour l'exploration et le développement de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques, voire à la purification de l'eau. Ces perspectives englobent la nécessité de :

- Synthétiser des matériaux magnétiques à partir des matériaux étudiés afin de faciliter leur récupération et recyclage ;
- Synthétiser des catalyseurs des nano-composites TiO_2 -charbon actif ;
- Explorer d'autres modalités de synthèse et modification des bionano-matériaux ;
- Évaluer l'avantage potentiel de l'approche sol-gel dans la fabrication de catalyseurs ;
- Tester des rejets pharmaceutiques réelles ;
- Etudier la faisabilité de ces résultats à l'échelle pilote.

Ces orientations prometteuses ouvriront la voie à des avancées significatives dans le domaine du traitement de l'eau, contribuant ainsi à des solutions plus efficaces et durables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES

- [1] O. Muter, I. Pērkonis, V. Bartkevičs, Removal of pharmaceutical residues from wastewater by woodchip-derived biochar, *Desalin. Water Treat.* 159 (2019) 110–120. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24108>.
- [2] H. Guedidi, B. Slama, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse. (2016) 231, <https://theses.hal.science/tel-01407242>.
- [3] A.O. Basheer, Synthesis and optimization of high surface area mesoporous date palm fiber-based nanostructured powder activated carbon for aluminum removal, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.071>
- [4] A. Fassi Fihri, Déchets Médicaux Et Pharmaceutiques Au Maroc : Vers Un Projet De Collecte Et De Traitement Pour Les Établissements De Santé De La Ville De Fès, (2016) 111. http://savoirs.usherbrooke.ca/bitstream/handle/11143/8390/Fassi_Fihri_Ahmed_M_Env_2016.pdf?sequence=1.
- [5] A. Laouina, Prospective “Maroc 2030”: Gestion durable des ressources naturelles de la biodiversité au Maroc., (2006) 118. https://www.hcp.ma/Prospective-Maroc-2030-gestion-durable-des-ressources-naturelles-et-de-la-biodiversite-au-Maroc_a3321.html.
- [6] L'Indice de la production industrielle, énergétique et minière (IPIEM), https://www.hcp.ma/L-Indice-de-la-production-industrielle-energetique-et-miniere-IPIEM-Base-100-2015-100-%D8%A3%D8%B3%D8%A7%D8%B3-Premier-trimestre-2023_a3768.html.
- [7] O. Muter, I. Pērkonis, V. Bartkevičs, Removal of pharmaceutical residues from wastewater by woodchip-derived biochar, *Desalin. Water Treat.* 159 (2019) 110–120. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24108>.
- [8] Ministère de l'Environnement, Etat des ressources en eau au Maroc Portail de l'Agriculture Marocaine (PAM), d (2002) 61–62, <http://marocagri.multimania.com>.
- [9] B.S. Liu, Z.Y. Wan, F. Wang, Y.P. Zhan, M. Tian, A.S.C. Cheung, 18O₂ label mechanism of sulfur generation and characterization in properties over mesoporous Sm-based sorbents for hot coal gas desulfurization, *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.065>.

- [10] M.S. Díaz-Cruz, M.J. López De Alda, D. Barceló, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 340–351. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00603-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00603-4).
- [11] F. MADJENE. Couplage des procédés photocatalytiques au traitement biologique pour la dégradation des effluents de l'industrie pharmaceutique, Thèse, (2019), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (Algérie). <https://repository.usthb.dz>.
- [12] D. Abdessamed, M. Nedjhioui, Application de quelques procédés physico-chimiques pour l'élimination d'un inducteur enzymatique, (2020). <https://repository.usthb.dz>.
- [13] M. Mourabet, Modélisation et optimisation de l'adsorption des ions fluorure sur des phosphates de calcium, Thèse, (2016), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (Algérie). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14690.32966>.
- [14] S. Gueu, Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et / ou photocatalyse, Thèse, (2019), Université de Lorraine (France). <https://hal.univ-lorraine.fr>.
- [15] D. Cazoir, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales, Thèse, (2012), université claudes bernard lyon (France). <https://tel.archives-ouvertes.fr>.
- [16] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change, *J. Environ. Health Perspect.* 107 (1999) 907–938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>.
- [17] M. Chtourou, Pharmaceutical and Personal Care Products removal by advanced treatment technologies, Thèse, (2018), University of Girona. <http://hdl.handle.net/10803/664966>.
- [18] E. Stumm-Zollinger, G.M. Fair, Biodegradation of steroid hormones, *J. Water Pollut. Control Fed.* 37 (1965) 1506–1510. <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=2267701>.
- [19] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environment International* 35 (2009) 803–814. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>.
- [20] T. Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : Processus et Applications environnementales, Thèse, (2016), université d'Orléans. <https://theses.hal.science/tel-01296463>.

- [21] M.S. Abdullah, Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le Procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones, Thèse, (2016), Université Mohammed V Faculté des Sciences RABAT (maroc). <https://opac.imist.ma/cgi-bin/koha/opac-detail.pl>.
- [22] N. Ménard, Tensioactifs d'origine naturelle pour la solubilisation de principes actifs : synthèse , physico - chimie et toxicité, Thèse, (2012), Université paris (France). <https://theses.hal.science>.
- [23] S. Qiu, Synthèse et caractérisations de nanoparticules d'or pour la vectorisation de principes actifs anticancéreux, Thèse, (2016), Université de Limoges. <https://theses.hal.science>.
- [24] J. Pal, B. Shukla, A.K. Maurya, H.O. Verma, G. Pandey, Amitha, A review on role of fish in human nutrition with special emphasis to essential fatty acid, *Int. J. Fish. Aquat. Stud.* 6 (2018) 427–430. <https://www.delamaris.si/healthy-diet/that->.
- [25] J. Beausse, Selected drugs in solid matrices: A review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances, *J Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 23, No. 10–11, 2004 . 753–761. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.08.005>.
- [26] A.N. Tchernitchin, N. Lapin, L. Molina, G. Molina, N.A. Tchernitchin, C. Acevedo, P. Alonso, Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1157-5>.
- [27] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 1293–1308. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-1854-x>.
- [28] C.M. Manaia, I. Vaz-Moreira, O.C. Nunes, Antibiotic Resistance in Waste Water and Surface Water and Human Health Implications, *Handb. Environ. Chem.* 20 (2012) 173–212, université de Porto (Portugal). https://doi.org/10.1007/698_2011_118.
- [29] A. HASSAN ISSA KHIERALLAH, Modification chimique du chitosan pour l'électrofilage de nanofibres pour l'élimination des résidus pharmaceutiques de l'eau et des eaux usées, Thèse (2023), université du québec à trois-rivières (canada). <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/10971>.

- [30] A.J. Al-Rajab, L. Sabourin, D.R. Lapen, E. Topp, The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac is readily biodegradable in agricultural soils, *Science of Total Environ.* 409 (2010) 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.020>.
- [31] S. Jain, P. Kumar, R.K. Vyas, P. Pandit, A.K. Dalai, Occurrence and removal of antiviral drugs in environment: A review, *Water. Air. Soil Pollut.* 224 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1410-3>.
- [32] A.J. Al-Rajab, L. Sabourin, R. Chapman, D.R. Lapen, E. Topp, Fate of the antiretroviral drug tenofovir in agricultural soil, *Science of Total Environ.* 408 (2010) 5559–5564. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.074>.
- [33] C. Prasse, M.P. Schlüsener, R. Schulz, T.A. Ternes, Antiviral drugs in wastewater and surface waters: A new pharmaceutical class of environmental relevance, *Environ. Science Technol.* 44 (2010) 1728–1735. <https://doi.org/10.1021/es903216p>.
- [34] D. Alan, H. Jr, K.R. Reddy, Sofosbuvir, a nucleotide polymerase inhibitor, for the treatment of chronic hepatitis C virus infection, *J. drug evaluation University of Pennsylvania* (2013) 527–536. doi: 10.1517/13543784.2013.775246
- [35] P.M. Khedkar, M.P. Mahajan, S.D. Sawant, Development and validation of UV spectrophotometric method for the estimation of sofosbuvir (SFS) in bulk and tablet formulation, *J. International Journal of Pharma Research & Review* (2017) 1–4. DOI: 10.20902/IJCTR.2019.120305.
- [36] Committee for Medicinal Products for Human Use, International non-proprietary name, (2016). <https://www.ema.europa.eu/en/medicines/human/EPAR/epclusa>.
- [37] M.J. Sofia, D. Bao, W. Chang, J. Du, D. Nagarathnam, S. Rachakonda, P.G. Reddy, B.S. Ross, P. Wang, H.R. Zhang, S. Bansal, C. Espiritu, M. Keilman, A.M. Lam, H.M.M. Steuer, C. Niu, M.J. Otto, P.A. Furman, Discovery of a luoro-2'-β- C -methyluridine Nucleotide Prodrug (PSI-7977) for the treatment of hepatitis C virus, *J. Med. Chem.* 53 (2010) 7202–7218. <https://doi.org/10.1021/jm100863x>.
- [38] S. Abdel-Naby Abdel-Gawad, European Journal of Chemistry Simple chromatographic and spectrophotometric determination of sofosbuvir in pure and tablet forms, *Eur. J. Chem.* Cite This Eur. J. Chem. 7 (2016) 375–379. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.7.3.375-379.1439>.
- [39] A.M. Lam, E. Murakami, C. Espiritu, H.M. Micolochick Steuer, C. Niu, M. Keilman, H.

- Bao, V. Zennou, N. Bourne, J.G. Julander, J.D. Morrey, D.F. Smee, D.N. Frick, J.A. Heck, P. Wang, D. Nagarathnam, B.S. Ross, M.J. Sofia, M.J. Otto, P.A. Furman, PSI-7851, a pronucleotide of β -D-2'-deoxy-2'-fluoro-2'-C-methyluridine monophosphate, is a potent and pan-genotype inhibitor of hepatitis C virus replication, *Antimicrob. Agents Chemother.* 54 (2010) 3187–3196. <https://doi.org/10.1128/AAC.00399-10>.
- [40] Y. EL OUARDI, Bentonite et diatomite modifiées versus polymères à empreintes ioniques : vers de nouveaux matériaux pour l' extraction du nickel et de l' argent d' effluents contaminés, Thèse, (2021), université de toulon. <https://theses.hal.science>.
- [41] N. BOUANIMBA, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse, (2014), universite constantine, Algérie. <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/7995>.
- [42] C. Djelloul, Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Thèse, (2014), universite mohamed khider de biskra. <http://thesis.univ-biskra.dz/id/eprint/1272>
- [43] B. Abdennour, Étude Du Piégeage De Quelques Polluants de l'eau par un adsorbant de diverses origines, Thèse, (2019) Université Mohammed Seddik (Algerie). <http://dspace.univ-jijel.dz>.
- [44] N. Chouikhi, Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle, Thèse, (2020), Université Paris-Saclay. <https://theses.hal.science>.
- [45] Z. BAHNES, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, Thèse ,(2018), universite abdelhamid ibn badis mostaganem. <http://e-biblio.univ-mosta.dz/handle/123456789/13281>
- [46] F. AL MARDINI, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse,(2008), universite de poitiers. <http://nuxeo.edel.univ-poitiers.fr/nuxeo/site/esupversions/64960dea-8081-497d-8c7c-f1f1d67deb04>.
- [47] Ravi, L.M. Pandey, Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue, *Appl. Clay Sci.* 169 (2019) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.019>.

- [48] Q. Liao, H. Rong, M. Zhao, H. Luo, Z. Chu, R. Wang, Strong adsorption properties and mechanism of action with regard to tetracycline adsorption of double-network polyvinyl alcohol-copper alginate gel beads, *J. Hazard. Mater.* 422 (2022) 126863. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126863>.
- [49] O. Alabi, A.A. Olanrewaju, T.J. Afolabi, Process optimization of adsorption of Cr(VI) on adsorbent prepared from *Bauhinia rufescens* pod by Box-Behnken Design, *Sep. Sci. Technol.* 55 (2020) 47–60. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577436>.
- [50] M. Laabd, A.E.L. Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, A. Albourine, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de colorants monoazoïques sur la polyaniline, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 1049–1059.
- [51] G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.
- [52] A. Orsikowsky sanchez, Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection, Thèse, (2019), université de toulouse. <https://theses.hal.science/tel-02537236/file/thesisorsikowsky>.
- [53] J. Gironás, J.M. Adriasola, B. Fernández, Experimental Analysis and Modeling of a Stormwater Perlite Filter, *Water Environ. Res.* 80 (2008) 524–539. <https://doi.org/10.2175/193864708x267432>.
- [54] S.K.M. Saminathan, R. Galvez-Cloutier, N. Kamal, Performance and microbial diversity of aerated trickling biofilter used for treating cheese industry wastewater, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 170 (2013) 149–163. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0148-8>.
- [55] A. Chakir, J. Bessiere, K.E.L. Kacemi, B. Marouf, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, *J. Hazard. Mater.* 95 (2002) 29–46. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00382-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00382-X).
- [56] F. Delachaux, Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés Florine Delachaux, thèse, (2019) Université de Lorraine. <https://hal.univ-lorraine.fr>.
- [57] E. Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif. Modélisation

- des échanges couples de matière et de chaleur, Thèse, (2017), (France). <https://dumas.ccsd.cnrs.fr/SPIN-ENSMSE/tel-00820987v1>.
- [58] P. De Wild, H. Reith, E. Heeres, Biomass pyrolysis for chemicals, *Biofuels*. 2 (2011) 185–208. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.88>.
- [59] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli, Chars and activated carbons prepared from Asturian apple pulp, *Adsorpt. Sci. Technol.* 19 (2001) 645–654. <https://doi.org/10.1260/0263617011494466>.
- [60] V. Strelko, Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Thèse, (1999). <https://dspace.lboro.ac.uk>.
- [61] C.E. Byrne, D.C. Nagle, Carbonized wood monoliths characterization, *Carbon N. Y.* 35 (1997) 267–273. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(96\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00135-2).
- [62] A. Naphtali ODOGU, Preparation of Activated Carbons and Activated Carbon-Silver Nanoparticles Composites from *Ricinodendron heudelotti* shells : Adsorption tests of Indigo Carmine and Methyl Orange Dyes from Wastewater and their Anti-Bacterial properties Submitted and Defend, Thèse, (2020). <https://hdl.handle.net/20.500.12177/7805>
- [63] R.K. Liew, M.Y. Chong, O.U. Osazuwa, W.L. Nam, X.Y. Phang, M.H. Su, C.K. Cheng, C.T. Chong, S.S. Lam, Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation, *Res. Chem. Intermed.* 44 (2018) 3849–3865. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3388-y>.
- [64] Y. CAO, Activated Carbon Preparation and Modification for Adsorption, Thèse, (2017). <https://openprairie.sdstate.edu/etd/1169>.
- [65] M. Zbair, K. Ainassaari, A. Drif, S. Ojala, M. Bottlinger, M. Pirilä, R.L. Keiski, M. Bensitel, R. Brahmi, Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 1869–1882. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0634-6>.
- [66] M.S. Shamsuddin, N.R.N. Yusoff, M.A. Sulaiman, Synthesis and Characterization of Activated Carbon Produced from Kenaf Core Fiber Using H₃PO₄ Activation, *Procedia Chem.* 19 (2016) 558–565. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.053>.

- [67] E. Vunain, D. Kenneth, T. Biswick, Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 4301–4319. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0573-x>.
- [68] ZUE MVE Mexent, Préparation et caractérisation des charbons actifs obtenus à partir des coques de noix de Coula edulis: Application dans l'élimination en solution aqueuse des cations Mn (II) et Al (III) et des substances humiques, (2016). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19797.27365>.
- [69] K. AMEL Épouse DERBAL, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse, (2012). <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=3413147>
- [70] F. Feizi, Adsorptive removal of pharmaceuticals from aqueous solution using end-of life magnetic tyre pyrochars : Experimental investigations and numerical modelling, Thèse, (2021), Université d'Auckland. <https://hdl.handle.net/2292/58061>
- [71] S. LIU, Preparation of Activated Carbon from Biomass and its Application in Gas Adsorption, Thèse, (2017), Université de Southern Queensland Toowoomba, Australie. <https://research.usq.edu.au/download>.
- [72] M. Miyake, Y. Kimura, T. Ohashi, M. Matsuda, Preparation of activated carbon-zeolite composite materials from coal fly ash, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.028>.
- [73] V. Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse, (2008), Université Pierre et Marie Curie - Paris. <https://theses.hal.science>.
- [74] M.O. BENSALD, Etude des polymeres par Dynamique Moléculaire, Thèse (2015), algérie. https://www.univ-usto.dz/images/coursenligne/These_Bensaid_Mohamed.pdf
- [75] L. Ai, M. Li, L. Li, Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: Kinetics, isotherms, and thermodynamics, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 3475–3483. <https://doi.org/10.1021/je200536h>.
- [76] Q. Zhou, W. Wang, F. Liu, R. Chen, Removal of difenoconazole and nitenpyram by

- composite calcium alginate beads during apple juice clarification, *Chemosphere*. 286 (2022) 131813. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131813>.
- [77] C. Lamelas, F. Avaltroni, M. Benedetti, K.J. Wilkinson, V.I. Slaveykova, Quantifying Pb and Cd complexation by alginates and the role of metal binding on macromolecular aggregation, *Biomacromolecules*. 6 (2005) 2756–2764. <https://doi.org/10.1021/bm050252y>.
- [78] D. Lin, A.L. Kelly, S. Miao, The impact of pH on mechanical properties, storage stability and digestion of alginate-based and soy protein isolate-stabilized emulsion gel beads with encapsulated lycopene, *Food Chem.* 372 (2022) 131262. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131262>.
- [79] R. Lagoa, J.R. Rodrigues, Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 143 (2007) 115–128. <https://doi.org/10.1007/s12010-007-0041-4>.
- [80] L. Obeid, Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, Thèse, (2015), Université Pierre et Marie Curie - Paris. <https://tel.archives-ouvertes.fr>.
- [81] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), Thèse, (2019), Université Claude Bernard - Lyon, France. <https://theses.hal.science/tel-00876027>
- [82] I. Sayah, Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, Thèse, (2017), Université Abdelmalek Essaâdi de Tanger-Tétouan. <https://tel.archives-ouvertes.fr>.
- [83] H. Khan, Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide (Pure and Doped) Photocatalyst for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants, thèse, (2015), Université McGill, Montréal (Québec), Canada. <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/vd66w267d>
- [84] R. cherrak, valorisation d'un catalyseur nano composite et son application pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques, Thèse, (2019), université abdelhamid ibn badis-mostaganem (algérie). <http://e-biblio.univ->

- mosta.dz/handle/123456789/13288
- [85] T. Kodom, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Thèse, (2006), université de lomé. <https://theses.fr/2011POIT2252>.
- [86] S. Abbad, Etude de l'effet du dopage et des parametres de synthese de poudres nanocristallines de TiO₂ preparees par sol-gel sur les proprietes physiques et photocatalytiques, Thèse, (2023), Université d'Angers France. <https://theses.hal.science>.
- [87] D.A.B. Sidik, Photocatalytic degradation of industrial dye wastewater using zinc oxide-polyvinylpyrrolidone nanoparticles, Malaysian Journal of Analytical Science (2018). DOI: 10.17576/mjas-2018-2204-16
- [88] M. Radhia, Elaboration and characterization of undoped and doped titanium dioxide thin layers by sol gel (spin coating) for photocatalytic applications, Thèse, (2021), Université Mohamed Khider de Biskra. <http://thesis.univ-biskra.dz/5395/>
- [89] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, Heavy-Metal Oxide Glasses, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 2315–2326. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05581.x>.
- [90] T. GUERINEAU, Synthèse et caractérisation de verres pour l'impression 3D par laser : verres phosphates et d'oxydes lourds à l'argent, (2020). Thèse, université de bordeaux. <https://C:/Users/HP/Desktop/T0902>.
- [91] L.U.D.E. Rennes, E. Dietrich, Synthèse et études physico-chimiques de verres bioactifs denses et poreux . Applications en tant que biomatériaux en sites osseux ., Sci. York. (2008). <https://theses.hal.science>.
- [92] S. Barnier, M. Guittard, J. Flahaut, Etude de verres de chalcogenures contenant de l'euporium divalent systeme EuSGa₂S₃GeS₂, Mater. Res. Bull. 15 (1980) 689–705. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90001-X).
- [93] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dope au Nd³⁺, Mater. Res. Bull. 10 (1975) 243–246. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90106-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90106-3).
- [94] M.M. Rachid, Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxysulfure d'antimoine Soutenue, (2016) 219. <https://www.researchgate.net/publication/322055030>
- [95] F. BOUAZZA. Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la

- cellulose, Thèse, (2019), Université Pierre et Marie Curie - Paris,. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/14258/1>.
- [96] M. El Mehdi ZEKRI. mise au point d'un reacteur photocatalytique pour la depollution de l'eau .Tèse, (2012), Université PARIS-SUD. <https://theses.hal.science>.
- [97] F. Harrelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l ' industrie de textile,Thèse, (2018), Institut National Polytechnique de Lorraine, France. <https://hal.univ-lorraine.fr>.
- [98] S.D.B. Maazou, H.I. Hima, M. Mousbahou, M. Alma, Z. Adamou, Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca Elimination of the chromium by the elaborate activated coal and characterized from the c-ockle of the core of Balanites Aegyptiaca, (2017) <http://www.ifgdg.org>.
- [99] D.L. Kouadio, M. Diarra, B.T.D. Tra, D.P.V. Akesse, B.D. Soro, K.N. Aboua, L. Meite, M. Kone, A. Dembele, K.S. Traore, Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide, Int. J. Innov. Appl. Stud. 26 (2019). <https://www.researchgate.net/publication/338980703>
- [100] M.C. Nko'O Abuiboto, J. Avom, R. Mpon, Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de moabi (*Baillonella toxisperma* Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse, Rev. Des Sci. l'Eau. 29 (2016) 51–60. <https://doi.org/10.7202/1035716ar>.
- [101] D. Allouss, Y. Essamlali, O. Amadine, A. Chakir, M. Zahouily, Response surface methodology for optimization of methylene blue adsorption onto carboxymethyl cellulose-based hydrogel beads: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamics and reusability studies, j.RSC Advances. (2019) 37858–37869. <https://doi.org/10.1039/c9ra06450h>.
- [102] M. Assaf, Adsorption and organisation of molecules at the solid / liquid interfaces on nanostructure materials, Thèse, (2022), Université Montpellier. <https://theses.hal.science>
- [103] S. EL ASRI, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales Soutenue, Thèse, (2009), université mohammed V rabat MAROC. <https://toubkal.imist.ma/handle/123456789/12989>.
- [104] M. NDJERI-NDJOUHOU, synthese et caracterisation de la birnessite electrodeposee :application a la degradation du glyphosate, Thèse, (2012), Université d'Evry Val

- d'Essonne. <https://www.biblio.univ-evry.fr/theses/2012/2012EVRY0001.pdf>.
- [105] G. KAICHOUH, etude de l'elimination de l'imazapyr et l'imazaquin par adsorption sur des metaeriaux naturels et par degradation in situ par les procedes d'oxydation avancee faisant intervenir le fer., (2004), université mohammed V de rabat (MAROC). <https://toubkal.imist.ma/handle/123456789/12979>.
- [106] E. Mohamed, Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation, Thèse, (2011), université de toulouse . <https://theses.hal.science>.
- [107] A. Jelić, Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment processes, Thèse. (2012), université de barcelance. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.10.036.
- [108] L.F.D. Zambrano, Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d'effluents contenant des médicaments anticancéreux: élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé.Thèse, (2009), université de toulouse. <https://theses.hal.science/tel-04412132>.
- [109] OUNNARAMel. Traitement des effluents pharmaceutiques par couplage des procedes d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO_2 / UV, Thèse, (2017), université de houari boumédiène Algérie. <https://theses-algerie.com/3301371720201914>
- [110] N. PARE, pollution de l'eau par les pesticides en milieu viticole languedocien, Thèse, (2011), Montpellier SupAgro France. <https://www.supagro.fr/theses/extranet/11-0010>.
- [111] B. Provost, Density Functional Theory Study of Aromatic Adsorption on Iron Surfaces, Thesis. (2015), Université de Cambridge. <https://orcid.org/0000-0001-8440-1095>
- [112] A. Michael, Pasqual Sena, Density Functional Theory Studies of Surface Interactions and Electron Transfer in Porphyrins and Other Molecules, Thèse. (2010), université de Londres. <https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/147572>
- [113] Y. Gurdal, M. Iannuzzi, DFT-based Theoretical Simulations for Photocatalytic Applications Using TiO_2 , Titan. Dioxide. j INTECH (2017). <https://doi.org/10.5772/intechopen.68976>.
- [114] B. Huang, J.N. Hart, DFT study of various tungstates for photocatalytic water splitting, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 1727–1737. <https://doi.org/10.1039/c9cp05944j>.
- [115] Ruiz Lopez, Victor Gonzalo, Adsorption of Atoms and Molecules on Surfaces : Density-

- Functional Theory with Screened van der Waals Interactions, Thèse. (2016), université de Berlin, Allemagne. <https://depositonce.tu-berlin.de/items>.
- [116] B.E. Hao Huang, A Density Functional Theory Study into the Mechanism and Reactivity in Heterogeneous System, Thèse, (2021), Université de Belfast. <https://pureadmin.qub.ac.uk/ws/portalfiles/portal/230264421>.
- [117] A.M. Ayuba, T.A. Nyijime, A.S. Muhammad, Density functional theory and molecular dynamic simulation studies on the corrosion inhibition of some thiosemicarbazide derivatives on aluminum metal, *J. Appl. Surfaces Interfaces*. 8 (2020) 7–14. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- [118] L. Huang, Density functional theory study of graphene, Thèse, (2016), Université de Singapour. <http://hdl.handle.net/10356/65964>.
- [119] G. Vijayakumar, M. Dharmendirakumar, S. Renganathan, S. Sivanesan, G. Baskar, K.P. Elango, A.C. Technology, G. Vijayakumar, A.C. Technology, Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Perlite, *J. Inter Science* 37 (2009) 355–364. <https://doi.org/10.1002/clen.200800228>.
- [120] E. Papa, V. Medri, A. Natali Murri, L. Laghi, G. De Aloysio, S. Bandini, E. Landi, Characterization of alkali bonded expanded perlite, *Constr. Build. Mater.* 191 (2018) 1139–1147. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.086>.
- [121] J.J.M. Órfão, A.I.M. Silva, J.C.V. Pereira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.063>.
- [122] M. Doğan, M. Alkan, A. Türkyılmaz, Y. Özdemir, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.003>.
- [123] Y. Rahib, A. Elorf, B. Sarh, S. Bonnamy, J. Chaoufi, M. Ezahri, Experimental analysis on thermal characteristics of Argan Nut Shell (ANS) biomass as a green energy resource, *Int. J. Renew. Energy Res.* 9 (2019) 1606–1615.
- [124] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*. 86 (2007) 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

- [125] A.M. Olsson, L. Salmén, The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Res.* 339 (2004) 813–818. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.01.005>.
- [126] M.C. Paiva, I. Ammar, A.R. Campos, R.B. Cheikh, A.M. Cunha, Alfa fibres: Mechanical, morphological and interfacial characterization, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 1132–1138. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.05.019>.
- [127] N. Sgriccia, M.C. Hawley, M. Misra, Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008) 1632–1637. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.07.007>.
- [128] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, M. Malha, M.O. Bensalah, O. Fassi-Fehri, R. Bouhfid, K. Benmoussa, A. Qaiss, Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene, *Mater. Des.* 43 (2013) 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.056>.
- [129] D. Liu, G. Han, J. Huang, Y. Zhang, Composition and structure study of natural *Nelumbo nucifera* fiber, *Carbohydr. Polym.* 75 (2009) 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.06.003>.
- [130] M. Zbair, M. Bottlinger, K. Ainassaari, S. Ojala, O. Stein, R.L. Keiski, M. Bensitel, R. Brahmi, Hydrothermal Carbonization of Argan Nut Shell: Functional Mesoporous Carbon with Excellent Performance in the Adsorption of Bisphenol A and Diuron, *Waste and Biomass Valorization*. (2020). <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00554-0>.
- [131] O. Boujibar, A. Ghosh, O. Achak, T. Chafik, F. Ghamouss, A high energy storage supercapacitor based on nanoporous activated carbon electrode made from Argan shells with excellent ion transport in aqueous and non-aqueous electrolytes, *J. Energy Storage*. 26 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100958>.
- [132] B. Devi, A. Jahagirdar, M. Ahmed, Adsorption of Chromium on Activated Carbon Prepared from Coconut Shell, *Adsorption*. 2 (2012) 364–370. <http://www.academia.edu/download/30843873/BJ25364370.pdf>.
- [133] Abo Essis Armand, Yobouet Yao Augustin, Optimisation de la préparation de charbons activés à base d'épis de maïs et caractérisation physico-chimique, Thèse, (2020). <https://www.researchgate.net/publication/342880604>
- [134] S. Karimi, H. Namazi, Magnetic alginate/glycodendrimer beads for efficient removal of

- tetracycline and amoxicillin from aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.* 205 (2022) 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.066>.
- [135] S. Ramya, S. Vijayakumar, E. Vidhya, N.A. Bukhari, A.A. Hatamleh, M. Nilavukkarasi, T.H. Pham, TiO₂ nanoparticles derived from egg shell waste: Eco synthesis, characterization, biological and photocatalytic applications, *Environ. Res.* 214 (2022) 113829. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113829>.
- [136] Y.L. Kuo, H.W. Chen, Y. Ku, Analysis of silver particles incorporated on TiO₂ coatings for the photodecomposition of o-cresol, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 3461–3468. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.085>.
- [137] K. Santhi, M. Navaneethan, S. Harish, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Synthesis and characterization of TiO₂ nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 500 (2020) 144058. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144058>.
- [138] X.N. Pham, D.T. Pham, H.S. Ngo, M.B. Nguyen, H. V. Doan, Characterization and application of C–TiO₂ doped cellulose acetate nanocomposite film for removal of Reactive Red-195, *Chem. Eng. Commun.* 208 (2021) 304–317. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1712375>.
- [139] S. Wadhai, Y. Jadhav, P. Thakur, Synthesis of metal-free phosphorus doped graphitic carbon nitride-P25 (TiO₂) composite: Characterization, cyclic voltammetry and photocatalytic hydrogen evolution, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 223 (2021) 110958. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.110958>.
- [140] S.Y. Janbandhu, A. Joshi, S.R. Munishwar, R.S. Gedam, CdS/TiO₂ heterojunction in glass matrix: Synthesis, characterization, and application as an improved photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 497 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143758>.
- [141] K. Cho, J. Oh, T. Lee, D. Shin, Effect of P₂O₅ in Li₂O–P₂O₅–B₂O₃ electrolyte fabricated by aerosol flame deposition, *J. Power Sources.* 183 (2008) 431–435. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.029>.
- [142] R.O. Omrani, S. Krimi, J.J. Videau, I. Khattech, A. El Jazouli, M. Jemal, Structural and thermochemical study of Na₂O–ZnO–P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 390 (2014) 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.020>.
- [143] N. Sreeram, S. Yusub, A. Ramesh Babu, M. Venkateswarlu, G. Krishna Priya, V. Aruna,

- R. Koutavarapu, Ascendancy of Cr₂O₃ on morphology, spectroscopic and dielectric properties of GeO₂–Li₂O–P₂O₅–MgO glasses, *Mater. Chem. Phys.* 304 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127889>.
- [144] Y. Zhang, H. Tan, C. Wang, B. Li, H. Yang, H. Hou, C. Xiao, TiO₂-coated glass hollow fiber membranes: preparation and application for photocatalytic methylene blue removal, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 2496–2504. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.075>.
- [145] G. Kaichouh, N. Oturan, M.A. Oturan, K. El Kacemi, A. El Hourch, C.P. Sirvent, M. Audigiuer, A. Chakir, Enhanced herbicide “imazapyr” adsorption from water by thermo-modified bentonite, *Fresenius Environ. Bull.* (2007). <https://www.researchgate.net/publication/51025212>.
- [146] Z. Derakhshan, M.A. Baghapour, M. Ranjbar, adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions by modified pumice stone: Kinetics and equilibrium studies, (2013). <https://doi.org/10.17795/jhealthscope-12492>
- [147] G.B. Rao, G. Kalyani, B.V. Saradhi, Y.P. Kumar, Removal of fluoride from aqueous solution using a waste material, *Nat. Environ. Pollut.* (2009). <https://www.researchgate.net/publication/287876951>
- [148] H.R. Pouretedal, N. Sadegh, Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *J. Water Process Eng.* 1 (2014) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>.
- [149] O. Duman, S. Tunç, T. Gürkan Polat, Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent, *Microporous Mesoporous Mater.* 210 (2015) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.040>.
- [150] O. Duman, S. Tunç, T.G. Polat, B.K.I. Bozoğlan, Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-κ-carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption, *Carbohydr. Polym.* 147 (2016) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.099>.
- [151] B. Gulen, P. Demircivi, Adsorption properties of flouoroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design, *J.*

- Mol. Struct. 1206 (2020) 127659. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127659>.
- [152] T.S. Silva, L. Meili, S.H. V. Carvalho, J.I. Soletti, G.L. Dotto, E.J.S. Fonseca, Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by *Mytella falcata* waste, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 19927–19937. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9645-6>.
- [153] M. Doğan, H. Abak, M. Alkan, Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: Equilibrium, parameters and isotherms, *Water. Air. Soil Pollut.* 192 (2008) 141–153. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9641-z>.
- [154] E. Ayranci, O. Duman, Structural effects on the interactions of benzene and naphthalene sulfonates with activated carbon cloth during adsorption from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.038>.
- [155] E. Ayranci, O. Duman, Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.006>.
- [156] O. Duman, C. Özcan, T. Gürkan Polat, S. Tunç, Carbon nanotube-based magnetic and non-magnetic adsorbents for the high-efficiency removal of diquat dibromide herbicide from water: OMWCNT, OMWCNT-Fe₃O₄ and OMWCNT-K-carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposites, *Environ. Pollut.* 244 (2019) 723–732. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.071>.
- [157] O. Duman, T.G. Polat, C.Ö. Diker, S. Tunç, Agar/ κ -carrageenan composite hydrogel adsorbent for the removal of Methylene Blue from water, *Int. J. Biol. Macromol.* 160 (2020) 823–835. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.191>.
- [158] O. Duman, S. Tunç, B.K. Bozoğlan, T.G. Polat, Removal of triphenylmethane and reactive azo dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotube- κ -carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 687 (2016) 370–383. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.160>.
- [159] O. Duman, S. Tunç, T.G. Polat, Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of C. I. Basic Red 9 from aqueous solution: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Appl. Clay Sci.* 109–110 (2015) 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.003>.
- [160] M. Hasnain Isa, L. Siew Lang, F.A.H. Asaari, H.A. Aziz, N. Azam Ramli, J.P.A. Dhas,

- Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, *Dye. Pigment.* 74 (2007) 446–453. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.025>.
- [161] J. Zolgharnein, A. Shahmoradi, J.B. Ghasemi, Comparative study of Box-Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves, *J. Chemom.* 27 (2013) 12–20. <https://doi.org/10.1002/cem.2487>.
- [162] M. Khajeh, A. Ghaemi, Exploiting response surface methodology for experimental modeling and optimization of CO₂ adsorption onto NaOH-modified nanoclay montmorillonite, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103663. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103663>.
- [163] R. Lafi, I. Montasser, A. Hafiane, Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration, *Adsorpt. Sci. Technol.* 37 (2019) 160–181. <https://doi.org/10.1177/0263617418819227>.
- [164] K.D. Belaid, S. Kacha, Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust, *Rev. Des Sci. l'Eau.* 24 (2011) 131–144. <https://doi.org/10.7202/1006107ar>.
- [165] T. Phatthanakittiphong, G.T. Seo, Characteristic evaluation of graphene oxide for bisphenol a adsorption in aqueous solution, *Nanomaterials.* 6 (2016). <https://doi.org/10.3390/nano6070128>.
- [166] M.D.G. de Luna, E.D. Flores, D.A.D. Genuino, C.M. Futralan, M.W. Wan, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls- Optimization, isotherm and kinetic studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 646–653. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.010>.
- [167] A.H. Jawad, I.A. Mohammed, A.S. Abdulhameed, Tuning of Fly Ash Loading into Chitosan-Ethylene Glycol Diglycidyl Ether Composite for Enhanced Removal of Reactive Red 120 Dye: Optimization Using the Box–Behnken Design, *J. Polym. Environ.* 28 (2020) 2720–2733. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01804-w>.
- [168] A. Es-said, L. El hamdaoui, M. El Moussaouiti, R. Bchitou, Esterification optimization of cellulose with p-Iodobenzoyl chloride using experimental design method, *J. Polym. Res.* 26 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1862-x>.

- [169] B. Zhang, X. Han, P. Gu, S. Fang, J. Bai, Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk, *J. Mol. Liq.* 238 (2017) 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.022>.
- [170] M.K. Seliem, S. Komarneni, Equilibrium and kinetic studies for adsorption of iron from aqueous solution by synthetic Na-A zeolites: Statistical modeling and optimization, *Microporous Mesoporous Mater.* 228 (2016) 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.010>.
- [171] H. Babas, G. Kaichouh, M. Khachani, M.E. Karbane, A. Chakir, A. Guenbour, A. Bellaouchou, I. Warad, A. Zarrouk, Equilibrium and kinetic studies for removal of antiviral sofosbuvir from aqueous solution by adsorption on expanded perlite: Experimental, modelling and optimization, *Surfaces and Interfaces.* 23 (2021) 100962. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100962>.
- [172] G.A.A. Al-Hazmi, K.S. Abou-Melha, I. Althagafi, N.M. El-Metwaly, F. Shaaban, M.S. Abdul Galil, A.A. El-Bindary, Synthesis and structural characterization of oxovanadium(IV) complexes of dimedone derivatives, *Appl. Organomet. Chem.* 34 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1002/aoc.5672>.
- [173] O.A. El-Gammal, F.S. Mohamed, G.N. Rezk, A.A. El-Bindary, Synthesis, characterization, catalytic, DNA binding and antibacterial activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with new Schiff base ligand, *J. Mol. Liq.* 326 (2021) 115223. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115223>.
- [174] R. Hsissou, S. About, Z. Safi, F. Benhiba, N. Wazzan, L. Guo, K. Nouneh, S. Briche, H. Erramli, M.E. Touhami, M. Assouag, A. Elharfi, Synthesis and anticorrosive properties of epoxy polymer for CS in [1 M] HCl solution: Electrochemical, AFM, DFT and MD simulations, *Constr. Build. Mater.* 270 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121454>.
- [175] P. Sjöberg, P. Politzer, Use of the electrostatic potential at the molecular surface to interpret and predict nucleophilic processes, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 3959–3961. <https://doi.org/10.1021/j100373a017>.
- [176] F. Benhiba, N.K. Sebbar, H. Bourazmi, M.E. Belghiti, R. Hsissou, T. Hökelek, A. Bellaouchou, A. Guenbour, I. Warad, H. Oudda, Corrosion inhibition performance of 4-

- (prop-2-ynyl)-[1, 4]-benzothiazin-3-one against mild steel in 1 M HCl solution: Experimental and theoretical studies, (2021) universit e rabat (maroc). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.091>
- [177] O. Dagdag, Z. Safi, H. Erramli, O. Cherkaoui, N. Wazzan, L. Guo, C. Verma, E.E. Ebenso, A. El Harfi, Adsorption and anticorrosive behavior of aromatic epoxy monomers on carbon steel corrosion in acidic solution: Computational studies and sustained experimental studies, *RSC Adv.* 9 (2019) 14782–14796. <https://doi.org/10.1039/c9ra01672d>.
- [178] L. Kadiri, A. Ouass, R. Hsissou, Z. Safi, N. Wazzan, Y. Essaadaoui, I. Lebkiri, O. El Khattabi, A. Lebkiri, Adsorption properties of coriander seeds: Spectroscopic kinetic thermodynamic and computational approaches, *J. Mol. Liq.* 343 (2021) 116971.
- [179] B. Khalaf, O. Hamed, S. Jodeh, R. Bol, G. Hanbali, Z. Safi, O. Dagdag, A. Berisha, S. Samhan, Cellulose-based hectocycle nanopolymers: Synthesis, molecular docking and adsorption of difenoconazole from aqueous medium, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms22116090>.
- [180] Jason K Cooper, Christian D Grant, Jin Z Zhang, Ab initio calculation of ionization potential and electron affinity of six common explosive compounds, (2012). <https://doi.org/10.2147/RTC.S36686>
- [181]  . Erdođan, Z.S. Safi, S. Kaya, D. . IŐın, L. Guo, C. Kaya, A computational study on corrosion inhibition performances of novel quinoline derivatives against the corrosion of iron, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 751–761. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.037>.
- [182] L. Guo, Z.S. Safi, S. Kaya, W. Shi, B. T z n, N. Altunay, C. Kaya, Anticorrosive effects of some thiophene derivatives against the corrosion of iron: A computational study, *Front. Chem.* 6 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00155>.
- [183] R. Hsissou, Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Computational approaches, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116307>
- [184] F. Benhiba, R. Hsissou, Z. Benzekri, S. Echihi, J. El-Blilak, S. Boukhris, A. Bellaouchou, A. Guenbour, H. Oudda, I. Warad, DFT/electronic scale, MD simulation and evaluation of 6-methyl-2-(p-tolyl)-1, 4-dihydroquinoxaline as a potential corrosion inhibition,

- (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116539>.
- [185] N. Farajzadeh, J. Aftab, H.Y. Yenilmez, S. Özdemir, S. Gonca, Z.A. Bayir, The design and Synthesis of Metallophthalocyanine-Gold Nanoparticle Hybrids as Biological Agents, (2022). DOI <https://doi.org/10.1039/D2NJ00484D>.
- [186] R. Hsissou, F. Benhiba, O. Dagdag, M. El Bouchti, K. Nouneh, M. Assouag, S. Briche, A. Zarrouk, A. Elharfi, Development and potential performance of prepolymer in corrosion inhibition for carbon steel in 1.0 M HCl: Outlooks from experimental and computational investigations, *J. Colloid Interface Sci.* 574 (2020) 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.022>.
- [187] M. Rbaa, F. Benhiba, R. Hsissou, Y. Lakhri, B. Lakhri, M.E. Touhami, I. Warad, A. Zarrouk, Green synthesis of novel carbohydrate polymer chitosan oligosaccharide grafted on d-glucose derivative as bio-based corrosion inhibitor, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114549>
- [188] J. Björk, F. Hanke, C.A. Palma, P. Samori, M. Cecchini, M. Persson, Adsorption of aromatic and anti-aromatic systems on graphene through π - π Stacking, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3407–3412. <https://doi.org/10.1021/jz101360k>.
- [189] J. Lladó, C. Lao-Luque, B. Ruiz, E. Fuente, M. Solé-Sardans, A.D. Dorado, Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Saf. Environ. Prot.* 95 (2015) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.013>.
- [190] A. Berisha, The influence of the grafted aryl groups on the solvation properties of the graphyne and graphdiyne- A MD study, *Open Chem.* 17 (2019) 703–710. <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0083>.
- [191] R. Hsissou, F. Benhiba, S. Echihi, S. Benkhaya, M. Hilali, A. Berisha, S. Briche, A. Zarrouk, K. Nouneh, A. Elharfi, New epoxy composite polymers as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Experimental and computational approaches, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100619>
- [192] A. Berisha, Interactions between the aryldiazonium cations and graphene oxide: A DFT study, *J. Chem.* 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/5126071>.
- [193] 3* N. Labjar7 and S. El Hajjaji1 A. Molhi, 1, 3 R. Hsissou, 2 M. Damej, 3 A. Berisha, 4, 5 V. Thaçi, 4 A. Belafhaili, 6 M. Benmessaoud, Contribution to the corrosion

- inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by a new epoxy resin PGEPPP, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* (2021). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-15>.
- [194] M. El Faydy, H. About, I. Warad, Y. Kerroum, A. Berisha, F. Podvorica, F. Bentiss, G. Kaichouh, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, Insight into the corrosion inhibition of new bis-quinolin-8-ols derivatives as highly efficient inhibitors for C35E steel in 0.5 M H₂SO₄, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117333. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117333>.
- [195] A. Molhi, R. Hsissou, M. Damej, A. Berisha, M. Bamaarouf, M. Seydou, M. Benmessaoud, S. El Hajjaji, Performance of two epoxy compounds against corrosion of C38 steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic and theoretical assessment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2021) 812–837. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-21>.
- [196] A.Y. El-moghazy, P.K. Pandey, N. Amaly, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Fabrication and simulation studies of high-performance anionic sponge alginate beads for lysozyme separation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 619 (2021) 126556. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126556>.
- [197] N. Bouchelkia, H. Tahraoui, A. Amrane, H. Belkacemi, J.C. Bollinger, A. Bouzaza, A. Zoukel, J. Zhang, L. Mouni, Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: Kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via response surface methodology and machine learning approaches, *Process Saf. Environ. Prot.* 170 (2023) 513–535. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.028>.
- [198] M. Bayat, V. Javanbakht, J. Esmaili, International Journal of Biological Macromolecules Synthesis of zeolite / nickel ferrite / sodium alginate bionanocomposite via a coprecipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye, *Int. J. Biol. Macromol.* 116 (2018) 607–619. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.012>.
- [199] E. Natarajan, G.P. Ponnaiah, Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management Optimization of process parameters for the decolorization of Reactive Blue 235 dye by barium alginate immobilized iron nanoparticles synthesized from aluminum industry waste, *Environ. Nanotechnology, Monit. & Manag.* 7 (2017) 73–88. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.01.002>.
- [200] G. Viscusi, E. Lamberti, G. Gorrasi, Design of a hybrid bio-adsorbent based on Sodium

- Alginate/Halloysite/Hemp hurd for methylene blue dye removal: kinetic studies and mathematical modeling, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 633 (2022) 127925. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127925>.
- [201] A. Latif, A. Maqbool, K. Sun, Y. Si, *Journal of Environmental Chemical Engineering* Immobilization of *Trametes Versicolor* laccase on Cu-alginate beads for biocatalytic degradation of bisphenol A in water: Optimized immobilization, degradation and toxicity assessment, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107089. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107089>.
- [202] B.B. Garcia, G. Lourinho, P. Romano, P.S.D. Brito, Photocatalytic degradation of swine wastewater on aqueous TiO₂ suspensions: optimization and modeling via Box-Behnken design, *Heliyon.* 6 (2020) e03293. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03293>.
- [203] P. Chawla, S.K. Sharma, A.P. Toor, Optimization and modeling of UV-TiO₂ mediated photocatalytic degradation of golden yellow dye through response surface methodology, *Chem. Eng. Commun.* 206 (2019) 1123–1138. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1550392>.
- [204] A. Mokhtar, S. Abdelkrim, B. Boukoussa, M. Hachemaoui, A. Djelad, M. Sassi, M. Abboud, *International Journal of Biological Macromolecules* Elimination of toxic azo dye using a calcium alginate beads impregnated with NiO / activated carbon: Preparation, characterization and RSM optimization, *Int. J. Biol. Macromol.* 233 (2023) 123582. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123582>.
- [205] H. Babas, M. Khachani, I. Warad, S. Ajebli, A. Guessous, A. Guenbour, Z. Safi, A. Berisha, A. Bellaouchou, Z. Abdelkader, G. Kaichouh, Sofosbuvir adsorption onto activated carbon derived from argan shell residue: Optimization, kinetic, thermodynamic and theoretical approaches, *J. Mol. Liq.* 356 (2022) 119019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119019>.
- [206] F. Korkut, D. Saloglu, Synthesis, characterization, and tetracycline adsorption behavior of activated carbon doped alginate beads: Isotherms, kinetics, thermodynamic, and adsorption mechanism, *Desalin. Water Treat.* 206 (2020) 315–330. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26305>.
- [207] T.P. Krishna Murthy, B.S. Gowrishankar, Process optimisation of methylene blue sequestration onto physical and chemical treated coffee husk based adsorbent, *SN Appl.*

- Sci. 2 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2603-9>.
- [208] J. Iqbal, N.S. Shah, M. Sayed, M. Imran, N. Muhammad, F.M. Howari, S.A. Alkhoori, J.A. Khan, Z.U. Haq Khan, A. Bhatnagar, K. Polychronopoulou, I. Ismail, M.A. Haija, Synergistic effects of activated carbon and nano-zerovalent copper on the performance of hydroxyapatite-alginate beads for the removal of As³⁺ from aqueous solution, *J. Clean. Prod.* 235 (2019) 875–886. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.316>.
- [209] M.M. Aljohani, S.D. Al-Qahtani, M. Alshareef, M.G. El-Desouky, A.A. El-Bindary, N.M. El-Metwaly, M.A. El-Bindary, Highly efficient adsorption and removal bio-staining dye from industrial wastewater onto mesoporous Ag-MOFs, *Process Saf. Environ. Prot.* 172 (2023) 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.02.036>.
- [210] S. Sarkar, N. Tiwari, A. Basu, M. Behera, Environmental Technology & Innovation Sorptive removal of malachite green from aqueous solution by magnetite / coir pith supported sodium alginate beads : Kinetics , isotherms , thermodynamics and parametric optimization, *Environ. Technol. Innov.* 24 (2021) 101818. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101818>.
- [211] S. Yadav, A. Asthana, A.K. Singh, R. Chakraborty, S.S. Vidya, M.A.B.H. Susan, S.A.C. Carabineiro, Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/ β -cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies, *J. Hazard. Mater.* 409 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124840>.
- [212] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, Molecular Docking of Selective Binding Affinity of Sulfonamide Derivatives as Potential Antimalarial Agents Targeting the Glycolytic Enzymes: GAPDH, Aldolase and TPI. (2016). <https://www.scirp.org/reference/References>.
- [213] M.J. ea Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, The Effects of Oxidation States, Spin States and Solvents on Molecular Structure, Stability and Spectroscopic Properties of Fe-Catechol Complexes: A Theoretical Study, (2016). <https://www.scirp.org/reference/referencespapers>.
- [214] W.M. Faris, Z.S. Safi, Theoretical investigation of tautomerism stability of hydantoin in the gas phase and in the solution, *Orient. J. Chem.* 30 (2014) 1045–1054.

- <https://doi.org/10.13005/ojc/300316>.
- [215] B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: theoretical bases, computational implementation, and numerical applications, (1997). <https://doi.org/10.1021/jp971959k>
- [216] Z.S. Safi, S.J. Al Hasanat, N.A. Wazzan, DFT investigation of the amino/imino proton transfer process of 2-amino-2-oxazolin-4-one in gas phase and solution, *J. Theor. Comput. Chem.* (2017). <https://doi.org/10.1142/S0219633618500049>.
- [217] Z. Safi, A.M. Lamsabhi, Gas-phase reactivity of 2,7-dimethyl-[1,2,4]-triazepine thio derivatives toward Cu⁺ cation: A DFT study, *J. Phys. Chem. A.* (2007). <https://doi.org/10.1021/jp068642h>.
- [218] Z.S. Safi, N. Wazzan, H. Aqel, Calculation of vertical and adiabatic ionization potentials for some benzaldehydes using hybrid DFT, multilevel G3B3 and MP2 methods, *Chem.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139349>
- [219] T.R. P. Thanikaivelan, J. Padmanabhan, V. Subramanian, Chemical reactivity and selectivity using Fukui functions: basis set and population scheme dependence in the framework of B3LYP theory, *Theor. Chem. Accounts.* 107 (2022) 326–335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00214-002-0352-z>.
- [220] K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science* (80-.). 218 (1982) 747–754. DOI: 10.1126/science.218.4574.747
- [221] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis., *Proc. Natl. Acad. Sci.* 82 (1985) 6723–6726. DOI: 10.1073/pnas.82.20.6723
- [222] W. Yang, R.G. Parr, R. Pucci, Electron density, Kohn–Sham frontier orbitals, and Fukui functions, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2862–2863. <https://doi.org/10.1063/1.447964>
- [223] L. El Hammari, R. Hamed, K. Azzaoui, S. Jodeh, S. Latifi, S. Saoiabi, O. Boukra, A. Krime, A. Boukra, Optimization of the adsorption of lead (II) by hydroxyapatite using a factorial design: Density functional theory and molecular dynamics, (2023) 244. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1112019>
- [224] S. Ajebli, G. Kaichouh, M. Khachani, H. Babas, M. EL Karbane, Z.S. Safi, A. Berisha, V. Mehmeti, I. Warad, A. Zarrouk, A. Bellaouchou, Modeling of tenofovir disoproxil

- fumarate decontamination using sodium alginate-encapsulated activated carbon: Molecular dynamics, monte carlo and density functional theory, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 663 (2023) 131057. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131057>.
- [225] O. Amrhar, H.-S. Lee, H. Lgaz, A. Berisha, E.E. Ebenso, Y. Cho, Computational insights into the adsorption mechanisms of anionic dyes on the rutile TiO₂ (1 1 0) surface: Combining SCC-DFT tight binding with quantum chemical and molecular dynamics simulations, *J. Mol. Liq.* 377 (2023) 121554. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.121554>.
- [226] A. Berisha, Unraveling the electronic influence and nature of covalent bonding of aryl and alkyl radicals on the B₁₂N₁₂ nanocage cluster, *Sci. Reports* 2023 131. 13 (2023) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28055-8>.
- [227] I. Lebkiri, B. Abbou, R. Hsissou, Z. Safi, M. Sadiku, A. Berisha, A. El Amri, Y. Essaadaoui, L. Kadiri, A. Lebkiri, E.H. Rifi, Investigation of the anionic polyacrylamide as a potential adsorbent of crystal violet dye from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamic, DFT, MC and MD approaches, *J. Mol. Liq.* 372 (2023) 121220. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121220>.
- [228] O. Amrhar, A. Berisha, L. El Gana, H. Nassali, M. S. Elyoubi, Removal of methylene blue dye by adsorption onto Natural Muscovite Clay: experimental, theoretical and computational investigation, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 103 (2023) 2419–2444. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1897119>.
- [229] S. Ajbli, G. Kaichouh, M. Khachani, H. Babas, M. El Karbane, I. Warad, Z.S. Safi, A. Berisha, V. Mehmeti, A. Guenbour, A. Bellaouchou, A. Zarrouk, The adsorption of Tenofovir in aqueous solution on activated carbon produced from maize cobs: Insights from experimental, molecular dynamics simulation, and DFT calculations, *Chem. Phys. Lett.* 801 (2022) 139676. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139676>.
- [230] J. El Gaayda, F. Ezzahra Titchou, R. Oukhrib, I. Karmal, H. Abou Oualid, A. Berisha, H. Zazou, C. Swanson, M. Hamdani, R. Ait Akbour, Removal of cationic dye from coloured water by adsorption onto hematite-humic acid composite: Experimental and theoretical studies, *Sep. Purif. Technol.* 288 (2022) 120607. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.120607>.

- [231] A. Benallal, M. Rbaa, Z. Rouifi, M. Galai, N. Errahmany, E. Berdimurodov, V. Mehmeti, A. Berisha, S.I. Ahmed, I. Warad, A. Zarrouk, Quinoxaline Derivatives as Newly Acid Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Synthesis, Electrochemical, and Theoretical Investigations, *J. Bio-Tribo-Corrosion* 2023 92. 9 (2023) 1–13. <https://doi.org/10.1007/S40735-023-00750-Z>.
- [232] K. Zaidi, A. Aouniti, C. Merimi, W. Daoudi, O. Dagdag, A. Berisha, A. Oussaid, R. Touzani, M. Messali, B. Hammouti, Comparative study of inhibitory efficacy of methionine and its derivatives in acidic medium by mild steel, *Moroccan J. Chem.* 11 (2023) 11-2 (2023) 411-433. <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/MORJCHEM-V11I2.38246>.
- [233] O. Dagdag, L. El Gana, R. Haldhar, A. Berisha, S.-C. Kim, E. Berdimurodov, O. Hamed, S. Jodeh, E.D. Akpan, E.E. Ebenso, Study on Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Cyclotriphosphazene Resin-Forced Epoxy Resin Composites, *Cryst.* 2023, Vol. 13, Page 478. 13 (2023) 478. <https://doi.org/10.3390/CRYST13030478>.
- [234] C. Tang, A. Farhadian, A. Berisha, M.A. Deyab, J. Chen, D. Iravani, A. Rahimi, Z. Zhang, D. Liang, Novel Biosurfactants for Effective Inhibition of Gas Hydrate Agglomeration and Corrosion in Offshore Oil and Gas Pipelines, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 11 (2023) 353–367. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05716>.
- [235] M. Omidvar, L. Cheng, A. Farhadian, A. Berisha, A. Rahimi, F. Ning, H. Kumar, K. Peyvandi, M.R. Nabid, Development of Highly Efficient Dual-Purpose Gas Hydrate and Corrosion Inhibitors for Flow Assurance Application: An Experimental and Computational Study, *Energy and Fuels.* (2022). https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C03454/SUPPL_FILE/EF2C03454_SI_001.PDF.
- [236] A. Farhadian, Y. Zhao, P. Naeiji, A. Rahimi, A. Berisha, L. Zhang, Z.T. Rizi, D. Iravani, J. Zhao, Simultaneous inhibition of natural gas hydrate formation and CO₂/H₂S corrosion for flow assurance inside the oil and gas pipelines, *Energy.* 269 (2023) 126797. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2023.126797>.
- [237] W. Daoudi, M. Azzouzi, O. Dagdag, A. El Boutaybi, A. Berisha, E.E. Ebenso, A. Oussaid, A. El Aattiaoui, Synthesis, characterization, and corrosion inhibition activity of new imidazo[1.2-a]pyridine chalcones, *Mater. Sci. Eng. B.* 290 (2023) 116287. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116287>.

- [238] N. Hasani, T. Selimi, A. Mele, V. Thaçi, J. Halili, A. Berisha, M. Sadiku, Theoretical, Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Investigations of Methylene Blue Adsorption onto Lignite Coal, *Molecules*. 27 (2022) 1856. <https://doi.org/10.3390/molecules27061856>.
- [239] V. Mehmeti, J. Halili, A. Berisha, Which is better for Lindane pesticide adsorption, graphene or graphene oxide? An experimental and DFT study, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118345. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.118345>.
- [240] N.B. Iroha, V.C. Anadebe, N.J. Maduelosi, L.A. Nnanna, L.C. Isaiah, O. Dagdag, A. Berisha, E.E. Ebenso, Linagliptin drug molecule as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: Electrochemical, SEM/XPS, DFT and MC/MD simulation approach, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 660 (2023) 130885. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.130885>.
- [241] C. Tang, A. Farhadian, A. Berisha, M.A. Deyab, J. Chen, Supporting information Novel biosurfactants for effective inhibition of gas hydrate agglomeration and corrosion in offshore oil and gas, (2023). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05716>.
- [242] D. Iravani, N. Esmaeili, A. Berisha, E. Akbarinezhad, M.H. Aliabadi, The quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for X65 carbon steel under sour environment in NACE 1D182 solution: Experimental and computational studies, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 656 (2023) 130544. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130544>.
- [243] O. Dagdag, A. El Harfi, M. El Gouri, Z. Safi, R.T.T. Jalgham, N. Wazzan, C. Verma, E.E. Ebenso, U. Pramod Kumar, Anticorrosive properties of Hexa (3-methoxy propan-1,2-diol) cyclotri-phosphazene compound for carbon steel in 3% NaCl medium: gravimetric, electrochemical, DFT and Monte Carlo simulation studies, *Heliyon*. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01340>.
- [244] O. Khelifi, I. Mehrez, M. Younsi, M. Nacef, A.M. Affoune, Methyl orange adsorption on biosorbent derived from mango seed kernels, (2018) 145–156. <https://www.researchgate.net/publication/330201544>.
- [245] P. Pérez, L.R. Domingo, A. Aizman, R. Contreras, The electrophilicity index in organic chemistry, in: *Theor. Comput. Chem.*, Elsevier, 2007: pp. 139–201. DOI: 10.1016/S1380-7323(07)80010-0

- [246] A. El Nemr, Graphene Oxide Functionalized With Chitosan for Adsorption of Sulfamethazine From Aqueous Solution : Experiment ... Eco-Friendly Synthesis and Characterization of Double-Crossed Link 3D Graphene Oxide Functionalized With Chitosan for Adsorption of Sulfame, (2022). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.930693>.
- [247] A. Rahimi, A. Farhadian, A. Berisha, A. Shaabani, M.A. Varfolomeev, V. Mehmeti, X. Zhong, S. Yousefzadeh, R. Djimasbe, Novel sucrose derivative as a thermally stable inhibitor for mild steel corrosion in 15% HCl medium: An experimental and computational study, *Chem. Eng. J.* (2022) 136938. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.136938>.
- [248] S. Ulusoy, R. B Akalin, H. Çevikbaş, A. Berisha, A. Oral, G. Boşgelmez-Tinaz, Zeolite 4A as a jammer of bacterial communication in *Chromobacterium violaceum* and *Pseudomonas aeruginosa*, *Future Microbiol.* 17 (2022) 861–871. <https://doi.org/10.2217/fmb-2021-0174>.
- [249] A. Berisha, An experimental and theoretical analysis of supercritical carbon dioxide extraction of Cu (II) and Pb (II) ions in the form of dithizone bidentate complexes, 46 (2022). DOI: 10.55730/1300-0527.3362
- [250] A. Berisha, M. Seydou, Grafting of Aryl Radicals onto Surfaces—A DFT Study, (2022) 121–135. https://doi.org/10.1007/978-3-031-04398-7_6.
- [251] M. Danisman, A. Berisha, O. Dagdag, A. Oral, Surface modification of hydroxyapatite with enzyme-catalyzed reaction: Computation-supported experimental studies, *Mater. Chem. Phys.* 289 (2022) 126448. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126448>.
- [252] N. Nairat, O. Hamed, A. Berisha, S. Jodeh, M. Algarra, K. Azzaoui, O. Dagdag, S. Samhan, Cellulose polymers with β -amino ester pendant group: design, synthesis, molecular docking and application in adsorption of toxic metals from wastewater, *BMC Chem.* 2022 161. 16 (2022) 1–21. <https://doi.org/10.1186/S13065-022-00837-7>.
- [253] B.H. Ibrahim Abushqair, Avni Berisha, Omar Dagdag, Alaa Janem, Khalil Azzaoui, Rana Al-Kerm, Rola Al-Kerm, O.A. Hamed, M. Qaisi, I. Abushqair, A. Berisha, O. Dagdag, A. Janem, K. Azzaoui, R.R. Al-Kerm, R.R. Al-Kerm, B. Hammouti, Cellulose Powder Functionalized with Phenyl Biguanide: Synthesis, Cross-linking, Metal Adsorption, and Molecular Docking, *BioResources.* 16 (2021) 7263–7282. <https://doi.org/10.15376/biores.16.4.7263-7282>.

- [254] M. Sadiku, T. Selimi, A. Berisha, A. Maloku, V. Mehmeti, V. Thaçi, N. Hasani, Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Adsorption onto Halloysite Nanoclay: Experiment and Theory, *Toxics* 2022, Vol. 10, Page 445. 10 (2022) 445. <https://doi.org/10.3390/TOXICS10080445>.
- [255] O. Amrhar, A. Berisha, L. El Gana, H. Nassali, M. S. Elyoubi, Removal of methylene blue dye by adsorption onto Natural Muscovite Clay: experimental, theoretical and computational investigation, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2021) 1–26. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1897119>.
- [256] W. Daoudi, A. El Aatiaoui, O. Dagdag, K. Zaidi, R. Haldhar, S.-C.S.-C. Kim, A.A. Oussaid, A. Aouinti, A. Berisha, F. Benhiba, E.E. Ebenso, Anti-Corrosion Coating Formation by a Biopolymeric Extract of *Artemisia herba-alba* Plant: Experimental and Theoretical Investigations, *Coatings*. 13 (2023) 611. <https://doi.org/10.3390/coatings13030611>.
- [257] Y.G. Alghamdi, B. Krishnakumar, M.A. Malik, S. Alhayyani, Design and Preparation of Biomass-Derived Activated Carbon Loaded TiO₂ Photocatalyst for Photocatalytic Degradation of Reactive Red 120 and Ofloxacin, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14050880>.
- [258] A. Rahmani, A. Ansari, A. Seid-Mohammadi, M. Leili, D. Nematollahi, A. Shabanloo, Bismuth-doped 3D carbon felt/PbO₂ electrocatalyst for degradation of diuron herbicide and improvement of pesticide wastewater biodegradability, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 109118. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109118>.
- [259] S. Yang, C. Shao, X. Zhou, X. Li, R. Tao, X. Li, S. Liu, Y. Liu, MoSe₂/TiO₂ Nanofibers for Cycling Photocatalytic Removing Water Pollutants under UV-Vis-NIR Light, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 2278–2287. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02357>.
- [260] J. Zia, U. Riaz, Photocatalytic degradation of water pollutants using conducting polymer-based nanohybrids: A review on recent trends and future prospects, *J. Mol. Liq.* 340 (2021) 117162. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117162>.
- [261] A. Kane, L. Chafiq, S. Dalhatou, P. Bonnet, M. Nasr, N. Gaillard, J.M.D. Dikdim, G. Monier, A.A. Assadie, H. Zeghioud, g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic Carbamazepine degradation and mineralization, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 430 (2022) 113971.

- <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113971>.
- [262] H. Akrouf, S. Jellali, L. Bousselmi, Enhancement of methylene blue removal by anodic oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust, *Comptes Rendus Chim.* 18 (2015) 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.09.006>.
- [263] A.A. Azzaz, S. Jellali, N. Ben, H. Hamed, A. El, A.A. Azzaz, S. Jellali, N. Ben, H. Hamed, A. El Jery, L. Khezami, Photocatalytic Treatment of Wastewater Containing Simultaneous Organic and Inorganic Pollution : Competition and Operating Parameters , (2021) 0–17. DOI : 10.3390/catal11070855
- [264] M. Berkani, Y. Kadmi, M.K. Bouchareb, M. Bouhelassa, A. Bouzaza, Combination of a Box-Behnken design technique with response surface methodology for optimization of the photocatalytic mineralization of C.I. Basic Red 46 dye from aqueous solution, *Arab. J. Chem.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.013>.