

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité :Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**ELABORATION ET CARACTERISATION
D'UN FILM PVC/(OXY) HYDROXYDE DE
FER ET SON APPLICATION A
L'ADSORPTION**

Présenté par :

Letaiem Nassima

Encadré par :

DR .F.Zermane

Année universitaire 2018/2019

Résumé :

Le but de ce travail est de synthétiser des supports (films) et étudier l'adsorption en système monocomposé simple d'un polluant inorganique : du 4-nitrophénol (4-NP) et d'un colorant :méthylorange sur deux oxyhydroxydes -FeOOH (goethite)et hydroxyde de fer amorphe (HFO). Des études d'adsorption ont été réalisées en fonction du temps tout en optimisant les teneurs en polluants. Les quantités adsorbées dans les deux poudre et le film augmentent dans le cas des (oxy)hydroxydes ferriques par effet synergétique. Les quantités du 4- et MO NP adsorbées du 4-NP et MO sur les films chargés des (oxy) hydroxyde de fer sont supérieure a celle adsorbée par les films vierges. Les résultats expérimentaux obtenus dans le système monocomposé ont été modélisés en utilisant les modèles compétitifs de Freundlich étendu (versions 1 et 2) et de Langumir qui représentent le mieux nos résultats en présentant des coefficients d'ajustement de l'ordre de 0,81

Mots clés: (oxy) hydroxydes, goethite, HFO, 4-nitrophénol, methyl orange , Films ,PVC .

Abstract:

The aim of this work is to synthesize supports (films) and to study the adsorption in simple monocomponent system of an inorganic pollutant: 4-nitrophenol (4-NP) and a dye: methylorange on two oxyhydroxides -FeOOH (goethite) and amorphous iron hydroxide (HFO). Adsorption studies were carried out as a function of time while optimizing pollutant levels. The amounts adsorbed in the two powder and the film increase in the case of (oxy) hydroxides ferric synergetic effect. The amounts of 4-NP and MO adsorbed 4-NP and MO on the (oxy) iron hydroxide-loaded films are greater than those adsorbed by the blank films. The experimental results obtained in the monocomponent system were modeled using the extended Freundlich (versions 1 and 2) and Langumir competitive models, which best represent our results by presenting adjustment coefficients of the order of 0.81.

Key words: (oxy) hydroxides, goethite, HFO, 4-nitrophenol, methyl orange, Films, PVC.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تجميع الدعامات ودراسة الامتزاز في نظام بسيط أحادي المكون لملوث غير عضوي: 4-NP وهيدروكسيد الحديد غير المتبلور. أجريت دراسات نيتروفنول) وصبغة: على اثنين من أوكسي هيدروكسيدات - الامتزاز كدالة للوقت مع تحسين مستويات الملوثات. تزداد الكميات الممتصة في المسحوق ويزيد الفيلم في حالة تأثير و 4-NP الممتزجة MO و 4-NP التآزر الحديديكوي لهيدروكسيدات (أوكسي). تكون كميات 4- بولي كلوريد الفينيل على الأفلام المحملة بهيدروكسيد الحديد (أوكسي) أكبر من تلك الممتزجة بواسطة الأفلام الفارغة. تم تصميم MO النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها في النظام الأحادي باستخدام فرندليش الموسعة (الإصدارات 1 و 2) و لنغيمير النماذج التنافسية ، والتي تمثل أفضل النتائج لدينا من خلال تقديم معاملات ضبط من أجل 0.81.

الكلمات المفتاحية: -نيتروفينول ، برتقال الميثيل ، أفلام ، بولي كلوريد الفينيل.4هيدروكسيدات (أوكسي) ، غوثيت ، ،

Remerciements

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs phénomènes a qui je voudrai témoigner toute ma gratitude .

Tous d'abord je remercie le grand tout puissant **ALLAH** pour m'avoir aider et donner la force pour réaliser ce mémoire .

Je voudrai tous d'abord adresser toute mes reconnaissance à la promotrice **DR.F.Zermane** pour sa présence , sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils .

Je désire remercier **A.Djordem** pour m'avoir donner de son temps et accepté, pour son soutient, pour son aide et pour ces conseils .

J' adresse mes sincères remerciements aux personne suivantes pour leur aide : Docteur **B .Cheknane** mon chef de département **O.Bouras** directeur de laboratoire qui m'on accorder toute leur confiance .

J aimerais exprimer mes gratitude a tous les membres de jury qui ont pris le temps de venir et discuter mon de sujet .

Je remercie également **N .Tiridi** ingénieur au laboratoire d'analyse pour sa patience .

Je tient aussi a remercier : **Amel, Hafssa, Bachir, Mohamed , Samir et Hamza** pour leur aide et leur patience durant toute cette période .

Dédicaces

*A ma mère qui m'a soutenu et encouragé
durant toutes mes années d'étude. Quelle touche
ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A mon père qui m'a toujours poussé et motivé
dans mes études*

A ma sœur,

A mes frères ,

A mes neveux Adlene et Mehd

LISTE DES MATIERES

RESUMES	
REMERCIEMENTS	
LISTE DES MATIERES	
LISTE DE FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE D'ABREVIATIONS ET DE SYMBOLES	
INTROCTION GEBERALE	1

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I.1	Notions de base sur Les oxydes et (oxy) hydroxyde de fer ...	2
I.1.1	Introduction	2
I.1.2	Origine des (oxy) hydroxydes de fer	2
I.1.3	L'(oxy) hydroxyde de fer(III), ou (oxo) hydroxyde de fer(III)	3
I.1.4	Classification des (oxy) hydroxydes	4
I.1.5	Structure des (oxy) hydroxydes et oxydes de fer	6
I.2	Adsorption sur les (oxy) hydroxydes.....	7
I.2.1	Modélisation de l'adsorption	7
I.2.2	Classification des isothermes	8
I.2.3	Modèles des isothermes	9
I.3	Généralités sur le polyvinyle de chlorure	11
I.3.1	Définition	11
I.3.2	Synthèse du monomère	12
I.4	Aperçu sur le : «4- NITROPHENOL ».....	14
I.4.1	Introduction.....	15
I.4.2	Utilisation	15
I.4.3	Toxicité	15

I.5	Des notions de base sur les colorants	15
I.5.1	Méthylorange	16
I.5.2	Utilisation	16
I.5.3	Toxicité	16
I.6	Généralité sur le Sol Gel	16
I.6.1	Description de la méthode sol-gel	17
I.6.2	Les réactions du procédé sol-gel	17
I.6.3	Les Différentes méthodes de déposition des films.....	18
I.7	Travaux réalisés	19

Chapitre 02 : Matériels et méthodes

II.1	Préparation et caractérisation des adsorbants	20
II.1.1	Goethite.....	22
II.1.2	Hydroxyde de fer amorphe (HFO)	22
I.1.3	Protocole de préparation de film vierge par la méthode sol –gel....	22
II.2	Caractérisation des supports.....	24
II.2.1	Analyse minéralogique	25
II.2.2	Mesures texturales	25
II.2.3	Analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD-ATG).	25
II.2.4	Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)	25

II.2.5	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	26
II.2.6	Zétamétrie	27
II.2.7	Point de charge nulle (PZC ou PCN)	27
II.2.8	Essais Mécaniques	28
II.2.9	Etude du comportement rhéologique	29
II.3	Protocoles expérimentaux d'adsorption	30
II.3.1	Aperçu sur les adsorbats utilisés	30
II.3.2	Adsorption de 4-NP et méthylorange sur les adsorbantes (HFO,Goethite) en poudre.....	31
II.3.3	Adsorption sur le film vierge	33
II.3.4	Adsorption sur HFO et goethite sous forme de film	33
II.3.5	Méthode de dosage	33
II.5	Paramètres influençant sur la cinétique d'adsorption....	35
II.6	Ajustement des isothermes d'adsorption	36

Chapitre 3 : Résultats et discussions

III.1.	Caractérisation physico-chimique	37
III.1.1	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	37
III.1.2	Mesure texturale	38
III.1.3	Analyse thermique différentielle (ATD /ATG).....	38
III.1.4	Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)	39
III.1.5	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	42
III.1.6.	Zétamétrie	44

III.1.7	pH_{pzc}	45
III.2	Essais mécanique	46
III.3	Etude rhéologique	47
III.4	Résultats de la cinétique d'adsorption	50
III.4.1	Cas de la poudre	50
III.4.2	Cas du film vierge	53
III.4.3	Cas des films chargés en (oxy) hydroxyde de fer	54
	Conclusion générale	56

Références

APPENDICE

A : Courbes d'étalonnage

B : Essais de traction

C : cinétique des poudre

D : Cinétique film vierge

E : Cinétique film chargé en (oxy) hydroxyde de fer

F : Isothermes

Liste de figures

- Figure I.1 :** Présentation schématique des voies de transformation dans la famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer
- Figure I.3 :** Réaction de synthèse du PVC (polymérisation du chlorure de vinyle)
- Figure I.2 :** Structure de la goethite
- Figure I.4:** Structure chimique du 4-nitrophénol.
- Figure I.5 :** structure moléculaire du méthylorange
- Figure II.1 :** Dispositif de préparation de film
- Figure II.2 :** Film sur le substrat
- Figure II.3 :** MEB FEI Quanta 650
- Figure II.4 :** spectromètre FTIR /8900 SHIMADZU .
- Figure II.5:** Zwick/Roell
- Figure II.6:** type PhysicaRheolab MC1
- Figure II.7 :** un agitateur orbitalaire de « Edmund Buhler GmbH SM-30 »
- Figure II.8 :** un spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 Pharmaspec .
- Figure III.1 :** Diffractogrammes montrant la néoformation des (oxy)hydroxydes (goethite, et HFO)
- Figure III.2:** Courbes de l'analyse thermique des deux adsorbants étudiés.
- Figure III .3.** Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés A: goethite; B : HFO
- Figure III.4 :** Images MEB montrant la morphologie des films : **(1)**Film chargé goethite **(2)**Film chargé HFO **(3)**Film Vierge.
- Figure III .5 :** Spectres MEB des films
- Figure III.6:** Spectres IRTF des différentes matrices adsorbantes préparées
- Figure III.7 :** les spectre IR de la goethite après adsorption dans 4-NP(100 mg/L) aux prélèvements (**6h** et 24h)
- Figure III.8 :** Figure spectre infrarouge des différents films.
- Figure III.9 :** Courbes montrant les évolutions du potentiel zêta en fonction du pH pour les cinq adsorbants utilisés.
- Figure III .10** Détermination du point de pH_{pzc} (A) film chargé en HFO (B)

Film chargé en goethite

Figure III.11: essais de traction sur les films (A) film vierge (B) film chargé en HFO(C) film chargé en goethite

Figure III.12: Viscosité des films (a)film vierge (b) film chargé en HFO (c) film chargé en goethite

Figure III. 13 : Ecoulement film (a)fil vierge (b) film en HFO (c) film en goethite

Figure III.14 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du MO(20mg/l) par les poudre

Figure III.15 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du MO(100mg/l) par les poudres

Figure III.16 : Evaluation cinétique du rendement d'élimination du 4NP(20mg/l) par les poudre

Figure III.17 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du 4NP(100mg/l) par les poudre.

Figure III.18 : Isotherme des poudres adsorbantes dans 4NP (20mg/l) dans la poudre

Figure III.19 : Isotherme des poudres adsorbantes dans le MO (20mg/l)(100mg/l)

Figure III.20 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du 4NP(20 mg) par le film

Figure III.22 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du MO par les films Vierge

Figure III.23: Evaluation cinétique rendement d'élimination du 4NP par les films

Figure III.24 : Isotherme d adsorption des films chargés dans 4NP(20mg/l)

Figure III .25: Isotherme d'adsorption MO(100mg/l) MO(20mg/l) par des films chargés .

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer Cristallins.

Tableau I.2 : Structure des oxyhydroxydes de fer

Tableau I.3: Composition chimique du PVC

Tableau II.1: Composition chimique du THF

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques des adsorbats utilisés

Tableau III. 1 : Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés.

Tableau III.2 :IR goethite après adsorption dans 4-NP(100 mg/L) aux prélèvements (6h et 24h) .

Tableau III.3: PIE des différents échantillons solides étudiés

Tableau III.4 : PIE des différents échantillons films étudiés

Liste d'abréviations et symboles :

PVC : Le poly(chlorure de vinyle)

THF : Tétrahydrofurane

HFO : Hydroxyde de Fer amorphe

4-NP : [4 nitrophenol](#)

MO : methyl orange

Qi ou Qe : quantité adsorbée à la surface du l'adsorbant $M.M^{-1}$

Qm : Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)

V : Volume de la solution

K_F : Coefficient de l'isotherme de Freundlich

K_L : Coefficient de l'isotherme de Langmuir

m : Masse d'adsorbant

C_i ou C_e : Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre.

C₀ : Concentration initiale en adsorbat

λ : Longueur d'onde.

ξ : Potentiel zéta.

Introduction générale

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité et sont considérés comme des micros polluants cancérigènes et dangereux même lorsqu' il existent sous forme de traces .

La pollution des eaux, des sols accidentellement ou volontairement par des produits chimiques d'origine industrielle tels que les composés phénoliques [1] est devenue un problème crucial puisqu' elle constitue une source de dégradation de l'environnement, et suscite a l'heure actuelle un intérêt particulier a l'échelle industrielle.

Les effets indirects et nocifs sur la santé humaine sont liés à la contamination des eaux par des polluants peu dégradables qui se concentrent et peuvent se stocker dans les organismes vivants , nous citons les colorants, les polluants...

Les colorants et les polluants sont résistants à la dégradation et leur présence dans l'eau peut être dangereuse sur l'organisme aquatique et les êtres vivants même à très faibles concentrations comme les eaux de rejets provenant des industries textiles qui sont généralement très chargées en colorants toxiques et difficilement biodégradables [2].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter cette contamination, tels que la coagulation d'ions, les méthodes de l'oxydation chimique , l'ozonation, échange d'ions , méthodes électrochimiques et l'adsorption [3]

Le traitement par la technique d'adsorption est le plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micros polluants organiques en mettant en jeu des interactions solides liquides. Elle offre des avantages basés essentiellement sur la grande surface spécifique et la porosité.

Afin de mieux cerner notre sujet et pouvoir confirmer ou infirmer ce phénomène d'adsorption , nous avons jugé utile de préparer de nouveaux matériaux sous forme d'oxyde d'hydroxyde de fer notamment la goethite et l'hydroxyde de fer amorphe (HFO).

De façon générale, le plan de cette thèse s'articule de la manière suivante :

- En premier lieu (Chapitre 1) nous avons présenté une synthèse bibliographique actualisée sur les différents travaux publiés relatifs à l'adsorption des (oxy)hydroxydes métalliques ainsi que leurs applications dans le domaine de l'adsorption.
- La seconde partie (chapitre 2) sera consacrée à la présentation du matériel et les méthodes utilisées dans cette étude. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des différentes matrices préparées, de quantification des solutés et les protocoles expérimentaux utilisés seront elles aussi, présentées.
- Le dernier chapitre (Chapitre 3) est consacré à la présentation des différents résultats relatifs à:
 - ✓ Caractérisation des supports solides par DRX, BET, analyse thermique (ATD/ATG), IR/TF, MEB avec analyse chimique, zétamétrie des différentes, essais mécaniques , étude rhéologique des matrices absorbantes préparées. Ces méthodes pourraient, en effet, nous éclairer sur les éventuelles coexistences .
 - ✓ Tests d'adsorption en réacteur discontinu, dans les systèmes monocomposés simples, des composés hydrosolubles le 4-Nitrophénol (4-NP)] et le méthylorange choisi comme modèle. Dans cette partie, nous nous sommes particulièrement intéressés à examiner les effets de la concentration sur le processus d'adsorption.
 - ✓ Tests d'adsorptions sur les films vierges et films chargés des oxydes hydroxyde de fer.
 - ✓ Calcul de la masse de la poudre incorporée dans chaque film

Enfin, nous achevons notre étude par une conclusion faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus ainsi que quelques recommandations pour la poursuite de ce travail.

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

II.1 Notions de base sur Les oxydes et (oxy)hydroxyde de fer :

II.1.1 Introduction :

Le fer est quantitativement le 4^{ème} élément de l'écorce terrestre, après l'oxygène, le silicium et l'aluminium, et représente 4,7% en masse. C'est un élément essentiel à la vie et son niveau de déficience critique dans les plantes se situe entre 50 et 150 ~g.g⁻¹ de matière sèche (MS), ce qui pose d'énormes problèmes dans les productions agricoles, notamment sur sol calcaire où le fer est très peu disponible [4]. Dans les sols, les pédologues et chimistes ou géochimistes du sol distinguent deux familles principales : le fer dit "libre", c'est-à-dire le fer qui n'est pas lié à la structure d'un réseau silicaté, et le fer "silicate". Le fer "libre" est communément considéré comme étant le fer extractible par des réactions de réduction et/ou complexation et mobilisable du sol [5].

Toutefois diverses études ont bien montré la possibilité de mobiliser, selon les conditions de milieu, le fer des oxydes, oxyhydroxydes mais aussi des silicates, sulfures, et phosphates.[6-7]

II.1.2 Origine des (oxy) hydroxydes de fer :

Les oxydes de fer sont des oxydes métalliques 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 poussière [8-9]. Dans différentes régions climatiques sous des formes minérales variées et des niveaux de concentration variable.

La formation de ces oxydes de fer dépend de plusieurs paramètres tels que le pH, taux d'oxygène, taux d'humidité relative (RH) et aussi la composition en électrolyte ou contaminant. Sa liaison avec l'oxygène forme des hydroxydes de fer amorphe qui sont importants dans le cycle naturel du fer. Sous l'influence de facteurs communs, les oxydes de fer se forment par processus physico-chimique ou microbien.

Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ils peuvent subir alors des cycles d'oxydoréduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces[8].

En milieu marin, les (oxy) hydroxydes de fer sont principalement identifiés dans les nodules ou couches de ferromanganèse se formant à l'interface sédiment/eau, généralement suite à des processus diagénetiques. Dans les milieux fluviaux, les (oxy) hydroxydes de fer sont amorphes ou peu ordonnés, comme la ferrihydrite et la ferroxhyte [10].

II.1.3 (oxy) hydroxyde de fer(III), ou (oxo) hydroxyde de fer(III)

Il s'agit d'un oxyde hydroxyde de fer à l'état d'oxydation +3. Il existe également 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 est également appelé oxyde de fer hydraté ou oxyde de fer jaune

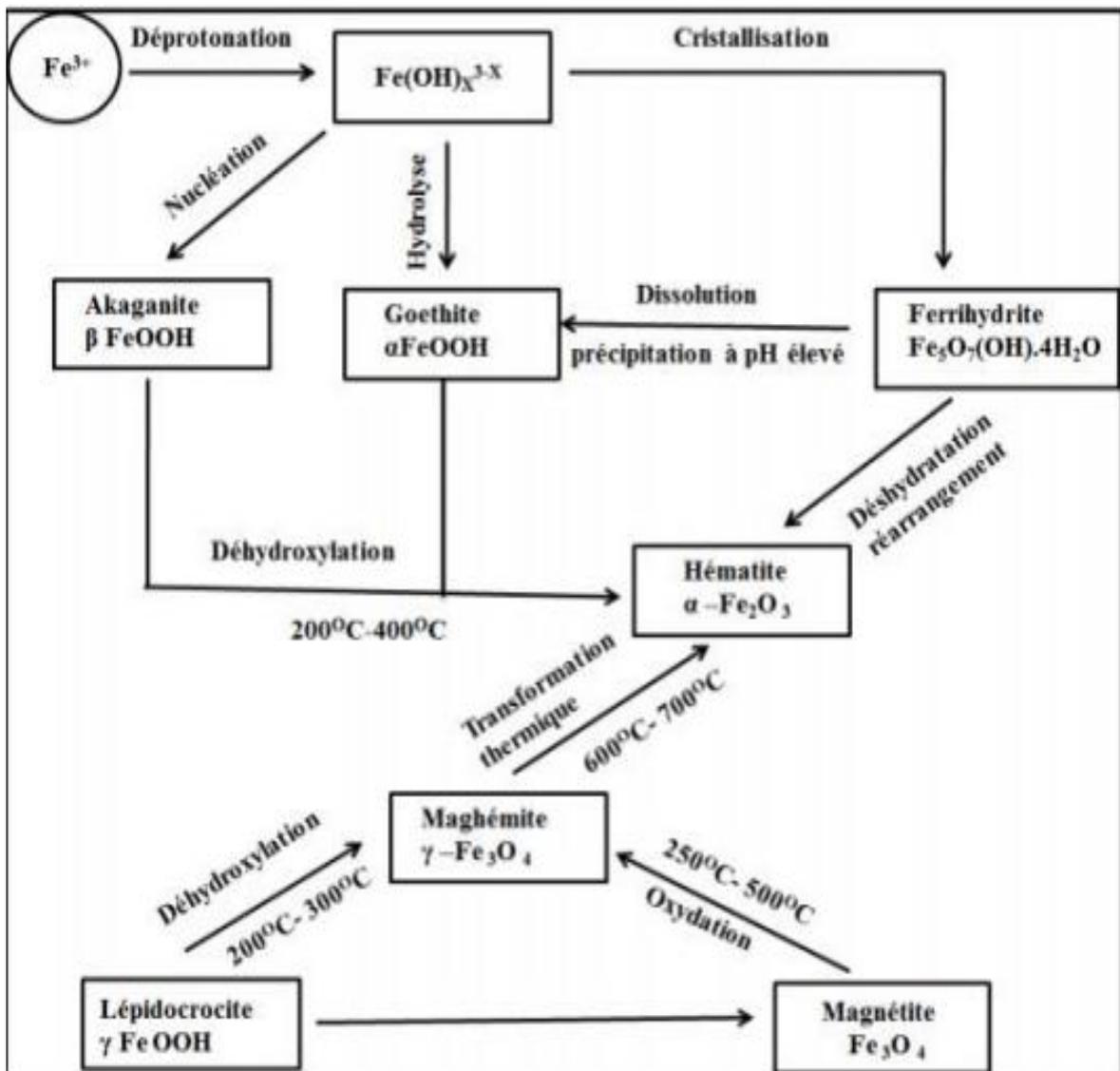


Figure I.1 : Présentation schématisée des voies de transformation dans la famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer [11]

II.1.4 Classification des (oxy) hydroxydes :

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 des composés amorphes. (Voir tableau I.1)

Tableau I.1 : Les oxydes et les (oxy) hydroxydes de fer Cristallins [12]

	Oxydes /(Oxy) hydroxydes	Formule	Couleur
Les Principaux (oxy)hydroxydes oxydes de fer 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 maron foncé
oxydes de fer Cristallins	Hematite	α - Fe_2O_3	Rouge
	Maghémite	γ - Fe_2O_3	Rouge-marron
	Magnétite	Fe_3O_4	Noir

I.1.4.1 La Goethite (α -FeO(OH)):

La Goethite a une littérature particulièrement riche pour ses applications comme adsorbant modèle dans la science du sol et dans la science de l'environnement et la technologie. La précipitation de solutions de sels ferriques aboutit généralement à la formation d'un (oxy) hydroxyde de formule α -FeO(OH) appelé Goethite .

La Goethite peut se former directement à partir de solutions de fer trivalent ou à partir de la White Rust (WR), $\text{Fe}(\text{OH})_2$, par oxydation du fer divalent. Néanmoins, une autre phase, γ -FeO(OH), appelée lépidocrocite, peut être obtenue à température ambiante, dans des conditions particulières de formation : oxydation rapide du fer divalent au sein d'un

précurseur appelé Green Rust (GR), qui contient également du fer trivalent et des ions chlorures [13].

La Goethite a une dureté de 5,5 et une densité de 4,3. Elle cristallise dans le système orthorhombique en fines aiguilles et en agrégats de stalactites. Elle contient en général plus de 63% de fer avec jusqu'à 5% de manganèse dans ce minéral [14].

La Goethite prend naissance dans les endroits où des formations ferrugineuses sont exposées aux intempéries. Elle se forme aussi par précipitation et se dépose au fond des tourbières et des sources ; on la connaît sous le nom de minerai de fer des tourbières.

La Goethite 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 [14].

I.1.4.2 Hydroxide de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO :

La ferrihydrite est un (oxy) hydroxyde de fer (III), de structure désordonnée, rencontré couramment dans le milieu naturel. Elle est thermodynamiquement instable par rapport à la goethite et à l'hématite. C'est un matériau nanocristallin intrinsèque. Elle est souvent un précurseur important pour la formation des (oxy) hydroxydes comme la goethite (α -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃) [18]. Les valeurs du produit de solubilité de la ferrihydrite (pKs) sont dans le domaine de 37~39 [19].

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 [20], soit une structure similaire à celle de l'hématite. Elle en diffère par la présence de molécules de H₂O et de groupements OH occupant la 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 [18]. 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 hexacoordonnés les octaèdres Fe₁ sont fixés ensemble par trois octaédrique Fe₂. Le dernier type Fe₃ (20%) a une coordinence 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 [19].

I.1.5 Structure des (oxy) hydroxydes et oxydes de fer :

La structure cristalline de ces composés du fer et d'oxygène diffère essentiellement par l'arrangement des octaédres de type FeO_6 qui compose l'ossature du réseau.

Tableau I.2 : Structure des (oxy) hydroxydes de fer [20]

	Système cristallin
Akaganeite	Orthorhombique
Lepidocrocite	Orthorhombique
Ferroyde	Tétraédrique
Ferrihydrite	Hexagonal
Hématite	Hexagonal ou Rhombohédrique
Maghémite	Cubique ou tétraédrique
Magnétite	Cubique
Goethite	Hexagonal

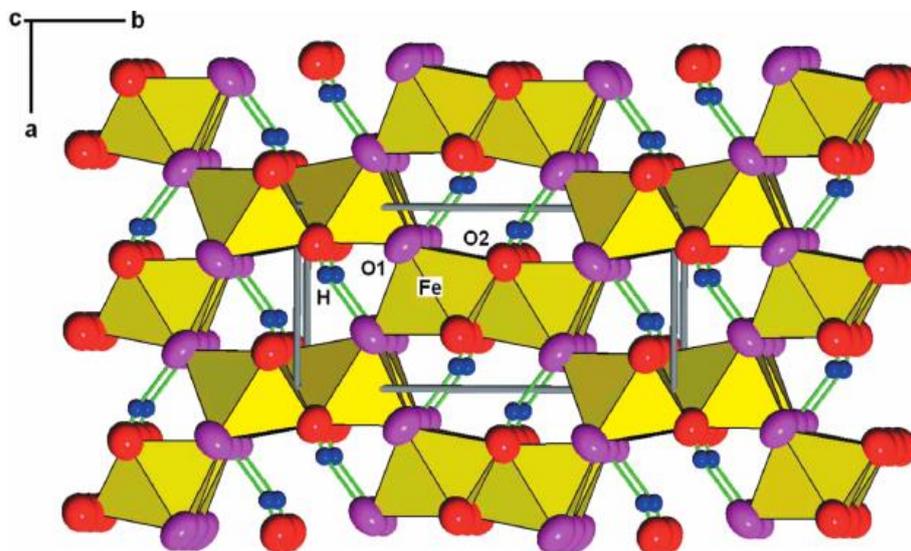


Figure I.2 : Structure de la goéthite

Ces structures, représentées dans le Tableau 1.2, ci-dessus, peuvent être brièvement décrites de la façon suivante [19] :

- Pour 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.

-La Ferrihydrite a une structure hexagonale compacte consistant en des plans d'oxygène. Les ions Fe^{3+} sont situés dans les interstices octaédriques de périodicité selon l'axe $z = 2$ ($c = 0,46nm$).

I.2 Adsorption sur les (oxy) hydroxydes :

Généralement, l'adsorption sur les (oxy) hydroxydes de fer s'effectue en deux phases :

- une adsorption rapide sur la surface externe du cristal suivie par
- une diffusion lente jusqu'à atteindre les surfaces internes puis rétention.

Plusieurs travaux ont montré l'importance des (oxy) hydroxydes de fer dans l'élimination par adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques présentes dans les écosystèmes. [22-29]

I.2.1 Modélisation de l'adsorption :

La modélisation de l'adsorption (systèmes monocomposés simples et/ou multicomposés) consiste généralement à représenter par des lois mathématiques l'équilibre existant entre la phase liquide et le matériau adsorbant solide. Elle permet aussi de quantifier le transfert de l'adsorbat de la phase liquide jusqu'aux sites actifs de l'adsorbant tout en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur concerné [30-31].

a. Systèmes monocomposés simples :

Plusieurs auteurs ont cherché à établir des relations entre la concentration d'un soluté en phase liquide avec sa concentration en phase solide qui dépend de la température, de la nature de l'adsorbat, de l'orientation et de la perfection du réseau cristallin et de la propriété chimique de la surface du matériau [23-24].

La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la quantité de l'espèce adsorbée (Q) par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). La quantité de l'espèce adsorbée peut s'exprimer aussi par le rapport de la quantité adsorbée à l'équilibre sur la

quantité maximale adsorbable, ce qui définit le taux de recouvrement. La relation obtenue par un bilan de matière appelée "isotherme d'équilibre" s'écrit de la manière suivante:

Où les paramètres suivants représentent :

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

V: le volume de solution (L)

m: la masse du solide adsorbant (g)

C₀: la concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mg.L⁻¹)

C_e: la concentration à l'équilibre en soluté dans la phase liquide (mg.L⁻¹).

I.2.2 Classification des isothermes :

Les travaux réalisés sur les isothermes d'adsorption et leur modélisation donnent lieu à une synthèse plus ou moins détaillée de leur classification [32-34]. :

-La forme H, dite haute affinité.

- La forme L, dite Langmuir.

-La forme C, dite de partition constante.

- La forme S, dite sigmoïdale.

La forme L correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe ce qui suggère une saturation progressive du solide quand ce tend vers zéro. La pente de l'isotherme est constante.

La forme H est un cas particulier de la forme L ou la pente initiale est très élevée. C'est le cas lorsque le soluté présente une forte affinité pour le solide.

Il est à noter que les formes L et H sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur charbons actifs.

La forme "S" présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, lorsqu'une première couche de soluté est d'abord adsorbée suivie par l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires.

La forme "C" est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas le plus rencontré dans le domaine de l'adsorption sur les argiles.

Hinz [30] propose une autre interprétation des données expérimentales en traçant directement le coefficient de distribution ($K_d = Q_e/C_e$) en fonction de (Q_e) en échelle linéaire ou logarithmique, notamment lorsque les expérimentations sont effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentrations.

I.2.3 Modèles des isothermes :

1) Modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [35]. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie de la même manière. 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 : K_F

$$K_f C_e = K_F n Q_e \quad \text{Eq 1.2}$$

Le coefficient K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($0,5 < n < 1$) révèlent une adsorption modérée ou faible ($n > 1$) [36].

2) Modèle de Langmuir :

Tout comme le modèle de Freundlich, celui de Langmuir est prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant [37].

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- Adsorption de soluté en sites localisés et d'une seule molécule par site,
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interactions à la surface entre les molécules adsorbées,

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

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.1.3}$$

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).

3) Modèle de Redlich-Peterson :

Ce modèle est utilisé dans les systèmes monosolutés simples à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature car il peut s'appliquer sur une large gamme de concentrations [36-39].

De plus, ce modèle empirique utilise la combinaison des paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Dans la publication initiale [40], le modèle a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme suivante [37-41]:

$$Q_e = \frac{A \times C_e}{[1 + K_L \times (C_e)^n]} \quad \text{Eq1.4}$$

Où les paramètres suivants représentent :

A et K_L : constantes de Redlich-Peterson,

K_L : la constante de Langmuir (en L.mg^{-1}) correspondant à A/q_m du modèle précédent.

n: le coefficient de Freundlich.

4) Modèle de Langmuir-Freundlich :

L'expression dite de «Langmuir-Freundlich» à trois paramètres, pour un système mono composé simple, est également citée dans la littérature scientifique [30-32].

Elle est de la forme :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(K_L \times C_e)^n}{[1 + K_L \times (C_e)^n]} \quad \text{Eq1.5}$$

A noter que ce modèle est cité par Limousin et al [42] sous une forme différente :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \times (C_e)^n}{1 + (K_L \times C_e)^n} \quad \text{Eq1.6}$$

Où :

K_L : représente la constante de Langmuir (en L.mg⁻¹) correspondant à (A/q_m) du modèle précédent.

n : représente le coefficient de Freundlich.

5) Modèle de Sips ou Koble-Corigan :

Le modèle de Sips qui est très peu cité dans la littérature [35-43] et est désigné parfois sous l'appellation «Koble-Corigan» [44].

Ce modèle qui est mieux validé lorsque $n > 1$ s'écrit généralement de la manière suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \times (C_e)^n}{(1 + K_L \times (C_e)^n)} \quad \text{Eq1.7}$$

I.3 Généralités sur le polyvinyle de chlorure :

Les chlorures de polyvinyle sont des matières thermoplastiques dont la fabrication est devenue l'une des plus importantes [45].

I.3.1 Définition :

Le Polychlorure de vinyle ou chlorure de polyvinyle est un polymère thermoplastique. Connu généralement sous le sigle PVC, il est obtenu par polymérisation des monomères de chlorure de vinyle $CH_2 = CHCl$.

Historiquement, le monomère de chlorure de vinyle est produit par réaction entre l'éthylène et du chlore gazeux mais, de nos jours, on peut faire réagir de l'acétylène avec

de l'acide chlorhydrique en présence d'oxygène. Le produit intermédiaire de cette réaction, qui est le dichlorométhane, se transforme en chlorure de vinyle sous l'effet de la chaleur [46].

La découverte de cette réaction de polymérisation fut réalisée par le chimiste français Regnault 1835. Le PVC n'est produit industriellement que depuis le début du XXème siècle

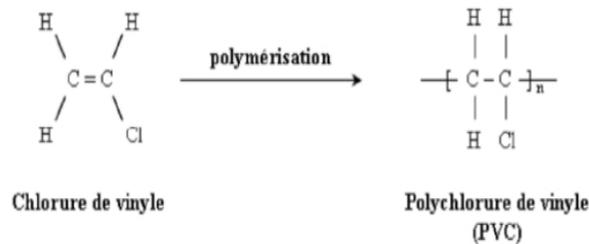


Figure I.3: Réaction de synthèse du PVC (polymérisation du chlorure de vinyle) [46]

I.3.2 Synthèse du monomère :

La réaction de polymérisation du monomère chlorure de vinyle par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes dont la répartition présente une allure gaussienne asymétrique. C'est une réaction fortement exothermique. Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du monomère chlorure de vinyle [47] :

- Polymérisation en masse : Qui est inclus dans la polymérisation en phase gazeuse .
- Polymérisation en suspension : Qui inclus le procédé micro-suspension
- Polymérisation en émulsion ;
- Polymérisation en solution : Existe sous deux types dans le procédé en solution ; le premier est un procédé homogène quand le polymère est insoluble dans le solvant, tandis que l'autre est un procédé hétérogène quand le polymère est insoluble dans le solvant.

Dans le cas de la polymérisation en masse, l'étape de polymérisation est la plus importante à cause de la difficulté de transfert de chaleur. Mais, pour ce procédé, seul le monomère (chlorure de vinyle), ainsi que le catalyseur sont indispensables, les autres étapes comme la séparation, le rétablissement et la finition sont très simples : C'est le procédé le plus facile où l'eau est le milieu permettant le déplacement efficace de la chaleur, donc, la polymérisation est plus simple par rapport au procédé précédent.

Cependant, le traitement de l'eau résiduelle et le séchage sont des étapes nécessaires. Le coût de l'équipement est plus élevé en comparaison avec la polymérisation en masse.

Dans le cas du procédé de polymérisation en émulsion, le monomère chlorure de vinyle liquide est émulsifié dans l'eau sous pression. L'étape de séparation est importante, vu que la séparation du polymère de l'émulsifiant est nécessaire.

Dans le cas de la polymérisation en solution, une certaine quantité de solvant dans lequel le polymère est insoluble, est ajoutée au monomère. Le coût de l'équipement de fonctionnement est très élevé [47].

Tableau I.3: Composition chimique du PVC

Composition chimique			
Sel	Dérivé de Pétrole	Ethylène	Chlore
57%	43%	-	-

I.3.3 Propriétés du polychlorure de vinyle :

a. Propriétés physiques :

Le PVC est un polymère tactique et amorphe, mais aussi peut être syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, bien que le taux de cristallinité ne dépasse pas les 10 à 15%. La masse volumique est de 1.38 g/cm³. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur l'eau [48].

b. Propriétés mécaniques :

- Température de ramollissement : 75 °C

- Excellente résistance à l'abrasion

- Sensibilité au froid.

c. Propriétés chimiques :

- Résistance aux acides et aux bases à des températures inférieures à 60°C.

- Résistance au chlore, aux huiles et aux graisses.

- Résistance aux alcools et hydrocarbures aliphatiques.

d. Propriétés électriques :

Le PVC présente de bonnes propriétés isolantes mais les pertes diélectriques du matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence.

e. Propriétés thermiques :

Le PVC présente une température de transition vitreuse entre 75 et 80°C, c'est-à-dire :

- A température ambiante, il est rigide
- Au-dessous de 90°C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation).

I.4 Aperçu sur le : «4- NITROPHENOL » :

I.4.1 Introduction :

Les nitrophénols sont des composés nitroaromatiques nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques. La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, qui peuvent endommager le développement des plantes pendant le printemps. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissouts dans les eaux de surface est représentée par les processus photochimiques, parmi eux la photolyse[49].

Le 4-Nitrophénol (4-NP) aussi appelé p-nitrophénol (pNP) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique. Sa formule moléculaire est C₆H₅NO₃ (figure I.4).

Le 4-Nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparait sous forme de cristaux jaunes pâles.

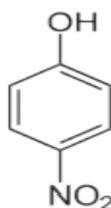


Figure I.4: Structure chimique du 4-nitrophénol.

I.4.2 Utilisation :

Le 4-NP rentre dans la fabrication des teintures, des textiles comme Il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, dans de nombreux domaines et matériaux tels que l'industrie pharmaceutique, la pétrochimie, les pesticides, les plastiques, et la papeterie [50-51]. Il est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques (exemple: paracétamol)[52-53].

Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol peuvent servir d'activants [54-55]

I.4.3 Toxicité :

La toxicité du p-nitrophénol sur les systèmes biologiques a conduit à sa classification comme polluant prioritaire par l'Environmental Protection Agency des États-Unis (EPA) [56, 57]. Le p-NP peut atteindre l'être humain, comme produit hydrolytique, pendant la dégradation de plusieurs pesticides. [58]

Le 4-Nitrophénol, le phénol et l'aniline sont les polluants communs trouvés en particulier dans les effluents des pesticides, des produits pharmaceutiques, des substances pétrochimiques et d'autres industries. En raison de leur toxicité et leur réactivité, la présence des composés de phénol dans l'environnement a suscité une grande préoccupation [59,60].

Dans le sol, le destin des pesticides est régi par la conservation, la transformation, les procédés de transport, et l'interaction de ces processus. En raison de la contamination agricole et industrielle des eaux souterraines par les produits chimiques organiques, l'attention accrue a été prêtée à ces facteurs influençant la réactivité et la mobilité des composés organiques par les sols [59,60].

I.5 Des notions de base sur les colorants :

Les colorants synthétiques sont utilisés dans de nombreux domaines (textiles, matières plastiques, cuir, pharmacie, produits cosmétiques, alimentation, imprimerie) [62]. De ce fait, les eaux de rejet industrielles se trouvent fortement concentrées en colorants. Ces derniers sont très stables à la chaleur et la lumière et sont difficilement biodégradables [63,64]. Par conséquent, il est très difficile de les éliminer des eaux usées par voie

chimique et biologique [65]. Dans ce travail, nous avons utilisé l'adsorption du méthylorange :

I.5.1 Le méthylorange :

Le méthylorange (MO) appelé aussi hélianthine appartient à la famille des colorants azoïques car il contient le groupe azoïque $-N=N-$. Il a un pKa voisin de 3,4 [66,67] ; sa forme acide est zwitterionique et sa forme basique anionique.

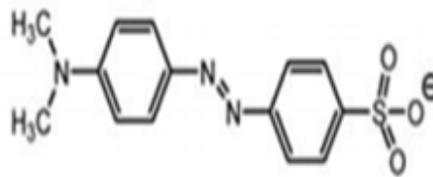


Figure I.5 : Structure moléculaire du méthylorange [68]

I.5.2 Utilisation :

C'est un indicateur coloré, utilisé dans les dosages acide-base. Il est rose-rouge en milieu acide et jaune-orange en milieu basique.

I.5.3 Toxicité :

Ces polluants présentent des risques écologique et toxique pour la vie aquatique. Ils peuvent aussi être mutagènes, cancérigènes ou encore conduire à des dysfonctionnements des reins, du foie, du cerveau et du système nerveux central [69,70]. Par conséquent, leur présence dans le milieu naturel est hautement indésirable.

I.6 Généralité sur le Sol Gel :

La technique de synthèse « sol-gel » s'effectue à des basses températures que celles par les voies classiques dans les méthodes de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation.

le procédé sol-gel est l'abréviation de Solution-Gélification. Ce procédé hydrolyse un précurseur de la solution grâce à l'humidité de l'air, pour obtenir un sol (suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm).

La solution élaborée par voie sol gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (Revêtement par émersion / Revêtement par centrifugation...).

I.6.1 Description de la méthode sol-gel :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes 'solution -gélification'. Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé « sol ». Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde qui se gonfle au contact du solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide et non déformable [71].

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

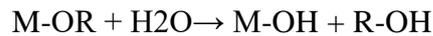
- a. Voie inorganique ou colloïdale :** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est moins couteuse mais difficile à maîtriser, donc elle est moins employée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- b. Voie métallo-organique ou polymérique :** obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est très chère mais permet une maîtrise assez facile de la granulométrie.

I.6.2 Les réactions du procédé sol-gel :

a. La synthèse du « sol » :

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. Sa synthèse se produit à température ambiante en ajoutant de l'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs c.-à-d. une réaction d'hydrolyse.

b. L'hydrolyse :



Elle engendre des fonctions réactives M-OH. On parle de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy.

c. La formation du « gel » :

On évolue par la suite le « sol » par la réaction de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ». Un gel est comme un système biphasé où se trouvent les molécules de solvant (eau, alcool) emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel.

d. La condensation :

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce M-O-M. cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalation) avec l'élimination d'eau ou d'alcool : [72]



I.6.3 Les Différentes méthodes de déposition des films :

Le procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes : les films minces. D'après la littérature plusieurs techniques « sol gel » permettent la formation des couches minces en phase liquide.

Le choix de la méthode de dépôt repose essentiellement des caractéristiques du substrat (sa géométrie, sa taille, ...).

Les quatre principales techniques de dépôt dans le cadre du procédé sol-gel sont les suivantes :

a. Dip-Coating ou méthode de trempage retrait :

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques

et protectrices [73], les cellules solaires [74], les systèmes photo-catalytiques[75], les systèmes électrochromes [76], les capteurs [77] et les guides d'onde [78].

Le procédé sol gel offre la possibilité d'introduire des dopants (ZnO, Cds ...) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques, et ceci d'une manière très homogène sans phénomène d'agrégation . Elle demande moins d'équipement et elle est donc moins coûteuse [79].

Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques [76].

b. Spin-Coating ou centrifugation :

Cette méthode consiste à déposer en excès sur un substrat une solution par centrifugation. Pour des investissements modérés, elle est facilement mise en œuvre, donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm² avec porosité des couches obtenues plus élevée.

c. Meniscus-Coating

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [79] (Figure1.7). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie. Cette méthode est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [71].

I.7 Travaux réalisés :

Antelo et al [29] affirme que l'adsorption compétitive AH dépend sur une goethite dépendait du Ph de la force ionique de la solution cette étude montre que la présence de AH désavantageaient la rétention de phosphate avec une diminution de 45%et que la présence du phosphate en tant que co-adsorbant réduisait de 20 a 30% l'adsorption de AH sur la goethite .

Dayton selon Cornell [27] : Pour attirer les composés organiques chargés négativement. Il a utilisé magnétite chargé positivement, a pH acide. Une fois saturée les magnétites sont prises par des aimant après séparation de la matière organique.

Cooper et al. [28] ont précisé que durant les processus de réduction de la goethite par une bactérie marine (*Shewanella putrefaciens*), incorporation de Fe(Co²⁺) dans la sidérite et la goethite bien cristallisée. Le zinc pourrait être immobilisé.

D'après les études [20-21] Les (oxy) hydroxyde de fer (fort probable les ferrihydrite) trouvées dans les couches internes du Sol adsorbent les S₂, Cs, Pb et U avec des coefficients de distribution compris entre 10³ et 10^{4,7} en grandes quantités, et elles ont aussi montré la présence de cobalt radioactif Co dans l'environnement et aussi combiné au complexe EDTA immobilisé par la goethite.

Solisio et al. [80] suggèrent que les composés contenant des molécules aliphatiques et présentant un faible encombrement stérique comparés aux molécules aromatiques, développeraient de meilleures affinités vis-à-vis de ce charbon actif.

Quant à Daifullah et Girgis [81] affirment de façon très claire que l'adsorption des molécules chloro et nitrophénolées (mono et disubstituées) sur des charbons actifs commerciaux de type F400 sont généralement favorisées lorsque les dimensions moléculaires en termes de taille et volume sont plus importantes.

Ayele et al. [83] l'adsorption en mode discontinu des triazines sur CAP ont montré que la vitesse d'adsorption diminuerait lorsque la masse molaire augmente.

Phillips et al. [26] ont pu identifier la goethite, l'akaganéite et la sidérite dans la composition d'une barrière de fer installée en vue d'éliminer l'uranium de certaines eaux de surface

Spiro et al. [84] ont proposé un autre complexe polymérique de formule [Fe(OH)_x(NO₃)_{9-x}]_n (avec x varie de 2,3 à 2,5 et n = 900). Ces espèces polynucléaires augmenteraient du point de vue taille et poids moléculaire et se précipiteraient, par la suite, sous forme (oxy)hydroxydes ferriques [FeOOH, Fe₂O₉] ou sous forme oxydes de fer.

Dans ce même contexte, **Bharat et al. [86]** ont constaté que l'adsorption est beaucoup moins intense avec le phénol qu'avec les composés phénoliques substitués où l'hydrophobie et le poids moléculaire sont plus importants...

Selon **Randtke et Jepsen [87]**, contrairement aux molécules neutres, l'ajout de sels dans le système favoriserait davantage l'adsorption des molécules ioniques. A noter que plusieurs

autres auteurs ont conclu que les cations et les anions n'ont que très peu d'effets sur l'adsorption de pesticides non ionisables tels que les triazines et le durion [33, 47,59, 60].

Dans ce contexte, **Abe et al. [83]** ont effectué des tests d'adsorption spécifiques de 93 composés organiques (aliphatiques et aromatiques) sur un charbon actif commercial CAP. En se basant uniquement sur les poids moléculaires et les solubilités, ces auteurs ont pu prédire avec succès l'adsorbabilité de molécules aliphatiques monofonctionnelles.

Dans ce même contexte, **Bharat et al. [88]** ont constaté que l'adsorption est beaucoup moins intense avec le phénol qu'avec les composés phénoliques substitués où l'hydrophobie et le poids moléculaire sont plus importants.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

II.1 Préparation et caractérisation des adsorbants :

II.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 [23].

Le procédé consiste à mélanger rapidement 100ml de Fe(NO₃)₃·9H₂O (1M) (> 98 %, Prolabo) avec 180 ml de NaOH (5M) (> 98 %, prolabo) sous agitation et sous bullage d'azote afin d'éviter la carbonatation par le dioxyde de carbone atmosphérique.

Le mélange obtenu est ensuite dilué avec 2l d'eau distillée puis placé dans 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 distillée afin d'éliminer l'excès des nitrates [12,23]. Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures, le solide est ensuite broyé à l'aide d'un mortier en Agate jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène que l'on garde dans un flacon sombre.

II.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 Schwertmann et Cornell [23].

Sa préparation consiste à dissoudre lentement et 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.

Puis nous réalisons directement par décantation la séparation solide – liquide. Après élimination du surnageant par lavages répétés à l'eau distillée, 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 [12,23].

II.1.3 Protocole de préparation de film vierge par la méthode sol -gel :

La préparation de film vierge a pour but de connaître et de caractériser ce dernier.

a. Préparation de la solution des films :

Dans un bocal, nous avons versé 80ml de solvant Tétrahydrofurane (THF) , on dissous 9,5g de Polychlorure de vinyle (PVC) sous agitation jusqu' a dissolution totale du polymère et obtention de l'homogénéisation.

b. Nettoyage des substrats :

Pour avoir des couches minces et fiables nous devons bien choisir et bien préparer les substrats, pour cela il faut éviter toutes impuretés et toutes traces de poussière, une contamination ou un décollement des couches. Donc on doit procéder au nettoyage des couches et vérifier l'état de la surface du substrat qui doit être impeccable.

Alors nous avons utilisé des substrats en verre préalablement nettoyés pour avoir des couches minces de polymère.

c. Dépôt des couches minces :

On a choisi ce type de dépôt qui est : Trempage-tirage(dip-coating) . Cette technique consiste à immerger le substrat (plaque en verre) dans une solution déjà préparé, ensuite le retirer, il se forme une couche d'épaisseur régulière. Le liquide va se fixer sur le substrat, et ce dernier sera recouvert d'un film uniforme et poreux.

Nous avons répété la technique cinq fois, les films obtenus sont séchés ensuite dans une étuve de marque Nuve FN 400 pour pouvoir sécher .



Figure II.1 : Dispositif de préparation de film



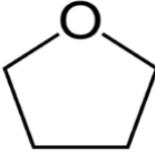
Figure II.2 : Film sur le substrat

II.1.4 Procédé de préparation de film par la méthode sol –gel :

a. Préparation de la solution des films :

Dans des bocaux, nous avons versé 80ml de solvant Tétrahydrofurane (THF) : Dans certains on a ajoute HFO (0,1g)et d autres la goethite sous agitation magnétique (0,1g) a une vitesse moyenne pendant 10mn jusqu' a l'obtention d'une suspension homogène, on dissous dans chacune 9,5g de Polychlorure de vinyle (PVC) sous agitation jusqu' à dissolution totale du polymère et obtenir l'homogénéisation. On applique les mêmes étapes a , b du Protocol précédent .

Tableau II.1: Composition chimique du THF

Composition chimique	Eau	<0,1%	Manganèse	< 0,01
	Aluminium	Max 0,5 ppm	Nickel	Max 0,02
	Bore	Max 0,02 ppm	Plomb	Max 0,1
	Calcium	<0,1ppm	Etain	Max 0,1
	Cadmium	Max 0,1	Zinc	Max 0,1
	Cobalt	Max 0,05	Fer	<0,1
	Chrome	Max 0,02	Magnésium	Max 0,1
	Cuivre	Max 0,02		
Densité(20 /40)	0,886			
Structure				
Masse molaire	72,10 g/mol			
Formule	C ₄ H ₈ O			

II.2 Caractérisation des supports :

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimique utilisées pour caractériser nos échantillons (poudre et films) sont : Analyse minéralogique, analyse thermique, Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD / ATG) , Observation en microscopie a balayage (MEB) ,Mesures texturales , Spectrométrie infrarouge a

transformée de Fourier (IRTF) ,Zétamétrie , testes rhéologique (Viscosité et viscoélasticité),essais mécaniques (Film).

II.2.1 Analyse minéralogique :

C'est grâce a la diffraction des rayons X(DRX) que l'analyse minéralogique se fait ainsi, que l'identification des phases minérales et aussi la distance basale interfilaire $d(001)$.

Pour cela nous avons travaillé avec un diffractomètre XRD Siemens D5000 (rayonnement λ ; Cu.K α ,) ; monochromateur arrière en graphite) couplé à un microordinateur d'ou un pilote automatique de la rotation du goniomètre, l'acquisition et le traitement des données .

Il a été utilisé une tension de 30 kV et une intensité de 20Ma.

II.2.2 Mesures texturales :

Ces mesures aident à déterminer le volume d'azote indispensable à la formation d'une monocouche de molécule d'azote a la surface de l'échantillon : Pour cela on applique l'étude de Brunauer Emmett et Teller (BET).C'est un principe basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz .

Toutes les expériences ont été faites avec un appareil de marque Micrometrics de type Flow Sorb II 2300 et chaque échantillon a été dégazé sous une pression réduite ($P < 10^{-4}$ tour) et une température de 200°C pendant 6 heures .

II.2.3 Analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD-ATG) :

C'est une étude faite à l'aide d'un appareil type Staram labsys qui utilise des températures allant de 25°C a 1250°C. Elle permet de mesurer la variation de masses d'un échantillon quand il est chauffé sous atmosphère contrôlée. Les échantillons ont été chauffés jusqu' à 1000°C avec un gradient thermique égal a 10°C/mn. Leur masse a été modifiée par le départ de composés volatils (Départ de l'eau, réaction chimique, etc....).

II.2.4 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le MEB est fondée sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusions qui permettent de reconstituer l'image de l'objet et d'avoir des informations sur

la forme des poudres et des grains .Nous avons travaillé avec des tensions allant de 10 a15Kv pour obtenir des gravissements allant jusqu' a 30000 fois. Le microscope utilisé est de type Philips XL30 ayant un canon à émission de champ.

Dans le cas des films, chaque échantillon est placé au MEB de type FEI Quanta 650, des photos des échantillons sont prises par le logiciel XT microscope control, ces dernières sont traitées en forme de pics à l'aide du logiciel Quantax 2000 pic



Figure II.3 :MEB FEI Quanta 650

II.2.5 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Pour compléter la diffraction des rayons X précédemment étudiée on utilise l'analyse par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) qui est une technique sensible aux énergies de vibration de liaisons moléculaires.

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 400et 4000 cm^{-1} par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310".

Quand aux films, ils ont été soumis à une infrarouge dans un spectromètre FTIR /8900 SHIMADZU .(figure II.4)



Figure II.4 : Spectromètre FTIR /8900 SHIMADZU .

II.2.6 Zétamétrie :

Le déplacements des particules en suspensions sous l'action d'un champ électrique appelée Zétamétrie .

C'est avec un zétaphoremètre IV, modèle Z4000 (CAD Instruments) équipé d'un microscope Nikon MTV 1802 CB pour mesurer les potentiels électroniques des différentes suspensions étudiées. Les résultats obtenus seront traités par un logiciel d'acquisition de données et des traitements d image Zetawin.

A partir du déplacement des particules de l'adsorbant dans un champ électrique ce logiciel permet de déterminer leur mobilité , de calculer le potentiel électronique de la particule (potentiel zêta) corrigé par la température et la conductivité à l'aide des équations de Henry et d'Ohshima [89]. La conductivité et la température sont stables par des électrons incorporées a la cellule de mesure en quartz .

II.2.7 Point de charge nulle (PZC ou PCN) :

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité [90]. Par définition, dans le cas où aucune adsorption spécifique ne se produit (pas de complexation de surface), le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique nette s'annule [91-92]

En d'autre terme, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface). La charge QH peut être positive ($pH > PZC$), négative ($pH < PZC$) ou nulle lorsque $pH = PZC$. [93]

Toutefois, si le PZC est très élevé ou très faible (matériau très basique ou très acide), la charge de surface est respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

Ce n'est pas le cas en ce qui concerne les oxy-hydroxydes de fer (de type goethite ou hématite) qui ont fait l'objet de très nombreuses études ces trente dernières années et pour lesquels le PZC se situe respectivement entre 5,5 et 9,5 [94] et entre 8 et 9,5 [95]

Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique(0,01) et d'hydroxyde de sodium dans une solution contenant une masse de solide dans 100ml d'eau distillée.

Les dosages acido-basiques se réalisent à l'aide de burettes graduées. Les mesures correspondantes de pH s'effectuent à l'aide d'un pH mètre.

II.2.8 Essais Mécaniques :

- **Essais de traction**

Les essais de traction sont effectués sur une machine Zwick/Roell (Figure II.5) .Les éprouvettes de traction sont testées avec une vitesse de 10 mm/min et les déplacements sont mesurés à l'aide d'un extensomètre placé sur la partie calibrée de l'éprouvette, avec un écartement de 20 mm

Les dimensions des éprouvettes sont mesurées avant l'essai et introduites dans le programme de mise en marche. Le logiciel TestXpert Standard de commande de la machine permet d'accéder directement au module de Young, à la contrainte maximale et à la déformation à la rupture. Une série de neuf éprouvettes est requise aussi bien pour la résine que pour le composite.



Figure II.5: Zwick/Roell

II.2.9 Etude du comportement rhéologique :

Le rhéomètre utilisé est de type PhysicaRheolab MC1 (figure I.6), relié à un thermostat où la température est fixée à 20 °C. Le viscosimètre est piloté à l'aide d'un microordinateur doté d'un logiciel Software Rhéosolve US 200.

Un test d'écoulement nous permet de tracer la variation de la viscosité η (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement $d\gamma / dt$ (s⁻¹) imposée par le rhéomètre.



Figure II.6: Type PhysicaRheolab MC1

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique des gels dans le domaine linéaire et sous écoulement. Pour ce faire, deux tests ont été effectués :

- **Le test de viscoélasticité :**

Les propriétés viscoélastiques des solutions ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0,1 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique, 5points/décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G' , G'' dans le domaine linéaire viscoélastique.

G' : le module de conservation, il représente le caractère élastique du fluide, l'énergie emmagasinée dans le matériau.

G'' : le module de perte, qui représente le caractère visqueux du fluide et correspond à l'énergie dissipée.

- **Le test d'écoulement :**

Des courbes d'écoulement ont été obtenues en régime continu sous cisaillement variable, traduisant la viscosité apparente (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement (s^{-1}).

Pour obtenir ces courbes, on fait varier la vitesse de cisaillement par logarithmique de 0,001 à 1000 s^{-1} , avec un nombre de points de mesure de 5 par décade, et un temps de mesure entre deux points successifs variant de 5 à 50s [96].

II.3 Protocoles expérimentaux d'adsorption

II.3.1 Aperçu sur les adsorbats utilisés :

- **4- nitrophénol (4NP) :**

Le 4-nitrophénol ou p-nitrophénol (pNP) ou 4-hydroxy nitrobenzène c'est comme son nom l'indique un composé phénolique avec un bloc nitro opposé a un bloc hydroxyle les deux fixés sur un cycle benzénique. Sa formule moléculaire $C_6H_5NO_3$ et sa masse molaire 139 g.mole⁻¹. Un Produit secondaire de la dégradation des nitrophénols et principalement du p-NP [97-98]

A l'état cristallin, il est incolore est non stable à température ambiante. Sa couleur varie de jaune a température ambiante au rouge a la lumière. Elle varie aussi selon le pH ,elle devient incolore en milieu acide et jaune vif en milieu basique . C'est pour cela qu'il possède deux longueur d'onde d'adsorption maximales : $\lambda_{max} = 397$ nm à pH acide et $\lambda_{max} = 317$ nm à pH basique. Toutes ces différentes couleurs rendent le Nitrophénol très utilisé comme indicateur de pH .

Le $C_6H_5NO_3$ dans l'eau a une constante de dissociation $pK_a = 7,15$ (neutre) et une solubilité égale à 16 g.l⁻¹.

- **Méthylorange :**

Appelée aussi l'Hélianthine, orangé III, l'orangé de méthyle est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ avec une masse molaire de 327,33 g mol⁻¹. Le

couple acide-base correspondant est : $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH$ / $C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$. Le pKa de ce couple est 3,39 [99] .

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques des adsorbats utilisés.

Nom	Formule	Masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$)	Masse molaire ($g \cdot mole^{-1}$)	λ_{max} (nm)	C_0
4-Nitrophenol (4-NP)	$C_6H_5NO_3$	1,5	139,10	317 397	20-100 mg/L
Méthylorange	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	1,28	327,33	464	20-100 mg /l

II.3.2 Adsorption de 4-NP et méthylorange sur les adsorbantes (HFO,Goethite) en poudre :

Cette partie consiste à appliquer deux poudres adsorbantes dans un système discontinu, ou chacune d'elle est expérimenté avec des adsorbats hydrosolubles : L'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO) comme colorant et 4-nitrophenol comme polluant qui sont susceptibles de polluer les eaux notamment celles de surface .

a. Cinétique d'adsorption :

Les essais de cinétique d'adsorption se déroule au pH du milieu aqueux et à une température ambiante. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo d'équilibre adsorbant –adsorbat .

Les expériences se sont déroulées dans une série de flacons de 200ml de solution, agités a l'aide d un agitateur orbitalaire de type « Edmund Buhler GmbH SM-30 » de vitesse constante

250tr/mn qui permet d'assurer une excellente homogénéisation et un bon contact des mélanges.

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 0,1 g d'adsorbant (HFO et goethite) avec 100ml de solution. Les concertations initiales utilisées sont égales a 20,100mg/l

respectivement pour les solutés (4NP,MO). Avec des membranes de cellulose $0,45\ \mu\text{m}$ de et des intervalles de temps allant de 5mn a 24heures .

Les prélèvements sont filtrés et des mesures d'absorbance en spectrométrie UV-visible aux longueurs d'ondes adéquates (Pour 4NP et MO) ont été effectuées.

Un control de pH a été fait pour tous les prélèvements avec un pH- mètre de type « Inolabo pH level1 » étalonné et examiné



Figure II.7 : Un agitateur orbitalairede « Edmund Buhler GmbH SM-30 »

b. Isotherme d'adsorption :

On a utilisé plusieurs masses de poudres adsorbantes variant de 0,005 et 0,08 g avec un volume des adsorbats de 100ml, pour préparer différentes suspensions de concentration fixées.

On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,01N) ou l'hydroxyde de sodium (0,01 N) pour ajuster le pH de chaque suspension puis on les agite a l'aide d'un agitateur orbitalaire pendant 24 heures : Temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre .

On a procédé à des prélèvements qui seront filtrés sur des membranes de cellulose ($0,45\ \mu\text{m}$) puis passés à la spectrométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales d'adsorption aux deux adsorbantes organiques (4NP,MO).

II.3.3 Adsorption sur le film vierge :

Cette étape a pour le but de connaître la quantité adsorbée d'un film vierge

A été réalisé à l'aide d'un agitateur orbitalaire et agitée à 250 tr /mn . Les films ont été découpé et pesé ($\approx 0,1$), ces derniers ont été introduit dans 180 ml de soluté (4Np,MO).

a. Cinétique d'adsorption :

Des prélèvements réguliers ont été réalisé à l'aide d'une micropipette, puis au pH-mètre pour être analysés par UV-Visible.

II.3.4 Adsorption sur HFO et goethite sous forme de film :

Adsorption sur le film nous permet de connaître la quantité adsorbée par les (oxy)hydroxyde de fer .

a. Cinétique d'adsorption :

On poursuit les mêmes étapes de la cinétique film vierge sauf dans ce protocole on utilise un film avec d'oxyde hydroxyde de fer.

b Isotherme d'adsorption :

Pour l'étude de l'isotherme d adsorption on prépare des flacons contenant des films de 180 ml de solution de concentration fixe en 4NP et MO, fermés jusqu' a ce que l'équilibre soit atteint. Les solutions sont ensuite filtrées sur des membranes de $0,45 \mu\text{m}$ à l'aide d'une seringue filtrante puis dosées par UV-Visible .

II.3.5 Méthode de dosage :

• Spectrophotométrie UV-Visible :

On a utilisé un spectrophotomètre de type "Shimadzu UV-1700 Pharmaspec "pour déterminer les concentrations d'un polluant (4Np) et d un colorant (MO) avec un dosage spectrométrique UV-visible dans des cuves de quartz d épaisseur ($i=1\text{cm}$) .

Pour tout cela nous avons utilisé une méthode rapide et fiable qui est le balayage atomique avec des longueurs d ondes entre 300 et 800 nm maximales d adsorption sur les deux échantillons dosés pour éviter la photo dégradation.

Les courbes d'étalonnages sont faites en fonction de la concentration des solutés et du pH.



Figure II.8 : Un spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 Pharmaspec .

A. Calcul du rendement :

le rendement chimique d'une réaction est le nombre de moles de produit formé divisé par le nombre de moles de réactif limitant présent au début de la réaction.

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Où les paramètres suivants représentent:

R : Rendement (%)

C_i : concentration initiale (mg/l)

C_f : concentration finale (mg/l)

Le rendement obtenu est schématisé par la poudre $R=f(T)$

B. 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 :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq2.1}$$

Où les paramètres suivants représentent:

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

C₀ : la concentration initiale de la solution (mg.L⁻¹);

C_e: la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L⁻¹);

V: le volume de l'adsorbat (L);

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

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

II.5 Paramètres influençant sur la cinétique d'adsorption :

Actuellement, il est connu et il a été prouvé dans plusieurs études [100-101] que l'adsorption d'un soluté sur un support adsorbant reste toujours liée aux différentes interactions adsorbat-adsorbant-solvant, pH du milieu, solubilité du soluté ainsi qu'à ses dimensions moléculaires (poids moléculaire, volume moléculaire, aromaticité, etc....). Dans notre cas les paramètres influençants sont :

C. Influence de pH :

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat.. La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. Les valeurs utilisées du pH sont 3 ; 7 et 10. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH du milieu. L'effet de ce paramètre est examiné, simultanément sur les adsorbants et les solutés utilisés.

D. Influence de la nature de l'adsorbant

De façon générale, une augmentation de la microporosité de l'adsorbant ainsi qu'un accroissement de l'aire spécifique, générerait des micropores de diamètres inférieurs et favoriserait, par conséquent, l'adsorption des molécules de tailles inférieures à celles des micropores [102].

E. Influence du temps de contact :

Les essais sont conduits suivant la procédure expérimentale décrite précédemment. L'étude de l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est réalisé pour différentes concentrations en soluté

II.6 Ajustement des isothermes d'adsorption :

En se basant sur la littérature scientifique, les modèles que nous avons retenus et utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption en systèmes monocomposés simples sont les suivants :

1. Modèle de Langmuir .
2. Modèle de Freundlich.

La modélisation des isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples à été effectuée par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origin (version 8). Ce qui nous a permis de déterminer les ajustements nécessaires pouvant s'adapter le mieux à chaque cas étudié.

A noter tout de même que le principe de calcul adopté pour déterminer les différents paramètres est généralement basé sur des méthodes d'optimisation non linéaires.

Comme toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, notre choix s'est orienté sur la convergence du système de résolution. Nous avons adopté la méthode basée sur la résolution non linéaire.

Les résultats d'ajustement seront présentés en termes de valeurs qui correspondent aux paramètres spécifiques à chaque modèle.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation physico-chimique :

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

Les différents analyses effectuées sont :DRX, BET ,ATD/ATG,MEB,FTIR, Zétamétrie, pH_{pzc} , essais mécaniques des films, étude rhéologique,

III.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes obtenus relatifs aux différents (oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO) sont donnés respectivement dans la Figures 3.1 ci-dessous.

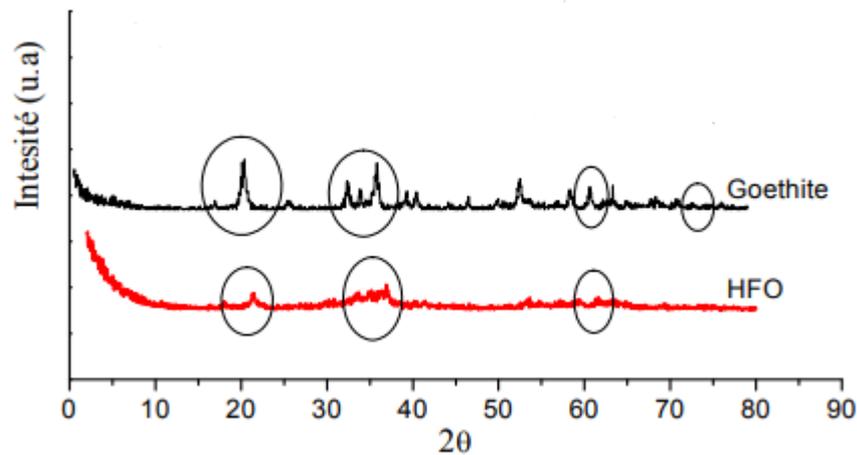


Figure III.1 : Diffractogrammes montrant la néoformation des (oxy) hydroxydes (goethite, et HFO)

Aux regard des diffractogrammes (Figure III.1) d'après le travail réalisé [103] on'a obtenu des raies situées a $2\theta > 20^\circ$. Celles-ci, existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % principalement pour la goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) et hydroxyde de fer amorphe (HFO), ce qui concorde parfaitement avec les résultats trouvés dans la littérature Cornell, R. M. and U. Schwertmann [104] et Lenoble, V [105].

D'après Delphine Sevestre [1] le faible nombre de pics de diffraction de HFO est dû à sa nature amorphe. Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sont parfaitement similaires au spectre de Goethite pur annoncé dans la littérature

III.1.2 Mesure texturale :

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.

Les mesures texturales des deux (oxy)hydroxydes ferriques préparées ont été effectuées pour déterminer les surfaces spécifiques de ces supports solides[103].

Les valeurs obtenues des surfaces spécifiques de l'ensemble des matériaux utilisés par la méthode BET sont regroupées dans le Tableau III.1 suivant :

Tableau III. 1 : Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés.[103]

adsorbants	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
goethite	38
HFO	200

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus antérieurement par Bouras et al [107].

III.1.3 Analyse thermique différentielle (ATD /ATG):

L'analyse thermogravimétrique (figure III.2) effectuée sur les deux supports adsorbants préparés a été réalisée afin d'identifier quelques éléments de structure et d'obtenir des informations sur les stabilités de ces matériaux.

Les thermogrammes ATD/ATG des deux supports adsorbants préparés ont été obtenues entre 25 à 1000 °C avec une rampe de 10 °C/minute. Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure III.2 ci-après

De façon globale, les résultats de ces analyses vont dans le même sens que ceux obtenus antérieurement par Bouras et al [107].

En effet, l'examen de ces courbes fait apparaître en premier lieu les pics suivants :[103]

- Un pic endothermique localisé aux alentours de 120 °C, pas très intense, qui traduit la déshydratation avec des pertes de masse d'eau variables allant de 4 à 6%.

- Un deuxième pic étalé entre 200 et 600 °C correspondant, non seulement, à la déshydroxylation des éventuelles (oxy)hydroxydes métalliques. Les pertes de masse enregistrées varient de 16 à 18 %.

L'étude de la stabilité thermique de ces oxyhydroxydes montre que la goethite (stable jusqu'à 900 °C) est plus stable que l'hydroxyde de fer amorphe HFO (stable thermiquement jusqu'à 350 °C). Les pertes de masse correspondant à la déshydratation sont de l'ordre de 7 % (goethite) et 24 % (HFO) obtenues respectivement à 110 et 140 °C. Pour la deshydroxylation, ces pertes de masses sont de l'ordre 11 % (goethite) et 4 % (HFO) obtenues respectivement à 300 et 370 °C [12].

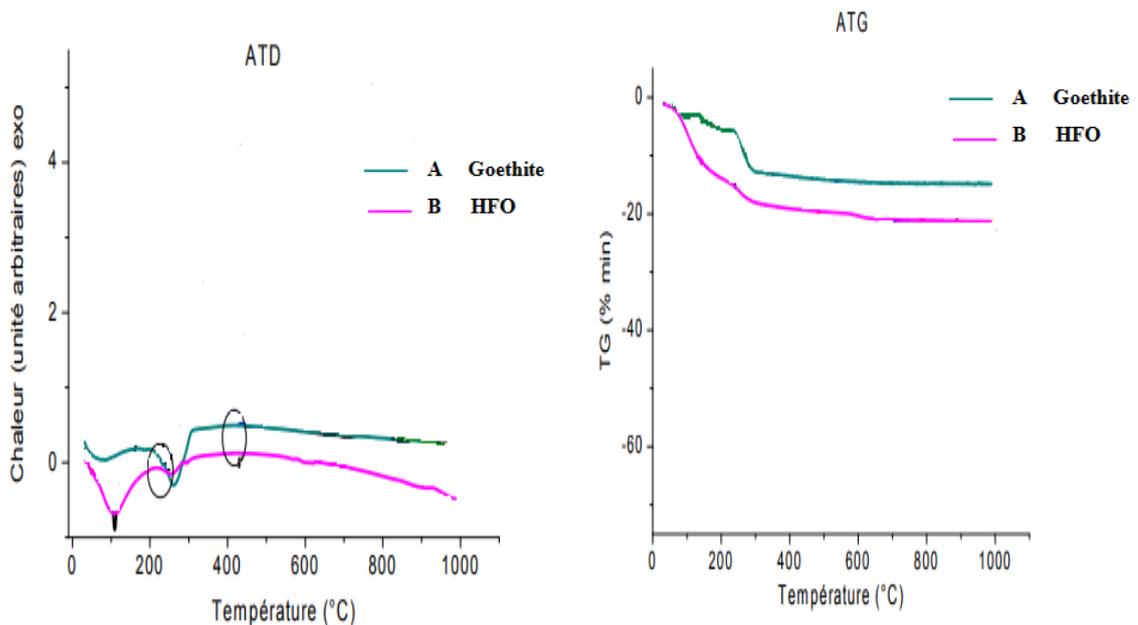


Figure III.2: Courbes de l'analyse thermique des deux adsorbants étudiés.

III.1.4. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB) :

- Cas de la poudre :

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDXS) (Figure III.3) a été utilisée dans le but d'examiner la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées.

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) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDXS). Ces résultats qui concordent avec ceux de la diffractométrie et de l'analyse thermique montrent clairement l'hétérogénéité du matériau. En effet, ces (oxy)hydroxydes apparaissent sous forme de dépôts plus ou moins accentués .

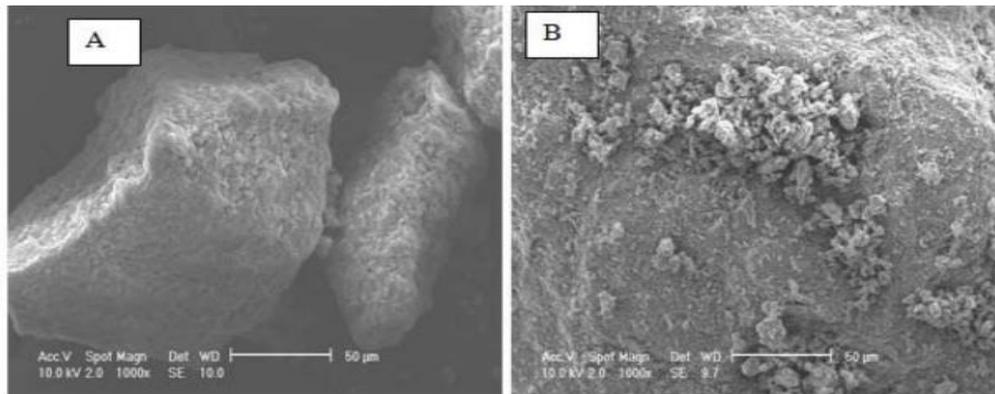


Figure III .3. Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés A: goethite; B : HFO.[103]

De plus, les images de MEB relatives à la goethite et HFO (Figure III.3), montrent des structures plutôt opaques et non régulières mais reflétant ainsi l'existence de ces (oxy)hydroxydes sous forme de précipités.

- **Cas du film :**

Les résultats obtenus par MEB (Figure III.4) montrent des morphologies différentes pour les films.

On remarque que dans le films vierge en PVC et le film chargé en goethite les orifices sont nettement visibles et ont une répartition bien nette avec une surface non plane .

le films chargés en HFO , présentent une surface homogène régulière en raison de sa nature (amorphe), avec un contact très faible et une grande difficulté à distinguer les domaines .

Les particules blanches sur les films en HFO sont dues a la présence du chlore provenant du solvant et du polymère.

On peut classer les échantillons selon leur porosité où la taille des pores qui'est dans le film vierge supérieure a celle trouvée dans le film chargé en goethite

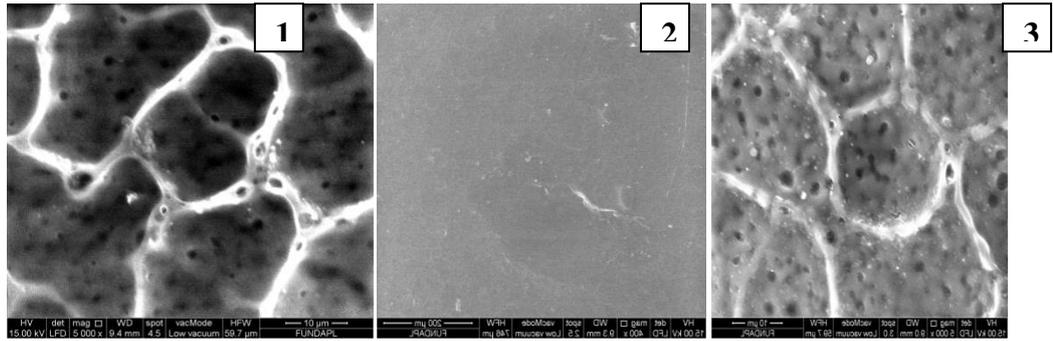


Figure III.4 : Images MEB montrant la morphologie des films :**(1)**Film chargé goethite
(2)Film chargé HFO **(3)**Film Vierge

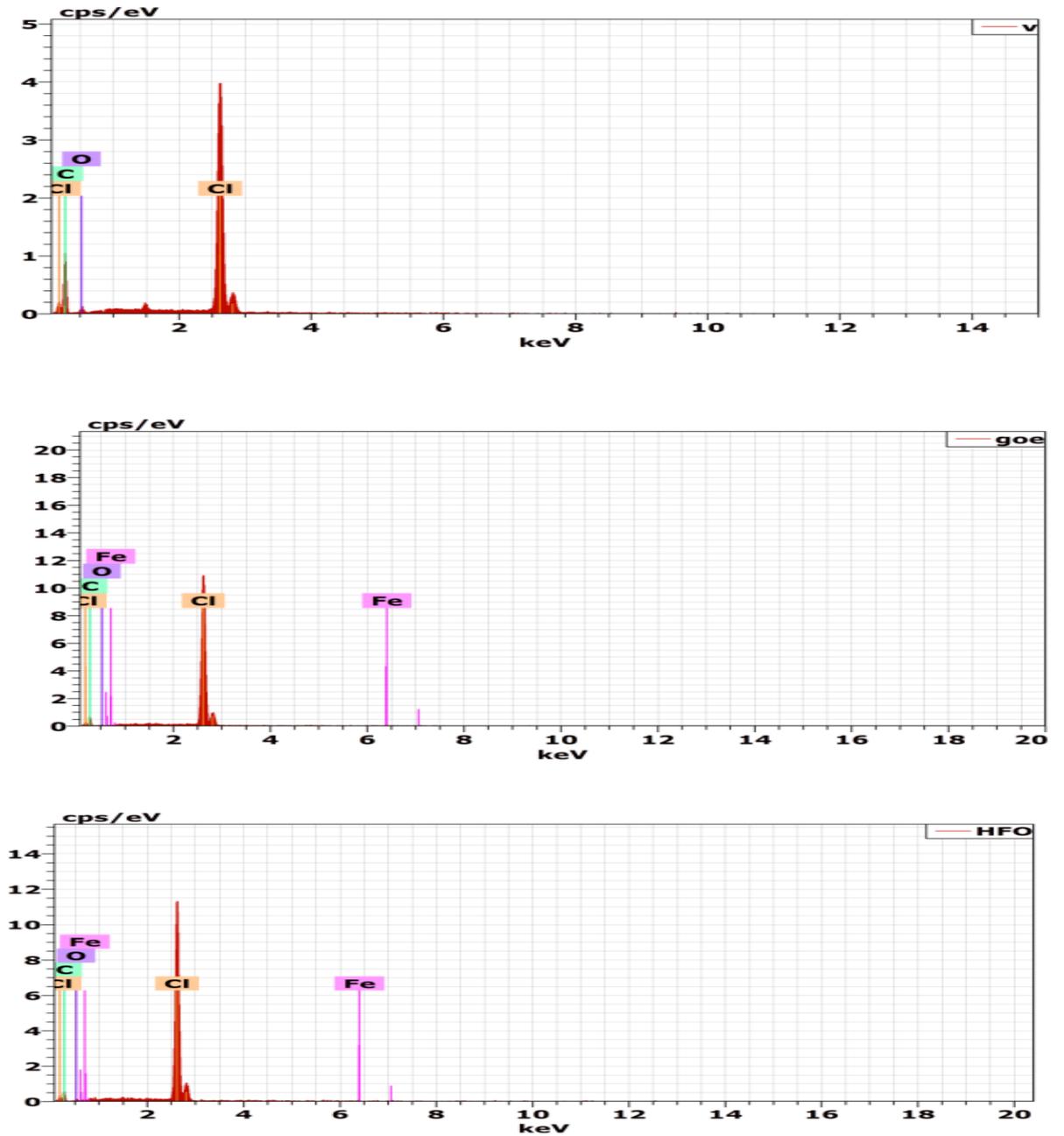


Figure III .5 : Spectres MEB des films

III.1.5 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

a. Poudre :

La spectrométrie infrarouge IRTF est une méthode d'analyse sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode d'étude des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié. Cette analyse est utilisée ici, non seulement, comme outil d'analyse minéralogique dans le but de compléter les analyses diffractométriques, mais surtout pour mettre en évidence la néoformation des (oxy)hydroxydes ferriques étudiés.

Les spectres IRTF sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution ($R= 8$) [103].

La Figure III.6 présente les différents spectres relatifs aux deux (oxy)hydroxydes ferriques étudiés

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

-Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par une bande située à 3410cm^{-1} [103].

-La bande centrée vers 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O absorbées entre les feuillets dont l'intensité s'atténue fortement pour les argiles pontées mixtes [103].

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

- les oxyhydroxydes ferriques sont mise en évidence par les spectres IRTF à travers les bandes intenses apparaissant entre 3000 et 4000 cm^{-1} ainsi que ceux situés aux alentours de 1500 cm^{-1} caractéristiques des (oxy)hydroxyde de fer (les bandes localisées à 4000 et 3450 cm^{-1} (large) et 1620 jusqu'à 1300 cm^{-1} (petite) [103]
- Contrairement à de nombreux (oxy)hydroxydes [108], il n'a pas de bande correspondant aux hydroxyles entre 3600-3700 cm^{-1} . Le pic situé à 3155 cm^{-1} apparaissant dans le spectre de la goethite correspond à la vibration de la liaison OH.[103]

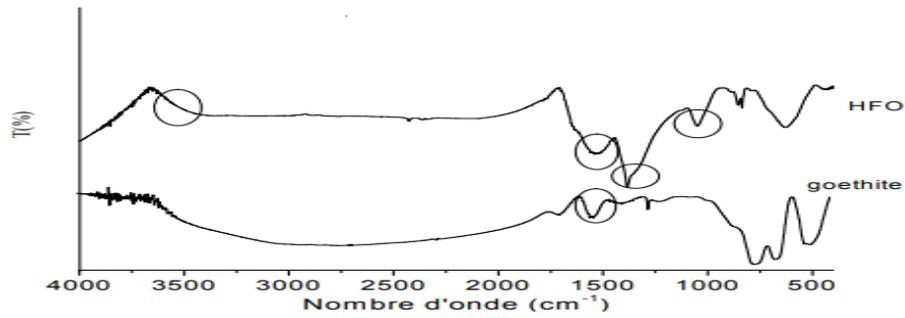


Figure III.6: Spectres IRTF des différentes matrices adsorbantes préparées [103]

b. Poudre après adsorption:

Cette analyse a pour but de caractériser la néoformation de quelques poudres après adsorption, on a pris par exemple l'adsorption du NP par la goéthite .

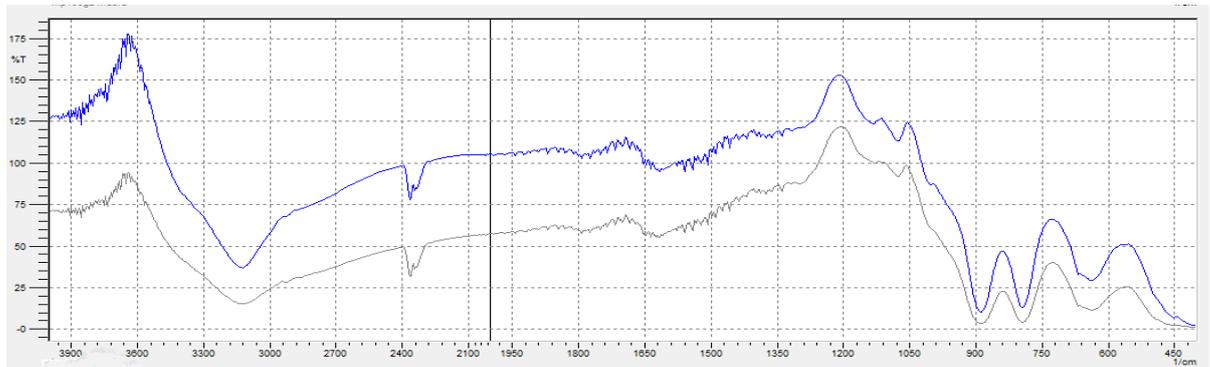


Figure III.7 : les spectre IR de la goéthite après adsorption dans 4-NP(100 mg/L) aux prélèvements (6h et 24h)

Tableau III.2 :IR goéthite après adsorption dans 4-NP(100 mg/L) aux prélèvements (6h et 24h)

Nombre d ondes cm ⁻¹	Liasons
680	Cn-H alcool libre
1200	Cn-OH
3555	O-H

On observe un changement au niveau pics par apport aux pics de la goéthite

c. Film :

la figure III.8 présente les spectres d infrarouge des différenets films. On observe dans les films chargés en oxyde hydroxyde de fer une raie au point 2325 cm⁻¹ qui appartient au a la liason O-H

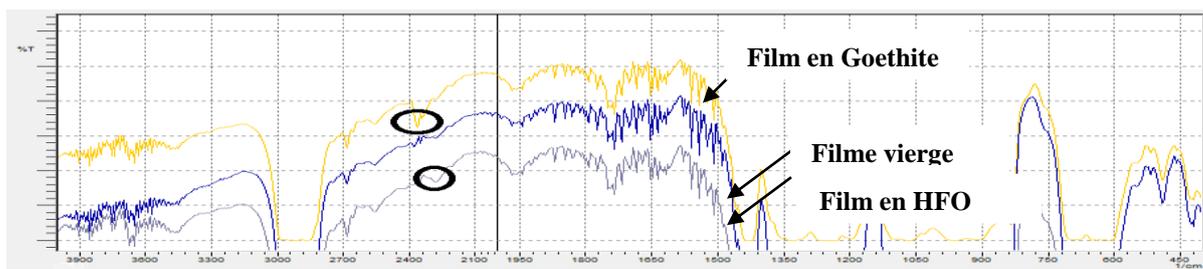


Figure III.8 : Figure spectre infrarouge des différents films.

III.1.6. Zétamétrie :

La zétamétrie est une méthode qui permet de prévoir, avant leur utilisation, la réactivité des supports solides ainsi que leurs mobilités électrophorétiques à différents pH du milieu. Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus pour les deux poudres adsorbantes utilisées.

L'effet du pH sur la variation du potentiel zêta (ξ) permet notamment de déterminer le point isoélectrique (PIE). Celui-ci est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul.

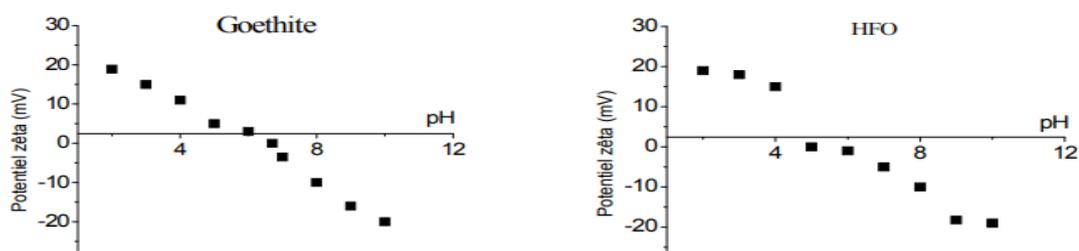


Figure III.9 : Courbes montrant les évolutions du potentiel zêta en fonction du pH pour les cinq adsorbants utilisés.[103]

L'examen de ces courbes(Figure III.9) montre clairement des concordances au niveau des tendances d'évolution du potentiel zêta en fonction du pH. De façon générale, l'évolution du potentiel zêta est inversement proportionnelle à celle du pH. Les résultats expérimentaux du potentiel électrocinétique des poudres étudiées sont regroupés dans le Tableau 3.4 suivant :

Tableau III.3: PIE des différents échantillons solides étudiés.[103]

Matériau	PEI
Goethite	$6,7 \pm 0,1$
HFO	$5 \pm 0,1$

L'examen de ce tableau montre que les charges de surface dépendent essentiellement de l'évolution du pH par rapport au pHPIE. Elles sont positives pour des $pH < pH_{PIE}$ et négatives lorsque ces pH sont supérieurs au pH_{PIE} ($pH > pH_{PIE}$).

III.1.7 pH_{pzc} :

Le point de charge nulle est définie comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre. Dans notre cas pH_{pzc} de poudres et des films permet de déterminer leurs comportements acide et /ou basique. Le principe de cette méthode consiste d'abord à tracer la courbe $Q=f(Ph)$, ensuite à déterminer le point d'interaction entre cette courbe et l'axe des abscisses ou la quantité Q (mol/g) est nulle ($Q=0$)

La figures III.10 représentent la variation de la quantité de charge de surface en fonction de différents pH étudiés.

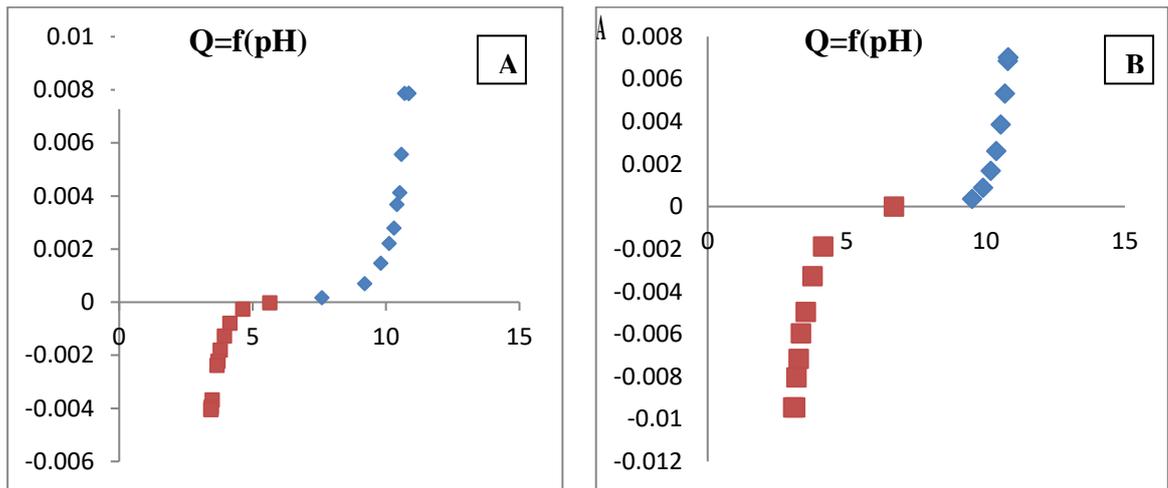


Figure III .10 Détermination du point de pH_{pzc} (A) film chargé en HFO (B) Film chargé en goethite

L analyse de ces figures, nous permet de déterminer le point de charge le nul de nos films .

Les résultats expérimentaux de pH_{pzc} des films étudiés sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau III.4 : PIE des différents échantillons films étudiés.

Films	pH_{pzc}
Film chargé en goethite	$6,5 \pm 0,3$
Film chargé en HFO	$5,5 \pm 0,3$

Les valeurs de pH_{pzc} pour obtenues pour les films sont très proche des valeurs de PIE obtenues par la zétamétrie pour les poudres.

III.2 Essais mécaniques :

Les essais de tractions sur les éprouvettes nous ont permis de déterminer le comportement élastique des films.(Figure III.11).

Les essais ont été effectués sous une vitesse minimale à 20 mm d'écartement. Ces essais ont duré 5mn pour chaque film avant d'atteindre la rupture.

Nous remarquons que le film vierge résiste mieux à la traction que le celui chargée en (oxy) hydroxyde de fer ,c.-à-d. les poudres influent sur la résistance des films , ainsi que le polymère se caractérise par une propriété thermoplastique avec une déformation irréversible car il n'est pas proportionnel à la charge qui la provoquée. D'après la littérature [110] on remarque que le pvc se caractérise par une rupture fragile. -

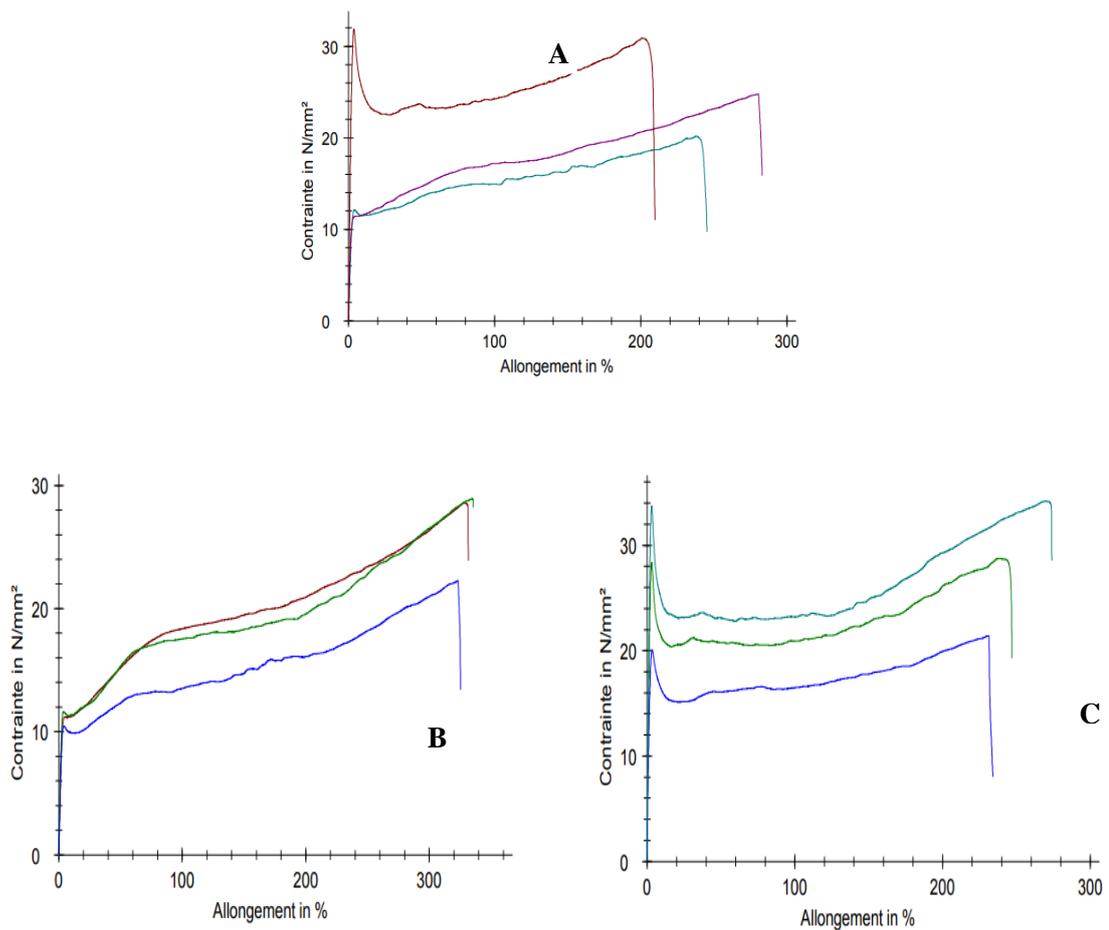


Figure III.11: essais de traction sur les films (A) film vierge (B) film chargé en HFO(C) film chargé en goethite

III.3 Etude rhéologique :

- Viscoélasticité des films :

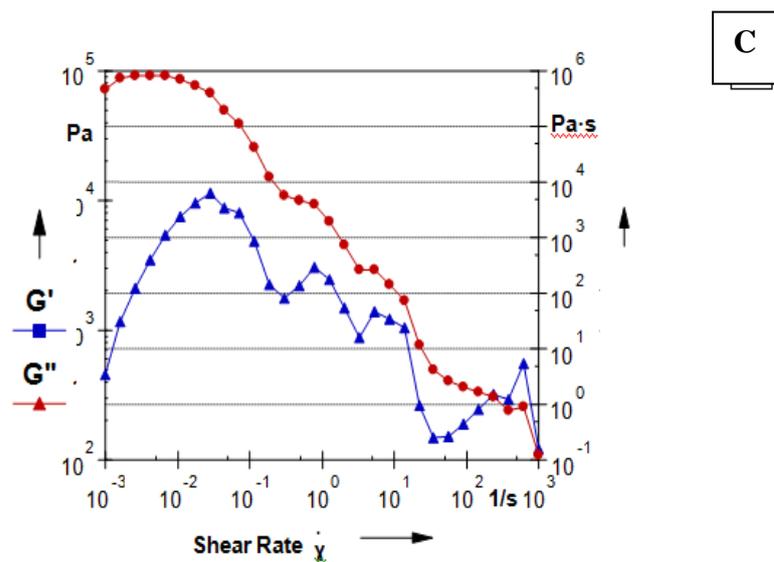
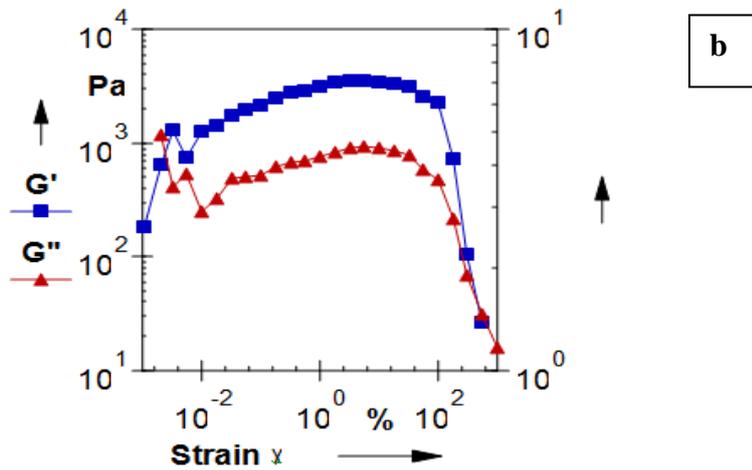
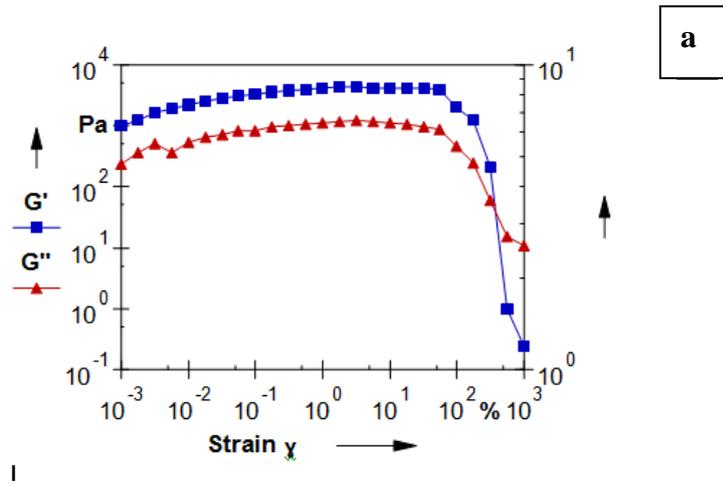


Figure III.12: Viscosité des films (a) film vierge (b) film chargé en HFO (c) film chargé en goethite

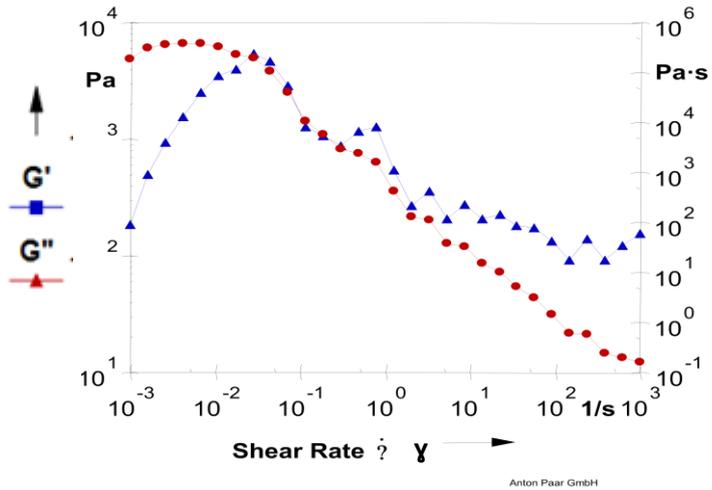
La figure III.12 montre l'évolution des deux modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la déformation de cisaillement. Aux faibles déformations, on observe bien que les deux modules sont constants, ce qui correspond au domaine de la viscoélasticité linéaire, appelé, Linear Visco-Elastic Range, LVE range. Dans ce domaine, le comportement du gel est viscoélastique et les déformations enregistrées sont récupérables (réversible). Lorsque la déformation dépasse une certaine valeur, on remarque que G' diminue et intercepte G'' au point de gel. A ce stade le comportement s'inverse et devient celui d'un liquide plastique, auquel cas, les déformations ne sont plus réversibles, autrement dit : si on réalise l'expérience de nouveau on n'obtient pas les mêmes valeurs. Pour ce point de gel est associée une valeur de la contrainte seuil, τ_0 , en deçà de laquelle le comportement est élastique et au-delà de laquelle le comportement est plastique.

- **Ecoulement film:**

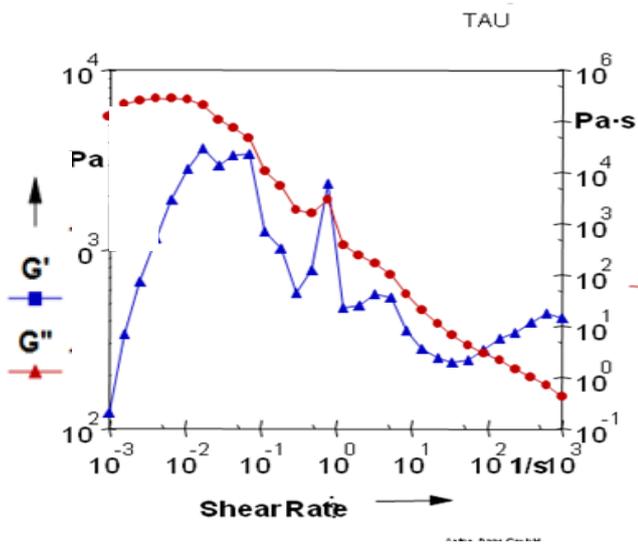
Les figures III.13 ci dessous montrent comment varie la viscosité apparente de la suspension de référence en fonction de la vitesse de cisaillement. On peut remarquer la présence de trois zones :

- Aux très faibles cisaillements, la viscosité enregistre un plateau qui suggère un comportement liquide newtonien. La viscosité de ce palier est dite viscosité au taux de cisaillement nul (zeroshear viscosity), η_0 .
- Au-delà d'une certaine valeur de cisaillement critique, on remarque que la viscosité commence à chuter progressivement, ce qui correspond au comportement d'un fluide rhéofluidifiant. Le paramètre caractéristique de cette zone est la vitesse de cisaillement critique, dénoté $\dot{\gamma}_c$.
- Au très fort cisaillement, la viscosité cesse de chuter et enregistre de nouveau un palier constant qui peut être caractérisé par une viscosité newtonienne, symbolisée η_∞ .

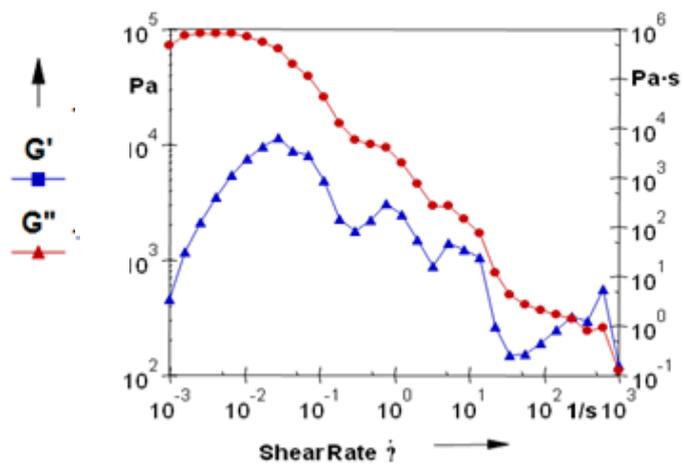
On peut également définir un quatrième paramètre qui représente le degré de chute de la viscosité depuis de la première région newtonienne à la deuxième région newtonienne



a



b



c

Figure III. 13 : Ecoulement film (a)fil vierge (b) film en HFO (c) film en goethite

III.4 Résultats de la cinétique d'adsorption :

III.4.1 Cas de la poudre :

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption du 4-nitrophenol (4-NP) et du méthylorange susceptibles de polluer les eaux, sur les deux (oxy)hydroxydes (goethite et HFO). Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées pour atteindre le pseudo-équilibre d'adsorption et déterminer le temps de contact.

1) Cinétique d'adsorption :

Les Figures III.14-17 ci-dessous représentent les différents résultats de cinétique qui sont donnés sous forme de courbes exprimant le rendement de chaque adsorbat ciblé en fonction du temps. Ces courbes montrent de façon très claire que les rendements d'élimination de ces adsorbats augmentent au fur et à mesure que le temps s'écoule.

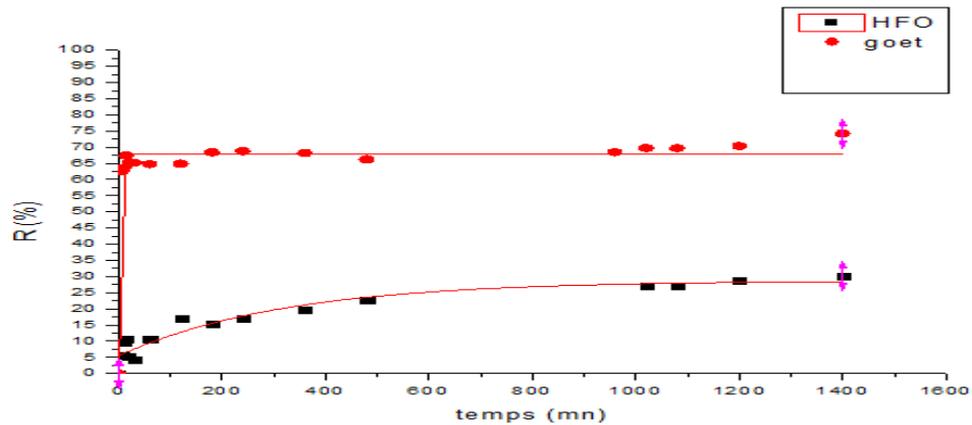


Figure III.14 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du MO(20mg/l) par les poudres

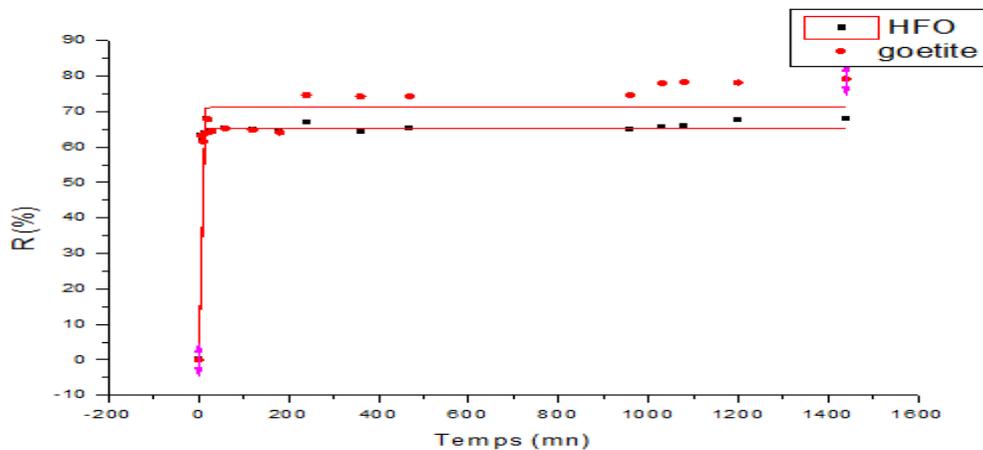


Figure III.15 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du MO(100mg/l) par les poudres

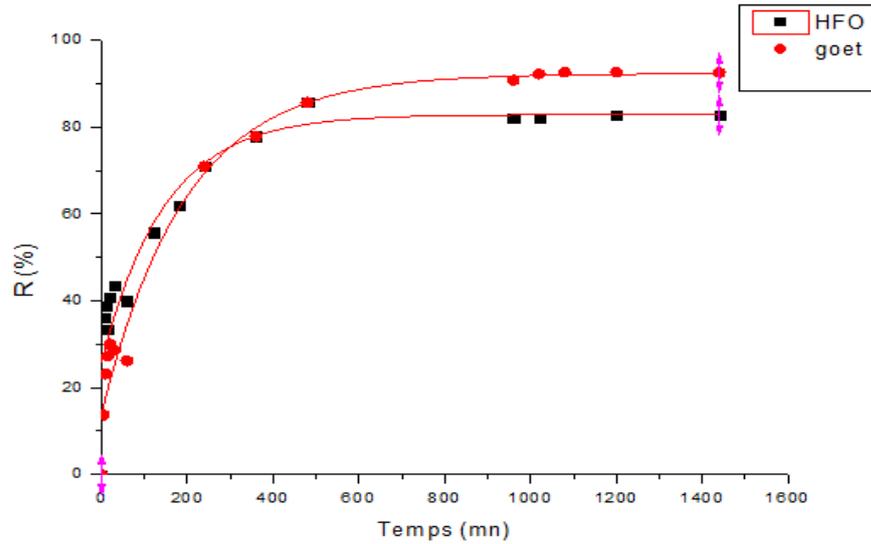


Figure III.16 : Evaluation cinétique du rendement d'élimination du 4NP(20mg/l) par les poudre

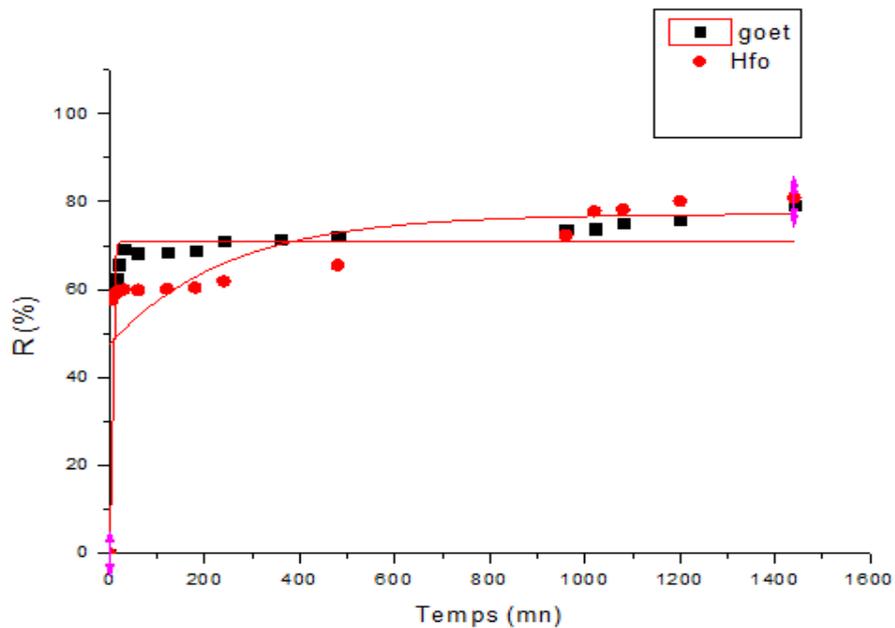


Figure III.17 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du 4NP(100mg/l) par les poudre.

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-adsorbé. Pour une durée de contact d'une heure environ.

On constate aussi que le rendement d'adsorption sur la goéthite est supérieure du HFO .

La meilleure absorbance se présente :

-Pour la goethite : 20mg/l du 4NP et M0

-Pour HFO : 20mg/l du 4NP et 100mg/l du MO

2) Isothermes :

Dans tous nos essais d'adsorption, nous nous sommes focalisés à étudier les effets de certains paramètres qui pourraient influencer l'adsorption. C'est pourquoi nous avons examiné les effets Temps , de la teneur en polluant sur l'efficacité de l'adsorption.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons particulièrement à utiliser les deux oxyhydroxydes correspondants (goethite et HFO) à différentes masses.

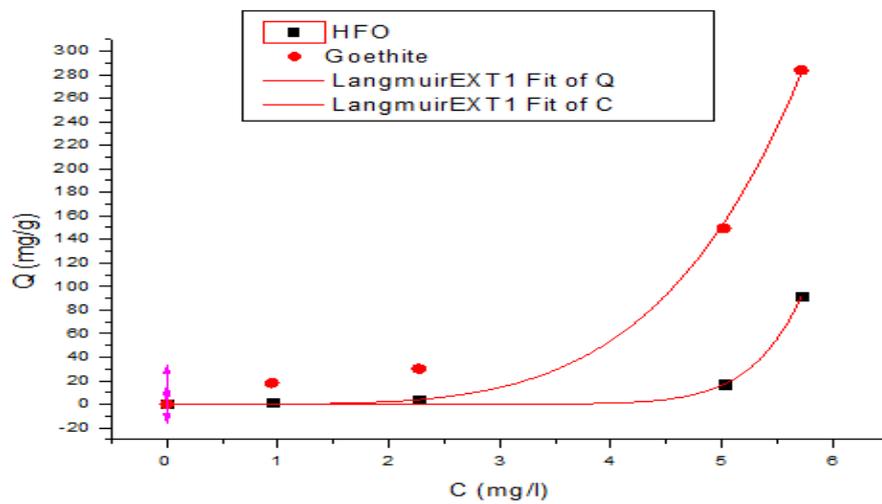


Figure III.18 : Isotherme des poudres adsorbantes dans 4NP (20mg/l) dans la poudre

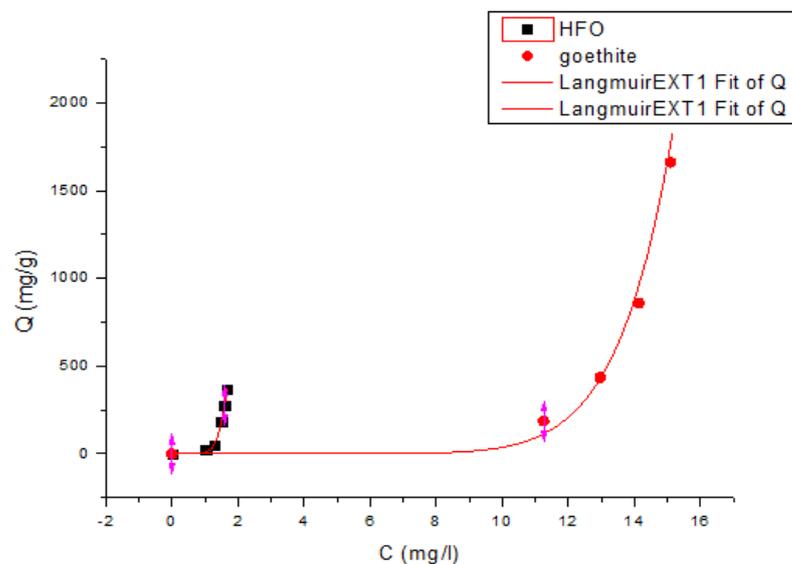


Figure III.19 : Isotherme des poudres adsorbantes dans le MO (20mg/l)(100mg/l)

IV.4.2 Cas du film vierge :

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption par un film vierge . Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées pour savoir si le film vierge adsorbe au meilleures concentrations optimisées dans la cinétique de la poudre .

1. Cinétique d adsorption :

Figure III.20 représente le rendement d'adsorption du 4NP en fonction du temps . Ces courbes montrent que les rendements d'élimination de ce polluant par le film augmente au fur et à mesure que le temps s'écoule.

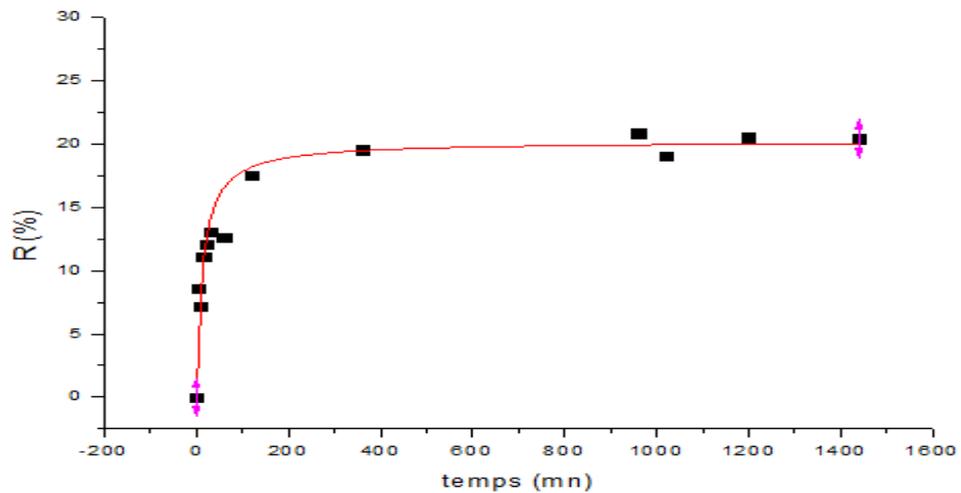


Figure III.20 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du 4NP(20 mg) par le film vierge

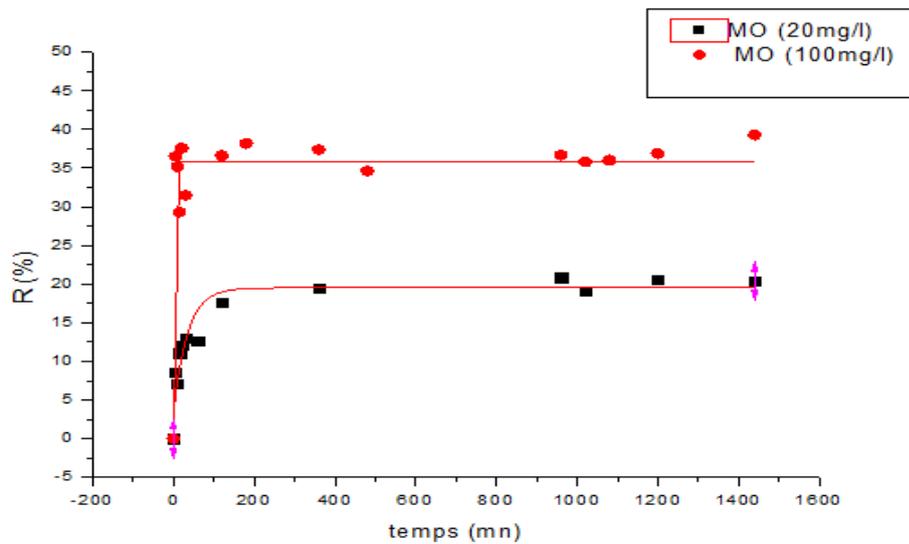


Figure III.21 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du MO (20 mg) et (100mg/l) par le film vierge

On remarque que le film vierge adsorbe quand même les polluants avec un rendement faible. On atteint la saturation dans les premières minutes de la manipulation.

IV.4.3 Cas des films chargés en (oxy)hydroxyde de fer :

1. Cinétique d adsorption :

Les Figures III.22 montrent de façon très claire que les rendements d'élimination augmentent au fur et à mesure que le temps s'écoule.

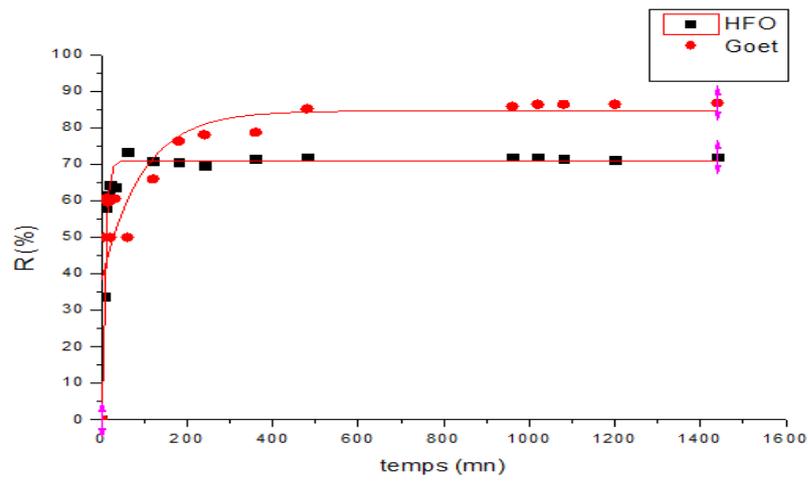


Figure III.22 : Evaluation cinétique rendement d'élimination du 4NP par les films

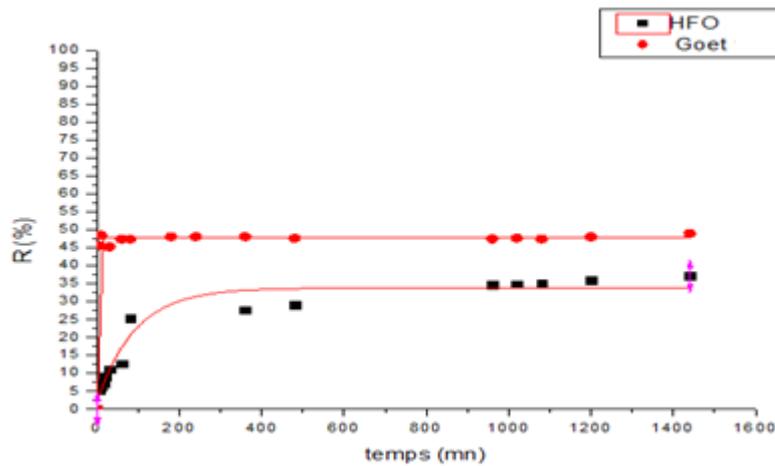


Figure III.23: Evaluation cinétique rendement d'élimination du MO par les films

On observe que la quantité adsorbée sur les films chargés en oxyde hydroxyde augmente en fonction du temps jusqu'à saturation. On remarque que le rendement maximal est atteint au bout de 400mn pour la quasi-totalité des adsorptions étudiées .

On observe que le film chargé en goethite donne un meilleur rendement d'élimination par rapport à le film chargé en HFO .

La vitesse de la cinétique d'adsorption de la goethite augmente rapidement par rapport à la vitesse d' HFO

2. Isotherme :

Les isothermes d'adsorption du 4-NP et MO sur les deux supports préparés sont présentés dans les figures III.24-25 .

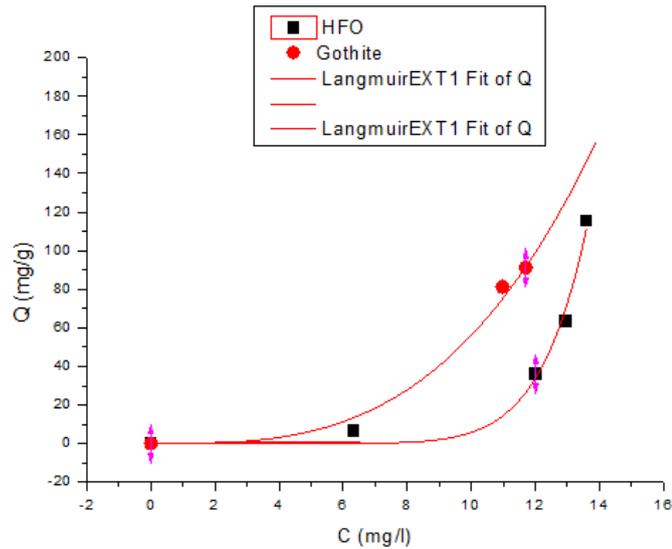


Figure III.24 : Isotherme d'adsorption des films chargés dans 4NP(20mg/l)

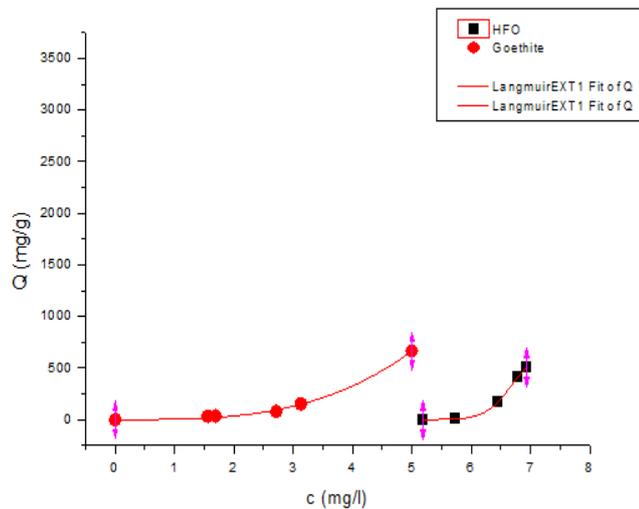


Figure III.25: Isotherme d'adsorption MO(100mg/l) MO(20mg/l) par des films chargés

Au vu de ces résultats on constate que le 4-NP présente les meilleures adsorptions sur la goethite par rapport MO pour tous les films préparés.

Conclusion

L'objectif majeur de ce travail de recherche est l'élaboration d'un nouveau matériau (PVC/ (oxy)hydroxyde de fer) sous forme d'un film mince par la technique sol gel et l'appliquer ensuite à l'élaboration en système monocomposé simple .

Au cours de cette étude, les poudres (oxy)hydroxyde de fer ont été caractérisées par : DRX, BET, analyse thermique (ATD/ATG), IR/TF, MEB avec analyse chimique, zétabimétrie. Quant aux films, ils n'ont été soumis qu'à certaines de ces analyses et ont été aussi soumis à des essais de traction et à l'étude rhéologique .

A travers les résultats de caractérisation obtenus nous pouvons avancer les conclusions suivantes:

- Confirmer la néoformation des (oxy) hydroxyde de fer (goéthite et HFO) à travers les différentes méthodes suscitées.
- Avoir un aperçu sur les films via les analyses citées auparavant.

L'étude du comportement des deux poudres adsorbantes et les films adsorbants préparés dans l'adsorption en système monocomposé simple, ce qui nous aide à conclure ainsi :

- Les résultats de cinétique d'adsorption en mélange monocomposé simple montrent de façon générale, qu'un temps de 400 mn est suffisamment pour atteindre l'état de pseudo-d'équilibre.
- L'isotherme d'adsorption relative à chaque polluant montre clairement que 4NP est le plus adsorbé sur l'ensemble des poudres adsorbantes.
- La cinétique du film vierge nous a permis de connaître l'absorbance du film vierge ainsi avoir une idée générale sur les films chargés des (oxy)hydroxyde de fer . Un temps de 200mn suffit largement pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.
- La cinétique des films chargés en HFO et Goéthite montre que le temps de saturation diffère d'un polluant à un autre.

- L'isotherme d'adsorption relative des films approuve que le 4NP est le plus adsorbé sur les films chargés.

Cette étude nous a montré que plusieurs domaines sont concernés (environnement, pollution, physique...) pour cela elle devrait être plus approfondie et mérite que l'on s'y intéresse plus en effectuant d'autres travaux exemples :

- L'adsorption des poudres et des films adsorbants en système continu.
- Explorer les films adsorbants par d'autres analyses.
- Appliquer l'adsorption sur les poudres et les films en système binaire .

Références

- [1] Qing-Song. Liu, T. Zheng, P. Wang, J-P. Jiang. Li, N., «Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers », Chem.Eng Journal., 157, (2010), 348–356.
- [2] Lezehari, M; Basly, J-P., Baudu, M., Bouras, O., « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions », Colloids and Surfaces A., 366, (2010), 88–94.
- [3] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management 90 (2009) 2313–2342.
- [4] Marschner H., 1986 - Mineral nutrition in higher plants. Academic Press, London, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 674p.
- [5] Duchaufour P., 1970 - Précis de Pédologie, 3^e Edition., Paris, 481 pp
- [6] Lerman A. & Meybeck M., 1988 - Physical and chemical weathering in geochemical cycles. Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series, Serie C : Mathematical and Physical Sciences, Vol. 251. 375p.
- [7] Ehrlich, H. L., 2002 - Geomicrobiology, 4^e Edition. Marcel Dekker Publisher, New York. 800 p
- [8] Schwertmann U., Cornel R.M., (1991) « Iron Oxides in the laboratory preparation and Characterization », edition VCH.
- [9] Cornell, R. and U. Schwertmann (1996). "The iron oxide." VCH, New York: 377
- [10] Boukemara, L. and C. Boukhalfa-Djebbar (2017). Etude macroscopique et spectroscopique de la fixation des Ions phosphate sur les oxyhydroxydes de Fer Application aux sédiments aquatiques,
- [11] Schwertmann et Cornell, 2000; Cudennec et Lecerf, 2003; Weckler et Lutz, 1998
- [12] 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).
- [13] Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques Yannick Cudennec and André Lecerf Groupe de recherche en chimie et métallurgie, Insa-Rennes, 20, av. des Buttes-de-Coësmes, 35043, Rennes cedex, France
- [14] SARA BELATTAR(2009). Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène

- [15] Murphy, P. J., Posner, A. M., Quirk, J. P., "Characterization of hydrolyzed ferric ion solutions: A comparison of the effects of various anions on the solutions". *J. Colloid Interface Sci.* 56, (1976) 312-319.
- [16] Cornell, R. M. and U. Schwertmann (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley & Sons.
- [17] Her, N. (2007). *Transformation of 2-line ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption*, Texas A&M University.
- [18] 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.
- [19] Manceau, A. and W. Gates (1997). "Surface structural model for ferrihydrite." *Clays and Clay Minerals* 45(3): 448-460.
- [20] Schwertmann et Cornell, 2000
- [21] Schwertmann- 1991
- [22] Van Der Zee, C., Roberts, D., Rancourt, D.G., Slomp, C.P., « Nanogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments », *Geology.*, 31, (2003), 993-996.
- [23] Schwertmann, U., Cornell, R.M., "Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization", 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b).
- [24] Zachara, J. M., Steven, C., Smith., James, K. F., "The effect of biogenic Fe(II) on the stability and sorption of Co(II)EDTA²⁻ to goethite and a subsurface sediment" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64,(2000), 1345-1362.
- [25] Driehaus, W., Seith, R.J., "Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment", *Water Res.*, 29, (1995), 297-305.
- [26] Phillips, D. H., Phillips, B., Gu, Watson, D. B., Roh, Y., Liang, L., Lee, S. Y., "Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical characteristics", *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000), 4169 – 4176.
- [27] Cornell, R.M., Schwertman, U., "The iron oxides, Structure properties", reactions, occurrences and use" 2003, Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. KGAA, Weinheim.
- [28] Craig-Cooper, D., Picardal, F., Rivera, J., Talbot,C., "Zinc Immobilization and Magnetite Formation via Ferric Oxide Reduction by *Shewanella putrefaciens* 200", *Environ. Sci. Technol.*, 34, (2000), 100–106.

- [29] Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S., López, R., Macías, F., “Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate”, *Geoderma*, 138, (2000), 12–19.
- [30] Perrin-Delhumeau, V., “Elimination de pesticides sur charbon actifs en grains (CAG) adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG, thèse de doctorat, Université de Poitier, France (1992).
- [31] Ferrandon, D., Bouabane, H., Mazet, M., « Contribution à l’étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l’adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des Sciences de l’Eau*, 8, (1995), 183-200.
- [32] Giles, C.H; Smith, D; Easton, A., “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical”, *J.Colloid. Int. Sci*, 47, (1974), 755-765.
- [33] Hinz C., “Description of sorption data with isotherm equations”, *Geoderma*, 99, (2001), 25-243.
- [34] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement”, *Applied Geochemistry*, 22, (2007), 249-275.
- [35] Freundlich, H., *Kapillarchemie*, Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany. (1909),
- [36] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters” *J. Hazard. Mater.*, 147, (2007a), 381-394.
- [37] Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *J. American Chemical Society*, 40, (1918), 1361-1403.
- [38] Choy, K.H.H., Porter, J.F., Mckay, G., “Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents”, *Langmuir*, 20, (2004), 9646- 9656.*
- [39] Ncibi, M.C., “Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Hazardous Materials*, 153, (2008), 207-212.
- [40] Redlich, O., Peterson, D.L., “A useful adsorption isotherm”, *Journal of Physical Chemistry*, 63, (1959), 1024-1026.
- [41] Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Malli, D., Prasad, B., Mishra, I.M., “Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and

- thermodynamics”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 272, (2006), 89-104.
- [42] Özkaya, B., “Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a Comparison of isotherm models”, *Hazardous Materials.*, 129, (2006), 158–163.
- [43] Jin, Y., Row, K.H., “Adsorption isotherm of Ibuprofen on molecular imprinted polymer”, *Korean J. Chem. Eng.*, 22, (2), (2005), 264-267.
- [44] Karagag, D., “Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis”, *Dyes and Pigments*, 74, (2007), 659-664.
- [45] G.Champetier-L.Monnerie«Introduction à la chimie Macromoléculaire», Edition Masson et cie, Paris. p445
- [46] Barun G.S., Isabela R., Marie P.L.G., (2007), Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites, *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*, 302, 388–395
- [47] Mercier J.P., 1983, *Polymérisation des monomères vinyliques*, Press. Polytechnique, Romandes.
- [48] Zdenek H., Patrice G., Christian S., Jean J.C., *Poly (chlorure de vinyle) ou PVC*, am 3325; *Technique d’ingénieur*.
- [49] A. Albinet, C. Minero, D. Vione, UVA irradiation induces direct phototransformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples, *Chemosphere* 80 (2010) 759-763
- [50] Y. Park, G. A. Ayoko, R. b. Kurdi, E. b. Horváth, J. Kristóf, R. L. Frost, Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media, *Journal of Colloid and Interface Science* 2013, 406, 196.
- [51] K. C. Jones, P. de Voogt, Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, *Environmental Pollution* 19[48] R. G. Barraza, A. F. Olea, C. E. Valdebenito, V. Dougnac, I. Fuentes, Solubilization of p-nitrophenol in aggregates formed by hydrophobically modified polyelectrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 275, 434.
- [52] A. Denizli, N. f. Cihangir, A. Y. Rad, M. g. Taner, G. I. Alsancak, Removal of chlorophenols from synthetic solutions using *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry* 2004, 39, 202599, 100, 209.
- [53] Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y.Kawase, Aerobic biodegradation of p-nitrophenol by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, *Process Biochemistry* 46 (2011) 284-289

- [54] P. Ye, A. T. Lemley, Adsorption effect on the degradation of 4,6-o-dinitroresol and p-nitrophenol in a montmorillonite clay slurry by AFT, *Water Research* 43 (2009) 1303-1312.
- [55] Z. G. Pei, X. Q. Shan, B. Wen, S. Zhang, L. Yan, S. U. Khan, Effect of copper on the adsorption of p-nitrophenol onto soils, *Environmental Pollution* 139 (2006) 541-549.
- [56] Z. Yongliang, L. Deli, L. Shiwang, X. Shangying, Y. Yongze, X. Li, Kinetics and mechanisms of p-nitrophenol biodegradation by *Pseudomonas aeruginosa* HS-D38, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 1194-1199.
- [57] E. Marais, T. Nyokong, Adsorption of 4-nitrophenol on to Amberlite® IRA-900 modified with metallophthalocyanines, *Journal of Hazardous Material* 152 (2008) 293-301.
- [58] C. H. Ko, C. Fan, P. N. Chiang, M. K. Wang, K. C. Lin, p-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays, *Journal of Hazardous Material* 149 (2007) 275-282.
- [59] Z. Liu, J. Dub, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, Y. Ding, Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1365-1368.
- [60] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, C. Li, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination* 2010, 252, 149.
- [61] A. E. Ofomaja, Y. S. Ho, Effect of temperatures and pH on Methyl violet biosorption by *mansonia* wood sawdust, *Bioresource Technology* 2008, 99, 5411.
- [62] Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry* 2005, 40, 997.
- [63] W. Deligeer, Y. W. Gao, S. Asuha, Adsorption of methyl orange on mesoporous β -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites, *Applied Surface Science* 2011, 257, 3524.
- [64] J. Fan, X. Shen, J. Wang, Dissociation constants of methyl orange in aqueous alcohol solvents, *Analytica Chimica Acta* 1998, 364, 275.
- [65] K. Tawarah, H. Abu-Shamleh, A spectrophotometric determination of the formation constants of the inclusion complexes of α - and β -cyclodextrins with the azonium and ammonium tautomers of methyl orange and methyl yellow, *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* 1991, 11, 29.
- [66] A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. H. Adam, N. D. Rahim, M. A. A. Aziz, N. H. H. Hairom, N. A. M. Razali, M. A. Z. Abidin, M. K. A. Mohamadiah, Adsorption of methyl orange

from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud, *Journal of Hazardous Materials* 2010, 181, 755.

- [67] Z. Ajji, A. M. Ali, Adsorption of methyl violet and brilliant blue onto poly(vinyl alcohol) membranes grafted with N-vinyl imidazole/acrylic acid, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2007, 265, 362.
- [68] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresource Technology* 2003, 87, 129.
- [69] K. Mouhli, K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [70] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* p 49, 3993, (1978).
- [71] P. Gastaldo, Thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [72] O. Sanctis, L. Gomez, *J. Non-Crystal. Solids.* p 121, 338, (1990).
- [73] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy. Mater.* p70, 151 (2001).
- [74] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* p69, 25, (2001).
- [75] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* p143, 1547, (1996).
- [76] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* p7, 1173, (1991).81
- [77] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna, *Phys. Magazine*.p 65, 251, (1992)
- [78] F. Lequèvre, Thèse PhD? Université Claude Bernard Lyon (2001).
- [79] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical*
- [80] Solision, C., Lodi, A., Del-Borghi, M., « Treatment of effluent containing micropollutants by means of activated carbon », *Waste Management.*, 21, (2001), 33-40.
- [81] Daifullah, A.A .M., Girgis, B.S., "Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste", *Water. Research.*, 32, (1998), 1169-1177.
- [82] Ayele, J., Lavavasseur, P., Mazet, M., « Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre, *Journal of Water SRT-Aqua.*, 45, (1996), 28-34.

- [83] Abe, I., Hayashi, K., Kitagawa, M., Urahata, T., "Relationship between the physical constants of organic compounds and their adsorbabilities on activated carbon from an aqueous solution", *Bull. Chem.Soc.Jpn*; 53, (1980), 1199-1205.
- [85] Spiro, T. G., Allerton, S. E., Renner, J., Terzis, A., Bils, R., Saltman, P., "The hydrolytic polymerization of iron(III)". *J. Amer. Chem. Soc.* 88, (1966), 2721-2726.
- [86] Bharat, G.J., Yenkie, M.K.N., Natarajan, G.S., «Influence of physic-chemical characteristics of adsorbent and adsorbate on competitive adsorption equilibrium and kinetics», 5th International Conference of Fundamental Adsorption., (1995), 91-99.
- [87] Randtke, C.J., et Jepsen, C., «Effect of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids», *Journal of American Water Works Association.*, 74,(1982), 84-92.
- [88] Bharat, G.J., Yenkie, M.K.N., Natarajan, G.S., «Influence of physic-chemical characteristics of adsorbent and adsorbate on competitive adsorption equilibrium and kinetics», 5th International Conference of Fundamental Adsorption., (1995), 91-99.
- [89] Ohshima, H., Henry's., "function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particles", *J. Colloid Interface Sci.*, 180, (1994), 299-301.
- [90] Pechneyuk, 1999
- [91] Parks (1965)
- [92] Morrison (1980)
- [93] Grada nacera « elimination competitive de deux colorants anioniques par des hydroxyde .2010
- [94] (Dzombak, 1990)
- [95] Kosmulski, 2001; Parks, 1965
- [96] Whorlow, R.W. (1980). *Rheological Techniques*. Chichester: Ellis Horwood.
- [97] M. Zhou, L. Lei, An improved UV/Fe³⁺ process by combination with electrocatalysis for p-nitrophenol degradation, *Chemosphere* 63(2006)1032-1040.
- [98] S. Yu, J. Hu, J. Wang, Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 177(2010)1061-1067.

[99] BOUANIMBA.N, (2014) : Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, these de doctorat UNIVERSITE - CONSTANTINE 1 FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE CHIMIE.

[100] Abe, I., Hayashi, K., Kitagawa, M., Urahata, T., "Relationship between the physical constants of organic compounds and their adsorbabilities on activated carbon from an aqueous solution", Bull. Chem.Soc.Jpn; 53, (1980), 1199-1205.

[101] Cooney, D.C., « Adsorption design for wastewater treatment », Ed. by Lewis Publishers, 190 (1999).

[102] Kakanfil, T. et Kilduff, J.E, «Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1 Priority pollutants »,Environmental Science and Technology., 33, (1999), 3217-3224.

[103] Zermane.faiza«DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR LA DEPOLLUTION COMBINEE D'EFFLUENT CONTENANT DES METAUX DANS UNE MATRICE ORGANIQUE »

[104] 2. Wang. S., Terdkiatburana, T., Tade, M.O., «Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash »,Separation and Purification Technology., 58, (2008), 353- 358.

[105] Lezehari, M; Basly, J-P., Baudu, M., Bouras, O., « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions », Colloids and Surfaces A., 366, (2010), 88–94.

[106] Delphine Sevestre 'SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET HYDRATATION DE LA SURFACE MARTIENNE', Mars-juin 2010,p9.

[107] Bouras, O., « Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).

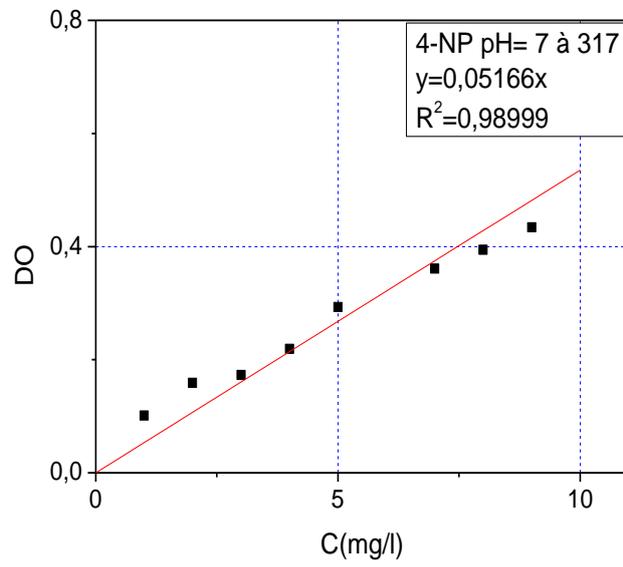
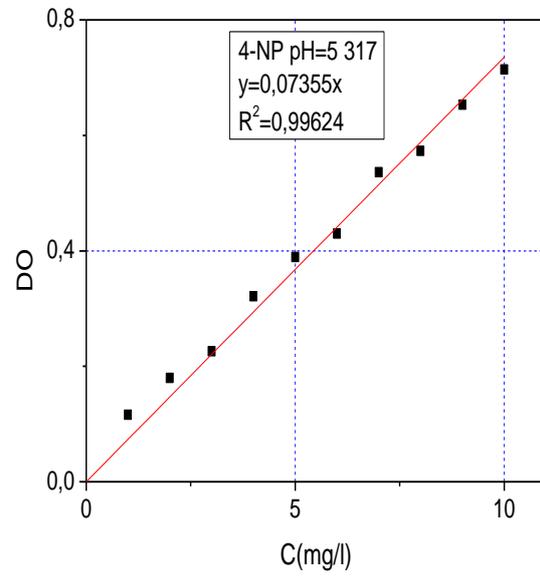
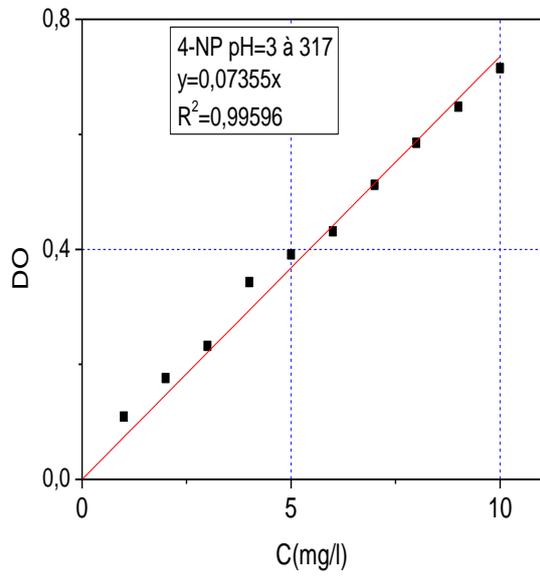
[108] Klopogge, J.T., Frost, R.L., "Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite". Appl. Clay Sci., 15, (1999), 431–445.

[110] Oudet C. Polymère: Structure et Propriétés – Introduction. Edition Masson, Paris, 1994.

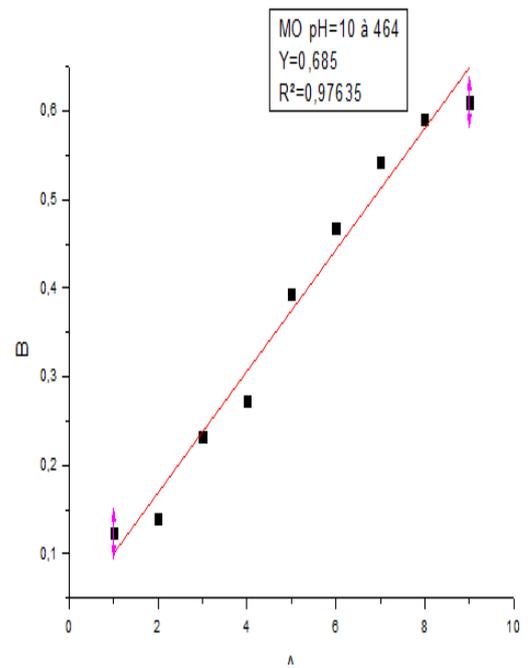
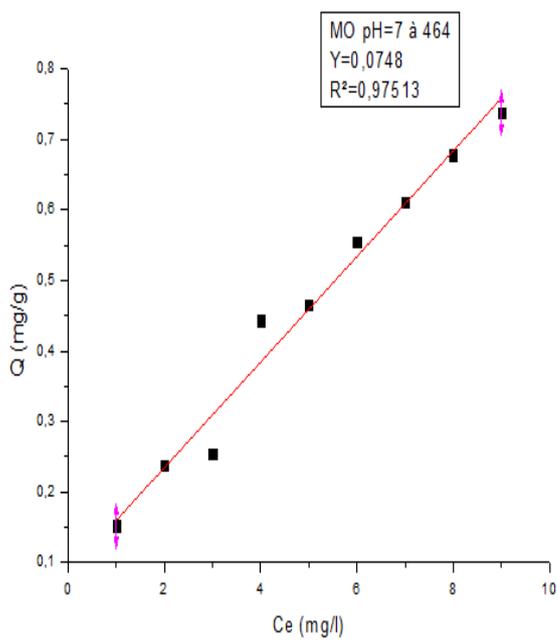
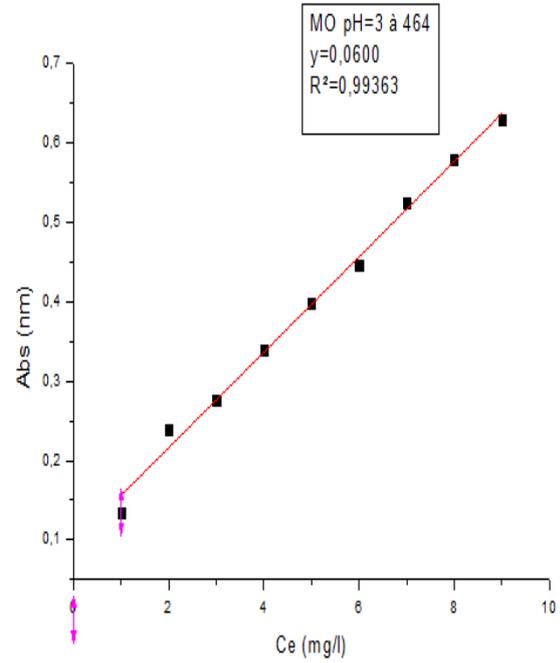
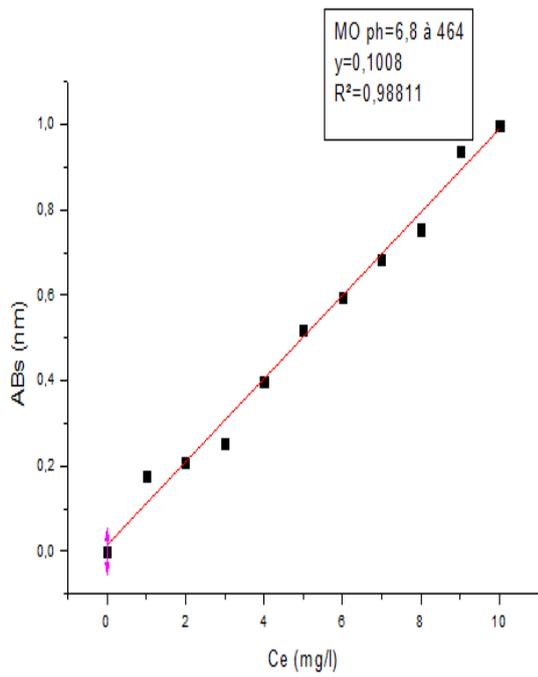
APPENDICE A

Courbes d'étalonnage

- 4-nitrophenol :



- Méthylorange :



Appendice C : Cinétique poudre :

- **Poudre cinétique : méthylorange 20mg/l**

Temps (mn)	Rendement d'élimination (%)	
	HFO	goethite
0	0	0
5	5,75	62,55
10	9,72	63,59
15	10,71	67,47351
20	5,25	64,98
30	4,26	65,17
60	10,71	64,78
120	17,06	64,83
180	15,43	68,43
240	17,05	68,75
360	19,72	68,16
480	22,62	66,19
1020	27,104	69,71
1080	26,96	69,69

- **Poudre cinétique : metylorange 20mg/L**

Temps (mn)	Rendement d'élimination (%)	
	HFO	goethite
0	0	0
5	63,19	63,19
10	61,51	61,51
15	63,98	63,98
20	67,86	67,86
30	64,39	64,39
60	65,18	65,18
120	64,78	64,78
180	64,09	64,09
240	66,96	74,58
360	64,29	74,24
480	65,25277	74,24
1020	64,78	74,58
1080	65,58979	77,98

- **Poudre cinétique :20mg/l 4NP :**

Temps (mn)	Rendement d élimination (%)	
	HFO	Goethite
0	0	0
5	36,14	13,66
10	38,82	23,18
15	33,38	27,26
20	40,86	29,98
30	43,57	28,62
60	39,94	26,18
240	70,92	70,92
360	77,91	77,85
480	85,7	85,64
960	81,99	90,78
1020	81,99	92,26

- **Poudre cinétique 100mg/l 4NP :**

Temps (mn)	Rendement d élimination (%)	
	HFO	Goethite
0	0	0
5	59,75	57,85
10	62,2	58,8
15	62,47	59,21
20	65,74	59,75
30	69,27	60,02
60	68,32	59,89
120	68,59	60,16
180	69	60,44
240	71,04	61,93
480	72,13	65,54
960	73,76	72,39
1020	73,89	77,83
1080	75,26	78,25

Appendice D: Cinétique film vierge

- **Cinétique film vierge : 20 mg/l 4NP**

Temps (mn)	Rendement d'élimination (%)
0	0
5	8,63095
10	7,14286
15	11,11111
20	12,10317
30	13,09524
60	12,59921
120	17,55952
360	19,54365
960	20,86182
1020	19,04762

- **Cinétique film vierge : 20mg/l et 100mg/ méthylorange :**

Temps (mn)	Rendement d'élimination (%)	
	20mg/l	100mg/l
0	0	0
5	8,63095	36,49735
10	7,14286	35,18296
15	11,11111	29,29947
20	12,10317	37,59268
30	13,09524	31,49013
60	12,59921	--
120	17,55952	36,60714
180	--	38,19444
360	19,54365	37,40079
480	--	34,62302
960	20,86182	36,70635
1020	19,04762	35,81349
1080	--	36,0119

Appendice E : cinétique film chargé en (oxy)hydroxyde de fer :

- **Cinétique film chargé : Metylorange**

Temps (mn)	Rendement d'élimination (%)	
	20mg/l (goethite)	100mg/l (Hf0)
0	0	0
5	5,158	45,53571
10	6,15	48,4127
15	7,142	--
20	9,126	--
30	11,111	45,2287
60	12,599	47,38806
80	25,347	47,38806
180	--	48,04526
240	--	48,04526
360	27,70342	48,04526
480	29,1442	47,60713
960	34,651	47,44102
1020	34,857	47,67694
1080	34,975	47,44102

- **Cinétique film chargé : 20mg/l 4NP :**

Temps (mn)	Rendement d'élimination (%)	
	HFO	Goethite
0	0	0
5	33,718	50
10	57,886	60,55
15	61,583	59,6
20	64,312	50
30	63,69283	60,55
60	73,29321	50
120	70,93404	65,95
180	70,59701	76,35
240	69,58594	78,1
360	71,60809	78,75
480	71,94511	85,2
960	71,94511	85,85
1020	71,94511	86,44198
1080	71,60809	86,44198

Appendice F : Isothermes :

Isotherme poudre :20mg/l et 100mg/l méthylorange :

Quantité adsorbée			
Ce (mg/l)	HFO (100mg/l)	Ce (mg/l)	Goethite (20mg/l)
0	0	0	0
1,66472	366,70551	15,15677	1977,97304
1,49326	185,06742	15,09634	1662,61435
1,02169	21,26686	14,13351	858,66489
1,27351	46,81621	12,9682	435,15898
1,58647	275,73459	11,25276	186,92826

Isotherme poudre : 20mg/l 4NP :

Quantité adsorbée (mg/g)		
Ce (mg/l)	HFO	goethite
0	0	0
5,71614	91,44198	283,61659
5,01937	16,92345	149,42216
2,27213	3,9817	29,93429
0,94579	1,26625	18

Isotherme film : 4NP :

Quantité d élimination (mg/g)			
Ce (mg/l)	Q : Goethite	Ce (mg/l)	Q :HFO
0	0	0	0
13,59619	115,26852	10,98572	81,12848
12,95717	63,38545	11,71027	91,18922
6,32812	6,33125		
12,02044	36,0857		

Isotherme film: Méthylorange :

Quantité d élimination (mg/g)			
Ce (mg/l)	Q : HFO	Ce (mg/l)	Q : goethite
0	0	0	0
6,93335	504,935	5	664,8
5,73374	8,06452	3,12968	151,83286
6,78528	410,56813	2,7135	77,78925
6,44988	169,8363	1,55812	32,42658
		1,69054	35,89312

