

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

## **Adsorption dynamique en systèmes binaires sur des adsorbants à base d'oxyhydroxydes de fer**

**Présenté par :**

Moussa Hasna

Guezair Samra

Khelil Aymene

**Encadré par :**

Pr.Zermane Faiza

M<sup>lle</sup> .Chahih Amina Amel

Année universitaire 2021/2022

## RÉSUMÉ

Notre étude a pour but d'utiliser le procédé d'adsorption pour l'élimination des polluants sur des adsorbants à base d'oxy hydroxydes de fer appliquée en mode dynamique. Avant de commencer toutes expériences plusieurs analyses effectuées afin de déterminer ces propriétés physique et chimique .

L'expérience a été réalisée sur des solutions utilisés sont contaminées par une concentration du polluants avec une gamme de différents rapports à différent débits.

Les molécules des polluants adsorbée sur l'adsorbant à base d'oxy hydroxyde de fer avec un bon rendement d'élimination, le débit A apparait plus rapidement que celui obtenu par le débit B pour les deux micropolluants .

**Mots clés** : adsorption compétitive ; oxy hydroxyde de fer ; système dynamique

## ملخص

تهدف دراستنا إلى استخدام عملية الامتزاز للتخلص من الملوثات غير العضوية على مواد ماصة تعتمد على هيدروكسيدات الحديد أو كسي ، المطبق في الوضع الديناميكي على عمود مثبت في نظام بسيط مكون واحد في خليط ثنائي. قبل البدء في أي تجربة يتم إجراء العديد من التحليلات من أجل تحديد الخواص الفيزيائية و الكيميائية. أجريت التجربة وكانت محاليل الملوثات المستخدمة بمعدلات تدفق مختلفة . تم تفسير التحليلات التي تم الحصول عليها عن طريق التحليل الطيفي المرئي على أنها منحني اختراق. تمتاز جزيئات الملوثات بشكل أفضل على مادة الامتصاص بجزيئات هيدروكسيد الحديد غير المتبلور بكفاءة. يظهر A للاثنين من الملوثات على كلا الامتزازين. B معدل التدفق أسرع من معدل التدفق

**الكلمات الرئيسية** : الامتزاز التنافسي، الجيوتايت، هيدروكسيد الحديد غير المتبلور، نظام ديناميكي.

## **ABSTRACT**

The purpose of this study is to use the adsorption process for the removal of the pollutants on oxy-hydroxide iron-based adsorbents, applied in dynamic mode on a fixed column. Before starting any experiment several tests carried out to determine these physical and chemical properties.

The experiment solutions used are contaminated by a concentration of pollutants. in dynamic system with a range of different ratios in competitive has different flow rates. The visible spectroscopy analyses were interpreted as a breakthrough curve. The molecules of pollutants are adsorbed on the adsorbent with removal efficiency, Flow rate A appears faster than flow rate B for the two pollutants on adsorbents.

**Keywords:** competitive adsorption; oxyhydroxide de fer ; dynamic system

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement, à l'Université Saad Dahleb Blida1.*

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la patience et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Nos premiers remerciements s'adressent plus particulièrement à notre promotrice Professeur ZERMANE Faiza pour la qualité de son encadrement, de ses compétences et conseils.*

*Nos remerciements également la co-promotrice, Mademoiselle CHAHIH Amina Amel qui nous avoir aidé dans notre tâche.*

*Aux membres du jury*

*Président du jury :Chenouf*

*Examineur : El Mahdi*

*Messieurs les jurys vous nous faites un grand honneur*

*en acceptant de juger ce travail.*

*Nous adressons par la même occasion nos remerciements à tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire et ceux du département de Génie des Procédés en particulier*

## DEDICACES

*Je tiens c'est avec grande plaisir que je dédie  
ce modeste travail*

*A mes très chers parents. Que dieu leur  
procure bonne santé et longue vie.*

*A mes chers frères surtout le petit : Redha.*

*A mes chers sœurs : Sihem, Salima, Fatiha  
et Fadoua.*

*A mon fiancé : Mohamed.*

*A tous mes amis spécialement : Houda,  
Yasmine et Amel.*

*Et toute la promotion 2021/2022 Génie des  
procédés.*

*Samra.*

*Au Meilleur des pères*

*A ma très chère maman*

*Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté*

*A qui je doit tout*

*A mes Frères et mes Sœurs*

*A mes Amis*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Hasna.*

*A ma chère Mère cherifa*

*A mon Père Massoude*

*Dont le mérite, Les Sacrifices et Les qualités  
humaines*

*M'ont permis de vivre ce jour*

*A mes Frères et mes Sœurs*

*A tout Les gens m'aiment*

*Bouha , lng , badidou, dr  
walid, raide, rafik, saka. kh. yassine*

*Aymen.*

# Liste des symboles et abréviations

## Liste des symboles

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale (mg. L<sup>-1</sup>).

**C<sub>t</sub>** : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne (mg.L<sup>-1</sup>).

**C<sub>e</sub>** : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L<sup>-1</sup>).

**F** : Débit d'alimentation en solution de la colonne (L. min<sup>-1</sup>).

**H** : Hauteur du lit H.

**k<sub>th</sub>** : Constante de Thomas (L.mg<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>).

**K<sub>AB</sub>**: Constante d'Adams – Bohart.

**K<sub>a</sub>**: Constante de vitesse du modèle BDST (L. mg<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>).

**k<sub>YN</sub>** : Constante de Yoon-Nelson (min<sup>-1</sup>).

**m** : Masse du lit (g).

**N<sub>0</sub>** : Capacité d'adsorption dynamique (mg. L<sup>-1</sup>).

**q<sub>0</sub>**: Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg. g<sup>-1</sup>).

**Q** : Débit d'alimentation.

**Q** : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg. g<sup>-1</sup>).

**q<sub>0</sub>**: Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg. g<sup>-1</sup>).

**t** : Temps de percée relative à la concentration C<sub>t</sub> en sortie de la colonne (min).

**T**: temps (h).

**t<sub>b</sub>** : Temps de percée (min).

**U** : Vitesse linéaire (cm.min<sup>-1</sup>).

**Z** : Hauteur du lit (cm).

**τ** : Temps correspondant à l'adsorption de 50 % d'adsorbant (min).

## Liste des abréviations

**IUPAC** : l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

**CAG** : charbon actif granulaire.

**CVD** : Le dépôt chimique en phase vapeur.

**DRX** : La diffraction des Rayons X.

**UV** : La spectroscopie –Visible.

**Hm** : l'hématite.

**IUPAC** : l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

**IRTF** : L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier.

**MEB** : La microscopie électronique à balayage.

**PAC** : charbon actif sous forme poudre.

**PVD** : Le dépôt physique en phase vapeur.

**PVC** : Le polychlorure de vinyle.

**PE** : polyéthylène.

**PP** : polypropylène.

# Table des matières

**REMERCIEMENTS**

**DEDICACE**

**RÉSUMÉ**

**Liste des symboles et abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1

## **CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1 Généralités sur l'adsorption.....	2
I.1.1 L'adsorption.....	2
I.1.2 Différents types.....	3
I.1.3 Description du mécanisme.....	4
I.1.4 Paramètres influant sur l'adsorption.....	5
I.1.5 Adsorption dynamique.....	6
I. 5.1.a Adsorption sur colonne.....	6
I.1.5.b Courbe de percée.....	6
I.1.6 Modélisation des courbes de percée.....	7
I.1.6.a Modèle de Thomas.....	7
I.1.6.b Modèle d'Adams - Bohart.....	8
I.1.6.c Modèle de Yoon –Nelson.....	8
I.1.6.d Le modèle BDST.....	9
I.2 Généralistes sur les adsorbants.....	10
I.2.1 Les Adsorbants.....	10
I.2.2 Types des adsorbants.....	10

I.2.3 Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer.....	12
I .2.3.a Définition.....	12
I.2.3.b Classification des oxydes et des oxyhydroxydes de fer.....	13
I.2.3.c Structures des oxydes et des oxyhydroxydes de fer.....	13
I.3 Polymères et les différents méthodes de dépositions .....	17
I.3.1 Introduction.....	17
I.3. 2 Classification des polymères.....	17
I.3.3 Domaine d’application des polymères.....	19
I.3.4 Méthodes d’élaboration .....	19
I.3.4.a Méthodes physiques (PVD) .....	20
I.3.4.a.1 Evaporation sous vide.....	20
I.3.4.a.2 Pulvérisation cathodique (sputtering).....	21
I.3.4.b Méthodes chimiques.....	22
I.3.4.b.1 Dépôts chimiques en phase vapeur.....	22
1.3.4. b.2 Dépôt par voie sol-gel.....	22
I.3.6 Travaux réalisés .....	25

## **CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALE**

II.1 Préparation des poudres oxydes hydroxydes de fer.....	28
II.2 Caractérisation des Adsorbants.....	29
II.2.1 Diffraction des Rayons X(DRX) .....	29
II.2.2 Observation en Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
II.2.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	29
II.3 application a l’adsorption.....	32
II.3.2 spectrophotométrie UV-Visible.....	32
II.3 1Préparation des solutions.....	32
II.3.3 Protocole d’adsorption dynamique en lit fixe.....	33

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation physico-chimique del'hydroxyde.....	34
III.1.1 Diffraction des Rayon X (DRX) .....	34
III.1.2 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	35
III.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	35
III.2 Résultats de l'adsorption dynamique.....	37
Conclusions .....	43
Annexes.....	44
REFERENCES.....	50

## Liste des figures

Figure I.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	2
Figure I.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	4
Figure I.3 : Courbe de percée et principe de la saturation de (lit fixe).....	6
Figure I.4 : Précipité d'oxyhydroxydes de fer à proximité d'une fuite minière dans l'est algérien.....	12
Figure I.5 : Structure des oxyhydroxydes de fer.....	13
Figure I.6 : Représentation schématique de la structure en volume et de la surface de la goëthite.....	15
Figure 17: Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite.....	16
Figure I.8 : Domaine d'application des polymères .....	19
Figure I.9: La classification des méthodes pour dépôt.....	20
Figure I.10 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.....	21
Figure I.11 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique (cible face au substrat).....	22
Figure I.12: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation .....	23
Figure I.13: Les étapes du procédé de dip-coating.....	24
Figure III .1 : Image des diffractogrammes montrant des (oxy) hydroxyde de fer.....	34
Figure III .2 : Images MEB montrant la morphologie des oxy hydroxyde de fer .....	35
Figure III .3 : Spectres IRTF de la poudre oxyhydroxyde de fer .....	36
Figure III.4: Spectres IRTF de la poudre oxyhydroxyde de fer .....	36
Figure III.5 : Courbes de percées d'adsorption .....	38
Figure C.1 : Poudre Goëthite $\alpha$ -FeO (OH).....	44
Figure C.2 : Appareil de diffraction des rayons x (DRX).....	44
Figure C.3: l'appareil UV.....	45

Figure C.4 : Pompe péristaltique.....	45
Figure C.5: MEB FEI Quanta.....	46
Figure C.6: Appareil de centrifugation .....	46
Figure C.7: Appareil de FTIR-6800.....	47
Figure C.9: courbe d'étalonnage du polluant .....	48

# Liste des tableaux

Tableau I.1 : Critères de distinction entre les deux types d'adsorption.....	3
Tableau I.2 : Oxyhydroxydes et oxydes de fer.....	13
Tableau I.3: Structure des composés oxydes et oxyhydroxydes de fer.....	14
Tableau I.4 : Les avantages et les inconvénients des méthodes de dépôt par voie sol-gel.....	25
Tableau II.1 : les propriétés physiques et chimiques essentielles.....	30



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, à côté des études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution, il y a le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution.

Les sociétés consomment des quantités d'eau très importantes, pour un usage domestique ou industriel et l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minéraux...). Une fois utilisée, l'eau est encore souvent rejetée dans le milieu naturel, malgré le développement de la pratique de la réutilisation. Cependant, le rejet direct dans l'environnement est exclu du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et la santé humaine, avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et l'adsorption qui est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination de polluants.

L'objectif de notre travail est donc d'étudier l'adsorption sur des adsorbants à base des oxyhydroxydes de fer.

Notre recherche sera divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre entamé par une partie bibliographique qui présente des notions de base sur le phénomène d'adsorption ainsi que des généralités sur les oxyhydroxydes de fer.

Le deuxième chapitre est dédié à la préparation et caractérisations des matériaux adsorbants ainsi que le matériel et les méthodes d'élaboration utilisé au cours de notre expérience professionnelle.

Le troisième chapitre donne tous les résultats expérimentaux et les caractérisations des adsorbants à base d'oxy-hydroxydes de fer.

Nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus tout au long de ce travail

# CHAPITRE I

## RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

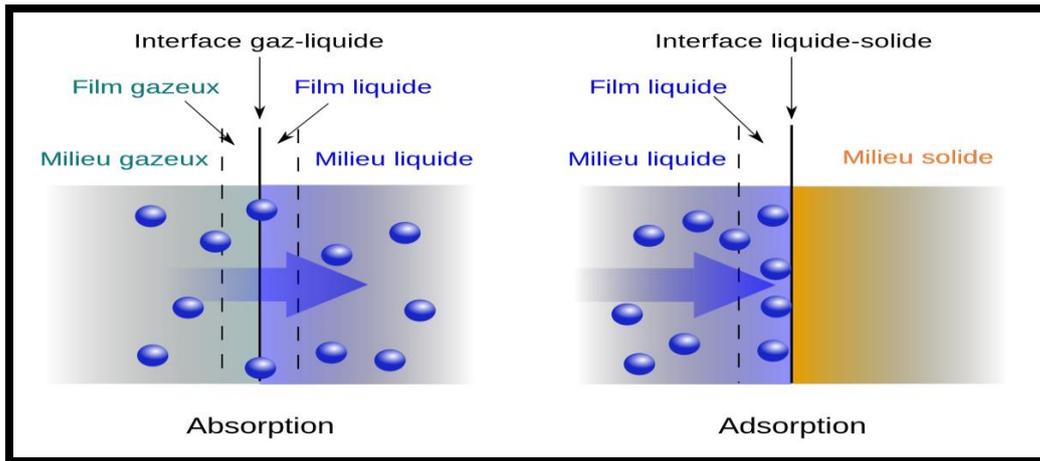
### I.1 Généralités sur l'adsorption

#### I.1.1 L'adsorption

Le terme adsorption fut employé pour la première fois en 1881 par Keyser pour décrire la prise des gaz par des charbons [1]. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui est une interface soluté/solide, est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux se fixent à la surface d'un solide [2] (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses.

Ce phénomène est exothermique (dégage de la chaleur) qui est dû à l'existence de forces d'interaction entre les deux composés et à une orientation des molécules en surface de faible intensité, appelées forces de Van der Waals [3] et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules.

L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissout dans l'eau [4]. Le processus inverse est la désorption (figure I.1) où les molécules initialement adsorbées migrent vers la phase gazeuse ou liquide. Ce processus n'est possible que dans des conditions thermodynamiques bien précises.



**Figure I.1** : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

### I.1.2 Différents types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale : l'adsorption physique (physisorption) ou l'adsorption chimique (chimisorption).

- **L'adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de vander Waals, Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent [5].

- **L'adsorption chimique (chimisorption)**

La chimisorption met en jeu des énergies de liaisons importantes, se développe à haute température comprise entre 20 et 200 Kcal.mol<sup>-1</sup>, Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [6]. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide [7], la chimisorption est généralement irréversible.

Le tableau I.1 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique, cette distinction qui n'est pas toujours facile.

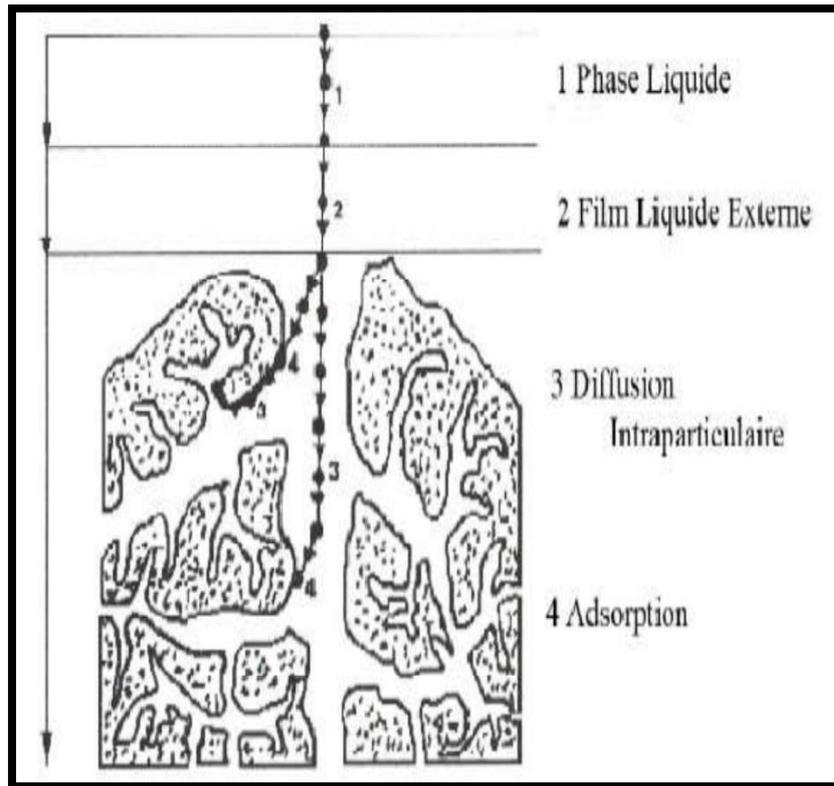
**Tableau I.1** : Critères de distinction entre les deux types d'adsorption [8,9].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque Kcal /mol	Quelque dizaine de Kcal /mol
Nature de liaison	Van Der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature de Couche	Formation de la monocouche et multicouches	Formation de la monocouche

### I.1.3 Description du mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se déroule principalement selon quatre étapes. Pendant ces étapes, le soluté va passer par plusieurs étapes [10] :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure I.2:** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [11].

#### I.1.4 Paramètres influant sur l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, parmi les plus importants nous citons [12,13] :

##### **a-Température**

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [14].

##### **b-Nature de l'adsorbât**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant en fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- De sa concentration.

- De sa solubilité : selon la règle de LUNDELIUS « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

### **c-La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, les solides non polaires adsorbent les corps non polaires. L'affinité pour le substrat augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbat [15].

### **d- Ph du milieu à traiter**

La valeur du pH du milieu est l'un des paramètres importants pour contrôler le processus d'adsorption car elle a un effet sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la migration des ions métalliques, c'est pourquoi les changements de pH du milieu peuvent entraîner des changements importants dans le processus d'adsorption [16,17]

### **e- Nature de l'adsorbant**

Les solides adsorbants ont des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, dont les plus importantes sont les propriétés géométriques. La capacité d'adsorption dépend largement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit :

La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m<sup>2</sup> /g, caractéristique d'une très forte micro porosité.

La nature physico-chimique de la surface : la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc.... conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat.

La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant.

La densité des particules : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption.

La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

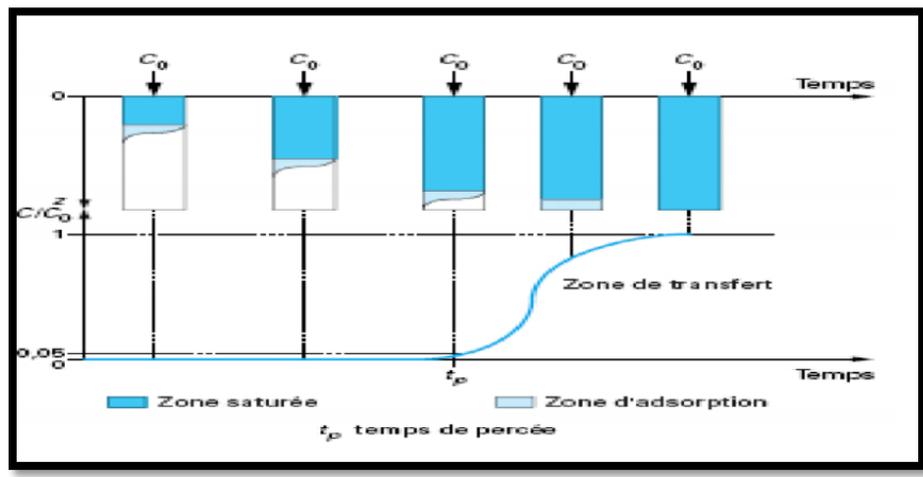
## I.1.5 Adsorption dynamique

### I. 5.1.a Adsorption sur colonne

L'adsorption dynamique en lit fixe est un procédé de traitement en mode continu, l'adsorbant utilisée traversé par l'eau à traiter, dont le débit peut être augmenté par une pompe ou diminué par gravité. Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer une courbe de percée.

### I.1.5.b Courbe de percée

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici  $C_{\text{sortie}}$ , alimenté en continu par une solution de concentration  $C_0$ .



**Figure I.3 :** Courbe de percée et principe de la saturation de (lit fixe).

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (figure I.3) :

- le temps de percée  $t_b$  qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé.
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption.

Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente.

Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit.

La forme de l'isotherme a aussi une grande influence, plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical [18].

### I.1.6 Modélisation des courbes de percée

De nombreux modèles peuvent être utilisés pour décrire la courbe de percée. Quatre modèles sont utilisés pour décrire la courbe de rupture ou cinétique d'adsorption [19].

#### I.1.6.a Modèle de Thomas

Peut-être décrit par divers modèles mathématiques pour l'adsorption à travers une colonne à lit fixe. Le modèle le plus cité dans la littérature est celui de Thomas. Il a été utilisé pour l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds [20].

En traçant la courbe  $[\ln(\frac{C_0}{C_t}) - 1]$  en fonction du temps (t), nous déduisons le modèle de Thomas, c'est-à-dire les constantes  $k_{th}$  et  $t_b$  [21].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_t \cdot q_0 \cdot m}{F} - K_{th} \cdot C_0 \cdot t$$

Avec :

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

$C_t$  : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

m : Masse du lit (g).

$k_{th}$  : Constante de Thomas ( $\text{L.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

$q_0$ : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse ( $\text{mg. g}^{-1}$ ).

F : Débit d'alimentation en solution de la colonne ( $\text{L. min}^{-1}$ ).

t : Temps de percée relative à la concentration  $C_t$  en sortie de la colonne (min).

#### I.1.6.b Modèle d'Adams - Bohart

Le modèle d'Adams Bohart a été l'un des premiers à décrire les courbes de percée d'un lit de charbon actif en grain [22]. L'équation suivante donne le temps de percée en fonction des paramètres opératoires de l'adsorbent.

$$\log\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) = \frac{K_A \cdot N_0 \cdot Z}{U} - K_A \cdot C_0 \cdot t_b$$

Avec :

$t_b$  : Temps de percée (min).

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

U : vitesse dans le réacteur supposé vide ( $\text{cm.min}^{-1}$ ).

$N_0$  : Capacité d'adsorption dynamique ( $\text{mg. L}^{-1}$ ).

Z : hauteur de garnissage (cm).

$K_{AB}$ : Constante d'Adams – Bohart

#### I.1.6.c Modèle de Yoon -Nelson

Un autre modèle utilisé pour décrire la courbe de percée associée à l'adsorption de vapeurs ou de gaz sur des colonnes remplies de carbone. Il a la forme suivante [23] :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_y \cdot t - \tau \cdot K_y$$

Il est utilisé pour déterminer la valeur correspondant au temps ( $\tau$ ) Absorbe 50% des polluants. Le paramètre Yoon-Nelson est donné par la forme linéaire suivante [24].

$$t = \tau + \frac{1}{K_y} \cdot L \left( \frac{C}{C_0 - C} \right)$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale en polluant ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$C$  : Concentration en polluant en sortie de la colonne et au temps  $t$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

$k_{YN}$  : Constante de Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ ).

$\tau$  : Temps correspondant à l'adsorption de 50 % d'adsorbant (min).

#### I.1.6.d Le modèle BDST

Le modèle BDST peut être utilisé pour analyser les courbes de percée. Le modèle BDST est un modèle simple qui compare le temps de passage ( $t_b$ ) avec Hauteur de colonne ( $Z$ ) à la concentration de fonctionnement et paramètres d'adsorption.

Cette équation peut s'écrire comme suit [25].

$$t = \frac{N_0 \cdot Z}{C_0 \cdot U} - \frac{1}{K_a \cdot C_0} \cdot \ln \left[ \left( \frac{C_0}{C} \right) - 1 \right]$$

Avec :

$C$  : Concentration en polluant en sortie de la colonne ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$N_0$  : Capacité d'adsorption par unité de volume du lit ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$U$  : Vitesse linéaire ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

$K_a$ : Constante de vitesse du modèle BDST ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

$t_b$  : Temps de percée (min).

$Z$  : Hauteur du lit (cm).

$C_0$  : Concentration initiale de l'ion métallique en solution ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

## **I.2 Généralités sur les adsorbants**

### I.2.1 Les Adsorbants

Les principaux adsorbants utilisés sont les argiles et les terres décolorantes, à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle furent développés les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées et les zéolithes naturelles .Il en existe d'autres : les résines, les polymères, etc...[26].

Les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent présenter un intérêt pratique. La surface spécifique des adsorbants industriels est généralement supérieure à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , même jusqu'à plusieurs milliers de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les surfaces de certains adsorbants sont fonctionnalisées avec des groupes contenant de l'oxygène qui forment des liaisons hydrogène, tandis que d'autres ont une structure ionique responsable de la génération de forts champs électriques dans les pores. Le réseau poreux d'adsorbants est constitué de pores de tailles généralement différentes, dont la répartition varie selon les propriétés du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) est basée sur leur taille [27]. Il existe trois catégories des pores :

- Les micropores dont le diamètre sont inférieurs à 2 nm.
- Les mésopores dont le diamètre sont compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores dont le diamètre sont supérieurs à 50 nm.

### I.2.2 Types des adsorbants

Il existe une grande variété de solides adsorbants, chacun possédant des particularités aussi bien chimiques que structurelles. Ils peuvent être de nature carbonée ou inorganique. En cite quelque différents type d'adsorbants :

#### **a-Argiles**

Le terme argile désigne non seulement les formations rocheuses et les matières premières qui en résultent, mais définit également une gamme de tailles de particules contenant des particules minérales inférieures à deux microns ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Ainsi, en tant que matière première, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de fragments de roche aux compositions infinies [28].

## **b-Zéolites**

Les zéolithes sont des minéraux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Deux zéolithes sont connues :

- zéolithe naturelle.
- zéolithe synthétique.

Leur surface spécifique ne dépasse pas  $900\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce qui limite la capacité d'adsorption. Par conséquent, la zéolithe est moins sensible à la chaleur que le charbon actif. Les domaines d'application des zéolithes sont très larges.

## **c-Gels de silice**

Le gel de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) est un polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium. Sa surface spécifique structurelle est d'environ  $300$  à  $800 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et sa surface interne est divisée en d'innombrables micropores. Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie liquide, et peut également être utilisé comme desséchant ou comme un réactif [29].

## **d-Adsorbants à base de polymères**

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux et peuvent être utilisés pour éliminer les composés organiques et purifier l'eau [30,31].

## **e-Charbon actif**

Le charbon actif est un produit d'adsorption obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il se caractérise par la présence d'un réseau microporeux très développé et sa grande capacité d'adsorption. En conséquence, le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et utilisé industriellement, qui existe sous la forme de charbon actif granulaire (CAG) avec une granulométrie moyenne de  $2$  à  $8 \text{mm}$  et une taille moyenne de pores de  $29 \text{Å}$ , et de charbon actif granulaire (PAC) sous forme de charbon actif en poudre dont le diamètre est inférieur à  $100 \mu\text{m}$  et le diamètre moyen est compris entre  $15$  et  $25 \mu\text{m}$  [32].

## I.2.3 Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer

### I.2.3.a Définition

Les oxyhydroxydes anciennement connus sous le nom de sesquioxides ou oxydes hydratés constituent l'essentiel des complexes d'altération du sol. À l'origine, les oxyhydroxydes étaient dérivés d'altérations de minéraux primaires, principalement des minéraux de fer et de magnésium, mais ils pouvaient être hérités directement des roches sédimentaires dans lesquelles ils s'accumulaient.

Les oxyhydroxydes sont des solides produits en combinant différents cations métalliques (fer, aluminium, manganèse, etc.) avec l'anion  $O^{2-}$  et / ou l'anion  $OH^-$ . Il s'agit donc d'oxydes (uniquement  $O^{2-}$ ), d'hydroxydes (uniquement  $OH^-$ ) ou d'oxyhydroxydes ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ), ces constituants ne comprennent qu'un seul cation de coordination (Fe ou Al par exemples).

Le fer est un élément abondant dans la croûte terrestre. Il est présent dans la plupart des roches, notamment dans les roches dites basiques (gabbros, basaltes, etc.) c'est-à-dire pauvres de silice et ferromagnésiens (biotite, pyroxènes, amphibole et péridots).

Les oxyhydroxydes les plus abondants dans le sol sont à base de fer et d'aluminium. Ce sont en fait deux cations qui s'hydrolysent à des valeurs de pH couramment rencontrées dans les sols, le fer est donc présent dans tous les sols, mais la proportion est très variable : de 1 % à plus de 80 % du fer total (exprimé en  $Fe_2O_3$ ).

Les oxydes de fer sont répandus dans la nature, ils sont omniprésents dans les sols, les roches et les fleuves. Ils sont importants dans plusieurs processus ayant lieu dans les écosystèmes. En raison de leurs couleurs saisissantes (s'étendant du rouge au jaune) et de leur superficie élevée, de faibles concentrations en oxydes de fer colorent les sols et les roches dans lesquels ils sont mélangés [34].



**Figure I.4 :** Précipité d’oxyhydroxydes de fer à proximité d’une fuite minière dans l’est algérien.

### I.2.3.b Classification des oxydes et des oxyhydroxydes de fer

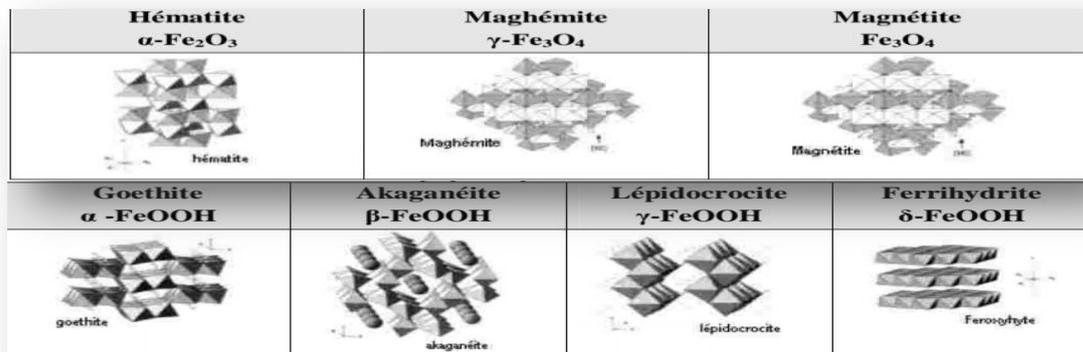
À ce jour treize composés de type oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer sont connus. Dans le cas des oxyhydroxydes, certains sont présents dans le milieu naturel (comme goethite  $\alpha$ - FeOOH, la lépidocrocite  $\gamma$ - FeOOH et plus occasionnellement l’akaganéite  $\beta$ - FeOOH) et autres sont obtenus uniquement au niveau du laboratoire, avec des conditions de synthèse plus ou moins sévères (comme la feroxyhyte  $\delta$ - FeOOH, élaboré sous haute pression, à 80 kbar et à température élevée relativement 400 ° C) [35] et la ferrihydrite  $\text{Fe}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$  classée également parmi les oxyhydroxydes de fer hydratés. Dans le cas des oxydes, les plus connus sont l’hématite ( $\alpha$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la maghémite ( $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ces variétés sont regroupées dans (le tableau 1.2).

**Tableau 1.2 :** Oxyhydroxydes et oxydes de fer [34].

Oxyhydroxydes	Oxydes
Goethite $\alpha$ - FeOOH	Hématite $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Akaganéite $\beta$ -FeOOH	Maghémite $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Lépidocrocite $\gamma$ - FeOOH	Magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$
Feroxyhyte $\delta$ -FeOOH	
Ferrihydrite $\text{Fe}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$	

### I.2.3.c Structures des oxydes et les oxyhydroxydes de fer

La structure cristalline de ces composés du fer et d'oxygène diffère essentiellement par l'arrangement des octaèdres de type  $\text{FeO}_6$  qui compose l'ossature du réseau.



**Figure I.5 :** Structure des oxyhydroxydes de fer.

Pour les oxydes et oxyhydroxydes de fer, quelques données cristallographiques sont résumées dans le Tableau I.3.

**Tableau I.3:** Structure des composés oxydes et oxyhydroxydes de fer [36,37].

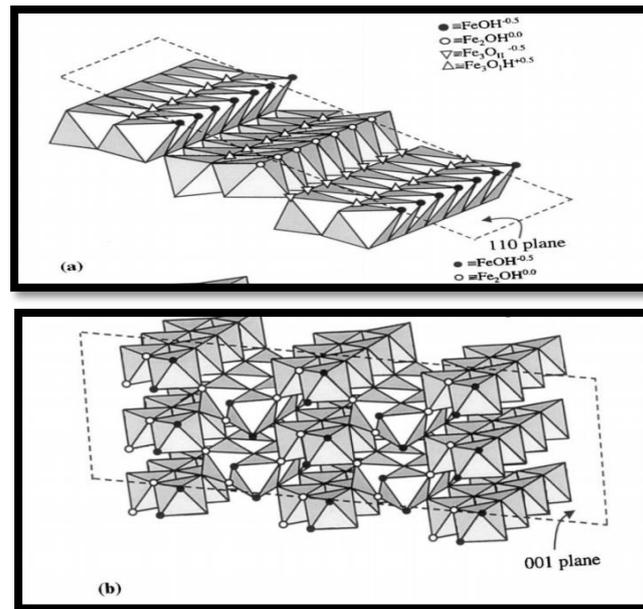
	Formule	Groupe d'espace	Paramètres (a,b,c en Å)
<b>Goethite</b>	$\alpha$ -FeOOH	P <sub>bnm</sub>	a = 4,6 / b = 9,96 / c = 3,02
<b>Lépidocrocite</b>	$\gamma$ -FeOOH	A <sub>mam</sub>	a = 3,86 / b = 12,5 / c = 3,06
<b>Akaganéite</b>	$\beta$ -FeOOH	C <sub>2/m</sub>	a = 10,587 / b = 3,031 / c = 10,515 / $\beta$ = 90,03°
<b>Feroxyhyte</b>	$\delta$ -FeOOH	Hexagonal	a = b = 2,93 / c = 4,49
<b>Ferrihydrite</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nH <sub>2</sub> O	P-31c	a = 2,96 / c = 9,4
<b>Hématite</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-3c	a = b = 5,034 / c = 13,752
<b>Magnétite</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Structure spinelle F <sub>d3m</sub>	a = 8,396
<b>Maghémite</b>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Structure spinelle dérivée P <sub>213</sub>	a = 8,347

#### a-La goethite :

La goethite est connue depuis la préhistoire. Elle a été utilisée comme pigment dans les peintures. Son nom provient d'écrivain allemand Johann Wolfgang Von Goethe qui intéresse à la minéralogie [38].

La goethite occupe une place importante dans la famille des oxydes et hydroxydes de fer, est le polymorphe  $\alpha$  de l'oxyhydroxide de fer (III), analogue structural de la diaspore AlOOH dans la famille des oxyhydroxydes d'aluminium et de la groutite MnOOH. La goethite cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma (n°62).

La structure de la goëthite peut aussi être décrite comme un arrangement hexagonal compact légèrement déformé (par un glissement relatif des plans successifs) d'atomes d'oxygène dans lequel les atomes de fer occupent une cavité octaédrique sur deux et avec tous les atomes localisés sur des plans miroirs. Par conséquent, on rencontre deux types d'atomes d'oxygène, O1 et O2, chacun liés à trois atomes de fer et également un atome d'hydrogène pour les O2 tandis que les O1 n'établissent qu'une liaison hydrogène avec un atome H [39].



**Figure I.6 :** Représentation schématique de la structure en volume et de la surface de la goëthite. Répartition des groupes fonctionnels de surface sur les plans dominants (a) (110) et (b) (001). Les symboles indiquent le mode de coordination de l'oxygène de surface avec les atomes de fer (III) sous-jacents [40].

La latérite, un sol naturel très courant dans les régions tropicales, renferme souvent de la goëthite [41]. La goëthite employée en laboratoire est une poudre sèche jaune ocre à brun mais dans la nature, elle se présente le plus souvent en masses compactes, réniformes ou stalactiformes, à la structure radiée et d'aspect terreux. Lorsqu'elle est en masses compactes, elle prend une couleur noire métallique dans une gangue de limonite jaune ocre. Quand les conditions sont favorables à une bonne cristallisation (ce qui est nettement plus rare), les cristaux peuvent mesurer jusqu'à 45 cm.

Les particules de goëthite synthétique comportent de nombreux domaines cristallographiques cohérents. D'après des images en microscopie électronique, la

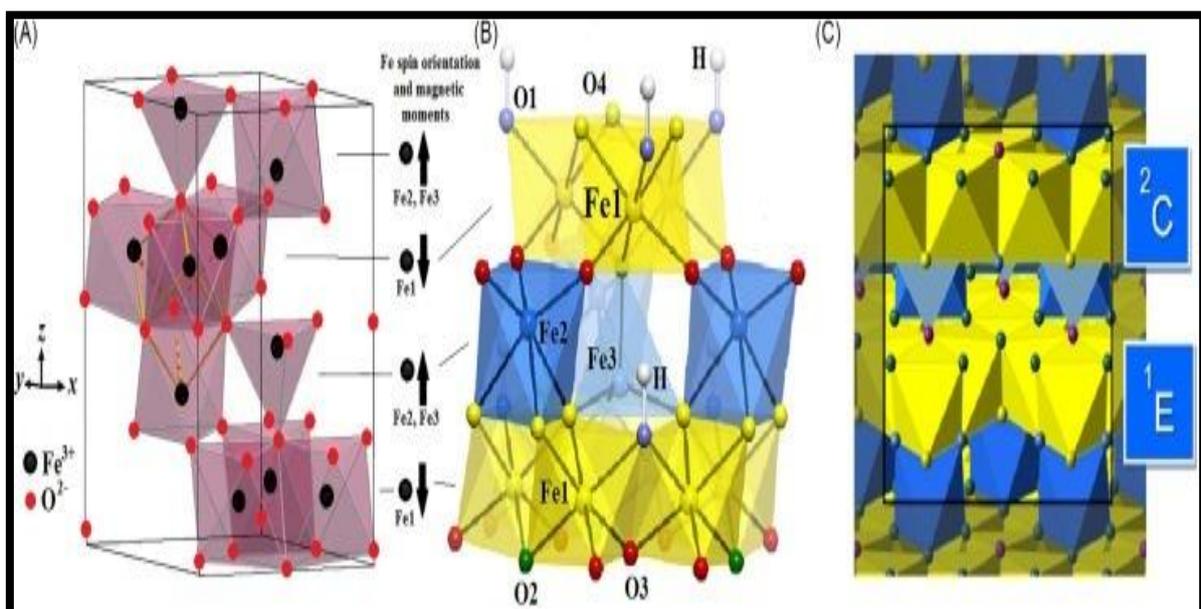
germination de la goëthite se produit aussi bien en surface de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  qu'au sein de la solution [42].

### **b -La ferrihydrite :**

La ferrihydrite (Fh) est un oxyhydroxyde de fer (III) nanoparticulaire (2 à 6nm), de structure désordonnée, rencontré couramment dans le milieu naturel (eaux, sols, sédiments) [43]. La Fh est considérée comme une phase métastable par rapport à la goëthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ; Gt) et l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; Hm) qui sont plus cristallines [44].

La surface spécifique de la ferrihydrite peut influencer sa réactivité, l'interaction avec des adsorbants, sa transformation en Gt et /ou Hm, et sa stabilité thermodynamique [43,45]. Plusieurs facteurs peuvent influencer sur la surface spécifique de la ferrihydrite : comme la température, la source du fer, la présence d'ions en impuretés, et le temps de vieillissement.

Dans le milieu naturel, la ferrihydrite (Fh) est rarement trouvée pure, où elle contient une importante quantité d'impuretés comme Al, Si, Mg et de la matière organique. L'interaction d'ions autres que  $\text{Fe}^{3+}$  avec la ferrihydrite peut être de différentes sortes : incorporation structurale, complexation de surface et/ou précipitation sur la surface à l'échelle du nanomètre [46,47].



**Figure I.7:** Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite .

## **I.3 Les Polymères et les différentes méthodes de déposition**

### I.3.1 Introduction

Les matériaux polymères synthétiques sont aujourd'hui envahi notre quotidien, et sont présents dans tous les domaines d'application : chirurgie, pharmacologie, emballage, agriculture, industrie [48].

Il existe plusieurs méthodes de dépôt de polymères en couche mince [49]. Parmi ces dépôts :

- Le dépôt par voie physique ou PVD
- Le dépôt par voie chimique ou CVD
- Le dépôt par voie sol-gel

Les couches minces de polymères synthétisées par voie chimique CVD ; également appelée CVP ou VDP pour différencier les couches minces de polymères des matériaux inorganiques (métaux ou céramiques) sont de plus en plus utilisées grâce à leur facilité de mise en œuvre et leurs nombreux avantages [50].

Une couche est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat ». Dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques " $\mu\text{m}$ " (typiquement ce sont des couches de 10...100 nanomètres d'épaisseur).

### I.3.3 Classification des polymères

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante.

Il existe différents types des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

**Selon leur nature chimique :**

On distingue :

- **Polymères minéraux :** diamant, graphite, phosphore, soufre, etc.

- **Polymères organiques** : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques. Polymères mixtes Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C - 350°C) comme les silicones [51].

#### **Selon l'origine:**

On peut classer les polymères en trois groupes :

- **Polymères naturels** : cellulose, caoutchouc naturel, etc.
- **Polymères artificiels** : nitrate et acétate de cellulose, ébonite.
- **Polymères synthétiques** : totalement issus du génie de l'Homme [52].

#### **Selon les usages technologiques :**

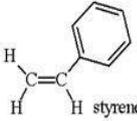
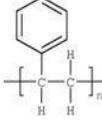
On peut distinguer :

- **Les fibres synthétiques** :(nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- **Les plastiques** : les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- **Elastomères** : - Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène  
- Caoutchoucs naturels. [53].

#### **Selon l'importance économique :**

- **Polymères de grande diffusion**: PE, PP, PS, PVC.
- **Polymères à hautes performances** : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- **Polymères techniques**: polyamides, Polyéthylène.

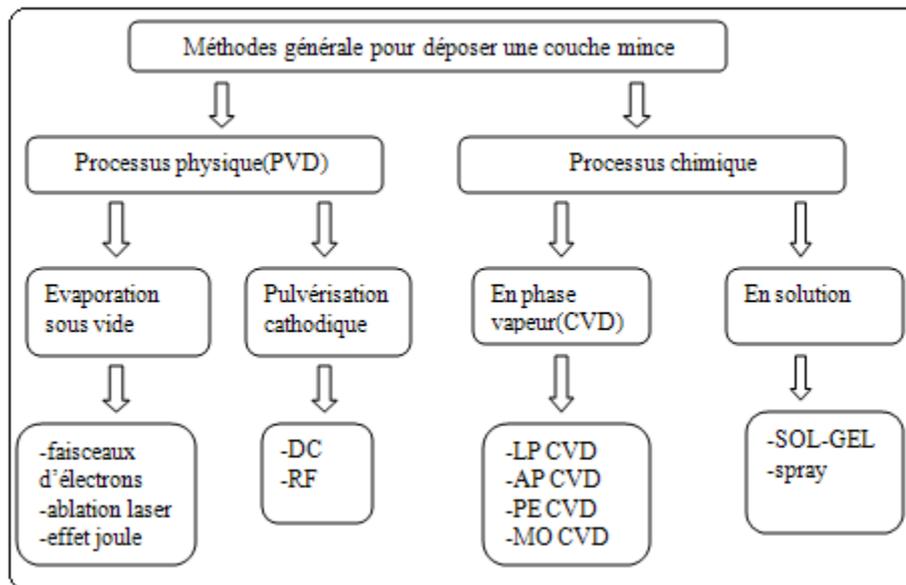
### I.3.4 Domaine d'application des polymères

Monomère	Code	Polymère	Exemples d'application
Éthène $H_2C=CH_2$	 LDPE  HDPE	polyéthylène $\left( \begin{array}{c} H & H \\   &   \\ -C & -C- \\   &   \\ H & H \end{array} \right)_n$	Film d'emballage 
Styrène 	 PS	Polystyrène 	
Chlorure de vinyle 	 PVC	Polychlorure de vinyle	
Propène $H_2C=C(CH_3)H$	 PP	Polypropylène	

**Figure I.8:** Domaine d'application des polymères [55].

### I.3.5 Méthodes d'élaboration :

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), et le dépôt par voie sol-gel. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Nous allons expliquer brièvement ci-dessous quelques méthodes d'élaboration :



**Figure I.9** : classification des méthodes pour déposer une couche mince.

### I.3.5.a Méthodes physiques (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur des phénomènes physiques : l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique (sputtering).

#### I.3.5.a.1 Evaporation sous vide

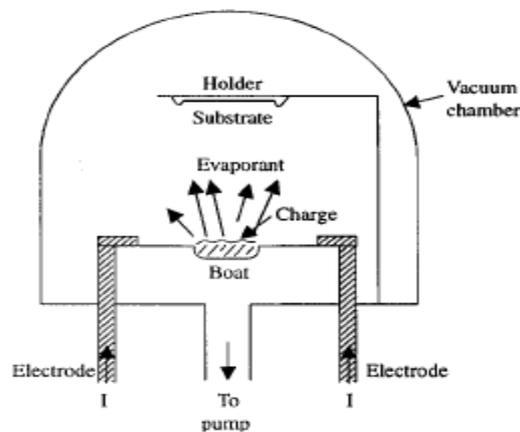
Parmi les méthodes de dépôt physiques, la plus simple est l'évaporation, surtout pour faire des couches minces métalliques.

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. La vitesse de dépôt dépend :

- De la température de la source
- De la distance entre le creuset et le substrat,
- Du coefficient de collages des espèces évaporées sur le substrat (Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute).

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [56].

Le schéma de principe est présenté sur la figure:

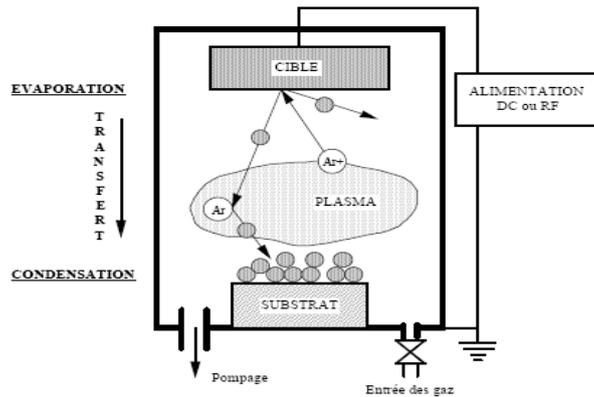


**Figure I.10:** Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.

#### I.3.5.a.2 Pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation cathodique est une seconde méthode de dépôt physique en phase vapeur. Dans ce cas une différence de potentiel est appliquée dans le bâti, qui permet de créer à partir d'un gaz un plasma d'espèces ionisées.

Les espèces positives bombardent les atomes de la cible qui sont alors pulvérisés et se condensent sur le substrat au niveau de l'anode formant ainsi la couche mince. Donc par pulvérisation cathodique, des matériaux très différents peuvent être élaborés, des conducteurs, des isolants, des matériaux plus ou moins complexes avec un arrangement amorphe ou cristallin des atomes [57].



**Figure I.11:** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique (cible face au substrat) [58].

- Il existe deux cas de pulvérisation :

. La pulvérisation directe où la couche mince est constituée des mêmes composés chimiques que la cathode.

. La pulvérisation réactive où la couche mince est constituée de composés chimiques autres que ceux de la cathode.

### I.3.5.b Méthodes chimiques

#### I.3.5.b.1 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôts chimiques en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans l'enceinte dans laquelle est placé le substrat chauffé.

#### I.3.5.b.2 Dépôt par voie sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux à partir de précurseurs en solution. Elle possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces, et elle permet d'élaborer de films protecteurs, de films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs) ou films antireflets. Ce procédé est très utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation

[59-60] et t l'élaboration de matériaux à porosité contrôlée [61-62] [mais c'est dans la réalisation de dépôts en couche mince [63] qu'il trouve sa principale application en optique.

Dans la réalisation d'une couche mince par voie sol-gel on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- Préparation de la solution de dépôt.
  - Dépôt de couches minces.
  - Traitement thermique.
- Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ces différentes méthodes sont les plus souvent utilisées :

#### **a-Spin-coating (Centrifugation)**

L'enduction centrifuge est une technique de dépôt de couche mince permettant d'obtenir des dépôts allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

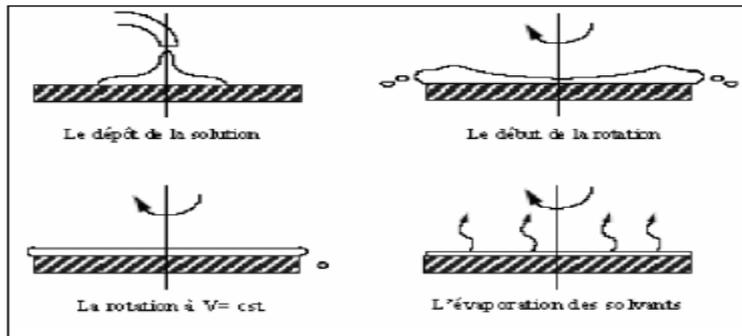
Ce procédé consiste alors à injecter quelques mL de solution sur un substrat maintenu par du vide sur un plateau en rotation. Cette technique s'appuie alors sur la force centrifuge afin d'étaler la solution de manière homogène sur le substrat [64].

La préparation d'une couche passe par quatre étapes essentielles [65] :

Le dépôt de la solution sur le substrat.

- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement.
- La rotation uniforme
- L'évaporation
- L'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé [66].

Ces étapes de dépôt de couche mince sont schématisées par la figure suivant et du liquide vers l'extérieur du substrat.



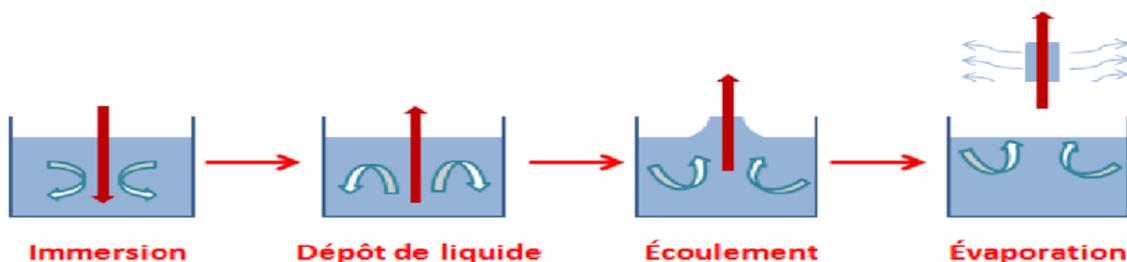
**Figure I.12:** Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [67].

### **b-Dip-Coating (trempage)**

C'est la méthode la plus simple de synthèse de couches minces à partir de solutions chimiques à un rythme rapide avec le degré de contrôle maximal. Le revêtement par trempage est une technique facile et économique largement utilisée dans de nombreux domaines industriels pour déposer sur n'importe quel substrat, y compris les films métalliques, céramiques, polymères et fibreux, etc. L'approche consiste à immerger un substrat dans la solution de revêtement.

Le physicien Scriven décrit le processus de cette méthode en cinq étapes [68] :

- l'immersion,
- le début de la sortie du substrat,
- le dépôt liquide et début d'écoulement,
- le flux
- l'évaporation.



**Figure I.13 :** Les étapes du procédé de dip-coating.

### **c-Pulvérisation (le spray-coating)**

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support ou il se dépose [69], la solution de plusieurs composés réactifs vaporisée puis projeté à l'aide d'un

atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée.

❖ Avantages et inconvénients des méthodes de dépôt par voie sol-gel :

**Tableau I.4 :** Les avantages et les inconvénients des méthodes de dépôt par voie sol-gel [70].

	<b>AVANTAGES</b>	<b>INCONVINIENTS</b>
<b>Dip-coating</b>	Taille et forme d'objet quelconque Simple et faible coût Contamination minimale Atmosphère facilement contrôlable	Grande quantité de solution est nécessaire  Procédé non recommandé pour l'élaboration de différentes multicouches à cause des contaminations croisées  Revêtement sur les deux coté du substrat
<b>Spin-coating</b>	Seulement de petite quantité de solution est nécessaire  Procédé rapide Pratique pour l'application multicouche Equipement disponible commercialement	Convient mieux pour des substrats circulaires  Revêtement non uniforme sur des très grands substrats  Il est difficile de garder l'appareil propre
<b>Spray-coating</b>	Pratique Surface complexes	Plus cher Perte de solution lors de l'application

### I.3.6 Travaux réalisés

-Zermane et al. [71] ont étudié l'adsorption compétitive du JB28 et 4- nitro- phénol sur un complexe organo- inorgano- montmorillonite à base de fer les différents résultats obtenus montrent ils ont montré que ce support se caractérise par de fortes rétentions des solutés étudiés. Dans les systèmes monocomposés simples, a été constaté que cette matrice présente une affinité plus élevée envers le JB28 qu'envers le 4 - NP. Dans les mélanges binaires, la présence de JB28 dans le système améliore la capacité d'adsorption de 4 - NP notamment pour des rapports JB28 / 4 - NP élevés.

- De leur côté, Cheknane et al. ( 2010 ) ont effectué des études sur l'adsorption dynamique sur un lit fixe de certains polluants susceptibles de polluer l'eau sur des supports granulés à base d'argile pontée ( COTAG ) ( montm - Al - CTAR ) Il a été montré que la durée de vie de lit de l'adsorbant dépend essentiellement de la vitesse du flux entrant , de la concentration initiale en polluant et de la hauteur du lit d'adsorbant [ 77 ] .

-Dans une étude relative à l'adsorption compétitive des ions métalliques , vimal et al.[72 ] ont étudié l'adsorption compétitive des ions de cadmium ( Cd ( II ) ) et le nickel ( Ni ( II ) ) en solution aqueuse , sur la cendre de balle de riz ( RHA ) . Ils ont montré que, les capacités d'adsorption dans les mélanges binaires de - RRS obéissent à l'ordre suivant ; Cd ( II ) > Ni ( II ) . Dans cette étude, le modèle de Freundlich s'est avéré le plus adapté pour représenter les paramètres des isothermes d'équilibres binaires.

-Dans le même contexte, Barka et al. [73] en 2006 ont réalisé une étude comparative de l'adsorption en régime statique de trois colorants textiles (bleu de méthylène, jaune basique et JK2R) sur du phosphate naturel et un charbon actif. Les résultats expérimentaux montrent que les cinétiques d'adsorption sur le charbon actif sont plus rapides que celles obtenues sur le phosphate avec des rendements considérables.

-En mélanges binaires, B. Noroozi et al. [74] en 2007 se sont intéressés à étudier l'adsorption d'un mélange binaire de deux colorants cationiques sur un charbon actif granulé. Ces auteurs ont constaté que, l'équation de Freundlich représente bien les résultats expérimentaux pour les systèmes contenant le bleu basique 41. Par contre, l'équation de Myers semble bien expliquer l'adsorption binaire du rouge basique 18 et du bleu basique 41.

-Meral Turabik en 2008 [ 75 ] a étudié l'adsorption en mélanges binaires de deux colorants [ rouge basique 46 ( RB46 ) / jaune hasique 28 ( JB28 ) sur une bentonite . Celle - ci a montré une affinité plus élevée plutôt pour le RH46 que pour le JB28.

-Bouras et al en ( 2010 ) ont utilisé deux supports de type ( COIMP - AL , COIMP - Fe ) dans l'adsorption en mélange du couple ( pentachlorophénol PCP / acides humiques AH ) . Les résultats obtenus ont montré que la rétention des molécules de PCP sur les supports COIMP . Me est fortement influencée par la présence des AH dont l'hydrophobie et le poids moléculaire sont très élevés [76] .

-En 2006 : Malgorzata Grybos a adopté une approche expérimentale du rôle de la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et de la dynamique des matières organique sur les transferts de métaux à l'interface. Le travail a pour objectif d'identifier les mécanismes exacts de ces transferts. Les résultats d'études expérimentales ont montré que la plupart des éléments traces métalliques (ETM) mobilisés est lié à la matière organique (MO). La libération de MO est engendrée par la désorption, provoquée par l'augmentation du PH due aux réactions de réduction [78].

-En 2011:Bin Lu et al ont réalisé une étude comparative sur la transformation des oxyhydroxydes de fer : basée sur données théoriques et expérimentales. Dans cet article, la transformation de l'akaganéite et de la goethite en hématite en présence de la trace Fe(II) a été étudié en détail, la transformation de divers oxyhydroxydes 19 de fer en présence de trace Fe(II) a été comparée en fonction des résultats expérimentaux, de la stabilité thermodynamique, de la structure cristalline et du mécanisme de transformation [79].

-En 2013 : Meng-nan Lu et al ont fait une étude sur la précipitation et vieillissement par micro-ondes des oxyhydroxydes de fer à faible température pour d'éventuelles applications hydro métallurgique. Cette étude préliminaire a examiné le rôle de rayonnement micro-ondes sur les précipitations et le vieillissement des oxyhydroxydes de fer à T=60°C. Cette étude à mis en évidence les avantages de la précipitation/vieillissement à bases température assistée par micro-ondes comme un processus de faible énergie pour transformer les oxyhydroxydes de fer, avec des applications probables dans la rhéologie de lisier, synthèse de nanoparticules, et adsorption [80].

-En 2015, Takuji Yamamoto et al ont étudié l'élimination en phase gazeuse du sulfure d'hydrogène à l'aide d'oxyhydroxyde de fer à faible température : Mesure de la courbe de rupture et modélisation du mécanisme de sulfuration. Dans le but de la désulfuration de cet article, Yamamoto et al ont étudié les performances d'un adsorbant d'oxyhydroxyde de fer (ferrihydrite) autour de la température ambiante. En mesurant un lit emballé BTC sous différents [81].

## CHAPITRE II

### MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

#### II.1 Préparation des poudres oxydes hydroxydes de fer

##### II.1.1 $\alpha$ -FeO(OH)

La synthèse de  $\alpha$ -FeO(OH) a été réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell. [82]. Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 mL de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1M) (> 98 %, Prolabo) avec 180 mL de NaOH (5M) (> 98 %, prolabo) sous agitation et bullage d'azote afin d'éviter la carbonatation par le dioxyde de carbone atmosphérique.

Le mélange est ensuite dilué à 2 L avec de l'eau bi-distillée puis placé à l'étuve à 70 °C pendant une durée de 60 heures. Le précipité obtenu est centrifugé pendant 15 minutes puis lavé trois fois dans 500 ml d'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès des nitrates [83,82]. Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures, le solide est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène puis récupéré dans un flacon sombre.

##### II.1.2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  a été synthétisé selon le protocole de Schertmann et Cornell [82]. La préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 ml d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0,5 M.

La séparation solide-liquide est réalisée directement par décantation. Après élimination du surnageant, lavages répétés à l'eau bi-distillée et centrifugations, le résidu solide obtenu est séché dans une étuve à 25 °C. Après broyage, la poudre est récupérée dans un flacon sombre et protégée contre d'éventuelles contaminations par les produits organiques [83,82].

#### II.2 Caractérisation des Adsorbants

Les différentes techniques utilisées qui permettent la caractérisation des adsorbants sont : La diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

### II.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons ( $0.1 < X < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [84], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

### II.2.2 Observation en Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Les différentes parties de l'instrument sont décrites : les sources d'électrons, la colonne électronique et les différents détecteurs [85].

### II.2.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge ( $\lambda$  comprise entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$  soit  $\nu$  compris entre 0.04 et 0.4  $\text{cm}^{-1}$ ).

## II.3 Application à l'adsorption

### II.3.1 Préparation des solutions

Les solutions aqueuses de polluants ont été préparées à partir d'une dilution concentrée des solutions mères, = 1 g/L, Cette concentration est inférieure aux limites de solubilités généralement admises. Ces solutions mères sont préparées dans l'obscurité, par dissolution sous agitation magnétique du soluté dans l'eau, pendant 24 heures. Elles sont renouvelées toutes les semaines, des concentrations en mélange binaire (A/B) pour les différents rapports (1.2.3). Le choix de ces molécules et ces concentrations résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes.

Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par spectrophotomètre d'absorption UV visible à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

### II.3.2 Spectrophotométrie UV-Visible

La détermination des concentrations des deux polluants organiques est effectuée par dosage spectrométrique UV- visible. le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type (shimadzu 1900 pharماسpec) aux longueurs d'onde appropriées  $\lambda_{max}$ , Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ces deux solutés sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm permet de déterminer les longueurs d'onde du maximum d'absorption.

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photo dégradation.

- Au préalable, des courbes d'étalonnages ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque micropolluant.
- Dans le cas des mélanges binaires les concentrations résiduelles sont corrigées en utilisant les équations suivantes :

$$C_{BY} = \frac{\epsilon_{GM2}d_{\lambda1} - \epsilon_{GM1}d_{\lambda2}}{\epsilon_{BY1}\epsilon_{GM2} - \epsilon_{BY2}\epsilon_{GM1}} \quad \text{Eq.2.2}$$

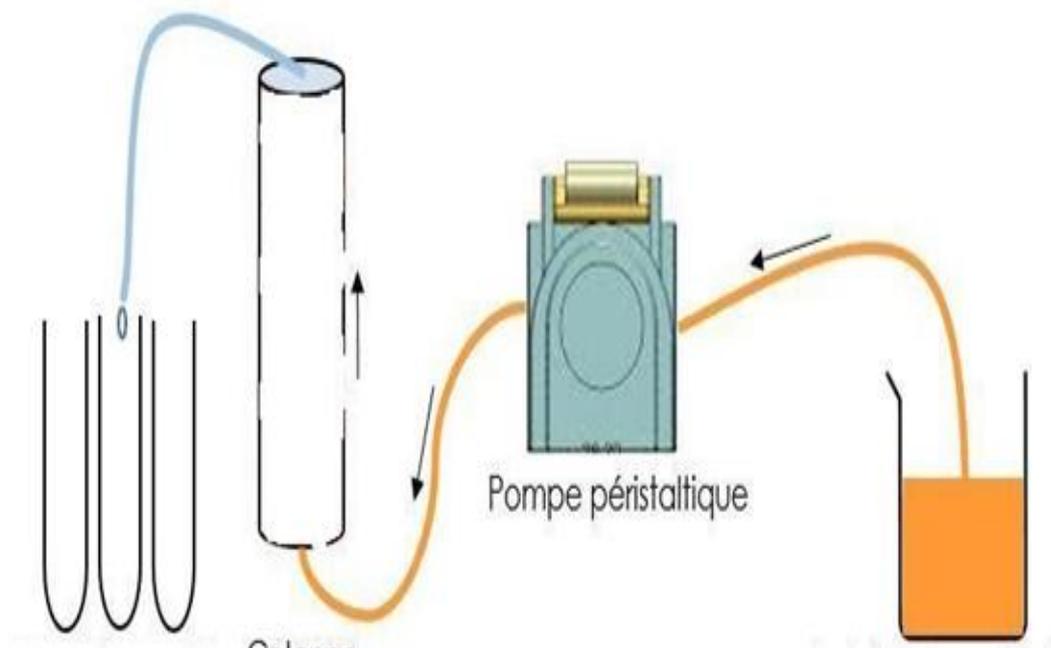
$$C_{GM} = \frac{\epsilon_{BY1}d_{\lambda2} - \epsilon_{BY2}d_{\lambda1}}{\epsilon_{BY1}\epsilon_{GM2} - \epsilon_{BY2}\epsilon_{GM1}} \quad \text{Eq.2.3}$$

### II.3 3 Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe

L'expérience de l'adsorption dynamique en lit fixe est effectuée dans une colonne. L'alimentation en solution colorée est réalisée par une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de A et B.

Des prises d'échantillon sont effectuées des mesures de l'absorbance aux longueurs d'ondes appropriées.

Pour décrire l'adsorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit d'adsorption on utilise des relations de Transfer entre les phases mobile (liquide) et solide fixe pour cela le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu en fonction du temps et de l'espace.



**Figure II.1 :** Suivi de l'adsorption sur colonne

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

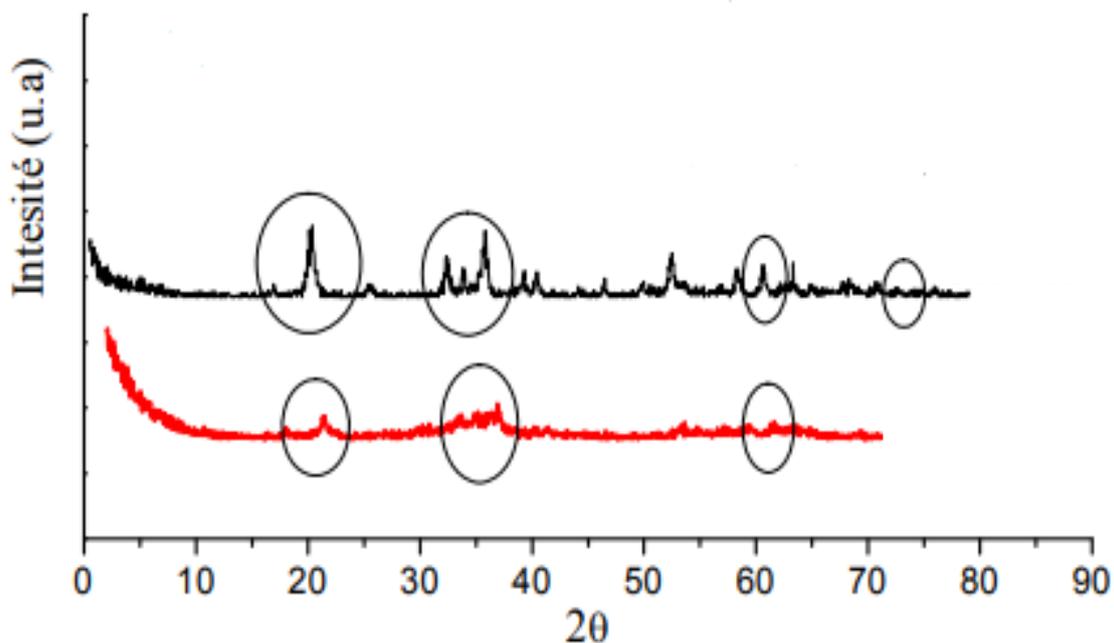
Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs aux points suivants :

- Caractérisation physico-chimique des adsorbants synthétisés.
- Etude de l'adsorption dynamique .

#### III.1 Caractérisation physico-chimique de l'hydroxyde

##### III.1.1 Diffraction des Rayon X (DRX)

Les diffractogrammes obtenus des oxyhydroxyde de fer sont donnés dans les Figures :



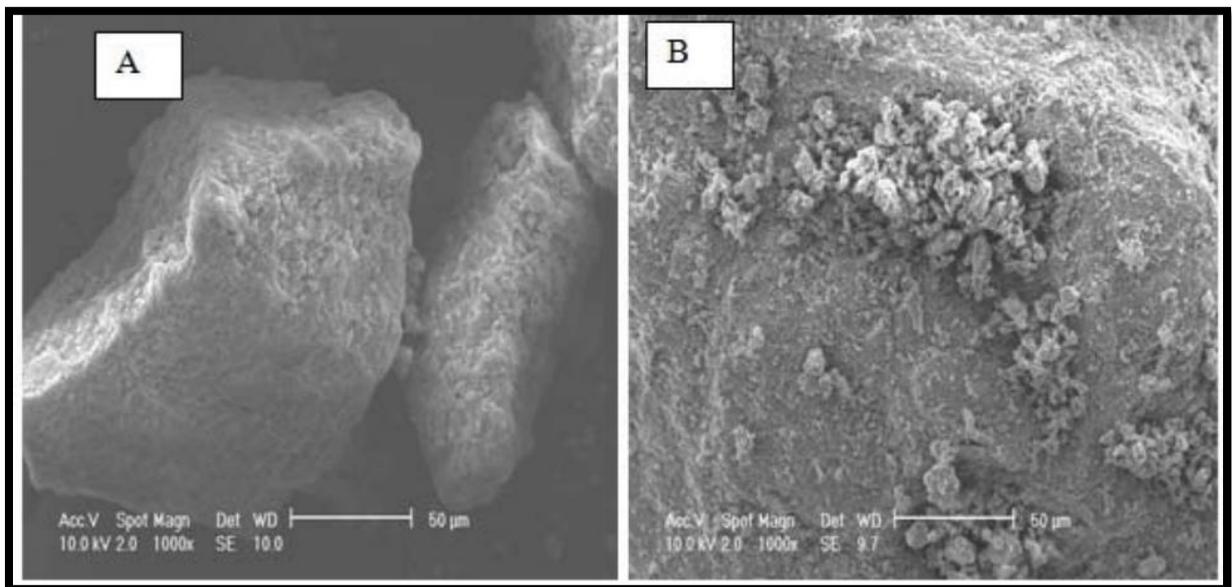
**Figure III .1** : Image des Diffractogrammes montrant des (oxy) hydroxydes

Le diagramme XRD de spectre de poudre de oxyhydroxyde de fer synthétisé est montré l'apparition de certaines raies situées  $2\theta \geq 20^\circ$  attribuées aux différents (oxy) hydroxydes de fer. Celles-ci, existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % principalement pour la ( $\alpha$ -FeO(OH)) et hydroxyde de fer . ce qui concorde parfaitement avec les résultats trouvés dans la littérature Cornell, R. M. and U. Schwertmann.

### III.1.2 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB) :

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le but d'examiner la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées. Les résultats obtenus par MEB (figure III.2) montrent des morphologies différentes :

Les néoformations des (oxy)hydroxydes métalliques de fer qui est mise en évidence à travers les résultats obtenus par la microscope électronique à balayage (MEB) Ces résultats qui concordent montrent clairement l'hétérogénéité du matériau. En effet, ces (oxy)hydroxydes apparaissent sous forme de dépôts plus ou moins accentués

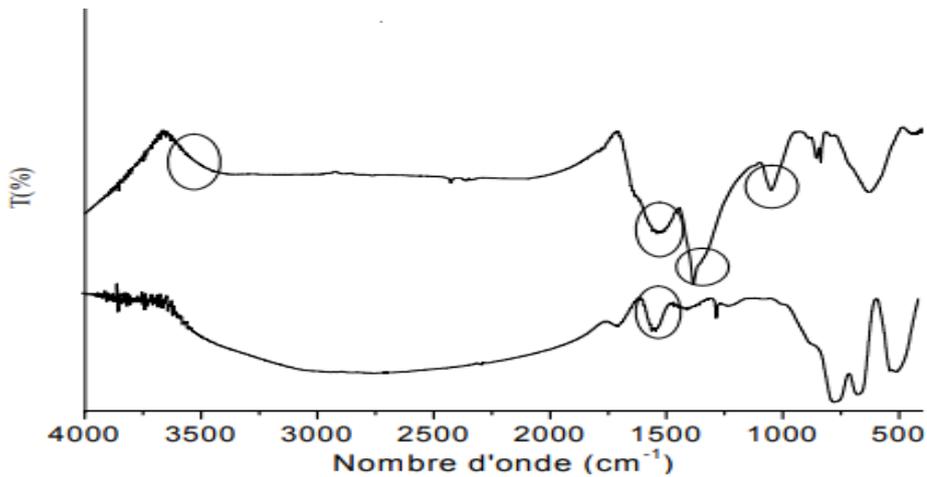


**Figure III.2 :** Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy) hydroxydes de fer préparés.

De plus, Les images de MEB relatives à la (Figure III.2), montrent des structures plutôt opaques et non régulières reflétant ainsi l'existence de ces (oxy) hydroxydes sous forme de précipités.

### III.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels potentiellement réactifs dans des mécanismes d'adsorption.



**Figure III .3:** Spectres IRTF de la poudre oxyhydroxyde de fer .

La spectrométrie infrarouge IRTF est une méthode d'analyse sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode d'étude des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié. Cette analyse est utilisée ici, non seulement, comme outil d'analyse minéralogique dans le but de compléter les analyses diffractométriques, mais surtout pour mettre en évidence la néoformation des (oxy)hydroxydes ferriques étudiés. Les spectres IRTF sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution ( $R= 8$ ). La Figure présente les différents spectres relatifs aux deux (oxy)hydroxydes ferriques étudiés L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

-Les vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  sont caractérisées par une bande située à  $3410\text{cm}^{-1}$  [23].

Au terme de cette analyse, nous pouvons déjà avancer les conclusions suivantes :

- les oxyhydroxydes ferriques sont mise en évidence par les spectres IRTF à travers les bandes intenses apparaissant entre 3000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que ceux situés aux alentours de

1500  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des (oxy)hydroxyde de fer (les bandes localisées à 4000 et 3450  $\text{cm}^{-1}$  (large) et 1620 jusqu'à 1300  $\text{cm}^{-1}$  (petite) .

- Contrairement à de nombreux (oxy)hydroxydes, il n'a pas de bande correspondant aux hydroxyles entre 3600-3700  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic situé à 3155  $\text{cm}^{-1}$  apparaissant dans le spectre de la correspond à la vibration de la liaison OH.

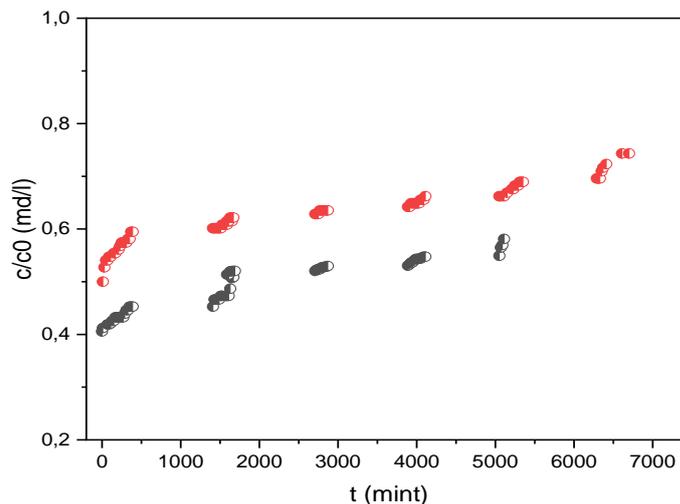
### III.2 Résultats de l'adsorption dynamique

Les tests d'adsorption dynamique ont été effectués dans des colonnes en avec un diamètre interne et hauteur .

Les essais d'adsorption dynamique sont réalisés selon les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale  $C_0$  et Débit d'alimentation  $Q \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  pour les polluants

Pour étudier l'adsorption dynamique, plusieurs essais ont été effectués en colonne à lit fixe à un débit d'alimentation ( $Q \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Les différents résultats obtenus sont représentés sous forme des courbes de percées donnant  $C/C_0$  en fonction du temps



**Figure III.4:** courbes de percées en mélange binaire (A/B) sur oxyhydroxyde de fer .

De façon générale, ces courbes montrent que la présence du co adsorbat dans le mélange binaire entraîne une augmentation considérable dans les capacités d'adsorption. Cette amélioration est due principalement aux forces d'interactions électrostatiques.

L'examen de ces courbes montre que la présence du co-adsorbat améliorée l'adsorption du adsorbat initiale ainsi que le temps de percé apparaissent plus rapidement ce qui montre la saturation rapide d'oxy hydroxyde d fer .

Pour des débits d'alimentation le temps de contact entre l'adsorbat et adsorbant grand plus le temps de perçage est long,

D'une manière générale pour les rapports massiques ( $r = A/B$ ) utilisés, les quantités adsorbées dans les systèmes binaires Couple d'adsorbat : pour un rapport de  $r = 1$  pour les deux adsorbats sont nettement supérieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont étudiés séparément .

# Conclusion

Cette étude est inscrite dans le cadre global de la recherche dans le domaine de traitement des effluents industriels, l'objectif était de synthétiser des adsorbants à base d'oxyhydroxyde de fer destinés à l'élimination des certains susceptibles de polluer les eaux polluants, afin de montrer l'efficacité de ces adsorbants nous avons utilisé de polluants appliqué en mode dynamique sur une colonne fixe en mélange binaire. Pour les différentes conditions opératoires examinées sous forme des courbes de percée nous avons tiré les conclusions suivantes :

- Le temps de saturation de la colonne est inversement par rapport au débit utilisé est à la concentration initiale du soluté.
- Pour des débits d'alimentation faible le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant grand.
- Pour des débits d'alimentation élevée les temps de percées sont plus courts.

Nos résultats ont permis d'affirmer que les adsorbants à base d'oxyhydroxyde de fer ont de bons rendements d'élimination en mode continu.

À travers les études effectuées la perspective est de poursuivre et approfondir la recherche et améliorer cet adsorbant étudié.

Nous pensons qu'il sera utile de continuer en réalisant les travaux suivants :

- Adsorption en dynamique en faisant variation des conditions opératoires comme :

- $C_i$  concentration initiale.

-H la hauteur de lit.

- Nature d'adsorbant.

- Nature d'adsorbant.

-pH de milieu

En système monocomposé simple et en mélange binaire

## ANNEXES

- **Poudre d'(oxy)hydroxydes de fer:**



**Figure.C1** Poudre  $\alpha$ -FeO(OH).

- **Diffraction des rayons X (DRX) :**



**Figure C.2:** Appareil de diffraction des rayons x (DRX).

- Spectrophotomètre UV:



**Figure C.3 : l'appareil UV.**

- **Pompe péristaltique :**



**Figure C.4:** Pompe péristaltique.

- **Microscope électronique à balayage (MEB) :**



Figure C.5: MEB FEI QUANTA 650.

- Centrifugeuse :

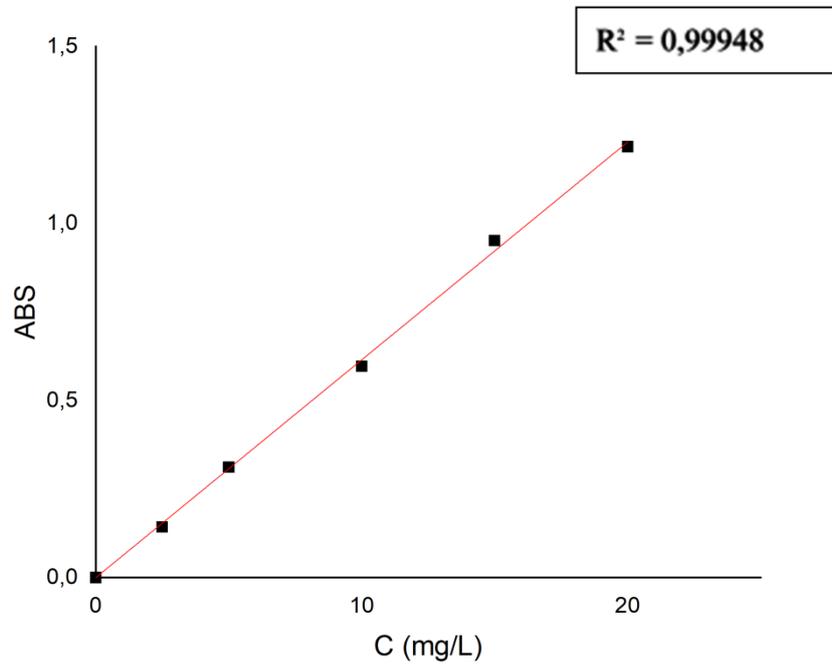


Figure C.6 : Appareil de centrifugation.

- Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :



**Figure C.7 :** Appareil de FTIR-6800.



**Figure C.9 :** Courbe d'étalonnage.

## Références bibliographique

- [1] Gherardi B., Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).
- [2] Montgomery, Y.J.M., "Water treatment principles and designs ", Ed.J.Wiley&Sons,New York ,(1985)
- [3] F. Stoeckli, A. Lavanchy et D. Hugi-Cleary. Dubinin's theory : a versatile tool in adsorption science, in "Fundamentals of Adsorption FOA6". F. Meunier Ed, Elsevier Oxford, 1998.
- [4] N.GHALMI et A. SIFER, "Essais d'adsorption du phénol et cuivre sur charbon (2006)
- [5] S.Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2009.
- [6] A. MEKARZIA. " Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux ".Thèse de Magister. Ecole Nationale polytechnique, (2000).
- [7] R.Gaboriaud. Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. Ed., Ellipses, (1998) Paris.
- [8] N. Yahiaoui. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012).
- [9] A. Khar Fallah. Les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'Hidi, (2003).
- [10] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse de doctorat, Université Agadir, (2009).

- [11] W. J. Weber Jr et B. M. Van Vliet. In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1980.
- [12] M. Mekaoui, thèse de Doctorat d'Etat, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat, (2001).
- [13] F. Bouchemal et S. Achour., Essais d'Adsorption de la Tyrosine sur Charbon Actif en Grains et en Poudre, Larhyss Journal, 2007.
- [14] HILLEL, Maiza, Modélisation Des Cinétiques d'adsorption Dans Le Cas Du Phénol et Du Bleu de Méthyle Sur Le Charbon Actif En Grain. Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.
- [15] Sedira, Nora, Etude de l'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes. Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013),.
- [16] Aziri, Sabrina, Étude de l'adsorption Du Nickel Par Des Biosorbants. thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou.
- [17] YAHIAOUI, Nouara, " Étude de l'adsorption Des Composés Phénoliques Des Margines d'olive Sur Carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon Actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri TiziOuzou, 2012.
- [18] Adsorption En Traitement De l'air .Techniques De L'air. Techniques de l'ingénieur, Traité Environnement, G1 770-7 pierre le Cloirec. (2000).
- [19] Pierre le Cloirec. Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, (2000) G1 770-7.
- [20] A. Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse doctorat, Université de Boumerdes, (2012).
- [21] M. Sahel, O. Ferrando-Dusart, Adsorption dynamique en phase liquide sur Charbon Actif : comparaison et simplification de différents modèles, Revue des Sciences de l'Eau, 6(1), (1993).
- [22] Etude Cinétique Et Thermodynamique De L'adsorption Des Métaux Lourds Par L'utilisation Des Adsorbants Naturels, Thèse Doctorat par A. Hamouche, Université De Boumerdes, 2012.

- [23] N. Tufenkji, M. Elimelech, Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions, *Langmuir*, 20 (2004)
- [24] S. Gupta, B.V. Babu, Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chem. Eng. J.*, 150 (2009).
- [25] C. Jeon, K.H. Park, Adsorption and desorption characteristics of mercury (III) ions using aminated chitosan bread, *Water Res.*, 39 (2005).
- [26] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques, technique de l'ingénieur, - Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003).
- [27] F. Benamraoui ; Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de magister, (2014).
- [28] F. Mokhtari . Synthèse et caractérisation d'argiles pontées à l'aluminium et au titane . Thèse de magister Université D'oran Essenia (1991) .
- [29] J. Bouaziz , B. Elleuch , R. El Garbi , Synthèse et caractérisation de gels de silice obtenus à partir du sable tunisien . *J. Soc . Chem . Tunisie* vol . III (6), (1993).
- [30] M Teng , F Li , B Zhang , A. Taha . Electrospun cyclodextrin - functionalized mesoporous polyvinyl alcohol / SiO<sub>2</sub> nanofiber membranes as a highly efficient adsorbent for indigo carmine dye 385 (2011).
- [31] K Park , JH Kim . Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, *Carbon*, 39 ( 2001).
- [32] Composition du bois propriété physique : [passion.bois.free.fr](http://passion.bois.free.fr)
- [33] 7380-0633-7 & ISSN : 1150-3912 332 AFES , Référentiel pédologique 1995 , ( D. Balze ) EDITION INRA , Paris 332 p . ISBN 2 I.
- [34] Schwertmann U., and Cornell R.M. 2000 Iron oxides in the laboratory preparation and characterization Second, Edition Germany Wiley-VCH.
- [35] Benoit, C., " Etude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux nanostructures a base de fer préparés par chimie douce et utilisables comme électrode positive d'accumulateurs au lithium «, thèse de doctorat, Université Paris Sud11, France, (2007).

- [36] Cornell, R.M. Schertmann, U. The Iron Oxides, WILEY-VCH, Germany, 2003.
- [37] Monnier, J, « Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation », Thèse de l'Université Paris 12, soutenue le 8 décembre 2008.
- [38] A. ARAREM . ; " étude de la rétention du radio césium sur supports argileux modifiés a base d'une bentonite algérienne " thèse magister, université SAAD DAHLEB – Blida, (2008).
- [39] Yang, H.; Lu, R.; Downs, R. T.; Costin, G. Goethite,  $\alpha$ -FeO(OH), from singlecrystal data. Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online E62(12), i250-i252. (2006).
- [40] Boily, J.-F.; Lutzenkirchen, J.; Balmes, O.; Beattie, J.; Sjöberg, S. Modeling proton binding at the goethite ( $\alpha$ -FeOOH)-water interface. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 179(1), (2001).
- [41] Blot, A. Caractérisation des chapeaux de fer en milieu latéritique cuirassé. Comptes-rendus de Géoscience 336, 1473-1480. (2004).
- [42] Wang, Tingjie; Jin, Yong; Wang, Zhanwen; Yu, Zhiqing. A study of the morphology of the goethite crystallization process. Chemical Engineering Journal 69(1), 1-5. (1998).
- [43] Cornell RM, Schwertmann U. The iron oxides. Wein-heim: VCH Verlag. 570 p . (1996).
- [44] Navrotsky A, Mazeina L, Majzlan J. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. (2008). Science 319, 1635-1638.
- [45] Cornell, R. M.; Schwertmann, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley–VCH, Darmstadt, (2003).
- [46] Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Terada, Y., Sakata, M., Antimony(V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron. oxyhydroxides. Environ. (2010). Sci. Technol. 44, 3712–3718.
- [47] Tang, Y., Michel, F.M., Zhang, L., Harrington, R., Parise, J.B., Reeder, R.J., (2010) Structural properties of the Cr(III) Fe(III) (oxy)hydroxide compositional series: insights for a nanomaterial “solid solution”. (2010). Chem. Mater. 22, 3589–3598.
- [48] Sampa Chakrabarti, Smritikana, Banerjee, Baseb Chaudhuri, Sekhar Bhattacharjee,

Binay K. Dutta « Application of biodegradable natural polymers for flocculated sedimentation of clay slurry », *J. Bioresource Technology* 99, p : 3313 (2008).

[49] N. Zerdoumi ; «Elaboration de composites à base de PEBD: Etude des effets du taux de Charges et des interactions à l'interface», UNIVERSITE FERHAT ABBAS, SETIF Algérie(2015).

[50] J.-H. Park and T. S. Sudarshan. *Chemical Vapor Deposition*. 2001, ASM International.

[51] [En ligne]; disponible sur le site :<http://dspace.univ-biskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4326/3/chapitre%20%2001.pdf> (10/6/2019).

[52][http://mms2.ensmp.fr/mat\\_paris/elaboration/transparents/Amphi\\_4\\_Elaboration\\_Polymeres.pdf](http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/elaboration/transparents/Amphi_4_Elaboration_Polymeres.pdf).

[53] [En ligne]; disponible sur le site: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A8re> (16/06/2019).

[54] CARREGA M. - Aide mémoire. *Matières plastiques*. Dunod 2 ed, 2009.247 p.

[55] [En ligne]; disponible sur le site: <https://www.google.com/search?rlz=1C1CHBD> (18/03/2019).

[56] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida , M. Niiya, *Proceeding of the 5 th International Display workshops*, (1998) 511.

[57] MOOC Nano, COMUE Université Paris Saclay & Université Paris-Sud

[58] Bruno Mauvernay, thèse de doctorat, Paul Sabatier (2007)

[59] I. Lisiecki, V. Halte, C. Petit, M.-P. Pileni, J.-Y. Bigot, «Vibration Dynamics of Supra-Crystals of Cobalt Nanocrystals Studied With Femtosecond Laser Pulses», *Adv. Mater.*, 20, 4176-4179 (2008).

[60] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, J. Tauc, «Surface generation and detection

of phonons by picosecond light pulses", Phys. Rev. B, 34, 4129 (1986).

[61] H. Haus, J. Fujimoto, E. Ippen, "Analytic theory of additive pulse and Kerr lens mode locking", IEEE Journal of Quantum Electronics, 28, 10, 2086-2096 (AAA).

[62] H. Piombini and P. Voarino, "Apparatus designed for very accurate measurement of the optical re\_lection", App. Opt., 46, 36, 8609-8618 (2007).

[63] P. Voarino, H. Piombini, F. Sabary, D. Marteau, J. Dubard, J. Hameury and J. R. Filtz, "High-accuracy measurements of the normal specular re\_ectance", App. Opt., 47, 13, C303-C309 (2008).

[64] THESE DE DOCTORAT DE LE MANS, UNIVERSITE COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE ECOLE DOCTORALE N° 596 Matière, Molécules, Matériaux.

[65] Brinker, C., Hurd, A., Schunk, P., Frye, G. and Ashley, C. (1992), 'Review of sol-gel thin film formation', Journal of Non-Crystalline Solids 147-148(C), 424-436.

[66] Bornside D.E., Macosko C.W. and Scriven L.E. (1989). Spin coating: Onedimensional model. Journal of Applied Physics, 66, 5185-5193.

[67] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, J. Imaging Technol. 13, (1987) 122.

[68] L. E. Sciven in Better Ceramics Through Chemistry III edited by C.J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988) 717.

[69] M. Attallah , Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel , Université Mentouri-Constantine, Thèse de Magister (2010).

[70] C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, J. Ceram. Soc. Japan 99, 862 (1991).

[71] ZERMANE, F ; « développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique » ; thèse de doctorat , université de blida ; 2010.

- [72] VIMAL - CHANDRA , S. , INDRA - DEO , M. , INDRA - MANI , M. , ( 2006 ) - " Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash " , Chem - Eng Journal , 117 , 79-91 .
- [73] BARKA , N. , NOUNAH , A. , ASSABRANE , A. , AIT ICHOU Y. , « Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles comparaison avec le charbon actif » , Covaphos II V. 4 , ( 2008 ) , ISBN : 9954-8734-1-4 .
- [74] Noroozi , B , Sorial , G.A , Bahrami , H. , Arami , M. , « Adsorption of binary mixtures of cationic dyes » , University of Cincinnati , P.O , V. 76 , Issue 3 , ( 2008 )
- [75] TURABIK , M. , « Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite : Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method » > , Journal of Hazardous Materials , 158 , ( 2008 ) . 52-64.
- [76] BOURAS , O. , Bollinger , J - C , Baudu , M. - « Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium - modified , Fe- and Al - pillared montmorillonites » > , Applied Clay Science . (2010), 50, 58-63.
- [77] B.CHEKNANE , - etude de la granulation de supports hydrophobes a base d'argile pontées et de matériau inerte application a la mobilite et l'adsorption dynamique ; thèse de doctorat , université de blida (2010).
- [78] M. Grybos, Une approche expérimentale du rôle de la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et de la dynamique des matières organiques sur les transferts de métaux à l'interface sol/eau, Rennes 1, thèse de doctorat (2006).
- [79] L. Bin, G.Hui, L.Ping, L.Huin, W.Yu, H.Deuglu, « comparaison study on transformation of iron oxyhydroxide : Based on theoretical and experimental data», Journal of solid state chemistry, V.184, n°8, (august 2011), 2139-2144
- [80] M.Lu, R.R. Das, W.Li, J.Peng, L.Zhang, « microwave mediated precipitation and aging of iron oxyhydroxides at low temperature for possible hydrometallurgical application », Journal of Hydrometallurgy, V.134-135, ( March 2013), 110-116.

- [81] T. Yamamoto, M.Taykout-Fayolle, Ch.Geantet, « Gas-phase removal of hydrogen sulphide using iron oxyhydroxide at low temperature: Measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism», Journal of chemical engineering, V.262, (February 2015), 702-709.
- [82] .Schwertmann, U., Cornell, R.M., “Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization”, 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b).
- [83]. Lenoble, V., “Élimination de l’arsenic pour production d’eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants”, thèse de doctorat. N°24, Université de Limoges, France, (2003).
- [84] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000.
- [85] <https://www.techniques-ingenieur.fr/>
- [86] bolaagoil soumia, étude cinétique de l’adsorption statique de 4- Nitrophenol sur charbon active commercial université kasdi Merbeh Oiarla en 2012.2013.
- [87] Kadri Samah, Tir Mebrouka. Élimination du colorant (méthyle orange) Par les oxy hydroxydes. Université d’El oued.
- [88] Sustainable utilization method of using coal gasification fine ash to prepare activated carbon for supercapacitor, 2022, Journal of Cleaner Production.
- [89] Hamdaoui, O. “Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed.
- [90] Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectra-of-goethite-sample\\_fig6\\_227195364](https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectra-of-goethite-sample_fig6_227195364) [accessed 5 Jul, 2022].