

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 de procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Etude de la capacité d'adsorption du
cadmium sur les oxyhydroxydes ferriques.**

Présenté par :

Ammari imene

Aichaoui Nesrine

Encadré par :

Pr Zermane. Faiza

Mlle Chahih Amina Amel

2022/2023

الملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة الامتزاز في المخاليط أحادية المركب على اثنين من أكسي هيدروكسيدات الحديد في سياق هذه الدراسة، تم تشخيص الممتزازات بعدة طرق SEM و FTIR و XRD. وأكدت هذه التحليلات تكوين كل من أكسي هيدروكسيدات الحديد البلورية وغير المتبلورة، والتي يمكن الحصول عليها في عوائد جيدة. تظهر نتائج حركية الامتزاز في قرص الكادميوم وحده معدلات التخلص التي تتجاوز 80%. تُظهر نمذجة إيزورمات الامتزاز بوضوح شديد أن نموذج فروندليش هو الأكثر تمثيلاً لجميع الامتزازات ذات معامل الملاءمة المرضي الكلمات المفتاحية: أكسيد الحديد وأوكسي هيدروكسيد ، امتصاص ، دفعة، غير عضوي.

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'adsorption en systèmes monocomposé simple sur les deux type d'oxyhydroxydes ferriques.

Au cours de cette étude, les adsorbants ont été caractérisés par plusieurs méthodes MEB ;FTIR et (DRX) ces analyses confirme la formation des deux type d'oxyhydroxyde de fer cristallin et amorphe fer qui peuvent avoir des bons rendements .

Les résultats de la cinétique d'adsorption du cadmium (Cd) en soluté seul révèlent des taux d'élimination qui dépassent les 80% sur les deux adsorbants poudres .

La modélisation des isothermes d'adsorption montre de façon très claire que le modèle de de Freundlich est le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbants avec des coefficient d'ajustement jugé satisfaisant.

Mot clés : (oxy) hydroxydes de fer, inorganique, adsorption, batch.

Abstract:

The aim of this work is to study the adsorption in single compound systems and on the two ferric oxyhydroxides .

In the course of this study, the adsorbents were characterised by several SEM, FTIR and XRD methods. These analyses confirmed the formation of both crystalline and amorphous iron oxyhydroxides, which can be obtained in good yields.

The results of the adsorption kinetics of cadmium (Cd) as a solute alone reveal elimination rates in excess of 80% on the two adsorbents.

Modelling of the adsorption isotherms clearly shows that the Freundlich model is the most representative for all the adsorbents, with a satisfactory fitting coefficient .

keyword: iron oxyhydroxyde, absorption, batch, inorganic.

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir donné la force et la foi afin de réaliser ce travail.

Chère Patrie, Tu as fait de nous deux jeunes éclairés. Ce travail est l'aboutissement des efforts et des sacrifices considérables que nous avons consentis.

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**.

Nous tenons à remercier **Pr Zermane Faiza**, notre promotrice, qui a accepté de nous encadrer et d'avoir accepté de nous accueillir dans son laboratoire. Son avis et ses remarques, son aide et sa gentillesse, ses critiques et ses qualités humaines apportées tout au long de ce travail nous ont été précieuses.

Nous remercions ainsi notre Co-promotrice, **Melle CHAHIH Amina Amel** pour l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail, ainsi que ses remarques et précieux conseils nous on était très utile durant toute la période de notre travail.

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

Nous remercions aussi le responsable du laboratoire « **valorisation des minerais** » de l'université USTHB bab Zouar Dr **Arous Omar** ainsi que **Mme Merdoud Warda** et **Mr Berber** pour nous avoir accueillies au sein de leur 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 et leur disponibilité tout au long de notre parcours dans le laboratoire a leur tête l'ingénieur du laboratoire **Mr Saci Tiyeb** merci énormément.

Au terme de ce travail, il nous tient de remercier les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'examiner de l'enrichir par leurs propositions et leur savoir.

Dédicace :

Tout d'abord je dédie ce modeste travail à mes chers parents qui sans eux je n'aurais jamais arrivé à ce stade ; à ma mère mon bonheur , la lumière de mon chemin , la prunelle de mes yeux, mon espoir qui a toujours su m'encourager et m'aider à avancer encore plus ; mon père ma force mon premier amour pour toujours qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir .J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma gratitude et leur sacrifice ou encore tout l'amour que j'ai pour eux , je ne saurais jamais vous remercier assez .

A ma grande sœur l'unique et chère Farida pour son soutien et ces efforts, A mon petit frère Billel.

A mes frères et sœur d'or que je ne changerai pour rien au monde mes jumelle Isma et Amel, et grand frères Aziz, Amine, Fayçal et Sid Ali je ne vous remercie jamais assez sachez que je vous aime de tout mon cœur.

Je remercie également mon binôme cham pour son amour, son aide, sa compréhension et son soutien moral tout au long de cette période ; malgré tous les hauts et les bas on a su rester souder tu es une amie en or.

Un pensé spécial a l'unique ma chère amie Ouassila pour ces encouragements, son aide précieuse apporté pour ce travail tu es un sucre d'orge tu mérites tout ce qu'il y a de mieux merci énormément.

A mes chers amis qui m'ont encouragé et à qui je souhaite plus de succès : Fatima, Wafaa, Rania, Chaïmaet a tout ceux qui m'ont accompagné dans mon parcours universitaire ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

A mes tantes d'amour tous sans exception et a tout ma famille et à tous ceux que j'aime.

Merci !

Imene

Dédicace

Avec un grand amour et fierté je dédie mon travail à mon affectueuse mère et à mon très cher père Rabi yarhemou, je suis ici grâce à eux et grâce à leurs encouragements.

Aussi à ma source d'amour sœur Nourhane qu'elle était toujours à mes côtés et tante Hassina et à tous mes cousines.

A mon meilleur Redha et sa sœur Meriem qui m'ont soutenu à tout moment je vous aime très forts.

A Mes adorables amis Rania Ouassila Rayane et Wafaa.

Sans oublier mon binôme Imene pour son soutien moral et ses efforts dans ce projet.

Nesrine
'Cham'

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 représentation particulière de l'adsorption

Figure I.2 : phénomène d'adsorption physique

Figure I.3 : mécanisme d'adsorption

Figure I.4 : isotherme de type 1

Figure I.5 : isotherme de type 2

Figure I.6 : isotherme de type 3

Figure I.7 : isotherme de type 4 et 5

Figure I.8 : La structure cristalline α -FeO(OH) montrant la cellule unitaire orthorhombique et la structure 3D

Figure I.9 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite

Figure I.10 : Les différents domaines d'application des oxydes de fer

Figure III. 1 : le diffractogramme de spectre des oxyhydroxydes de fer .

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

Figure III.3: La spectrométrie IRTF pour les oxyhydroxydes de fer .

Figure III.7: Les deux courbes montrent l'évaluation des quantités adsorbées de la poudre de Goethite et HFO en fonction de la concentration à l'équilibre.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : les oxyde et les (oxy) hydroxyde de fer cristallines.

Tableau I.2: structures des oxyhydroxydes de fer.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du cadmium

Tableau III.2 : Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption des oxyhydroxydes de fer.

Listes des abréviations

| | |
|---------------------|---|
| DRX | La diffraction des Rayon X. |
| MEB | La microscopie électronique à balayage. |
| α -FeOOH(OH) | Goethite |
| HFO | Hydroxydede feramorphe |
| Cd | Cadmium |

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Résumé | |
| REMERCIEMENTS | |
| Dédicace | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Listes des abréviations | |
| Introduction générale | 12 |
| Chapitre I : Revue bibliographique | 15 |
| Introduction :..... | 15 |
| 1.Généralité sur l'adsorption :..... | 15 |
| 1.1. L'adsorption : | 15 |
| 1.2. Type d'adsorption : | 16 |
| 1.2.1 Adsorption chimique ou chimie –sorption : | 16 |
| 1.2.2. Adsorption physique ou physisorption : | 17 |
| 1.3. Mécanisme d'adsorption : | 18 |
| 1.4. Cinétique d'adsorption :..... | 19 |
| 1.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre : | 19 |
| 1.4.2. Modèle de pseudo-second ordre :..... | 20 |
| 1.4.3. Modèle d'Elovich :..... | 21 |
| 1.4.4. Modèle de la diffusion intra particulaire : | 21 |
| 1.5. Facteurs influencent l'adsorption : | 22 |
| 1.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant :..... | 22 |
| 1.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat :..... | 22 |
| 1.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires :..... | 22 |
| 1.6. Classification des Isothermes d'adsorption : | 23 |
| 1.6.1. Isotherme de type I : | 23 |
| 1.6.2. Isotherme de type II : | 24 |
| 1.6.3. Isotherme de type III : | 24 |
| 1.6.4. Isotherme de type IV et de type V : | 25 |
| 1.7. Modélisation des isothermes d'adsorption : | 25 |
| 2.Adsorbants : | 28 |
| 2.1. Différents types d'adsorbants :..... | 28 |
| 2.2. Critères de sélection des adsorbants :..... | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 3.Généralités sur les oxyhydroxydes de fer : | 29 |
| 3.1. Les oxyhydroxydes de fer : | 29 |
| 3.2. Origine des oxyhydroxydes de fer : | 30 |
| 3.3. Classification des oxyhydroxydes : | 30 |
| 3.4. Structure des Oxyhydroxydes et oxydes de fer : | 31 |
| 3.5. Goethite (α -FeOOH) : | 32 |
| 3.5.1. La structure de la goethite : | 33 |
| 3.6. Hydroxyde de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO : | 34 |
| 3.6.1. Structure de ferrihydrite HFO : | 34 |
| 3.7. Applications des oxyhydroxydes de fer : | 35 |
| Travaux Réalisé | 37 |
| Chapitre II : | 40 |
| Matériels et méthodes expérimentales | 40 |
| Introduction : | 40 |
| 1.Préparation des adsorbants : | 40 |
| 1.1. Goethite : | 40 |
| 1.2. Hydroxyde de fer amorphe HFO : | 40 |
| 2.Méthodes de caractérisation : | 41 |
| 2.1. Analyse minéralogique : | 41 |
| 2.2. Analyse morphologique par Microscope électronique à balayage (MEB) : | 41 |
| 2.3. Mesures texturales (BET) : | 41 |
| 2.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) : | 42 |
| 3.Application à l'adsorption : | 42 |
| 3.1. Aperçu sur les adsorbants utilisés : | 42 |
| 3.1.1. Cadmium : | 42 |
| 4.Méthodes de dosage : | 43 |
| 4.1. La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) : | 43 |
| 5.Protocoles expérimentaux d'adsorption : | 44 |
| Chapitre III : Résultats et discussion | 47 |
| Introduction : | 47 |
| 1.Caractérisation physico chimique : | 47 |
| 1.1. Analyse minéralogique (DRX) : | 47 |
| 1.2. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB) : | 48 |
| 1.3. Mesures texturales (BET) : | 49 |

| | |
|--|-----------|
| 1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :..... | 50 |
| 2.Résultats de l'adsorption :..... | 50 |
| Conclusion..... | 53 |
| Bibliographie | |
| ANNEXE | |

Introduction générale

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par des produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants) ou agricole (pesticides, engrais) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale[1].

La prise de conscience de l'impact des activités humaines sur l'environnement a émergé après la seconde guerre mondiale. Un certain nombre d'observations scientifiques ont permis de faire le lien entre la pollution et la dégradation des écosystèmes. De plus, des diagnostics médicaux ont souligné l'apparition de symptômes quand l'homme est exposé à certains produits. Cette prise de conscience a incité les Etats à mettre en place des réglementations visant à réduire les émissions de certains polluants et à limiter ainsi les risques sanitaires[2].

Dans ce contexte de nombreux travaux scientifiques sur les traitements des eaux usées se sont orientés vers l'élimination des colorants et les polluants organo-inorganique par des méthodes physiques chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption.

Le traitement par la technique d'adsorption est le plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques en mettant en jeu des interactions solides-liquides 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. 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.

Les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse développée, ce qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale.

Le but de notre travail est d'étudier l'adsorption en système monocomposés simples du Cadmium (Cd) comme polluant inorganique sur les deux oxyhydroxydes ferriques

(goethite FeOOH et hydroxyde de fer amorphe HFO). Ce mémoire sera structuré autour de trois chapitres :

Chapitre 1 : nous présentons une revue bibliographique sur l'adsorption, les oxyhydroxydes de fer (goethite et hydroxydes de fer amorphe HFO).

Chapitre 2 : sera consacré au matériel et méthodes utilisées dans cette étude, la méthode de caractérisation des adsorbants préparés, équipements et matériels utilisés, préparation et application des adsorbants.

Chapitre 3 : inclus les différents résultats obtenus par les caractérisations des supports solides par DRX, FTIR, BET, MEB, et l'application d'adsorption.

Et on termine par une conclusion générale qui exposera des perspectives de recherche qui pourraient compléter cette étude.

Chapitre I :

Revue

bibliographique

Chapitre I :Revue bibliographique

Introduction

L'adsorption des polluants sur les oxyhydroxydes ferriques est un processus important dans le domaine de la dépollution environnementale. Les oxyhydroxydes ferriques sont des minerais naturels riches en fer, tels que la goethite(α -FeOOH) et le Ferrihydrite(δ -FeOOH),qui présentent une grande affinité pour de nombreux polluant

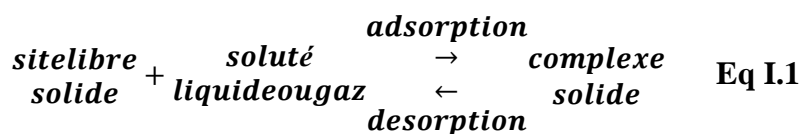
1.Généralité sur l'adsorption

1.1. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène chimique physique, en particulier en modifiant les concentrations sur deux interfaces qui ne sont pas reconnues [3]. Il s'agit d'un phénomène de surface. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales du solide, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface[4].Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous appelons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [5].

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve[6].

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [7].



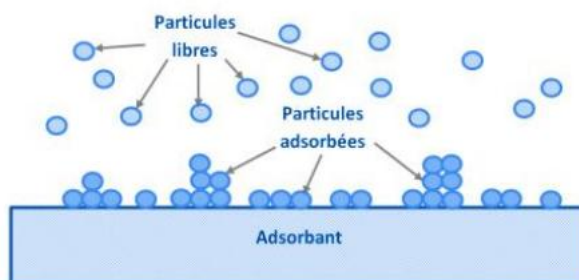


Figure I.1 :représentation particulaire de l'adsorption[8]

1.2.Type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption [9]:

1.2.1 Adsorption chimique ou chimie-sorption

L'adsorption chimique ou chimie-sorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol^{-1} : la désorption est difficile[10].

La chimie-sorption se caractérise par[11]:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

La chimie-sorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [12].

La chimie-sorption peut être qualifiée de :

Adsorption dissociative : la molécule est adsorbée sous forme dissociée.

Adsorption associative (moléculaire) : les atomes constituant la molécule [13].

1.2.2. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation.

Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et considérée comme faibles : la désorption peut donc être totale [10].

Ce type d'adsorption se caractérise par [11]:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité. (Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique).

L'adsorption physique se produit à des températures basses, et les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [14].

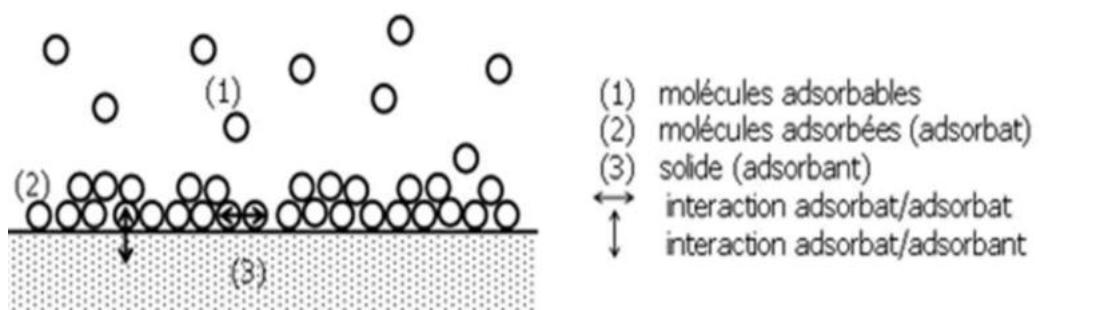


Figure I.2 : phénomène d'adsorption physique

1.3.Mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes : [15;16]. Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par La figure si dessus.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat, vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes :

Étape 01 : Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

Étape 02 : Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide pénètrent à l'intérieur des pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Étape 03 : Diffusion de surface pour certains adsorbants, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [17].

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des points d'hydrogène[18].

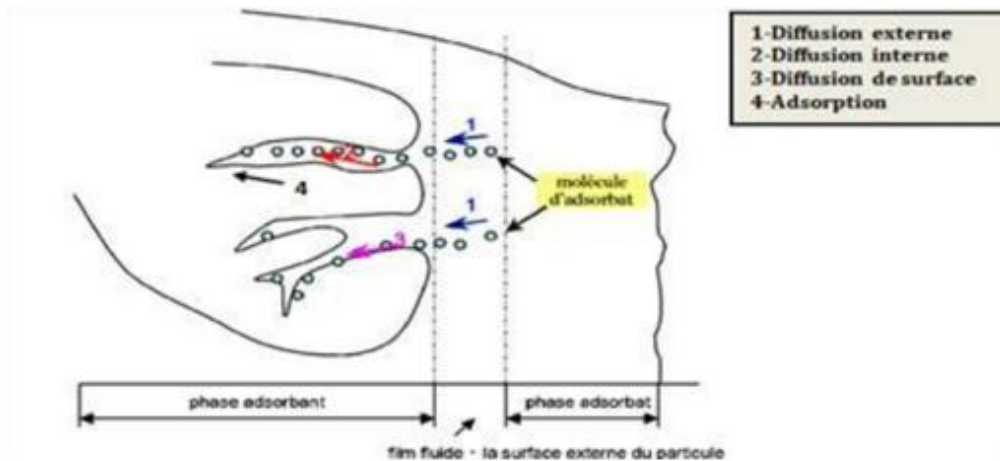


Figure I.3 : mecanisme d'adsorption

1.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat [19].

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque [20].

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre[4].

1.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren[21] a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide. Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant [22] [23]. Il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante [24]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq I.2}$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (m.g^{-1}).

q_t : la capacité d'adsorption au temps t (mg.g^{-1}) ;

t : le temps de contact (min),

k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation I.2 pour les conditions aux limites : ($q_t = 0$ à $t=0$, et $q_t = q$ à $t = t$), nous donne l'équation I.3 :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{Éq I.3}$$

La forme non-linéaire de l'équation (I.9) est :

$$q_t = q_e(1 - e^{K_1 t}) \quad \text{Éq I.4}$$

1.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant[25]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [26]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Éq I.5}$$

Avec :

K_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

En intégrant l'équation I.5 entre les instants initiaux (à $t = 0$, $q_t = 0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Éq I.6}$$

La forme non-linéaire de l'équation I.6 est :

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad \text{Éq I.7}$$

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h_0 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) en utilisant l'équation suivante :

$$h_0 = K_2 q_e^2 \quad \text{Éq I.8}$$

1.4.3. Modèle d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich décrit l'adsorption chimique sur des adsorbants hétérogènes. L'équation d'Elovich est généralement exprimée comme suit [27]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad \text{Éq I.9}$$

Avec :

α : le taux d'adsorption initiale ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

β : la constante de désorption (g.mg^{-1}) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimie-sorption.

Pour les conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, et avec $\alpha, \beta \gg 1$, l'équation (I.9) devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Éq I.10}$$

1.4.4. Modèle de la diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [28]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi des pores, par adsorption. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C \quad \text{Éq I.11}$$

Avec :

K_{id} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$) ;

C : est l'ordonnée à l'origine ; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite[25].

1.5. Facteurs influencent l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou aux conditions opératoires, comme décrit ci-dessous :

1.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant

- La nature des groupements fonctionnels : l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.
- La surface spécifique : La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux.
- La distribution des diamètres des pores.
- La masse de l'adsorbant.

1.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat

- La solubilité de l'adsorbat.
- La polarité : Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté.
- La taille des particules.

1.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires

Le pH : Les phénomènes de surface sont très sensibles au pH de la solution. Le pH initial de la solution est un paramètre très important, car il a un grand effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat.

La température du milieu : L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé[29;30;31].

1.6. 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[12]. 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.

Elles permettent essentiellement de :

- Choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbant.
- Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- Identifier le type d'adsorption pouvant se produire[32].

1.6.1. 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.

L'interaction entre la substance adsorbée et l'adsorbant est forte, et l'adsorption peut se produire pour des pressions relativement faibles.

Cet isotherme est également caractéristique des adsorptions chimiques[33].

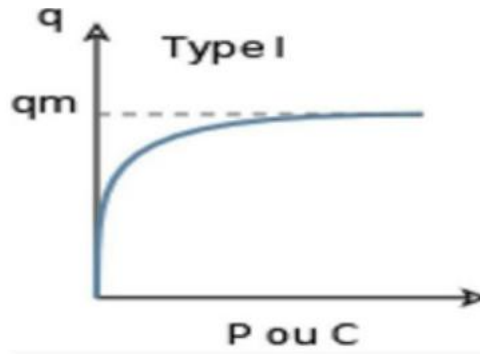


Figure I.4 : isotherme de type 1.

1.6.2. Isotherme de type II

Ce type est le plus courant lorsque l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses [34]. Il est caractérisé en ce que la force d'attraction de l'adsorbant est supérieure à la force d'attraction intermoléculaire de l'adsorbant[35].

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

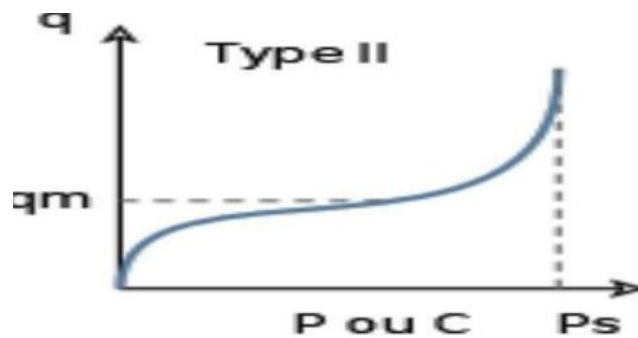


Figure I.5 : isotherme de type 2.

1.6.3. 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[33].

Elle représente une Adsorption multicouche exclusivement.

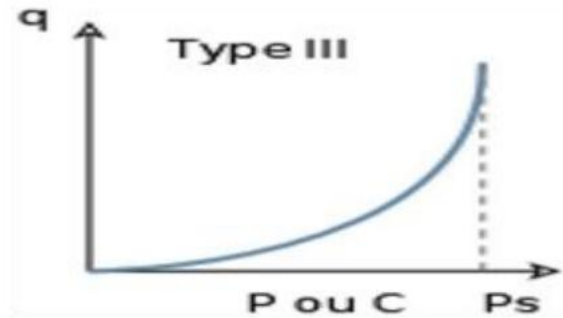


Figure I.6 : isotherme de type 3.

1.6.4. 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/adsorbé 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 [35].

Elle représente une Adsorption multi couches exclusivement [33].

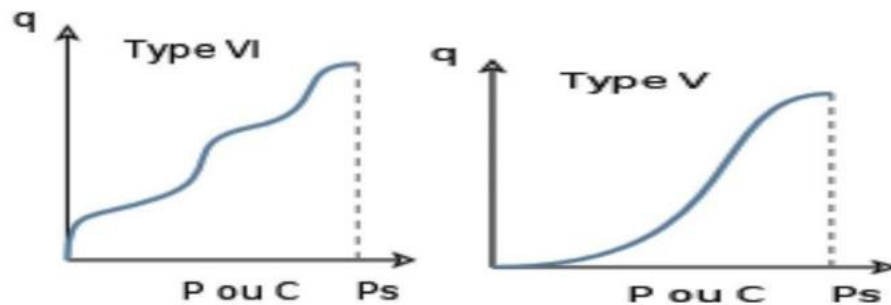


Figure I.7 : isotherme de type 4 et 5.

1.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée [36].

En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich) et les modèles à trois paramètres (Liu, Redlich-Peterson) [4].

1.7.1. Isotherme 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 ».
- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.
- La réaction d'adsorption est réversible.
- une seule couche de molécules peut se former.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Éq I.12}$$

Où :

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}).

K_L : correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption (L.g^{-1})[1].

C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène[4].

1.7.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide[37]. 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[38].

Les hypothèses sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés,
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est la suivante :

$$Q_e = K_F C_e^n \quad \text{Éq I.13}$$

Où :

K_F :Le coefficient ($\text{mgL}^{-n}\text{Ln} \cdot \text{g}^{-1}$) donne une information sur la capacité d'adsorption.

n : est relié à l'hétérogénéité de la surface[1].

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum[4].

1.7.3. Isotherme de Redlich-Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Il a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse et par analogie, son équation peut être appliquée dans des systèmes homogènes et hétérogènes dû à sa polyvalence. Elle s'exprime par[39][40]:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad \text{Éq I.14}$$

Avec :

K_R : ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) et a_R ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) : constantes d'isotherme de Redlich-Peterson.

g : constante (sans dimension) variant entre 0 et 1. Elle confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand $g = 1$ et la forme de la loi d'Henry (i.e. le modèle de Freundlich aux basses concentrations et pressions) pour $g=0$.

2. Adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et jusqu'à ou plus de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant)[41].

2.1. Différents types d'adsorbants

Les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse développée, ce qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants [42] :

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

2.2. Critères de sélection des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères[43] :

- a. **Capacité** : Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.
- b. **Sélectivité** : Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.

- c. **Régénérabilité** : Pour les procédés avec régénération in situ, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.
- d. **Cinétiques** : La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et diminuer les investissements.
- e. **Résistances mécanique, chimique et thermique** : Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.
- f. **Coûts de fabrication** : Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

3. Généralités sur les oxyhydroxydes de fer

3.1. Les oxyhydroxydes de fer

Les oxyhydroxydes de fer sont des composés chimiques obtenus à la suite de la liaison du fer en phase solide (Fe(III)) à l'oxygène[44]sa formule chimique $\text{FeO}(\text{OH})$ sous forme anhydre, il s'agit d'un oxyde hydroxyde de fer à l'état oxydation +3. Il existe sous forme hydratée $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$, le monohydrate $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut également être décrit comme l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et également appelé Oxyde de fer hydraté [45].IL joue un rôle très important dans le cycle naturel de fer pour un système biologique.

Les oxyhydroxydes sont les principaux minéraux adsorbants des oxysolskaolintique etpauvres en matière organique qu'on trouve en Amazonie. Ils contrôlent l'adsorption desélémentsnutritifs, des substances humiques etcelledes métauxlourds[46].

Parmi les oxyhydroxydes de fer existant :

- Les l'hématite (Fe_2O_3).
- Lesmaghémite (Fe_2O_3).
- Ferrihydrite ($\delta\text{-FeOOH}$).
- La goethite (FeOOH) se sont les plus courants [47].

3.2. Origines des oxyhydroxydes de fer

Les oxydes de fer sont des oxydes les plus abondants dans la nature : sols, l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières sont surtout synthétiques, servent soit comme pigments, soit pour leurs propriétés magnétiques [48][49].

3.3. Classification des oxyhydroxydes

Ces composés sont classés par plusieurs méthodes selon : La formule chimique (Oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxydes) et par le nombre d'oxydation du fer (fer divalent, Trivalent ou mixte (divalent-trivalent), en fin selon la structure cristalline (la nature Bidimensionnelle ou tridimensionnelle) [50].

Les (oxy) hydroxydes constitués d'atomes de fer, d'oxygène et/ou de groupements hydroxyle OH, ils se différencient par leur composition, la valence des ions fer et par leur structure cristallographique. A ce jour, on connaît 13 sortes d'(oxy) hydroxydes de fer allant des composés bien cristallisés aux composés amorphes [51]. (Voir tableau I.1)



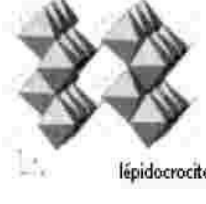

Tableau I.1 : les oxydes et les (oxy) hydroxyde de fer cristallins [52]

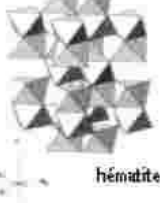


| | Oxydes /(oxy) hydroxydes | Formule | Couleur |
|--|--------------------------|--|--------------------|
| Les principaux (oxy)hydroxydes cristallins | Goethite | α -FeO(OH) | Marron-rouge-jaune |
| | Akaganeite | β -FeO(OH) | Marron jaune |
| | Lepidocrocite | γ -FeO(OH) | Rouge-jaune |
| | Ferroyde | δ -FeO(OH) | Rouge marron foncé |
| | Ferrihydrite | $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Rouge maroon foncé |
| Oxydes de fer cristallins | Hématite | α -Fe ₂ O ₃ | Rouge |
| | Maghémite | γ -Fe ₂ O ₃ | Rouge-marron |
| | Magnetite | Fe ₃ O ₄ | Noir |

3.4. Structure des Oxyhydroxydes et oxydes de fer

La structure cristalline de ces composés du fer et d'oxygène diffère essentiellement par l'arrangement des octaèdres de type FeO_6 qui compose l'ossature du réseau qui est récapitulé dans les tableaux suivants (Tableau I.2) :

Tableau I.2: structures des oxyhydroxydes de fer [40][46]

| Goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ Hexagonal | Akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$ Orthorhombique | Lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ | Ferrihydrite $\delta\text{-FeOOH}$ Hexagonal |
|---|---|---|---|
|  goethite |  akaganéite |  lépidocrocite |  Ferrihydrite |

| Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Hexagonal ou Rhomboédrique | Maghémite $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ Cubique ou tétraédrique | Magnétite Fe_3O_4 Cubique |
|---|--|--|
|  hématite |  Maghémite |  Magnétite |

Ces structures, représentées dans le Tableau I.2, ci-dessus, peuvent être brièvement décrites de la façon suivante [53]:

- La goethite** : deux doubles bandes sont reliées par les sommets de manière à former un tunnel d'octaèdres traversés par les ponts « hydrogène ». On note que les tunnels dans la goethite sont juste assez larges pour laisser passer des protons.
- L'akaganéite** : contient des canaux liés par des doublets octaèdres, résultant de l'arrangement. Ces canaux sont stabilisés par une contribution variable d'eau

et d'ions chlorures.

- c. **La lépidocrocite** : est formée de doubles bandes d'octaèdres qui partagent leurs arêtes en formant des couches en zigzag, reliées entre elles par des liaisons hydrogènes.
- d. **La feroxyhyte** : a une structure découlant de l'hématite (hexagonal compact) consistant en des plans d'oxygène. Les ions Fe^{3+} sont situés dans les interstices octaédriques de périodicité selon l'axe $z=2$ ($c=0,46\text{nm}$).
- e. **L'hématite** : est constituée de couches d'octaèdres FeO_6 liées par des faces et des arêtes comme $\alpha-Al_2O_3$. Deux tiers d'octaèdres contiennent un atome de fer(III). La mise en commun des électrons est faite grâce à une petite distorsion des octaèdres, causée par le déplacement régulier des ions fer. La distorsion et l'absence de liaisons hydrogène conduisent à une structure compacte, ce qui induit une densité élevée pour ce composé.
- f. **Lamagnétite** : a une structure cubique (spinelle inverse), dans laquelle les positions tétraédriques sont occupées par des atomes de fer (III) et les positions octaédriques sont partagées par des atomes de fer (II) et (III). Pour la magnétite, seulement 5/6 du total des positions sont occupées par des atomes de fer (III) ; toutes les positions tétraédriques et 2/3 des positions octaédriques, les positions restantes sont vides soit : $Fe^{III}_{\text{tétra}}[Fe^{III}_{5/31/3}]_{\text{octa}}O_4$, la magnétite peut avoir deux symétries différentes suivant la position de ces lacunes : elle est soit quadratique, soit cubique.
- g. **La ferrihydrite** : n'existe que sous forme de nanomatériau à grains fins et hautement défectueux. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de Fh contient deux bandes de diffusion dans son état le plus désordonné et un maximum de six raies fortes dans son état le plus cristallin.

3.5. Goethite (α -FeOOH)

La Goethite est un oxyde de fer hydraté ou oxyhydroxyde de fer, sa formule chimique est $FeO(OH)$ elle appartient au système cristallin orthorhombique [54]. Sa dureté est de 5 à 5.5 sur l'échelle de Mohs elle est la plus stable des oxyhydroxydes de fer [55]. Aussi est le minéral de fer le plus large dans les sols, avec d'autres oxydes de fer, elle influence grandement la couleur des sols qui se situe entre le brun jaunâtre et le brun [56].

La Goethite est

une littérature particulièrement riche pour ses applications comme adsorbant modèle dans la science de l'eau et dans la science de l'environnement et la technologie, elle résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et

les températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation [57].

De plus, la goéthite possède plusieurs polymorphes à haute pression et à haute température, qui peuvent être pertinents pour les conditions de l'intérieur de la Terre. Ceux-ci incluent ϵ -FeOOH, qui a une structure cristalline orthorhombique [58], un polymorphe de type pyrite cubique avec [59] ou sans perte d'hydrogène [60] et une structure hexagonale ultra-dense [61].

Les matériaux de type goéthite ont généralement une grande surface spécifique ($\approx 130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en moyenne) due à la taille de leurs particules de l'ordre du nanomètre [62].

3.5.1. La structure de la goéthite

La structure de la goéthite a été étudiée en 1968.

Elle possède la symétrie orthorhombique du groupe spatial $Pnma$. Elle est construite avec des entités comprenant deux octaèdres reliés entre elles par une arête OH-OH. Chaque entité ainsi définie est reliée à quatre autres par quatre atomes d'oxygène [63].

La figure suivante (I.8) montre la cellule unitaire orthorhombique et la structure 3D de la goéthite. 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 au spin-up magnétique (+) et au spin-down (-) des atomes de fer selon la configuration antiferromagnétique.

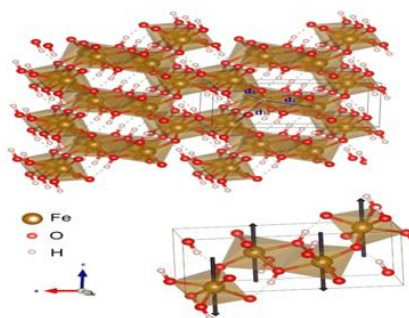


Figure I.8 : La structure cristalline α -FeO(OH) montrant la cellule unitaire orthorhombique et la structure 3D

3.6. Hydroxyde de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III) qui a la particularité de n'exister que sous forme de nanoparticules, dont le diamètre ne dépasse pas 6 nm [64]. Faiblement cristallin, rencontré couramment dans le milieu naturel (eau, sols...), elle joue un rôle important dans le piégeage des métalloïdes de part sa très grande surface spécifique [65].

La ferrihydrite est l'un des plus importants minéraux contenant du fer sur la terre [66].

Elle est considérée comme une phase métastable par rapport à la goéthite (α -FeOOH ; G) et l'hématite (α -Fe₂O₃; Hm) qui sont plus cristallines. Sa transformation en ces oxyhydroxydes plus stables [67].

La ferrihydrite est compatible avec une structure d'une seule phase. Sa structure de base est vue comme un arrangement hexagonal d'atomes d'oxygène [46], soit une structure similaire à celle de l'hématite. Elle en diffère par la présence de molécules de H₂O et de groupements OH occupant 1 position des atomes d'oxygène dans la structure de l'hématite. La structure idéale de la ferrihydrite est constituée de trois types de sites Fe (Fe₁, Fe₂, Fe₃). Généralement tous les ions Fe(III) à l'intérieur des cristaux de la ferrihydrite sont octaédriquement coordonnés [68]. Cependant, la présence de certains ions Fe(III) avec une coordination inférieure à 6 a été suggérée. Les deux premiers types d'ions Fe (respectivement 60% et 20%) sont hexacoordinés les octaèdres Fe₁ sont fixés ensemble par trois octaédriques Fe₂. Le dernier type Fe₃ (20%) a une coordination tétraédrique. Quatre types d'oxygènes peuvent être distingués (O₁, O₂, O₃ et O₄). Seul O₁ est lié à un proton H⁺, les trois autres oxygènes sont liés aux atomes de fer [69].

3.6.1. Structure de ferrihydrite HFO

La structure et la formule de la ferrihydrite ne sont pas aussi comprises que celle des autres minéraux d'oxyde de fer [70]. Elle est de structure désordonnée, elle précipite en milieu aqueux lorsqu'il y a une oxydation rapide de Fe²⁺ (soluble) en Fe³⁺ (insoluble) ou par neutralisation rapide d'un milieu acide contenant du Fe³⁺ dissous [71].

Elle peut être représentée par un modèle monophasé « une seule phase » (Groupe d'espace hexagonal P6(3)mc ; a=5.95 Å, c=9.06 Å). Dans sa forme idéale, cette

structure contient 20% de fer tétraédrique et 80% de fer à coordination octaédrique et a un motif structural de base étroitement lié à l'amas de l'ingindeBaker-Figgis[72].

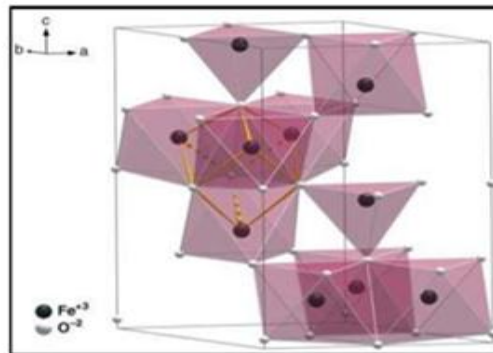


Figure I.9 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite[73]

3.7. Applications des oxyhydroxydes de fer

Les oxydes de fer ont un intérêt pour des applications dans nombreux domaines Scientifiques et industriels, du fait de leur non-toxicité et leur bas coût de production, y compris, les applications environnementales, la corrosion, la science du sol et de la biologie [44].

La figure suivante résume l'ensemble de ces domaines d'application:

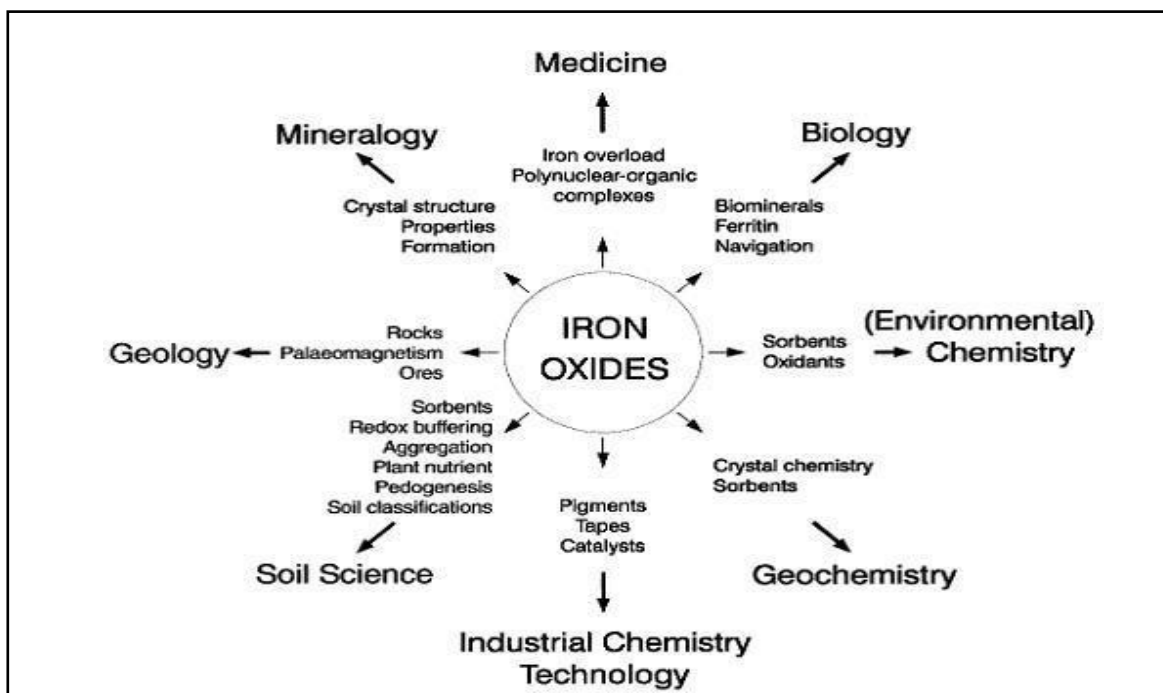


Figure I.10 : Les différents domaines d'application des oxydes de fer

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 multiComposés (adsorption compétitive).

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 2016 : Mohitchandhary et al ont synthétisé et appliqué des nanoparticules d'oxyhydroxydes de fer pour éliminer le fluorure de l'eau. Les nanoparticules d'oxyhydroxydes 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.

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.

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 α -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.

En 2020 :Particia 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.

Chapitre II :

Matériels et

méthodes

expérimentales

Chapitre II :

Matériels et méthodes expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre nous allons élaborer la démarche suivie dans la partie expérimentale ainsi que la caractérisation (DRX, MEB, BET et FTIR) et les analyses physico-chimique effectué par absorption atomique SAA.

1. Préparation des adsorbants

1.1. Goethite

La synthèse de la goethite α -FeO(OH) a été réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell.[85] . Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 ml de Fe(NO₃)₃,9H₂O (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[86][85] . 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.

1.2. Hydroxyde de fer amorphe HFO

L'hydroxyde de fer amorphe Fe (OH)₃, désigné par HFO, a été synthétisé selon le protocole de Schertmann et Cornell[85] . La préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 ml d'une solution de Fe(NO₃)₃,9H₂O 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 protégé contre d'éventuelles contaminations par les produits organiques[86][85] .

2.Méthodes de caractérisation

2.1.Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique est généralement réalisée par diffraction des rayons X (XRD). Elle permet non seulement d'identifier les phases minérales qui les composent, mais aussi de déterminer la distance basale inter foliaires.

La méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. On obtient ainsi un diagramme de rayons X unique pour chaque type de cristal. Les longueurs d'onde de ces rayons X étant de l'ordre de la distance interatomique (quelques angströms), l'interférence des lignes diffusées vari entre constructive et destructive. Ainsi, selon la direction dans l'espace, le flux de photons X peut être plus important ou, au contraire, plus faible. Ces changements de direction sont à l'origine du phénomène de diffraction des rayons X.

2.2.Analyse morphologique par Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sur la morphologie des poudres et des granulés. Le principe de la technique repose sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés, ce qui permet de reconstruire l'image de l'objet. Les tensions utilisées sont généralement comprises entre 10 et 30 kV et des grossissements allant jusqu'à 30 000 fois peuvent être atteints.

2.3.Mesures texturales (BET)

Cette théorie a été formulée par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 pour formaliser le phénomène d'adsorption multicouche sur les surfaces. Dans cette théorie, une surface est définie comme un ensemble de sites d'adsorption ayant la même énergie d'adsorption.

Chaque molécule adsorbée sert de nouveau site d'adsorption dans la couche suivante. L'adsorption est donc définie comme le remplissage de différentes couches de sites d'adsorption avec deux niveaux d'énergie d'adsorption.

2.4.Spectrométrieinfrarougeàtransforméede Fourier(IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption

Pour compléter la diffraction des rayons X précédemment étudiée on utilise l'analyse par(IRTF). Elle constitue aussi une méthode d'analyse des environnements locaux sur n'importe quel état physique du système étudié.

Les spectres d'adsorption des poudres sont obtenus dans le domaine du moyen infrarouge aux nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400et4000 cm par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type"Perkin-ElmerFourierTransform310".

3. Application à l'adsorption

3.1.Aperçu sur les adsorbants utilisés

3.1.1.Cadmium

3.1.1.1.Généralités

Le nom du cadmium vient de latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc). Ce métal n'a été découvert et isolé qu'au début de XIXème siècle et il est resté inexploité jusqu'à ce que ces potentialités industrielles soient mises en évidence. Le cadmium (stable) est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. Cet élément n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du zinc et du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus. La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique. L'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombés atmosphériques[87].

3.1.1.2. Propriétés

Le cadmium est un métal blanc argenté Brillant mais qui se ternit, il est malléable et ductile, et sa pression de vapeur est assez élevée. Il n'existe pas de minerai pur de cadmium à l'état naturel. On le trouve toujours associé aux minerais de zinc et plomb.

Le cadmium est rencontré sous forme métallique ou de sels (oxyde, chlorure, sulfure...etc.). Les sels de cadmium ont une très grande stabilité thermique et chimique.[88]

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du cadmium .

| | |
|--------------------------|-------------------------------|
| Symbole chimique | Cd |
| Numéro atomique | 48 |
| Masse volumique | 8.65 g/cm ³ à 20°C |
| Masse atomique | 112.41g/mol |
| Etat d'oxydation | +2 |
| Température de fusion | 321°C |
| Température d'ébullition | 767 °C |

3.1.1.3.Toxicité

Le cadmium est un toxique cumulatif, c'est-à-dire que ses effets toxiques sur l'organisme ne s'expriment que lorsque l'accumulation dans les tissus atteint un seuil. Le cadmium est présent dans l'eau de boisson, les aliments, la fumée de cigarette. Il présente de fortes capacités à se retrouver dans les fumées et s'accumule après inhalation. Le cadmium s'accumule dans des organes tels que la rate, le cerveau, les poumons, le muscle, le sang. La toxicité du cadmium est liée à la perturbation du métabolisme du zinc et secondairement d'autres éléments essentiels tels que le calcium, le fer et le cuivre.[89]

4. Méthodes de dosage

4.1. La spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la première fois par Walsh (1955), qui étudie l'absorption de la lumière par des atomes libres. C'est l'une des principales techniques utilisées en analyse chimique, y compris la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible. Elle permet de mesurer environ 60 éléments chimiques (métaux et non-métaux).

L'absorption atomique de flamme est une méthode principalement utilisée pour mesurer les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire nécessite la transformation de l'objet analysé (l'élément à mesurer) en un état atomique libre. L'échantillon est chauffé à une température comprise entre 2000 et 3000°C afin de rompre les liaisons chimiques contenant l'élément.

5. Protocoles expérimentaux d'adsorption

5.1. Cinétique d'adsorption en système monocomposé simple

Les essais de cinétique d'adsorption au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type « Lauda VS 15 B » sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 ml (Figure II.1). L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant adsorbat.

Le procédé consiste à préparer des suspensions de m_0 d'adsorbant 100 ml de la solution polluante.

Des prélèvements sont effectués et filtrés à des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures à l'aide d'une seringue et un filtre de membrane cellulose 0,45µm sur des tubes à essai.

Le contrôle du pH est effectué, pour chaque prélèvement, grâce à un pH-mètre de type "sensION™ pH 3" préalablement étalonné avant chaque mesure.

5.1.2. Isotherme d'adsorption

Nous avons préparé différentes suspensions de masses d'adsorbants variant entre 0,01 et 1 g avec un volume de 100ml d'adsorbats de concentration fixée.

Les différents prélèvements effectués après 24 heures sont ensuite filtrés sur des membranes de cellulose de 0,45µm dans des tubes à essai et on mesure le pH de chaque flacon. Le pH de chaque suspension est ajuster au besoin par l'ajout de quelques gouttes d'acidechlorhydrique 0,01N ou hydroxyde de sodium 0,01N.

Ces derniers seront agités à l'aide d'un secoueur pendant 24 heures : Temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre.

Le suivi de la concentration résiduelle du Cd est réalisée par spectromètre d'absorption atomique SAA pour chaque prélèvements trois mesures sont effectuée.

Chapitre III :

Résultats et

discussions

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

Deux (oxy)hydroxydes de fer ont été caractérisés pour évaluer les changements survenus dans la structure finale de ces matrices absorbantes et leur efficacité contre les contaminants à l'état de traces testés dans un système monocomposant simple.

1. Caractérisation physico chimique

La caractérisation des deux (oxy) hydroxydes de fer est effectuée afin d'évaluer, à la fois, les modifications apparues dans les structures finales de ces matrices adsorbants ainsi que leurs efficacités vis-à-vis des micropolluants testés dans le système mon composé simple et système compétitive.

Les différentes analyses effectuées sont : DRX,BET, FTIR et MEB.

1.1.Analyse minéralogique (DRX)

Les diffractogramme obtenus relatifs aux différents (oxy) hydroxydes de fer sont donné respectivement dans la Figures ci-dessous.

D'après le travail réalisé le diffractogramme (figureIII.1) de spectre d'oxyhydroxydes de fer montre quelque raie située à $2\theta \geq 20$ Å. Celles-ci, existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % principalement pour la goethite et hydroxyde de fer amorphe.

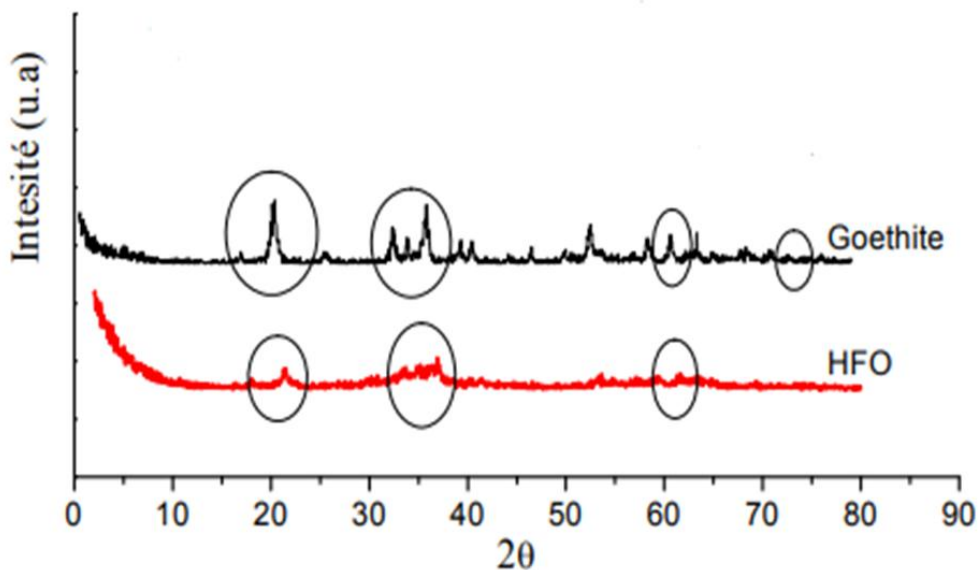


Figure III. 1 : le diffractogramme de spectre des oxyhydroxydes de fer (Goethite et HFO).

1.2. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDS) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différentes matrices adsorbants préparées.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDS) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différentes matrices absorbantes préparées.

D'après cette caractérisation, nous avons pu effectuer l'analyse chimique, à travers les pourcentages obtenus dans les différents spectres relatifs à chaque matrice. Par cette méthode, nous voulions confirmer la néoformation des (oxy)hydroxydes ferriques.

Les images de MEB relatives à la goethite et HFO (Figure), apparaissent des structures opaques et non régulières mais reflétant ainsi l'existence de ces (oxy)hydroxydes sous forme de précipités.

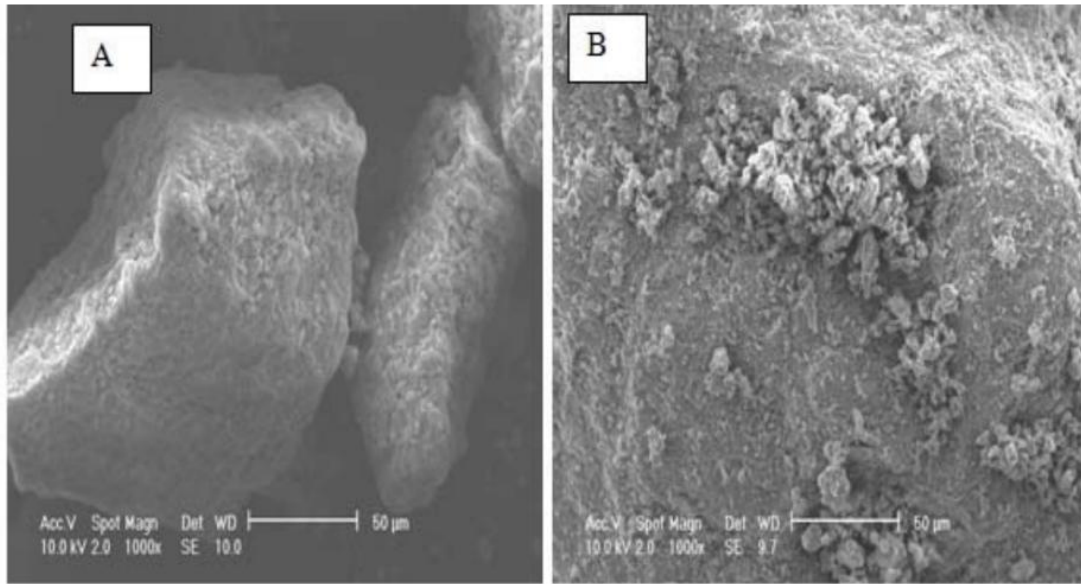


Figure III. 2: Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés A : goéthite ; B : HFO.

1.3. Mesures texturales (BET)

La surface spécifique, qui est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un support solide adsorbant, joue un rôle essentiel dans l'élimination des polluants indésirables par rétention.

De nombreuses méthodes sont généralement utilisées pour la quantifier. Nous citons en particulier celle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui permet d'accéder aux surfaces spécifiques des supports solides poreux.

Plusieurs méthodes sont couramment utilisées pour la quantifier. Nous citons en particulier Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui permet d'accéder aux surfaces spécifiques des supports solides poreux.

Des mesures texturales des deux (oxy)hydroxydes ferriques préparés ont été effectuées pour déterminer les surfaces spécifiques de ces supports solides.

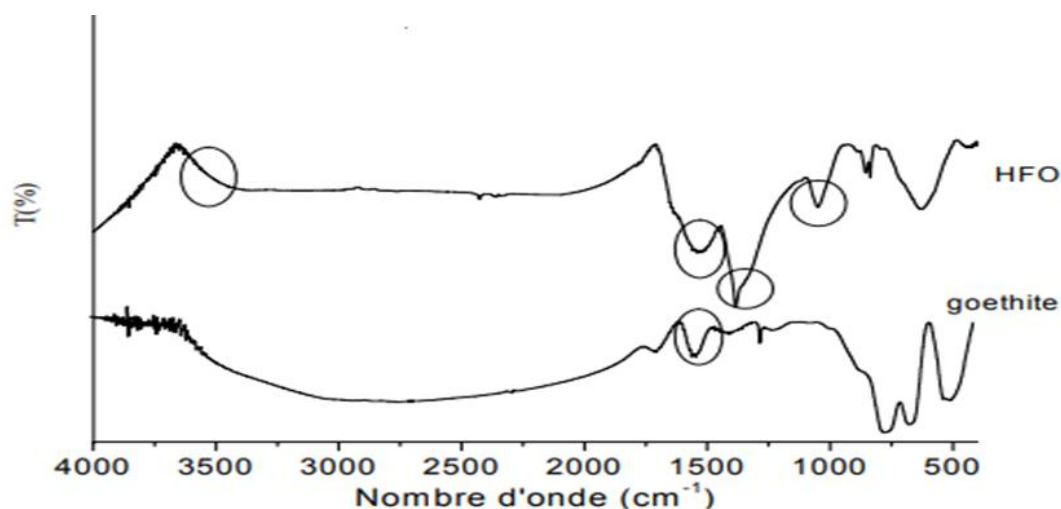
Les Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés :

Goéthite = $38 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, HFO = $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

1.4.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie IRTF est une méthode d'analyse sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode 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 suscités.

L'examen de ce spectre montre qu'il est composé de quatre zones principales :



FigureIII. 3: La spectrométrie IRTF pour les oxyhydroxydes de fer .

2. Résultats de l'adsorption

Nous avons étudié l'adsorption du cadmium (Cd) sur deux (oxy)hydroxydes ferrique sous leur forme poudre. Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées pour atteindre le pseudo-équilibre d'adsorption et déterminer le temps de contact.

2.1. Cinétique d'adsorption

Les deux courbes de la figure III. 5 représentent respectivement les différents résultats de cinétique de cadmium utilisé sur les deux adsorbants d'oxyhydroxydes de fer sous forme

poudre qui sont donnés sous l'aspect de courbes. Ces courbes montrent de façon très claire que les quantités de ces adsorbats augmentent au fur et à mesure que le temps s'écoule.

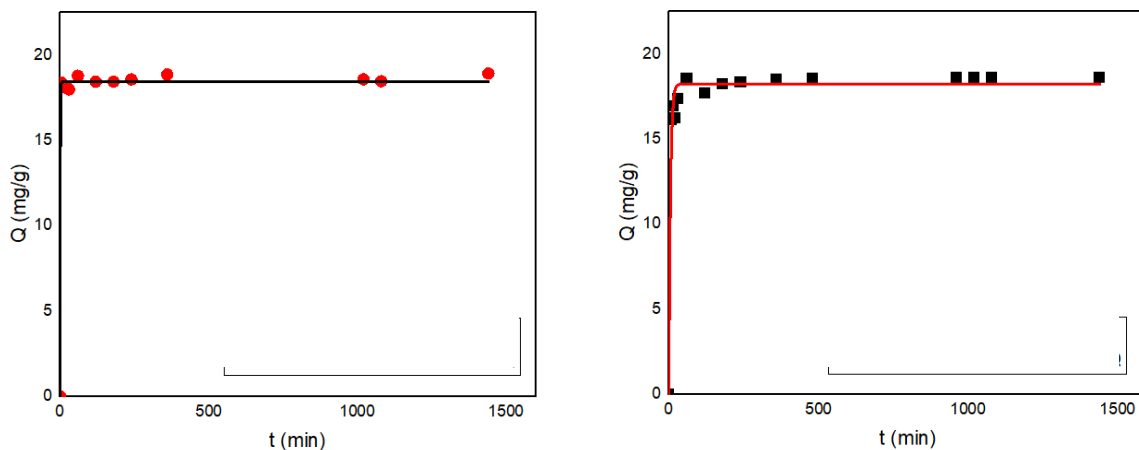


Figure III. 4 : Les deux courbes montrent l'évaluation des quantités adsorbées en fonction du temps de contact utilisées sur la poudre de Goethite et HFO.

Ces courbes montrent également que la vitesse d'adsorption démarre toujours de façon très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat.

De façon générale l'étude des deux oxyhydroxydes de fer indique qu'un temps de contact de 24 heures est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Celui-ci sera maintenu et utilisé pour l'ensemble de nos tests d'adsorption ultérieurs.

2.3. Isothermes d'adsorption

Dans nos essais d'adsorption nous avons étudié les effets de la nature de l'adsorbat et l'adsorbant qui pourraient influencer sur la capacité d'adsorption.

Les résultats des isothermes d'adsorption réalisée sur les supports d'oxyhydroxydes de fer envers le polluant inorganique (Cd) sont présentés dans la figure III.7:

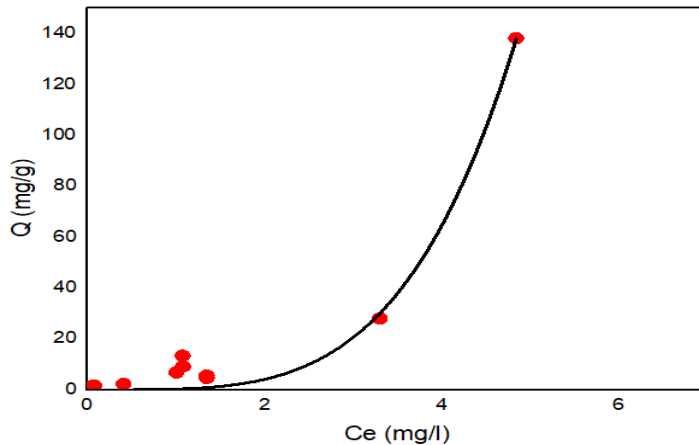


Figure III.7: Les deux courbes montrent l'évaluation des quantités adsorbées de la poudre de en fonction de la concentration a l'équilibre.

L'étude a été réalisée afin d'éviter la précipitation de cadmium sous forme oxyde, Au le cadmium qui existe plutôt sous deux formes cationiques , s'adsorbe préférentiellement par l'intermédiaire de fortes interactions .

2.1.Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption de cadmium (Cd) ciblés sur les différentes adsorbants oxyhydroxydes de fer présenté parle modèle exposé dans la partie bibliographique, a été ajustée par régression non linéaire avec logiciel origine 8. Les paramètres caractérisant ont été déterminés .

Ces résultats montrent de façon claire que les isothermes d'adsorption son correctement d'écrite par le modèle de Freundlich pour l'ensemble des adsorbants avec des coefficients d'ajustement jugés satisfaisants ($R^2 \geq 0,97$).

Conclusion

L'adsorption des oxyhydroxydes de fer, est un processus important dans le traitement des polluants dans l'environnement, leur capacité d'adsorption élevée en fait des matériaux efficaces pour la détoxification des eaux usées et la décontamination des sols.

Au cours de cette étude, les quatre supports adsorbants ont été caractérisés par plusieurs méthodes afin de déterminer les propriétés physico-chimiques, A travers ces résultats de caractérisation obtenue nous pouvons confirmer la formation de goethite et HFO.

L'étude du comportement d'adsorption sur les deux supports permis d'arriver aux points suivants séparés dans l'adsorption en système mon composés simple :

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont montré de façon générale qu'un temps de 60min est largement suffisant pour atteindre l'état de pseudo -équilibre sur les quatre supports d'adsorbants.

-Les cinétiques d'adsorption sont bien décrites par le modèle cinétique de pseudo premier ordre avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0.97$.

-La modélisation des résultats obtenus lors des isothermes d'adsorption montre une adsorption favorable et bien représentée par le modèle du Freundlich avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0.97$

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

-Adsorption en systèmes binaires et trinaire en mode discontinue sur des adsorbants à base d'oxyhydroxydes de fer sur des couples d'adsorbats organo-organique et organo-inorganique étudier les différents paramètres d'adsorption.

-Adsorption en systèmes binaires et trinaire en mode continue sur des adsorbants à base d'oxyhydroxydes de fer sur des couples d'adsorbats organo-organique et organo-inorganique étudier les différents paramètres d'adsorption.

Bibliographie

- [1] f. zermane, *developpement de nouveaux pour la depollution combinée d'effluent contenant des metaux dans une matrice organique*, blida: université saad dahleb blida, 2011.
- [2] v. loizeau, *PRISE EN COMPTE D'UN MODELE DE SOL MULTI-COUCHES POUR LA SIMULATION MULTI-MILIEUX A L'ÉCHELLE EUROPÉENNE DES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS*, PARIS: université paris-est, 2014..
- [3] *Tognonvi, M.T., Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique. 2009, Limoges..*
- [4] z. hadjer, *etude de l'adsorption des colorants sur un matériaux poreux (charbon actif)*, oum el bouaghi: université larbi ben m'hidi oum el bouaghi, 2019.
- [5] *Hemati, M., Notes de cours de : L'adsorption Industrielle. Toulouse INP-ENSIACET (A7)..*
- [6] *A. C. O'Sullivan., Cellulose. 4(3) 173–207(1997).*
- [7] *M Sain., S. Panthapulakkal Bioprocess 23(1) 1–8 (2006)..*
- [8] *S. Bekkouche, Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur.*
- [9] *Azzouzi, M. Persistence, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. 1999..*
- [10] *CHOUCHANE, T., Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. 2010, Université Badji Mokhtar de Annaba..*
- [11] *MD. Whorton, J Amsel, J Mandel, Cohort mortality study of prostate cancer among chemical workers. Am. J. Ind. Med., 33, 293-296. 1998.*
- [12] *L.Tolvaj, O. Faix, Holzforschung. 49(5) 397-404 (1995)..*
- [13] *J.Lynch analyse physico-chimique des catalyseurs industriel manuel pratique de caractérisation, édition technique Paris France 2001..*
- [14] g. zoulikha et g. c. edoha, *etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de sciure de bois*, biskra: université de biskra, 2021.
- [15] *W.Khelifi et R.Belouettar, « Influence de la nature des copeaux de bois sur les caractéristiques physiques et mécaniques des bétons à base de copeaux de bois »..*
- [16] <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html>.

- [17] BOUGHAITA, M.I., *Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants*. 2018..
- [18] de FLORA, S., *Mechanism of chromium (VI) metabolism and genotoxicity*. *Life Chem. Rep.*, 1989. 7: p. 169-244..
- [19] Guignard, D., *L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours*. 1992..
- [20] BOURAHLA, S., *Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF*, in *Sciences de la Matière*. 2018, Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem..
- [21] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39..
- [22] Tatianne Ferreira de Oliveira Penalver, *Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse*, Thèse de Doctorat, France, (2011)..
- [23] N. Gherbi, *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*, Thèse de Doctorat, Constantine, (2008)..
- [24] Y.-S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water research* 34 (2000) 735-742..
- [25] A. Ouakouak, *Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux*, Thèse de Doctorat, Biskra, (2017)..
- [26] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry* 34 (1999) 451-465..
- [27] I. McLintock, The Elovich equation in chemisorption kinetics, *Nature* 216 (1967) 1204..
- [28] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31-60..
- [29] Al Mardini, F., *Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles*. Université de Poitiers (France), 2008..
- [30] Bouchelkia, N., *Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbone actif préparé à base des noyaux de jujuba*. 2015, Université Abderrahmane Mira- Bejaia..
- [31] Errais, E., *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. 2011, Université De Strasbourg..

- [32] *Memento technique de l'eau. 9ème Edition (1989).*
- [33] *Aksas, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Boumerdes, (2013).*
- [34] *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.*
- [35] *A Mimet .Etude théorique et expérimentale d'une machine frigorifique à d'ammoniac sur charbon actif, thèse de doctorat. FPMS Mons, Belgique 1991.*
- [36] *k. widad et t. iman, etude de l'adsorption de dodecylamine sur le quartz, oum el bouaghi: université larbi ben m'hidi oum el bouaghi, 2020.*
- [37] *Freundlich, H., Kapillarchemie, Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany. (1909),.*
- [38] *Duc.Myriam, contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfacesolideliquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, thèse de doctorat, (2002).*
- [39] *D.D. Milenković, M.M. Milosavljević, A.D. Marinković, V.R. Đokić, J.Z. Mitrović, A.L.Bojić, Removal of copper (II) ion from aqueous solution by high-porosity activated carbon,.*
- [40] *A. Khan, R. Ataulah, A. Al-Haddad, Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, Journal.*
- [41] *23. F. BENAMRAOUI, «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif -1- Ufas, Algérie, 2014.*
- [42] *M. ZUE MVE, « Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette», Mémoire de Master , Université des Sciences et Techniques de Masuku École Normale Supérieure Li.*
- [43] *24. A.BENNACEUR ; A.NAHOU, « Valorisation des déchets agro-alimentaire cas des pétioles de palmier (Kornaf) », Mémoire de Master Académique, Université Kasdi Marbah Ouargal, Algérie, 2019..*
- [44] *S.Belattar, Contribution à l'étude de la dégradation photo chimique de polluants organiques par les oxyhydroxydes de Fer (III) en solution aqueuse en phase hétérogène, Université Mentouri Constantine, Thèse de Doctorat (2018) ..*
- [45] *W.Remache, Efficacité photo catalytique des oxydes de Fer (Hématite) et des acides Carboxyliques sur la dégradation de dérives phénoliques chlores en solution aqueuse, Université Mentouri Constantine -1-,Thèse de Doctorat (2018)..*

- [46] Schwertmann et Cornell, 2000.
- [47] Duc Myriam, contribution à l'étude des mécanismes de sorption au interfaces solide-liquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, thèse de doctorat, (2002)..
- [48] Schwertmann U., Cornel R.M., (1991) « Iron Oxides in the laboratory preparation and Characterization », edition VCH..
- [49] Cornell, R. and U. Schwertmann (1996). "The iron oxide." VCH, New York: 377..
- [50] Duc Myriam, contribution à l'étude des mécanismes de sorption au interfaces solide-liquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, thèse de doctorat, (2002).
- [51] P.W. Ramkete, "bio-sorption of nickel (II) by pseudomonas stutzeri". (2000)..
- [52] Ph. Marchand, Modèle général de la précipitation aqueuse des solides à surface rugueuse, appliqué à la ferrihydrite, université d'Ottawa, thèse de doctorat (2009)..
- [53] Schwertmann, U. Cornell, R.M. "Iron Oxides in the Laboratory", 1991. VCH ISBN 3-527-26991-6..
- [54] Mengel, E.A. Kirkby, H. Kosegarten, and T. Appel, «Principles of plant Nutrition, 5th Edition, Chapters 13, 553..
- [55] Y. Cudennec, A. Lecerf, C. R. Chimie 6 Article (2003).
- [56] Louis Martin, « Morphologie, Sédimentologie et paléogéographie au quaternaire récent du plateau continental ivoirier » Travaux et documents de l'O.R.S.T.O.M, n°61 Paris, (1977)..
- [57] SARA BELATTAR (2009). Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène..
- [58] Suzuki, Akio (2010). "Étude de diffraction des rayons X à haute pression de ϵ -FeOOH". *Physique et Chimie des Minéraux* . 37 (3): 153–157. Bibcode : 2010PCM....37..153S . doi : 10.1007/s00269-009-0319-x . S2CID 92941002 ..
- [59] Hu, Qingyang; Kim, Duckyoung ; Yang, Wengé; Liuxiang, Yang; Yue, Meng ; Zhang, Li; Mao, Ho-kwang (2016). "FeO₂ et FeOOH dans des conditions profondes du manteau inférieur et les cycles oxygène-hydrogène de la Terre". *Nature* . 534 (7606): 241–244. Bibcode.
- [60] Nishi, Masayuki; Kuwayama, Yasuhiro; Tsuchiya, Jun ; Tsuchiya, Taku (2017). "La forme haute pression de type pyrite de ϵ -FeOOH". *Nature* . 547 (7662): 205–208. Bibcode : 2017Natur.547..205N . doi : 10.1038/nature22823 . PMID 28678774 . S2CID 205257075 ..
- [61] Zhang, Li; Yuan, Hongsheng ; Meng, Yue ; Mao, Ho-kwang (2017). "Découverte d'une phase hydrique ultradense hexagonale dans (Fe,Al)OOH". *Actes de l'Académie nationale des*

sciences des États-Unis d'Amérique . 547 (12): 205-208. doi : 10.1073/pnas.172051011.

- [62] Y.Cudennec, A.Lecerf, *Compte rendu Chimie V. 4*, (2003)..
- [63] A. Ayachi, *Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photo catalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha*, université des frères Mentouri Constantine, thèse de doctorat (2015)..
- [64] F.Maillot, *structure locale des nano-oxyhydroxydes de fer (III) de type ferrihydrite et schwertmannite*, Diss paris 6, thèse de doctorat (2011)..
- [65] N.P.Funnell, M.F Fulford, S.Inoué, K.Kletetschka, F.M. Michel & A.L Goodwin, « *Nanocomposite Structure of two-line ferrihydrite powder from total scattering* », (2020) ..
- [66] A.Adra, *Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide*, université Pierre et Marie Curie-Paris VI, thèse de doctorat (2014)..
- [67] J.M. Zachara, R.K. Kukkadapu, J.K. Fredickson, Y.A. Gorby, and S.C. Smith, « *Bio-mineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by Dissimilatory Metal Reducing Bacterie (DMRB)*», *Us Departement of Energy Publications* (2002).166..
- [68] Mikutta, C., J. Frommer, et al. (2010). "Effect of citrate on the local Fe coordination in ferrihydrite, arsenate binding, and ternary arsenate complex formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(19): 5574-5592..
- [69] Manceau, A. and W. Gates (1997). "Surface structural model for ferrihydrite." *Clays and Clay Minerals* 45(3): 448-460..
- [70] Cornell .SchwertmannU.(1996). «*The iron oxides. Wein-hein: VCH verlage.570p.* ».
- [71] F.M. Michel et Coll. *La structure de la ferrihydrite un matériau nanocristallin* ,(2007)..
- [72] L.Zhao, *Development et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite intégrés dans un gel d'alginate*, université de limoges, thèse de doctorat (2016)..
- [73] J.Zhao, F.E Huggins, Z.Feng, and G.P. Huffman, « *Ferrihydrite: Surface Structure and its Effects on phase transformation* », *Clays and Clay Minerals*, V.42, n°6, (1994), 737-746.
- [74] http://www.cchst.com/oshanswers/chemicals/chem_profiles/toluene.html..
- [75] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Macromolecules*. 2006, 39, 3688–3694..
- [76] Keh-moh Lin, Paijay Tsai,*Thin Solid Films* ,515 (2007) 8601–8604..
- [77] D. Raoufi , T. Raoufi , *Applied Surface Science* ,255 (2009) 5812–5817..

- [78] S.Guitouni, , *thèse de magister,Mentouri-constantine(2010)*..
- [79] A. Moustaghfir, *thèse de doctorat, Blaise Pascal(2004)*..
- [80] M. Vishwasa,, K. Narasimha Raob, K.V. Arjuna Gowdac, R.P.S. Chakradhar.
- [81] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y,Shi,Zheng, *Journal of Crystal*.
- [82] a. mesaouda, *elaboration par la methodes sol gel spin coating et caracterisation des couches minces ZnO*, jijel: université de jijel , 2012.
- [83] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Imaging Technol.* 13, (1987) 122.
- [84] J R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences* 29, (1974) 389..
- [85] Schwertmann, U., Cornell, R.M., "Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization", 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b)..
- [86] 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)..
- [87] Loganathan, P., Hedley, M.J., Grace, N.D, 2008. *Pasture soilscontaminatedwithfertilizerderived cadmium and fluorine. Livestockeffects, Rev En.*
- [88] Lennetch, 2007c. *Plomb (Pb). Propriétés chimiques-Effets du plomb sur la santé-Effets du plomb sur l'environnement*, <http://www.lennetch.com/français/data-perio/Pb.htm>..
- [89] Omar, Y, 2015. *Bioaccumulation de quelques métaux lourds (Pb, Zn et Cu) d'origine routière au moyen d'une mousse (BrylumArgenteumHedw) dans la ville de Tiaret (Algérie).Classes de pollution et cartographie,Thèse doctorat (sciences de l'environnement) Univ.*

ANNEXE



Figure1: image de l'appareil de l'adsorption atomique SAA



Figure 2 : image de l'appareil utilisée pour FTIR



Figure 3 : image de l'appareil utilisé pour le UV-VISIBLE



Figure 4 : image de secoueur utilisé pour l'étude de la cinétique et l'isotherme .



Figure 5 :image de pH mètre .



Figure 6 : L'étuve type de Memmert.



Figure 7 : DRX type de SmartLab.