

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 matériaux**

Intitulé du mémoire

**Adsorption compétitive en système  
discontinu (batch) sur des films à base  
d'(Oxy) hydroxyde de fer**

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> Makhlouf Aicha**

**M<sup>elle</sup> Bouhaddi Faiza**

Encadré par :

**Pr : F. Zermane**

**M<sup>elle</sup> :A.Chahih**

Année universitaire 2019/2020

## RESUME

L'objectif primordial de cette étude consiste à étudier l'efficacité des couches minces à base de deux types d'(Oxy)hydroxydes de fer (HFO et goethite) élaborées par le procédé « sol-gel » en utilisant la technique « Spin-coating ». Les films préparés sont ensuite utilisés dans l'adsorption en système monosolutés simple du 4-nitrophénol (4-Np) et de méthyle orange (M.O) ,ainsi qu'en système binaire de mélange (M.O ,4-Np).

Vu la situation sanitaire actuelle de covid 19 nous nous sommes limités à faire une partie théorique relative à la thématique ainsi qu'une synthèse bibliographique approfondie sur l'adsorption en mélange.

**Mot clés :** (Oxy)hydroxydes de fer ,sol gel, Goethite ,HFO ,Adsorption compétitive .

### Abstract

The aim of the present study is to study the efficiencies of thin layers based on two types of (Oxy)hydroxides of iron (HFO and goethite) developed by the «sol-gel» process using the «Spin-coating». The prepared films are then used in the adsorption of two pollutants which are 4-nitrophenol (4-Np) and methyl orange (M.O) in single and binary systems-

Because of the actual health situation of covid 19 we have limited to a theoretical part relating to our thematic and a bibliographic synthesis of adsorption in mixture.

**Keywords:** (Oxy)hydroxides of iron ,sol-gel, Goethite ,HFO ,Competitive adsorption .

### ملخص

-الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو دراسة فعاليات الطبقات الرقيقة استناداً إلى نوعين من هيدروكسيد الحديد (HFO;goethite) تم تطويره بواسطة عملية "سول-جيل" باستخدام تقنية "الطلاء بالدوران "

-تستخدم الطبقات المعدة بعد ذلك في الامتزاز في نظام بسيط احادي (النيتروفينول- (4 pN ) و برتقالة الميثيل (O. M) و في نظام خلط ثنائي ( O.M و 4pN )

ونظراً للوضع الصحي الحالي للكوفيد 19 لدينا اقتصر على جزء نظري من الموضوع بالإضافة إلى تجميع بيليوغرافي متعمق حول الامتزاز المختلط.

**الكلمات المفتاحية:** هيدروكسيد الحديد،الجوثيت .HFO، ;الامتزاز التنافسي ; صول -جيل .

## REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier infiniment Dieu, le tout puissant, qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour atteindre cette étape importante de notre vie et à bien mener ce modeste travail.*

*Ainsi, nous nous permettons d'exprimer nos reconnaissances à notre promotrice M<sup>me</sup> Zermane .F, qui a proposé et dirigé ce travail, pour son suivi, ses conseils, sa disponibilité ainsi que la confiance qu'elle nous a toujours témoignée tout au long du projet.*

*Nous tenons à remercier également M<sup>elle</sup> Chahih. A pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail, pour leurs remarques avisées, pour son aide précieux et pour tout le temps qu'elle nous a consacrés.*

*Nous souhaitons adresser un remerciement particulier à nos enseignants, Ceux du département de Génie des Procédés.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions. Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## DEDICACES

*Je dédie ce travail avec grand amour et fierté :*

*À ceux qui ont su et avoir pu faire de nous ce que nous sommes, nos parents, nos premiers encadrants pour leurs indéfectibles assistance et leurs soutien tout au long de notre formation. Qu'ils trouvent ici l'hommage de notre gratitude qui, grande qu'elles puissent être ne seraient à la hauteur de leurs sacrifices et leurs prières pour nous.*

*À nos frères et sœurs que nous aimons fort et à qui nous souhaitons la réussite et le bonheur.*

*À tous les instituteurs, professeurs et enseignants qui ont contribué un jour à notre éducation et à notre formation et qui m'ont permis, par leurs efforts, d'atteindre ce niveau.*

*À nos amies et camarades.*

*Enfin à vous qui prenez la peine de lire ce mémoire*

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

$q_e$	Quantité d'adsorbat nécessaire pour la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant (mg.g-1)
$q_m$	Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir) $M.M^{-1}$
$K_L$	Coefficient de l'isotherme de Langmuir $L^3.M^{-1}$
$C_e$ ou $C_{ei}$	Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L-1)
$K_F$	Coefficient de l'isotherme de Freundlich $(M.M^{-1}).(M.L^{-3})^{(-1/n)}$
$a_{i,j}$	Coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j
$K_{F,i}^0$ et $n_i^0$	Coefficient de l'isotherme (mono-soluté) de Freundlich de l'espèce i.
N	Nombre de composés présents dans le mélange.
$q_{ei}$	Concentration en phase solide du composé i (mg/g)
$q_{mi}, K_{Li}$	Constantes de Langmuir du composé i en solution simple
BRMD	Bactéries réductrices de métaux dissimilatoires
HFO	Hydroxyde de fer amorphe
PVC	Polyvinyl Chloride, ou Polychlorure De Vinyle
PE	Polyéthylène
PS	Polystyrène
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle ou Poly(methyl methacrylate)
PC	Polycarbonate

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1.1: Structure des oxyhydroxydes de fer [7] .....	5
Tableau 1.2: Les oxydes et les (oxy)hydroxydes de fer cristallins [10] .....	6
Tableau 1.3: Transformation de la ferrihydrite [23] .....	8
Tableau 1.4 : Caractéristiques et applications des principaux adsorbants [45] .....	14
Tableau 2.1 : Propriétés des principaux types de polymères [63-65] .....	22

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1</b> :Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite[20].....	7
<b>Figure 1.2</b> :Structure de la goethite : a/vue en perspective ;b/projection suivante avec polyèdre[29].....	9
<b>Figure 1.3</b> :Les différents domaines d'application des oxydes de fer [31].....	10
<b>Figure 1.4</b> :Etape de mécanismes (diffusion poreuse et superficielle [40].....	12
<b>Figure 1.5</b> :Les quatre classes d'isothermes d'adsorption proposé par Giles et Coll (1960)[47].....	15
<b>Figure 1.6</b> :Isothermes d'adsorption :modèle de Freundlich[55].....	18
<b>Figure 2.1</b> :Techniques de dépôt des couches minces [68].....	22
<b>Figure 2.2</b> : Schéma de principe d'un dépôt CVD [69] .....	24
<b>Figure 3.1</b> :Représentation schématique d'un caableunpolaire isolé au PVC [100].....	33
<b>Figure 3.2</b> : a) gel de Kératine ,b)film détaché de la boîte Pétri , c)un film de Kératine déposé dans la boîte pétri .....	34
<b>Figure 3.3</b> :Représentation graphique de mécanisme de détection de l'humidité relative dans la couche poreuse de la Kératine [103 ].....	35
<b>Figure 3.4</b> : Etapes de préparation des couches en présence des additifs hydrogels composites.....	35
<b>Figure 3.5</b> : Test de remouillage appliqué sur les couches pour bébés.....	36
<b>Figure 3.6</b> : Les résultats des tests (a) d'absorption libre (CAL) et (b) de rétention (CRC) des couches contenant les hydrogels superabsorbants composites préparés à 15% en additif Z ou D ainsi que le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9%.....	37

## TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENT	
DEDICACES	
LISTES DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
INTRODUCTION GENERALE	2

### CHAPITRE 1 : Généralités sur les oxyhydroxydes et phénomène d'adsorption

1.1	Généralités sur les oxyhydroxydes de fer.....	4
1.1.1	Introduction.....	4
1.1.2	Structure des oxyhydroxydes de fer.....	4
1.1.3	Classification des oxyhydroxydes de fer <sup>0</sup> .....	5
1.1.4	Hydroxydes de fer amorphe(Ferrihydrite ou HFO).....	6
1.1.5	Goethite(FeOOH).....	8
1.1.6	Applications des oxyhydroxydes de fer.....	9
1.2	Notion de base sur le phénomène d'adsorption .....	10
1.2.1	Introduction.....	10
1.2.2	Types d'adsorption.....	10
1.2.3	Description de phénomène d'adsorption.....	11
1.2.4	Paramètres influencent sur le phénomène d'adsorption.....	12
1.2.5	Généralités sur les adsorbants.....	13
1.2.5.1	Différents types d'adsorbants.....	13
1.2.6	Isothermes d'adsorption.....	14
1.2.7	Classification des isothermes d'adsorption.....	15
1.2.8	Modèles des isothermes.....	16
A	Modèle de Langmuir.....	16
B	Modèle de Freundlich.....	17
1.2.9	Modélisation des isothermes d'équilibres en système multi-solutés.....	18

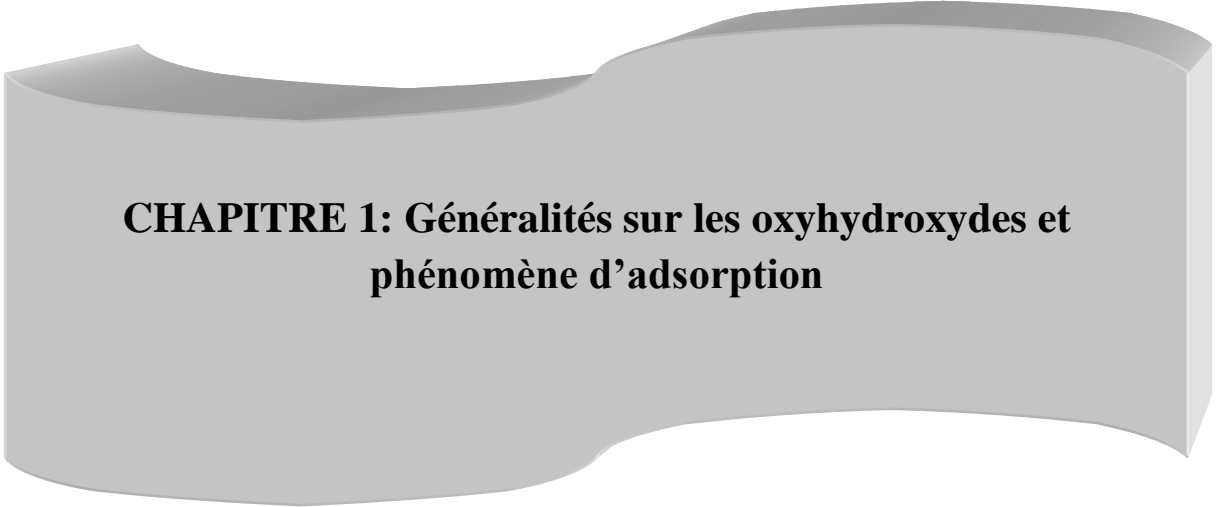


## **CHAPITRE 2 : Aperçu sur les polymères et couches minces**

2.1	Introduction.....	20
2.2	Historique sur les polymères.....	21
2.3	Classification des polymères.....	21
2.4	Différents types de polymères.....	21
2.5	Méthodes d'élaboration des couches minces.....	23
2.5.1	Pulvérisation cathodique ou sputtering « PVD ».....	23
2.5.2	Déposition chimique en phase vapeur « CVD ».....	23
2.5.2.1	Dépôt par voie sol-gel.....	24
2.6	Les différentes techniques de déposition par le procédé sol-gel.....	25
2.6.1	Les réactions du procédé sol-gel.....	26
2.6.2	Les avantages et les limites du procédé sol-gel.....	27

## **CHAPITRE 3 : Synthèse des travaux réalisés**

3.1	Les travaux réalisés sur les oxyhydroxydes de fer.....	28
3.2	Les travaux réalisés sur les polymères et les couches minces.....	31
3.3	Les travaux réalisés sur l'adsorption compétitive.....	37
	CONCLUSION.....	40
	Références bibliographiques.....	41



**CHAPITRE 1: Généralités sur les oxyhydroxydes et  
phénomène d'adsorption**

## Introduction générale

La pollution de l'eau et de l'environnement est considérée aujourd'hui comme un problème planétaire, résulte essentiellement de l'augmentation des rejets industriels de natures diverses dans l'environnement, parmi ces rejets ceux issus des industries textiles qui sont chargés en colorant qui sont eux même souvent toxiques et non biodégradable, De nos jours l'eau est considéré comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or ,la croissance des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent directement dans le cycle d'eau, ça contamination a lieu lorsqu'une masse d'eau est affectée par l'addition de grandes quantités de substances étrangères nocives ou de matières que ne peuvent être enlevées par les mécanismes naturels de nettoyage. L'eau devient alors impropre pour la plupart des usages[1].

Déférentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées par de nombreux chercheurs scientifiques de différents domaines (chimie, agronomie, médecine...) afin de protéger l'environnement et améliorer la qualité des eaux.tel que : la coagulation, la floculation, la filtration membranaire et l'adsorption, Dans ce contexte de nombre travaux scientifiques sur le traitement des eaux usées se sont orientées vers l'élimination des colorants ,tous les résultats obtenus e-montre que l'adsorption en systèmes mono soluté et mélange binaire est influencé par plusieurs paramètres tel que : pH ,température, type d'adsorbants....etc. Il est à noter que les procédés membranaires et l'adsorption sur des matériaux restent de nos jours parmi les techniques les plus utilisées Les recherches s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de ces polluants implique directement dans l'apparition de déséquilibre des écosystèmes

Le but de notre travail consiste à effectuer des essais d'adsorption compétitive sur des films à base des oxyhydroxydes de fer ( HFO et Goethite) en système mono composé simple puis en mélange binaire de couple adsorbat.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les oxyhydroxydes ainsi que des notions de base sur le phénomène d'adsorption où nous allons présenter l'aspect théorique de l'adsorption et les modèles utilisés.

- Le deuxième chapitre est consacré à un aperçu sur les polymères et les méthodes d'élaboration des films en couche mince.
- Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des travaux réalisés sur les oxyhydroxydes comme adsorbant, les méthodes d'élaboration des films et les polymères. Dans cette même partie nous avons donné une revue sur l'adsorption compétitive.

Cette étude sera clôturée par une conclusion.

## 1.1 Généralités sur les oxyhydroxydes de fer

### 1.1.1 Introduction

Les hydroxydes et les oxyhydroxydes de fer sont des composés chimiques obtenus à la suite de la liaison du fer en phase solide (Fe(III)) à l'oxygène [2], sa formule chimique  $\text{FeO}(\text{OH})$  sous forme anhydre, il s'agit d'un oxyde hydroxyde de fer à l'état oxydation +3. Il existe sous forme hydratée  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , le monohydrate  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  peut également être décrit comme l'hydroxyde de fer (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et également appelé Oxyde de fer hydraté [3], il joue un rôle très important dans le cycle naturel de fer pour un système biologique parmi les oxyhydroxydes de fer existants, l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), maghémite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\text{FeOOH}$ ) sont les plus courants [4].

Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs, océans, ou bien dans l'air sous formes des poussières [5].

Les oxyhydroxydes sont les principaux minéraux adsorbants des oxysols kaolintique et pauvres en matière organique qu'on trouve en Amazonie. Ils contrôlent l'adsorption des éléments nutritifs, des substances humiques et celle des métaux lourds [6].

### 1.1.2 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 octaèdres de type  $\text{FeO}_6$  qui compose l'ossature du réseau qui est récapitulé dans le tableau suivant (Tableau 1.1) :

**Tableau 1.1:** Structure des oxyhydroxydes de fer [7]

Composé	Système cristallin
Akaganeite	Orthorhombique
Ferroyde	Tétraédrique
Ferrihydrite	Hexagonal
Hématite	Hexagonal ou Rhomboédrique
Maghémite	Cubique ou tétraédrique
Magnétite	Cubique
Goethite	Hexagonal

### 1.1.3 Classification des oxyhydroxydes:

Ces composés sont classés par plusieurs méthodes selon : La formules chimiques (oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxydes), le nombre d'oxydation du fer( fer divalent, trivalent ou mixte (divalent-trivalent)) en fin, selon la structure cristalline( la nature bidimensionnelle ou tridimensionnelle) [4]. Tous ces oxyhydroxydes de fer se composent 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 cristallographie. A ce jour on connaît 13 sortes d'oxyhydroxydes de fer depuis des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes [8].

Il existe différents paramètres qui entrent dans la formation de ces hydroxyde de fer tel que : pH, Taux d'oxygène, l'humidité relative (RH) voire les hydrates ferriques amorphes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui s'associent au argiles et jouent le rôle de cation au sein des agrégat argile-fer- humus [9]. Le tableau (1.2) représente les différents types des oxydes/oxyhydroxydes et leurs caractéristiques.

**Tableau 1.2:** Les oxydes et les (oxy)hydroxydes de fer cristallins [10]

	Oxydes /(Oxy)hydroxydes	Formule	Couleur
<b>Les Principaux (Oxy)hydroxydes Cristallins</b>	Goethite	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	Marron-rouge jaune
	Akaganeite	$\beta\text{-FeO}(\text{OH})$	Marron jaune
	Lepidocracite	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$	Rouge-jaune
	Ferroyde	$\delta\text{-FeO}(\text{OH})$	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
<b>oxydes de fer Cristallins</b>	Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rouge
	Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rouge-marron
	Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Noir

#### 1.1.4 Hydroxyde de fer amorphe (ferrihydrite ou HFO)

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III) qui a la particularité de n'exister que sous forme de nanoparticules, dont le diamètre ne dépasse pas 6nm [11]. Faiblement cristallin, rencontré couramment dans le milieu naturel (eau, sols...), elle joue un rôle important dans le piégeage des métalloïdes de part sa très grande surface spécifique [12].

La ferrihydrite est l'un des plus importants minéraux contenant du fer sur la terre[13].

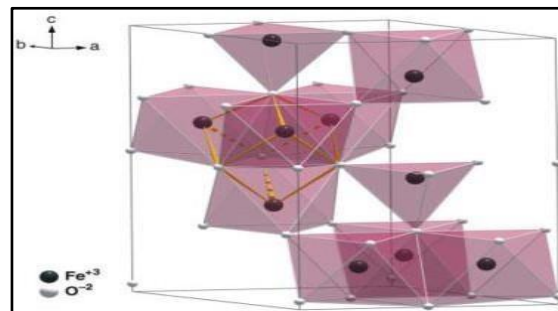
Elle est considérée comme une phase métastable par rapport à la goethite ( $\alpha$ -FeOOH ;Gt) et l'hématite ( $\alpha$ -FeO<sub>2</sub> O<sub>3</sub> ;Hm) qui sont plus cristallines. Sa transformation en ces oxyhydroxydes plus stables.[14]

La ferrihydrite est particulièrement importante comme accepteur d'électrons dans les sols, les sédiments et les aquifères parce qu'elle est plus bio-disponible pour les bactéries réductrices de métaux distillatoires (DMRB) que pour les bactéries cristallines [15]. Les oxyhydroxydes de fer amorphe donnent un rendement d'adsorption supérieure aux oxyhydroxydes de fer cristallisés [16] .

##### A. Structure de ferrihydrite

La structure et la formule de la ferrihydrite ne sont pas aussi comprise que celle des autres minéraux d'oxyde de fer [17].elle est de structure désordonnée, elle précipite en milieu aqueux lorsqu'il ya une oxydation rapide de Fe<sup>2+</sup> (soluble) en Fe<sup>3+</sup> (insoluble) ou par neutralisation rapide d'un milieu acide contenant du Fe<sup>3+</sup> dissous[18].

Elle peut être représentée par un modèle monophasé « une seule phase » (Groupe d'espace hexagonal P6(3) mc ; a= 5.95 Å, c= 9.06 Å). Dans sa forme idéale, cette structure contient 20% de fer tétraédrique et 80% de fer à coordination octaédrique et a une un motif structurel de base étroitement lié à l'amas delggin de Baker-Figgis [19].



**Figure 1.1** : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite[20].

La structure de la ferrihydrite, cependant, est toujours un sujet de controverse en raison de sa mauvaise cristallinité, la diffraction des rayons montre un motif très large de 2 ou 6 lignes. Ce qui rend difficile l'obtention d'informations structurales précises [21].

Un certain nombre de formules ont été proposées, telle que :  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Towe et Bradley, 1967);  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Russell, 1979);  $\text{Fe}_6(\text{O}_4\text{H}_3)_3$  (Chukhrov, 1973);  $\text{Fe}_{4,5}(\text{OOH}, \text{H}_2\text{O})_{12}$  (Eggleton et Fitzpatrick, 1988) et  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Schwertmann et Cornell, 1991). Cette dernière est la plus souvent proposée dans les publications [20].

#### A. Transformation de la ferrihydrite en goethite

La conversion de la ferrihydrite en goethite se produit spontanément dans des solutions acides et basiques par transformation reconstructive impliquant la dissolution de la ferrihydrite et la réprécipitation de goethite [22]. Les principales transformations de la ferrihydrite sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau 1.3:** Transformation de la ferrihydrite [23]

Type de transformation	Produit	Milieu préféré
Déshydratation thermique dés hydroxylation	Hématite/ Maghémite	Gaz/ vide
Dissolution/ réprécipitation	Goethite	Solution aqueuse (pH 4-11)
Dissolution/ réprécipitation	Akaganite	Milieu acide, présence de Chlorure
Dissolution/ réprécipitation	Lépidocrocite	Présence de Cystéine (pH6)
Agrégation / Cristallisation	Hématite	Solution Aqueuse (pH 6-8)

#### 1.1.5 Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)

La goethite est un oxyde de fer hydraté, ou oxyhydroxyde de fer, de formule chimique  $\text{FeO}(\text{OH})$  (système cristallin orthorhombique) [24]. Elle est le minéral de fer le plus



large dans les sols, avec d'autres oxydes de fer, elle influence grandement la couleur de sol qui se situe entre le brun jaunâtre et le brun [25]. Elle se présente naturellement avec 7 à 13% de molécules d' $\text{AlOOH}$  cependant « les pallets » de goethite du delta du Niger en continuent un pourcentage plus faible [26].

La goethite est un minéral assez répandu et le principal constituant de la limonite, elle se présente le plus souvent en masses compactes, réniformes ou stalactiformes, à la structure radiée ou terreuse [27].

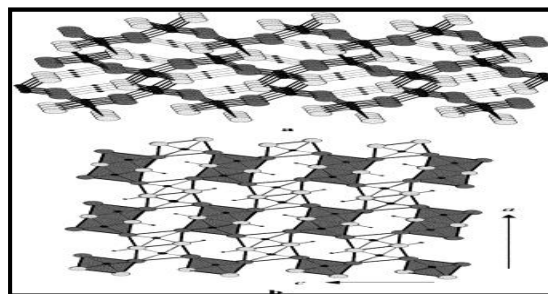
Les matériaux de type goethite ont généralement une grande surface spécifique ( $\approx 130 \text{ m}^2/\text{g}$  en moyenne) due à la taille de leurs particules de l'ordre du nanomètre [28].

#### A. La structure de la Goethite

La structure de la goethite a été réétudiée en 1968. Elle possède la symétrie orthorhombique du groupe spatial  $\text{Pnma}(62)$ . Les paramètres ont pour valeur:  $a=9.95\text{Å}$  ;  $b=3.01 \text{ Å}$  ;  $c=4.62 \text{ Å}$ . Elle est construite avec des entités comprenant deux octaèdres reliés entre elles par une arête OH-OH. Chaque entité ainsi définie est reliée à quatre autres par quatre atomes d'oxygène [29].

De cette manière, on obtient, par projection selon l'axe  $b$ , un arrangement de ces doubles octaèdres, en quinconce dans le plan  $(a,c)$ , définissant ainsi des lacunes où sont placés les atomes d'hydrogène (Figure 1.2), en outre, suivant la direction  $b$ , chaque octaèdre est connecté, de part et d'autre, à deux autres octaèdres par une arête O-OH. Cela donne naissance à des tunnels suivant cette direction et une structure tridimensionnelle [30].

La figure 1.2 montre sa structure en différentes vues :

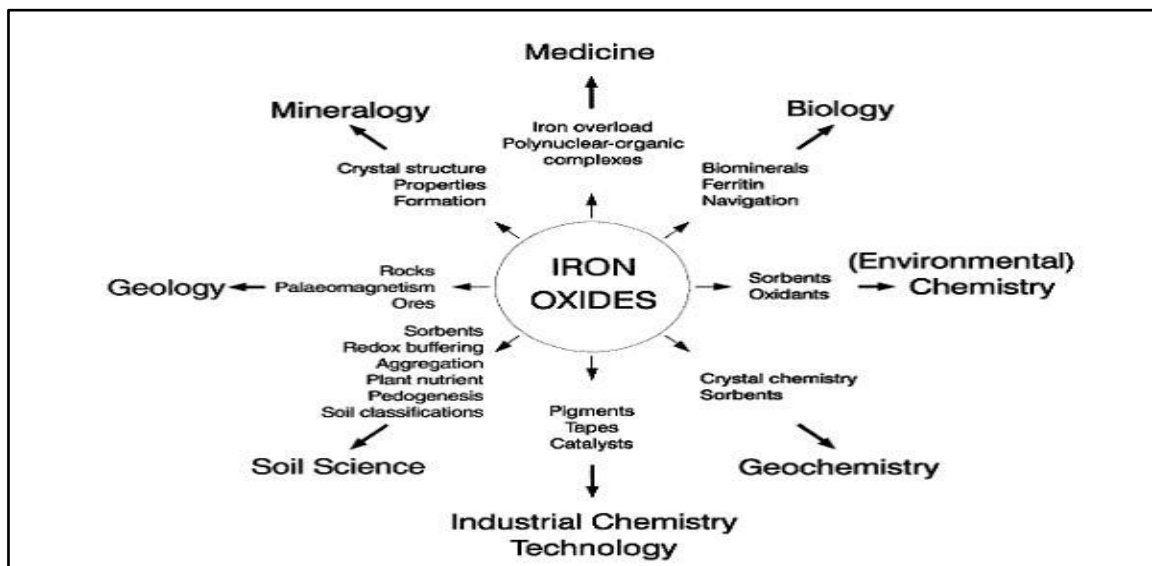


**Figure 1.2** : Structure de la goethite : a/vue en perspective ;b/projection suivante avec polyèdre[29].

### 1.1.6 Applications des oxyhydroxydes de fer

Les oxydes de fer ont un intérêt pour des applications dans nombreux domaines scientifiques et industriels, du fait de leur non-toxicité et leur bas coût de production, y compris, les applications environnementales, la corrosion, la science du sol et de la biologie [2].

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



**Figure 1.3:** Les différents domaines d'application des oxydes de fer [31].

## 1.2 Notions de base sur phénomène d'adsorption

### 1.2.1 Introduction

L'adsorption est un processus de fixation de molécule ou d'atomes à la surface d'un solide (appelé adsorbant) par des forces d'interaction faible. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux (adsorbat). Elle peut être aussi définie comme un phénomène physico-chimique inter facial et réversible [32].

De manière générale, l'adsorption est un processus exothermique et la valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la « force d'adsorption » c'est-à-dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface de solide et les molécules adsorbées [33].

Suivant la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

### 1.2.2 Types d'adsorption

-Il existe deux types d'adsorption qui sont :

#### A. Adsorption physique (physisorption)

L'Adsorption physique est dû aux forces faibles, entre les espèces adsorbées et la surface. Ce phénomène est réversible (c'est-à-dire que par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées « désorbées»), elle n'implique aucune énergie d'activation. La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50KJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors de la physisorption, plusieurs couches d'atomes adsorbés peuvent se superposer [34].

La majorité des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption, c'est pour ça elle est considéré comme le type d'adsorption le plus courant. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire [32].

#### B. Adsorption chimique (chimisorption)

Un processus qui crée des liaisons chimiques entre la surface d'adsorption et les molécules adsorbées lors d'une réaction chimique [35]. La Chimisorption ou encore adsorption active est essentiellement irréversible est lente, Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation [36].

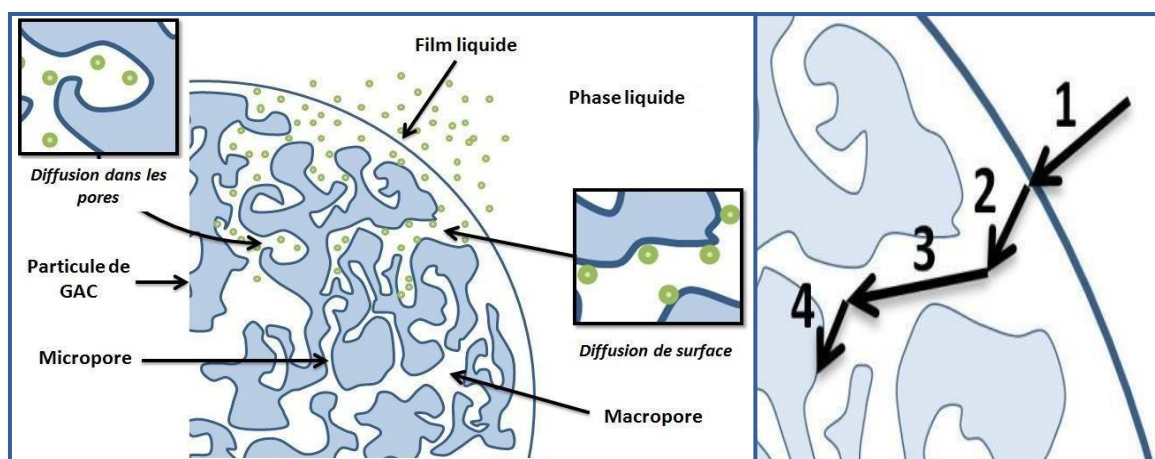
L'adsorption physique peut se faire en monocouches ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbé exclut la possibilité de couches multimoléculaires [37].

L'adsorption chimique peut être qualifiée de :

- ✓ **Adsorption dissociative** : la molécule est adsorbée sous forme dissociée
- ✓ **Adsorption associative (moléculaire)** : les atomes constituant la molécule sonde restent liés entre eux [38].

### 1.2.3 Description du phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se déroule généralement en quatre étapes, qui peuvent être simultanées ou indépendantes les une des autres [39] :



**Figure 1.4:**Etapes de mécanisme (diffusion poreuse et superficielle [40])

- ✓ **1<sup>ère</sup> étape:** Le transfert du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide (peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation).
- ✓ **2<sup>ème</sup> étape:** La diffusion à travers les espaces inter-particulaires (diffusion externe).
- ✓ **3<sup>ème</sup> étape:** Concerne la diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant (diffusion inter-particulaires). Etape lente
- ✓ **4<sup>ème</sup> étape:** Réaction d'adsorption au contact des sites actifs (Adsorption dans un micropore). Etape très rapide.

#### 1.2.4 Paramètres influencent sur le phénomène d'adsorption

-Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support, il s'agit des paramètres suivants :

- a) La température: L'adsorption est un phénomène exothermique où la température est un paramètre thermodynamique important car elle peut modifier les interactions moléculaires entre la phase fluide et l'adsorbant [41].
- b) pH : puisqu'il conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule, le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides [42].
- c) Structure de l'adsorbant : La nature physico-chimique de l'adsorbant influe profondément sur le taux et la capacité d'adsorption, où l'adsorption est effectuée par la présence de groupes fonctionnels et d'autre structure caractéristique [42].

#### 1.2.5 Généralités sur les adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIXème siècle furent développés les charbons actifs, puis les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [43].

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [44].

Le fer en phase solide se trouve majoritairement dans la nature sous forme de Fe (III),il est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxyde ou des oxyde de fer qu'ils sont présents dans tous les domaines de l'environnement quotidien et scientifique .

### 1.2.5.1 Différents types d'adsorbants

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

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

Les différentes caractéristiques ainsi que les principales applications sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau1.4** : Caractéristiques et applications des principaux adsorbants [45]

Adsorbants	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumes des micropores (cm <sup>3</sup> /100 g)	Diamètre des Micropores	Principales applications
Charbon actif	300-500	50-60	10-30	Organiques/air, Organiques/eau, CH <sub>4</sub> , CO/H <sub>2</sub>
Alumine active	250-350	20-35	10-80	H <sub>2</sub> O/gaz et liquides
Silica gel	700-850	40-50	22-26	H <sub>2</sub> O/gaz
Zéolithes 3A (K)	500-600	28	3	H <sub>2</sub> O/Oléfines, alcool

### 1.2.6 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en

phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement [46]:

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [46].

### 1.2.7 Classification des isothermes d'adsorption

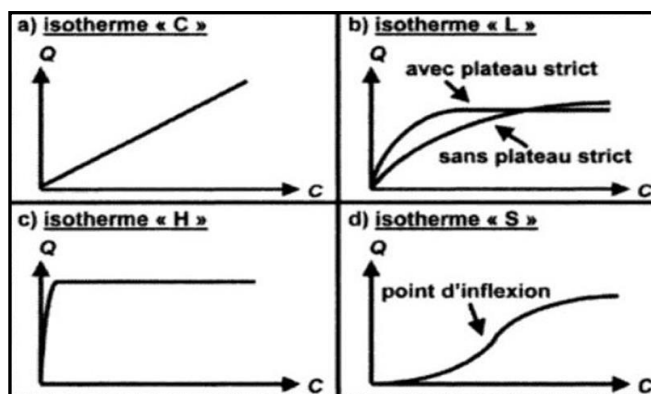
Le phénomène d'adsorption est décrit par des isothermes d'adsorption, qui sont des représentations graphiques de la variation de la masse du substrat adsorbé par poids d'adsorbant en fonction de la concentration d'adsorbat retenue par l'adsorbant. La forme de ces isothermes suggère, mais ne confirme pas le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classifiées en quatre types :

type-C ,type-L, type-H et type -S [47].

Les données publiés, notamment par Weber et Miller (1989) font ressortir les tendances suivantes [47] :

- ✓ Les isothermes de type S :sont le plus souvent observées pour des minéraux argileux, surtout les montmorillonites avec divers pesticides et quelques polymères organiques avec des composés acides.
- ✓ Les isothermes de type H : sont observées pour des minéraux argileux mais aussi pour des acides uniques, toujours , apparemment pour des molécules cationiques.
- ✓ les molécules de type L : s'observent pour tous les adsorbants et toutes les molécules anioniques et les molécules non ionisés.

-La classification de référence toujours utilisée aujourd'hui est celle de Giles et al.1960 , elle distingue tout un ensemble de courbes regroupées en quatre classe connues sous les appellations d'isothermes des types précédents (L,H,S et C) ,elles sont schématisés dans la figure ci-dessous[48] :



**Figure 1.5:** Les quatre classes d'isothermes d'adsorption proposé par Giles et Coll (1960)[47].

### 1.2.8 Modèles des isothermes

Plusieurs modèles mathématiques sont utilisés pour modéliser les résultats de l'adsorption, dans ce qui suit nous citons les plus connus :

#### A. Modèle de Langmuir

Le premier physicien américain Irving (1881-1957) élabore un modèle d'isotherme basé sur quatre hypothèses : [49]

- L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique, et conduit à un équilibre dynamique entre espèces libres et adsorbées.
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme [50]:

- Les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà absorbées.



- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La réaction d'adsorption est réversible.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

-L'équation de Langmuir non linéaire peut s'écrire sous la forme :

$$q_e = q_m \left( \frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \right) \quad \text{Eq 1.1}$$

L'utilisation de ce modèle est limitée car l'ajustement des données expérimentales par ces modèles peut être parfait sans que les complexes de surface ne soient identifiés. D'autre part, étant donné l'hétérogénéité des sites d'adsorption, il est rare qu'un modèle puisse rendre compte des phénomènes sur un large domaine de concentration en solution. Des isothermes composites doivent alors être utilisées [51].

-L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

#### B. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Toutefois, les expériences ont montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [52]. L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926 [53], repose sur l'équation empirique suivante qui est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse :

$$q_e = K_F \times C_e \cdot e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq 1.2}$$

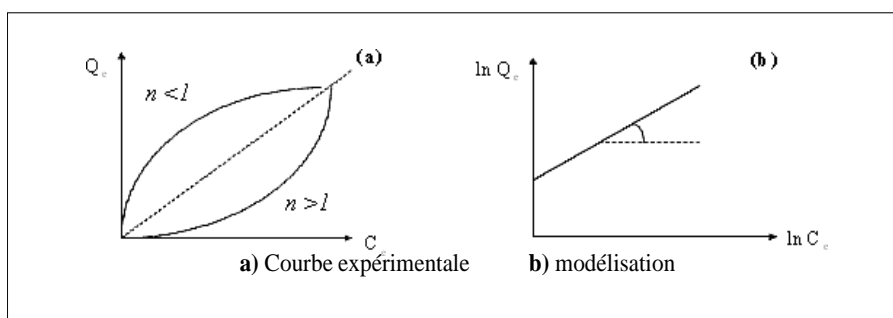
Avec :

$q_e$  : quantité du métal adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g)  $C_e$  : concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mg/L)

$1/n$ ,  $K_f$ : constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption.:

Ces constantes sont déterminées expérimentalement.

La constante "n" donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. 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 révèlent une adsorption modérée, ( $0,5 < n < 1$ ). Cette constante est très souvent remplacée par  $1/n$  (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que si n (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire [54].



**Figure 1.5:** Isothermes d'adsorption : modèle de Freundlich [55]

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant [56]

### 1.2.9 Modélisation des isothermes d'équilibre en système multi-solutés

Plusieurs modèles d'équilibre ont été proposés pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés et évaluer la modification des capacités maximales d'adsorption. Tous ces modèles s'appuient sur les paramètres des isothermes d'équilibre en solution pure. Néanmoins on peut distinguer deux types d'isothermes en compétition : ceux qui découlent directement des isothermes en corps pur (principalement à partir de Langmuir et Freundlich) et la théorie de la solution adsorbée idéale (**IAST**) [57].

### A. Modèles de FREUNDLICH étendu

Ce modèle compétitif dérive directement à l'équation de Freundlich qui été développé et utilisé par Sheindorf et al. Les différents modèles existants dit de « Freundlich étendu » sont tous empiriques et sont généralement de la forme suivante [58] :

$$q_{ei} = K_{fi}^0 C_{ei} \left( \sum_{j=1}^N a_{ij} C_{e,j} \right) \quad \text{Eq 1.3}$$

$a_{i,j}$ , coefficient de compétition de l'espèce  $i$  en présence de l'espèce  $j$  /  $K_{F,i}^0$  et  $n_i^0$ , coefficient de l'isotherme (mono-soluté) de Freundlich ( $q_e = K_F \cdot C_e^n$ ) de l'espèce  $i$ .

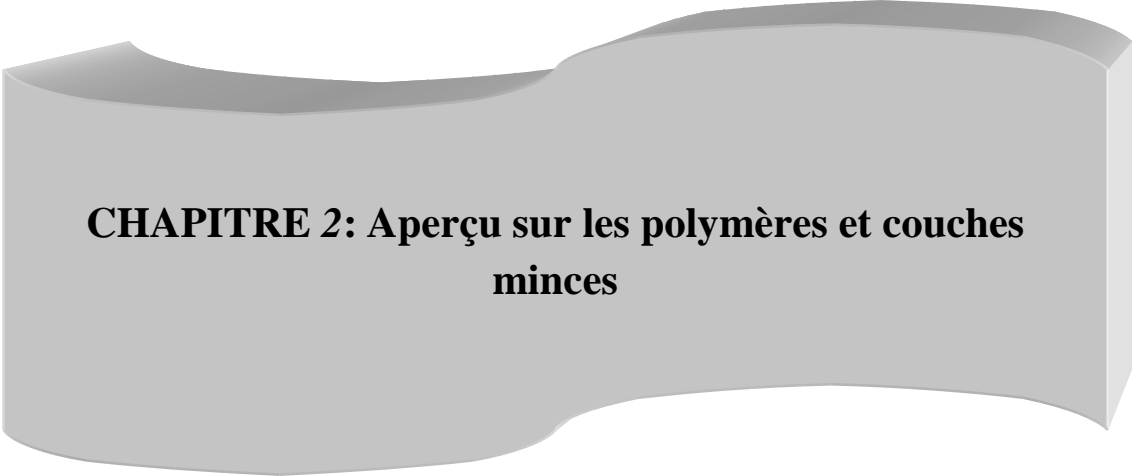
Ce modèle est appliqué uniquement à des mélanges dont les solutés sont pris séparément et obéissant au modèle non compétitif de Langmuir (surface d'adsorption homogène) [59].

### B. Modèle de LANGMUIR généralisé

Ce modèle suppose bien sûr que l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à une isotherme de type Langmuir (adsorption monocouche et surface d'adsorbant homogène), que les espèces du mélange sont en compétition pour les mêmes sites et que la capacité maximale d'adsorption est identique pour toutes. Il n'est rigoureusement exact d'un point de vue thermodynamique que si la 3ème condition est vérifiée. Dans ce cas, la forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre  $N$  espèces est la suivante [60] :

$$q_{ei} = q_{mi} \frac{K_L C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{ij} C_{ej}} \quad \text{Eq 1.4}$$

$C_{ei}$  : représente la concentration en phase liquide du composé  $i$  (mg/L) ;  $q_{ei}$  : concentration en phase solide du composé  $i$  (mg/g) ;  $q_{mi}$ ,  $K_{Li}$  : constantes de Langmuir du composé  $i$  en solution simple et  $N$  : nombre de composés présents dans le mélange.



**CHAPITRE 2: Aperçu sur les polymères et couches minces**

## 2.1 Introduction

Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle et les premiers travaux sur les polymères, ces derniers sont devenus incontournables dans notre vie de tous les jours. On appelle polymères tout système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères.[61].Le polymère offre des propriétés qui sont recherchées par l'utilisateur, mais sa mise en forme est dépendante de l'application visée, et de la technique de synthèse employée[10], Les polymères peuvent être synthétisés à l'échelle industrielle et sont généralement obtenus en grande quantité. Pour des applications plus techniques, des procédés particuliers sont parfois mis en œuvre. Par exemple, pour la synthèse de couche mince de polymère, rapide et reproductible[31], L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés(des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe...) pour cet effet l'utilisation d'un type spécial de polymère est prédominant parlant de « polymères filmogènes »[30] . L'élaboration des couches minces est une étape décisive, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application destinée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), et les méthodes chimiques CVD (Chemical Vapor Deposition) ainsi que la technique Sol-Gel qui fait partie de cette dernière [66].

## 2.2 Historiques sur les polymères

Le terme « polymère » a été inventé par Jöns Jacob Berzelius, avec un sens différent de celui d'aujourd'hui, Les premières études sur les polymères synthétiques sont dues à Henri Braconnot en 1811, qui a obtenu à partir des dérivés de cellulose, des composés. Il était le

chimiste allemand Hermann Staudinger en 1920 à supposer la structure macromoléculaire des matières plastiques. Egalement dans la vingtaine d'années Wallace Carothers il se consacre à l'étude des réactions de polymérisation [62].

### 2.3 Classification des polymères

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, on peut les classer suivant :

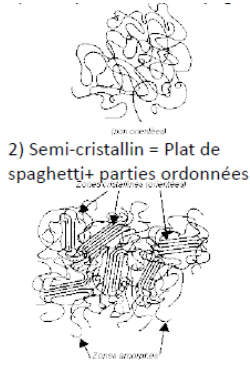
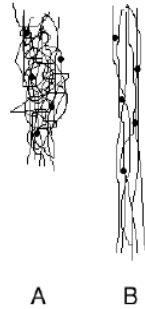
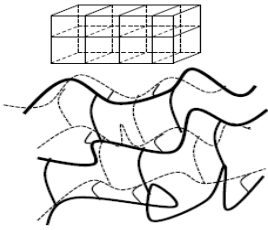
- ✓ La diffusion industrielle : On distingue : polymères de grande diffusion (PVC, PE, PS...); polymères techniques (PMMA, PC...); polymères à haute performance (Kevlar...)
- ✓ Suivant l'usage : Polymères comme matériaux de structure (aspect mécanique); polymères comme matériaux fonctionnels (fonction électrique, optique).
- ✓ Suivant les propriétés d'utilisation.

### 2.4 Différents types de polymères

Il existe un nombre infini de polymères qu'on peut les classer dans trois grandes familles ou bien classer à savoir : les thermoplastiques, les élastomères et les thermodurcissables

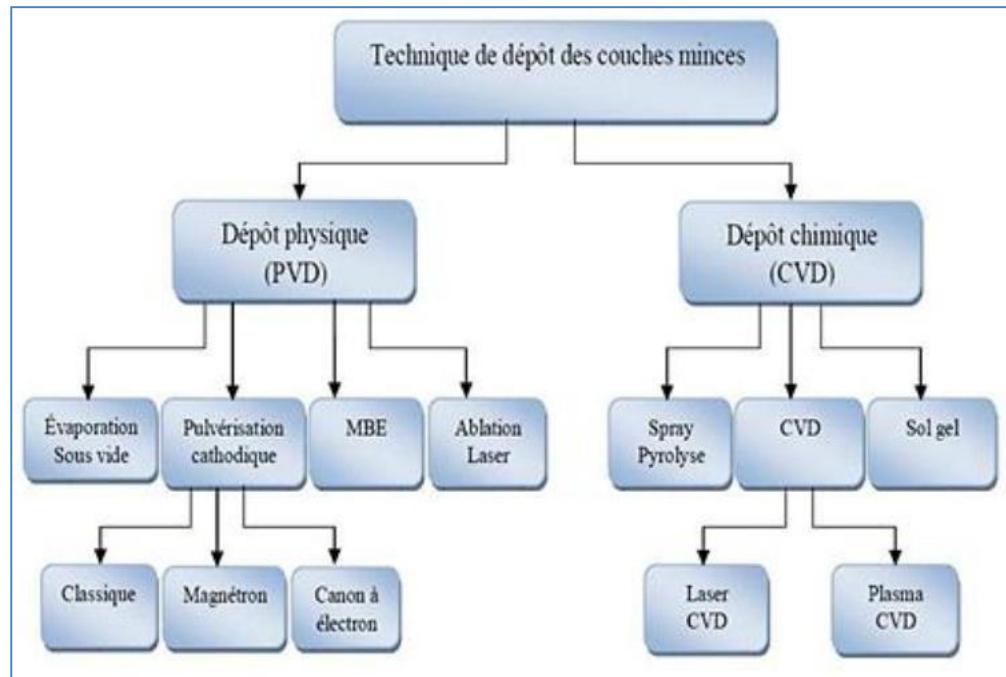
Le tableau ci-dessous résume les propriétés des principaux types de polymères :

Tableau 2.1 : Propriétés des principaux types de polymères [63-65]

Type de polymères	Définition	Structure chimique Etat de molécules	Exemples
<b>Thermoplastiques</b>	<p>Polymères fusibles, amorphes ou semi-cristallins, Les thermoplastiques sont, en première approximation, constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de molécules simples (<i>monomère</i>) en chaînes macromoléculaires linéaires (éventuellement ramifiées)</p>	 <p>1) Amorphe 2) Semi-cristallin = Plat de spaghetti + parties ordonnées 3) Amorphe</p>	PE ; PP ; PVC ; PS
<b>Elastomères</b>	<p>Sont des matériau amorphes, souvent réticulés, ils sont constitués de macromolécules linéaires avec quelques pontages entre des chaînes, ces liaisons étant assurés par des atomes (S, C ou O) où la réaction qui conduit à ces liaisons s'appelle vulcanisation Elastomère = filet de pêche en 3D avec des mailles souples à Tamb</p>	 <p>A B</p>	TPG ; SBS ; SIS ; SEBS NR ; EPDM ; SBR BR.....
<b>Thermodurcissables</b>	<p>Polymères infusibles, amorphes, formés par un réseau tridimensionnel de macromolécules ; ils sont rigides compte tenu de leurs taux de réticulation élevés (10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères) Thermodur = filet de pêche en 3D avec des mailles rigides à Tamb</p>		Aminoplastes ; Polyester ; époxydes .....

## 2.5 Méthodes d'élaboration des couches minces

La figure ci dessous représente les techniques de dépôts des couches minces comme suit:



**Figure 2.1:**Techniques de dépôt des couches minces [69]

### 2.5.1 Pulvérisation cathodique ou sputtering « PVD»

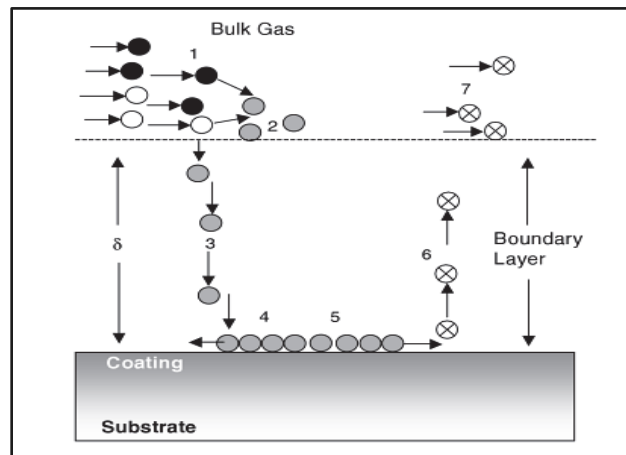
(Physical Vapor Deposition): Les dépôts par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide[66]

### 2.5.2 Déposition chimique en phase vapeur «CVD»

(Chemical Vapor Deposition) : Dans l'élaboration par voie chimique, des techniques qui dépendent des réactions en phase vapeur et des réactions en milieu liquide sont couramment utilisées. . Dans les réactions en milieu liquide, la synthèse est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-



chimique. Le dépôt par la voie sol-gel fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce [67]



**Figure 2.2:** Schéma de principe d'un dépôt CVD espèces non réactives (● et ○) ; espèces réactives (●) et espèces volatiles formées et désorbées (⊗) [68]

### 2.5.2.1 Dépôt par voie Sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie d'élaboration qui a pris place à côté des voies classiques, il s'agit d'une voie de la chimie douce.

Le principe du procédé repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. de précurseurs. [70].

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel s'englobe en quatre étapes importantes :

- 1) Mise en solution des précurseurs de base.
- 2) Gélification.
- 3) Séchage .
- 4) Un traitement thermique –recuit.

## 2.6 Les différentes techniques de déposition par le procédé sol-gel

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

### A. Trempage-Séchage(Le dip-coating):

-Dans cette méthode le substrat est trempé dans la solution puis s'est retiré à une vitesse constante pour l'obtention d'un film poreux et d'une épaisseur uniforme. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler le long du substrat (drainage) .Ce procédé se résume en cinq étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, le drainage, et l'évaporation [71]

### B. L'enduction-Centrifuge(Le spin-coating):

-Cette méthode consiste à déposer une goutte de solution sur un substrat en rotation .Au cours de la rotation, le liquide se répand à la surface et le solvant s'évapore .Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases :[69]

1. Le dépôt de la solution.
2. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4 .L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

C'est la méthode qu'on va l'utiliser pour l'élaboration des films à base d'oxyhydroxyde de fer .

### C. Enduction lamellaire (Meniscus-Coating):

-Le substrat défile sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie [72].

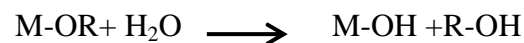
### D. Pulvérisation(Le spray-coating):

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support ou il se dépose [71]. La solution est pulvérisée sur le substrat préchauffé qui se déplace perpendiculairement au jet à une vitesse constante.

#### 2.6.1 Les réactions du procédé sol-gel

Le principe du procédé sol-gel repose sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation a une température proche de l'ambiante, elle se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques :  $M(OR)_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple) : Si, Ti, Zr, Al, Sn<) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déportons. Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation comme suit :[73]

#### A. L'hydrolyse



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. Il s'agit de la conversion de fonction alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée « sol ».

#### B. La condensation

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce M-O-M. cela correspond a 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[73] :



## 2.6.2 Les avantages et les limites du procédé sol-gel

### A. Les Avantages

- ✓ Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, et des fibres uniformes.
- ✓ Permet de contrôler précisément la stœchiométrie.
- ✓ Fournit des propriétés exceptionnelles aux couches, excellente homogénéité due à la dispersion des précurseur en solution.
- ✓ Facilite le contrôle d'épaisseur des films Possibilité d'introduire des dopants à partir des précurseurs organométalliques ou inorganiques.

### B. Les inconvénients

-Bien qu'elle présente de nombreux avantages par rapport à d'autres méthodes, la méthode sol-gel présente certains inconvénients [75]:

- ✓ Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- ✓ Maîtrise délicate du procédé.
- ✓ Long temps de processus.



**CHAPITRE 3: Synthèse des travaux réalisés**

### 3.1 Les travaux réalisés sur les oxyhydroxydes de fer

Il existe plusieurs travaux qui montrent l'importance des (oxy) hydroxydes de fer dans l'élimination par adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques présents dans les écosystèmes.

Certaines études [76-79] ont montré que les (oxy) hydroxydes de fer (probablement les ferrihydrites  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) présents dans les couches internes du sol pourraient adsorber en quantités considérables les éléments Sr, Cs, Pb et U avec des coefficients de distribution compris entre 10' et 104,7.

**En 1996 :** Emmanuelle Liger a étudié le rôle catalytique des oxyhydroxydes de fer (III) : réduction de U(VI) par le Fe (II) adsorbé. Dans les systèmes naturels, le comportement des polluants tels que les métaux lourds est influencé par le fer dans les systèmes naturels. Cette étude souligne le rôle des particules ferriques en tant que catalyseur des réactions d'oxydoréduction, et le caractère réducteur du fer ferreux adsorbé sur ces particules [80].

**En 2002 :** Christophe Le Febvre fait une étude sur l'influence de la cristallisation des oxyhydroxydes de fer sur la rétention du radium, du zinc, de l'arsenic et de l'uranium. L'étude in situ de la réduction et de la dissolution du fer (III) s'est faite en isolant une portion d'eau du lac dans un contenant en quartz et en minimisant la réoxydation du fer (II) produit en barbotant de l'azote durant une nuit, par la suite, le pH de l'eau était ajusté dans les bouteilles et celles-ci étaient fermées et placées dans l'eau du lac et on a suivi dans le temps les diverses concentrations de fer. Les résultats ont montré que la principale réaction de production du fer (II) était la photo réduction du fer (III)[81].

En s'intéressant à purifier des eaux usées, En **2003**, Dayton selon Cornell a utilisé la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  chargée positivement, à pH acide, pour attirer les composés organiques chargés négativement. Après saturation, les magnétites ont été récupérées par des aimants après entrainement de la matière organique [82].

**En 2006 :** Une étude expérimentale et modélisation des modes d'association du fer avec la matière organique naturelle (MON) était réalisée par Tiphaine Weber, L'objectif de ce travail était de mieux comprendre et prédire les modes d'association, Des expériences d'adsorption du fer ont été conduites à l'aide d'un acide humique insolubilisé comme

analogue de la MON. La combinaison de techniques spectroscopiques appliquées à la phase solide et d'analyses chimiques de la solution ont permis de contraindre la modélisation de ces phénomènes [83].

**En 2006 :** Malgorzata Grybosa adopté une approche expérimentale du rôle de la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et de la dynamique des matières organique sur les transferts de métaux à l'interface. Le travail a pour objectif d'identifier les mécanismes exacts de ces transferts. Les résultats d'études expérimentales ont montré que la plupart des éléments traces métalliques (ETM) mobilisés est lié à la matière organique (MO). La libération de MO est engendrée par la désorption, provoquée par l'augmentation du PH due aux réactions de réduction [84].

**En 2011 :** Bin Lu et al ont réalisé une étude comparative sur la transformation des oxyhydroxydes de fer : basée sur données théoriques et expérimentales.

Dans cet article, la transformation de l'akaganéite et de la goethite en hématite en présence de la trace Fe(II) a été étudié en détail, la transformation de divers oxyhydroxydes de fer en présence de trace Fe(II) a été comparée en fonction des résultats expérimentaux, de la stabilité thermodynamique, de la structure cristalline et du mécanisme de transformation [85].

**En 2013 :** Meng-nanLu et al ont fait une étude sur la précipitation et vieillissement par micro-ondes des oxyhydroxydes de fer à faible température pour d'éventuelles applications hydro métallurgique. Cette étude préliminaire a examiné le rôle de rayonnement micro-ondes sur les précipitations et le vieillissement des oxyhydroxydes de fer à  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

Cette étude à mis en évidence les avantages de la précipitation/vieillissement à bases température assistée par micro-ondes comme un processus de faible énergie pour transformer les oxyhydroxydes de fer, avec des applications probables dans la rhéologie de lisier, synthèse de nanoparticules, et adsorption [86].

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

déférents conditions expérimentales (différents concentrations de H<sub>2</sub>S, vitesses et température de gaz superficiels). En compte, ils ont calculé le BTC. Ils ont estimé les paramètres cinétiques du modèle en ajustant le BTC calculé au BTC mesuré [ 87].

**En 2015 :** Yoann Glocheux et al ont fait un travail pour la production d'oxyhydroxydes sulfatés poreux d'aluminium et de fer utilisant des coagulants de quantité industrielle pour une élimination optimisée de l'arsenic des eaux souterraines. Les effets du PH de synthèse et de la procédure de lavage poste-synthèse sur la capacité d'adsorption de l'arsenic des matériaux ont été étudiés. Ils ont démontré que les matériaux produits à un PH plus élevé étaient plus efficaces pour éliminer As(v) et qu'ils produits à un PH inférieur étaient moins efficaces que premiers. La plupart des matériaux performants peuvent éliminer jusqu'à 48.7 mg As(v) g<sup>-1</sup> ou 77.9 mg As(III) g<sup>-1</sup> [88].

**En 2016 :** Mohit Chandhary et al ont synthétisé et appliqué des nanoparticules d'oxyhydroxydes de fer pour éliminer le fluorure de l'eau. Les nanoparticules d'oxyhydroxyde de fer ont été préparées avec succès grâce à la technique de microémulsion à partir d'une solution de minerai de magnétite lessive avec de l'acide. Les données expérimentales d'adsorption ont été utilisées pour s'adapté aux différents isothermes d'adsorption et modèle cinétique. Le modèle isotherme de Freundlich s'adapte mieux aux données expérimentales que les modèles isothermes de Langmuir [89].

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

Les oxyhydroxydes de fer préparés et les sédiments prélevés ont été caractérisés par DRX, DRIFT, MEB, analyse granulométrique, BET, PZC, ATG et DSC [20] .

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



La formation de la phase métallique  $\alpha$ -Fe à partir de nanoparticules d'oxydes de fer et d'oxyhydroxydes de fer a été détectée. La phase métallique est formée à la suite de la réduction des ions fer lors du traitement de cavitation [90].

Nouveaux adsorbants à base de coquille d'œuf fonctionnalisés à l'oxyhydroxyde de fer pour l'élimination de phosphore des effluents liquides. **En 2020** : Patricia V. Almeida et al ont fait une étude dans le but de synthétiser, caractériser et tester un adsorbant fiable dans des conditions acides à neutres. Plusieurs modifications chimiques sont testées pour sélectionner le meilleur adsorbant. Le l'adsorbant à révélé de meilleurs performances en conditions acide ( $H > 6$ ) qu'en milieu basique [91].

### **3.2** Les travaux réalisés sur les polymères et les couches minces

**-En 1999** : Utilisation des films minces dans le renforcement mécanique des verres :

types de nanocomposites ou hybrides polymères-silice sous forme de couches minces ont été synthétisés afin d'améliorer la résistance mécanique des substrats verres et pour réaliser des revêtements (bouteilles) où : le premier type nanocomposites est obtenu par polymérisation radicalaire en masse de 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) offre le comportement amortissant et ductiles au verres ainsi que le 2<sup>ème</sup> type obtenu par polymérisation simultanée de (HEMA) et de tétraéthoxysilane (TEOS) offre le comportement plus dur et plus rigide à l'état caoutchouc au verres [92].

**-En 2002** : application à la rénovation de canalisations d'eau potable en plomb

-L'eau potable est parfois contaminée par la dissolution des produits de corrosion des canalisations en plomb qui peut engendrer de graves conséquences sur la santé humaine si sa teneur dans l'eau dépasse la teneur autorisée par les recommandations de l'OMS {de 50 à 25  $\mu\text{g/l}$  en 2003 ; et sera portée à 10  $\mu\text{g/l}$  en 2013} , pour cela une réduction significative peut être obtenue en traitant l'eau avec des phosphates pour supprimer la canalisation. Dans ce travail des Latex sont ainsi synthétisés à partir d'une base identique de styrène acrylate de butyle -acide méthacrylique ; ensuite ils ont étudiés les propriétés d'adhésion et de perméabilité à l'eau et au plomb des films formés et finalement testé la toxicité de ces

films ; une fois mis en contact avec l'eau ; un mécanisme de diffusion du plomb dans les films est proposé à partir d'analyses RMN du solide et de SIMS [93].

**-En 2003 : Pour des applications en microélectroniques :** pour des applications hyperfréquences ; des composites ferromagnétiques à fort taux de charge sous formes de couches minces ont été réalisés par pulvérisation sur substrats polymère ; ces derniers portent des propriétés radioélectriques qui ont été étudiés en fonction de leurs architecture et l'évolution de leurs structures qui influent sur la perméabilité hyperfréquence [94].

**-En 2007 : Développement des couches minces pour la détection de vapeur :**

-Le travail a pour objectif d'élaborer des nouveaux composites polymères conducteurs (CPC) sous forme de couches minces qui possèdent des propriétés chimio-électriques nécessaire à la détection des solvants [95].

**-EN 2009 : Application à la caractérisation des matériaux :** pour le but de caractérisation de matériau ; le (Titane de baryum/Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>) s'était déposé sous forme de couches minces par spectroscopie Terahertz ; qui subit un comportement électromagnétique qui a effectuer leur efficacité par blindage en bande millimétrique submillimétrique [96].

**-En 2010 : application à la détection du dioxyde de soufre par des microcapteurs à onde acoustique de surface**

Ce travail consiste à développer de nouveaux micro capteurs à onde acoustique de surface (SAW) capables de détecter le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) à l'échelle de traces par l'intermédiaire d'une couche sensible à base d'un polymère fonctionnel. (polyuréthaneimides (PUIs)) à blocs contenant un nombre contrôlé de sites amines tertiaires de structures différentes a été synthétisée. Leur excellent caractère filmogène a permis leur application en tant que couche sensible au SO<sub>2</sub> sur des microcapteurs SAW. Les résultats des tests de détection du SO<sub>2</sub> montrent que tous les PUIs étudiés contribuent à une amélioration de la sensibilité comparativement au dispositif sans couche polymère. La présence des sites amines tertiaires conduit à une amélioration importante de la sensibilité qui n'est pas seulement gouvernée par leur basicité mais également par leur encombrement stérique dont le rôle apparaît déterminant [97].

**-En 2012 Application à l'électronique moléculaire ::** dans le but de la conception de circuits électroniques, des couches polymériques a base de Poly pyrrole(acide benzoïque ) incorporés dans des particules de cuivre déposées sur un substrat de silicium sont utilisés dans les domaines des nanotechnologies comme une alternative aux procédés existants . Ce travail consiste à l'élaboration de nouveaux matériaux composites par complexations et électro réduction de cuivre dans un film de poly (pyrrole acide benzoïque)[98].

**-En 2013 : Application à l'enrobage des particules alimentaires**

Cette étude est consacrée à l'élaboration de vernis d'enrobage composites constitués d'une fine dispersion de matériau hydrophobe dans une matrice de polymère. Ce type de matériau est appliqué à la surface de particules alimentaires, grâce à un procédé de pulvérisation en lit fluidisé, afin d'assurer la protection de ces particules vis-à-vis d'atmosphères humides ,pour cela un protocole de formulation des vernis d'enrobage plus des vernis secs sous forme de films minces ont été développés. Les résultats ont montré que la morphologie et les propriétés des films secs sont essentiellement pilotées par la période de séchage à vitesse décroissante, lorsque la cinétique d'évaporation du solvant est limitée par la diffusion de celui-ci à travers le film de vernis [99].

**En 2014 :** Pierre QUENNEHEN a fait une Étude de la dégradation en fonction de l'isolation de câbles HT (haute tension) où Les ces derniers servent à l'alimentation d'auxiliaires (moteurs, pompes) sur des sites de production d'électricité par le polychlorure de vinyle (PVC). Lors de la fabrication du câble, la mise en place de l'isolation en PVC se fait par extrusion directement autour de l'âme, celle-ci ayant auparavant été enrubannée avec un semi-conducteur graphité. Une alternative existe et dans ce cas le semi-conducteur peut être déposé également par extrusion [100].

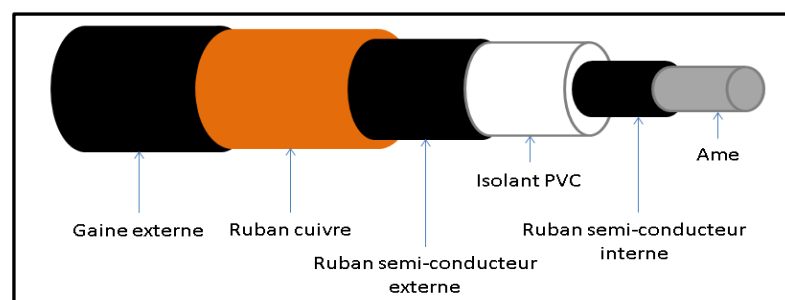


Figure 3-1:Représentation schématique d'un caableunpolaire isolé au PVC [100]

**-En 2015 :Application à la conversion photovoltaïque :**Dans le but d'améliorer les performances des dispositifs optoélectroniques ;des nanoparticules ont été synthétisés de séléniure de Zinc (ZnSe) et séléniure de cadmium (CdSe) et élaborés en systèmes hybrides en couches minces à base de polymères PVK/ZnSe et P<sub>3</sub>HT/CdSe,l'étude des propriétés optiques, structurales et vibrationnelles de ces systèmes en fonction de concentration des nanoparticules à montrer une nette amélioration de leurs caractères semi-conducteurs et leurs performances dans la conversion photovoltaïque [101].

**-En 2018 : Dans la dépollution des eaux**

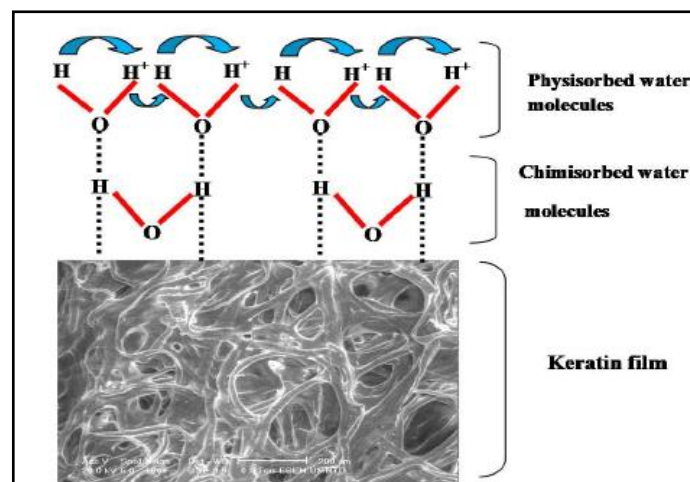
Le but de ce travail est de synthétiser un support à base de chitosane et polyaniline pour des fins environnementales : l'adsorption des colorant où deux étapes ont été réalisées : la première consistait à l'élaboration du support à base de chitosane et polyaniline seul et à base de chitosane/polyaniline modifié par, l'épichlorhydrine (ECH), le Glutaraldéhyde (GLA) et l'éthylènediamine (EDA) ;ainsi que la seconde étape concernait à l'application de ces matériaux à la décontamination d'eaux usées synthétiques.L'étude de l'influence de divers paramètres liés ainsi que les paramètres optimaux ont été adoptés pour éliminer le colorant qui est dans notre cas le rouge télon lumière[102].

**-En 2019 :Valorisation de la kératine :** Afin de développer de nouveaux capteurs d'humidité d'un bio polymère issu de la laine de mouton ;des bio-composites de type Kératine/Oxyde de graphène et Kératine/fibre de carbone ont été élaborés en vue de leurs application comme couches sensibles dans les capteur d'humidité pour 2 types d'électrodes inter digité et spirale rectangulaire[103].



**Figure 3.2:** a) gel de Kératine ,b)film détaché de la boîte Pétri , c)un film de Kératine déposé dans la boîte pétri .

-Les couches sensibles déposées sur les capteurs d'humidité présente une faible sensibilité pour les faible taux d'humidité relative. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la petite fraction d'eau chimisorbée adsorbées sur les sites hydrophiles des films minces. Sous l'effet de champ électrique les molécules d'eau se dissocient en ions mobiles  $H^+$  et  $OH^-$ , ( $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ ). Les ions  $OH^-$  se fixent sur les sites hydrophiles et  $H^+$  devient mobile, ce qui entraine l'augmentation de la conductivité électrique des couches sensible. Cependant, lorsque le niveau d'humidité augmente, des molécules d'eau sont physisorbées sur cette couche d'hydroxyle pour former une mono couche physisorbées [103].



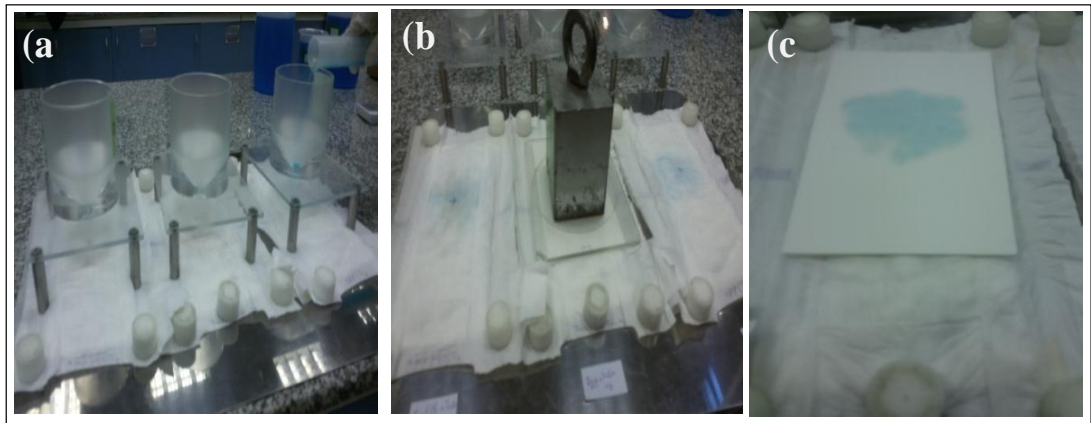
**Figure 3.3:**Représentation graphique de mécanisme de détection de l'humidité relative dans la couche poreuse de la Kératine [103]

-**En 2019** : Synthétisation de composites intelligents de polymères superabsorbants (SAP) via le processus greffage-copolymérisation radicalaire de l'acrylamide(AAM) sur des chaines de chitosane en (+/-) du tensioactif Triton X-100 , les matériaux ainsi élaborés subit une structure poreuse qui lui donne le caractère superadsorbant pour des applications dans les domaines des produits hygiène (couches bébé ...). [104]



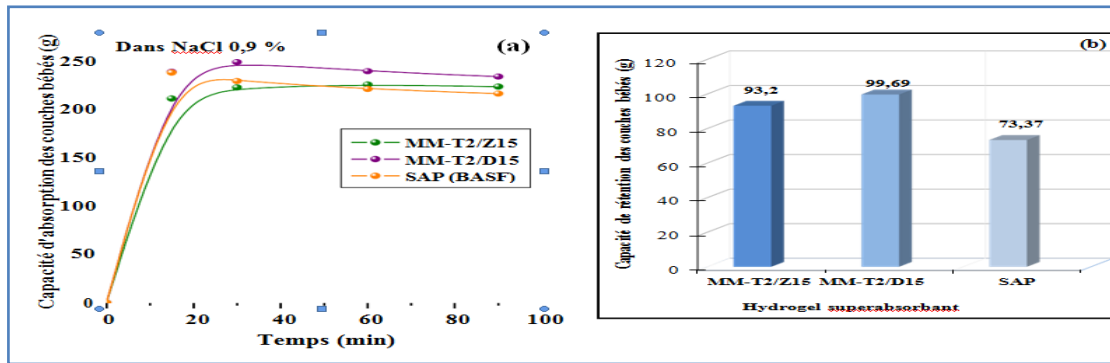
**Figure 3.4** : Etapes de préparation des couches en présence des additifs hydrogels.

-Après les test d'adsorption sur les couches les résultats montre que Les capacités d'absorption de l'ensemble des hydrogels superabsorbants synthétisés **dans l'eau désionisée** sont nettement plus élevées que celle du SAP (BASF) atteignant une valeur maximale à l'équilibre de l'ordre de 700 g/g, ce qui confirme le pouvoir superabsorbant de nos matériaux hydrogels. Cet important accroissement du gonflement dans l'eau désionisée est étroitement lié notamment au comportement polyelectrolyte des chaînes de PAAm [104]



**Figure 3.5:** Test de remouillage appliqué sur les couches pour bébés [104].

-Il est à mentionner que les capacités d'absorption dans la solution saline des couches préparées en utilisant les différents échantillons superabsorbants présentent les mêmes tendances que celles des hydrogels superabsorbants testés seuls à travers l'étude de l'influence des compositions du triton X-100, de la zéolithe et de la diatomite [104].



**Figure 3.6 :** Les résultats des tests (a) d'absorption libre (CAL) et (b) de rétention (CRC) des couches contenant les hydrogels superabsorbants composites préparés à 15% en additif Z ou D ainsi que le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9%.

### 3.3 Les travaux réalisés sur l'adsorption compétitive

En 1981, Mark M. Benjamin et James O. Leckie a été étudié l'adsorption compétitive de Cd, Cu, Pb et Zn sur l'oxyhydroxyde de fer amorphe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (am)) dans des systèmes contenant des paires d'adsorbats métalliques. Les résultats obtenus confirment l'hypothèse que la surface  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (am) est composée de plusieurs groupes distincts de sites de liaison.[105].

-En 2000, Ram teke a étudié la souche au nickel de *Pseudomonas stutzeri* pour sa capacité de bio-sorption du nickel, La cinétique de bio-sorption de métaux, qui n'a pas été affectée par l'âge de la biomasse [106].

-En 2001, Bai et Brahman ont été proposé une étude visant à déterminer la quantité d'adsorption de Cr de la biomasse en poudre de *Rhizopus nigricans*, où la concentration d'adsorption augmentait avec l'augmentation de la Température, la concentration d'ion chrome et l'agitation. Le temps optimal est de 30min ce qui correspond à une élimination de 75% d'ions chrome VI et l'élimination max à été obtenue après 8h [107].

-En 2003, Watanabe et al ont étudié les propriétés des ions cadmium sur deux types de bactéries photosynthétique, qui ont la capacité d'éliminer le cadmium dans le milieu de culture. L'adsorption du cadmium sur les deux souches est en fonction de la concentration [108].

-En **2004**, Ferraz et al ont étudié l'importance de la récupération des métaux lourds, l'adsorption du chrome III des cellules de *Saccharomyces cerevisiae* par l'utilisation des : HNO<sub>3</sub>, HCL, CH<sub>3</sub>COOH et l'EDTA qui est effectué pendant 30 min [109].

-En **2005**, Veit et al ont étudié la cinétique de la précipitation du chrome (III) pour la vérification de l'influence des facteurs concentration, température, pH et l'adsorption du cuivre (II) par une biomasse morte de champignons [110].

-En **2006**, Iddou et Ouali ont étudié la bio-sorption du nickel par *Penicilliumchrysogenum* et *Aspergillus niger*, Les résultats ont révélé un temps de contact de 60min et à pH=7. Des taux d'élimination de 90% ont été obtenus ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 90mg/g pour *Aspergillus niger* [111].

En **2006** : Jorgen Jonson et ses coéquipiers, ont effectué une étude sur l'adsorption compétitive du couple d'adsorbats (cuivre, matière organique dissoute). A travers les résultats obtenus, ils ont constaté que la présence de la matière organique dans le système binaire entrainerait une augmentation de l'adsorption du cuivre [112].

C'est ainsi que, Meçabih et al. [24], en **2006**, ont modifié une bentonite homoinique de Maghnia en intercalant plusieurs types de cations hydrox métalliques Fe(III), A(III) et Cu(II). Les produits obtenus ont été appliqués dans l'adsorption des composés organiques présents dans les eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbés [113].

-En **2007**, Dias et al ont étudié la préparation des charbons actifs à partir des différents types de déchets pour utilisés à éliminer les polluants organiques, les colorants, les éléments organiques volatils et les métaux lourds [114].

Dans une autre étude relative à l'adsorption compétitive des AH et phosphate sur une goethite, Antelo et al. en **2007** ont montré clairement que l'adsorption des AH dépend, a la fois, du pH et de la force ionique de la solution. Dans cette étude, il a été constaté que la présence du phosphate en tant que co-adsorbat diminuerait de 20 à 30 % l'adsorption des AH sur la goethite alors que la présence des AH défavoriserait la rétention du phosphate avec une diminution de 45% [22].

Pour leur part, Zermane en **2011** ont d'abordé une étude sur l'adsorption compétitive en mélanges binaires de plusieurs couples d'adsorbats organo-organiques et /ou organo-inorganiques en utilisant les trois complexes organo-inorgano-montmorillonites sous forme



depoudre (COIMP ainsi que des (oxy)hydroxydes ferriques) de type goethite et hydroxyde de fer amorphe HFO [115].

En **2012**, Ruiping Liu et al ont proposé l'utilisation d'oxyde binaire de fer et d'aluminium ( $\text{FeAlO}^*\text{Hy}$ ) pour réaliser l'élimination simultanée de l'arséniate  $[\text{As}(\text{V})]$  et du fluorure F, et l'adsorption compétitive entre  $\text{As}(\text{V})$  et F sont étudiées. L'oxyhydroxyde de fer ( $\text{FeO}^*\text{Hy}$ ) présente une capacité d'élimination élevée de l' $\text{As}(\text{V})$  et une faible efficacité d'élimination du F dans les systèmes où l' $\text{As}(\text{V})$  et le F coexistent ou pour les solutions fluorées uniquement [116].

En **2016**, Yingguo Zhao et al ont fait une étude d'adsorption compétitive de Sr (II) et U(VI) sur l'oxyde de graphène étudiée par des techniques de batch et de modélisation. Dans ces études, l'effet du temps de réaction, du PH, de la force ionique et de la concentration initiale en U(II) sur l'adsorption a été étudié par des techniques discontinues [117].

En **2019**, Inga Hilbrandt et al ont mené une étude visant à estimer le potentiel d'un adsorbant d'hydroxyde de fer ( $\mu\text{GFH}$ ) micro-saisi pour l'élimination des chromates en compétition avec les ions présents dans l'eau potable. Les modèles de Freundlich et Langmuir ont été appliqués pour décrire le comportement d'adsorption [118].

## CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'élaborer des couches minces à base de deux types d'(Oxy)hydroxyde de fer (HFO ;goethite) dans l'élimination de mélange de polluants orgao-inorganique par la technique d'adsorption afin de dépolluer l'eau .

A travers les résultats des études précédentes nous avons conclu ce qui suit :

1. L'utilisation d'un film de polymère peut avoir une réelle valeur ajoutée sur les propriétés des produits finis [92].
2. Les modèles appliqués pour décrire le comportement d'adsorption compétitive dans la majorité des travaux sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [118 -121].
3. L'effet du temps de réaction ,le pH ainsi que la force ionique de la solution influent la cinétique d'adsorption [117-122].
4. Pour but de réduire la consommation des matériaux a coût élevé ;des études ont été approuvées pour la préparation des charbons actifs à partir des déchets pour leurs utilisation dans l'élimination de plusieurs polluants présent dans l'eau (polluants organiques, éléments organiques volatils, métaux lourds...etc.) [113].
5. La présence d'une matière organique dans un système binaire(Ex :Cuivre/matière organique )entraîne une augmentation de l'adsorption du métal (cuivre) [114].
6. Possibilité de remplacer les hydrogels par des composites intelligents depolymères super absorbants puisque que ces derniers subies une structure poreuse au caractère super-absorbant comparable aux celles des hydrogels [104].
7. La surface des (Oxy)hydroxydes de fer amorphe (ferrydryte ou HFO) présente une composition de plusieurs groupes distinct de sites de liaison qui favorise l'adsorption [80].

En perspective, nous proposons de faire la partie expérimentale.

## Références bibliographique

- [1] C. Gautier, J.L Fellous, Eau, pétrole, climat : un monde en panne sèche, 15, paris (2008) p160.
- [2] S.Belattar, Contribution à l'étude de la dégradation photo chimique de polluants organiques par les oxyhydroxydes de Fer (III) en solution aqueuse en phase hétérogène, Université Mentouri Constantine, Thèse de Doctorat ( 2018) .
- [3] W.Remache, Efficacité photo catalytique des oxydes de Fer (Hématite ) et des acides Carboxyliques sur la dégradation de dérivés phénoliques chlores en solution aqueuse, Université Mentouri Constantine -1-,Thèse de Doctorat ( 2018).
- [4] Duc.Myriam, contribution à l'étude des mécanismes de sorption au interfaces solide-liquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, thèse de doctorat,( 2002).
- [5] J.PierreCarmouze, M.lucotte, A.Boudou, le mercure en Amazonie, Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires, Paris (2001).
- [6] Schwertmann et Cornell, 2000.
- [7] S.Belattar, Réactivités thermiques et photo chimiques du Fer en solution aqueuse Vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène, Université Mentouri Constantine, Thèse de Magister (2009).
- [8] P.W. Ramkete, "bio-sorption of nickel (II) by pseudomonas stutzeri". (2000).
- [9] R.FakhfekhHamdeni, Performances du système hybride précipitation/ microfiltration et de la nano filtration dans l'élimination du fer pour la potabilisation de l'eau, université Claude Bernard Lyon 1, thèse de Doctorat (2017).
- [10] Ph.Marchand, Modèle général de la précipitation aqueuse des solides à surface rugueuse, appliqué à la ferrihydrite, université d'Ottawa, thèse de doctorat (2009).
- [11] F.Maillot, structure locale des nano-oxyhydroxydes de fer (III) de type ferrihydrite et schwertmannite, Diss paris 6, thèse de doctorat (2011).
- [12] N.P.Funnell, M.F Fulford, S.Inoué, K.Kletetschka, F.M. Michel & A.L Goodwin, « Nanocomposite Structure of two-line ferrihydrite powder from total scattering », (2020) .

- [13] A.Adra, Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide, université Pierre et Marie Curie-Paris VI, thèse de doctorat (2014).
- [14] J.M. Zachara, R.K. Kukkadapu, J.K. Fredrickson, Y.A. Gorby, and S.C. Smith, « Biomining of poorly crystalline Fe(III) oxides by Dissimilatory Metal Reducing Bacteria (DMRB) », US Department of Energy Publications (2002).166.
- [15] O.Allahdin, Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de pays en voie de développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro) cinétiques et thermodynamiques, université-LILLE 1, thèse de doctorat (2014).
- [16] C.W. Childs, N.Kanasaki, and N.Yoshinada, «Effect of Heating in air on Si-and Ge-Containing ferrihydrites», Department of Agricultural Chemistry, , (February 1994), 65-80.
- [17] Cornell .SchwertmannU.(1996). «The iron oxides. Wein-hein: VCH verlage.570p. »
- [18] F.M. Michel et Coll. La structure de la ferrihydrite un matériau nanocristallin ,( 2007 ).
- [19] L.Zhao, Development et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite intégrés dans un gel d'alginate, université de limoges, thèse de doctorat (2016).
- [20] J.Zhao, F.E Huggins, Z.Feng, and G.P. Huffman, « Ferrihydrite: Surface Structure and its Effects on phase transformation », Clays and Clay Minerals, V.42, n°6, (1994), 737-746.
- [21] N.Yee, S.Shaw, L.G. Benning, and T.H. Nguyen, «The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe (II) pathway», American Mineralogist, V.91, (2006), 92-96.
- [22] L.Boukemara, Etude macroscopique et spectroscopique de la fixation des ions phosphate les oxyhydroxydes de fer –Application au Sédiments Aquatique-, université M'entouré de Constantine, thèse de doctorat (2017).
- [23] M.Gargaud, Encyclopedia of Astrobiologie, BP 89, France.

- [24] K.Mengel, E.A. Kirkby, H.Kosegarten, and T.Appel, «Principles of plant Nutrition, 5<sup>th</sup> Edition, Chapters 13, 553.
- [25] Louis Martin, « Morphologie, Sédimentologie et paléogéographie au quaternaire récent du plateau continental ivoirier » Travaux et documents de l'O.R.S.T.O.M, n°61 Paris, (1977).
- [26] D.Kucharski.K, « Dictionnaire des pierres précieuses fines et ornementales », Encyclopédie universalis France, (2019).
- [27] J.Huynh, Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux à haute capacité, université de Poitiers, thèse de doctorat (2017).
- [28] Y.Cudennec, A.Lecerf, Compte rendu Chimie V. 4, (2003).
- [29] A. Ayachi, Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photo catalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha, université des frères Mentouri Constantine, thèse de doctorat (2015).
- [30] R.M Cornell et U.Schwertmann, « The iron oxides, Structure, Properties, Reaction, Occurrences and use», 2<sup>nd</sup> Completely Revised and Extended Edition edition, weinhein: Wily-VCH, (2003).
- [35] D.Garmia, système et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationique, Université Ferhat Abbas –Sétif-1-, Thèse de Magister (2014).
- [36] J.F-PAGE, catalyse de contact conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Institut Français du pétrole « recherche et témoignage » édition technip-paris-(1978).
- [37] D.Landolt, 12.corrosion et chimie de surface des métaux, presse polytechniques et universitaire Romandes, 1<sup>er</sup> édition, (1993).
- [38] Lian-Ming Sun, Francis Meunier, Gino Baron, « adsorption procédés et application » procédés de traitement des eaux potable, industrielles et urbaines 42318-3<sup>em</sup> édition Ti-860-Technologie de l'eau, (2005).

- [39] Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G., « Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption of dissolved aromatics on activated carbon », *carbon.*, 38, (2000), 1807-1819.
- [40] Mme. Carmen Manole Creanga : procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable (par adsorption puis oxydation catalytique )2007
- [41] J.Lynch, analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Manuel pratique de caractérisation, édition technip , paris France, (2001).
- [42] S.Bourneuf, Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eau résiduelles industrielles, Université de Toulouse, Thèse de Doctorat(2015).
- [43] K.DjamelBelaid, S.Kacha, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois « study of the Kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust » volume 24 N.2, (2011) P.131-144.
- [44] Senesi N., J. The science of the total environment, 123-124, 63-76, (1992).
- [45] El M'rabet , Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, Agadir, (2002).
- [46] Memento technique de l'eau. 9ème Edition (1989).
- [47] Slejko E. L. and Dekker M., Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).
- [48] Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère(2002).
- [49] Raoult Calvet .Les pesticides dans le sol :conséquences agronomiques (2005)
- [50] Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires , biadsorption et oxydation chimique/ Besançon : Presses universitaires de Franche, 2007.
- [51] John Lynch ; Analyse Physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique

- [52] I. Langmuir, J. American Chemical Society, 38 (1916) 2221–2295
- [53] N.Bouziane ,Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ,Université Mentouri de Constantine ,Thèse de magister(2002)
- [54] A.Temmar née Benbouabdallah ,Synthese d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. applications a l'élimination des métaux lourds (cr6+, pb2+, zn2+, cd2+) , Université M'hamedbougara-Boumerdes. Thèse de doctorat( 2016)
- [55] Claude FreidliChimie générale pour ingénieur,2002/ p574.
- [56] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40, (1918), 1361–1403.
- [57] [13nZhou M.L, Martin G, Taha S and Santanna F, Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activatedcarbon. Water. Res. 1998, 32(4), 1109-1118.
- [58] G. Emschwiller. Chimie physique tome II; Equilibres en solution phénomènes de surface; Ed. Presse; Universitaire de France; Paris,1961.
- [59] H.AitMahamed-Mouhoubi , Etude de sorption aux interfaces solide- liquide. application aux cas de derivesoxygenes de fer et d'aluminium , Université aAbdelhamid Ibn Badis Mostaganem , Thèse de doctorat (2018).
- [60] S.Baup , Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle: Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption.. Ingénierie de l'environnement. Université de Poitiers; Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers - ESIP, 2000] Article
- [61] Michel Fontanille;YvesGnanou;3ème édition;Dunod,Paris, 2002, 2005, 2010, 2013
- [62] Jacques Nkongo;Sciences des polymères dans l'industrie ;Université de Douala - Cameroun - Maà@trise( 2005)
- [63] Hans-Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher John PLUMMER – 2001 ;Matériaux polymères Propriétés Mécaniques et Physiques –p31
- [64] www.Thechniques de l'ingénieur.com
- [65] Patrick Combette, Isabelle Ernoult ;Physique des polymères ;p59 ;(2005)

- [66] Stéphane Andrieu ;Introduction aux couche mince et réseaux).Ecole Franco-Roumaine :Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides ,II.1-2 ; Brasov(2003).
- [67] M.attallah ,Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel ,Université Mentouri-Constantine ,Thèse de Magister(2010).
- [68] L.Bonnet ;Synthèse de couches minces de polymères par dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée in-situ (iCVD) : mécanisme de croissance et application aux capteurs de gaz ;Thèse de doctorat (2017 ) ;Université de Lyon1.
- [69] S.Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, UniversitéMentouriCostantine , Thèse de Magister(2010)
- [70] M.Maache ,Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel , Université Mohamed Khider De Biskra ,Thèse de Doctorat(2014).
- [71] N-E. Demagh, S. Chettouh , A.Guessoum , Etude et caracterisation des depôts de couches minces par sol-gel sur le cœur des fibres optiques verres, Céramiques & Composites, Vol. 2, N°2, (2013) 6-12.
- [72] M. Attallah , Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel ,Université Mentouri-Constantine ,Thèse de Magister (2010)
- [73] E.Defay ,Diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium ,Edition (2011)
- [74] W.Hamd , Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub> , Universite De Limoges ,Thèse de Doctorat (2009).
- [75] J. Lin, CW Brown , Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemicalsensing ;TrAC Trends in AnalyticalChemistry, 1997 - academia.edu(Article) ;trends in analyticalchemistry, vol. 16, no. 4, 1997.
- [76] Jolivet J.P..(1994)- L'interface Oxyde-solution", chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254.
- [77] 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.
- [78] A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A. Wanic, W.Wolski,( 1968)- Neutron diffraction studies of  $\alpha$ -FeO(OH). Physica Status Sondi 26,429.



- [79] Zachara, J. M., Steven, C., Smith., James, K. F., "The effect of biogenic Fe(II) on the stability and sorption of Co(II)EDTA<sup>2-</sup> to goethite and a subsurface sediment" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64,(2000), 1345-1362.
- [80] E. Liger, Rôle catalytique des oxyhydroxydes de fer (III) : réduction U(VI) par le Fe (II) adsorbé, université Joseph-Fourier-Grenoble I, thèse de doctorat (1996).
- [81] C. Lefebvre, Influence de la cristallisation des oxyhydroxydes de fer sur la rétention du radium, du zinc, de l'arsenic et de l'uranium, Paris 11, thèse de doctorat (2002).
- [82] Comell, R.M., Schwertman, U., "The iron oxides, Structure properties", reactions, occurrences and use" 2003, Wiley-VchVerlagGmbH& Co. KGAA, Weinheim.
- [83] T. Weber, Etude expérimentale et modélisation des modes d'association du fer avec la matière organique naturelle, Paris 6, thèse de doctorat (2006).
- [84] M. Grybos, Une approche expérimentale du rôle de la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et de la dynamique des matières organiques sur les transferts de métaux à l'interface sol/eau, Rennes 1, thèse de doctorat (2006).
- [85] L. Bin, G.Hui, L.Ping, L.Huin, W.Yu, H.Deuglu, « comparaison study on transformation of iron oxyhydroxide : Based on theoretical and experimental data», *Journal of solid state chemistry*, V.184, n°8, (august 2011), 2139-2144.
- [86] M.Lu, R.R. Das, W.Li, J.Peng, L.Zhang, « microwave mediated precipitation and aging of iron oxyhydroxides at low temperature for possible hydrometallurgical application », *Journal of Hydrometallurgy*, V.134-135, ( March 2013), 110-116.
- [87] T. Yamamoto, M.Taykout-Fayolle, Ch.Geantet, « Gas-phase removal of hydrogen sulphide using iron oxyhydroxide at low temperature: Measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism», *Journal of chemical engineering*, V.262, (Februry 2015), 702-709.
- [88] Y.Glocheux, A.B. Albadarin, Ch.Mangawadi, E.Stwart, G.M.Walker, « production of porous aluminium and iron sulphated oxyhydroxides using industrial grade coagulants for optimised arsenic removal from groundwater», *Journal of industrial and engineering chemistry*, V.25,(May 2015), 56-66.
- [89] M.Chandhary,PrithaBhattaCharya, AbhijitMaiti, «synthesis of iron oxyhydroxidesnanoparticules and its applications for fluoride removal from water», *Journal of environmental chemical engineering*, V.4, n°4, (December 2016), 4897-4903.

- [90] S.V. Stolyar, O.A. Buyukov, R.N. Yaroslavtsev et al, « ion reduction in iron oxide and oxyhydroxydenanoparticules during ultrasonic treatment», *Advanced powder Technologie*, V.30, n°11, (November 2019), 2620-2625.
- [91] Patricia V.Aleida, AndreiaF.Santos, Daniela V.Lopes, LicinioM.Gando-Ferreira, Margarida J.Quina, «Novel adsorbents based on eggshell functionalized with iron oxyhydroxide for phosphorus removal from liquid effluents», *Journal of water process engineering*, V.36, (august 2020), 101248.
- [92] Hajji, P. (1999). Etude des relations synthèse-morphologie-propriétés mécaniques de nano composites hybrides polymère-silice: application au renforcement mécanique des verres (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [93] Graftineaux-Blaise, H. (2002). Synthèse et caractérisation de latex acryliques à propriétés filmogènes: application à la rénovation de canalisations d'eau potable en plomb (Doctoral dissertation, Mulhouse).
- [94] Schoenstein, F. (2003). Elaboration et caractérisation de composites à base de couches minces ferromagnétiques pour les applications hyperfréquences (Doctoral dissertation, Orléans).
- [95] Bouvrée, A. (2007). Développement de composites polymères conducteurs (CPC) en couches minces pour la détection de vapeurs (Doctoral dissertation, Lorient).
- [96] NguemaAgnandji, E. (2009). Génération et détection Terahertz: application à la caractérisation de matériaux en couches minces (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- [97] Youssef, I. B. (2010). Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères comportant un nombre contrôlé de sites basiques: application à la détection du dioxyde de soufre par des microcapteurs à onde acoustique de surface (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [98] H.BENAMRANI ; Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux ;UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF ;thèses de doctorat (2012).
- [99] Laboulfie, F. (2013). Dépôt en couche mince d'un multi-matériau à la surface de particules solides: application à l'enrobage de particules alimentaires (Doctoral dissertation).

- [100] Pierre QUENNEHEN ;Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC ; Thèse de doctorat (2014) ; Université De Grenoble Lyon 1.
- [101] Benchaabane, A. (2015). Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques des couches hybrides polymère-nanoparticule: application à la conversion photovoltaïque (Doctoral dissertation, Amiens).
- [102] Mazouni, M. *Dépollution des eaux usées par un support naturel Chitosane-polyaniline* (Doctoral dissertation, (2018).
- [103] Hammouche, H. (2019). Conception et réalisation d'un capteur d'humidité à base des polymères hygroscopiques (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [104] H.Boumalha;Elaboration de matériaux composites polymères superabsorbants/additifs et étude leurs performances ,pour une application dans les produits d'hygiène ;Thèse de magister (2019) ;Université Houari Boumediene .
- [105] B. Mark.M&L.James.O, « Competitive Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide », *Journal of Colloid and Interface Science*, V 83, n°2, (1981), P 410-419.
- [106] P.W. Ramkete,“bio-sorption of nickel (II) by pseudomonas stutzeri”, (2000), <https://www.researchgate.net> .
- [107] S.BAI, T.E.ABRAHAM (2001), bio-sorption of chrome (VI) from aqueous solution by *Rhizopusnigricans*. *bioresource technology*.79:73-81.
- [108] M.WATANABE (2003), bio-sorption of Cd ion using a photosyntheticbacterium, *Rhodobactersphaeroides S* and marine photosynthetic bacterium, *Rhodovulum sp.* and their bio-sorption kinetics. *Journal of bioscience and bioenginring*.95:374-378.
- [109] A.L.FERRAZ, T.TAVARES, J.A.TEIXEIRA (2004), Cr (III) removal and recovery from *Saccharomyces serevisiae*. *Chemical engineering journal*.105:11-20
- [110] A.AZZOUZ, Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de thèse de magister, université des sciences de la technologie D'ORAN (2001).
- [111] Jorgen.J,staffan.s.lars,I.Adsorption of cu(I) to schwertrnannit and goethite in presense of dissolved organic matter *journal of water research*.40 (2006).969 974.

- [112] Meçabih, Z., Kacimi, S., Bouchikhi B. "Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(II), Al(III) et Cu(II)" *Journal of Water Science*, V. 19, (2006), 23-31.
- [113] J.M.DIAS, M.C.FERRAZ, M.F.ALMEIDA, J.RIVERA-ULTRILLA, M.SANCHEZ-POLO *Wastematerials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review* Review Article. *Journal of Environmental Management*, volume 85, issue 4 (2007).
- [114] 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, (2007), 12-19.
- [115] F.zermane.(2011). « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique » thèse de doctorat, université de AD-oxblida.
- [116] R. Liu, W. Gong, H. Lan, T. Yang, H. Liu, J. Qu, « Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: Competitive adsorption effects», *Separation and Purification Technology*, V 92, (2012) 100-105.
- [117] Y.Zhao, C. Guo, H. Fang, J. Jiang, « Competitive adsorption of Sr(II) and U(VI) on graphene oxide investigated by batch and modeling techniques», *Journal of Molecular Liquids*, V 222, (2016) P 263-267.
- [118] I. Hilbrandt, A.S. Ruhl, F.Zietzschmann, M.Molkenthin, M. Jekel, « Competition in chromate adsorption onto micro-sized granular ferric hydroxide», *Chemosphere*, V 218, (2019) P 749-757.