

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie Des Procédés**



Mémoire

En vue de l'obtention de diplôme de

MASTER 2

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Intitulé du mémoire

# **Synthèse et caractérisation des adsorbants à base d'oxyhydroxyde de fer. Application à l'adsorption.**

Présenté par :

Mlle Ben Aouak Chaima

Mlle Karaoui Samira

Encadré par :

Pr. Zermane Faiza

Mlle. Chahih Amina Amel

Année universitaire 2021-2022

## Résumé :

L'objectif de ce travail consiste à élaborer des adsorbants à base d'oxyhydroxydes de fer. Et d'étudier leur adsorption sur des polluants en réacteur batch,

Au cours de cette étude, les adsorbants ont été caractérisés par plusieurs méthodes afin de déterminer les propriétés physique et chimique (microanalyse au microscope électronique à balayage MEB Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et analyse minéralogique (DRX)) ces analyses confirment la formation des deux types d'oxyhydroxyde de fer cristallin et amorphe fer qui peuvent avoir de bons rendements d'élimination en mode discontinu

Mots clés : les oxyde et l'oxyhydroxyde fer , sol gel, adsorption, batch.

### ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تطوير مواد ماصة تعتمد على أوكسي هيدروكسيدات الحديد. ودراسة امتصاصهم على ملوثين في مفاعل دفعي ،

خلال هذه الدراسة ، تم تمييز المميزات بعدة طرق من أجل تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية (تحليل المجهر الإلكتروني المجهر SEM Fourier تحويل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FTIR والتحليل المعدني (DRX)) تؤكد هذه التحليلات تكوين نوعين من بلورات أوكسي هيدروكسيد الحديد والحديد غير المتبلور الذي يمكن أن يكون له عوائد إزالة جيدة في وضع الدفعات

الكلمات المفتاحية: أكسيد الحديد وأوكسي هيدروكسيد ، جل سولار ، امتصاص ، دفعة.

### Abstract:

The objective of this work is to elaborate adsorbents based on iron oxyhydroxides. And to study their adsorption on pollutants in batch reactor,

During this study, the adsorbents were characterized by several methods to determine the physical and chemical properties (microanalysis scanning electron microscope FTIR and mineralogical analysis (DRX)) these analyses confirm the formation of two types of oxyhydroxide crystalline iron and amorphous iron that can have good yields removal in batch mode

Key words: iron oxide and oxyhydroxide, sol gel, adsorption, batch.

## REMERCIEMENT

قال رسول هلا صلى هلا علىه وسلم: "ال يشكر هلا من لم يشكر الزاس"

*Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqué à l'environnement à l'université de Saad Dahleb Blida 1 sous la direction de Professeur **ZERMANE Faiza**.*

*Tous d'abord, nous remercions « ALLAH » tous puissant de nous avoir illumine et ouvert les portes du savoir et nous avoir donné la volonté et le courage pour surpasser tous les obstacles à fin de réaliser ce modeste travail.*

*Nous tenos à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre promotrice Professeur **ZERMANE Faiza** pour la gentillesse et la patience qu'elle a manifestés à notre égard durant ce travail, pour l'encouragement, l'orientation et ses précieux conseils.*

*Nous remercions notre co-promotrice, Melle **CHAHIH Amina Amel** pour l'intérêt qu'elle apporté à ce travail, ainsi que pour ses remarques et précieux conseils et son aide durant toute la période de notre travail.*

*Nous exprimons nos respectueux remerciements au Professeur **CHAKNANE Benamar** pour toutes ces réponses et sa disponibilité.*

*Nous remercions aussi la responsable de « **LASICOM** » Pr.**BOUAMRA, Dr.M'HAMMEDI.K** pour nous avoir accueillies au sein de ce laboratoire.*

*Nous tenons également à exprimer nos reconnaissances les plus distinguées à nos enseignants du département de **Génie des Procédés** en particulier ceux de la spécialité de **Génie des Procédés des Matériaux**.*

*Nos remerciements vont également à tous les membres de laboratoire « **CPIMAE** » pour leurs précieux conseils.*

*Au terme de ce travail, il nous agréable de remercier les membres de jury **Dr.CHENOUF** et **Dr .BENSLAMA.N** pour l'intérêt qu'ils sont porté à ce travail en acceptant de l'examiner del'enrichir par leurs propositions.*



## *Dédicaces*

*À ma chère mère **Noura**, à l'exceptionnelle, la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur qui m'a toujours supporté, protégé et aucun mot ne puisse décrire mes sentiments*

*Du profond de mon cœur je dédie ce travail à tous ceux qui sont chers à la mémoire de mon père **Rabeh**. Que dieu lui accord son vaste paradis.*

*A mes deux pères d'or... Mes sources d'inspiration : **Ahmed** et **Omar** et leurs adorables femmes **Souad** et **Fatima Zohra** et mes chères sœurs **Rahila**, **Fatima Zohra**, **Manel**, **Hadil**, **Sanàa**, **Saria** et **Omaïma**.*

*A mes adorables sœurs **Rania** **Halima** **Amel** et **Meriem** leurs anges.*

*Aucun ne pourra décrire vos soutiens et vos encouragements me donnent la force de continuer, vous étiez toujours à mes côtés.*

*A mes deux frères **Abd El Maoula** et **Haroun**.*

*Mes adorables amis **Nesrine** et **Fatah**.*

*Au nom de l'amitié qui nous réunit et au nom de nos souvenirs inoubliables.*

*Sans oublier mon binôme **Samira** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*Ce travail est dédié à tous mes chères qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous portez pour moi depuis mon enfance.*

**Ben Aouak Chaima**

## *Dédicaces*

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect ;*

*Mon cher père **MUSTAPHA**.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse ; **Mon adorable mère NAWAL**.*

*A mes grands-mères et ceux qui partagé avec moi tous les moments et me encourager au long de mes études.*

*A mes chères sœurs **FATIMA ZOHRA** et **ZINEB**, elles m'ont chaleureusement supporté et*

*Encouragé tout au long de mon parcours.*

*A mes chers frères **MOHAMED** et **YOUNES**, que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A mon cher **IYAD**, je lui souhaite un avenir prospéré, et à son père **MOUNIR**, pour son aide.*

*A ma famille, mes proches, mes amis et à ceux qui me dorment de l'amour et de la vivacité*

*Merci pour leurs amours et leurs encouragements.*

*Sans oublier mon binôme **CHAIMAA** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*Enfin, je ne pourrais jamais vous rendre ne serait-ce qu'une partie infime de ce que vous avez fait pour moi.*

***Karaoui Samira***

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

IUPAC :	l'union internationale de chimie pure et appliquée
CVD :	le dépôt chimique en phase vapeur
PVD :	le dépôt physique en phase vapeur
DRX :	la diffraction des Rayon X
UV :	la spectroscopie-visible
MEB :	la microscopie électronique à balayage

## LISTE DES SYMBOLES

$a_{i,j}$	: Coefficient de compétition (modèle de Freundlich l'espèce multi composé)
$C_e$	: Concentration résiduelle du polluant à l'équilibre (mg.L <sup>-1</sup> )
$K_1$	: Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre
$K_L$	: Coefficient de l'isotherme de Langmuir.
$K_0$	: coefficient de l'isotherme (mono-soluté) de Freundlich.
$K_f$	: Constante de Freundlich qui caractérise l'isotherme d'adsorption
$P, C$	: pression partielle ou concentration de la substance visée
$Q$	: La quantité de soluté adsorbé au temps $t$ (mg.g <sup>-1</sup> ).
$Q_e$	: La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg.g <sup>-1</sup> ).
$Q_m$	: charge maxi de l'adsorbant en monocouche
$RL$	: indique la nature de la forme de l'isotherme.
$V$	: Volume de solution
$m$	: masse d'adsorbant
$\lambda$	: Longueur d'onde
$T$	: temps (h)

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Les étapes d'adsorption [11]

Figure 1.2 : Isotherme de type I

Figure 1.3 : Isotherme de type II

Figure 1.4 : Isotherme de type III

Figure 1.5 : Isotherme de type IV et de type V

Figure 1.6 : La structure cristalline  $\alpha$ -FeO (OH) montrant la cellule unitaire orthorhombique et la structure 3D ..

Figure 1.7 Structure d'Hydroxyde de fer .

Figure 1.8 : structure de l'élastomère

Figure 1.9 : structure des thermodurcissables

Figure 1.10 : Classification des procédés de dépôt [40]

Figure 1.11 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [45]

Figure 1.12 : la transition sol-gel et ses produits [49]

Figure 1.13 : Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating [50]

Figure 1.14 : Représentation schématique du principe de dépôt par dip-coating [50]

Figure 1.15 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [54]

Figure 2.1 : Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage

Figure 2.2 : Image d'un spectrophotomètre infrarouge

Figure 2.3 : Image de Spectrophotométrie UV-Visible de type "Shimadzu 1700 Pharmaspec ".

Figure 2.4 : Schéma du secoueur utilisé lors de la cinétique d'adsorption

Figure 3.1 : Diffractogrammes montrant les pics de oxyhydroxyde de fer .

Figure 3.2 : Images MEB montrant la morphologie des poudre d'oxyhydroxydes de Fer

Figure 3.3 : Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier des adsorbants utilisés

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption

Tableau 1.2 : Principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés physiques

Tableau 1.3 : Le domaine d'application.

## TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENT

DEDICACES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE..... 1

**CHAPITRE 1 : Recherches Bibliographiques..... 3**

1. L'adsorption..... 4

1.1 Définition ..... 4

1.2 Types d'adsorption... 4

1.2.1 L'adsorption physique.....4

1.2.2 L'adsorption chimique.....5

1.3 Le mécanisme de l'adsorption ..... 6

1.4 Paramètres influençant l'adsorption... 7

1.5 Classification des isothermes d'adsorption... 8

1.6 Modélisation des isothermes d'adsorption ..... 11

1.6.1 Modèle de Langmuir.....11

1.6.2 Modèle de Freundlich.....12

2. Les oxyhydroxydes..... 13

2.1 Définition..... 13

2.2 Classification des oxyhydroxydes ..... 13

2.2.1  $\alpha$ -FeOOH .....14

2.2.2 Hydroxyde de fer amorphe ..... 15

3 Les polymères et les techniques de dépôt ..... 17

3.1 Les différents types de polymères ..... 17

3.1.1	Les élastomères.....	17
3.1.2	Les thermoplastiques.....	18
3.1.3.	Classification des procédés de dépôt .....	20
3.2	Les techniques de dépôt .....	20
3.2.1	Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	20
3.2.2	Dépôts chimiaque en phase vapeur (CVD).....	20
3.2.2.1	Dépôt par voie Sol-gel.....	22
3.3	Domaine d'application .....	25
	Travaux réalisés.....	27

## **CHAPITRE 2 : Matériels et Méthodes Expérimentales**

1	Introduction... ..	30
2	Préparation des adsorbants... ..	30
2.1	Préparation de oxyhydroxyde de fer cristallin .....	30
2.2	Préparation d'Hydroxyde de fer amorphe.....	30
3	Techniques des caractérisations.....	32
3.1	Analyse minéralogique DRX.....	32
3.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	32
3.3	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	33
4	Application à l'adsorption... ..	34
4.1	Méthode de dosage.....	35
4.1.1	Spectrophotométrie UV-Visible.....	35
I.	Protocoles expérimentaux .....	35
i.	Système mono composé simple.....	35
i.i	Adsorption en mélange binaire.....	36

## **CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION**

1.	Caractérisation Physico-chimique.....	40
----	---------------------------------------	----

2.1	Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	41
2.2	Microanalyse au microscope électronique à balayage MEB.....	41
2.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.....	42
<b>Conclusion général.....</b>		<b>56</b>

REFERENCES

ANNEXE

## **INTRODUCTION GENERALE**

Pollution accidentelle ou intentionnelle de l'eau et du sol par les produits chimiques industrielles (hydrocarbures, phénols, colorants, etc.) ou agrochimiques (pesticides, engrais, etc.) constituent une dégradation de l'environnement et ils présentent actuellement un intérêt particulier au niveau international. Ces contaminations peuvent donner des goûts et des odeurs désagréables aux humains pour son environnement. Des nombreux chercheurs d'horizons différents ont essayé développement à long terme de nouveaux procédés pour traiter efficacement ces eaux usées contient des micropolluants dangereux. [1]

La pollution des eaux causées par les déchets industriels nécessitent une attention particulière. L'industrialisation pose de nombreux problèmes facteurs environnementaux qui affectent directement ou indirectement la santé et le bien-être humains [2].

Par exemple, les eaux de rejets provenant des industries textiles sont généralement très chargées en colorants, elles sont aussi toxiques et difficilement biodégradables.

Pour mettre un terme à l'aggravation du phénomène de la pollution et éviter ses conséquences désastreuses sur la santé humaine en particulier et sur la planète en général, les différents organismes internationaux chargés de l'inspection et du contrôle comme l'Agence de Protection de l'Environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non gouvernementales ont sonné l'alarme. Ils ont élaboré des plans et des méthodes de surveillance, de dépollution et de sanction des propriétaires d'usines et de tous ceux qui sont à l'origine du phénomène de pollution. [1] Ceci afin d'éviter les catastrophes qui pourraient détruire la planète en raison de sa gravité.

Parmi ces méthodes ; les méthodes physique, chimique et biologique. Pour traiter et décolorer des influents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption.

Dans ce contexte de nombreux travaux scientifiques sur les traitements des eaux usées se sont orientés vers l'élimination des colorants. Tous les résultats obtenus par l'adsorption en systèmes

Mono soluté et mélange binaire sont influencés par plusieurs paramètres tel que : le pH, la température, les types d'adsorption....etc. Les recherches s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de ces polluants impliqués directement dans l'apparition du déséquilibre des écosystèmes.

Le but de notre travail est d'élaborer des adsorbants à base oxyhydroxydes fer pour réaliser des essais d'adsorption.

Ce mémoire sera structuré autour de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une revue bibliographique sur les oxyhydroxydes de fer, l'adsorption. Et les techniques de dépôt par voie chimique et par voie physique.

Le deuxième chapitre sera consacré aux matériels et méthodes utilisés dans la recherche. De plus méthodes de caractérisation des adsorbants de différentes matrices préparées, équipements et des matériels utilisés, préparation et l'application des adsorbants, quantitatives les solutés et les protocoles expérimentaux utilisés seront également décrits.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats :

- La caractérisation des supports solides par DRX, FTIR, MEB

À la fin nous terminons par une conclusion générale sera exposée, accompagnée par perspective de recherche qui pourraient compléter cette étude

*CHAPITRE 1 :*  
*Recherches Bibliographique*

# CHAPITRE 1 :

## Recherches Bibliographique

### **1. L'adsorption :**

Le principe de l'adsorption en systèmes mono-composés simples et/ou en systèmes multi-composés repose sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur du matériau adsorbant, de solutés (appelés aussi adsorbats) contenus dans le solvant. L'adsorption d'une molécule (ou de l'ion) sur un solide est liée non seulement aux propriétés physico-chimiques du matériau, mais aussi de celles de la molécule (ou de l'ion) adsorbée. De ce fait, il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique appelée physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. [3]

#### **1.1 Définition :**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Ce phénomène a une très importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. En mécanique industrielle, il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification [4].

Les phénomènes d'adsorption sont exothermiques. Ils se produisent avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées [5]. L'exothermique d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme à différentes températures [6].

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

#### **1.2 Types d'adsorption :**

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption :

##### **1.2.1 L'adsorption physique :**

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant dans le cas de l'adsorption physique se fait essentiellement grâce aux forces de Van Der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure

moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement résorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). [7]

### 1.2.2 L'adsorption chimique :

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée [8]. La chimisorption est plus exothermique que la physisorption, soit de 40 à 200 kJ.mol<sup>-1</sup>, La chimisorption peut être qualifiée de :

- Adsorption dissociative : la molécule est adsorbée sous forme dissociée
- Adsorption associative (moléculaire) : les atomes constituant la molécule [9]

Tableau 1.1 :.Différences principales entre les deux types d'adsorption : [10]

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Type de liaison	Liaisons covalentes	Liaisons de Van Der Waals
Phénomène	Irréversible	Réversible
Température du processus	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat
Désorption	Difficile	Facile
Énergie de mise en jeu	Élevé	Faible
Type de Formation	Formation en monocouche	Formation en multicouches et monocouches
Individualité des molécules	Destruction de l'individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée

- ❖ Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

Le mécanisme de l'adsorption :

L'adsorption passe par quatre étapes simultanées, les étapes sont énumérées ci-dessous :

- ✓ Diffusion externe
- ✓ Diffusion interne
- ✓ Diffusion de surface
- ✓ Adsorption

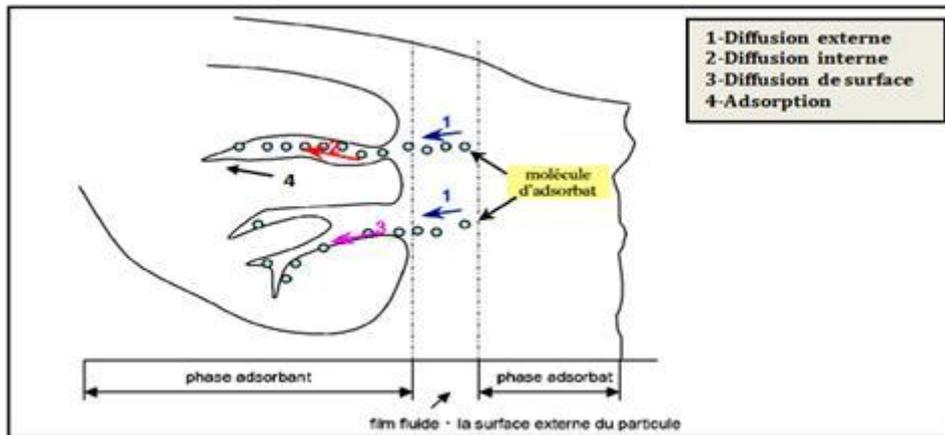


Figure 1.1 : Les étapes d'adsorption

L'adsorption se fait sur des supports adsorbants qui sont rencontrés dans la littérature scientifique tel que :

- Le charbon actif
- Les argiles
- Les zéolites
- Les résines
- Les géo matériaux
- Les nano tubes de carbone
- Les oxyhydroxydes de fer

Tableau 1.2 : Principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés

Physiques :

Principaux adsorbants industriels	Critères de choix d'adsorbants industriels	Propriétés physique des adsorbants
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Argiles et terre décolorantes</li> <li>- Gels de silice</li> <li>- Alumine et bauxite activées</li> <li>- Tamis moléculaires</li> <li>- Charbon actifs</li> <li>- Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Haut capacité d'adsorption</li> <li>- Grande efficacité</li> <li>- Sélectivité élevée</li> <li>- Résistance physique</li> <li>- Inertie chimique</li> <li>- aptitude à être régénéré Facilement</li> <li>- Prix peu élevé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Porosité interne</li> <li>- Fraction de vide externe <math>\epsilon</math> Correspondant à un garnissage en vrac</li> <li>- Masse volumique de particule</li> <li>- Masse volumique varie</li> <li>- Surface spécifique des pores</li> <li>- Rayon moyen des pores</li> <li>- 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</li> </ul>

#### 1.4 Paramètres influençant l'adsorption :

Ils existent plusieurs paramètres affectent le processus d'adsorption, Notamment en ce qui concerne la cinétique et la rétention des substances sur le support. Les paramètres suivants sont les plus notables dans les études d'adsorption :

##### a. Influence de la température :

La température du milieu a un effet significatif sur l'adsorption. Les températures élevées peuvent causer :

- Augmentation de la vitesse d'adsorption.
- La capacité d'adsorption est réduite. [14]

### **b. Influence de la structure adsorbante :**

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant affectent profondément la capacité et le taux de l'adsorption, où l'adsorption est affectée par la présence de groupes fonctionnels et Autres structures caractéristiques. [15]

### **c. Influence de la nature de l'adsorbat :**

Les adsorbats se lient aux adsorbants selon leur affinité. Plus la solubilité de la substance est faible, plus l'adsorption est meilleure. La nature de l'adsorbat influe sur le rendement. [16]

### **d. Influence de pH :**

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. [17]

## **1.5 Classification des isothermes d'adsorption :**

La capacité d'adsorption est souvent représentée par des courbes isothermes qui peuvent également renseigner sur le mécanisme d'adsorption. On a coutume de distinguer cinq types d'isothermes. [10]

Les isothermes d'adsorption sont des diagrammes expérimentaux qui représentent les variations du substrat adsorbé par poids d'adsorbant en fonction de la concentration ou de la pression. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement de :

- Choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.
- Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- Identifier le type d'adsorption pouvant se produire. [18]

La relation obtenue par un bilan de matière appelée Isotherme d'équilibre est :

$$Q_e = \frac{V}{m} \times (C_0 - C_e) \quad \text{Eq 1.1}$$

V : Représente le volume de la solution L

m : La masse du solide adsorbant g

$C_0$  : Concentration initiale en soluté en phase liquide. (Mg/ L)

$C_e$  : Concentration résiduelle en soluté en phase liquide. (Mg/ L)

**a. Isotherme de type I :**

De type I est typique d'une adsorption mono couche, tel qu'il est décrit par la théorie de Langmuir.

La surface occupée par la substance adsorbée croît avec sa pression partielle dans le gaz ou sa concentration en solution, jusqu'à occuper toute la surface disponible. Le substrat est alors saturé. Une fois l'adsorbant saturé, la charge en substance visée ne peut augmenter même en augmentant sa concentration ou sa pression.

Cet isotherme est typique des substrats microporeux ; l'interaction entre la substance adsorbée et l'adsorbant est forte, et l'adsorption peut se produire pour des pressions relativement faibles. Lorsque les micropores sont saturés, l'adsorption se poursuit dans les mésopores et les macropores.

Ce comportement est observé sur les charbons actifs et les zéolithes.

Cet isotherme est également caractéristique des adsorptions chimiques. [10]

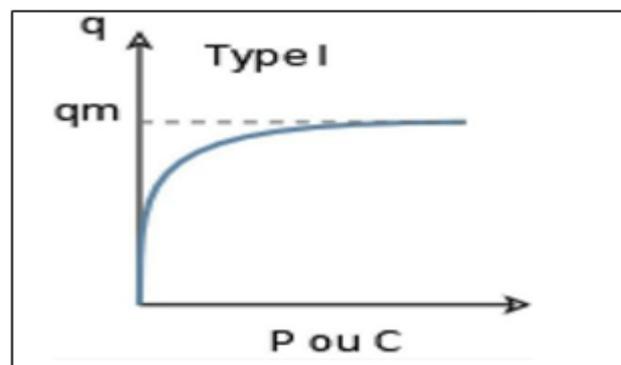


Figure 1.2 : Isotherme de type I

Représente une adsorption physique monocouche

- $q_m$  : charge maxi de l'adsorbant en monocouche
- P, C : pression partielle ou concentration de la substance visée

### c. Isotherme de type II :

Ce type est le plus courant lorsque l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses [19]. Il est caractérisé en ce que la force d'attraction de l'adsorbant est supérieure à la force d'attraction intermoléculaire de l'adsorbant. [20]

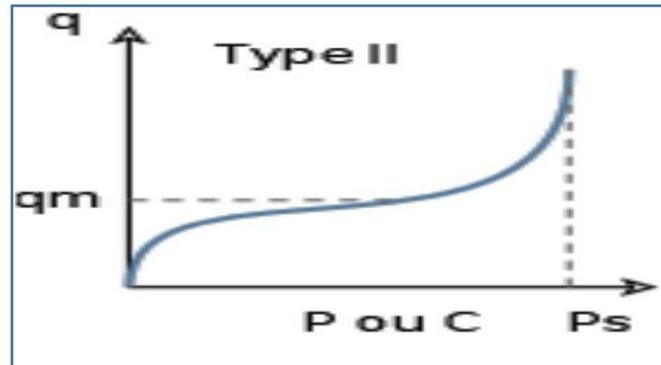


Figure 1.3 : Isotherme de type II

Représente une adsorption physique d'abord mono couche pour les faibles pressions, puis évoluant vers une adsorption multi couches pour les pressions plus élevées.

- $P_s, C_s$  : pression de vapeur saturante ou limite de solubilité de la substance visée

### d. Isotherme de type III :

L'adsorption est entièrement multicouche, sans phase intermédiaire monocouche. Cet isotherme est caractéristique de :

- Adsorbants à faible capacité d'adsorption
- Surfaces non polaires en présence de substances polaires

Interactions fortes entre les molécules des espèces adsorbées et interactions faibles avec les adsorbants favorisant l'adsorption multicouche ; les molécules déjà adsorbées attirent les molécules diluées. [10]

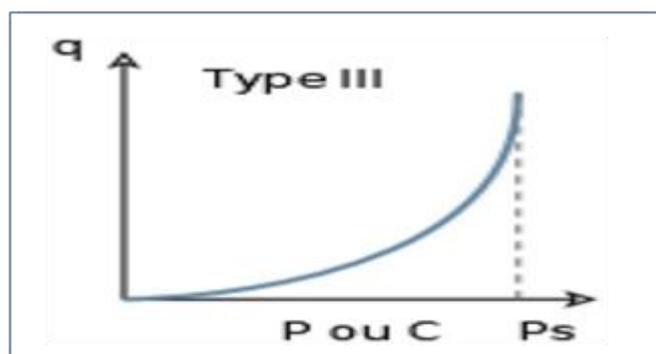


Figure 1.4 : Isotherme de type II

## Adsorption multicouche exclusivement

- $P_s, C_s$  : pression de vapeur saturante ou limite de solubilité de la substance visée

### e. Isotherme de type IV et de type V :

Les isothermes des types 4 et 5 sont similaires dans leurs parties initiales à celles des types 2 et 3, respectivement. Ils sont caractérisés respectivement par des interactions sorbant/adsorbant fortes et faibles, mais la partie supérieure est caractérisée par la présence de capillaires dans l'adsorbant poreux avec une pression de remplissage inférieure à la pression de vapeur saturante à la température considérée [20].

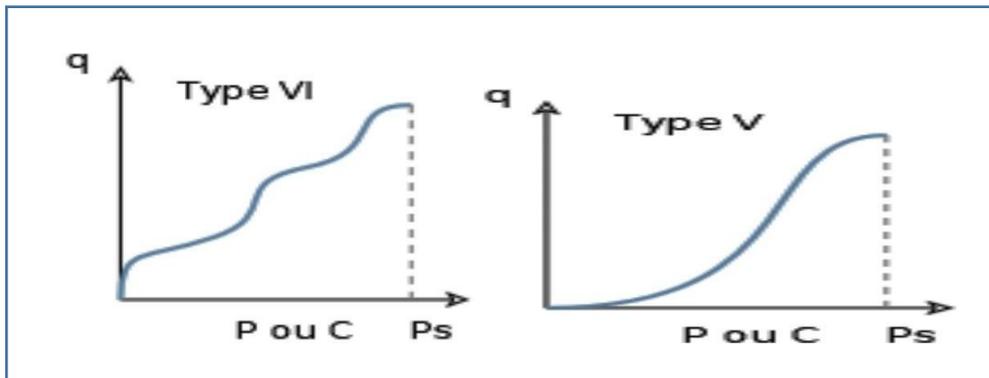


Figure 1.5 : Isotherme de type IV et de type V

## Adsorption multi couches exclusivement [10]

- $P_s, C_s$  : pression de vapeur saturante ou limite de solubilité de la substance visée.

### 1.6 Modélisation des isothermes d'adsorption :

La modélisation mathématique (détermination des lignes de corrélation et des paramètres) repose sur des hypothèses invérifiables (modèle de Langmuir construit à partir de molécules de gaz, etc.) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives telles que mutuelle type d'action (mécanisme d'adsorption, monocouche ou multicouche, site d'adsorption...), phénomènes de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), voire chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) .

#### 1.6.1 Modèle de Langmuir :

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont

continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes

– Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique

On parle de « surface d'adsorption homogène »

- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.

- chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution

- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \cdot C_0} \quad \text{Eq 1.2}$$

$C_0$  : la concentration initiale du soluté dans la solution en  $\text{mg.l}^{-1}$

$K_L$  ( $\text{l/mg}$ ) est la constante d'équilibre de Langmuir.

$R_L$  : indique la nature de la forme de l'isotherme.

$R_L > 1$  Adsorption défavorable.

$0 < R_L < 1$  Adsorption favorable.

$R_L = 0$  Adsorption irréversible.

$R_L = 1$  Adsorption linéaire. [19]

### 1.6.2 Modèles de Freundlich (1906) :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est supposé que plus les sites de fixation ne sont occupés, plus la liaison ne diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante (Stumm, Morgan, 1981) : [21]

La forme linéaire de cette équation est :

$$q_e = K_F \cdot C^n$$

Eq 1.3

$q_e$  : capacité d'adsorption.

Ce : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

Kf : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

1/n : l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

## **2. Les oxyhydroxydes :**

Le fer est un élément abondant sur terre, son cycle exogène est largement régit par les microorganismes, qui ont un rôle important dans sa régulation. Le fer est présent sous différentes formes qui incorporent le fer sous forme ferreux ou sous forme ferrique.

Le fer est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre et le deuxième le plus abondant dans les habitats redox actifs avec interfaces liquide. [22]

Des oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes de fer apparaissent dans l'altération de ces roches finit par atteindre le sol. Ils peuvent supporter Ensuite en fonction des conditions environnementales ou de la présence de cycles redox Microorganismes, par exemple, sous forme  $Fe^{3+}$  (phase mobile légère avec faible solubilité) et les phases mobiles  $Fe^{2+}$  dans les milieux géologiques. [23]

### **2.1 Définition :**

Les oxyhydroxydes de fer sont des phases minérales ubiquistes dans les sols. Leurs solubilités contrôlent la biodisponibilité du fer. Leur stabilité thermodynamique est elle-même fonction de leur structure cristalline. Il existe une grande variété d'oxyhydroxydes de fer qui présentent des tailles de cristaux différents.

Le fer existe sous deux forme, le fer ionique (le fer ferreux  $Fe^{2+}$  et le fer ferrique :  $Fe^+$ ), et le fer minéral qui inclut les sulfures (pyrite), les sulfates, les oxydes et hydroxydes (hématite, magnétite) ainsi que les silicates et les carbonates (sidérite). Le fer est présent sous ses différentes formes, dans de très nombreux environnements terrestres, lacustres ou marins. [22]

### **2.2 Classification des oxyhydroxydes :**

A l'état naturel, les oxyhydroxydes se trouvent très rarement sous forme de phases pures. Le tableau ci-dessous regroupe les oxyhydroxydes les plus communément étudiés dans la littérature ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

La solubilité des oxyhydroxydes augmente en général dans l'ordre goethite<lépidocrocite<ferrihydrite. [24]

Les oxyhydroxydes de fer sont formés à partir de l'hydrolyse de Fe(III) ou de l'oxydation abiotique ou biotique de Fe(II). De plus, en fonction des conditions du milieu et de leur stabilité, certains oxyhydroxydes peuvent se transformer en d'autres oxyhydroxydes souvent plus stables. Par exemple, la ferrihydrite qui est thermodynamiquement métastable peut se transformer en goethite ou hématite en conditions oxiques.

Cependant, les cinétiques de transformation sont lentes en l'absence de catalyseurs. Certains cations, anions ou molécules neutres peuvent modifier les taux de dissolution ou de transformation.

Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimiques des oxyhydroxydes de fer les plus étudiés dans la littérature :

	Ferrihydrite	Lépidocrocite	Goethite
Formule	$\text{Fe}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2$	$\gamma\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$
Système cristallin	Hexagonal	Orthorhombique	Orthorhombique
Morphologie principale	--	Ecailles	Aiguilles
Surface spécifique moyenne ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	100-700	15-260	8-200
Energie libre standard ( $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-699	-477.7	-488.6
Produit de solubilité (25°C) ( $\log K_{so}$ )	-39	-39.5	-40.7

### 2.2.1 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) :

Un oxyhydroxyde de fer avec une structure cristalline de type orthorhombique [25] . $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  — G — est le plus stable des oxyhydroxydes de fer. [26]

La structure de la G peut être décrite comme un arrangement hexagonal compact, légèrement déformé Figure 1.6. L'ion fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) occupe une cavité octaédrique formée par un réseau espèces oxygénées sur deux. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupant seulement la moitié des cavités octaédriques, il existe deux types d'atomes d'oxygène  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2$ . Les deux types sont liés à trois atomes de fer chacun, et à un atome d'hydrogène par une liaison forte de type covalente pour le type  $\text{O}_2$ , contrairement à  $\text{O}_1$  qui n'établit qu'une liaison hydrogène avec l'atome d'hydrogène. Les matériaux de type G ont généralement une grande surface spécifique ( $\approx 130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  en moyenne) due à la taille de leurs particules de l'ordre diamètre. Sur cette surface, ce sont les atomes sous coordonnés en oxygène qui constituent les sites d'adsorption. Des études ont montré que ces sites d'adsorption seraient localisés sur les plans (110), (021), (100) ou (010) qui sont les plus exposés et potentiellement sur les faces {101} et {010}.

Ceci se traduit par la présence de molécules d'eau adsorbées mais également de terminaisons hydroxyles en surface qui jouent un rôle dans les propriétés d'adsorption de la G [23], [24]. Il est à noter que le point de charge nul (PCN) de la goethite est estimé à  $\text{pH} = 9,272$ . [25]

Parmi les oxyhydroxydes de fer, G marron-jaune rencontrée dans presque tous les sols et les formations de surface [27]

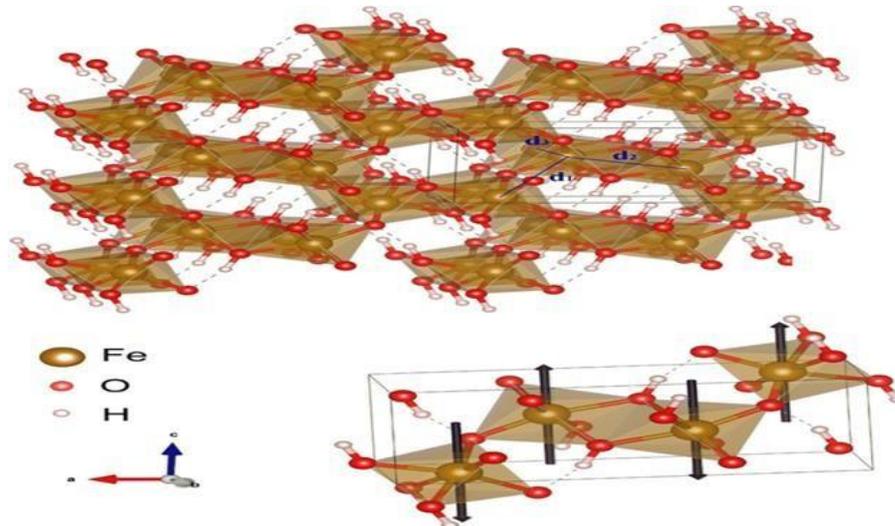


Figure 1.6 : La structure cristalline  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  montrant la cellule unitaire orthorhombique et la structure 3D.

- Les trois distances différentes entre les atomes de fer  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  sont représentées en bleu.
- Les vecteurs noirs sur les atomes de fer correspondent aux spin-up (+) et spin-down magnétiques (-) des atomes de fer selon la configuration antiferromagnétique (AFM) [28]

### 2.2.2 Hydroxyde de fer amorphe :

Est un oxyde ferrique nano particulaire (2 à 6 nm) de structure désordonnée, qui est abondant dans les milieux naturels (eaux, sols, sédiments).

Les oxyhydroxydes de fer amorphe donnent un rendement d'adsorption supérieur aux oxyhydroxydes de fer cristallisés. [27]

Possédant une grande surface spécifique réactive, ce matériau est souvent utilisé dans les procédés de dépollution des eaux car il est impliqué dans de nombreuses réactions de co-précipitation et d'adsorption. Il est à noter que les propriétés de surface dépendent de la taille des cristallites.

La structure est sujette à de nombreux débats étant donné que celle-ci ne peut pas être caractérisée par des méthodes classiques de diffraction des rayons X. [26]

Il existe plusieurs travaux qui montrent l'importance des oxyhydroxydes de fer dans l'élimination par adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques présents dans les écosystèmes, soit :

- En 2003, Dayton selon Cornell a utilisé la magnétite  $Fe_3O_4$  chargée positivement, à pH acide, pour attirer les composés organiques chargés négativement. Après saturation, les magnétites ont été récupérées par des aimants après entrainement de la matière organique. [30]
- De leur côté, Jacobi et Reichenbach selon Cornell [30] ont utilisé une tonne d'un géomatériau composé de grains d'argile broyés, de ciment, de Fer et d'Aluminium en vue d'éliminer 130 Kg de métaux lourds par adsorption. Dans ce processus, il a été montré que le Fer métallique se transforme en totalité en oxydes de Fer concentrés en métaux lourds.

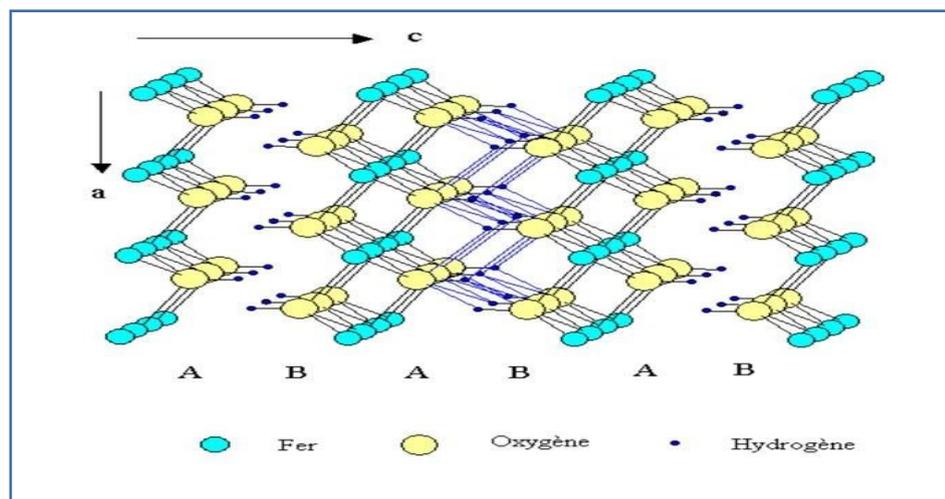


Figure 1.7 : Structure d'Hydroxyde de fer amorphe.

### 3. Les polymères et les techniques de dépôt :

#### 3.1 Les différents types de polymère :

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère. [31]

On peut classer les polymères selon plusieurs familles : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Les types de polymères ainsi leurs propriétés sont présentées ci-dessous :

##### 3.1.1 Les élastomères :

L'élastomère est un type de polymère. Il a pour caractéristique principale l'élasticité. Les élastomères sont des matériaux caoutchouteux, généralement des polymères amorphes (pas de structure ordonnée). L'élasticité d'un élastomère est due à des forces de van der Waals suffisamment faibles entre les chaînes polymères ou à une structure suffisamment irrégulière. Si la force entre les chaînes polymères est faible, elle apporte de la souplesse au polymère [32]

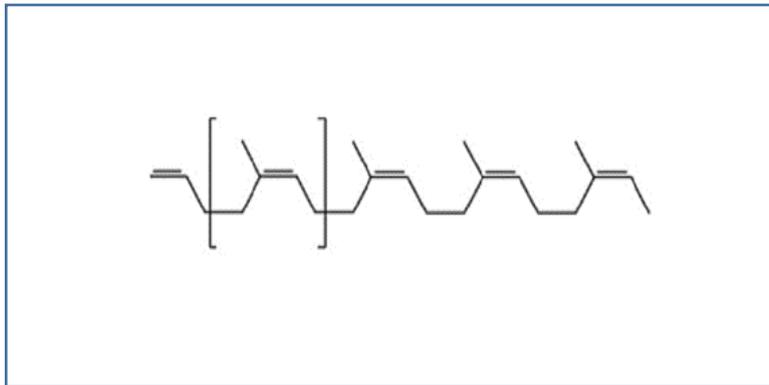


Figure 1.8 : structure de l'élastomère

### 3.1.2 Les thermoplastiques :

Le thermoplastique désigne un matériau qui se ramollit de façon répétitive (une fusion évidente est parfois observée) lorsqu'il est chauffé au-dessus d'une certaine température, mais en dessous, il durcit à nouveau. Par conséquent, ce matériau conservera toujours de manière réversible sa thermoplasticité d'origine. Cette qualité rend les thermoplastiques potentiellement recyclables (après broyage)

La structure moléculaire des polymères thermoplastiques solides est soit amorphe (désorganisée) soit cristalline (organisée, où les chaînes sont alignées). Dans le second cas, les propriétés mécaniques et thermiques sont meilleures. Les deux structures peuvent coexister dans des rapports différents, et les polymères correspondants sont dits semi-cristallins et caractérisés par une certaine cristallinité. La cristallinité est présente dans les matériaux capables de cristalliser dépend beaucoup de leur histoire thermique et donc des conditions de mise en œuvre utilisées pour fabriquer l'objet moulé. [33]

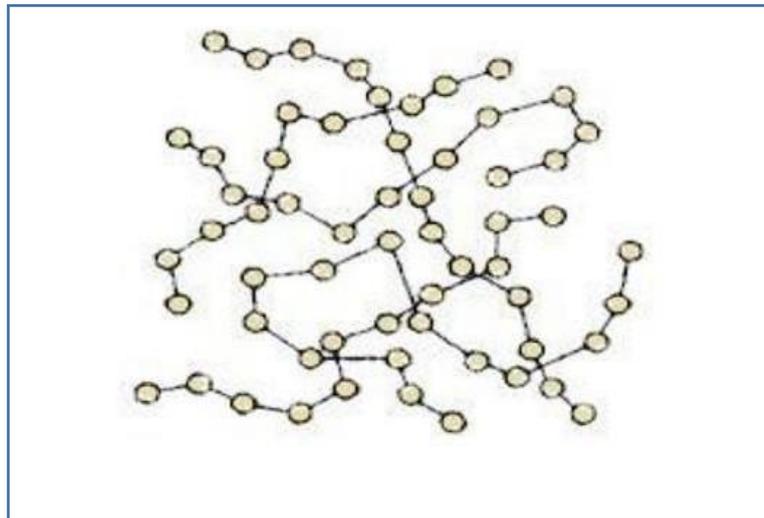


Figure 1.9 : structure des thermodurcissables

### 3.1.3 Classification des procédés de dépôt :

Les méthodes de dépôt peuvent être classées selon la nature du procédé, Physique ou chimique :

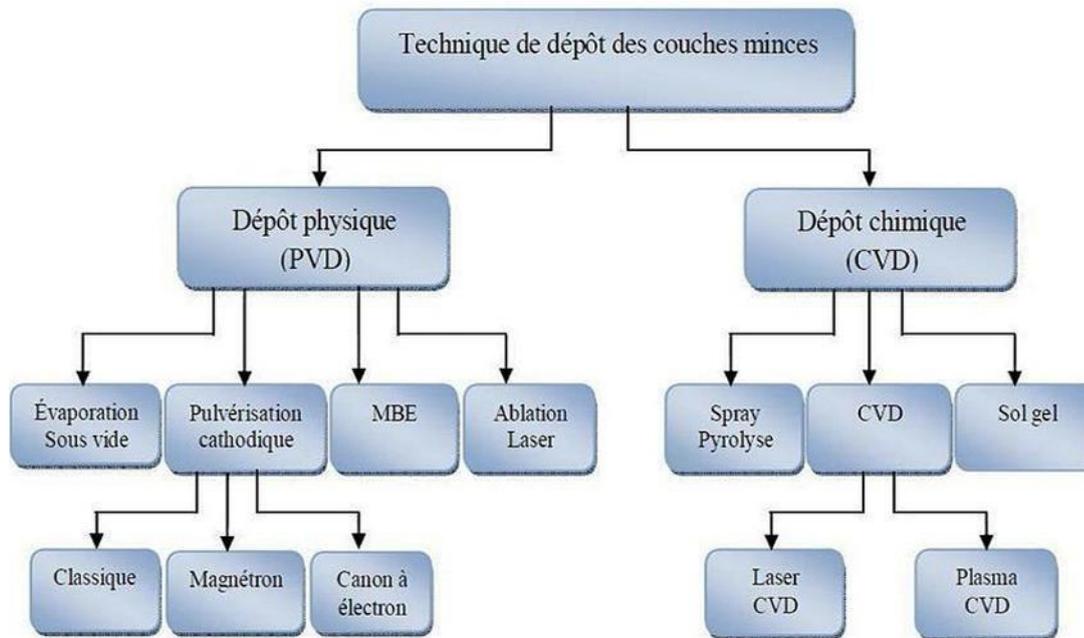


Figure 1.10 : Classification des procédés de dépôt [40]

### 3.2 Les techniques de dépôt :

#### 3.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Le Dépôt Physique en phase Vapeur est une technologie de dépôt sous vide. La technique que nous utilisons est le magnétron non-balancé. Il permet de déposer des couches minces par la condensation d'un matériau en phase vapeur sur différents types de surfaces. [41]

#### **a. Évaporation thermique :**

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10-3 à 10-4 Pa) [42] Dans le but d'augmenter sa vitesse. Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation

est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [42] dans le but d'augmenter sa vitesse.

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 [43].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. 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 [43]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [44], [45]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

#### **b. Pulvérisation cathodique :**

La pulvérisation cathodique est réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide [46].

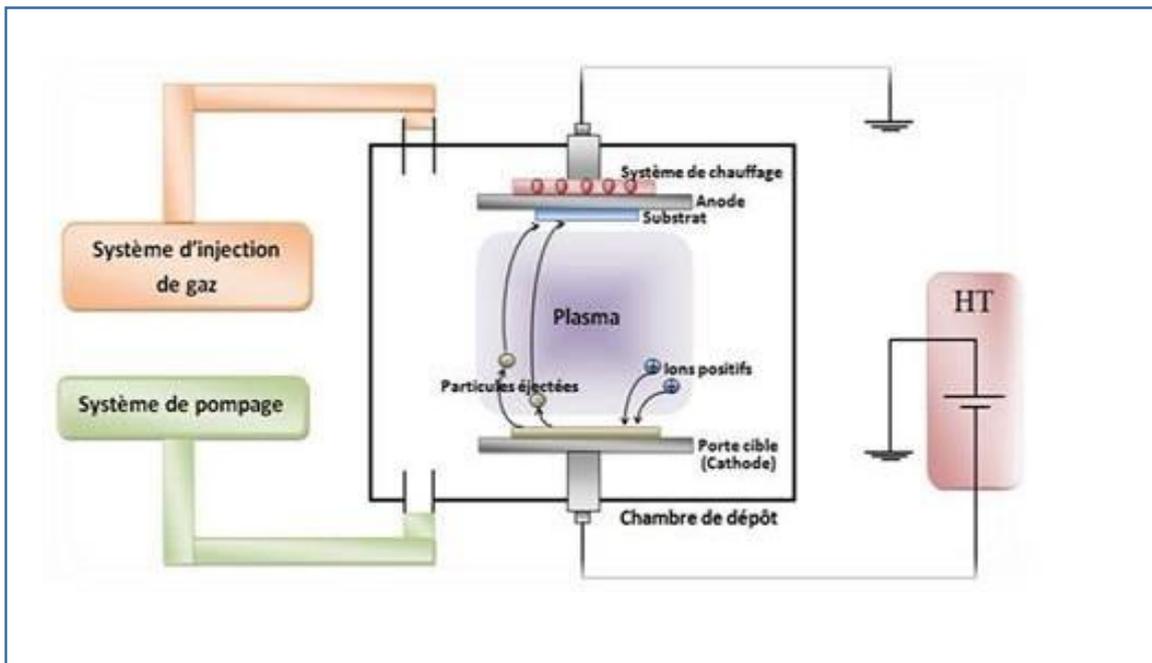


Figure 1.11 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [45]

### 3.2.2 Dépôts chimique en phase vapeur (CVD)

#### **3.2.2.1 Dépôt par voie Sol-gel :**

La technique correspond à l'abréviation de « solution gélification », est une technique de dépôt chimique CVD. L'idée de base est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction. Le « spin-coating » et le « dip-coating » sont les deux techniques les plus utilisées pour le sol gel [47]. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. La méthode présentée ci-dessous est celle utilisée pour déposer nos couches. [48]

Le dépôt par voie Sol-gel consiste tout d'abord à préparer une solution à partir de précurseurs chimiques. La solution évolue au cours de l'étape de gélification par suite l'interaction entre les espèces en suspension et le solvant donne naissance à une couche tridimensionnelle. Figure ci-dessous représente la procédure expérimentale de cette technique. [48]

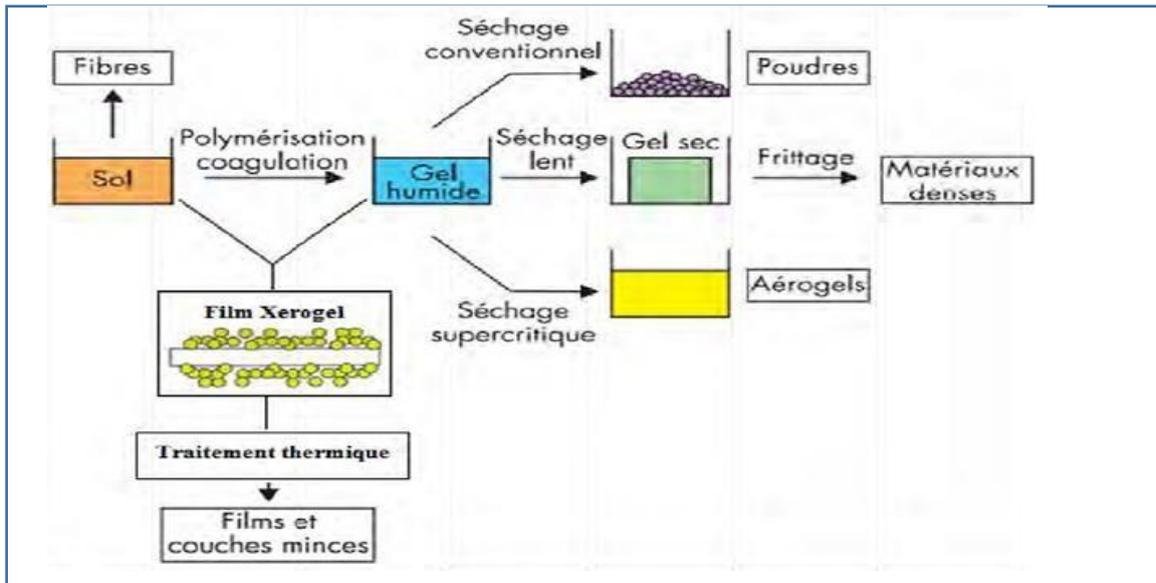


Figure 1.12 : la transition sol-gel et ses produits [49]

- Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :
  - a. Le spin-coating ou centrifugation :** est une procédure utilisée pour déposer des films minces uniformes sur des substrats plats. Elle consiste à étaler la solution par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée. Ce procédé commence tout d'abord par un dépôt d'une solution liquide sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédent de liquide déposé est évacué. [51]

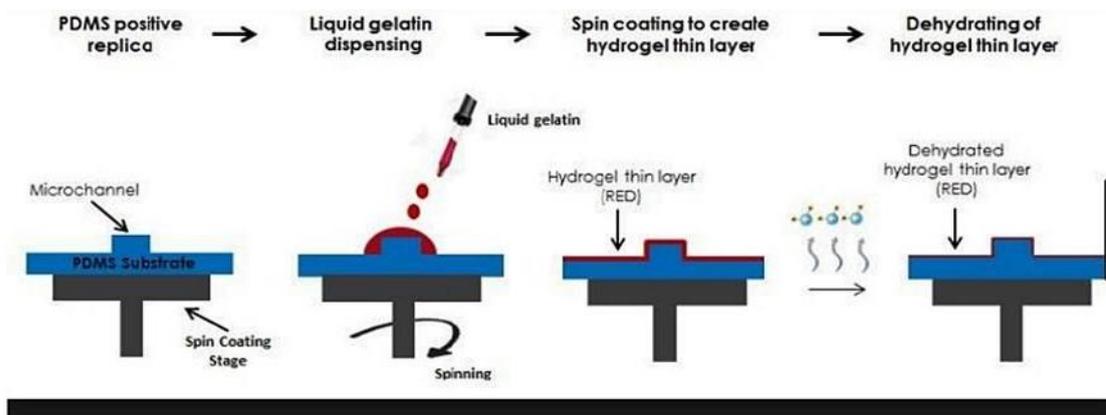


Figure 1.13 : Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating [50]

## **b. Dip-coating (revêtement par immersion) :**

Le revêtement par immersion est une technique facile et économique largement utilisée dans de nombreux domaines industriels pour déposer sur n'importe quel substrat. [48]

Le procédé peut être défini comme le dépôt de solutions de revêtement en phase liquide à base aqueuse sur la surface de substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans une solution de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant). [47], [48]

En général, les matériaux cibles sont dissous dans des solutions qui sont directement appliquées sur la surface du substrat, puis le revêtement humide sédimentaire a été évaporé pour obtenir un film sec. L'approche consiste à immerger un substrat dans la solution de revêtement. [48]

Cette approche consiste à immerger un substrat dans la solution de matériaux de revêtement, puis à le retirer du réservoir de solution. Il convient de noter que ce processus apparemment simple de formation d'un film par trempage et revêtement fait intervenir des paramètres complexes, chimiques et physiques, à variables multiples. Pendant le trempage et le revêtement, l'épaisseur et la morphologie des films minces déposés sont déterminées par de nombreux paramètres tels que le temps d'immersion, la vitesse de retrait, les cycles de trempage, la densité et la viscosité, la tension superficielle, la surface du substrat et les conditions d'évaporation des solutions de revêtement [51]

### ➤ **Ce procédé peut se diviser en cinq étapes :**

- ✚ L'immersion.
- ✚ Le début du tirage.
- ✚ Le dépôt.
- ✚ Le trainage
- ✚ L'évaporation

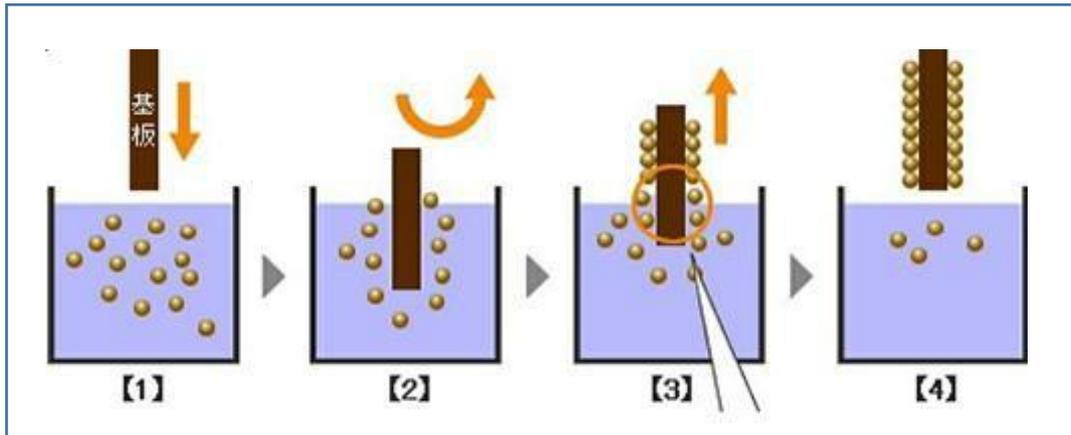


Figure 1.14 : Représentation schématique du principe de dépôt par dip-coating [50]

➤ **. Avantages et inconvénients de la méthode dip-coating :**

Comme tout procédé de mise en œuvre, le dépôt par trempage présente les avantages et les inconvénients [52], [53] suivants :

✚ **Avantages**

- o faible coût d'investissement
- o faible coût de production
- o différentes épaisseurs possibles
- o Élaboration des matériaux à basse température.
- o Matériaux de grande pureté et homogénéité des produits finaux.

✚ **Inconvénients**

- o Procédé relativement lent.
- o L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

**c. Spray pyrolyse :**

Dans cette technique, une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

La technique de spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films poreux, films denses et aussi pour la production de poudre.

[54]

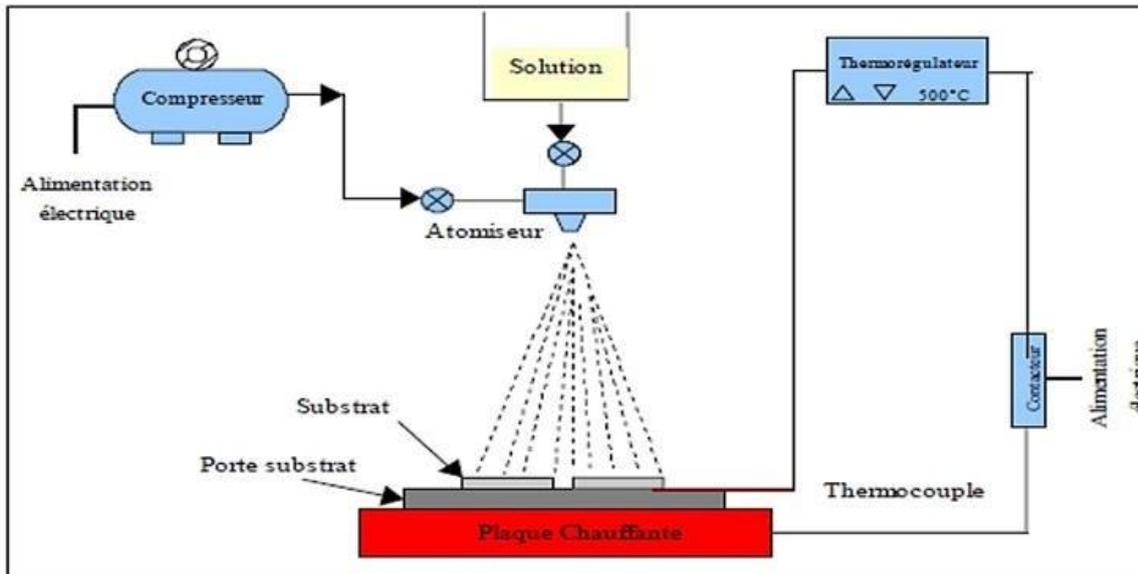


Figure 1.15 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [54]

**3.3. Domaine d'application :** Le domaine d'application est très vaste, on va citer quelque domaine dans le tableau ci-dessous : [38]

<b>Domaine d'application</b>	<b>Exemple</b>
Optique	Revêtement anti-réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroir
Chimie	Barrières de diffusion, protection anticorrosion
Mécanique	Réduction de friction amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté
Magnétisme	Disque dur, mémoire vive RAM
Technologie semi-conducteurs	Circuits intégrés
Science de matériaux	Synthèse de nouvelles phases
Médicale	Capteurs neurologiques, revêtement d'implants
Électronique	Capaciteurs, résistances, capteurs, piézoélectriques, revêtements antistatiques
Décoration	Revêtements pour horloges

Tableau 1.3 : Le domaine d'application.

## Travaux Réalisé

En 2011, F .Zermane étudie l'adsorption sur les (oxy) hydroxydes, Modélisation de l'adsorption et l'adsorption compétitive, système monocomposés simples, système multi composés (adsorption compétitive). [55]

En 2010, Cheknan .B étudie en réacteur statique de l'adsorption des deux colorants, cinétique d'adsorption, isotherme d'équilibre d'adsorption, adsorption compétitive.

En 2011, Daimei chen, Jian chen, Xinlong Tuan, Zhiguo xia, étudie la caractérisation de tensioactifs anioniques /cationique montmorillonite et son application pour l'élimination de méthyle orange. [56]

En 2016 : Mohit chandhary et al ont synthétisé et appliqué des nanoparticules d'oxyhydroxydes de fer pour éliminer le fluorure de l'eau. Les nanoparticules d'oxyhydroxyde de fer ont été préparées avec succès grâce à la technique de microémulsion à partir d'une solution de minerai de magnétite lessive avec de l'acide. Les données expérimentales d'adsorption ont été utilisées pour s'adapté aux différents isothermes d'adsorption et modèle cinétique. Le modèle isotherme de Freundlich s'adapte mieux aux données expérimentales que les modèles isothermes de Langmuir. [57]

En 2017 : Lamia Boukemara fait une étude macroscopique et spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur des oxyhydroxydes de fer –Application aux Sédiments Aquatiques- Comme application, l'évaluation de la rétention des ions phosphate au niveau des sédiments miniers est étudiée. La ferrihydrite, la goethite, et l'hématite ont été préparé au laboratoire.

Les oxyhydroxydes de fer préparés et les sédiments prélevés ont été caractérisés par DRX, DRIFT, MEB, analyse granulométrique, BET, PZC, ATG et DSC. [58]

En 2019 : S.V Stolyar et al ont étudié les effets du traitement par ultrasons en mode cavitation sur nanoparticules d'oxyde de fer et d'oxyhydroxydes. La méthode de spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier la coquille organique de nanoparticules de ferrihydrite synthétisée par des micro-organismes *Klbsiella oxytoca*.

La formation de la phase métallique  $\alpha$ -Fe à partir de nanoparticules d'oxydes de fer et d'oxyhydroxydes de fer a été détectée. La phase métallique est formée à la suite de la réduction des ions fer lors du traitement de cavitation. [59]

. En 2020 : Patricia V. Almeida et al ont fait une étude dans le but de synthétiser, caractériser et tester un adsorbant fiable dans des conditions acides à neutres. Plusieurs modifications chimiques sont testées pour sélectionner le meilleur adsorbant. Le l'adsorbant à révéler de meilleurs performances en conditions acide ( $\text{pH}>6$ ) qu'en milieu basique. [60]

**CHAPITRE 2 :**

*Matériels et Méthodes Expérimentales*

## CHAPITRE 2 :

### Matériels et Méthodes Expérimentales

#### 1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons décrire les différentes étapes adoptées pour l'élaboration des adsorbants à base d'oxyhydroxyde de fer et également les techniques utilisées pour la caractérisation. La synthèse a été effectuée au sein du laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement et du Laboratoire «LASICOM», département de physique, Faculté des Sciences de l'Université Blida1. Ensuite nous présenterons les différentes techniques employées pour l'analyse de nos échantillons telles que la Diffraction de Rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ainsi que leur application à l'adsorption .

#### 2. Préparation des adsorbants :

##### 3.3 D'oxyhydroxyde de fer cristallin :

La synthèse de  $\alpha$ -FeO(OH) a été réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell. [1] Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 ml de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>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 [61], [62]. 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.

##### 3.4 Hydroxyde de Fer amorphe:

L'hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)<sub>3</sub>, a été synthétisé selon le protocole de Schwertmann et Cornell [63]. La préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et

bullage d'azote, 60g 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 [62], [63].

### **3. Techniques de caractérisation :**

Pour caractériser les dépôts réalisés, nous avons utilisé les techniques suivantes :

#### **3.1 Analyse minéralogique (DRX) :**

Dans le cas des oxyhydroxydes, l'analyse minéralogique s'effectue généralement grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Celle-ci permet, non seulement, d'identifier les phases minérales qui la constituent, mais aussi, de déterminer la distance basale interfoliaire notée  $d(001)$ , Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Ainsi donc, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique. La longueur d'onde de ces rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire un flux très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

L'appareil que nous avons utilisé est un diffractomètre XRD Siemens D5000 (rayonnement ( $\lambda$  ;  $\text{Cu.K}\alpha$ ) ; monochromateur arrière en graphite) couplé à un microordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La tension utilisée est de 30 kV et l'intensité est de 20 mA.

#### **3.2 Microscope électronique à balayage (MEB) :**

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux. Cette technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle est principalement basée 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 et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5nm.

### **3.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :**

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète bien celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310".

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse ; la préparation de la pastille consiste à diluer l'échantillon dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie.

## **4. Application à l'adsorption :**

L'application des matrices absorbantes a été réalisée en batch .

### **4.1 Méthode de dosage :**

#### **4.1.1 Spectrophotométrie UV-Visible :**

La détermination des concentrations des polluants organiques est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "Shimadzu UV-VIS 19000 UV-VIS spectromètre".

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ( $l = 1 \text{ cm}$ ). Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ces deux solutés sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. 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 ainsi que du pH.

## I. Protocoles expérimentaux :

### ✓ Préparation des polluants :

Les solutions aqueuses ont été préparés par dilution d'une solution mère = 1 g/l. Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par spectrophotomètre d'adsorption UV-Visible à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

### . Système mono composé simple :

#### • Cinétique d'adsorption :

Les cinétiques d'adsorption des deux solutés ont été réalisées, dans le pH du milieu aqueux, à température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type Edmund Bühler SM30A sur lequel sont placés des flacons en verre sombre d'une contenance de 250 ml, l'objectif étant de déterminer le temps pseudo-équilibre.

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 100mL de la solution polluante de concentration C avec une masse d'adsorbant de oxyhydroxyde de fer . Les flacons sont placés sur le secoueur Figure 2.1 à des intervalles allant de 5 min à 24h, les prélèvements sont réalisés à l'aide d'une seringue et filtrés sur des membranes de cellulose 0,45  $\mu\text{m}$ .

Les mesures d'absorbance se font en spectrométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes correspondantes à chaque polluant .

Les mesures de pH ont été effectuées pour chaque prélèvement.



Figure 2.1 : Schéma du secoueur utilisé lors de la cinétique d'adsorption

- **Isotherme d'adsorption :**

Nous avons utilisé le même processus qu'en cinétique, c'est-à-dire la préparation de suspensions pour chaque adsorbat mais en variant la masse allant d'adsorbant d'oxyhydroxyde de fer avec 100 ml de chaque adsorbat..

Les prélèvements effectués sont réalisés à l'aide d'une seringue et filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 µm, ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales pour chaque adsorbat.

Ainsi le pH est mesuré pour chaque suspension. Les suspensions obtenues sont agitées grâce à un secoueur pendant un temps moyen de 24h sous oscillations.

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption en mélanges binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes monocomposés simples. Ainsi donc pour le mélange binaire, nous avons choisi d'étudier le couple d'adsorbats suivant : (A/B).

Dans notre expérimentation, nous avons utilisé les rapports  $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$  suivants :  
 1 Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents micropolluants dans le cas des mélanges binaires, nous avons appliqué les deux formules suivantes : Pour un couple d'adsorbats (A/B), nous avons les deux équations suivantes :

$$C_A = \frac{\varepsilon_{B2}d_{\lambda1} - \varepsilon_{B1}d_{\lambda2}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq 2.1}$$

$$C_B = \frac{\varepsilon_{A1}d_{\lambda2} - \varepsilon_{A2}d_{\lambda1}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq 2.2}$$

Où :

( $\varepsilon_{A1}$ ,  $\varepsilon_{B1}$ ) et ( $\varepsilon_{A2}$ ,  $\varepsilon_{B2}$ ) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de A à  $\lambda_{\text{maxA}}$  et de celles de B à  $\lambda_{\text{maxB}}$ .  $d_{\lambda1}$  et  $d_{\lambda2}$  représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

#### A. Calcul des quantités adsorbées :

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq 2.3}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g-1) ;

C<sub>0</sub> : la concentration initiale de la solution (mg.L-1) ;

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

V : le volume de l'adsorbant ml ;

m : la masse de l'adsorbant (g) ;

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe Q = f(Cr)

### **B. Ajustement des isothermes d'adsorption :**

En s'appuyant sur la littérature scientifique, nous présentons dans ce qui suit, le modèle que nous avons retenue et utilisé pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption en systèmes monocomposés simples est le modèle de Freundlich les isothermes d'adsorption.

#### **❖ Modèle de Freundlich :**

La forme linéaire de cette équation est :

$$q_e = K_F \cdot C^n \quad \text{Eq 1.3}$$

q<sub>e</sub> : capacité d'adsorption.

C<sub>e</sub> : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

K<sub>f</sub> : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

1/n : est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

***CHAPITRE 3 :***  
***RESULTATS ET DISCUSSION***

## CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre nous présenterons les interprétations des résultats obtenus comme suite :

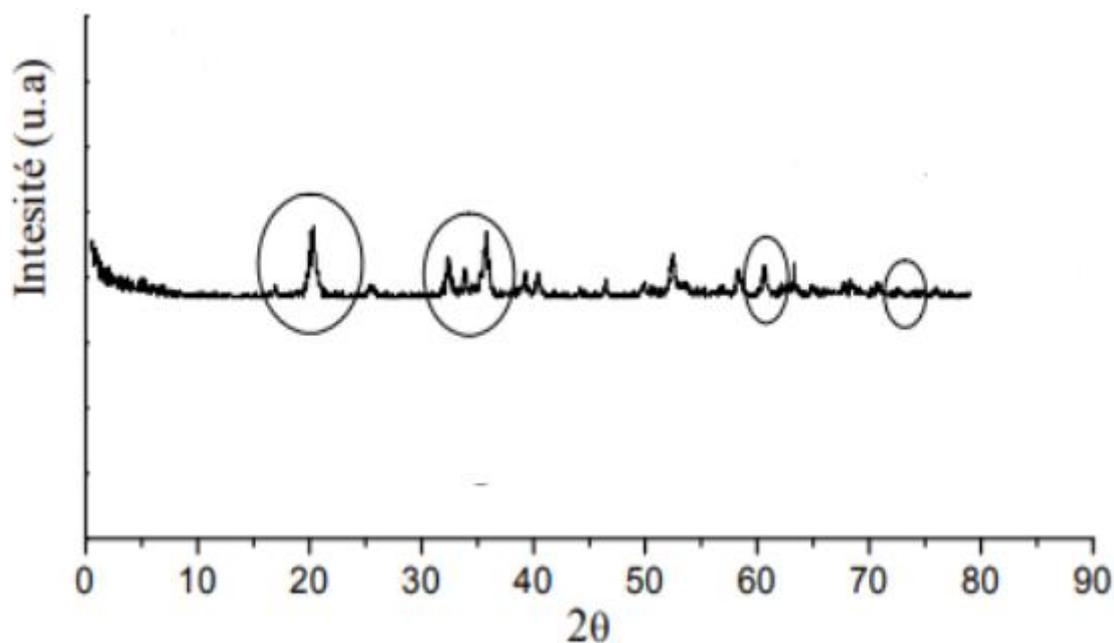
- Caractérisation des adsorbants de oxyhydroxyde de fer .
- Etude d'adsorption sur les oxyhydroxyde de fer en batch (Cinétique d'adsorption).

### 3.4.1 Caractérisation Physico-chimique :

La caractérisation des deux oxydes de fer se réalise afin de déterminer les modifications dans les structures finales des adsorbants, ainsi que leurs cinétique et isotherme d'adsorption par rapport au polluant.

#### 2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes obtenus correspondent aux oxyhydroxydes de fer (cristallin et amorphe) sont donnés respectivement dans la Figures 3.2.



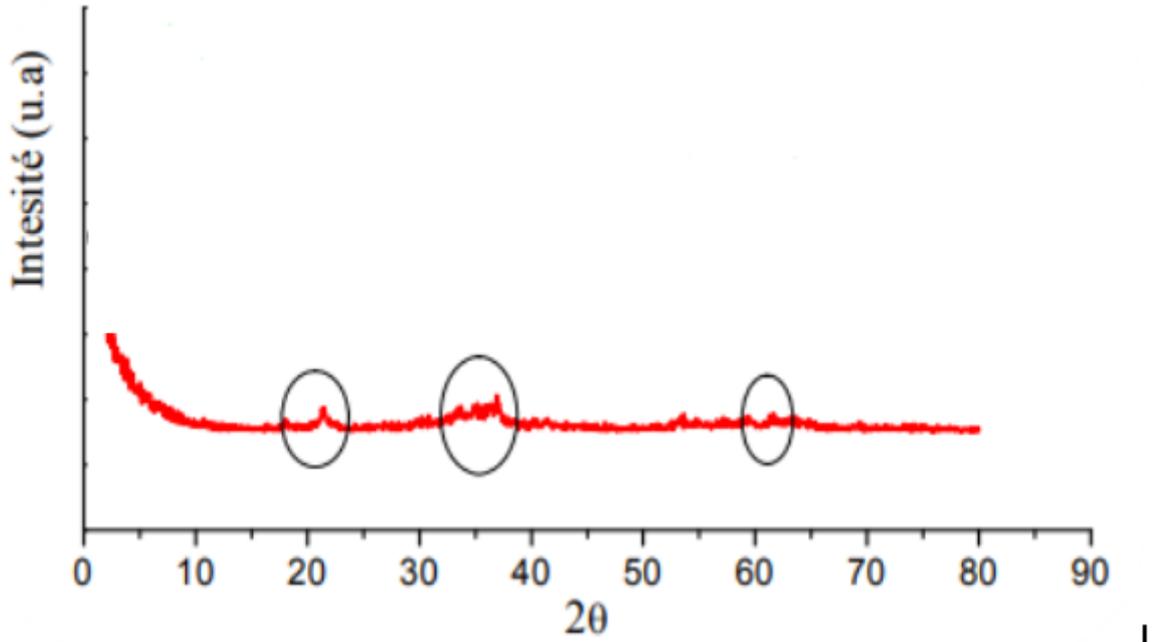


Figure 3.2 : Diffractogrammes montrant les pics de oxyhydroxyde de fer.

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. Aux regards des diffractogramme Figure 3.2 d'après le travail réalisé on a obtenu que le spectre de diagramme de oxyhydroxyde de fer montre que ces sites d'adsorption et localisation sont des pics de oxyhydroxyde de fer de forme cristallin.

## 2.2 Microanalyse au microscope électronique à balayage MEB :

Les résultats obtenus au microscope électronique à balayage MEB des différentes matrices adsorbants préparées Figure. 3.3 montrent différentes morphologies. Nous avons remarqué 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

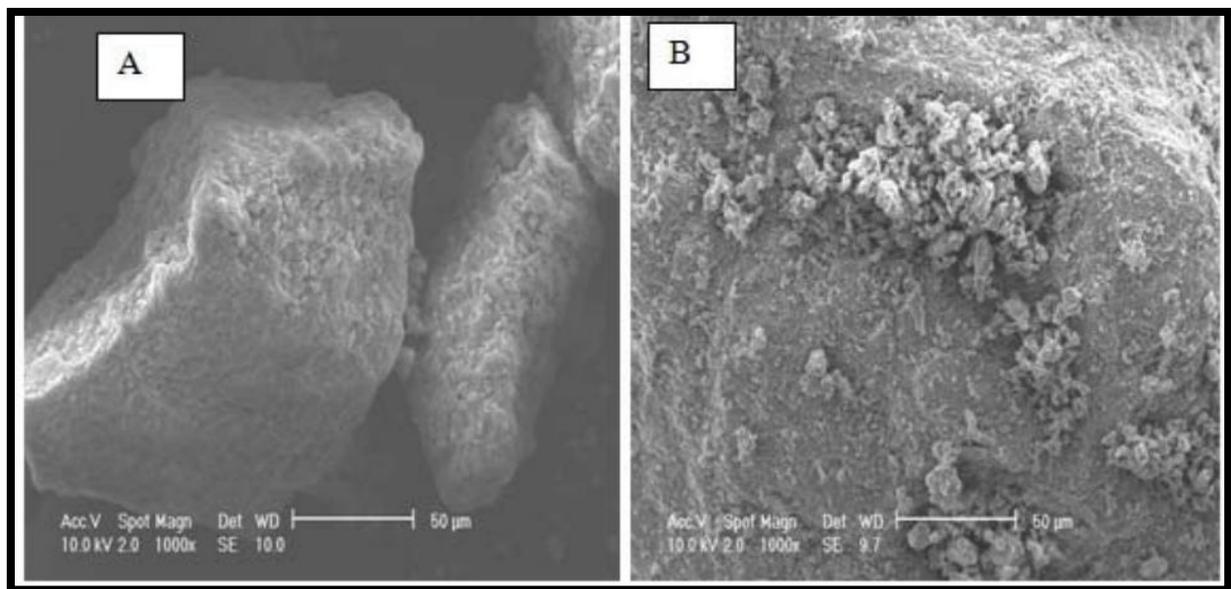


Figure 3.3 : Images MEB montrant la morphologie des d'oxyhydroxyde de Fer (1)

### 2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

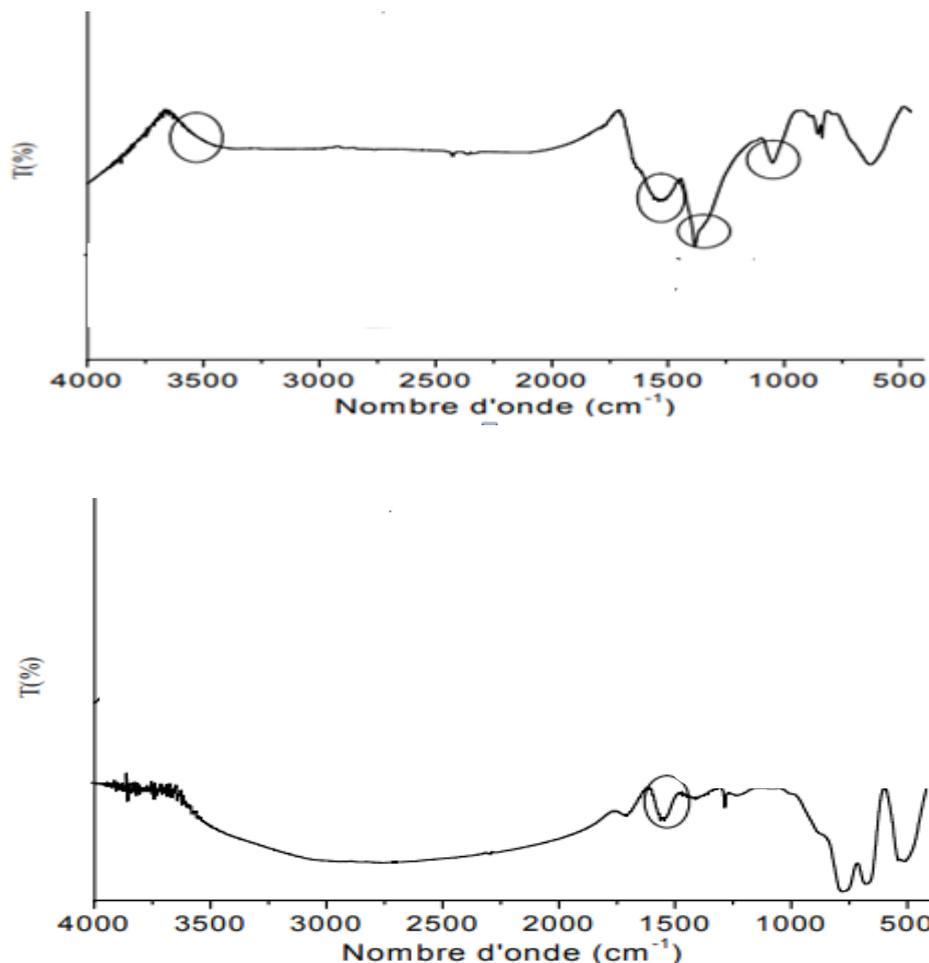


Figure 3.4 : Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier des adsorbants d'oxyhydroxyde de fer utilisés.

La spectrométrie infrarouge IRTF est une méthode d'analyse minéralogique dans le but de compléter les analyses diffractométriques DRX. L'analyse de spectrométrie infrarouge nous permet de connaître les groupes fonctionnels présents dans les molécules qui ont sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. 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 :

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 ceux situés aux alentours de 1500  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques. Les vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  sont caractérisées par une bande située à 3410 $\text{cm}^{-1}$  [23]. Le pic situé à 3155  $\text{cm}^{-1}$  apparaissant dans le spectre de la correspond à la vibration de la liaisonOH

## *CONCLUSIO GENERALE*

## Conclusion

Le travail présenté dans cette mémoire porte sur l'élaboration des adsorbants à base d'oxyhydroxyde de fer destinés à l'élimination des certains polluants susceptibles de polluer les eaux afin de montrer l'efficacité de ces adsorbants, nous avons passé à leur caractérisation par les différentes techniques (DRX, MEB et FTIR) pour étudier la structure et la morphologie d'oxyhydroxyde de fer réalisées.

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

À la dernière étape de notre étude, il s'est avéré qu'il s'agissait d'une étude à poursuivre, de la recherche et de l'application à des systèmes plus complexes afin d'approcher ou d'atteindre les conditions naturelles.

Nous pensons qu'il serait judicieux de poursuivre cette étude en effectuant les travaux suivants :

- ✓ Adsorption en systèmes seuls et binaires sur des adsorbants à base d'oxyhydroxyde de fer sur des couples d'adsorbats organiques et étudier les différents paramètres d'adsorption en mode discontinu : nature d'adsorbants, Concentration, Masse, pH, Température
- ✓ Adsorption en systèmes ternaires de plusieurs mélanges d'adsorbats organiques et/ou inorganiques.
- ✓ Adsorption en mélange binaire, ternaire et multi composé de plusieurs couples d'adsorbats.
- ✓ Adsorption compétitive sur des argiles modifiées enrobées de type, géocomposites à base d'oxyhydroxydes métalliques.

***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

## REFERENCES

- [1] F.Zermane. « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique » thèse de doctorat, université de AD-oX blida. (2011).
- [2] R.kumar M.A barakat 2013 << Decolorization of hazardous brilliant Green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel >> Chemical engineering journal 226377-383.]
- [3]. Abiven, D., « Adsorption de pesticides sur charbon actif : acquisition et étude des paramètres d'équilibre et cinétique mise en œuvre du lit fluidisé en continu », thèse de doctorat, Université de RENNES 1, 2002, France.
- [4] Christelle Not <<Caractérisation de l'oxydation du fer ferreux en présence de deux bactéries ferro-oxydantes neutrophiles>>, du Champ Hydrothermal de Loihi, Hawaï (2006)
- [5] R.kumar M.A barakat 2013 << Decolorization of hazardous brilliant Green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel >> Chemical engineering journal 226377-383.
- [6] D. Abiven Adsorption des pesticides sur charbon actif acquisition et études des paramètres d'équilibres et cinétiques.
- [7] Lian-Ming Sun et autres << Adsorption – Aspects théoriques>>, Techniques de l'ingénieur j2730 v2
- [8] Bouaziz Karime, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Toulouse, (2014)
- [9] J.Lynch analyse physico-chimique des catalyseurs industriels manuel pratique de caractérisation, édition technique Paris France 2001.
- [10] Aksas, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Boumerdes, (2013)
- [11] Manole Creanga, <<Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant. 2007
- [11] Synthèse, Caractérisation Et Application De Matériaux Catalytiques 31. Thèse De Doctorat par Toufik Chouchane, Université Badji Mokhtar –Annaba (Année 2009).

- [13] Mohamed .A Chemrak <<Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé>> Université Ahmed Ben Yahia El Wancharissi Tissemsilt. 2018
- [14]O.Houari C.Tifahi (étude systématique de l'oxydation de l'air de DARCO G60) Application aux polluants organiques).
- [15] El-Mrabet, contribution à l'étude de l'adsorption de carbo-furan et du phéno-miphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation.
- [16] M. Houari << Adsorption de certains composés organiques secondaires de désinfection sur Bentonite pontée modifiée >>.
- [17] Hu J.H Aizawat (Adsorption characteristics of inorganic aromatic pesticides in water on pondered actived carbon) 1998.
- [18] Memento technique de l'eau. 9ème Edition (1989)
- [19]E.Passos, Etude des couples charbon actif –Méthanol et de leur application à la réfrigération solaire PhD.Thesis, federal Polytechnic Collegz of Lausanne, Switzerland, 1986
- [20]A Mimet .Etude théorique et expérimentale d'une machine frigorifique à d'ammoniac sur charbon actif, thèse de doctorat. FPMS Mons, Belgique 1991.
- [21] Duc.Myriam, contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solideliquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, thèse de doctorat, (2002)
- [22] Hu J.H Aizawat (Adsorption characteristics of inorganic aromatic pesticides in water on pondered actived carbon) 1998
- [23] Abdel-Samad H., Watson P.R, (1998), An XPS study of the adsorption of lead on goethite ( $\alpha$  FeOOH), App. Surf. Sci.
- [24] Dspace.université de Jijel 8080
- [25] O.Allahdin, Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de pays en voie de développement. Aspects texturaux, physicochimiques (électro) cinétiques et thermodynamiques, université-LILLE 1, thèse de doctorat (2014).
- [26] Y.Cudennec, A.Lecerf, C. R. Chimie 6 Article (2003)

- [27] R.Fak hfeKh Hamdeni, Performances du système hybride précipitation/ microfiltration et de la nano filtration dans l'élimination du fer pour la potabilisation de l'eau, université Claude Bernard Lyon 1, thèse de Doctorat (2017).
- [28] Fadel Bassal. <<Neon diffusion in goethite,  $\alpha$ -FeO(OH) : a theoretical multi-scale study>>  
DOI : 10.1007/s00269-020-01083-w
- [29] O.Allahdin, Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de pays en voie de développement. Aspects texturaux, physicochimiques (électro) cinétiques et thermodynamiques, université-LILLE 1, thèse de doctorat (2014).
- [30]Schwertmann U. and Cornell R. M. (1991) Iron Oxides in the Laboratory. VCH, Weinheim, Germany, 137 p.
- [31] Abiven, D., « Adsorption de pesticides sur charbon actif : acquisition et étude des paramètres d'équilibre et cinétique mise œuvre du lit fluidisé en continu », thèse de doctorat, Université de RENNES 1, 2002, France
- [32] O.Allahdin, Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de pays en voie de développement. Aspects texturaux, physicochimiques (électro) cinétiques et thermodynamiques, université-LILLE 1, thèse de doctorat (2014).
- [33] Carmen Monole Creanga procédé ADOX d'élimination de polluants organiques non biodégradables 2007.
- [34] Zhou M.L, Martin G, Taha S and Santanna F, Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activatedcarbon. Water. Res. 1998, 32(4), 1109-1118
- [35] J.Huynh, Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux à haute capacité, université de Poitiers, thèse de doctorat (2017).
- [36] Patrick Combette, Isabelle Ernoult ; Physique des polymères ; p59 ;(2005)
- [37] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).
- [38] J.M. Zachara, R.K. Kukkadapu, J.K. Fredickson, Y.A. Gorby, and S.C. Smith, « Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by Dissimilatory Metal ReducingBacterie (DMRB)», Us Departement of Energy Publications (2002).166.
- [39]H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003)

- [40] Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°36, Dec 2018, pp. 145-156 © 2018.
- [41] H.Boumalha ; Elaboration de matériaux composites polymères superabsorbants/additifs et étude leurs performances, pour une application dans les produits d'hygiène ; Thèse de magister(2019) ; Université Houari Boumediene
- [42] Tadatsugu Minami, Hidehito Nanto and Shinzo Takata. Japanese Journal of Applied Physics. Vol.23, No.5 May (1984) pp.L280-L282
- [43] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [44]M. Rebien, W. Henin, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [45]F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71
- [46] Stéphane Andrieu ; Introduction aux couche mince et réseaux).Ecole FrancoRoumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides, II.1-2 ; Brasov(2003).
- [47] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub> UV pour l'élimination de composés organiques volatils, Université de Rennes 1, Thèse de Doctorat (2007).
- [48] Aksas, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Boumerdes, (2013)
- [49] R.Fak hfeKh Hamdeni, Performances du système hybride précipitation/ microfiltration et de la nano filtration dans l'élimination du fer pour la potabilisation de l'eau, université Claude Bernard Lyon 1, thèse de Doctorat (2017).
- [50]S-Y. Kuo, W-C. Chen, F-I Lai, C-P. Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang, W-F. Hsieh, "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films", Journal of Crystal Growth, 287, 78–84, 2006
- [51] Xiaoning Tang<sup>1</sup> • Xiong Yan<sup>1</sup>, Dip-coating for fibrous materials : mechanism, methods and applications, Key Laboratory of Textile Science and Technology, Ministry of Education, College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China
- [52] [http://www.efunda.com/processes/plastic\\_molding/molding\\_dip.cfm](http://www.efunda.com/processes/plastic_molding/molding_dip.cfm)
- [53] Azizihouda “ Effet de l'irradiation laser sur les propriétés des films mince d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol-gel”, mémoire de master, Université Larbi ben m'hidi d'oum el bouaghi (juin 2013)

- [54] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado, "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon", *Journal of Crystal Growth*, 247, 497-504, 2003
- [55] F.Zermane. « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique » thèse de doctorat, université de AD-oX blida. (2011).
- [56] Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J-P., Cherguielaine, A, « Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions», *Chem. En Journal.*, 158, (2010), 528–534.
- [57] H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003)
- [53] Abdel-Samad H., Watson P.R, (1998), An XPS study of the adsorption of lead on goethite ( $\alpha$  FeOOH ), *App. Surf. Sci.*
- [58] Schwertmann, U., Cornell, R.M., "Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization", 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b).
- [59] Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°36, Dec 2018, pp. 145-156 © 2018.
- [60] H.Boumalha ; Elaboration de matériaux composites polymères superabsorbants/additifs et étude leurs performances, pour une application dans les produits d'hygiène ; Thèse de magister(2019) ; Université Houari Boumediene
- [61]. Lenoble, V., "Elimination 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).
- [62] M.Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, Université Mohamed Khider De Biskra, Thèse de Doctorat(2014).
- [63] BELAID K.D., KACHA S. (2011). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Journal of Water Science*, Vol. 24, Issue 2, pp. 131–144.

[64] Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°36, Déc. 2018, pp. 145-156 © 2018.

[65] Lenoble, V., « Elimination de l'arsenic pour production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants », these de doctorat. N°24, Université de Limoges, France, (2003)

## L'annexe



Figure : Un spectrophotomètre infrarouge



Figure : Spectrophotométrie de type "Shimadzu UV-19000 UV-VIS spectrophotomètre ".



Figure : Secoueur utilisé lors de la cinétique d'adsorption.



Figure : L'étuve type de Memmert



Figure : DRX type de SmartLab

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

	<b>Formule</b>	<b>Groupe d'espace</b>	<b>Paramètres (a,b,c en Å)</b>
<b>Goethite</b>	$\alpha$ -FeOOH	Pbnm c = 3,02	a = 4,6 / b = 9,96 /
<b>Lépidocrocite</b>	$\gamma$ -FeOOH	Amam c = 3,06	a = 3,86 / b = 12,5 /
<b>Akaganéite</b>	$\beta$ -FeOOH	C2/m c = 10,515 / $\beta$ = 90,03°	a = 10,587/ b = 3,031 /
<b>Feroxyhyte</b>	$\delta$ -FeOOH	Hexagonal c = 4,49	a = b = 2,93 /
<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 c = 13,752	a = b = 5,034 /
<b>Magnétite</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Structure spinelle Fd3m	a = 8,396
<b>Maghémite</b>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Structure spinelle dérivée P213	a = 8,347