

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de technologie

Département de Génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention de diplôme de master 2

Spécialité : Génie des matériaux

Intitulé du mémoire

**Adsorption en système discontinu
(batch) sur des adsorbants à base
d'oxyhydroxydes de Fer**

Présenté par :

Melle Ould baba ali Yasmine

Mlle Ramdane Saida

Encadré par :

Pr.Zermane Faiza

Mlle Chahih Amina Amel

Année universitaire 2020-2021

الملخص

الهدف الأساسي من هذه الدراسة هو دراسة ، كخطوة أولى ، الامتزاز في أنظمة مركبة مفردة من 4- نيتروفينول (NP4) ، وبرتقال الميثيل (MO) على اثنين (أوكسي) هيدروكسيدات الحديدك (جيثيت αFeOOH وهيدروكسيد الحديد غير المتبلور HFO).

تكشف نتائج حركية الامتزاز الخاصة بالنظام فقط معدلات إزالة تزيد عن 90% لكلا المادتين الممتزتين تظهر نمذجة النتائج التجريبية أن نموذج Freundlich يمثل بشكل أفضل متساوي درجة حرارة الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيدات (أوكسي) ، ميثيل برتقالي ، 4-نيتروفينول.

RESUME

L'objectif principal de cette étude consiste à étudier, l'adsorption en systèmes mono composé simple du 4-nitrophenole (4NP), du méthyle orange (MO) sur les deux oxyhydroxydes ferriques (goethite FeOOH et hydroxyde de fer amorphe HFO) ainsi que la caractérisation de ces derniers par DRX, BET et MEB.

Les résultats de la cinétique d'adsorption en système seul révèlent des taux d'élimination qui dépassent les 90% pour les deux adsorbats sur les deux adsorbants leur modélisation montre que le modèle de Freundlich représente mieux les isothermes d'adsorption.

Les mots clés : Oxyhydroxydes, Goethite, HFO, méthyle orange, 4-nitrophenole, adsorption.

Abstract

The main objective of this research is to study the adsorption of 4-nitrophenol (4NP and Méthyle orange (MO) on two type of iron oxyhydroxydes (Goethite and HFO) in single compound systems and characterized theme by DRX and BET, MEB.

The results of kinetics adsorption in single compound system reveal that the removal rates exceed 90 % for both adsorbates on both adsorbents, their modeling shows that the Freundlich model give a better representation of the adsorption isotherms

Key words: (oxy) hydroxides, Goethite, HFO, methyl orange, 4-nitrophenole, adsorption.

REMERCIEMENTS

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

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant, de m'avoir donné la force, le courage et la patience sans lequel ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie ma promotrice Professeur ZERMANE Faiza de m'avoir orienté et encadré tout au long de ce projet de fin d'étude, pour sa disponibilité, sa confiance, et ses précieux conseils.

Je remercie également ma Co-promotrice, Mademoiselle CHAHIH Amel, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, le temps qu'elle y a consacré, ainsi que pour ses remarques avisées qui ont été d'une grande utilité.

J'adresse mes vifs remerciements au professeur CHAKNANE Benamar, pour toutes ses réponses à nos interrogations ainsi que pour sa disponibilité.

Je souhaite adresser un remerciement particulier à tous mes enseignants du département de Génie des Procédés en particulier ceux de la spécialité génie des matériaux.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.

Je remercie infiniment ma très chère mère, ma raison de vivre, de m'avoir soutenu et encourager tout au long de mon parcours, de m'avoir donné la force et tendresse dont j'avais besoin, ainsi que pour tous ses sacrifices.

Je remercie également mon frère Amine, pour son soutien moral et ses encouragements, mes tantes Amel et Lila pour toute leur aide, leurs encouragements et leur dévouement à mon égard.

Pour finir, je remercie mon binôme, pour son sérieux et sa persévérance.

Ould baba ali Yasmine.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'Environnement (PIMAE) à l'université Saad DAHLAB-Blida 1.

Je remercie en premier, le grand tout puissant ALLAH de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans les meilleures circonstances et en bon santé.

Je tiens à remercier tout d'abord, ma promotrice Pr ZERMANE .F, d'avoir accepté de diriger ce travail, ses conseils, ainsi que la confiance qu'elle a toujours témoignée tout au long du projet.

J'exprime mes chaleureux remerciements à ma Co-promotrice Mademoiselle CHAHIH Amel, d'avoir accepté de codiriger cette thèse et pour l'aide qu'elle m'a apporté.

Je remercie également le professeur B. CHAKNANE , pour sa disponibilité et ses remarques pertinentes.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie vivement tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire et ceux du département de Génie des Procédés en particulier.

Ramdane Saida

Je dédie ce travail avec amour et reconnaissance

A ma raison de vivre, la lumière de ma vie, celle qui m'a donné la vie,

*ma chère **Maman***

*A mon tendre frère **Amine**,*

*A mes deuxièmes mamans, mes douces tantes **Amel** et **Lila***

*A mes **Grand** parents,*

*A mes oncles **Salim**, **Hafid** et **Lyes**,*

*A mon oncle **Abdou** et sa femme **Fatima***

*A mon cher **Amine**,*

*A ma sœur de cœur, mon binôme, **Saida**, je te dédie notre travail au
nom des cinq années passées ensemble, de nos souvenirs inoubliables,*

et de notre amitié indestructible.

DEDICACES

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A LA MEMOIRE DE MON PERE

Ce travail est dédié à mon père, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, que

Dieu lui accorde son vaste paradis.

A MA CHERE MERE

A l'exceptionnelle, la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur,

Qui m'a toujours supporté, protégé et qui aucun mot ne puisse décrire mes sentiments d'amour.

Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu me portes depuis mon enfance.

Qu'ALLAH t'accorde la santé et la longue vie.

A MES CHERES SŒURS ET MON FRERE

Aucun ne pourra décrire, vos soutiens et vos encouragements me donnent la force de

Continuer. Vous étiez toujours à mes côtés.

MA SCEUR D'AME

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

Mon binôme « YASMINE ».

LISTE DES ABREVIATIONS

4-NP	4 Nitro-phénol
Mo	Méthyl orange
Qe	quantité d'adsorbat nécessaire pour la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant (mg.g-1)
HFO	Hydroxyde de fer amorphe
Ce	la concentration résiduelle du polluant à l'équilibre (mg.L-1)
1/n Kf	Constante de Freundlich qui caractérise l'isotherme d'adsorption
ai,j	coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j
$K_0 F_i$ et $n_0 i$	coefficient de l'isotherme (mono-soluté) de Freundlich ($q_e = K F_i . C_e^{n_0 i}$) de l'espèce i.
G	Goethite

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Les 4 étapes de l'adsorption (adapté de Weber, 1984).....	6
Figure 1.2 : Courbes représentatives des types d'isothermes d'adsorption.....	11
Figure 1.3 Structure de la Goethite selon Schwertmann et Cornell.....	15
Figure 1.4. Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	19
Figure 2.1 : Schéma du secoueur utilisé lors de la cinétique d'adsorption.....	28
Figures 3.1.1 : Diffractogrammes montrant les pics de Goethite et HFO.....	32
Figure 3.1.2 images MEB montrant la morphologie des deux Oxyhydroxydes de Fer.....	33
Figure 3.1 : Courbes montrant l'évolution du rendement d'élimination de MO en fonction du temps de contact utilisés sur les deux poudres adsorbants (Goethite, HFO).....	35
Figure 3.9 : Courbes montrant l'évolution de la quantité adsorbée sur Goethite en fonction de la concentration initiale de la solution de Méthyl Orange.....	43
Figure 3.10 : Courbes montrant l'évolution de la quantité adsorbée sur HFO en fonction de la concentration initiale de la solution de Méthyl Orange.....	44
Figure 3.11 : Courbes montrant l'évolution de la quantité adsorbée sur HFO en fonction de la concentration initiale de la solution de 4-Nitrophenol.....	44
Figure 3.12 : Courbes montrant l'évolution de la quantité adsorbée sur Goethite en fonction de la concentration initiale de la solution de 4-Nitrophenol.....	45
Figure 3.13 : Courbes montrant l'évolution de la quantité de MO adsorbée en fonction du temps.....	47
Figure 3.14 : Courbes montrant l'évolution de la quantité adsorbée de 4NP en fonction du temps.....	47
Figure 3.15 : Isotherme d'adsorption du Méthyl Orange sur les quatre supports adsorbants à base de Goethite et HFO.....	50
Figure 3.16 : Isotherme d'adsorption du 4NP sur les quatre supports adsorbants à base de Goethite et HFO.....	51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Récapitulatif des propriétés de la chimisorption et physisorption.....	6
Tableau 1.2 : Applications et caractéristiques des différents adsorbant.....	8
Tableau 1.3: Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer les plus importants.....	14
Tableau 1.4 : Propriétés des principaux types de polymères.....	17
Tableau 2.1 : Principales propriétés du Méthyl orange.....	25
Tableau 2.2 : Principales propriétés du 4-Nitrophenol.....	26
Tableau 3.1 : Valeurs des surfaces spécifiques obtenues pour les Oxyhydroxydes de Fer Goethite et HFO.....	34
Tableau 3.2 : constantes cinétiques d'adsorption des deux adsorbats pour les modèles du pseudo-premier et deuxième ordre.....	48
Tableau 3.3 Paramètres du modèle appliqué relatif à l'adsorption du Méthyl orange sur les quatre supports adsorbants.....	48
Tableau 3.4 Paramètres du modèle appliqué relatif à l'adsorption du 4NP sur les quatre supports adsorbants.....	52

Table des matières

CHAPITRE 1 MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE.....		
1.1	L'adsorption	4
1.1.1	Définition :	4
1.1.2	Types d'adsorption :	4
1.1.3	Description du phénomène d'adsorption :	6
1.1.4	Types d'adsorbants :	6
1.1.5	Paramètres influençant l'adsorption :	7
1.1.6	Classification des isothermes d'adsorption :	8
1.2	Les Oxyhydroxydes :	11
1.2.1	Définition :	11
1.2.2	Classification des oxyhydroxydes :	12
1.2.3	Goethite (α -FeOOH) :	12
1.2.4	Hydroxyde de fer amorphe (ferrihydrite ou HFO) :	13
1.3	Les polymères et couches minces :	Erreur ! Signet non défini.
1.3.1	Les différents types de polymères :	14
1.3.2	Les méthodes d'élaboration de couches minces :	Erreur ! Signet non défini.
CHAPITRE 2 Matériels et méthodes utilisés.....		15
2.1	Préparation des adsorbants :	16
2.1.1	Préparation de la Goethite :	16
2.1.2	Préparation de l'hydroxyde de fer amorphe HFO :	16
2.2	Caractérisation des Adsorbants :	16
2.2.1	L'analyse minéralogique :	16
2.2.2	Observation en microscope électronique à balayage (MEB) :	17
2.2.3	Mesures texturales BET :	17
2.3	Aperçu sur les adsorbats utilisés :	Erreur ! Signet non défini.
2.3.1	Le Méthyl Orange :	Erreur ! Signet non défini.
2.3.2	Le 4-Nitrophénol :	Erreur ! Signet non défini.
2.4	Application à l'adsorption :	18
2.4.1	Méthode de dosage :	18
2.4.2	Protocoles expérimentaux :	18

CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS	
3.1 Caractérisation physico-chimique.....	30
3.1.1 Analyse par diffractogrammes à rayon X.....	30
3.1.2 Analyse par microscope électronique à balayage.....	31
3.1.3 Mesures texturales BET.....	31
3.2 Résultats de l'adsorption :	Erreur ! Signet non défini.
3.2.1.1 Cinétique d'adsorption.....	36
3.2.1.3 Effet de masse.....	38
3.2.1.4 Effet de la concentration initiale :	40
3.2.2 Application de la modélisation en cinétique d'adsorption.....	42
3.2.2.1 Ordre de cinétique d'adsorption.....	42
3.2.2.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	44

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est devenue une réalité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels.

La pollution, phénomène complexe, est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels affectant à des degrés divers toutes les zones urbaines, industrielles, rurales et l'environnement aquatique. Elle touche aussi bien le sol, l'eau que l'air et peut atteindre les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les marais, les lacs, la mer ainsi que les eaux souterraines. [1]

La pollution et la contamination des eaux causées par les déchets industriels nécessitent une attention particulière. L'industrialisation cause de nombreux problèmes environnementaux qui affectent de près ou de loin la santé et le bien-être de l'homme.

Les effets nocifs et indirects qui touchent la santé humaine sont liés à la contamination des eaux par des polluants peu biodégradables qui peuvent se stocker et se concentrer dans les organismes vivants. [2]

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des influents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption.

Dans ce contexte de nombreux travaux scientifiques sur les traitements des eaux usées se sont orientés vers l'élimination des colorants. Tous les résultats obtenus par l'adsorption en systèmes mono soluté et mélange binaire sont influencés par plusieurs paramètres tel que : le pH, la température, les types d'adsorption....etc. Les recherches s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de ces polluants impliqués directement dans l'apparition du déséquilibre des écosystèmes.

Le but de notre travail consiste à effectuer des essais d'adsorption sur des oxyhydroxydes de fer (HFO et Goethite)

De façon générale, le plan de ce mémoire s'articulera de la manière suivante :

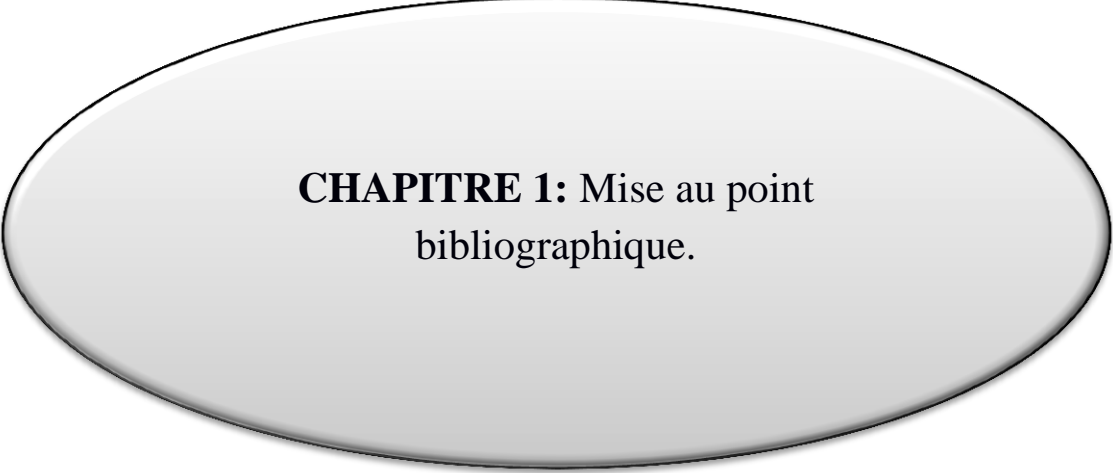
En première partie, nous présenterons des généralités sur les oxyhydroxydes, l'adsorption ainsi que les Polymères.

La deuxième partie sera consacrée à la présentation du matériel et des méthodes utilisées dans cette étude. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des différentes matrices préparées, de quantification des solutés et des protocoles expérimentaux utilisés seront aussi présentés.

La troisième partie sera consacrée à la présentation des différents résultats:

- ✚ La caractérisation des supports solides par DRX, BET, MEB
- ✚ Les résultats des différentes expérimentations réalisées.

Cette étude sera clôturée par une conclusion. Enfin une conclusion générale sera exposée, accompagnée de propositions d'axes de recherche qui pourraient compléter cette étude).



CHAPITRE 1: Mise au point
bibliographique.

1. L'adsorption

La pollution des eaux par des polluants d'origines diverses est la source de plusieurs nuisances pouvant engendrer de graves maladies ou même la disparition de certaines espèces.

La présence de ces polluants dans les eaux superficielles ou souterraines dans la nature peut être nocive à la vie humaine ainsi qu'à la faune et la flore. Leur élimination fait appel à plusieurs méthodes ; parmi elles l'adsorption qui est l'une des techniques d'élimination de ces polluants.

Dans ce qui suit, nous développerons les principales caractéristiques et propriétés des adsorbants fréquemment utilisés.

1.1 Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible. Dans lequel il y a agglomération d'un soluté (communément appelé adsorbat) exposé dans une phase fluide, liquide ou gazeuse, à la surface interne d'un matériau adsorbant. [1] L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant.

La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

Les phénomènes d'adsorption sont exothermiques. Ils se produisent avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. [2] L'exothermicité d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures. [1]

Le phénomène de régénération des adsorbants qui se produit sous l'action de la température ou de la pression s'appelle la désorption. [3]

1.2 Types d'adsorption :

La classification des adsorptions se fait selon les types de liaisons mis en jeu durant le phénomène d'adsorption

- L'adsorption physique : Ce phénomène met en jeu des liaisons faibles, de type Van Der Waals. Dégageant une chaleur de 8 à 10 Kcal.mol^{-1} . [4]
La physisorption étant spontanée ne nécessite pas d'énergie d'activation.

L'adsorption physique n'endommage pas la structure moléculaire initiale.
[5]

- L'adsorption chimique : Elle est basée sur les liaisons covalentes. L'adsorption chimique est irréversible. La présence de sites réactifs démontre l'existence de liaisons. En outre, la chimisorption est plus exothermique que la physisorption, soit de 40 à 200 kJ.mol⁻¹. [6]

Bien que cette différence soit catégoriquement utile, il est inévitable d'évoquer les deux types d'adsorption, car les deux sont réalisables simultanément. [7] L'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbé et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.[8]

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.[9]

Tableau 1.1 : récapitulatif des propriétés de la chimisorption et physisorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaisons	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorption	Plus élevée que la Température d'ébullition de l'adsorbé
Individualités des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Faible	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 Kcal /mole	Supérieur à 10 Kcal/mole

1.3 Description du phénomène d'adsorption :

L'adsorption s'effectue selon plusieurs étapes cinétiques, qui peuvent intervenir simultanément ; soit quatre étapes illustrées sur la figure suivante :

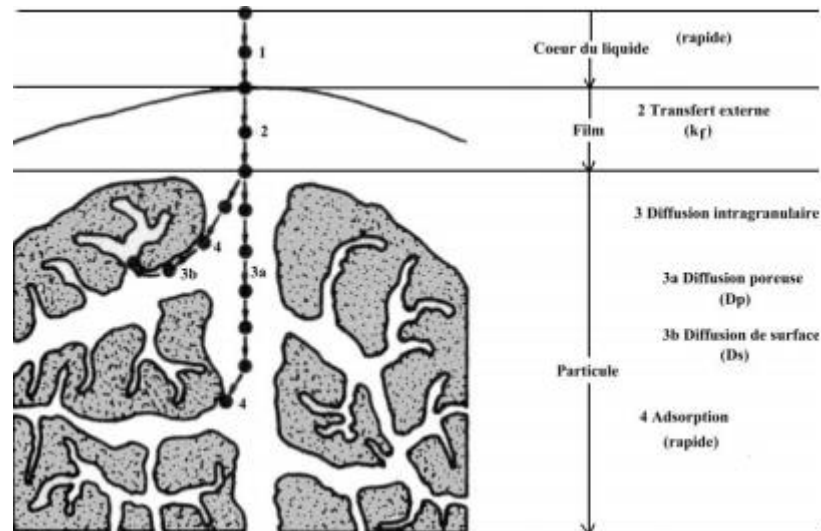


Figure I.1 : Les 4 étapes de l'adsorption (adapté de Weber, 1984).

- 1- Transfert du soluté du cœur de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant solide.
- 2- Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- 3- Diffusion du soluté sous l'effet du gradient de concentration.
- 4- Adsorption proprement dite. **[10]**

1.4 Types d'adsorbants :

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

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

Tableau 1.2 Applications et caractéristiques des différents adsorbants. [19]

Adsorbants	Surface BET (m^2/g)	Volume des micropores	Diamètres des micropores	Principales applications
Charbon actif	300-500	50-60	10-30	Organique/air, Organique/eau,
Alumine actif	250-350	20-35	10-80	Gaz/liquide, H_2O
Silice Gel	700-850	40-50	22-26	H_2O /gaz
Zéolites 3A(K)	500-600	28	3	H_2O /Oléfines , Alcool

1.5 Paramètres influençant l'adsorption :

Durant l'étude de l'adsorption, plusieurs paramètres influent sur le processus d'adsorption, particulièrement sur la cinétique et la capacité de rétention de la substance sur le support.

Les paramètres suivants sont les plus notables :

a. Influence du pH :

De manière générale, le pH a une influence directe sur l'adsorption. Cette dernière est indépendante du pKa des composés de l'adsorbat.

Le pH a une influence sur l'adsorbat et l'adsorbant pendant le phénomène d'adsorption de plusieurs micropolluants de types organiques ou/et inorganiques. [11]

Notamment la valeur du pH de point de charge zéro qui est déterminée par les caractéristiques de l'adsorbant. Par exemple, la charge de surface de l'adsorbant est décrite par l'ion qui se trouve sur la surface de la structure de la particule adsorbante.

b. Influence de la température :

La température du milieu a une influence importante sur l'adsorption. En résumé, une augmentation de la température mènerait à :

- L'augmentation de la vitesse d'adsorption.
- La diminution de la quantité adsorbée. [12]

c. Influence de la structure de l'adsorbant :

La nature physico-chimique de l'adsorbant influe profondément sur le taux et la capacité de l'adsorption, où l'adsorption est effectuée par la présence de groupes fonctionnels et d'autres structures caractéristiques. [13]

d. Influence de la nature de l'adsorbant :

L'adsorbant se fixe sur l'adsorbant selon leur affinité. Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle s'adsorbe. La nature de l'adsorbant a un effet important sur le rendement. [4]

1.6 Classification des isothermes d'adsorption :

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

- Choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbant.
- Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- Identifier le type d'adsorption pouvant se produire. [14]

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

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

Où :

V : Représente le volume de la solution L

m : La masse du solide adsorbant g

C_0 : Concentration initiale en soluté en phase liquide. (Mg/L⁻¹)

C_e : Concentration résiduelle en soluté en phase liquide. (Mg/L⁻¹)

Type 1 : Ce type est le plus simple et le plus complet, il est typique d'un adsorbant microporeux. Elle fournit une bonne estimation du volume total des micropores du solide et elle représente le cas d'une adsorption en couche mono moléculaire d'adsorbat. [15].

Type 2 : Ce type est le plus fréquemment rencontré, quand l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses, [16], elle est caractéristique d'une supériorité de l'attraction par l'adsorbant vis-à-vis des attractions intermoléculaires de l'adsorbat. [15].

Type 3 : Ce type est relativement rare. Il représente le cas où l'interaction adsorbant/adsorbat est faible par rapport à l'interaction adsorbat/adsorbat [15]. Cette isotherme est caractérisée par une énergie d'adsorption égale au minimum de l'énergie de liquéfaction du gaz [17].

Généralement, les isothermes 1, 2 et 3 sont réversibles ou la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

Type 4 et 5 : les isothermes de type 4 et 5 sont respectivement analogues, dans leurs parties initiales, à celles des types 2 et 3. Elles sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbat.

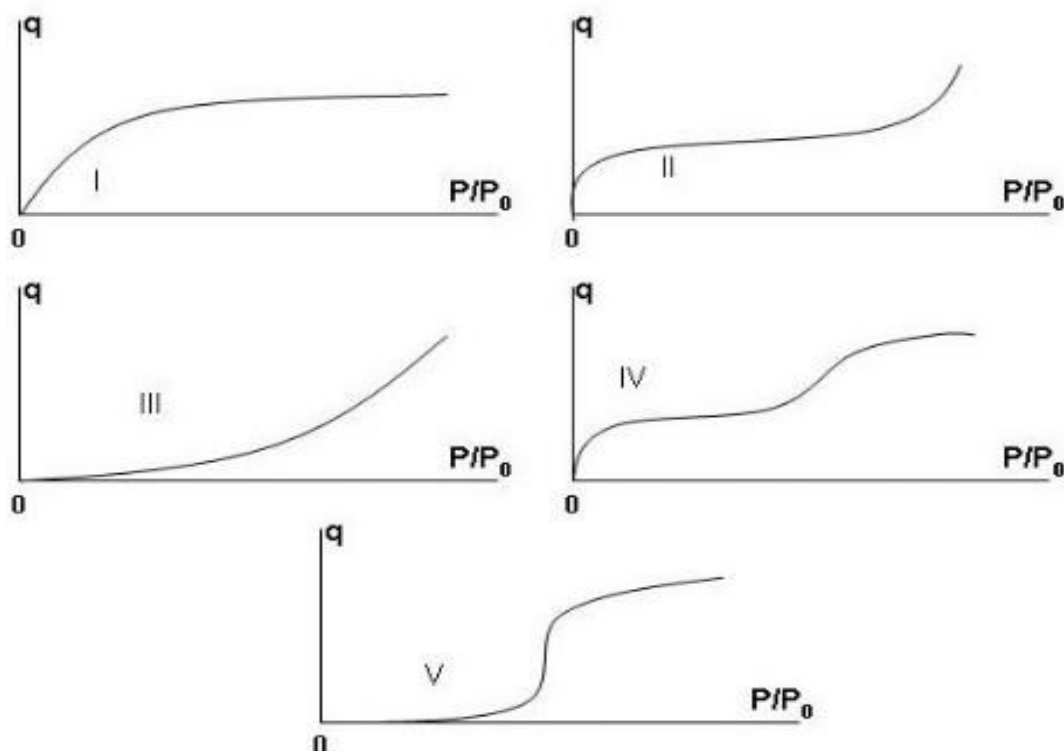


Figure 1.2 : Courbes représentatives des types d'isothermes d'adsorption.

1.7 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption montrent l'état d'équilibre, sous différents paramètres donnés.

Ils sont utilisés lors de la détermination de la nature du phénomène d'adsorption. Il existe cinq formes d'isothermes. Dans notre cas, il s'agit d'une adsorption d'un soluté en solution aqueuse, l'isotherme est souvent de type 1 (Langmuir) ou isotherme de type 2 (Freundlich).

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types :

Modèle de Langmuir : l'isotherme de type 1 est la plus simple, la plus complète. Elle est typique d'un adsorbant microporeux. Elle fournit une bonne estimation du volume total de micropores du solide et elle représente le cas d'une adsorption en couche mono moléculaire d'adsorbant [18]

À l'équilibre la modélisation du modèle de Langmuir se traduit par l'équation suivante :

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

Le premier physicien américain Irving (1881-1957) élabore un modèle d'isotherme basé sur quatre hypothèses suivantes [19]:

- Adsorption de soluté en couche mono moléculaire.
- Absence d'interaction à la surface entre les molécules.
- Energie d'adsorption équivalente.
- Adsorption d'une seule molécule par sites actifs.

Modèle de Freundlich : C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée. Quand l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses [16], elle est caractérisée par une supériorité de l'attraction par l'adsorbant vis-à-vis des attractions intermoléculaires de l'adsorbant [15]

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Interactions possibles entre les molécules.
- Surface hétérogène.
- Adsorption en sites localisés.

La modélisation de cette isotherme est la suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad \text{eq.1.3 [20]}$$

2 Les Oxyhydroxydes :

Les oxydes de fer sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, des roches, des lacs et des océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières. [21] Le fer est le quatrième élément le plus important de la croûte terrestre (5,6% en masse). [22] Parmi les roches magmatiques, on le trouve le plus souvent sous forme de silicates (Fe II) tels que les pyroxènes, les amphiboles, les biotites et olivines ou bien associés aux sulfures tels que la pyrite, FeS₂. [21] Les oxydes, hydroxydes ou oxo-hydroxydes de fer apparaissent lors de l'altération de ces roches pour se retrouver ensuite au niveau des sols. Ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes par exemple, oscillant entre la forme FeIII (phase peu mobile avec une faible solubilité) et FeII phase mobile dans le milieu géologique. [23]

2.1 Définition :

L'hydroxyde ou l'oxyhydroxydes de fer est un composé chimique obtenu suite à la liaison du fer en phase solide (Fe(III)) à l'oxygène [24]. Sa formule chimique sous forme anhydre est FeO(OH). Il s'agit d'un oxyde hydroxyde de fer à l'état d'oxydation +3.

Il existe aussi sous forme hydratée FeO(OH).nH₂O ; le monohydrate FeO(OH).H₂O peut également être décrit comme l'hydroxyde de fer (III) Fe(OH)₃ et il est également appelé Oxyde de fer hydraté [25]. Il joue un rôle très important dans le cycle naturel du fer pour un système biologique parmi les oxyhydroxydes de fer existants. L'hématite(Fe₂O₃), maghémite (Fe₂O₃), la goethite (FeOOH) sont les plus courants. [26]. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, des roches, des lacs, des océans, ou bien dans l'air sous forme de poussière. [27]. Les oxyhydroxydes sont les principaux

minéraux adsorbants des oxisols kaolintiques, pauvres en matière organique et que l'on trouve en Amazonie. Ils contrôlent l'adsorption des éléments nutritifs, des substances humiques et celle des métaux lourds. [28]

2.2 Classification des oxyhydroxydes :

A ce jour, on connaît 13 sortes d'oxy-hydroxydes de fer. Les plus importants parmi les oxyhydroxydes sont : la goethite (α -FeOOH), l'akaganéite (β -FeOOH), la lepidocrocite (γ -FeOOH), la feroxyhyte (δ -FeOOH), et parmi les oxydes : la ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 - 4\text{H}_2\text{O}$), l'hématite (α -Fe₂O₃), la maghémite (γ -Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄).[29]

Constitués d'atomes de fer, d'oxygène et/ou de groupements hydroxyle OH, ils se différencient par leur composition, la valence des ions fer et par leur structure cristallographique. [27]

La formation des oxydes et des oxyhydroxydes de fer dans les systèmes aqueux des ions Fe(III), commence par les ions Fe(III)-aqueux qui polymérisent pour former les hydroxydes peu solubles à travers la déprotonation (Schwertmann et al. 1999).[30]

Il existe plusieurs types d'oxyhydroxydes de fer dans l'environnement. Les principaux types sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1.3 : Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer les plus importants [31]

Oxydes		Oxyhydroxydes	
Fe ₅ HO ₈ 4H ₂ O	Ferrihydrite	α FeOOH	Goethite
α -Fe ₂ O ₃	Hématite	β FeOOH	Akaganeite
γ -Fe ₂ O ₃	Maghémite	γ FeOOH	Lepidocrocite
Fe ₃ O ₄	Magnétite	δ FeOOH	Feroxyhyte

2.3 Goethite (α -FeOOH) :

Parmi les oxyhydroxydes de fer, la goethite marron-jaune rencontrée dans presque tous les sols et les formations de surface, la goethite occupe une place importante dans la famille des oxyhydroxydes de fer. [32] Elle est le minéral de fer le plus large dans les sols. Avec

d'autres oxydes de fer, elle influence grandement la couleur du sol qui se situe entre le brun jaunâtre et le brun [33].

Elle se présente naturellement avec 7 à 13% de molécules d'ALOOH. Cependant «les palets» de goethite du delta du Niger en contiennent un pourcentage plus faible [34].

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 [35].

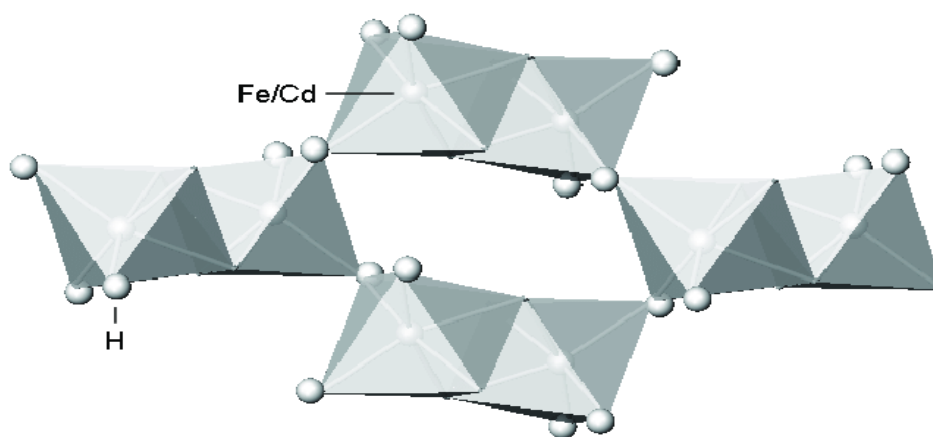


Figure 1.3 : Structure de la Goethite selon Schwertmann et Cornell [31].

2.4 Hydroxyde de fer amorphe (ferrihydrite ou HFO) :

La ferrihydrite est un oxyhydroxydes de Fer III nano particulaire (2 à 6 nm) rencontré couramment dans le milieu naturel (eau, sol, sédiments) [36]. Elle est également utilisée comme précurseur d'autres oxyhydroxydes de fer cristallisés.

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 dissimilaires (DMRB) que pour les bactéries cristallines. [37] Les oxyhydroxydes de fer amorphe donnent un rendement d'adsorption supérieur aux oxyhydroxydes de fer cristallisés. [38]

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

- En 2003, Dayton selon Cornell a utilisé la magnétite Fe_3O_4 chargée positivement, à pH acide, pour attirer les composés organiques chargés négativement. Après saturation, les magnétites ont été récupérées par des aimants après entrainement de la matière organique. [21]
- De leur côté, Jacobi et Reichnbach selon Cornell [21] ont utilisé une tonne d'un géo matériau composé de grains d'argile broyés, de ciment, de Fer et d'Aluminium en vue d'éliminer 130 Kg de métaux lourds par adsorption. Dans ce processus, il a été montré que le Fer métallique se transforme en totalement en oxydes de Fer concentrés en métaux lourds.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Préparation des adsorbants :

2.1.1 Préparation de la Goethite :

Le procédé consiste à mélanger 100ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1M) avec 180ml de NaOH (5M) (99 %) sous agitation et bullage d'azote afin d'éviter une carbonatation.

Le mélange est ensuite dilué à 2L avec de l'eau distillée, puis placé à l'étuve à 70°C pendant 60 heures. La précipité obtenue est séparée du surnageant, ensuite centrifugée pendant 20 minutes, puis lavée trois fois dans 500 ml d'eau distillée afin d'éliminer l'excès de nitrates. [50,51] Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant 24 heures, le solide est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène puis récupéré dans un flacon sombre. Ceci selon le protocole de Schwertmann et Cornell. [51]

2.1.2 Préparation de l'hydroxyde de fer amorphe HFO :

Le procédé consiste à dissoudre lentement sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 ml de solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,5M).

La séparation des deux phases solide / liquide est réalisée par décantation. Après un lavage à l'eau bi-distillée et centrifugation, le solide obtenu est séché dans une étuve à 25°C. Après le séchage, la poudre est broyée, ensuite récupérée dans un flacon sombre et protégée de toute éventuelle contamination. [50,21]

2.2 Caractérisation des Adsorbants :

2.2.1 L'analyse minéralogique :

L'analyse minéralogique s'effectue grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Cette dernière permet d'identifier les phases minérales qui composent les solides d'oxyhydroxydes (Goethite et HFO).

Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes.

Les spectres de poudre de diffraction X sont enregistrés à l'aide des diffractomètres : SIEMENS D5000. La puissance utilisée est de 30 KV et l'intensité est de 20 mA

2.2.2 Observation en microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser, qui en réponse, réémet certaines particules. Celles-ci sont analysées par différents détecteurs et permettent de reconstruire une image de la surface en trois dimensions.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique, basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés, permet de reconstituer l'image de l'objet.

Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 30 000 fois. L'appareil utilisé est un microscope de type QUANTA 650.

2.2.3 Mesures texturales BET :

Les surfaces spécifiques des poudres ont été obtenues par la méthode BET grâce à un analyseur de type 'Coulter SA area analyser'.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer l'isotherme de sorption d'un gaz c'est-à-dire la quantité de molécules de ce gaz fixées en fonction de la pression sur la surface dont l'aire nous est inconnue.

Cette quantité adsorbée est calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz.

La mesure est réalisée avec un appareil de marque Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Avant chaque essai, les matériaux subissent un dégazage préalable à 200 °C.

L'isotherme, c'est-à-dire la formule mathématique utilisée pour décrire la courbe expérimentale obtenue, est du type BET du nom de ses créateurs Brunoer, Emet et Teller (Brunoer, 1938).

2.4 Application à l'adsorption :

L'application des matrices absorbantes a été réalisée en batch en système mono composé simple :

2.4.1 Méthode de dosage :

- Spectrophotométrie UV-visible

Le spectromètre UV-visible utilisé pour déterminer les différentes concentrations de 4-NP et MO est un « Shimadzu UV-1900 UV-VIS spectrophotomètre ».

Pour toutes les analyses, nous avons utilisé les mêmes cuves en quartz d'épaisseur (1=1 cm). Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ces deux solutés sont obtenues directement par balayage automatique entre 190 et 1000 nm.

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photo dégradation.

Au préalable, des courbes d'étalonnages ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque micropolluant.

2.4.2 Protocoles expérimentaux :

- Cinétique d'adsorption :

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

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 100mL de la solution polluante (Méthyl Orange ou 4-Nitrophénol) de concentration $C = 20\text{mg/L}$ avec 0,1 g d'adsorbant (Goethite ou HFO). Les flacons sont placés sur le secoueur. (Figure2.3)

Les mesures d'absorbance se font en spectrométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes correspondantes à chaque polluant (Méthyl orange, 4-Nitrophenol).

Les mesures de pH ont été effectuées pour chaque prélèvement.

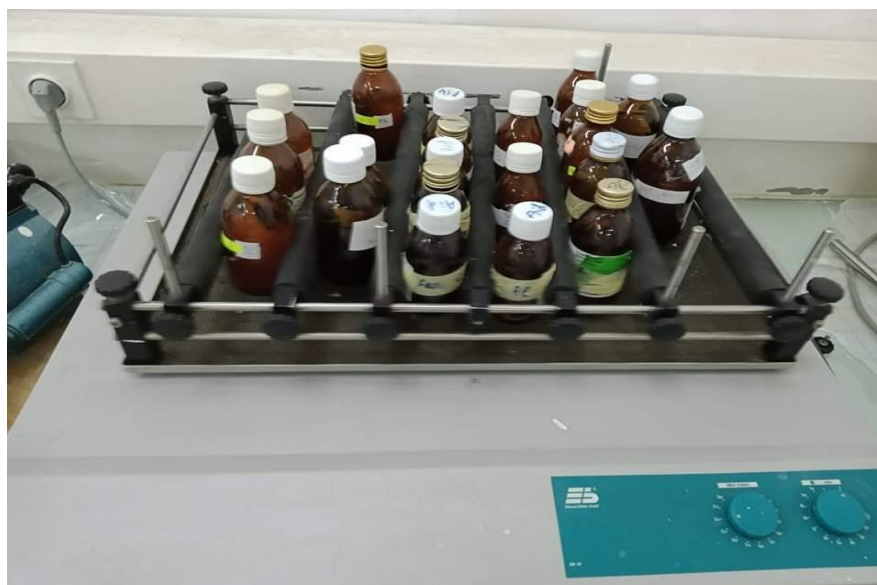


Figure 2.1 : Schéma du secoueur utilisé lors de la cinétique d'adsorption.

- Isotherme d'adsorption :

Nous avons utilisé le même processus qu'en cinétique, c'est-à-dire la préparation de suspensions pour chaque adsorbat mais en variant la masse allant de 0.005 à 1g d'adsorbant (Goethite et HFO) avec 100 ml de chaque adsorbat.

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

Ainsi le pH est mesuré pour chaque suspension. Les suspensions obtenues sont agitées

Grâce à un secoueur pendant un temps moyen de 200min sous oscillations de 250 cps.

- Influence de la concentration initiale :

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 100mL de la solution polluante (Méthyl Orange ou 4-Nitrophénol) en variant la concentration des adsorbats. Les valeurs de concentration utilisées varient entre 5 et 20 mg/l en ajoutant une masse d'adsorbant

déjà optimisé lors de la réalisation des isothermes d'adsorption. Les suspensions obtenues sont agitées grâce à un secoueur pendant un temps moyen de 200min sous oscillations de $250 \text{ cps} \cdot \text{min}^{-1}$. Les prélèvements effectués sont réalisés à l'aide d'une seringue et filtrés sur des membranes de cellulose $0,45 \mu\text{m}$, ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales pour chaque adsorbat afin de déterminer la concentration optimale.

Chapitre 3

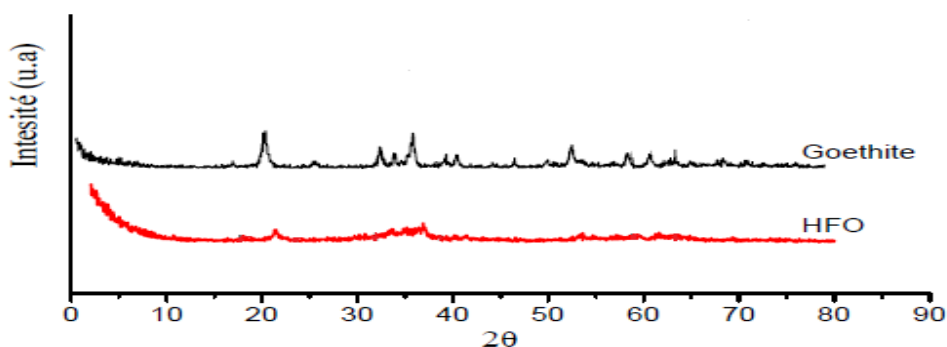
Résultats et discussions

3.1 Caractérisation Physico-chimique :

La caractérisation des deux oxydes de Fer se réalise afin de déterminer les modifications dans les structures finales des adsorbants, ainsi que leurs rendements d'adsorption par rapport aux micropolluants utilisés dans les deux systèmes mono-composés simples et binaires.

3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes obtenus correspondent aux Oxyhydroxydes (Goethite et HFO) sont donnés dans les figures 3.1



Figures 3.1.1 : Diffractogrammes montrant les pics de Goethite et HFO.

L'examen des diffractogrammes obtenus montre l'apparition de certaines raies situées entre $2\theta \geq 20^\circ$ attribuées aux différents oxyhydroxydes de Fer. Ceux-ci existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % principalement pour la Goethite (α -FeOOH) et hydroxyde de Fer amorphe (HFO).

3.1.2 Microanalyse au microscope électronique à balayage :

Cette observation au microscope électronique à balayage a été réalisée afin d'examiner la morphologie des deux Oxyhydroxydes de Fer, les images obtenues lors de cet examen sont dressées dans la figure 3.2 :

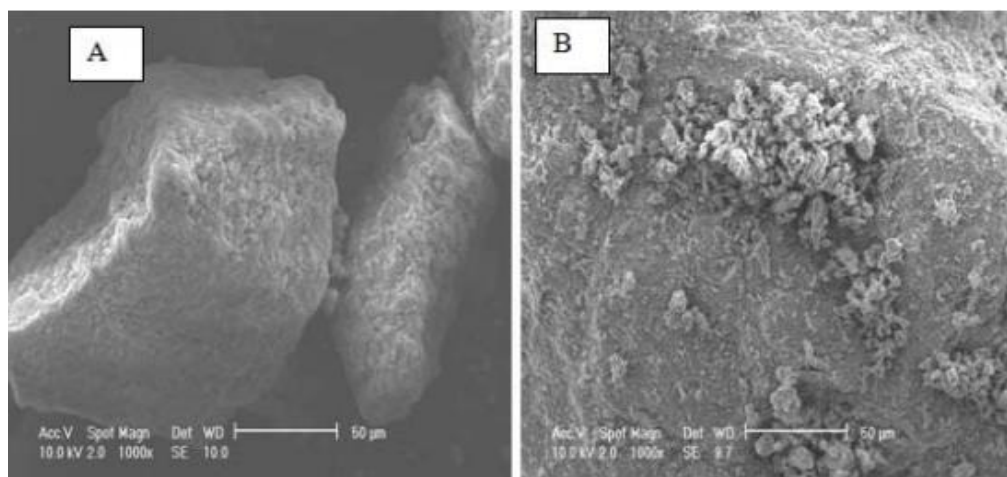


Figure 3.1.2 images MEB montrant la morphologie des deux Oxyhydroxydes de Fer

A : HFO ; **B** : goethite.

Après l'observation au microscope électronique à balayage nous remarquons que les structures sont plutôt opaques et non régulière.

3.1.3 Mesures texturales BET :

L'une des caractéristiques les plus importantes d'un support solide adsorbant est la surface spécifique, cette dernière joue un rôle essentiel dans l'élimination des polluants.

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

Les résultats obtenus de la surface spécifiques par BET des deux Oxyhydroxydes de Fer utilisés lors de notre travail sont donnés dans le tableau 3.1 ci-dessous

Tableau 3.1 : Valeurs des surfaces spécifiques obtenues pour les Oxyhydroxydes de Fer Goethite et HFO

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

Conclusion

L'objectif majeur de notre travail était d'aborder une étude sur l'adsorption sur des poudres à base d'Oxyhydroxydes de Fer, de type Goethite et HFO.

Au cours de cette étude, les supports adsorbants ont été caractérisés par plusieurs méthodes afin de déterminer les caractéristiques physicochimiques. A travers les résultats de caractérisations obtenus nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats de la DRX ont montré que la structure cristalline de la Goethite et la structure amorphe de HFO.

Après l'étude du comportement des poudres à base d'Oxyhydroxydes de type Goethite et HFO dans l'adsorption de MO et 4-NP, nous a permis d'arriver aux points suivants :

- ✓ Les résultats de la cinétique d'adsorption ont démontrés de façon générale, qu'un temps de 300min est largement suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre pour les quatre adsorbants.
- ✓ Les cinétiques d'adsorption de 4-NP sont bien décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre avec des coefficients de corrélation $R^2 \approx 0,98$.
- ✓ Les cinétiques d'adsorption de MO sont bien décrites par les deux modèles de cinétique de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre avec des coefficients de corrélation $R^2 \approx 0,98$.
- ✓ Les résultats obtenus lors de la cinétique d'adsorption ont montré que les rendements d'élimination du Méthyl orange ont atteint 96% et 88% pour 4-Nitrophenol par des supports adsorbants à base d'oxyhydroxydes de Fer sont satisfaisants.
- ✓ Un temps de contact Adsorbant-adsorbat de 300 min est suffisant pour atteindre un équilibre d'adsorption.
- ✓ Les résultats obtenus lors des isothermes d'adsorption relatives à chaque polluant, ont permis en premier lieu, de déterminer la masse idéale pour une adsorption favorable, en deuxième lieu, la modélisation de ces résultats a montré que seul le modèle de Freundlich est représentatif pour les deux adsorbats Méthyl orange et 4-

nitrophenol, avec des coefficients d'ajustements satisfaisants soient $R^2 \geq 0,99$ pour l'adsorption de Méthyl Orange sur les deux adsorbants à base de Goethite et HFO et $R^2 > 0,96$ pour l'adsorption de 4-Nitrophenol.

Arrivés à la fin de notre travail, il est clair que cette étude est loin d'être achevée et mérite d'être poursuivie sur des systèmes plus complexes.

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

- Adsorption en système binaire, ternaires ou multi composé de plusieurs couples d'adsorbats en batch.
- Adsorption en système binaire, ternaires ou multi composé de plusieurs couples d'adsorbats en dynamique.
- Adsorption en système mono-composé simple, sur adsorbants à base d'Oxyhydroxydes de Fer en Dynamique.

Références

- [1] : D. Abiven Adsorption des pesticides sur charbon actif acquisition et études des paramètres d'équilibres et cinétiques.
- [2] : R.kumar M.A barakat 2013 << Decolorization of hazardous brilliant Green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel >> Chemical engineering journal 226377-383.
- [3] : 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. Stéphane Baup Stéphane BAUP Ingénieur E.N.S. Chimie de Rennes.
- [4] : M. Houari << Adsorption de certains composés organiques secondaires de désinfection sur Bentonite pontée modifiée >>.
- [5] : Robert, technique de l'ingénieur (2007, J2730).
- [6] : 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. Stéphane Baup.
- [7] : NOLL KE Gouranis V and Hoy W.S (1992) adsorption technology for air and water pollution control (Leving pub).
- [8] : Carmen Monole Creanga procédé ADOX d'élimination de polluants organiques non biodégradables 2007.
- [9] : J.Lynch analyse physico-chimique des catalyseurs industriel manuel pratique de caractérisation, édition technique Paris France 2001.
- [10] : PirBarazi M. Weber WJJ << Reprinted for chemistry in water >> edited by W.J Cooper by Ann Arbor Sc.Michigan 2 (1981,285).
- [11] : Hu J.H Aizawat (Adsorption characteristics of inorganic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon) 1998.
- [12] : O.Houari C.Tifahi (étude systématique de l'oxydation de l'air de DARCO G60) Application aux polluants organiques).
- [13] : El-Mrabet, contribution à l'étude de l'adsorption de carbo-furan et du phénomiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation.
- [14] : Memento technique de l'eau. 9ème Edition (1989).
- [15] A Mimet .Etude théorique et expérimentale d'une machine frigorifique à d'ammoniac sur charbon actif ,thèse de doctorat. FPMS Mons,Belgique 1991.

- [16] E.Passos, Etude des couples charbon actif –Méthanol et de leur application à la réfrigération solaire PhD.Thesis , federal Polytechnic Collegz of lausanne,Switzerland,1986
- [17] Chems.Eddine Chitour, physico-chimie de surface,Vol 2, les interfaces gaz-solide et liquide-solide.
- [18] Hamdaoui O , Naffrechoux E . « Modeling of adsorption isotherm of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part. Two parametre models and equation allowing determination of thermodynamic parameters J Hazard Mater 147 (2007a), 381-394 »
- [19] F.zermane. « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique » thèse de doctorat, université de AD-oX blida. (2011).
- [20] Zhou M.L, Martin G, Taha S and Santanna F, Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activatedcarbon. Water. Res. 1998, 32(4), 1109-1118.
- [21] Schwertmann U. and Cornell R. M. (1991) Iron Oxides in the Laboratory. VCH, Weinheim, Germany, 137 p.
- [22] Taylor, S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28(8): 1,273-1,285. doi: 10.1016/0016-7037(64)90129-2.
- [23] Abdel-Samad H., Watson P.R ., (1998), An XPS study of the adsorption of lead on goethite (α FeOOH), App. Surf. Sci.
- [24].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) .
- [25] 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).
- [26] W.Remache, Efficacité photo catalytique des oxydes de Fer (Hématite) et des acides Carboxyliques sur la dégradation de dérives phénoliques chlores en solution aqueuse, Université Mentouri Constantine -1-,Thèse de Doctorat (2018).
- [27] 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).
- [28].J.Pierre Carmouze, M.lucotte, A.Boudou, le mercure en Amazonie, Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires, Paris (2001).
- [29].Abdel-Samad H., Watson P.R ., (1998), An XPS study of the adsorption of lead on goethite (α FeOOH), App. Surf. Sci.

- [30].Balistriero L.S., Murray J.W., (1981) The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater, *Am. J. Sci.*, 281, p 788-806.
- [31] Schwertmann et Cornell, 2000
- [32] 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).
- [33] K.Mengel, E.A. Kirkby, H.Kosegarten, and T.Appel, «Principles of plant Nutrition, 5th Edition, Chapters 13, 553.
- [34] .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).
- [35] J.Huynh, Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux à haute capacité, université de Poitiers, thèse de doctorat (2017).
- [36] Adra,A.(2014). Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide. Université Pierre et Marie Curie-Paris
- [37] J.M. Zachara, R.K. Kukkadapu, J.K. Fredrickson, Y.A. Gorby, and S.C. Smith, « Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by Dissimilatory Metal Reducing Bacterie (DMRB)», Us Departement of Energy Publications (2002).166.
- [38]. 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).
- [39] 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).
- [40] Stéphane Andrieu ; Introduction aux couche mince et réseaux).Ecole FrancoRoumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides, II.1-2 ; Brasov(2003).
- [41] Jacques Nkongo Les polymères dans l'industrie, Université de Douala - Cameroun - Maà@trise 2005.
- [42] Hans-Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher John PLUMMER – 2001 ; Matériaux polymères Propriétés Mécaniques et Physiques –p31.
- [43] Patrick Combette, Isabelle Ernout ; Physique des polymères ; p59 ;(2005)

- [44] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).
- [45] H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [46] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [47] L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), LaRevue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).
- [48] Stéphane Andrieu ; Introduction aux couche mince et réseaux).Ecole FrancoRoumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides, II.1-2 ; Brasov(2003).
- [49] M.Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, Université Mohamed Khider De Biskra, Thèse de Doctorat(2014).
- [50] 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 .
- [51] Schewertmann,U . Cornell, R, M Iron Oxides in the laboratoryn,preparation ans characterization , 2 nd Edition VCH Verlag Weinheim (1996 b).
- [52] BELAID K.D., KACHA S. (2011). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, Journal of Water Science, Vol. 24, Issue 2, pp. 131–144.
- [53] Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°36, Dec 2018, pp. 145-156 © 2018.
- [54] Bouras. O., « Propriétés adsorbants d'argile pontés organophiles : Synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).
- [55] Lenoble, V., « Elimination de l'arsenic pour production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants », these de doctorat. N°24, Université de Limoges, France, (2003).

