

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté Des Sciences Technologiques

Département de génie des procédés



MEMOIRE DE MASTER

En Génie Des Procédés

Spécialité : génie des procédés des matériaux

**Etude de l'adsorption en mode dynamique sur des
adsorbants a base d'(oxy)hydroxydes de fer**

Présenté par :

GANI Hichem Mohamed Cherif

KHELIFI Iheb

Encadré par :

Pr.ZERMANE Faiza

M^{lle}.CHAHIH Amel Amina

Année universitaire 2020/2021

Remercîment

Avant de commencer le développement de cette expérience professionnelle ,il nous paraît tout naturel de commencer par remercier dieu le tout puissant, qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour atteindre cette étape importante de notre vie mais aussi les personnes qui nous ont permis d'effectuer ce travail ainsi que ceux qui nous ont permis d'en faire un moment agréable et profitable

Nous remercions donc Mme zermane faiza , pour nous avoir fait confiance et ainsi nous offrir la possibilité de vivre cette expérience professionnelle en nous permettons de suivre notre expérience dans le laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliques a l'environnement , aux membres du jury pour avoir avec toute modestie aidés et corriger notre travail a Mme chahih amel pour nous avoir formé avec rigueur et patience et pour terminer , nous aimerions remercier l'ensemble des doctorant pour toutes aide qu'ils ont pu nous prodiguer au cours de cette expérience

Dédicace

A nos chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A nos chères frères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral, et pour leur appui et leur encouragement,

*A nos familles pour leurs soutien tout au long de notre parcours universitaire,
Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infallible.*

Résumé

Cette étude a pour but d'utiliser le procédé d'adsorption pour l'élimination des polluants sur des adsorbants à base d'(Oxy)hydroxydes de fer précisément la goethite et ferrihydrite (HFO) appliquée en mode dynamique sur une colonne fixe. Avant de commencer toutes expériences plusieurs analyses effectuées sur l'adsorbant afin de caractériser sa nature et ses propriétés. L'expérience est réalisée à la température ambiante les solutions utilisées sont contaminées par une concentration avec un $\text{pH} = 7$ et une hauteur de colonne qui est de [6 cm]. Les analyses obtenus par spectroscopie d'absorption atomique ont été interprétés comme une courbe de percée .

Abstract

The purpose of this study is to use the adsorption process for the removal of the pollutants based on adsorbents applied in dynamic mode on a fixed column. before starting any experiment, several analyses were carried out on the adsorbent in order to characterize its nature and properties. The experiment is carried out at room temperature the solutions used are contaminated with a concentration a $\text{pH} = 7$ and a column height of 6 cm. the results obtained by atomic absorption spectroscopy were interpreted as a breakthrough curve

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو استخدام عملية الامتصاص لإزالة صبغ ملوثات على أغشية على وجه التحديد الغويثيت والفريهيدريت المطبقة على شكل ديناميكي (Oxy) رقيقة تستند إلى هيدروكسيدات الحديد على عمود ثابت. قبل البدء في أي تجربة ، أجريت عدة تحليلات على المعطف من أجل وصف طبيعته وخصائصه وتجري التجربة في درجة حرارة الغرفة وتكون المحاليل المستخدمة ملوثة بتركيز مع الأس الهيدروجيني $= 7$ وارتفاع عمود 6 سم.

. تم تفسير النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق التحليل الطيفي للامتصاص الذري

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	3
Figure 1.2 : Courbe de percée et principe de la saturation (lit fixe).....	5
Figure1.3 : Structure cristalline de la Goethite. (a) Unité de cellule. (b) Disposition des unités octaédriques et des liaisons hydrogènes intra-structurelles.....	13
Figure 1.4 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite....	14
Figure 2.1 : Suivi de l'adsorption sur colonne.....	29
Figure 3.1 : Diffractogrammes montrant la néoformation des adsorbants	30
Figure 3.2 : Courbes de l'analyse thermique des deux adsorbants étudiés.....	31
Figure 3.3 : Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés A: goethite; B : HFO.....	32
Figure 3.4 : Spectres IRTF de la poudre goethite	33
Figure 3.5 : Spectres IRTF de la poudre HFO	34
Figure 3.6 : Courbe de percée d'adsorption sur l'adsorbant	35
Figure3.7 : Courbe de percée d'adsorption du polluant sur adsorbant	36
Figure3.8 : Courbe de percée d'adsorption du polluant sur l'adsorbant	37
Figure3.9 : Courbe de percée d'adsorption du polluant sur l'adsorbant	37
Figure3.10 : Courbe de percée d'adsorption du polluant sur l'adsorbant	38
Figure3.11 : Courbe de percée d'adsorption du polluant sur l'adsorbant .	39
Figure 0.2 la poudre Goethite α -FeO(OH).....	43
Figure 0.3 l'appareil de diffraction des rayons x (DRX).....	43
Figure 0.4 l'appareil UV.....	44

Figure 0.5 la pompe péristaltique.....44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : principaux adsorbants leurs critère de choix et leurs propriété physique..... 11

Tableau 1.2 : Diversité de types d'oxyhydroxydes de fer.....11

Tableau 3.1 : Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés.....33

TABLE DES MATIERES

<i>REMERCIEMENT</i>	
<i>DEDICACE</i>	
<i>RESUME</i>	
<i>LISTES DES FIGURES</i>	
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	
<i>TABLE DES MATIERES</i>	
<i>Introduction générale</i>	
<i>CHAPITRE 1 : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE</i>	<i>1</i>
<i>1.1 Introduction</i>	<i>1</i>
<i>1.2 L'ADSORPTION</i>	<i>1</i>
<i>1.2.1 Introduction</i>	<i>1</i>
<i>1.2.2 Types d'adsorption</i>	<i>1</i>
<i>1.2.3 Facteur influent sur l'adsorption</i>	<i>2</i>
<i>1.2.3.1 Nature de l'adsorbat</i>	<i>2</i>
<i>1.2.3.2 caractéristiques du milieu</i>	<i>3</i>
<i>1.2.3.3 Les propriétés de l'adsorbant</i>	<i>3</i>
<i>1.2.4 adsorption dynamique</i>	<i>4</i>
<i>1.2.4.1 Adsorption sur colonne</i>	<i>4</i>
<i>1.2.4.2 La méthode (ZTM)</i>	<i>4</i>
<i>1.2.4.3 Courbe de percée</i>	<i>5</i>
<i>1.2.5 Modélisation des courbes de percée</i>	<i>6</i>
<i>1.2.5.1 Modèle de Thomas</i>	<i>6</i>

1.2.5.2	Modèle d'Adams – Bohart	6
1.2.5.3	Modèle de yoon-nelson	7
1.2.5.4	Le modèle BDST	7
1.2.6	Travaux réalisés sur l'adsorption compétitive	8
1.3.	Généralités sur les oxyhydroxid.....	10
1.3.1	Introduction	10
1.3.2	Définition.....	10
1.3.3	Les adsorbants.....	10
1.3.3.1	Définition.....	10
1.3.3.2	Différents types d'adsorbants.....	11
1.3.4	Les différents types d'oxyhydroxydes de fer.....	12
1.3.4.1	Goethite.....	12
1.3.4.2	Hydroxyde de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO	13
1.3.5	Travaux réalisés sur les oxyhydroxyde de fer	14
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....		24
2.1	Introduction.....	24
2.2	Préparation des poudres oxydes hydroxydes de fer.....	24
2.2.1	Goethite α -FeO(OH).....	24
2.2.2	Hydroxyde de fer amorphe Fe(OH) ₃ s	25
2.3	La Caractérisation des poudres préparées	25
2.4.1	Diffraction des rayons X (DRX)....	25
2.4.2	Analyses thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)	26
2.4.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	26
2.4.4	Mesures texturales (BET).....	26
2.4.5	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	27
2.5	Méthodes de dosage	27

2.5.1 Préparation des solutions	27
2.5.2 Dosage	28
2.6 Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe	29
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	30
Introduction	30
3.1. Caractérisation physico-chimique.....	30
3.1.1 Diffraction des Rayon X (DRX).....	30
3.1.2 Analyse thermique différentielle	31
3.1.3 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	32
3.1.4 Mesures texturales (BET).....	32
3.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	33
3.2 Résultats de l'adsorption dynamique.....	34-39
7Conclusion generale.....	40
ANNEXES.....	41
REFERENCES.....	45

Introduction générale :

De nos jours toute activité industrielle et domestique engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [1]. Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou métallique [2] Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [3] ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

La majorité des colorants synthétisés ne sont pas biodégradables et constituent donc des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population, en effet un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme étant polluant et dangereux alors que cette couleur peut ne pas être toxique dans la limite de la norme autorisée

Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement bien adaptée et intégrant l'unité de décoloration

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérives [4]. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

L'objectif de notre travail est donc d'étudier l'adsorption de deux (4-nitrophenol et polluants sur des adsorbats à base des oxy-hydroxydes de fer (HFO et Goethite)

Notre mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre : consiste la mise en point bibliographique qui présente des notions de base sur le phénomène d'adsorption ainsi que des généralités sur les oxyhydroxides.

Le deuxième chapitre : consiste a présenté le matériel et méthodes d'élaboration utiliser au cours de notre expérience professionnelle ainsi que les caractérisation employées.

- Le protocole de fabrication des poudres d'(oxy)hydroxides de fer .

- La méthode de dosage effectuée

Le troisième chapitre : présente tous les résultats expérimentaux et les caractérisation des poudre d'oxy-hydroxides de fer , les courbes de percée et leurs modélisation obtenus ainsi que leurs discussions .

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

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons décidé de faire cette modeste étude théorique qui va d'une part permettre d'avoir une richesse d'information dans le domaine de l'adsorption mais aussi de comprendre théoriquement le phénomène d'adsorption système continue (dynamique) des polluants en utilisant des adsorbant a base d'oxy-hydroxides de fer (**goethite et HFO**)

On parlera donc des oxy-hydroxides de fer précisément ceux cités récemment puis nous parlerons également des adsorbats et les paramètres qui influencent sur l'adsorptions.

1.2 L'ADSORPTION :

1.2.1 Introduction :

Le phénomène d'adsorption a été utiliser depuis 1881 par le physicien allemand heinrich kayser pour la première fois principalement par l'usage de charbon actif dans des application médical et pour la purification d'eau [3] .

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être Définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la Surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals [5] .

Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après la phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation [6] .

Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [7],[8] .

1.2.2 Types d'adsorption :

on distingue 2 type d'adsorption suivant l'intensité des forces de liaisons mises en jeu et la nature [9] .

a-Adsorption physique (physisorption) :

Elle met en jeu des forces intermoléculaires de faible énergie telles que les liaisons de Van der Waals ou électrostatiques Les interactions sont réversibles et n'entraîne pas de modification [10] .

Elle est attribuable a l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée

, afin de maintenir l'electroneutralité [11] .

b-Adsorption chimique (Chimisorption) :

La chimisorption est plus exothermique que la physisorption (40 à 200kJ.mol⁻¹). est basée sur des forces de natures covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant dont les effets sont souvent irréversibles [9] .

La molécule adhéré a la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono moléculaire cette liaison est spécifique c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [12] .

1.2.3 Facteur influent sur l'adsorption :

Un grand nombre de facteurs 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 [13]. Il s'agit des facteurs suivants :

- la nature de l'adsorbât .
- les caractéristiques du milieu.
- les propriétés de l'adsorbant .

1.2.3.1 Nature de l'adsorbat :

L'adsorption est principalement due aux interactions champ électrique – moment quadripolaire : les molécules qui possèdent un moment quadripolaire plus grand interagissent plus fortement avec le gradient du champ électrique induit par la présence des cations [14] .

1.2.3.2 caractéristiques du milieu :

La capacité d'adsorption d'un soluté est, d'une manière générale, inversement proportionnelle à sa solubilité dans le solvant à partir de laquelle l'adsorption se produit. Une solubilité plus forte se traduit, dans la plupart des cas, par des forces plus importantes . reliant le soluté au solvant et qui conduirait à une adsorption plus faible [15] .

1.2.3.3 Les propriétés d'adsorbant:

a- La température :

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevée endothermique) [16] .

b- le pH :

Le ph a la capacité de modifier la charge de surface de l'adsorbant et la polarité des espèces en solution. Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. [17] [18].

c- Effet de la surface spécifique :

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules (adsorbât), Elle est généralement exprimée en m^2/g . La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [19] .

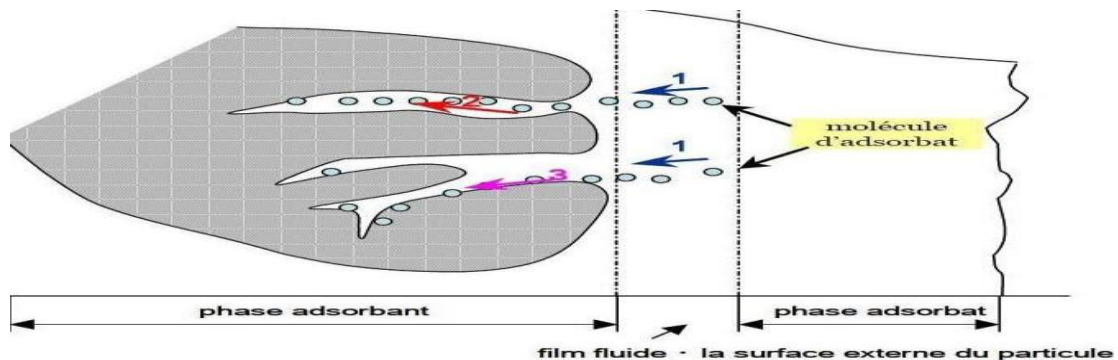


Figure 1.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

d- Solubilité de l'adsorbat :

La solubilité d'un adsorbant joue un rôle important lors de son adsorption. Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement [20] .

e- La Polarité :

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique [21] .

d- Effet de la concentration

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement [22] .

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques [23] .

1.2.4 adsorption dynamique :

1.2.4.1 Adsorption sur colonne :

Le dimensionnement des unités d'adsorption sur colonne est basé sur des considérations, hydrodynamiques et physico chimiques, débit du fluide, temps de séjour, concentration, affinité adsorbant, granulométrie ...etc [23] .

Pour décrire l'adsorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit d'adsorbant, on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) et solide (fixe) [24] .

1.2.4.2 La méthode (ZTM) :

C'est cette méthode qui s'approche le plus de la réalité. Ce concept a été développé par Michaels [24] pour l'échange d'ion et plus tard adapté par Lukchis [25] pour l'adsorption. La méthode en elle-même est très simple, efficace et très fiable pour la pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption [26] .

un lit uniforme ; un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide ; pas de changement de phase ; une énergie d'adsorption négligeable ; absence d'interaction entre les molécules adsorbées [27] .

1.2.4.3 Courbe de percée :

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure 1.2) :

- le temps de percée , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé.
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale. La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical [28] .

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C sortie, alimenté en continu par une solution de concentration C_0 (Figure 1.2) [29] .

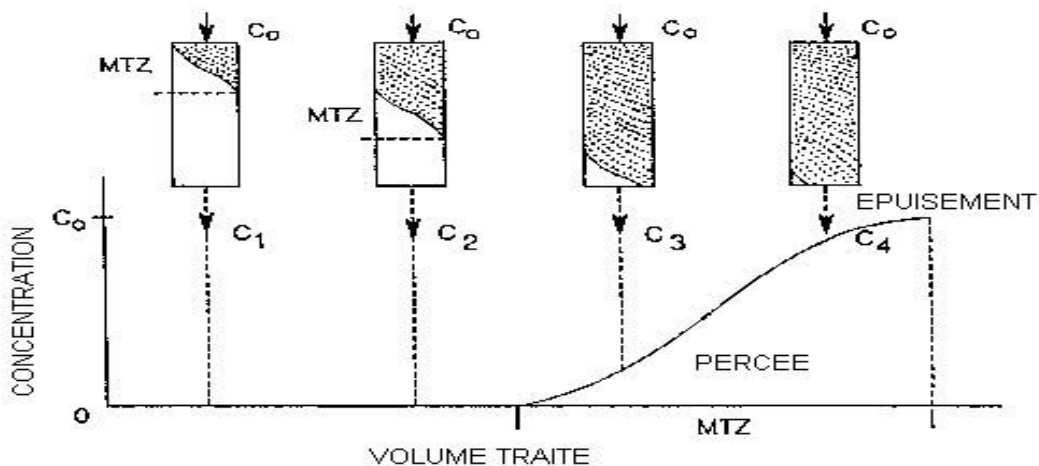


Figure 1.2 : Courbe de percée et principe de la saturation (lit fixe) [29] .

1.2.5 Modélisation des courbes de percée :

Nombreux modèles disponibles pour décrire les courbes de percée. Quatre modèles sont employés pour décrire les courbes de percée ou cinétiques d'adsorption [29] .

1.2.5.1 Modèle de Thomas :

Divers modèles mathématiques peuvent être employés pour décrire l'adsorption à travers une colonne à lit fixe. Le modèle le plus cité dans la littérature est celui de Thomas. Il a été utilisé pour l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds [23] .

En traçant la courbe $[\ln (C_0) - 1]$ en fonction du temps (t), nous déduisons les

C_t

paramètres du modèle de Thomas à savoir les constantes K_{th} et q_0 [30].

$$L \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{th} \cdot q_0 \cdot m}{F} - K_{th} \cdot C_0 \cdot t \quad \text{Eq. 1.1.}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg.L-1) .

C_t : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne

(mg.L-1) m : Masse du lit (g).

K_{th} : Constante de Thomas (L .mg-1 .min-1) .

q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg.g-1) .

F : Débit d'alimentation en solution de la colonne (L.min-1) t : Temps de percée relative à la concentration C_t en sortie de la colonne (min).

1.2.5.2 Modèle d'Adams – Bohart :

L'un des premiers à décrire les courbes de percée d'un lit de charbon actif en grain [29]. L'équation suivante donne le temps de percée en fonction de paramètres opératoires de l'adsorbent :

$$\log \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) = \frac{K_A \times N_0 \times Z}{U} - K_A \times C_0 \times t \quad \text{Eq. 1.2.}$$

Avec :

tb temps de percée (min),

C0 : concentration initiale (mg. L⁻¹),

U : vitesse dans le réacteur supposé vide (cm.min⁻¹),

N0 : capacité d'adsorption dynamique (mg. L⁻¹),

Z : hauteur de garnissage (cm), kAB : Constante d'Adams – Bohart

1.2.5.3 Modèle de yoon-nelson :

Un autre modèle pour décrire les courbes de percée relatives à l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. Il se présente sous la forme suivante [31]:

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

Eq. 1.3.

Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant. Les paramètres de Yoon-Nelson sont donnés par la forme linéaire suivante [32].

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

Eq. 1.4.

Avec :

C0: Concentration initiale en polluant (mg.L-1).

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne et au temps t (mg.L-1).

KYN: Constante de Yoon-Nelson (min-1).

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

1.2.5.4 Le modèle BDST :

Le modèle BDST peut être utilisé pour analyser les courbes de percée. Le modèle BDST est un modèle simple reliant le temps de percée (t_b) à la hauteur de la colonne (Z) en termes des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption.

L'équation peut s'écrire de la manière suivante [33].

$$t = \frac{N_0 \cdot Z}{C_0 \cdot U} - \frac{1}{k_a \cdot C_0} \cdot L \left[\left(\frac{C_0}{C} \right) - 1 \right] \quad \text{Eq. 1.5.}$$

Avec :

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

N_0 : Capacité d'adsorption par unité de volume du lit (mg.L^{-1}). U : Vitesse linéaire (cm.min^{-1}).

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

Z : Hauteur du lit (cm).

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

1.2.6 Travaux réalisés sur l'adsorption compétitive :

-En **1981**, Mark M. Benjamen et James O. Leckie ont 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 [34] .

-En **2001**, Bai et Brahman ont 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 [35].

-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 [36].

-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 : $[\text{HNO}_3]$, $[\text{HCL}]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ et l'EDTA qui est effectué pendant 30 min [37].

-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. [38].

-En **2006**, Iddou et Ouali ont étudié la bio-sorption du nickel par *Penicellium chrysogenum* 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* [39].

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. [39].

C'est ainsi que, Meçabih et al.

-En **2007** Dias et al 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-adsorbant 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%. [40].

-En**2011** Zermane a fait 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 de poudre (COIMP ainsi que des (oxy) hydroxydes ferriques) de type goethite et hydroxyde de fer amorphe HFO [41].

-En **2012**, Ruiping Liu et al ont proposé l'utilisation d'oxyde binaire de fer et d'aluminium (FeAlO*Hy) pour réaliser l'élimination simultanée de l'arséniate [As(V)] et du fluorure

F, et l'adsorption compétitive entre As(V) et F sont étudiées [42] .

-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 étudiée par des techniques discontinues. [43].

-En **2019**, Inga Hilbrandt et al ont mené une étude visant à estimer le potentiel d'un adsorbant d'hydroxyde de fer (μ 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 [44].

-En **2020** KAJEIOU ses coéquipiers ont fait l'étude sur l'Adsorption compétitive des ions de zinc, cuivre et plomb sur les fibres de lin l'objectif de cette étude est d'examiner les meilleures condition pour tester en vraie grandeur un dispositif de filtration des eaux de ruissellement urbaines pour évaluer la capacité d'adsorption des fibres de lin produites en

Normandie il sera placé sur un parking a l'entrée d'un bassin de rétention au havre[44]

1.3 Généralités sur les oxyhydroxydes :

1.3.1 introduction :

Actuellement les oxyhydroxydes de Fe(III) font l'objet de recherches appliquées dans plusieurs secteurs compte tenu de leurs caractéristiques présentant de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments. [45] Les oxyhydroxydes de Fe (III) en solution aqueuse ont fait également l'objet de nombreuses études et ont montré une efficacité non négligeable dans la dépollution des eaux [46] .

Il joue un rôle très important dans le cycle naturel de fer pour un système biologique, parmi les oxyhydroxydes de fer existants, Ferrihydrite (HFO) , la goethite (FeOOH) sont les plus courants [47].

Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs, océans, ou bien dans l'air sous formes des poussières [48].

1.3.2 définition :

L'oxyhydroxyde de fer(III), est un composé chimique de formule $\text{FeO}(\text{OH})$ sous forme anhydre. Il s'agit d'un oxyde hydroxyde de fer à l'état d'oxydation +3. Il existe également sous forme hydratée $\text{Fe}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$; le monohydrate $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Il peut également être décrit comme l'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, et est également appelé oxyde de fer jaune [49].

1.3.3 Les adsorbants :

1.3.3.1 Définition :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques [50] .

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [51] .

Dans l'industrie les solides les plus utilisées sont les charbons actifs les zéolithes les gels de silice et les alumines activées [52] .

1.3.3.2 Différents types d'adsorbants :

Le tableau ci-dessous résume les principaux adsorbants industriels , leurs Critère de la bonne qualité de l'adsorbant et leurs propriété physiques [53 – 54] .

Tableau 1 : principaux adsorbants leurs critère de choix et leurs propriété physique .

Les principaux adsorbants	Critère de bonne qualité	Propriété physique des adsorbants
<ul style="list-style-type: none"> - Les charbons actifs - Les argiles - Les zéolithes - Les alumines activées - Les gels de silice 	<ul style="list-style-type: none"> -Une haute capacité d'adsorption. -Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations. -Une sélectivité élevée. -Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau. -Une grande inertie chimique. -Un prix peu élevé. 	<ul style="list-style-type: none"> -rayon moyen des pores -surface spécifique des pores -masse volumique vraie -masse volumique de la particule -masse volumique apparente de la couche en vrac -porosité interne

1.3.4 Les différents types d'oxyhydroxydes de fer:

Il existe plusieurs types d'oxyhydroxydes de fer dans l'environnement. Les principaux types sont présentés dans le Tableau 1.2

Tableau 1.2 : Diversité de types d'oxyhydroxydes de fer [55] .

Oxyde de fer	couleur	Structure cristallin	Surface spécifique (m/g ²)
Goethite(α -FeOOH)	Jaune-brun	Orthorhombique	8-200
Hématite (α -Fe ₂ O ₄)	rouge	Rhomboédrique	10-90
Magnétite (Fe ₂ O ₄)	noir	Cubique	4-100
Maghémite(γ -Fe ₂ O ₃)	Rouge- brun	Trigonal	8-130
Femihydrate	Rouge- brun	Amorphe	100-700
Maghémite(γ -Fe ₂ O ₃)	Orange	Orthorhombique	15-260
Akaganeite β -FeOOH	Jaune-brun	Orthorhombique	20-150

1.3.4.1 Goethite :

Il est connu que la Goethite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. La Goethite (nommé d'après J.W. von Goethe) a une littérature particulièrement riche pour ses applications dans la science des sols, la géochimie, la minéralogie, la métallurgie, et dans la protection de l'environnement.

Les matériaux de type goethite ont généralement une grande surface spécifique (≈ 130 m²/g en moyenne) due à la taille de leurs particules de l'ordre du nanomètre [54].

Sa structure a été étudiée en 1968 par Szytula [55]. C'est un oxyde de fer hydraté de formule α -FeOOH. L'ion Fe(III) est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent 3 ions et 3 ions appelés ligands. La structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction .

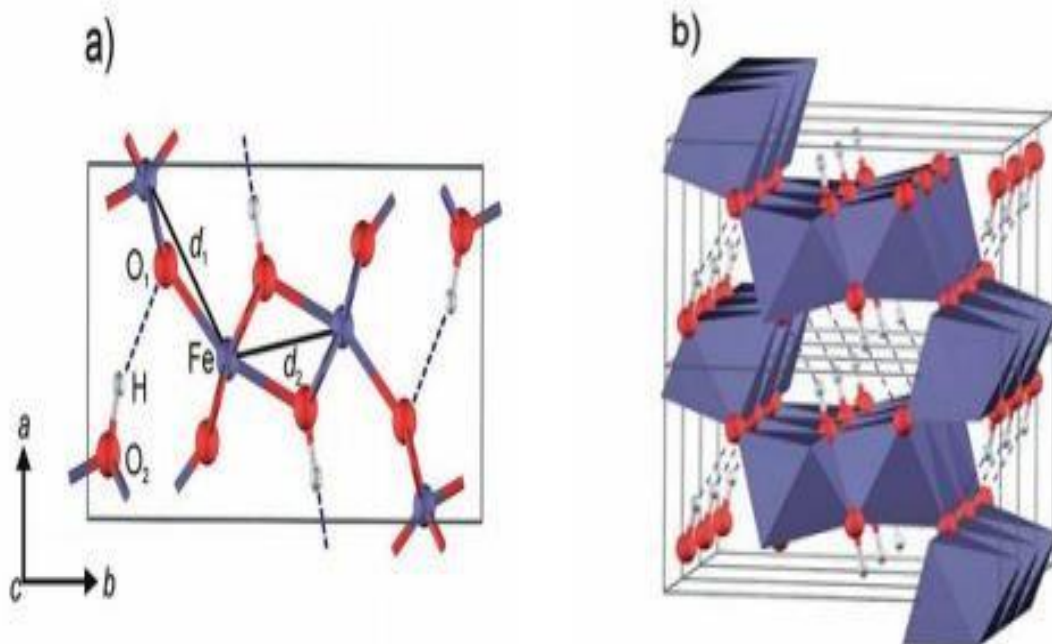


Figure1.3 : Structure cristalline de la Goethite. (a) Unité de cellule. (b) Disposition des unités octaédriques et des liaisons hydrogènes intra-structurelles [56].

1.3.4.2. Hydroxyde de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO :

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III) nano particulaire (2 à 6 nm) rencontré couramment dans le milieu naturel (eau, sols, sédiments) [57]. Elle est thermodynamiquement instable par rapport à la goethite et à l'hématite. La ferrihydrite est également utilisée comme

Le précurseur d'autres oxyhydroxydes de fer cristallisés (comme la goethite (α -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃)) [58] .

Les deux principaux types de ferrihydrite connus dans la littérature sont dénommés par rapport au nombre de raies de diffraction observés sur leur diffractogramme de rayons X : ce sont la ferrihydrite 2 lignes et 6 lignes [59] .

La structure de la ferrihydrite peut être représentée par un modèle monophasé avec un groupe d'espace hexagonal $p63mc$ et une maille avec des dimensions moyennes de $a = 5,95 \text{ \AA}$, $c = 9,06 \text{ \AA}$ [61] soit une structure similaire à celle de l'hématite. Elle en diffère par la présence de molécules de H₂O et de groupements OH occupant la position des atomes d'oxygène dans la structure de l'hématite. 20% de fer en structure tétraédrique et 80% en structure octaédrique sont contenus dans une forme de ferrihydrite idéale. La Figure 1.4 présente une maille hexagonale de la ferrihydrite.

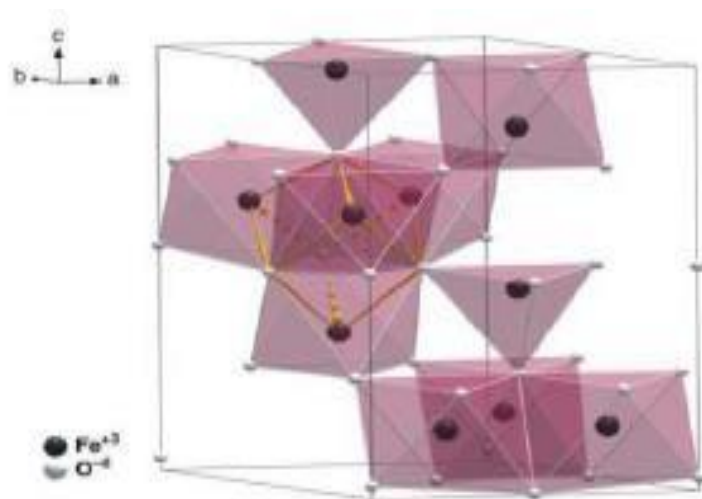


Figure 1.4 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite [60].

La structure exacte de la ferrihydrite est encore actuellement discutée. Les principales formes déterminées sont $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_6(\text{O}_4\text{H}_3)_3$; et $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [61]. Cette dernière est la plus souvent proposée dans les publications

1.3.5 Les travaux réalisés sur les oxyhydroxydes de fer :

-En **1996** : Emmanuelle Iger 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. [62].

-En **2002** : Christophe Lefebvre 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 [63].

-En **2003**, Dayton selon Cornell a utilisé la magnétite Fe_3O_4 chargée positivement, à pH acide, pour attirer les composés organiques chargés négativement. Après saturation, les magnétites ont été récupérées par des aimants après entraînement de la matière organique [64].

-En **2006** : Malgorzata Grybos a adopté une approche expérimentale du rôle de la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et de la dynamique des matières organiques 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 [65].

-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 goéthite en hématite en présence de la trace Fe(II) a été étudiée 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 [66] .

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

Cette étude à mis en évidence les avantages de la précipitation/vieillissement à bases température assistée par micro-ondes comme un processus de faible énergie pour transformer les oxyhydroxydes de fer, avec des applications probables dans la rhéologie de lisier, synthèse de nanoparticules, et adsorption [67] .

-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 [68] .

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 Analysee par DRX, DRIFT, MEB, analyse granulométrique, BET, PZC, ATG et DSC [69] .

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

La formation de la phase métallique α -Fe à partir de nanoparticules d'oxydes de fer et d'oxyhydroxydes de fer a été détectée. La phase métallique est formée à la suite de la réduction des ions fer lors du traitement de cavitation [70] .

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 a révélé de meilleurs performances en conditions acide ($H > 6$) qu'en milieu basique [71] .

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1 Introduction :

Dans ce présent chapitre nous nous sommes proposé en premier lieu de préparer les poudres oxydes hydroxydes de fer Goethite α -FeO(OH) et Hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)₃s en utilisant des méthodes que nous allons citer dans ce chapitre.

ensuite élaboration des adsorbants a base des oxydes hydroxydes de fer préparé en premier lieu ensuite testés dans l'adsorption de nos deux colorants

ensuite l'identification des propriétés texturales et structurales des poudres utilisé a l'aide de la caractérisation et le mode opératoire des différents matériels utilisé .

2.2 Préparation des poudres oxydes hydroxydes de fer :

2.2.1 Goethite α -FeO(OH) :

La goethite, α -FeO(OH), est l'oxy-hydroxyde de fer trivalent thermodynamiquement stable. Il s'ensuit que toute réaction de formation des oxy-hydroxydes de fer, à l'équilibre, aboutira à la formation de goethite [96] . Il est réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell [97].

Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 mL de Fe(NO₃)₃.9H₂O (1M) (> 98 %, Pro labo) avec 180 mL de NaOH (5M) (> 98 %, pro labo) sous agitation et bullage d'azote afin d'éviter la carbonatation par le dioxyde de carbone atmosphérique.[98] ensuite le mélange sera dilué à 2 L avec de l'eau distillée puis placé à l'étuve à 70 °C pendant 60 heures [99] . Après viens le séchage et le broyage du solide jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène .

2.2.2 Hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)₃s :

L'hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)₃, synthétisé selon le protocole de Schertmann et Cornell [100] cela consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de Fe(NO₃)₃·9H₂O 0,5 M. [97] Après, lavages répétés à l'eau distillée et centrifugations, le résidu solide obtenu est séché dans une étuve. Après broyage, la poudre est récupérée.

2.4 La Caractérisation des adsorbants:

L'identification des propriétés texturales et structurales des poudres d'oxyhydroxides de fer contribue à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'étude de processus d'adsorption.

Il existe plusieurs méthodes et techniques d'analyse qui permettent la caractérisation des poudres :

2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X ou diffractométrie X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [107] .

Elle consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons x ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non puis le rayonnement pénètre le Crystal [108] il Ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [109] .

2.4.2 Analyses thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée. Les températures auxquelles la masse d'un produit est modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence (départ de l'eau, Réaction chimique, etc...). Tous nos échantillons ont été chauffés jusqu'à 1000 °C avec un Gradient thermique égal à 10 °C par minute. L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type Staram labsys qui permet de travailler dans un domaine de température allant de 25 à 1250 °C.

2.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10⁻⁵ à 10⁻⁶ mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques 1µm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple [104]. Et permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ [105].

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés) [105.106]

2.4.4 Mesures texturales (BET) :

La surface spécifique d'un matériau désigne sa superficie réelle par opposition à sa surface apparente. Elle représente la surface totale par unité de masse et est exprimée en m^2/g consistent à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée initialement par Brunauer Emmett et Teller (BET).

2.4.5 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : fourier Transformed Infra Red spectroscopy) Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé cette méthode qui complète bien celle de la diffraction des rayons X.

Elle permet via la détection des vibration caractéristiques des liaison chimiques, d'effectuer l'analyse des fonction chimiques présentes dans le matériau [103] .

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, Correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

2.5 Méthodes de dosage :

2.5.1 Préparation des solutions :

Les solutions aqueuses des polluants on été préparées a partir d'une dilution Concentrée 1g / l . des solution mères,

Les concentrations exactes des solutions on été déterminées par spectrophotomètre d'absorption UV visible a l'aide d'une courbe d'étalonnage,

En fonction du volume du réacteur et de la concentration souhaitée, un volume donné de solution mère est prélevé, dilué dans une fiole jaugée et ensuite placée dans le réacteur.

2.5.2 Dosage :

La détermination des concentrations des deux polluants organiques est effectuée par dosage spectrométrique UV- visible . le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type (shimadzu 1900 pharmaspec) .

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($I = 1 \text{ cm}$) . Les longueurs d'onde maximales d'absorption de ces trois solutés sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm . Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate faible des échantillons qui sont dosés au fur et a mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photo dégradation .

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque polluant ainsi que le pH

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur du type HANNA.

2.6 Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe :

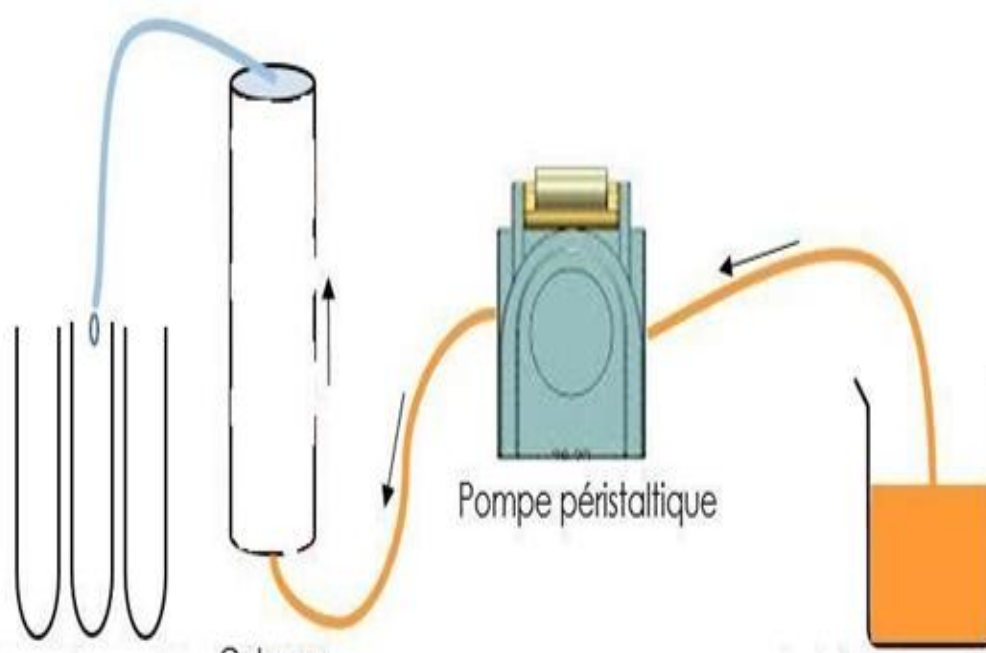


Figure 2.2 : Suivi de l'adsorption sur colonne

Des prises d'échantillon sont effectuées à la sortie de la colonne pour effectuer des mesures de l'absorbance aux longueurs d'ondes fixées.

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

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons la caractérisation des deux (oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO) par des analyses physico-chimique réalisé :DRX , ATD/ATG , infrarouge FTIR ,BET et le MEB , ainsi que les résultat d'adsorption sur colonne fixe . .

3.1. Caractérisation physico-chimique

3.1.1 Diffraction des Rayon X (DRX)

Les diffractogrammes obtenus des (oxy)hydroxydes (goethite et HFO) sont donnés dans les Figures 3.1

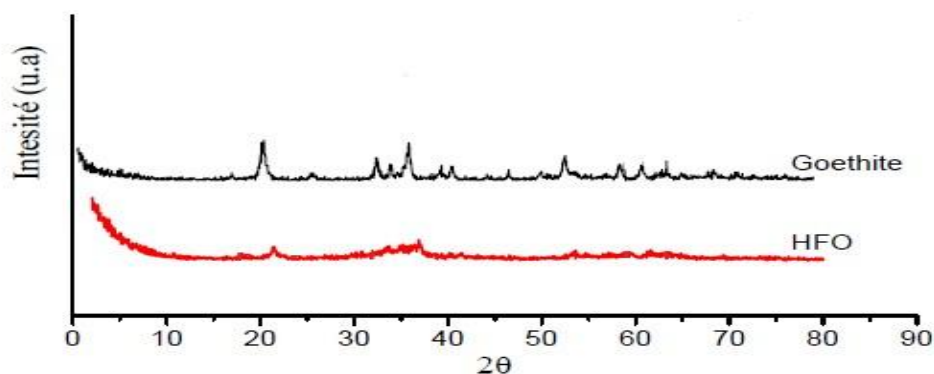


Figure 3.1 : Diffractogrammes montrant la néoformation des (oxy)hydroxydes (goethite, et HFO)

De façon globale, l'examen des diffractogrammes (Figures 3.1) montre l'apparition de certaines raies situées $2\theta \geq 20^\circ$ attribuées aux différents (oxy)hydroxydes de fer. Ceux-ci, existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % principalement pour la goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et hydroxyde de fer amorphe (HFO).

3.1.2 Analyse thermique différentielle :

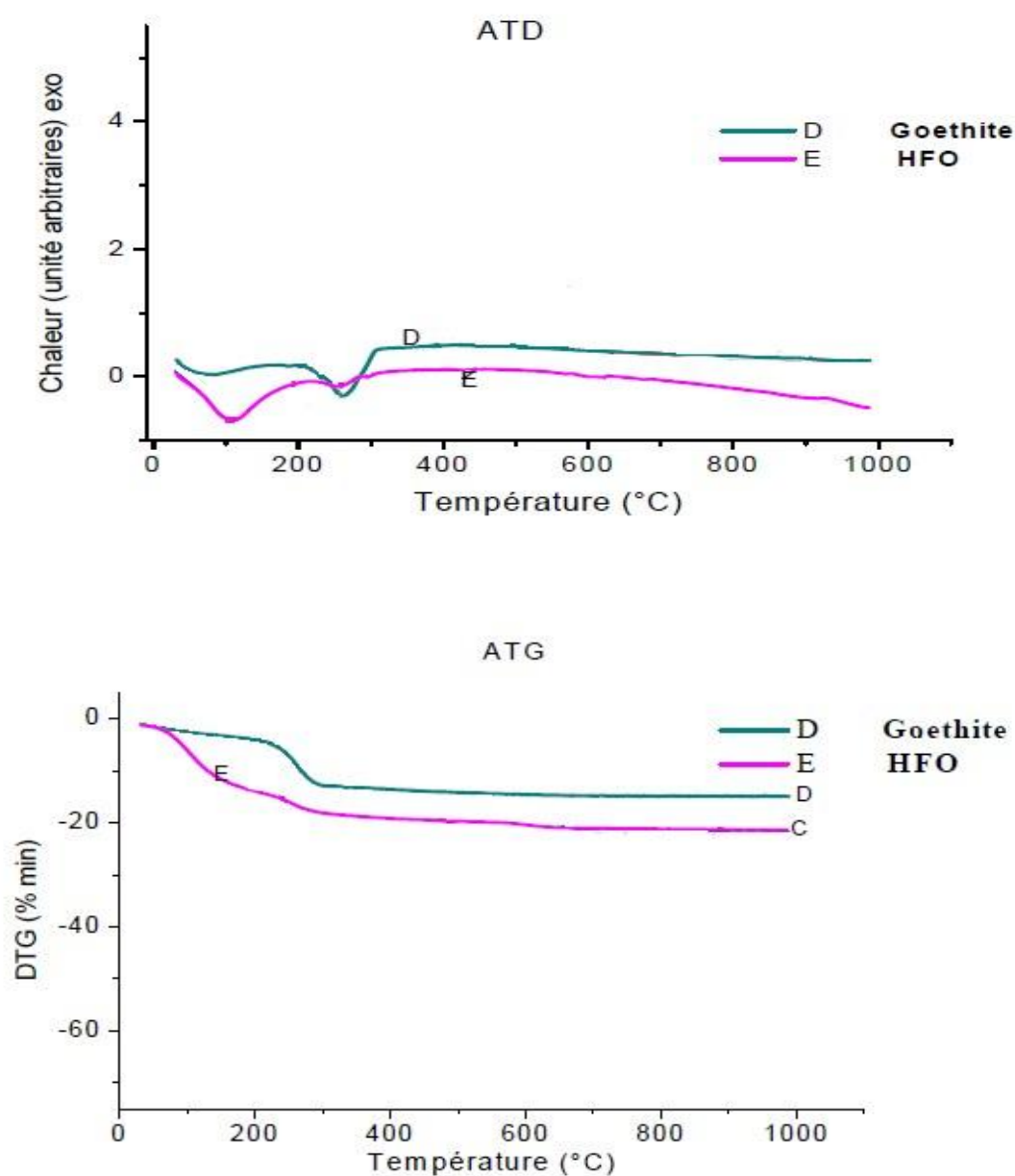


Figure 3.2: Courbes de l'analyse thermique des deux adsorbants étudiés.

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur les deux supports adsorbants préparés (oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO) a été réalisée afin d'identifier quelques éléments de structure et d'obtenir des informations sur les stabilités de ces matériaux. Les thermo grammes ATD/ATG des deux supports adsorbants préparés ont été obtenues entre 25 à 1000 °C avec une rampe de 10 °C/minute. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figure 3.2 A et B) ci-après.

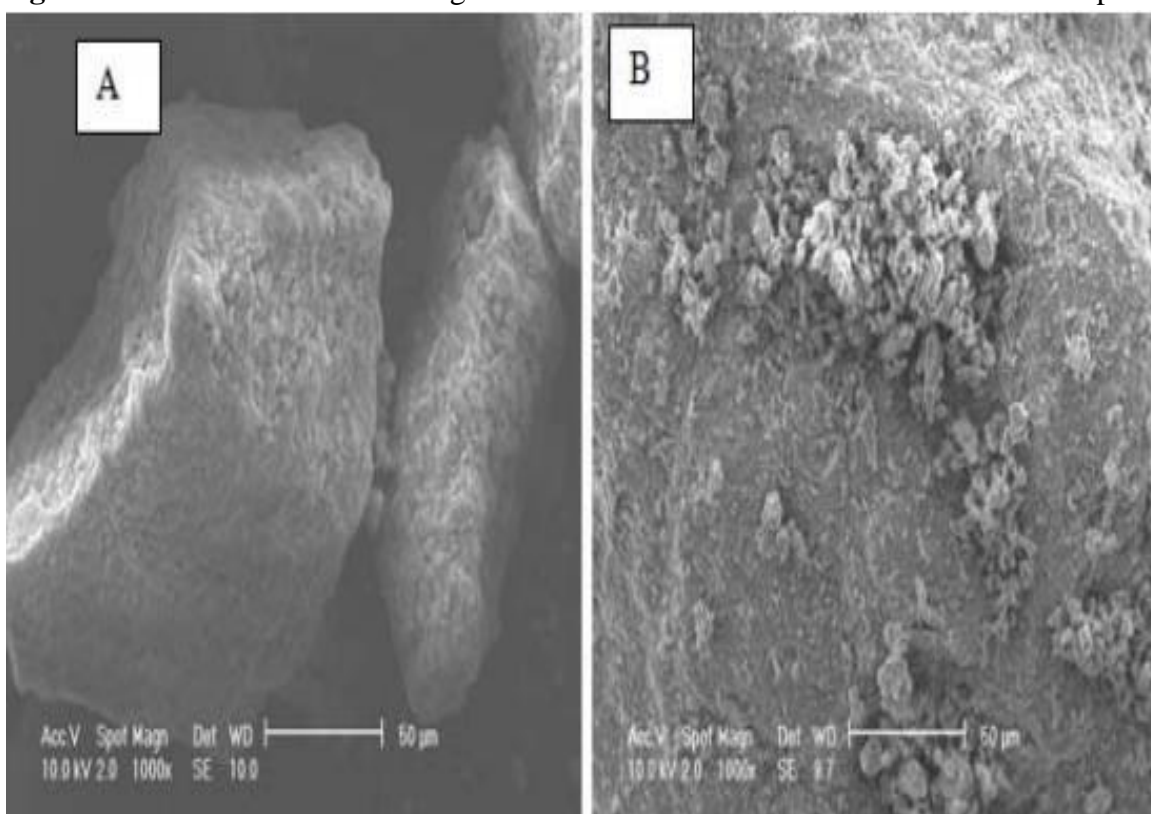
L'étude de la stabilité thermique de ces oxyhydroxydes montre que la goethite(stable jusqu'à 900 °C) est plus stable que l'hydroxyde de fer amorphe HFO (stable thermiquement jusqu'à 350 °C). Les pertes de masse correspondantes à la déshydratation sont de l'ordre de 7 % (goethite) et 24 % (HFO) obtenues respectivement à 110 et 140 °C.

Pour la deshydroxylation, ces pertes de masses sont de l'ordre 11 % (goethite) et 4 % (HFO) obtenues respectivement à 300 et 370 °C.

3.1.3 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB) :

La caractérisation au microscope électronique à balayage MEB Est un instrument particulièrement important il a été utilisée pour examiner la morphologie des matrices adsorbants préparées qui sont la goethite et l'HFO

Figure 3.3 : Images MEB montrant la morph



ologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés A: goethite; B : HFO.

Les images de MEB relatives à la goethite et HFO (Figure 3.3), montrent :

- des structures plutôt opaques.
- une morphologie non régulière.

Reflétant ainsi l'existence de ces (oxy) hydroxydes sous forme de précipités.

3.1.4 Mesures texturales (BET) :

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

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

Les mesures texturales des deux (oxy)hydroxydes ferriques préparées ont été effectuées, pour déterminer les surfaces spécifiques de ces support solides

Les valeurs obtenues des surfaces spécifiques de l'ensemble des matériaux utilisés par la méthode BET sont regroupées dans le Tableau 3.1 suivant :

Tableau 3.1 : Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés.

Adsorbants	Surfaces spécifiques (m ₂ .g ₋₁)
Goethite	38
HFO	200

3.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectrométrie IRTF est une méthode d'analyse sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié. Cette analyse est utilisée ici, non seulement, comme outil d'analyse minéralogique dans le but de compléter les

analyses diffractométriques, mais surtout pour mettre en évidence la néoformation des (oxy)hydroxydes ferriques suscités.

Les spectres IRTF sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution ($R= 8$). La Figure 3.6 et la Figure 3.7 présente les différents spectres relatifs aux deux (oxy)hydroxydes ferriques étudiés.

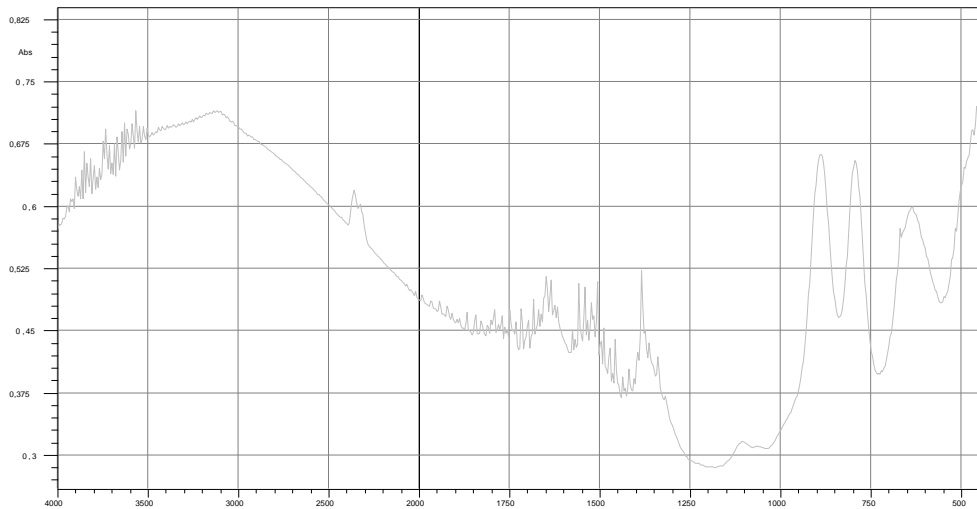


Figure 3.4: Spectres IRTF de la poudre goethite .

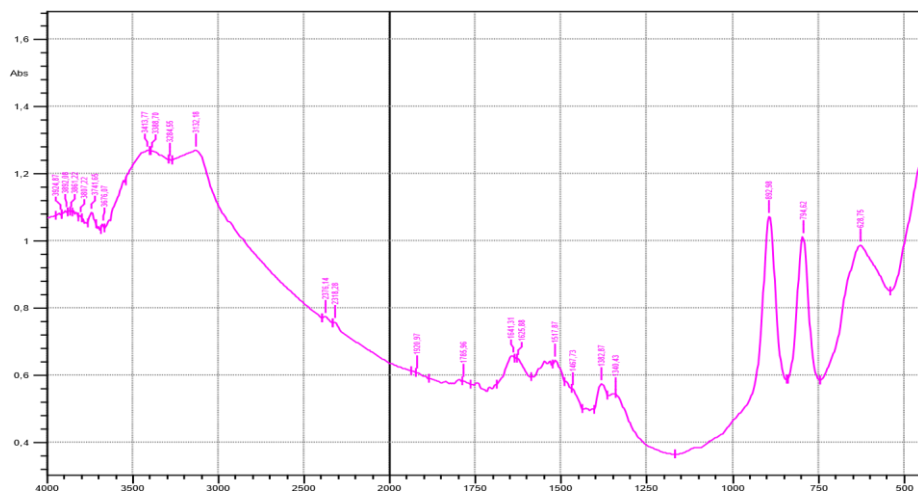


Figure 3.5: Spectres IRTF de la poudre HFO .

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est initialement la préparation et l'application des adsorbants à base d' (oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO) en particulier l'utilisation du procédé d'adsorption pour l'élimination des polluants sur des adsorbants, appliquer en mode dynamique sur des colonnes fixes , pour les différentes conditions opératoires examinées des courbes de percée ont été établies .

L'étude de ces courbes de percée a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La capacité d'adsorption des adsorbants à base d'oxy hydroxyde de fer augmente pour des débits d'écoulement faibles .
- Le temps de percée diminue pour des débits d'écoulement faibles .

Nos résultats ont permis d'affirmer que notre matériau à base d'oxy hydroxyde de fer goethite et HFO a des rendements d'élimination très élevés en mode continu .

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

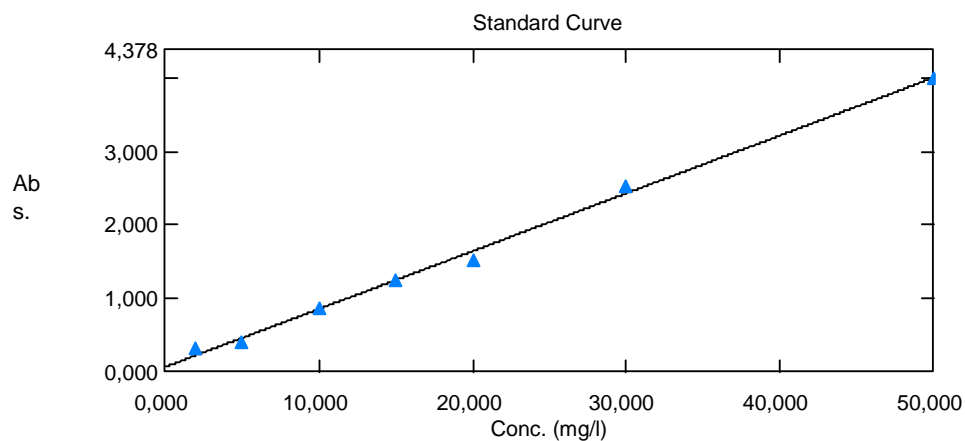
Nous pensons qu'il sera utile de continuer en réalisant les travaux suivants :

- Adsorption en système en mode compétitive d'adsorbats en dynamique.
- Variation de hauteur , concentration initiale au mono composé et multi composé

ANNEXES

✓ Courbes d'étalonnage :

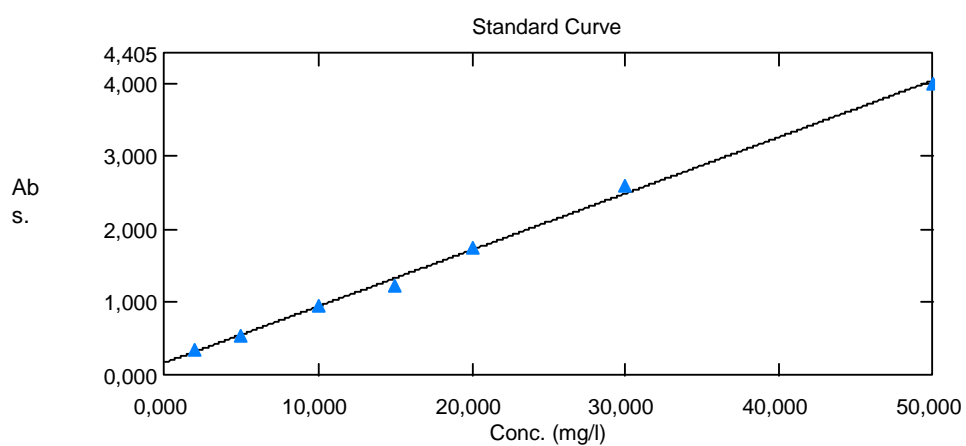
- Courbe d'étalonnage du colorant .



$$y = 0,0786144 x + 0,0745657$$

$$r^2 = 0,99659$$

- Courbe d'étalonnage du colorant



$$y = 0,0771903 x + 0,178628$$

$$r^2 = 0,99755$$

nm.

Poudre d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite)

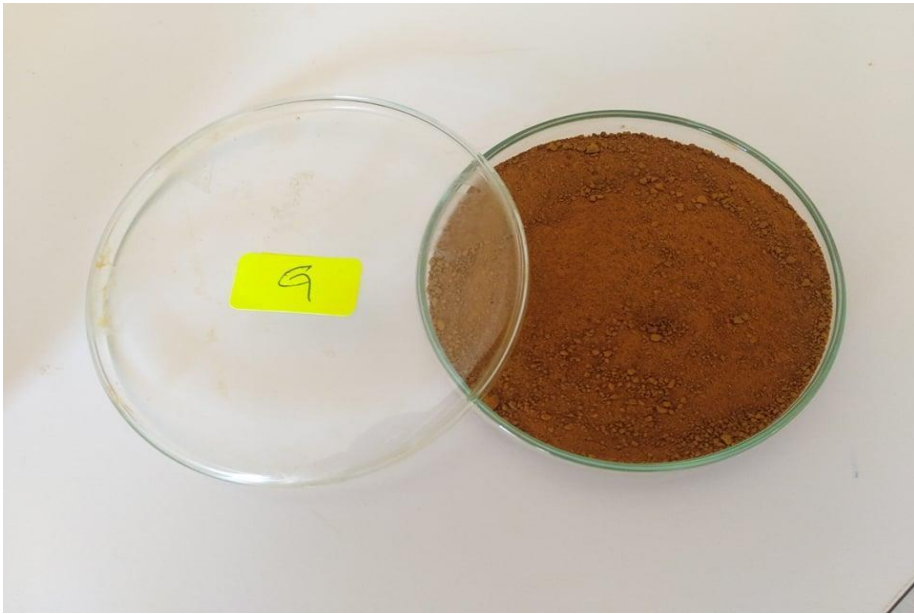


Figure0.1 : photo montrant la poudre Goethite α -FeO(OH) .

✓ La diffraction des rayons X (DRX)



Figure 0.2: photo montrant l'appareil de diffraction des rayons x (DRX)

- Le détecteur SSD160 TM est un détecteur silicium à piste (RTMS) à grande vitesse d'acquisition et à haute résolution
- Configuration du goniomètre
- Diamètre du cercle de mesure : variation continue avec 3 positions prédéfinies (500, 560, 600 mm)
- Taille maximale de l'échantillon : diamètre 50 mm, épaisseur de 30 mm
- Plateforme échantillon x, y, z motorisée et pilotable par logiciel d'une caméra fixée sur un second bras arrière permettant de sélectionner les points d'analyse.
- Visée double laser avec vidéo pour repérage de la zone de mesure et alignement de l'échantillon dans le plan de diffraction, la visualisation de la zone de mesure se fait sur l'écran du Pc de commande de D8

✓ Spectrophotomètre uv:



Figure0.3 : photo montrant l'appareil UV

✓ pompe péristaltique :



Figure0.4 : photo montrant la pompe péristaltique

Reference

- [1] J.F. Pankow, Aquatic chemistry concepts. Chelsea Michigan-USA: Lewis Publishers, (1991) 673.
- [2] W. Stumm, Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems, John Wiley & Sons, Inc, New York. (1992)
- [3]: GHOSH D.ETK.G.BHATTACHARYYA (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite.Appl. Clay Sci.
- [4]: ROBINSON T., G. MCMULLAN, R.MARCHANTETP .NIGAM (2001). Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène acriticalre view oncurrent treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol., 77, 247-255.
- [5] Y. Kismir, A.Z. Aroguz. 2011 « Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud, Chem. Eng. J. 172, 199–206 ».
- [6] ROBINSON T., G. MCMULLAN, R.MARCHANTETP .NIGAM (2001). Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène acriticalre view oncurrent treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol., 77, 247-255.
- [7] E.F.Iba.Ez ,Etude de la carbonisation et l'activation de precurseurs vegetaux durs ermous , these de doctorat , université de granada,(2002
- [8]Mellezouainia Sabrina Evaluation De La Toxicit2 de deux metaux lourds (Cadmium et zinc) sur le metabolisme energetique(respiratoire et photosynthétique) d'une plante aquatique <<elodea candensis>> these de doctorat
- [9] GHOSH D.ETK.G.BHATTACHARYYA (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite.Appl. Clay Sci.,20, 295-300.
- [10]JUANG R.S, F.C. WU ET R.L. Ts eng (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions.Environ. Technol., 18, 525-531.
- [11] L.Sigg,P. Behra, W. stumm, chimie des Milieux aquatiques (3eme Ed). dunod.France,2000)567

- [12] A.Manceau, M.A.Marcus, N.Tramura, quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X ray techniques . in application of synchrotron radiation in lowtemperature geochemistry and environmental science.reviews in mineralogy and geochemistry , Mineralogical society of america (2002)
- [13] - Perrat C., « Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». Mémoire de DEA (2001).
- [14] - Mekaoui M. « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». Thèse de doctorat d'état. (2001).
- [15] Duygulu, Y. B., (2004) "Decolorization of synthetic dye solutions by using basaltic tephra and clinoptilolite" thèse de doctorat, School of natural and applied sciences of middle east technical university.
- [16] : M. S.OULI, cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux, office des publications universitaire, 2008
- [17] - Cardot C « Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ». Edition Ellipses(1999).
- [18]. Martin. R.J, Al-Bahrani. K.S, "Adsorption studies using gas-liquid chromatography.III Experimental factors influencing adsorption", Water Res., 12, (1978), 879-888.
- [19]. Dash, R.R., Balomajumder, C., Kumar, A., "Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon" Chemical. Eng. J., 146, (2009)
- [20] -Moletta R. « Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. » 2^{ème} Edition technique et documentation, Lavoisier, pp.587-591(2006).
- [21] - Desjardins. « Le traitement des eaux », 2^{ème} édition. Montréal (1988). [22] : J. Jimmy, L. HUMPHRY, E. George, Procédé de séparation, Technique sélection, Dimensionnement, DUNOD 2001.

- [23] A. Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse doctorat, Université de Boumerdes, (2012).
- [24] N. Pekel, N. Sahiner, O. Güven, Development of new chelating hydrogels based on N-vinyl imidazole and acrylonitrile, *Radiation Physics and chemistry*, 59, (2000) 485-491.
- [25] A. Zoulalian, Transfert de matières et de chaleur au sein des adsorbants, *Technique de l'ingénieur N° (J 1302-1)*.
- [26] N. A. M. Besseling, Theory of Hydration Forces between Surfaces, *Langmuir*, 3 (1997) 2113 – 2122.
- [27] J. Bontoux, Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles, eaux usées, eaux de boissons qualité et santé, 2ème édition entièrement revue et complétée, Edition CEBE DOC, Apr, liège, (1993).
- [28] C.M. Creangă, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [29] Pierre le Cloirec. Adsorption en traitement de l'air. *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement*, (2000) G1 770-7.
- [30] M. Sahel, O. Ferrando-Dusart, Adsorption dynamique en phase liquide sur Charbon Actif : comparaison et simplification de différents modèles, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6(1), (1993) 63-80.
- [31] N. Tufenkji, M. Elimelech, Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions, *Langmuir*, 20 (2004) 10818 – 10828
- [32] S. Gupta, B.V. Babu, Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chem. Eng. J.*, 150 (2009) 352-365.
- [33] C. Jeon, K.H. Park, Adsorption and desorption characteristics of mercury (III) ions using aminated chitosan bread, *Water Res.*, 39 (2005) 3938-3944.

- [34] B. Mark.M & L.James.O, « Compétitive 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.
- [35] P.W. Ramkete, "bio-sorption of nickel (II) by pseudomonas stutzeri", (2000), <https://www.researchgate.net> .
- [36] S.BAI, T.E.ABRAHAM (2001), bio-sorption of chrome (VI) from aqueous solution by Rhizopus nigricans. *bioresource technology*.79:73-81.
- [37] M.WATANABE (2003), bio-sorption of Cd ion using a photosynthetic bacterium, *Rhodobacter sphaeroides S* and marine photosynthetic bacterium, *Rhodovulum sp.* and their bio-sorption kinetics. *Journal of bioscience and bioengineering*.95:374-378.
- [38] A.L.FERRAZ, T.TAVARES, J.A.TEIXEIRA (2004), Cr (III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical engineering journal*.105:11-20
- [39] 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).
- [40] Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S., López, R., Macias, F., "Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate", *Geoderma*, 138, (2007), 12-19.
- [41]. 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-oX blida.
- [42] 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.
- [44] 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.

- [45]. Borch, T., et al., *Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics*. Environmental Science & Technology, 2009. **44**(1): p. 15-23.
- [46]Tofan-Lazar, J. and H.A. Al-Abadleh, *ATR-FTIR studies on the adsorption/desorption kinetics of dimethylarsinic acid on iron-(oxyhydr) oxides*. The Journal of Physical Chemistry A, 2012
- [47].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) .
- [48] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photo- catalyse TiO2 UV pour l'élimination de composés organiques volatils , Université de Rennes 1 ,Thèse de Doctorat (2007).
- [47]W.Remache, Efficacité photo catalytique des oxydes de Fer (Hématite) et des acides Carboxyliques sur la dégradation de dérivés phénoliques chlorés en solution aqueuse, Université Mentouri Constantine -1-,Thèse de Doctorat (2018).
- [48].Duc.Myriam, contribution à l'étude des mécanismes de sorption au interfaces solideliquide
: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, thèse de doctorat,(2002).
- [49] 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).
- [50] : LIANG-MING SUN et FRANCIS MEUNIER, technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption aspects théoriques, centre FRANÇIAS, P J2730-3
- [51]Arris sihem, étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales. Université de mentouri constantine 2008
- [52] A-N°27 VOLUME –B, juin (2008)
- [53] : MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organique molécules frome aqueuse solution on carbone matériaux, carbone, 42, 83, 94. 2004

- [54] : S. E. CHITOUR, chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger (1981)
- [55] 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).
- [56]. Szytuła, A., et al., *Neutron Diffraction Studies of α -FeOOH*. physica status solidi (b), 1968. **26**(2)
- [57] F.Maillot, structure locale des nano-oxyhydroxydes de fer (III) de type ferrihydrite et schwertmannite, Diss paris 6, thèse de doctorat (2011).
- [58] 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) <http://doi.org/10.1038/s42004-020-0269-2> .
- [59] 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).
- [60]Cornell .SchwertmannU.(1996). « The iron oxides. Wein-hein : VCH verlage.570p. »
- [61]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).
- [62]Zachara, J. M., Steven, C., Smith., James, K. F., "The effect of biogenic Fe(II) on the stability and sorption of Co(II)EDTA²⁻ to goethite and a subsurface sediment" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64,(2000), 1345-1362.
- [63] 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).
- [64] 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)

- [65] Comell, R.M., Schwertman, U., "The iron oxides, Structure properties", reactions, occurrences and use" 2003, Wiley-VchVerlagGmbH& Co. KGAA, Weinheim.
- [66] T. Weber, Etude expérimentale et modélisation des modes d'association du fer avec la matière organique naturelle, Paris 6, thèse de doctorat (2006).
- [67] 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).
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] Y.Glocheux, A.B. Albadarin, Ch.Mangawadi, E.Stewart, 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.
- [72] Michel Fontanille; Yves Gnanou; 3^{ème} édition ; Dunod, Paris, 2002, 2005, 2010, 2013
- [73] R.Fak hfekh Hamdeni, Performances du système hybride précipitation/ microfiltration et de la nano filtration dans l'élimination du fer pour la potabilisation de l'eau, université Claude Bernard Lyon 1, thèse de Doctorat (2017).

- [74] R.M Cornell et U.Schwertmann, « The iron oxides, Structure, Properties, Reaction, Occurrences and use », 2nd Completely Revised and Extended Edition edition, Weinheim: Wiley-VCH, (2003).
- [75] Stéphane Andrieu ; Introduction aux couches minces et réseaux. Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides , II.1-2 ; Brasov (2003).
- [76] Hans Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher John PLUMMER – 2001 ; Matériaux polymères Propriétés Mécaniques et Physiques – p31
- [77] www.Thechniques de l'ingénieur.com
- [78] Patrick Combette, Isabelle Ernoult ; Physique des polymères ; p59 ; (2005)
- [79]: Y. Natsume, H. Sakata, Materials Chemistry & Physics, 78 (2002) 170.
- [80]: A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.
- [81] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés des films ZnO, Université Mentouri Costantine, Thèse de Magister (2010)
- [82] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, Université Mohamed Khider De Biskra, Thèse de Doctorat (2014).
- [83]: Thèse de doctorat Attaf Université de Constantine 2000.
- [84]: T.P. Niesen and M.R. de Gruine, Solid State Ionics, 151 (2002)
- [85] d.b. wolfe, j.c. love, k.e. paul, m.l. chabinyk and g.m. whitesides, Appl. Phys. Lett, 12, 80 (2002). [67] j.p. boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. galaup, Images de la Physique, Presse Universitaire de France, (1998).
- [86] b. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blanchard-desce, Optical Materials, 9, 265 (1998).
- [87] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49, 3993 (1978).

[88]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.

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

[90] M.Chandhary, Pritha Bhatta Charya, Abhijit Maiti, «synthesis of iron oxyhydroxides nanoparticules and its applications for fluoride removal from water», *Journal of environmental chemical engineering*, V.4, n°4, (December 2016), 4897-4903.

[91] S.V. Stolyar, O.A. Buyukov, R.N. Yaroslavtsev et al, « ion

[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] 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

[96] P. Refait, M. Abdelmoula, J.M.R Génin, Mechanisms of formation and structure of Green Rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions, *Corros. Sci.* 40 (9) (1998) 1547.

[97]135. Schwertmann, U., Cornell, R.M., "Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization", 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b).

- [98]132. Lenoble, V., "Elimination de l'arsenic pour production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants", thèse de doctorat. N°24, Université de Limoges, France, (2003).
- [99]159. Xu, J., et al., *Adsorption behavior and mechanism of glufosinate onto goethite*. Science of The Total Environment, 2016.
- [100]Cornell, R. M., Schwertmann, U., , *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003
- [101] L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J.G. Bañuelos, *Materials Chemistry and Physics*, 77, (2002).
- [102] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Materials*, 30, (2007).
- [103]Durrieu F. Farcas F., Mouillet V., influence of UV radiation on the ageing of a styren/butadien/styrene (sbs) modified bitumen : comparison between laboratory simulations and the on site ageing , fuel (2007) .
- [104]EBERHART J.P.: *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod 1989
MAURICE F., MENY L.,
- [105]TIXIER R.: *Microanalyse et microscopie à balayage*. Les Editions de Physique 1978
- [106]J. W. Jeffry, *Method In X-R Cristallography Et Radiographie*, 2000.
- [107] M. W. Buerger, In *X-R Cristallography*, J. Wilen and Sons New York , INC, 1958
- [108] LaB6 SRM 660a, NIST, Gaithersburg, MD 20899, Etats-Unis
- [109] ROISNEL T. and RODRIGUEZ-CARVAJAL J., *Proceedings of EPDIC 7*, 118(2000)

