

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



THESE DE DOCTORAT

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Matériaux

ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS A BASE
D'(OXY)HYDROXYDES DE FER : APPLICATION A L'ELIMINATION DE
MELANGES DE POLLUANTS ORGANO-INORGANIKUES

Par

Amina Amel CHAHIH

Devant le jury composé de :

N. BOUCHENAFSA-SAIB	Professeur, U. Blida 1	Présidente
Z. CHENNOUF	Maître de Conférences A, U. Blida 1	Examinatrice
Y. BOUCHEFFA	Professeur, U.S.T.H.B Alger	Examineur
F. ZERMANE	Professeur, U. Blida 1	Directrice de thèse
A. KEFFOUS	Directeur de Recherche Habilité, CRTSE	Co-Directeur de thèse

Blida, 2025

À mes très chers parents,

À ma chère sœur,

À mon cher mari,

À mes chères nièces,

À mes chers frères,

À mes chères amies,

À toute ma chère famille.

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير وتوصيف مواد جديدة ماصة على شكل أغشية رقيقة متجانسة، مُصنعة من هيدروكسيدات الحديد الاصطناعية (فيريهيدريت وجويثيت) مدمجة داخل مصفوفة كلوريد البولي فينيل، مع ضمان تجانس دقيق في السماكة والخصائص السطحية عبر جميع العينات. تم تحضير الأغشية بواسطة تقنية الجل الحلولي، التي تجمع بين طريقتي الترسيب بالدوران والترسيب بالغمر. وقد تم تحسين العوامل الرئيسية للعملية بشكل منهجي لضمان ثبات السماكة، وتحقيق أداء امتصاصي مرتفع، بالإضافة إلى سهولة إعادة الاستخدام في تطبيقات بيئية.

خضعت الأغشية المركبة لسلسلة من التحاليل الدقيقة باستخدام تقنيات متعددة، منها حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، قياسات المسامية، التحليل الطيفي للأشعة السينية، الماسح الحراري التفريقي، والتحليل الحراري الوزني. أكدت هذه الفحوصات دمج هيدروكسيدات الحديد بشكل فعال وتوزيعها المتجانس داخل المصفوفة البوليميرية، مع الحفاظ على البنية البلورية، والاستقرار الحراري، والخصائص الوظيفية الأساسية.

أظهرت تطبيقات هذه الأغشية في عمليات الامتصاص في وضعية التراكم ومن ثم في أنظمة التدفق الديناميكي على سرير ثابت، فعالية في إزالة مادة 4-نيتروفينول، والصبغة البرتقالية، والكادميوم، سواء في أنظمة ذات مكون واحد أو في أنظمة ثنائية المكونات. وقد وُجد أن حركة الامتصاص 4-نيتروفينول، والصبغة البرتقالية في وضعية التراكم تتبع نموذج الحركية من الدرجة الأولى. ($R^2 \geq 0,92$) ، بينما تتناسب حركيات الامتزاز الكادميوم بشكل أفضل مع نموذج الحركية من الدرجة الثانية. ($R^2 \geq 0,92$) في حين تتوافق منحنيات الامتصاص مع نموذج فريندليش ($R^2 \geq 0,92$) في الأنظمة أحادية المكون. أما في الأنظمة الثنائية، فقد أظهر نموذج شيندورف-ريبون-شاينتوخ، وهو امتداد لنموذج فريندليش، دقة كبيرة في وصف الامتصاص المتزامن للمكونات. ومن الجدير بالذكر أن وجود الصبغة البرتقالية والكادميوم قد ساعد على تعزيز امتصاص 4-نيتروفينول، مما يشير إلى وجود آلية امتصاص تعاونية بين المادتين.

الكلمات المفتاحية: الحديد، تقنية الجل الحلولي الأغشية الرقيقة، (الأوكسيد)عملية الامتصاص، هيدروكسيدات، الطلاء بالدوران، الطلاء بالغمر، الجويثيت، الفيريهيدريت

Abstract

This thesis focuses on the synthesis and comprehensive characterization of novel adsorbent materials in the form of uniform thin films, elaborated from two synthetic iron (oxy)hydroxides ferrihydrite and goethite, embedded within a polyvinyl chloride (PVC) matrix. A stringent control over film thickness and surface properties was ensured to achieve homogeneity across all samples. Obtained films were prepared via a sol-gel process, with two complementary deposition techniques: spin coating and dip coating. Key processing parameters were systematically optimized to guarantee consistent film thickness, enhanced adsorption performance, and facile recyclability, targeting environmental remediation applications.

The composite films underwent extensive multi-technique characterization, including X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA). These analyses confirmed the effective incorporation and homogeneous dispersion of the iron (oxy)hydroxide phases within the polymer matrix, while preserving their structural integrity, thermal stability, and essential functional properties.

The adsorption study conducted on these films demonstrated remarkable efficiency in removing 4-nitrophenol (4NP), methyl orange (MO), and cadmium (Cd), both in simple single-component systems and in binary mixtures. In batch mode, the adsorption kinetics of 4NP and MO are primarily modeled by the first-order kinetic model ($R^2 \geq 0,92$), while those of Cd are best described by the second-order model ($R^2 \geq 0,92$). The adsorption isotherms follow the Freundlich model for the single-component systems ($R^2 \geq 0,93$). For binary systems, the Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS) model, an extension of Freundlich's approach, accurately captured the simultaneous adsorption behavior of the contaminants. Notably, the presence of methyl orange enhanced the adsorption of 4-nitrophenol, indicating a cooperative adsorption mechanism between these species.

Keywords: Adsorption process, Iron (oxy) hydroxides, Sol- gel, Films, Spin coating, Dip coating, Goethite, Ferrihydrite.

Résumé

Cette thèse vise à synthétiser et à caractériser de nouveaux matériaux adsorbants sous forme de films minces uniformes, élaborés à partir de deux (oxy)hydroxydes de fer synthétiques (ferrihydrite et goethite) incorporés dans une matrice de chlorure de polyvinyle (PVC), en garantissant une homogénéité rigoureuse en termes d'épaisseur et de propriétés de surface à travers l'ensemble des échantillons. L'élaboration des films a été réalisée par un procédé sol-gel, via deux techniques de dépôt complémentaires : le spin coating et le dip coating. Les paramètres clés du procédé, ont été optimisés par une approche systématique afin d'assurer une épaisseur constante, des performances d'adsorption optimales et une recyclabilité aisée dans le cadre d'applications environnementales.

Les films composites ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X (XRF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les mesures texturales (BET), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (TGA). Ces analyses ont permis de confirmer l'incorporation effective et la dispersion homogène des phases

(oxy)hydroxydes de fer au sein de la matrice polymère, ainsi que la conservation de la structure, la stabilité thermique et le maintien des propriétés fonctionnelles essentielles.

L'étude d'adsorption menée sur ces films a révélé une efficacité remarquable dans l'élimination du 4-nitrophénol (4NP), du méthyle orange (MO) et du cadmium (Cd), tant dans des systèmes monocomposés simples que dans des mélanges binaires. En mode batch, les cinétiques d'adsorption du 4NP et du MO suivent principalement le modèle cinétique du premier ordre ($R^2 \geq 0,92$), tandis que celles du Cd sont mieux décrites par le modèle du deuxième ordre ($R^2 \geq 0,92$). Les isothermes d'adsorption suivent le modèle de Freundlich pour les systèmes monocomposés simples ($R^2 \geq 0,93$). Pour les systèmes binaires, le modèle de Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS), une extension du modèle de Freundlich, permet de bien décrire l'adsorption simultanée des contaminants. La présence du MO ou du Cd en mélanges a favorisé l'adsorption du 4NP, suggérant ainsi l'existence d'un mécanisme coopératif d'adsorption.

Mots-clés : Adsorption, (Oxy)hydroxydes de fer, Sol-gel, Films minces, Spin coating, Dip coating, Goethite, Ferrihydrite.

REMERCIEMENTS

Au terme de cette étude, je rends grâce à ALLAH, le Tout-Puissant, qui m'a insufflé le courage, la volonté et la patience indispensables à l'accomplissement de ce travail.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche relevant d'une collaboration scientifique intégrée entre le laboratoire Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliqués à l'Environnement (CPIMAE), rattaché au Département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie de l'Université Blida 1, sous la direction attentive du Professeur Faiza ZERMANE, et le laboratoire du Centre de Recherche en Technologies des Systèmes Énergétiques (CRTSE) d'Alger, placé sous la responsabilité de son directeur, Docteur Aissa KEFFOUS. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude aux deux directeurs pour leur accueil chaleureux au sein de leurs équipes, ainsi que pour la générosité et le soutien indéfectibles.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à ma directrice de thèse, Madame Faiza ZERMANE Professeur à l'Université de Blida 1, pour son encadrement rigoureux, sa disponibilité constante et la qualité de ses conseils avisés qui ont grandement contribué à la réussite de ce travail. Je lui suis également profondément reconnaissante d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires tout au long de mon parcours, ainsi que de m'avoir guidée dans l'apprentissage et la maîtrise des différents appareils de caractérisation indispensables à ce projet.

Je remercie vivement mon co-encadreur, Monsieur Aissa KEFFOUS Directeur de recherche à CRTSE, pour son soutien constant, sa présence bienveillante, ses remarques pertinentes et son accompagnement tout au long de ce projet.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Monsieur Benamer CHEKNANE, Professeur et Vice-Recteur à l'Université de Blida 1, pour sa disponibilité, ses encouragements et ses conseils avisés, ainsi que pour toutes les corrections, les discussions enrichissantes et les informations précieuses qu'il m'a apporté, contribuant ainsi grandement à la réussite de ce projet.

Je souhaite également remercier Monsieur Omar BOURAS, Professeur et directeur de laboratoire 'Eau Environnement et Développement Durable (EEDD) à l'Université de Blida 1, pour son soutien constant tout au long de cette thèse, pour ses remarques pertinentes, ses corrections attentives et ses suggestions éclairées, qui ont grandement contribué à enrichir et améliorer ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements aux ingénieurs du laboratoire CPIMAE, avec une mention toute particulière à Monsieur Tayeb SACI pour son accompagnement précieux dans les différentes techniques de caractérisation physico-chimique, ainsi que pour son soutien dans l'apprentissage et la manipulation des équipements.

Ma gratitude s'étend également à toutes les personnes ayant contribué aux analyses thermiques au Centre de Recherche et de Développement (CRD), ainsi qu'aux analyses morphologiques menées au sein du Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (PFA) à l'Université de Blida 1. Je tiens également à remercier le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et de leurs Applications (LPCMI) à l'Université de Blida 1, ainsi que l'ensemble du personnel du CRTSE et du Département de Génie des Procédés (enseignants, chercheurs, techniciens, secrétaires) pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée tout au long de ce travail

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée.

Mes remerciements les plus sincères vont à Madame Naima BOUCHENAFSA-SAIB, Professeur à l'Université de Blida 1, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Ma profonde gratitude s'adresse à Madame Zohra CHENNOUF, Maître de conférences A, à l'Université de Blida 1, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie chaleureusement Monsieur Youcef BOUCHEFFA, Professeur à l'Université USTHB d'Alger, pour le temps qu'il a consacré à la lecture attentive de ce manuscrit et pour avoir accepté de faire partie des membres du jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille, mes parents, ma sœur, mon mari, mes frères et mes chères nièces, pour leur amour inconditionnel, leur patience et leur soutien constant tout au long de ce parcours. Leur encouragement m'a donné la force de persévérer dans les moments difficiles et a été une source précieuse de motivation.

Je dédie un hommage tout particulier à ma mère, dont l'amour infini, la tendresse sans faille et le sacrifice silencieux ont illuminé chacun de mes pas. Sa présence bienveillante, ses conseils sages et son courage m'ont porté bien au-delà de ce que je croyais possible. Sans elle, ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Je souhaite également remercier chaleureusement mes collègues pour leur soutien, leur collaboration et les échanges enrichissants qui ont marqué ce parcours. Leur esprit d'équipe et leur encouragement ont grandement contribué à la réussite de ce travail.

À mes chères amies, je leur rends hommage pour leur présence fidèle, leur écoute attentive et leur réconfort dans les moments difficiles. Leur amitié sincère a été une source précieuse de motivation et de joie tout au long de cette aventure.

Au terme de ce parcours, j'exprime ma gratitude pour toutes celles et ceux qui m'ont accompagné tout au long de ces années.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	7
LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	11
INTRODUCTION	15
CHAPITRE 1 - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	19
1.1 Introduction	19
1.2 Théorie de l'adsorption.....	20
1.3 Revue bibliographique des travaux réalisés dans le domaine de l'adsorption	22
1.3.1 Adsorption en réacteur discontinu	23
1.3.1.1 En systèmes monocomposés simples	23
1.3.1.2 En systèmes multicomposés	31
1.4 Oxydes et (oxy) hydroxyde de fer	36
1.4.1 Généralités sur les oxydes et les (oxy) hydroxydes de fer	36
1.4.2 Structure cristallographique des oxydes et des (oxy) hydroxydes de fer	37
1.4.3 Les différents types d'oxydes, hydroxydes et d'(oxy) hydroxydes de fer	40
1.4.3.1 Goethite α -FeO(OH)	41
1.4.3.2 Ferrihydrite (Hydroxyde de fer amorphe ou HFO)	42
1.4.4 Transformations minéralogiques des oxydes de fer dans les sols	43
1.4.5 Synthèse des oxydes de fer.	45
1.4.5.1 Précipitation chimique	46
1.4.5.2 Technique hydrothermale.	46
1.4.5.3 Technique Sol-gel et hydrolyse	47
1.4.5.4 Méthodes électrochimiques	47
1.4.6 Application des oxydes et (oxy) hydroxydes de fer. ...	48
1.4.7 Adsorption sur les (oxy) hydroxydes de fer	49
1.5 Aperçu sur les procédés de mise en forme de films minces	55
1.5.1 Couche mince	55
1.5.2 Techniques de dépôt des couches minces.....	56
1.5.2.1 Méthodes physiques (PVD).....	57
1.5.2.1.1 Evaporation sous vide.....	58
1.5.2.1.2 Pulvérisation cathodique	59

1.5.2.2	Méthodes chimiques	60
1.5.2.2.1	Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	60
1.5.2.2.2	Dépôts par voie sol gel	61
1.5.2.2.2.1	Spin-coating	62
1.5.2.2.2.2	Dip-coatnig	63
1.6.	Films d'oxydes et d'(oxy)hydroxydes de fer :de la synthèse à l'application	64
1.6.1.	Revue sur la synthèse des films d'oxydes et d'(oxy) hydroxydes de fer.....	64
1.6.2.	Application des films minces.....	66
CHAPITRE 2 Matériels et Méthodes		69
2.1	Introduction	69
2.2	Produits et matériaux utilisés.....	70
2.3	Protocoles expérimentaux.....	71
2.3.1	Synthèse des (oxy) hydroxyde de fer	71
2.3.1.1	Goethite	72
2.3.1.2	Hydroxyde de fer amorphe ou ferrihydrique.....	72
2.3.2	Elaboration des films minces à base des (oxy) hydroxydes de fer/PVC	73
2.3.2.1	Méthodes de préparation de solution hybride.....	73
2.3.2.2.	Processus de dépôt	73
2.3.2.2.1	Procédé de spin-coatnig.....	74
2.3.2.2.2	Procédé de dip-coating	76
2.4	Caracterisation physico-chimique des matériaux	78
2.4.1	Analyse structurale et morphologique.....	78
2.4.1.1	Diffraction des rayons X (DRX)	79
2.4.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	80
2.4.1.3	Fluorescence X (XRF).....	81
2.4.1.4	Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).....	82
2.4.2	Analyse texturale	82
2.4.2.1	Mesure de la surface spécifique (BET)	82
2.4.2.2	Zétamétrie	83
2.4.3	Analyse thermique.....	84
2.4.3.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	84
2.4.3.2	Analyses thermogravimétrique (ATG).....	84
2.5	Application à l'adsorption	85

2.5.1	Choix des adsorbats étudiés.....	85
2.5.2	Aperçu sur les adsorbats utilisés.....	86
2.5.3	Préparation et étalonnage des solutions.....	89
2.5.4	Méthodes de dosages	90
2.5.4.1	Spectrophotométrie UV-Visible	90
2.5.4.2	Spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme (SAA).....	90
2.5.5	Processus d'adsorption en réacteur discontinu.....	91
2.5.5.1	Systèmes monocomposés simples.....	91
2.5.5.1.1	Effet de la masse d'adsorbant.....	91
2.5.5.1.2	Cinétiques d'adsorption.....	91
2.5.5.1.3	Isothermes d'adsorption..	93
2.5.5.2	Adsorption compétitive en mélanges binaires.....	93
2.5.5.2.1	Effet de la masse d'adsorbant.....	93
2.5.5.2.2	Cinétiques d'adsorption.....	94
2.5.5.2.3	Isothermes d'adsorption	94
2.5.5.2.4	Calcul des quantités adsorbées	96
2.5.6	Modélisation de l'adsorption en réacteur discontinu.....	96
2.5.6.1	Modélisation des cinétiques d'adsorption	97
2.5.6.1.1	Modèle de pseudo premier ordre	97
2.5.6.1.2	Modèle de pseudo deuxième ordre.....	98
2.5.6.2	Modélisation des isothermes d'adsorption..	98
2.5.6.2.1	Modèle de Freundlich.....	98
2.5.6.2.2	Modèle compétitif de Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS).....	99
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS		100
3.1	Introduction	100
3.2	Caractérisation physico-chimique des matériaux...	100
3.2.1	Analyse structurale et morphologique.....	101
3.2.1.1	Diffraction des rayons X (DRX)	101
3.2.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	104
3.2.1.3	Fluorescence X (XRF).....	107
3.2.1.4	Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).....	109
3.2.2	Analyse texturale	115
3.2.2.1	Mesure de la surface spécifique (BET)	115

3.2.2.2	Zétamétrie.....	120
3.2.3	Analyse thermique.....	121
3.2.3.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)....	121
3.2.3.2	Analyses thermogravimétrique (ATG).....	123
3.3	Résultats de l'adsorption	129
3.3.1	Systèmes monocomposés simples	129
3.3.1.1	Effet de la masse d'adsorbant.....	129
3.3.1.2	Cinétiques d'adsorption.....	131
3.3.1.2.1	Modélisation des cinétiques d'adsorption	134
3.3.1.3	Isothermes d'adsorption	135
3.3.1.3.1	Modélisation des isothermes d'adsorption	140
3.3.2	Adsorption compétitive en mélanges binaires.....	141
3.3.2.1	Effet de la masse d'adsorbant.....	142
3.3.2.2	Cinétiques d'adsorption.....	144
3.3.2.2.1	Modélisation des cinétiques d'adsorption en mélanges binaires.....	148
3.3.2.3	Isothermes d'adsorption	150
3.3.2.3.1	Modélisation de l'adsorption compétitive	154
	CONCLUSION	157
	REFERENCES	161
	APPENDICE A	
	APPENDICE B	
	APPENDICE C	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Représentation schématique de l'octaèdre $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$	38
Figure 1.2.	Structure cristalline $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ montrant la cellule unitaire orthorhombique et la structure 3D	42
Figure 1.3	Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite	43
Figure 1.4	Représentation schématique des voies de transformations des oxydes de fer dans les sols.	45
Figure 1.5	Classification des procédés de dépôt des couches minces.	56
Figure 1.6	Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.	58
Figure 1.7	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique (cible face au substrat).	59
Figure 1.8	Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating.	62
Figure 1.9	Représentation schématique du principe de dépôt par dip-coating.	63
Figure 2.1.	Dispositif de la synthèse d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite, ferrihydrite) par précipitation.	71
Figure 2.2.	Protocole expérimental illustrant la préparation des films minces par les deux techniques de Sol-gel (spin-coating et dip-coating).	74
Figure 2.3	Programme de rotation pour le spin-coating.	75
Figure 2.4	Photographie des films minces via la technique de spin-coating (5 couches) avec diverses quantités de goethite ou HFO	76
Figure 2.5	Photographie des films minces via la technique de dip-coating (5 couches).	78
Figure 2.6	Structure chimique du 4-nitrophénol (4NP) utilisé.	87
Figure 2.7	Structure chimique du méthyl Orange (MO) utilisé.	88
Figure 2.8	Diagramme de spéciation du cadmium.	89
Figure 2.9	Diagramme schématique du processus d'adsorption.	95



Figure 3.1	Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre goethite et de ses composites (Goethite/PVC) : FSG et FDG.	101
Figure 3.2	Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre HFO et de ses composites (HFO/PVC) : FSH et FDH.	102
Figure 3.3	Spectres IRTF des poudres et des films d'(oxy)hydroxydes de fer : Goethite, HFO, FPVC, FSG, FSH, FDG, FDH	104
Figure 3.4	Spectres IRTF des films d'(oxy)hydroxydes de fer obtenus par les techniques de spin et de dip coating après adsorption du 4NP et MO dans des systèmes simples et binaires (r : 1, 1/3, 3/1) : (A) FSH, FDH. (B) FSG, FDG.	106
Figure 3.5	Images MEB montrant la morphologie de : Goethite, et ses composites (Goethite /PVC) : FSG, FDG	110
Figure 3.6	Images MEB montrant la morphologie de : HFO, et ses composites (HFO/PVC) : FSH, FDH.	111
Figure 3.7	Spectres EDX des différents supports préparés : Goethite, HFO, FSG, FSH, FDG, and FDH.	113
Figure 3.8	Courbes des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des poudres et films d'oxy(hydroxyde) de fer/PVC : HFO, Goethite, FSH, FSG, FDH, FDG.	116
Figure 3.9	Détermination de la taille des pores des échantillons : HFO, Goethite, FSH, FSG, FDH, FDG ;  Distribution de la taille des particules par désorption selon la méthode BJH ;  Relation entre la taille des pores et le volume des pores.	118
Figure 3.10	Evolution du potentiel zêta en fonction du pH.	120
Figure 3.11	Courbes DSC des échantillons utilisés à $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$: HFO, Goethite, FSH, FSG, FDH, FDG.	122
Figure 3.12	Thermogrammes ATG-DTG des échantillons étudiés à $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$: HFO, Goethite, FSH, FSG, FDH, FDG.	124
Figure 3.13	Effet de la masse d'(oxy)hydroxyde de fer (goethite ou HFO) déposé par spin-coating sur l'adsorption de : (A) 4NP ; (B) MO (C) Cd.	130

Figure 3.14	Courbes cinétiques montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois polluants 4NP, MO et Cd sur goethite et HFO.	132
Figure 3.15	Courbes cinétiques montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois polluants 4NP, MO et Cd sur les films : FSG, FSH, FDG, FDH.	132
Figure 3.16	Isothermes d'adsorption des trois polluants MO, 4NP et Cd sur goethite et HFO	135
Figure 3.17	Isothermes d'adsorption des trois polluants sur les films : (A) 4NP (FSG, FSH); (B) MO (FSG, FSH); (C) 4NP (FDG, FDH); (D) MO (FDG, FDH); (E) Cd (FDG, FDH); (F) Cd (FSG, FSH).	136
Figure 3.18	Effet de la masse d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite, HFO) sur la solution de film déposée par spin-coating sur l'adsorption de : (A) 4NP ; (C) Cd dans un systèmes.	143
Figure 3.19	Courbes cinétiques montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact du (4NP/MO) sur des films : (A) 4NP ; (FDG, FDH), (B) MO ; (FDG, FDH).	145
Figure 3.20	Courbes cinétiques montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact du (4NP/ Cd) sur des films : (A) 4NP ; (FSG, FSH), (FDG, FDH) et (B) Cd ; (FSG, FSH), (FDG, FDH).	147
Figure 3.21	Isothermes d'adsorption du 4NP et du MO sur les films en mélange binaire(4NP/MO): (A) 4NP (FDG, FDH) ; (B): MO (FDG, FDH) ($r = (4NP/MO) : 1/3, 1 \text{ et } 3$) ; $t = 24h$.	151
Figure 3.22	Isothermes d'adsorption du 4NP et du Cd sur les films en mélange binaire(4NP/Cd): (A) 4NP (FDG, FDH); (FSG, FSH) (B): Cd (FDG, FDH) (FSG, FSH) ($r = (4NP/Cd) : 3/1$).	153

Tableau 1.1	Nomenclature, données cristallographiques et structure des oxydes, hydroxydes et (oxy) hydroxyde de fer.	39
Tableau 1.2	Oxydes, et les (oxy) hydroxyde de fer le plus abondantes	40
Tableau 1.3	Revue des travaux de recherche antérieurs sur la fabrication des films minces d'oxyde de fer.	65
Tableau 2.1	Réactifs et matériaux utilisés, avec leurs spécifications de pureté et leurs fournisseurs.	70
Tableau 2.2	Programme de Technique de Dip-Coating.	77
Tableau 2.3	Caractéristiques physico-chimiques des adsorbats étudiés.	86
Tableau 2.4	Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption.	92
Tableau 3.1	Bandes d'absorption caractéristiques d'(oxy)hydroxydes de fer / PVC film.	105
Tableau 3.2	Composition de la goethite, HFO et de leurs films composites obtenue par XRF.	108
Tableau 3.3	Composition minéralogique des matériaux obtenus par MEB/EDX.	114
Tableau 3.4	Valeurs des mesures texturales des différents matériaux préparés.	119
Tableau 3.5	Constantes cinétiques d'adsorption des trois adsorbats pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.	134
Tableau 3.6	Paramètres de Freundlich pour l'adsorption des trois adsorbats 4NP, MO et du Cd sur les six matrices.	140
Tableau 3.7	Constantes des cinétiques d'adsorption de couple (4NP/MO) pour les modèles pseudo-premier et pseudo deuxième ordre.	149
Tableau 3.8	Constantes des cinétiques d'adsorption de couple (4NP/Cd) pour les modèles pseudo-premier et pseudo deuxième ordre.	149
Tableau 3.9	Coefficients de compétition du modèle Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch pour le couple (4NP/MO).	155
Tableau 3.10	Coefficients de compétition du modèle Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch pour le couple (4NP/Cd).	155

INTRODUCTION

La pollution des eaux de surface et des eaux souterraines par des polluants d'origine organique (substances humiques, colorants, ...) et/ou inorganique (métaux lourds) est un thème d'actualité sur la scène scientifique, politique et médiatique.

Ce sujet est devenu depuis plusieurs années une préoccupation majeure en politique environnementale du aux différents pics de pollutions enregistrés dans de nombreux pays du monde.

Dans cette perspective la réglementation sur la qualité des rejets au milieu naturel se durcit régulièrement afin de protéger l'environnement contre toutes les formes de dégradation.

Le rejet de quantités substantielles de contaminants organiques et/ou inorganiques hydrosolubles représente un problème majeur pour la santé humaine et les écosystèmes. Parmi ces contaminants, le 4-nitrophénol (4NP), le méthyle orange (MO) et le cadmium (Cd) suscitent une attention particulière en raison de leurs applications industrielles étendues, de leur stabilité chimique élevée, de leur potentiel de bioaccumulation et de leur résistance aux méthodes de dégradation conventionnelles [1].

Le 4NP est un composé phénolique hautement toxique fréquemment rencontré dans les eaux usées des industries pharmaceutiques, des pesticides et des colorants. Même pour des concentrations sous formes de traces, il est classé comme un polluant prioritaire par l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA) aux Etats-Unis, en raison de ses groupes nitro fortement électroattracteurs [2].

De même, le méthyle orange, un colorant azoïque anionique, est largement utilisé dans les industries du textile, de l'alimentation et du papier, et sa persistance dans les eaux usées est exacerbée par sa structure aromatique complexe.

Des études ont montré que le MO exerce des effets toxiques sur les organismes aquatiques et subit un clivage réducteur, formant des amines aromatiques cancérigènes qui persistent sous diverses conditions environnementales [3].

Le Cd qui est un métal lourd hautement toxique est largement utilisé dans l'industrie des batteries et dans d'autres processus industriels. En raison de sa toxicité et de sa capacité à se bioaccumuler dans les organismes vivants, le cadmium constitue une menace importante pour les systèmes aquatiques et terrestres [4].

Le développement de nouvelles technologies de traitement des eaux usées efficaces et économiques est devenu une priorité mondiale pour traiter ces polluants biodisponibles qui peuvent perturber les écosystèmes aquatiques, s'accumuler dans les organismes vivants et, entraîner donc des risques environnementaux et sanitaires à long terme [5].

De nombreuses techniques physiques et chimiques, tels que le traitement biologique [6], la coagulation et la floculation [7], les processus d'oxydation avancée [8], la dégradation photocatalytique [9] et l'adsorption [1], ont été utilisées pour résoudre ce problème critique. Parmi toutes ces méthodes, l'adsorption s'est avérée être une approche très prometteuse en raison de sa simplicité, de sa possibilité d'adaptation à grande échelle et de son efficacité à éliminer une large gamme de contaminants organiques et ou inorganiques [10].

En systèmes binaires (adsorbat:co-adsorbat), l'introduction d'un co-adsorbat en présence du matériau adsorbant, pourrait modifier complètement les paramètres de l'équilibre de système binaire. En effet, la génération des interactions compétitives entre ces différents solutés aura pour conséquence la modification des performances du matériau adsorbant utilisé. Ces interactions compétitives pourraient s'établir d'abord à travers la diffusion intra particulaire puis à l'état d'équilibre entre les différents solutés possédant des affinités différentes vis-à-vis de la surface du solide [10-11].

Les avancées récentes dans les technologies d'adsorption ont mis en évidence l'importance de développer des adsorbants, économiques, performants et capables de réduire ou d'éliminer les polluants en compétition [11]. Parmi les adsorbants explorés, la goethite (α -FeOOH) et l'oxyde ferrique hydraté (HFO), en tant qu'(oxy)hydroxydes de fer, ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs grandes surfaces spécifiques et de la présence de groupes fonctionnels hydroxyles qui favoriseraient de fortes interactions avec les polluants hydrosolubles [10,12].

Ces matériaux sont largement disponibles, peu coûteux et capables de traiter une variété de contaminants, y compris des métaux lourds et des polluants organiques, grâce à des mécanismes tels que les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et la

complexation de surface [10-11]. Malgré leurs excellentes propriétés d'adsorption en mode discontinu, les petites tailles des particules de ces matériaux engendrent des défis pratiques pour leur application dans le traitement des eaux usées industrielles, ce qui complique leur récupération et leur réutilisation sans traitements supplémentaires [12].

Afin de surmonter ces limitations, des études récentes se sont concentrées sur l'immobilisation des particules de ces adsorbants sur des supports de diverses natures (biochar, substrats inorganiques, hydrogels, polyvinylchlorure (PVC)) qui permettent, non seulement, l'éviter l'agrégation, mais aussi, d'améliorer l'intégrité structurale et la résistance mécanique, faciliter leur utilisation pratique à travers leur applicabilité dans les systèmes de traitement des eaux usées à flux continu [3,13-14].

Dans le domaine de la production des films uniformes, différentes méthodes de synthèse basées sur la pyrolyse par pulvérisation, la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la déposition chimique humide et le processus sol-gel se sont émergées comme une nouvelle approche rentable [15-16]. Dans ce contexte, la technique « spin coating » qui produit des couches ultrafines et uniformes se présente comme une méthode idéale dans les domaines optiques, électroniques et environnementaux [17], tandis que celle de « dip coating » est largement utilisé pour des applications évolutives nécessitant une structuration multicouches contrôlée et des revêtements à grande surface avec de fortes propriétés d'adhésion [16,18-19].

Cette nouvelle génération de films hybrides caractérisés par une porosité hiérarchique, de grandes surfaces spécifiques, des groupes fonctionnels actifs et une stabilité mécanique les rend idéaux pour des applications à grande échelle. Ils peuvent ainsi être utilisés dans divers domaines tels que la photocatalyse, les revêtements protecteurs, les barrières de confinement, la protection de l'environnement, ainsi que dans les systèmes électroniques, photoniques et optiques avancés [18,20].

L'objectif de cette étude est de présenter une méthodologie innovante dans la synthèse de films minces hybrides à base « de goethite ou de HFO » intégrés dans des matrices de PVC. En s'écartant des études conventionnelles axées sur les adsorbants sous forme de poudre, ce travail met en avant la fabrication de nouveaux films minces facilement récupérables, combinant la grande affinité d'adsorption des deux (oxy)hydroxydes de fer sus-cités avec la robustesse mécanique du PVC.

Cette étude compare de manière systématique les techniques de spin-coating et de dip-coating, en évaluant leur impact sur l'uniformité des films, la dispersion des nanoparticules et les performances d'adsorption.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques analytiques, permettant de révéler en détail leurs propriétés structurales, morphologiques, thermiques et fonctionnelles.

Les performances d'adsorption ont été rigoureusement évaluées par des études cinétiques et d'isothermes d'adsorption, en se concentrant sur l'élimination de deux polluants organiques (MO, 4NP) et un ETM (Cd) dans des systèmes monocomposés simples puis dans des mélanges binaires.

Ce mémoire est structuré en trois grands chapitres :

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique des connaissances actuelles concernant les (oxy)hydroxydes de fer, les techniques de déposition de couches minces ainsi que leurs applications dans le domaine de la dépollution des eaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, qui se divise selon les trois sections comme suit :

- Protocoles de préparation des matériaux précurseurs : Préparation des (oxy)hydroxyde de fer (goethite et HFO), ainsi que des films à base d'(oxy)hydroxydes de fer intégrés au PVC (Goethite/PVC et HFO/PVC) via la technique sol-gel, avec les procédés de dépôt par dip-coating et spin-coating.
- Protocoles de caractérisation physico-chimique des matériaux et des films préparés.
- Application à l'adsorption : Ces matériaux ont été utilisés dans les tests de cinétiques et d'isothermes d'adsorption du 4NP, du MO et du Cd, dans des systèmes discontinus, en monocomposés simples et en mélanges binaires (organo-organiques et/ou organo-inorganiques).

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats expérimentaux obtenus ainsi qu'à leurs analyses et discussions.

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

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

La recherche sur la pollution environnementale, qu'elle soit d'origine organique ou inorganique, a pris une importance croissante au cours des dernières décennies en raison de ses conséquences sur la santé publique et l'écosystème. L'accumulation de polluants, notamment les éléments traces métalliques (ETM) et les produits chimiques industriels, dans les eaux et les sols constitue un défi majeur à l'échelle mondiale. C'est pourquoi des procédés de traitement efficaces et économiquement accessibles deviennent plus qu'essentiels.

A cet égard, plusieurs matériaux adsorbants, qu'ils soient naturels (charbons actifs, zéolithes, argiles, oxyde de fer, etc.) ou synthétiques (résines, (oxy)hydroxydes de fer, gels de silice, argiles pontées, etc.), ont été utilisés pour évaluer leurs capacités à éliminer divers micropolluants organiques hydrosolubles (phénols, colorants, etc.) et inorganiques, principalement les ETM.

L'adsorption, en raison de sa simplicité, de son faible coût et de son efficacité, reste la méthode la plus largement utilisée pour traiter ces différents types de contaminants. Toutefois, la complexité des mélanges, comportant des substances, à la fois, organiques et inorganiques, nécessite des matériaux adsorbants spécifiques. En effet, pour des solutions multi-composés, des phénomènes d'adsorption compétitive envers les sites actifs de l'adsorbant peuvent avoir lieu, générant ainsi des modifications dans les équilibres d'adsorption des solutés et donc des éventuelles interactions entre adsorbat-adsorbant et adsorbat-co-adsorbat.

Les (oxy)hydroxydes de fer, en particulier lorsqu'ils sont combinés avec des matériaux comme le PVC, offrent une stabilité et une durabilité accrues, tout en étant récupérables après usage avec un faible impact environnemental, se présentent comme étant des candidats idéaux pour des applications de dépollution à long terme.

Ce chapitre présente donc une revue approfondie des travaux scientifiques concernant l'adsorption, avec un intérêt particulier sur les (oxy)hydroxydes de fer et des matériaux similaires, qui ont montré un potentiel élevé pour l'adsorption des ETM et des polluants organiques, grâce à leurs grandes capacités de rétention et à leurs propriétés de surface en termes de surface spécifique, porosité et de la nature de la charge de surface.

Cette étude vise donc à rappeler les bases théoriques nécessaires à la validation des résultats expérimentaux, qui seront présentés dans les chapitres suivants.

1.2. Théorie de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique complexe, caractérisé par la modification des concentrations de substances à l'interface de deux phases, généralement entre un solide et un liquide ou un gaz.

Ce processus, qui se déroule à la surface des matériaux adsorbants, implique la fixation de molécules provenant de la phase gazeuse ou liquide. Les mécanismes d'adsorption varient en fonction de l'intensité des interactions entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant.

L'efficacité de ce processus est essentiellement déterminée par les propriétés texturales et structurales de l'adsorbant, telles que la taille, la forme, et la distribution des pores, ainsi que par les caractéristiques chimiques des groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant [21].

En règle générale, l'adsorption est un phénomène exothermique, ce qui entraîne une libération de chaleur. Dans certains cas, un réchauffement de l'adsorbant peut réduire sa capacité d'adsorption à mesure que la température augmente [22].

A l'inverse, la désorption représente le processus où les molécules adsorbées se détachent de la surface de l'adsorbant. Ce phénomène peut être induit par une élévation de la température ou une diminution de la pression, facilitant ainsi le relâchement des molécules adsorbées [23].

Les propriétés thermodynamiques de ces phénomènes, en particulier les variations de l'enthalpie d'adsorption et de désorption, sont déterminées par des interactions spécifiques

entre les molécules et la surface du matériau, et elles sont essentielles pour comprendre les comportements de surface à l'échelle moléculaire [24].

Dans les systèmes monocomposés simples ou multi-composés, l'adsorption repose sur l'accumulation de solutés (ou adsorbats) à la surface ou à l'intérieur du matériau adsorbant. Ce processus dépend non seulement des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant, mais aussi des caractéristiques spécifiques des molécules ou ions adsorbés.

L'adsorption peut être classée en deux types principaux : la physisorption (ou l'adsorption physique) qui est dominée par des interactions non chimiques telles que les forces de van der Waals; et la chimisorption ou l'adsorption chimique où une liaison chimique se forme entre l'adsorbant et l'adsorbat [25].

- La physisorption désigne un phénomène d'adsorption où des interactions intermoléculaires de faible énergie, généralement comprises entre 40 et 85 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sont responsables de la fixation des molécules à la surface de l'adsorbant. Ce processus est réversible et repose principalement sur la diffusion des molécules à l'intérieur des pores de l'adsorbant, du fait de son faible degré de spécificité.

L'adsorption physique des composés aromatiques sur des adsorbants est essentiellement dictée par des interactions de type van der Waals dispersives [26]. Il est bien établi que ces interactions π - π sont particulièrement renforcées lorsque les molécules aromatiques possèdent des groupes fonctionnels donneurs, ce qui favorise l'adsorption [27].

Ce phénomène est expliqué par la charge partielle négative des noyaux aromatiques et l'interaction entre ces noyaux et les groupes oxygénés présents à la surface de l'adsorbant, créant ainsi une interaction préférentielle [28].

De plus, l'efficacité de l'adsorption par dispersion peut être optimisée par un traitement thermique ciblé, visant à augmenter la densité des électrons π , ce qui renforce la charge négative au point isoélectrique de l'adsorbant et améliore ainsi les interactions adsorbant-adsorbat [27].

- La chimisorption repose sur des interactions covalentes fortes entre les molécules du soluté et les groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant. Ce mécanisme d'adsorption, généralement irréversible et hautement spécifique, engage des énergies

considérablement plus élevées que celles de la physisorption, de l'ordre de 40 à 420 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Selon Franz et al. (2000) le mécanisme d'adsorption principal qui met en évidence l'influence des groupements oxygénés de surface sur l'adsorption des molécules aromatiques réside dans la formation de liaisons hydrogène entre ces mêmes sites actifs de surface et les groupements fonctionnels attachés au noyau aromatique. En revanche, le mécanisme donneur-accepteur des molécules considérées a été jugé peu influent [28],

Dans les systèmes d'adsorption, physisorption et chimisorption interviennent souvent simultanément. Toutefois, dans de nombreux cas, la physisorption prédomine en raison de son caractère moins spécifique et de la moindre énergie requise pour l'adhésion [29].

Ainsi, bien que la chimisorption génère des interactions plus fortes et plus spécifiques, la physisorption demeure souvent le mécanisme dominant dans l'adsorption des molécules aromatiques, particulièrement à des températures modérées.

Dans de telles conditions, Rimola et Sodupe (2013) ont montré que l'adsorption des molécules polaires sur des nanotubes de nitrure de bore est dominée par des interactions de donation d'électrons, ce qui mène à une chimisorption, tandis que les molécules non polaires sont principalement physisorbées [29].

Dans le but de justifier l'objectif de ce travail et de mieux cerner notre sujet, nous présentons, de manière chronologique dans la section suivante, les études portant sur l'adsorption du 4-nitrophénol, du méthylorange et du cadmium en solution simple, ainsi que l'impact de la présence de co-adsorbats dans le cadre de l'adsorption compétitive.

1.3. Revue bibliographique des travaux réalisés dans le domaine de l'adsorption

Les recherches sur l'adsorption ont largement souligné l'influence déterminante de plusieurs paramètres, tels que la solubilité, le pH, la température, ainsi que la nature chimique de l'adsorbat et les caractéristiques spécifiques des adsorbants, y compris leurs propriétés d'hydrophobes et d'organophyles.

De nombreux travaux ont étudié l'adsorption, qu'elle soit simple ou compétitive, dans des systèmes discontinus ou continus, des éléments traces métalliques (cadmium), des

molécules organiques (4-nitrophénol et méthylorange), ainsi que d'autres composés, sur des adsorbants variés, qu'ils soient simples, composites, renforcés ou poreux.

Ces études ont permis de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents à l'interaction entre les adsorbants et les substances ciblées, en mettant en évidence l'importance de la structure des matériaux adsorbants et de leur capacité d'adsorption.

1.3.1. Adsorption en réacteur discontinu

Les systèmes discontinus, ou réacteurs en batch, sont couramment utilisés pour évaluer l'efficacité de différents adsorbants dans des conditions contrôlées, fournissant des données cruciales pour leur mise en œuvre à grande échelle.

Cette section examine les recherches portant sur l'adsorption dans des systèmes monocomposés simples ainsi que dans des mélanges binaires, en mettant l'accent sur les performances des matériaux adsorbants.

1.3.1.1. En systèmes monocomposés simples

➤ 4-nitrophenol

Le 4-nitrophénol (4NP), un composé organique fréquemment retrouvé dans les effluents industriels, est connu pour sa toxicité et sa persistance dans les environnements aquatiques. De nombreuses études ont examiné l'efficacité de divers adsorbants pour éliminer ce contaminant.

Gupta et Karim (2002) ont étudié l'adsorption du 4NP sur des boues granuleuses anaérobies vivantes et ont montré que la capacité maximale d'adsorption de ces boues est de l'ordre de $1511 \mu\text{g g}^{-1}$ à un pH initial de 7.5 et pour une concentration de $90.10^3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. L'adsorption s'est avérée partiellement réversible, avec des taux de désorption variant entre 36 - 90 % en fonction de la concentration de 4NP [30].

Pour leur part, Varank et al. (2012) ont comparé l'efficacité d'adsorption des différents matériaux adsorbants, tels que la zéolithe et la bentonite, dans les conditions optimisées (vitesse d'agitation : 180 rpm; temps de contact : 240 min, pH= 7, température : 298 K; masse de l'adsorbant : $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; concentration initiale de l'adsorbat de 5 et $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour

la zéolithe et la bentonite respectivement). Les pourcentages d'élimination du 4NP pour la zéolithe naturelle et la bentonite ont été respectivement de 51 et 68 % [31].

Dans une autre étude, Fakhri et Adami (2013) ont exploré l'utilisation de nanoparticules de fer (fer zéro valent et fer zéro valent dopé au palladium) pour l'élimination du 4NP et ont montré que ces nanoparticules offraient une méthode d'adsorption et de réduction efficace pour ce contaminant organique pour un temps d'équilibre de 10 minutes pour les deux adsorbants qu'à un pH de 5 [32].

Plus tard, Dhorabe et al. (2016) ont rapporté que le charbon actif dérivé de la sciure d'*Acacia glauca* (AGAC) a efficacement éliminé le 4NP dans des conditions optimales. La masse optimale de l'adsorbant de 2 g.L⁻¹ et la concentration initiale de 50 ppm ont permis une adsorption de 25,93 mg. g⁻¹ pendant un temps d'équilibre de 30 minutes correspondant à un rendement d'élimination de 96,40 %. Alors que la meilleure élimination de 98,94 % a été obtenue à un pH de 6 [33].

De leur côté, Sajadi et al. (2018) ont développé un nanocomposite binaire (CuO/Coquille d'œuf) qu'ils ont utilisé dans l'élimination du 4NP ainsi que d'autres composés aromatiques. Les résultats correspondants ont montré de bonnes performances, tout en conservant une excellente stabilité après plusieurs cycles d'utilisation [34].

Dans un autre laboratoire, Mishra et al. (2019) ont mis en avant le potentiel du charbon actif dérivé de la balle de maïs résiduelle comme adsorbant écologique et ont obtenu des rétentions du phénol et du 4NP d'environ 96 et 94% [35].

A la même époque, Gholamnia et al. (2019) ont utilisé les nanocomposites d'oxyde de graphène magnétique dans adsorption du 4NP et ont montré des performances exceptionnelles avec une capacité maximale atteignant 125,4 mg. g⁻¹ à pH 6 [36].

Pour leur part, Ashrafi et al. (2021) ont développé un composite innovant en combinant l'alginate de calcium et des nanotubes de carbone multi-parois qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du 4NP. Les résultats obtenus ont montré une capacité d'adsorption maximale du 4NP de l'ordre de 136, 168,4 et 58,8 mg. g⁻¹. Les résultats de réutilisation de l'adsorbant synthétisé pour l'élimination du 4NP ont également montré qu'après 5 réutilisations de l'adsorbant, l'élimination du 4NP est réduite d'environ 10 %, ce qui montre que l'adsorbant peut être utilisé plusieurs fois sans réduction significative de l'efficacité [37].

A la même période, Lang et al. (2021) ont mis en évidence l'utilisation de la cellulose greffée comme polymère moléculaire imprimé dans l'adsorption sélective du 4NP. Les résultats correspondants ont montré une excellente sélectivité, une grande capacité d'adsorption et bonne régénération avec 5 cycles d'adsorption-désorption, où la capacité d'adsorption du dernier cycle est restée supérieure à 90,2 % de celle du premier cycle [38].

Ewis et al. (2022) ont montré le fort potentiel des nanocomposites d'oxyde de fer-bentonite ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bt NC}$) pour l'élimination du 4NP, atteignant une élimination de 100 % dans des conditions optimales (masse de 0,3182 g, concentration initiale de 85 mg. L⁻¹, pH de solution 11 et temps de contact 137,2 min [39].

De leur côté, Jusoh et al. (2023) ont rapporté que le charbon actif dérivé des fibres de *Luffa cylindrica* (LC) est très efficace pour éliminer le 4NP, avec une efficacité de 99 % dans des conditions optimales (concentration de 50 mg. L⁻¹, une dose d'adsorbant de 0,75 mg. L⁻¹ (LCA) et un pH de solution 5 [40].

Une année plus tard, Wang et al. (2024) ont développé un nouveau hydrogel nanocomposite ($\text{ZIF-8@IL-MXene/Poly(N-isopropylacrylamide)}$) et ont obtenu des capacités maximales d'adsorption du 4NP de l'ordre de 198,40 mg g⁻¹ à température ambiante [41].

A la même époque, Choudhary et al. (2024) ont optimisé la production de charbon activé à partir de la biomasse de *Prosopis juliflora* en développant une méthode d'activation basique efficace. Le charbon activé obtenu a montré une capacité d'adsorption de 576 mg/g de 4NP, soit une amélioration de 45 % par rapport au charbon activé par voie acide. En système dynamique à lit fixe, le temps de percée atteint est de 3,5 heures pour une solution contenant 500 mg. L⁻¹ de 4NP [42].

Pour leur part, Gautam et al. (2025) ont étudié l'adsorption de composés nitro-aromatiques, notamment le 4NP, à l'aide de biochars préparés à partir des déchets de l'*Ananas comosus* et du *Citrus limetta* (citron doux) par pyrolyse directe. Les résultats correspondants ont montré un taux d'élimination d'environ 99 % et 97 % en seulement 5 minutes. Les conditions optimales d'adsorption ont été obtenues à un pH de 5, avec une concentration de 10 ppm, une masse d'adsorbant de 5 mg, un temps de contact de 5 minutes et une température de 293 K [43].

➤ Méthyl orange

Le méthyl orange, un colorant couramment utilisé dans les processus industriels, est également un polluant préoccupant. Des recherches ont été menées pour étudier l'efficacité de divers adsorbants pour son élimination

Zhao et al. (2010) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du MO à l'aide de zéolithe recouverte d'oxyde de fer dans une colonne à lit fixe. Ces auteurs ont constaté que l'efficacité d'adsorption est influencée par le débit, la concentration initiale en colorant et la profondeur du lit. Pour le BM, à une concentration initiale de 40 mg. L⁻¹, la capacité d'adsorption était de 5,98 mg. g⁻¹, tandis que pour le MO, à une concentration initiale de 30 mg. L⁻¹, la capacité d'adsorption était de 0,334 mg. g⁻¹ à une profondeur de lit de 6 cm et un débit de 11 ml.min⁻¹[44].

Plus tard, Saleh et al. (2014) ont étudié des pneus usagés pour synthétiser un matériau carboné capable d'éliminer efficacement le MO avec un taux d'élimination élevé dans la plage de pH de 3 à 5 [45].

De leur côté, Tanhaei et al. (2015) ont préparé un composite ternaire (chitosane/Al₂O₃/oxyde de fer magnétique) pour l'élimination du MO et ont obtenu une impressionnante capacité d'adsorption du MO de 417 mg. g⁻¹ à pH 5 et une dose de 0,4 g. L⁻¹, avec 93 % de MO éliminés en seulement 14 minutes, et 50 % en 2 minutes [46].

Dans un autre laboratoire, Chenouf et al. (2017) ont étudié la valorisation des déchets de pneus et de noyaux de dattes pour produire du charbon actif. Le charbon dérivé des noyaux de dattes avec un ratio de carbone de 93 % a permis d'éliminer MO en un temps d'équilibre d'adsorption en 60 minutes [47].

Khan et al. (2017) ont étudié l'adsorption du MO à l'aide de charbon actif dérivé de pneus usagés dans des systèmes en batch et en colonne à lit fixe et ont obtenu une capacité d'adsorption maximale en monocouche de l'ordre de 13,56 g/kg. Les études en colonne à lit fixe, avec des débits variants entre 2 et 3 mL. min⁻¹, une concentration initiale en colorant de 40 à 50 mg. L⁻¹ et des hauteurs de lit de 1 à 2 cm, ont montré que le temps de percée et le temps d'épuisement augmentaient avec la diminution du débit, l'augmentation de la hauteur du lit et la diminution de la concentration initiale en colorants, avec une capacité d'adsorption maximale selon le modèle de Thomas de 6,86 g. kg⁻¹ [48].

Yu et al. (2018) ont exploré l'utilisation de biochar de carboxyméthylcellulose (CMC) dérivé de fumier de poulet comme adsorbant pour éliminer le MO avec une capacité d'adsorption maximale de 39,47 mg. g⁻¹ à 25 °C [49].

Dans une approche innovante, Guo et al. (2018) ont développé un nouvel adsorbant bio-adsorbant à noyau-shell (Fe₃O₄-CS-L) se caractérisant par une capacité d'adsorption du MO de 338,98 mg. g⁻¹ à 298 K, qui a maintenu 74% d'efficacité après cinq cycles de régénération, ce qui indique une grande réutilisabilité [50].

Une année plus tard, Fadhil et Eisa (2019) ont étudié l'élimination du MO en utilisant des feuilles de maïs et ont montré une efficacité d'élimination de 94,47%. Ces résultats leur a permis de mettre en évidence l'efficacité des feuilles de maïs non activées et activées avec de l'acide chlorhydrique comme adsorbants peu coûteux pour l'élimination du MO tout en montrant que l'efficacité d'adsorption augmente avec la concentration du colorant, la dose d'adsorbant et le temps de contact et diminue avec l'augmentation du pH et de la température et ce pour les deux adsorbants [51].

Pour leur part, Bekhoukh et al. (2021) ont développé un adsorbant à base de polyaniline renforcée par du charbon actif et ont obtenu une capacité d'élimination du MO de 192,52 mg. g⁻¹ (à 298 K et pH 6), ce qui surpasse largement celle des adsorbants classiques. Ils ont également démontré une réutilisabilité efficace de cet adsorbant pendant 5 cycles successifs [52].

De leur côté, Karami et al. (2021) ont étudié l'adsorption du MO par réseau métallo-organique à base de fer (Fe-BTC) dans des systèmes batch et en colonne à lit fixe. En mode discontinu, la capacité d'adsorption maximale de 100,3 mg. g⁻¹ à 298 K. En colonne à lit fixe, le temps de percée obtenu est de 20,0 h et 46,2 h pour des hauteurs de lit de 0,75 cm et 1,5 cm, respectivement. Dans ces conditions, l'efficacité d'élimination obtenue est de 35,2 et 46,7 %, tandis que la capacité d'adsorption maximale est de 20,2 et 21,6 mg. g⁻¹ respectivement [53].

De leur côté, Du et al. (2022) ont étudié l'élimination du MO dans des systèmes discontinus et continus à l'aide de linters de coton fonctionnalisés avec du chlorure méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium. L'étude en système discontinu a montré une capacité d'adsorption maximale de 645,16 mg. g⁻¹. En colonne à lit fixe, la capacité

d'adsorption maximale est de 564,46 mg. g⁻¹ à un débit de 1,5 mL. min⁻¹ pour une concentration de 25 mg. L⁻¹ [54].

Dans une autre étude, Tahari et al. (2022) ont synthétisé des films de chitosane/tannine/montmorillonite qu'ils ont utilisé dans l'élimination du MO. Une efficacité d'élimination élevée de 95,62% et une capacité d'adsorption maximale de 57,37 mg. g⁻¹ ont été obtenues dans des conditions d'adsorption optimales (concentration initiale de MO de 60 mg. L⁻¹, pH 7 et 25 °C), démontrant le potentiel de ces films comme biosorbants peu coûteux [55].

Plus tard, Cheng et al. (2023) ont développé un adsorbant à base de biomasse dérivée d'*Enteromorpha* qui s'est révélé très efficace pour éliminer le MO, avec un ratio d'imprégnation de 1:4, produisant un adsorbant capable d'éliminer 96,34 % du MO, et présentant une capacité d'adsorption de 269,58 mg.g⁻¹ à des concentrations plus élevées [56].

Dans un autre laboratoire, Khalaji et López-Maldonado (2024) ont élaboré un adsorbant magnétique écologique à base de chitosane, de polyvinyl acétate et de ferrite de manganèse, qui a montré une efficacité de réduction du méthyl orange (MO) de 96,7 % en 75 minutes à un pH de 3, avec 0,03 g d'adsorbant et 50 mg. L⁻¹ de MO [57].

Plus récemment, Yu et al. (2025) ont conçu un système microfluidique modulaire multicanal pour la synthèse de microsphères poreuses de chitosane destinées à l'adsorption du MO. En mode discontinu, la capacité d'adsorption maximale atteignait 215,26 mg. g⁻¹, tandis qu'en mode continu, elle s'élevait à 233,3 mg. g⁻¹ avec un temps de percée de 140 minutes [58].

A la même période, Hosseinpour et Rahbar-Kelisheni. (2025) ont étudié les zeolithes modifiées par surfactant (SMZ) comme adsorbants à faible coût pour éliminer divers contaminants, y compris le MO. L'étude a porté sur la modification de la zeolithe NaY de type faujasite avec différentes concentrations de surfactant cationique CTAB. Les analyses ont montré la grande efficacité de la matrice SMY-1CMC dans l'élimination du MO, avec une capacité d'adsorption maximale de 94,37 mg. g⁻¹ [59].

➤ Cadmium

Le cadmium, métal lourd toxique, est un contaminant majeur dans les eaux industrielles. Son élimination est cruciale pour protéger la santé humaine et préserver l'environnement. Dans ce qui suit, nous présenterons par ordre chronologique, les différentes études relatives à l'élimination du Cd en milieu aqueux par adsorption sur divers adsorbants de natures différentes.

Ooishi et al. (2011) ont synthétisé des adsorbants à partir de déchets des coquilles d'huîtres et des boues de traitement de l'eau potable et les ont utilisés dans l'élimination du Cd. Leurs résultats ont montré que l'adsorbant avec un rapport de masse de 1 :1 pour les matériaux prétraités a éliminé presque 100 % du Cd à une concentration de 10 mg. L⁻¹ [60].

De plus, Yaacoubi et al. (2014) ont étudié l'utilisation du phosphate naturel comme adsorbant dans l'élimination du Cd des solutions aqueuses de concentration initial 100mg/l et ont obtenu une capacité d'adsorption de 26 mg. g⁻¹ à un pH de 5 et un temps de contact de 1h [61].

Jain et al. (2015) ont utilisé du charbon dérivé des têtes (SHC) et tiges de tournesol (SSC), pour éliminer le Cd des eaux usées. La plus forte adsorption du Cd a été observée aux conditions suivantes : pH = 6, concentration initiale de Cd²⁺ = 100 mg. L⁻¹, dose d'adsorbant = 20 g. L⁻¹, temps de contact = 120 min, température = 25 ± 1°C et à 180 trs. min⁻¹. La capacité d'adsorption était de 1,22 et 1,48 mg. g⁻¹ pour SHC et SSC, respectivement [62].

Plus tard en 2018, Kahrizi et al. ont développé un adsorbant nanostructuré innovant à base de NiFe₂O₄, d'hydroxyapatite et de points quantiques de graphène pour l'élimination du Cd. La capacité maximale d'adsorption à l'équilibre (q_e) était de 344,83 mg. g⁻¹. Cette étude a révélé que le processus d'adsorption n'est pas un processus physique et qu'il pourrait y avoir formation de complexes (complexes bidentates et monodentates) entre les groupes fonctionnels —COO⁻ et —OH à la surface de (NiFe₂O₄/HAP/GQDs) et les ions Cd²⁺ [63].

Pour leur part, Kumar et Kumar (2019) ont utilisé des boues industrielles à faible coût comme adsorbant pour l'élimination du Cd²⁺, obtenant une capacité d'adsorption de 25 mg.g⁻¹ dans des conditions optimales (pH = 5, temps de contact de 60 min et dose d'adsorbant de

0,75 g/100 mL). Par ailleurs, une efficacité de désorption élevée a été observée après traitement à l'acide chlorhydrique (HCl) [64].

A la même époque, Rani et al. (2020) ont utilisé de la latérite modifiée pour éliminer le Cd des eaux usées et ont obtenu une capacité d'adsorption maximale de 100 mg. g⁻¹ dans des conditions optimisées (pH 7, température de 30 °C, dose d'adsorbant de 6 g. L⁻¹, concentration initiale de 100 mg. L⁻¹ et temps de contact de 30 min) [65].

De leur côté, Alyasi et al. (2020) ont étudié l'utilisation du nanochitosane dérivé des coquilles de crustacés dans l'adsorption du Cd et obtenu une capacité d'adsorption de 225.9 mg. g⁻¹ [66].

Dans un autre laboratoire, Calderón et al. (2021) ont examiné l'efficacité des résines, de zéolithe et d'os de poisson envers les cations du Cd dans les applications alimentaires marines. Ces auteurs ont mis en évidence l'efficacité de ces adsorbants pour réduire la contamination au Cd dans l'hydrolysate du calmar géant. Cette étude a montré que l'adsorbant à base de résine pouvait être réutilisé sans perte significative de capacité [67].

Rao et al. (2022) ont développé puis utilisé des adsorbants à base de *Cochlospermum regium* (CRSP) et de charbon actif (CRAC) dans l'adsorption du Cd. Les résultats correspondants ont montré des capacités d'adsorption respectives de 6,9 mg. g⁻¹ pour CRSP et 12,6 mg. g⁻¹ pour CRAC 22,5 mg. g⁻¹ (90,0 %) lorsqu'il est imprégné de nano-CeO₂ (CRAC.nCeO₂) ont permis d'éliminer 95% de Cd soit une capacité d'adsorption de 24,6 mg. g⁻¹ [68].

Dans un autre travail, Mohamad et al. (2022) ont étudié l'utilisation de zéolithe intégrée au sulfate ferreux (copperas) dans l'élimination du Cd des eaux usées synthétiques et ont pu éliminer 99% aux conditions optimisées (pH:7, dose: 4 g. L⁻¹, concentration initiale en Cd: 0,5 mg. L⁻¹) [69].

A la même époque, Tripathi et al. (2022) ont mis au point un bio-adsorbant recyclable à base de pelures de kinnow modifiées chimiquement. Les résultats correspondants ont montré une efficacité remarquable sur cinq cycles d'utilisation (72,6 %) et ont permis d'atteindre un taux d'élimination allant jusqu'à 94,2 % à un pH optimal de 6 et un temps de saturation de 5 minutes [70].

Yang et al. (2023) ont étudié la performance et les mécanismes de l'adsorption des ions Cd^{2+} , en solution aqueuse, sur du biochar modifié par MgO /palygorskite. La capacité d'adsorption maximale est de $441,1 \text{ mg. g}^{-1}$, soit 4,6 fois plus élevée que celle du biochar d'origine [71].

De leur côté, Liu et al. (2024) ont synthétisé un biochar (BC) modifié par bentonite magnétisée à partir de la paille de riz, mélangée à de l'argile bentonite magnétisée, puis activée à la potasse KOH avant une pyrolyse supplémentaire. Ce composite ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{B-Bc}$) a atteint une capacité d'adsorption maximale de $241,52 \text{ mg. g}^{-1}$ pour le Cd^{2+} . L'analyse a montré que la surface du ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{B-Bc}$) était riche en groupes fonctionnels C, O et Fe, et que l'échange de cations et l'adsorption physique constituaient 65,87% de l'adsorption totale [72].

Plus récemment, Elamin et al. (2025) ont développé une membrane nanofibre électrofilée composée de chitosane, de points quantiques de carbone et de polycaprolactone (CS/CQDs/PCL). Les résultats ont montré une augmentation de l'adsorption avec la température, indiquant un processus endothermique et spontané. Les conditions optimales pour l'élimination des ions Cd^{2+} étaient un pH de 6, une dose de $0,02 \text{ g}$ de (CS/CQDs/PCL) par 25 mL , et une capacité d'adsorption de $340,05 \text{ mg. g}^{-1}$ [73].

1.3.1.2. En systèmes multicomposés

L'adsorption compétitive reproduit des conditions plus proches de celles observées dans les eaux usées industrielles, où plusieurs polluants coexistent simultanément. Ce type de systèmes permet d'approfondir la compréhension des interactions dynamiques entre divers contaminants sur les sites d'adsorption, offrant ainsi un cadre expérimental plus représentatif des processus réels.

En simulant des environnements complexes où plusieurs polluants peuvent interagir, cette approche permet d'évaluer l'impact de ces interactions sur l'efficacité du processus d'adsorption.

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires réalisés par Wicks et al. (1980) ont étudié les interactions entre les molécules 4NP avec divers composés organiques en présence de la poudre de Nylon 6. Ces auteurs ont observé une diminution de

l'adsorption du 4NP en présence du phénol et ont suggéré des effets compétitifs entre les adsorbats pour l'accès aux sites actifs d'adsorption. [74]

Pour leur part, Selvakumar et Hsieh (1988) ont étudié l'adsorption compétitive du couple (phénol et nitrophénol) par la biomasse microbienne inactive et ont montré que la présence d'un co-adsorbat réduisait considérablement la quantité de chaque soluté adsorbé sur la biomasse. Cependant, la capacité adsorptive totale pour les mélanges de polluants s'est avérée plus élevée que pour les substances individuelles en solution pure, suggérant ainsi des interactions complexes entre les composés dans le processus d'adsorption [75].

D'autres travaux relatifs à l'adsorption compétitive des couples d'adsorbats (Cd/pesticide) sur une montmorillonite ont été réalisés par Undabeytia et al. (1994). L'étude indiquant une forte compétition entre les deux cations pour les positions interlamellaires. Ces résultats indiquent clairement que la présence d'un co-adsorbat affecte la capacité d'adsorption du Cd, en réduisant son adsorption à mesure que le pesticide est présent en plus grande quantité [76].

De même, Shin et Song (2005) ont étudié l'adsorption compétitive des couples (4NP/phénols) sur une montmorillonite modifiée par HDTMA. L'étude a révélé que la compétition entre les solutés a réduit la quantité adsorbée de chaque soluté par rapport à celle observée dans les systèmes monosolutés simples [77].

Srivastava et al. (2006) ont concentré leur étude sur l'adsorption compétitive du système binaire (Cd/Zn) sur la cendre volante de bagasse et ont montré que les capacités d'adsorption dans les mélanges binaires étaient dans l'ordre séquentiel suivant : $Zn^{2+} > Cd^{2+}$ [78].

Plus tard en 2009, Vişa et al. ont étudié l'adsorption simultanée des couples binaires (MO/ Cd^{2+} ou Cu^{2+}) sur la cendre volante modifiée et ont montré que les efficacités d'adsorption des cations Cd^{2+} , et Cu^{2+} augmentent en présence de MO dans les différents mélanges binaires préparés [79].

De leur côté, Zermane et al. (2010) ont examiné l'adsorption compétitive du 4NP et du colorant jaune de base 28 (JB28) sur une montmorillonite Algérienne pontée avec des polycations de fer et co-insérée par les les molécules de de cetyltriméthyl ammonium de bromure. Les résultats suggérant un mécanisme synergique où la présence des molécules de

JB28 a intensifié l'adsorption des molécules de 4NP indiquant par là une adsorption coopérative [2].

Pang et al. (2014) ont exploré l'adsorption compétitive du MO et du bleu profond direct (DDB) sur du graphite expansé (EG) et ont indiqué la présence d'un effet compétitif entre les deux colorants ainsi qu'un effet synergique où les molécules MO favoriseraient l'adsorption du DDB [11].

De plus, Arcibar-Orozco et al. (2014) ont étudié l'adsorption simultanée des couples (Pb^{2+}/Cd), ($\text{Pb}^{2+}/\text{Phénol}$) et ($\text{Cd}^{2+}/\text{Phénol}$) par des tissus en charbon actif et ont observé que l'adsorption du Cd^{2+} est fortement influencée par la présence de Pb^{2+} à cause d'une éventuelle complexation de l'hydroxyde de Pb. En revanche, la présence de phénol a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption des métaux lourds, en particulier pour le Cd (40 %) dû probablement à la forte adsorption initiale des molécules de phénol qui créeraient un obstacle stérique vis-à-vis des cations métalliques [80].

Dans un autre travail, Hamidouche et al. (2015) ont étudié l'adsorption simultanée du 4NP et du 2-nitrophénol (2NP) sur un géocomposite hybride composé de montmorillonite modifiée par surfactant et de charbon actif. L'étude a montré que le 2NP affecte l'adsorption du 4NP, avec un effet compétitif entre ces deux composés confirmés par les coefficients de compétition plus élevés, qui augmentent avec l'augmentation du pH [81].

Dans un autre laboratoire, Zou et al. (2016) ont étudié l'adsorption synergique du MO et du Cd^{2+} sur de l'hydroxyde de magnésium modifié avec de la clinoptilolite (MHMC). L'étude a révélé que les capacités d'adsorption pour MO et Cd^{2+} se sont bien améliorées par rapport aux systèmes monocomposés simples (MO : 0,305 et Cd^{2+} : 0,282 mmol. g^{-1}), indiquant un effet synergique plutôt qu'une adsorption compétitive [82].

De plus, Al-Malack et Dauda (2017) ont étudié l'adsorption compétitive du Cd^{2+} et du phénol sur un charbon actif produit à partir de boues d'assainissement municipal. Leur étude a montré que le charbon actif manifestait une plus grande affinité pour le phénol par rapport au Cd, avec des rendements d'élimination de 28 % Cd^{2+} et 53 % phénol, à pH 5,5, dose de charbon actif de 0,15 g/50 mL et temps de contact de 120 et 480 min pour le Cd^{2+} et le phénol, respectivement, suggérant une compétition pour les mêmes sites d'adsorption [83].

Gordillo-Ruiz et al. (2018) ont utilisé un réseau de neurones flou dynamiques pour simuler l'adsorption des ions Cd, nickel et zinc dans des solutions mono- et binaires sur de la moelle osseuse dans des colonnes à lit fixe. L'étude a révélé que l'élimination de ces ETM impliquait un processus d'adsorption fortement compétitif, où la présence de co-ions réduisait la performance de l'adsorption dans les systèmes binaires [84].

Plus tard, Sun et al. (2020) ont comparé les comportements d'adsorption des oxydes Fe-La co-chargés avec des nanosheets de MgO (Fe-La/MgO) pour éliminer l'adsorbat MO et du phosphate dans des systèmes simples et binaires. Les capacités d'adsorption de Fe-La/MgO⁻² pour NP et MO sont respectivement de 39,51 mg g⁻¹ et 16,52 mg g⁻¹ en 40 min, en raison de leur adsorption compétitive [85].

A la même année, Li et al. (2020) ont étudié l'adsorption en systèmes simples et binaires des polluants MO et BM en utilisant du charbon actif dérivé de la balle de riz (RHAC). Dans les systèmes binaires, il a été montré, à la fois, des effets "compétitifs" et "synergiques", où la présence des molécules MO réduisait l'adsorption de celle de BM et vice versa, avec une capacité d'adsorption pour des deux colorants plus élevés dans le système binaire comparé aux systèmes simples [86].

Plus tard, Lang et al. (2021) ont développé un polymère moléculairement imprimé greffé sur cellulose pour l'adsorption sélective du 4NP dans des systèmes binaires (4NP/3NP) ou (4NP/catéchol) ou (4NP/hydroquinone) et ont trouvé que l'adsorption favorisait fortement le 4NP par rapport à d'autres composés phénoliques, démontrant ainsi sa haute sélectivité et son excellente réutilisabilité sur cinq cycles adsorption-désorption, la capacité d'adsorption du dernier cycle restant supérieure à 90,2 % de celle du premier cycle [38].

Du et al. (2022) ont examiné l'adsorption simultanée et compétitive du couple (Indigo Carmine (IC) /MO) sur un adsorbant à base de fibres de kapok. L'étude a révélé que l'adsorbat IC inhibait significativement l'adsorption de MO, tandis que l'adsorption de IC est relativement peu affectée dans les systèmes binaires. Ces auteurs ont suggéré que la présence des molécules MO exerçait un effet compétitif sur l'adsorption de IC, attribué à un effet de déplacement entre les colorants [54].

En 2023, Meng et al. ont étudié l'adsorption compétitive du Cd, du nickel (Ni) et du cuivre (Cu) par biochar dans des sols non saturés dans des systèmes simples, binaires et ternaires. Leurs résultats ont montré que l'adsorption du Cd a été davantage affaiblie dans les systèmes binaires et que le Cd a été le plus affecté par la présence de Cu que par Ni, soulignant ainsi la complexité de l'adsorption compétitive dans les systèmes multi-métaux [87].

Dans une autre étude, Bampi et al. (2024) ont étudié l'adsorption du phénol et du 4NP sur du charbon activé à partir de coque de noix de coco, en réacteur batch et en colonne à lit fixe. En monocomposés, le phénol PN a été éliminé en 25 min, tandis que le 4NP a nécessité 45 min. En multi-composants, un effet antagoniste a été observé, avec un temps d'élimination plus long pour les deux composés (PN - 50 min, 4NP - 60 min). L'étude a montré que, dans les systèmes mono- et multi-composants, le 4NP présentait une capacité d'adsorption plus élevée et restait plus compétitif que le PN pour les sites actifs de l'adsorbant [88].

Récemment en 2025, Mubarek et al. ont développé un matériau innovant de type métal-organique framework (Zr-BADS MOFs) qu'ils ont utilisé dans l'adsorption des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} en milieux monocomposés simples et compétitifs. En conditions optimales (pH 7, 0,1 g d'adsorbant, 30 minutes de contact, 50 mg. L^{-1} de chaque métal), les capacités maximales ont atteint des quantités de l'ordre 60,76 mg. g^{-1} pour Pb^{2+} et 53,59 mg. g^{-1} pour Cd^{2+} . En mélanges binaires, aucune interférence entre les deux ions n'a été observée, et la capacité totale est demeurée élevée (65,91 mg. g^{-1}) [89].

Dans leur étude, Huang et al. 2025 ont synthétisé un composite zinc/cobalt et nanotubes de carbone par méthode solvothermique. À une dose optimale (30 mg/30 mL), l'élimination du MO et du BM a dépassé 85 %. En systèmes binaires, le MO a été moins bien adsorbé que dans les systèmes monocomposés, tandis que le BM a montré un effet inverse. L'adsorption repose sur des interactions électrostatiques et π - π , avec des effets compétitifs ou synergiques selon les cas [90].

De même, Husaini et al. (2025) ont évalué les éliminations du BM et du MO par un charbon actif dérivé des coques de graines de detar doux. L'adsorption optimale s'est produite à pH 12 pour BM et pH 2 pour MO, avec un état de pseudo-équilibre de 60 minutes.

En milieu compétitif, les capacités d'adsorption se sont révélées supérieures à celles observées en systèmes monocomposés simples indiquant un effet synergique [91].

1.4. Oxydes et (oxy)hydroxydes de fer

1.4.1 Généralités sur les oxydes et les (oxy)hydroxydes de fer

Les oxydes, hydroxydes et (oxy)hydroxydes de fer, désignés collectivement sous l'appellation d'oxydes de Fe, constituent l'un des groupes de composés métalliques les plus abondants et les plus réactifs dans les environnements naturels et anthropiques. Ils sont omniprésents dans les sols, les sédiments, les roches altérées, et interviennent dans de nombreux processus géochimiques [92].

Ces minéraux se présentent sous forme de particules submicroniques à nanométriques (5 à 100 nm), cristallines ou amorphes, avec des surfaces hautement actives [93], leur conférant une capacité remarquable d'adsorption des ions métalliques (Cu, Pb, V, Zn, Co, Cr et Ni), des anions inorganiques tels que les silicates, phosphates, et des anions et molécules organiques (le citrate, les acides fulviques et humiques) [94].

Dans les sols, les oxydes de fer se présentent sous diverses formes : dispersés de manière homogène dans les horizons meubles ou concentrés dans des structures morphologiques distinctes telles que les nodules, les taches ferrugineuses, les cuirasses ou les « tuyaux » pédologiques [95].

Leur formation, leur stabilité et leur distribution spatiale sont étroitement liées aux conditions édaphiques, notamment la température, l'humidité, le pH et le potentiel redox [94]. Les formes dites secondaires ou pédogénétiques résultent de processus d'altération ou de précipitation liés à l'évolution du sol, tandis que les phases primaires proviennent directement de la roche-mère [95].

Bien que les oxydes de fer puissent être présents à de faibles concentrations, leur pouvoir colorant est exceptionnel. Ils influencent fortement la couleur des sols, avec des teintes allant du jaune pâle au rouge intense, en passant par le brun ou même des nuances vert-bleu, selon leur nature minéralogique, leur cristallinité et leur degré d'agrégation [93].

Dans de telles conditions, la goethite devient plus claire à mesure que sa cristallinité augmente, tandis que l'hématite peut passer du rouge vif au violet. La substitution de Fe par

Al tend également à éclaircir les teintes observées, ce qui reflète l'influence conjointe des facteurs structuraux et chimiques sur les propriétés optiques des oxydes de fer [95].

Ces variations chromatiques constituent des indicateurs fiables de l'état d'oxydation du fer et des processus pédogénétiques en jeu, et sont utilisées universellement dans la classification et la nomenclature des sols (ex. : terra rossa, krasnozém, sols rouges tropicaux, Braunerde) [94].

Sur le plan environnemental, les oxydes de fer présentent une stabilité élevée en milieu oxydant, mais deviennent thermodynamiquement instables sous conditions réductrices, où des processus microbiens peuvent induire leur dissolution, libérant du fer ferreux (Fe^{2+}) ainsi que des polluants adsorbés. Ce comportement leur confère un rôle d'un agent de rétention dans les sols aérés, mais aussi une source potentielle de contamination dans les environnements anoxiques [92].

Au-delà de leur rôle dans les systèmes naturels, les oxydes de fer sont exploités dans de nombreux secteurs industriels. Ils sont utilisés comme pigments, catalyseurs, agents purifiants, composants électroniques (bandes magnétiques), additifs alimentaires, éléments d'airbags automobiles, ainsi que matières premières pour la production de fer et d'acier.

1.4.2. Structure cristallographique des oxydes, hydroxydes et des (oxy)hydroxydes de fer

La structure des oxydes, hydroxydes et des (oxy)hydroxydes de fer repose sur des réseaux compacts d'atomes d'oxygène formant des cavités octaédriques et tétraédriques partiellement occupées par des ions Fe^{3+} et/ou Fe^{2+} [94].

L'unité structurale de base est l'octaèdre $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$, où chaque ion fer est coordonné à six anions oxygène ou à un mélange d'ions O^{2-} et OH^- . L'agencement tridimensionnel de ces octaèdres, par partage de sommets, d'arêtes ou de faces, détermine les propriétés cristallographiques et les caractéristiques physiques du minéral [96].

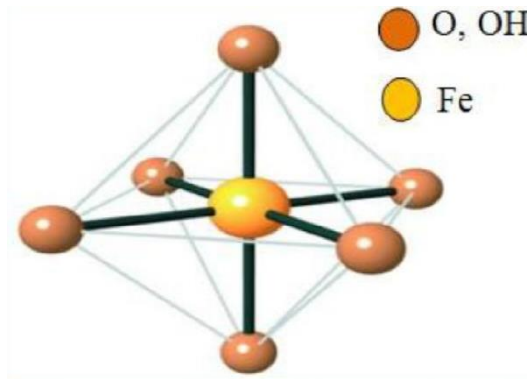


Figure 1.1: Représentation schématique de l'octaèdre Fe (O,OH)₆ [96].

Les différentes structures cristallines, telles que les phases hexagonales (α) et cubiques (γ), expliquent la variété des espèces observées dans les sols, dont la magnétite, la maghémite, l'hématite et la goethite. La substitution isomorphe, particulièrement par l'aluminium (Al^{3+}) se substituant au Fe^{3+} à des taux significatifs en milieu naturel, influence la maille cristalline en réduisant sa taille selon la règle de Vegard, affectant ainsi la cristallinité et les propriétés physico-chimiques [95].

La cristallinité, évaluée notamment par diffraction des rayons X, dépend à la fois de la taille des cristallites et du degré d'ordre interne, reflétant les conditions de formation [97]. Toutefois, les études montrent que l'élargissement des pics de diffraction est principalement attribuable à la taille réduite des cristallites, ce qui en fait un indicateur sensible des conditions pédogénétiques de formation [93].

A ce titre, Burns et al. [98], soulignent que les oxydes de fer amorphes, tels que la ferrihydrite (souvent notée $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe), jouent un rôle clé dans les milieux humides et riches en matière organique. Ces oxydes présentent une faible cristallinité et sont impliqués dans la formation d'agrégats colloïdaux de type fer–argile–humus.

Sur le plan magnétique, les propriétés dérivent des configurations électroniques du fer et des interactions de spin, allant du ferromagnétisme au superparamagnétisme. Ces comportements sont modulés par la nature cristalline, la substitution chimique et la taille des particules [99].

Les propriétés optiques telles que la couleur – variant du jaune clair au rouge foncé selon la nature minérale, la cristallinité et la teneur en aluminium – constituent des marqueurs macroscopiques de la structure [94].

Enfin, des analogies structurales peuvent aussi être établies avec les silicates ou les oxydes de manganèse, mettant en évidence des correspondances géochimiques pertinentes ainsi que des possibilités d'intercroissances épitaxiales [93].

Le Tableau 1.1, ci-dessous, présente la nomenclature, les données cristallographiques et les structures des oxydes, (oxy)hydroxydes et oxydes hydratés de fer.

Tableau 1.1. : Nomenclature, données cristallographiques et structures des oxydes, (oxy)hydroxydes et oxydes hydratés de fer [95].

Composé	Minéral	Formule	Système cristallin
α -FeOOH	Goethite	FeOOH	Orthorhombique
β -FeOOH	Akaganéite	$(\text{Cl,OH,H}_2\text{O})_{12}\text{Fe}_8$ (O,OH)	Tétragonal
γ -FeOOH	Lépidocrocite	FeOOH	Orthorhombique
δ -FeOOH	Synthétique	FeOOH	Hexagonal
δ' -FeOOH	Ferroxhite	FeOOH	Hexagonal
ε -FeOOH	Synthétique	FeOOH	Monoclinic
Polymère oxyhydroxydé ferrique	Synthétique	$\text{Fe}_3\text{HO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal
	Ferrihydrie	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal
α -Fe ₂ O ₃	Hématite	Fe ₂ O ₃	Hexagonal, R3c
Fe ₃ O ₄	Magnétite	Fe ₃ O ₄	Cubique/Hexagonal
γ -Fe ₂ O ₃	Maghémite	Fe ₂ O ₃	Cubique /tétragonal
Fe(OH) ₂	Amakinite	(Fe,Mg,Mn)(OH) ₂	Hexagonal
Green Rust I	Synthétique	$(\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3})_3(\text{OH},\text{O})_6$ $(\text{Fe}^{+3}(\text{O}^-)_2)_2$	Hexagonal
Green Rust II	Synthétique à partir de SO ₄		Hexagonal

1.4.3. Différents types d'oxydes, hydroxydes et d'(oxy)hydroxydes de fer

A ce jour, quinze phases contenant du fer, regroupant oxydes, hydroxydes et (oxy)hydroxydes ont été recensées. Parmi ces composés, douze se rencontrent naturellement, bien que seuls huit soient fréquents dans les sols et les milieux de surface. Leur distinction repose principalement sur l'agencement tridimensionnel des unités structurales FeO_4 , FeO_6 ou $\text{Fe}(\text{O}/\text{OH})_6$, selon des modes de liaison par les sommets, les arêtes ou les faces des polyèdres [94].

Parmi ces phases, certains (oxy)hydroxydes de fer, comme la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et plus rarement l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$), sont présents naturellement, tandis que d'autres, telles que la feroxyhyte ($\delta\text{-FeOOH}$), ne peuvent être obtenues qu'en laboratoire sous des conditions de pression et de température extrêmes (80 kbar et 400 °C) [95].

Les oxydes de fer les plus fréquents, comme l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4), sont également couramment observés dans les sols et sédiments. En milieu oxygène, la goethite et l'hématite, particulièrement stables thermodynamiquement, sont les formes dominantes dans les environnements tropicaux et subtropicaux [99].

La goethite se forme généralement par précipitation directe, tandis que l'hématite résulte de la déshydratation et du réarrangement de la ferrihydrite [94].

Le Tableau 1.2 regroupe les oxydes, et (oxy)hydroxydes de fer les plus communément étudiés dans la littérature.

Tableau 1.2 : Oxydes et (oxy)hydroxydes de fer les plus abondants

Oxydes	(Oxy) hydroxydes
Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Goethite($\alpha\text{-FeOOH}$)
Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Lépidocrocite($\gamma\text{-FeOOH}$)
Magnétite (Fe_3O_4)	Ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

1.4.3.1. Goethite

La goethite (FeO(OH)), (oxy)hydroxyde de fer, est un minéral abondant, présent dans divers sols et matériaux altérés, et joue un rôle central dans la coloration des sols, variant du brun jaunâtre au brun en raison de ses interactions avec d'autres oxydes de fer. Nommée en l'honneur de Johann Wolfgang von Goethe, poète et minéralogiste, elle a été utilisée comme pigment depuis la préhistoire [100].

Principal constituant de la limonite, la goethite se retrouve souvent sous forme de masses compactes, réniformes ou stalactites, avec des structures radiées ou terreuses [99]. Grâce à la petite taille de ses particules, généralement de l'ordre du nanomètre, elle possède une surface spécifique varie entre 8 et 200 m². g⁻¹, ce qui renforce son efficacité en tant qu'adsorbant [100].

Sa structure cristalline, de type orthorhombique (groupe d'espace Pnma N° 62), se compose de chaînes doubles d'octaèdres Fe-OOH disposées le long de l'axe cristallographique z. Ces chaînes sont interconnectées par des liaisons Fe-O-Fe et des ponts hydrogène, avec des longueurs de liaison constantes de 0,265 nm, ce qui confère à la goethite une organisation cristalline stable [93-94]. Les paramètres cristallins sont les suivants : a = 9,95 Å, b = 3,01 Å, c = 4,62 Å.

Les cristaux synthétiques présentent souvent une forme aciculaire (>0,2 µm), avec l'axe de l'aiguille aligné selon l'axe z, tandis que les cristaux naturels, présents dans les sols, exhibent des formes plus irrégulières et des surfaces rugueuses, avec des orientations axiales rarement définies [94]. Des fissures séparent fréquemment les cristaux en sous-unités ou domaines mesurant entre 10 et 30 nm de large, créant ainsi des cristaux aux extrémités irrégulières.

Ce minéral, en raison de ses caractéristiques physico-chimiques distinctes, est essentiel non seulement en science des sols, mais aussi dans divers domaines environnementaux et technologiques avancés. La Figure 1.2 ci-dessous illustre La structure cristalline α-FeO(OH).

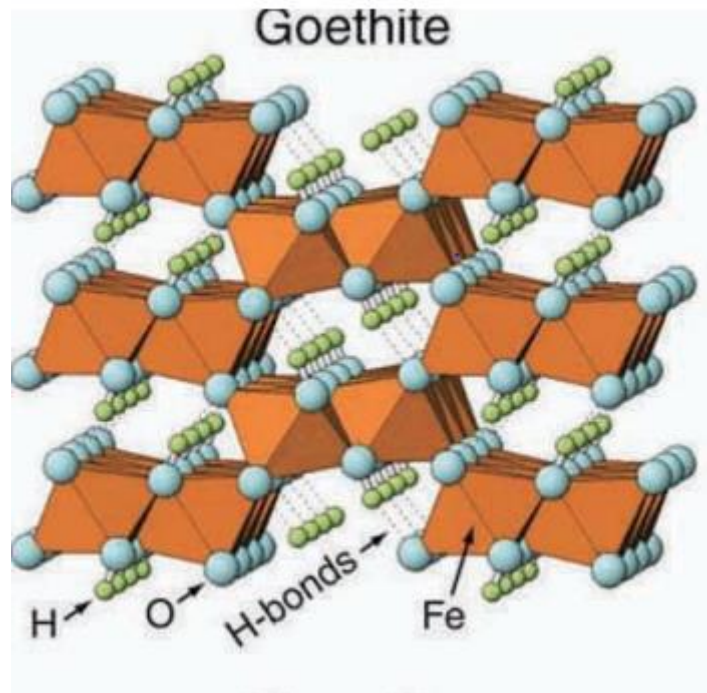


Figure 1.2: Structure cristalline α -FeO(OH) [93].

1.4.3.2. Ferrihydrite (Hydroxyde de fer amorphe ou HFO)

La ferrihydrite, un (oxy)hydroxyde de fer nanoparticulaire désordonné, est un minéral couramment trouvé dans les milieux naturels telles que les eaux, les sols et les sédiments, avec des particules dont la taille varie entre 2 et 6 nm [101]

Elle se forme principalement par l'oxydation rapide de Fe^{2+} en Fe^{3+} ou par la neutralisation d'un milieu acide contenant du fer dissous, et constitue ainsi un précurseur important pour la formation de minéraux plus cristallisés, comme la goethite (α -FeOOH) et l'hématite (α - Fe_2O_3) [96].

La ferrihydrite se distingue par une couleur rougeâtre, plus claire que celle de la goethite, mais moins intense que l'hématite. Elle présente un ordre cristallin à courte portée et une surface spécifique exceptionnellement élevée, atteignant jusqu'à $5 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, ce qui en fait un adsorbant efficace pour de nombreux anions (nitrates, phosphates, perchlorates, arsénates) ainsi que des éléments traces métalliques [93-94].

Sa structure est décrite par un groupe d'espace hexagonal $P6_3(mc)$, avec des paramètres de maille $a = 5,95 \text{ \AA}$ et $c = 9,06 \text{ \AA}$ [102]. Dans sa forme idéale, environ 20 % du fer est en coordination tétraédrique et 80 % en coordination octaédrique [102].

Toutefois, plusieurs études ont proposé des modèles alternatifs pour sa structure, tels que $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$, bien que la formule $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ soit la plus couramment étudiée [101].

En raison de sa nature métastable, la ferrihydrite se transforme généralement en goethite ou hématite au fil du temps, un processus souvent associé à la libération d'éléments toxiques piégés à sa surface [102].

Grâce à sa réactivité et à sa capacité d'interagir avec divers ions, la ferrihydrite joue un rôle clé dans de nombreux processus géochimiques et environnementaux. La Figure 1.3 illustre la maille hexagonale de la ferrihydrite.

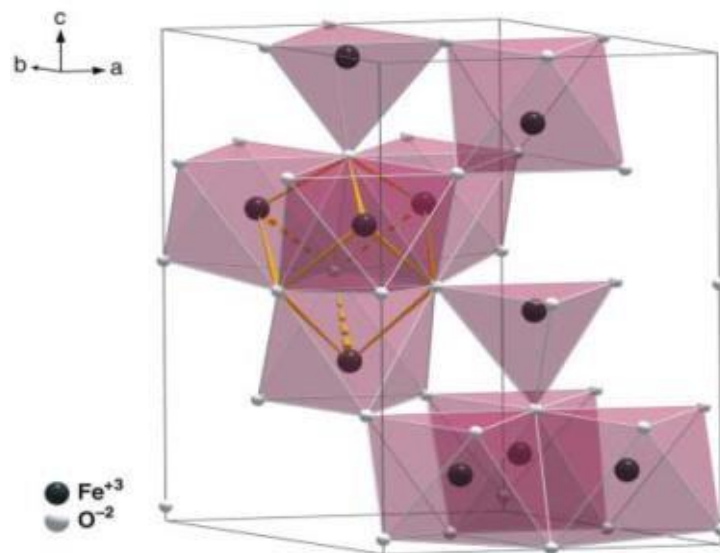


Figure 1.3 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite [101].

1.4.4. Transformations minéralogiques des oxydes de fer dans les sols

La formation et la transformation des oxydes de fer dans les sols résultent d'un enchaînement de processus complexes, étroitement liés aux conditions pédo-environnementales tels que le potentiel redox, le pH, la présence de complexes organiques et la nature des minéraux précurseurs [94].

Ces processus peuvent être analysés à partir des associations minérales observées dans les profils pédologiques, mais leur compréhension est renforcée par des expérimentations en

laboratoire reproduisant les conditions de surface terrestre. Ces simulations s'avèrent particulièrement adaptées aux oxydes de fer d'origine pédogénétique, dont les différentes phases sont aisément synthétisables.

Le fer, mobilisé par la dissolution de silicates, de carbonates ou d'hydroxy-composés ferreux et ferriques, circule principalement sous forme d'ions Fe^{2+} , Fe^{3+} ou de complexes solubles, souvent organiques. Ces espèces dissoutes peuvent précipiter en ferrihydrite, une phase amorphe centrale dans les voies de transformation [92].

Selon les conditions du milieu, la ferrihydrite évolue vers des phases plus cristallisées : en contexte bien drainé et oxydant, elle se transforme en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par déshydratation ; en milieu acide et humide, la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) est privilégiée [93].

La lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) peut se former temporairement lors de l'oxydation de Fe^{2+} à pH neutre, puis se transformer thermiquement ou par modification redox en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou en magnétite (Fe_3O_4), notamment sous conditions périodiquement réductrices ou à températures élevées (200–400 °C), telles que celles engendrées par les incendies ou certaines activités humaines [93].

Ces phases peuvent à leur tour être dissoutes et recyclées, soulignant la dynamique continue du cycle du fer pédogénétique, dont l'étude permet de reconstituer les conditions passées de formation des sols et leur évolution environnementale.

La Figure 1.4, montre les voies de formation et de transformation des oxydes de fer les plus fréquentes qui sont répertoriés dans la littérature.

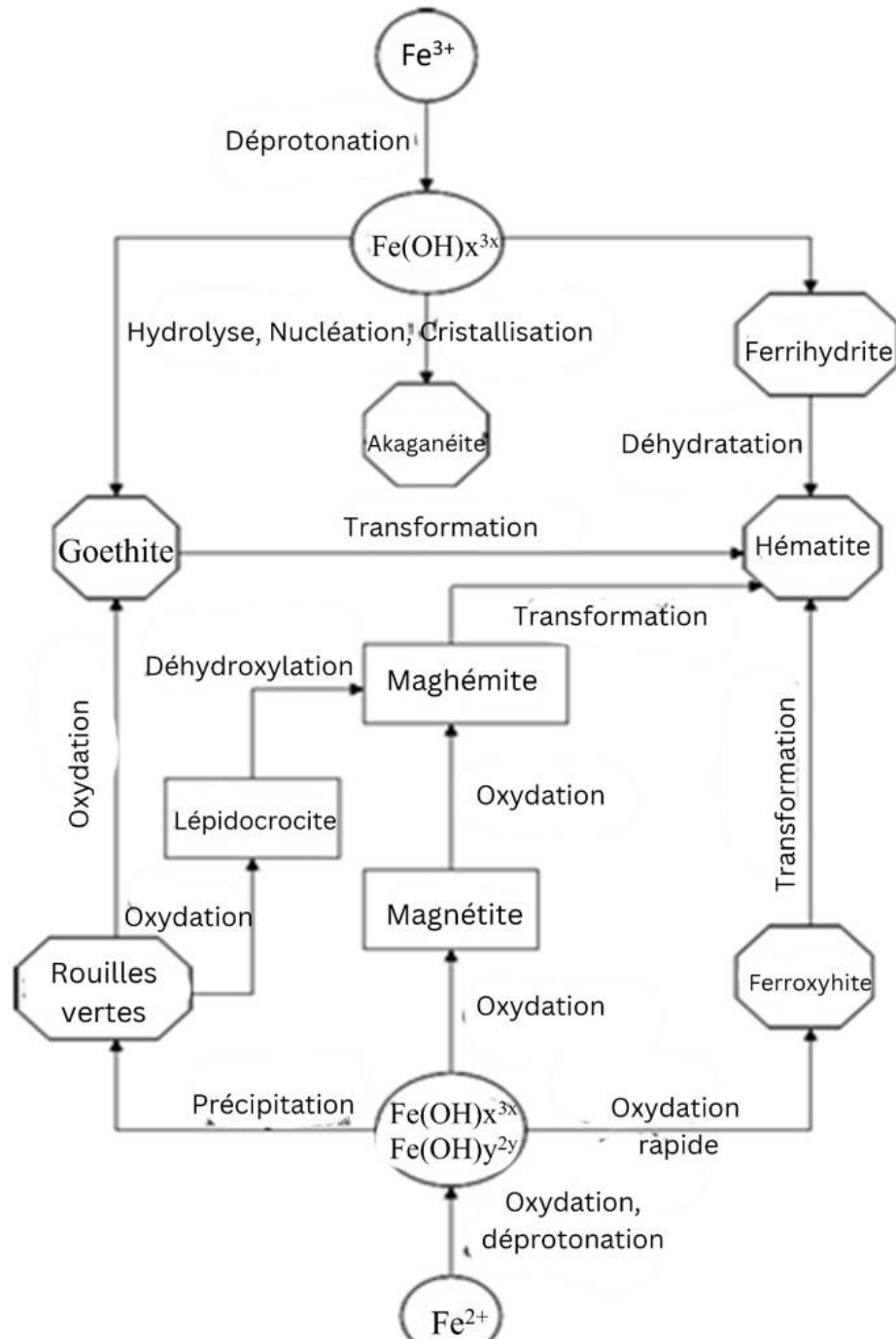


Figure 1.4 : Représentation schématique des voies de formation et de transformation des oxydes de fer pour le système Fe(II) et Fe(III) [96].

1.4.5. Synthèse des oxydes de fer

La synthèse des oxydes de fer, en vue de diverses applications, constitue un domaine de recherche dynamique et complexe Ce processus dépend de la maîtrise de plusieurs

paramètres déterminants, tels que le pH, la concentration des réactifs, la température, la méthode de mélange et la vitesse d'oxydation [99].

La morphologie des particules d'oxyde de fer résulte de l'interaction de phénomènes variés, tels que la nucléation, la croissance cristalline, l'agglomération et l'adsorption d'impuretés [103].

Dans de nombreux cas, la précipitation directe d'oxydes de fer aux dimensions et formes souhaitées reste difficile, ce qui nécessite souvent la transformation préalable d'un précurseur distinct [104].

Les oxydes de fer peuvent être produits par diverses méthodes chimiques humides, telles que la précipitation chimique, la synthèse hydrothermale, les procédés sol-gel, l'hydrolyse, ainsi que les techniques électrochimiques [105].

1.4.5.1. Précipitation chimique

La précipitation chimique est l'une des méthodes les plus simples et efficaces pour la synthèse d'oxydes de fer, tels que FeOOH , Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ce procédé consiste généralement à ajouter une base à une solution de sels de fer, suivie d'une période de vieillissement des suspensions.

L'un des principaux avantages de cette technique réside dans la possibilité de synthétiser de grandes quantités de nanoparticules. Toutefois, le contrôle de la distribution de la taille des particules reste limité, étant donné que seuls des facteurs cinétiques influencent la croissance cristalline [105].

1.4.5.2. Technique hydrothermale

La technique hydrothermale désigne des réactions hétérogènes réalisées en présence de solvants aqueux ou de minéralisateurs sous haute pression et température. Elle permet la formation d'oxydes de fer lorsque les conditions sont optimisées.

Christensen et al. [106] ont étudié la préparation de goethite et d'hématite à partir d'hydroxyde de fer(III) amorphe, à différents pH et températures comprises entre 100 et 200°C. À un pH de 8,0–10,0, la formation de goethite et d'hématite a été observée.

1.4.5.3. Techniques Sol-gel et hydrolyse

La méthode sol-gel est une technique polyvalente pour la synthèse d'oxydes métalliques, permettant de les former à des températures relativement basses à partir de précurseurs métalliques, tels que des sels ou des alkoxydes. Ce procédé repose sur l'hydroxylation et la condensation des précurseurs, aboutissant à un sol de particules nanométriques. La condensation et la polymérisation inorganiques ultérieures donnent naissance à un réseau tridimensionnel, appelé gel humide [107-108].

L'hydrolyse des cations Fe^{3+} est couramment utilisée pour la synthèse des (oxy)hydroxydes de fer. Le vieillissement du sol se réalise en introduisant des solutions ferriques dans des solutions concentrées de NaOH ou KOH à des températures comprises entre 60 et 80 °C, pendant plusieurs jours à semaines [109]. L'oxydation des sels ferreux par aération engendre divers produits, notamment la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

1.4.5.4. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques exploitent les électrons comme réactifs, offrant un procédé respectueux de l'environnement, sans émission polluante. Cependant, l'utilisation de platine comme électrode, non réutilisée dans la solution aqueuse, présente un inconvénient économique.

Zhang et al. (2007) ont synthétisé des particules nanométriques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (~20 nm) dans un milieu non aqueux, en utilisant des électrodes en acier inoxydable [110]. Pascal et al. (1999) ont préparé des particules de maghémite (3–8 nm) via électrochimie à partir d'une électrode de fer dans une solution aqueuse de DMF et de surfactants cationiques, la taille des particules étant régulée par la densité de courant [109].

Les techniques de synthèse des oxydes de fer ont évolué, passant de la simple précipitation à des approches plus complexes, afin de produire des nanoparticules monodisperses adaptées à diverses applications. L'efficacité économique de chaque méthode dépend du produit final et de son usage.

Pour des applications de haute technologie, telle que la délivrance de médicaments, un coût de production plus élevé peut être justifié, tandis que dans des applications

environnementales, comme la réduction des ions toxiques dans les eaux usées, l'utilisation de réactifs peu coûteux devient essentielle.

1.4.6. Application des oxydes et (oxy) hydroxydes de fer

Les oxydes de fer, notamment la magnétite (Fe_3O_4), l'hématite (Fe_2O_3), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), et le ferrihydrite, sont largement utilisés dans diverses applications industrielles en raison de leurs propriétés polyvalentes, notamment en catalyse, adsorption, pigments, floculation, revêtements, capteurs de gaz, échangeurs d'ions et dans la lubrification [105].

En tant que pigments, ces matériaux présentent une gamme de couleurs, telles que le noir, le rouge, le brun et le jaune, avec une utilisation prédominante des oxydes de fer rouges naturels dans les revêtements anticorrosion pour l'acier et les applications automobiles [111].

Au-delà de leurs utilisations pigmentaires, les oxydes de fer ont attiré l'attention pour leurs propriétés catalytiques. Miyata et al [112] ont étudié l'activité catalytique de divers oxydes et (oxy)hydroxydes fer pour la réduction du 4-nitrotoluène avec de l'hydrazine comme agent réducteur, trouvant que le $\beta\text{-FeOOH}$ reste le catalyseur le plus efficace.

La magnétite, l'hématite, goethite et ferrihydrite sont largement utilisées comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation/réduction et la pyrolyse de la biomasse, en raison de leur surface spécifique plus grande et de leur réactivité accrue.[113]

En détection de gaz, les oxydes de fer, en particulier le Fe_2O_3 dans sa phase γ , ont été étudiés pour leur sensibilité aux hydrocarbures, au monoxyde de carbone et aux alcools, avec des performances considérablement améliorées grâce au dopage et à l'optimisation structurelle.

Dans de telles conditions, différentes études ont montré qu'il est possible d'améliorer les performances de détection des gaz grâce à l'utilisation de dopants tels que le Pd, Sn, Ti et Zn. Leur grande surface spécifique et leur densité de charge les rendent efficaces pour adsorber des ions métalliques et autres contaminants, ce qui les rend utiles dans les processus de dépollution environnementale, notamment pour l'élimination des métaux toxiques et des anions dans l'eau et le sol [114,115].

Les propriétés électromagnétiques, en particulier la magnétite, ont également été largement étudiées, notamment dans des applications telles que le stockage magnétique, les ferrofluides et les dispositifs biomédicaux.

Par exemple, en 2003 Goya et al. [116] et Tsakalacos. [117] ont mis en évidence le rôle de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans le stockage magnétique et les dispositifs magnéto-optiques.

En raison de leur comportement superparamagnétique et de leur biocompatibilité, ces matériaux sont des candidats prometteurs pour diverses applications médicales, telles que l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la délivrance ciblée de médicaments et le traitement du cancer.

Yang et al. (2021) ont synthétisé des nanoparticules de ferrihydrite monodispersées (20-30 nm) pour générer spécifiquement du Fe^{2+} dans le traitement du cancer, offrant ainsi un potentiel pour les thérapies chimiodynamiques, photodynamiques et immunostimulantes. Ces nanoparticules ont montré une bonne efficacité d'adsorption cellulaire et une biocompatibilité élevée. Chez les souris, l'injection intraveineuse de ferrihydrite a favorisé la polarisation des macrophages tumoraux de type M2 vers le type M1, réduisant ainsi la métastase pulmonaire [118].

Ces avancées dans la recherche sur les oxydes de fer soulignent la large gamme d'applications potentielles, en particulier dans les domaines de la dépollution environnementale, de la conversion énergétique et de la médecine. La section suivante sera dédiée aux études sur l'application de l'adsorption, en se concentrant sur la goethite et la ferrihydrite.

1.4.7. Adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer

Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité des (oxy)hydroxydes de fer, tels que la goethite et la ferrihydrite, pour l'adsorption de contaminants organiques et/ou inorganiques présentes dans les écosystèmes, en raison de leur forte affinité de surface, de leur réactivité chimique et de leur abondance naturelle.

Zhang Zheng-bin (2000) a montré que les matières organiques dissoutes naturelles (DOC) s'adsorbent rapidement sur la goethite, atteignant une capacité maximale de $1245,3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ à pH 8,1, ce qui correspond à plus de 50 % du DOC adsorbé par la goethite [119].

Une autre étude de Lai et al. (2001) ont testé des sables recouverts de goethite en batch et colonne, obtenant une adsorption maximale de $319 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Cd^{2+} et $1241 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Pb^{2+} à pH 6, avec des taux d'élimination supérieurs à 95 % avant saturation [120].

Une année plus tard, Salami et Adekola (2002) ont montré que la goethite naturelle pouvait adsorber jusqu'à $6,4\cdot 10^{-1} \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de Cd^{2+} en atteignant l'équilibre en 1 heure [121].

De leur part, Lakshmipathiraj et al. (2006) ont étudié l'adsorption de l'arsénite et de l'arsénate sur un (oxy)hydroxyde de fer substitué au manganèse, avec des capacités de 4,58 et $5,72 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, et des énergies d'activation variant selon la spéciation de l'arsenic (15-24 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'arsénate et de 45-67 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'arsénite) [122].

A la même année, Ji-Min et al. (2006) ont démontré l'efficacité de la goethite biominéralisée dans l'adsorption des polluants organiques issus des effluents papetiers, atteignant 97,3 % de rétention, avec une bonne stabilité après plusieurs cycles adsorption/désorption [123].

Buekers et al. (2008) ont comparé la rétention du Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} sur différents (oxy)hydroxydes de fer pendant 70 jours, montrant la supériorité de la ferrihydrite pour l'adsorption du Cd^{2+} [124].

Dans une autre étude, Brinza et al. (2008) ont exploré l'interférence du phosphate dans l'adsorption du molybdate (Mo) et du vanadate (V) sur la ferrihydrite. Le phosphate a significativement réduit la rétention du Mo (jusqu'à 20 % à pH 8), alors que le vanadate conservait une efficacité d'adsorption élevée même à pH 9, 60% [125].

Dans un système simulé de ruissellement urbain, Aryal et al. (2011) ont étudié l'élimination simultanée de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et SeO_4^{2-} par la ferrihydrite. En mode batch, l'adsorption qui était rapide a montré un état de pseudo équilibre en 300 minutes. Les essais en colonne ont confirmé ces résultats après 180 minutes, montrant que l'efficacité d'élimination était proportionnelle à la concentration initiale des ions en solution [126].

Dans la même année, Mohapatra et al. (2011) ont exploré l'adsorption du Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} sur la goethite en systèmes mono- et bi-ioniques. Les capacités maximales d'adsorption en solutions simples ont atteint des valeurs de $109,2 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Pb^{2+} , $86,6 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Co^{2+} , $29,15 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Cd^{2+} et $37,25 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Cu^{2+} . En systèmes binaires,

l'adsorption de Pb^{2+} a été favorisée par la présence de Cd^{2+} ou Co^{2+} , mais inhibée par Cu^{2+} . Le système Pb–Cd a affiché la capacité combinée la plus élevée [127].

Plus tard, Wei et al. (2012) ont utilisé un laitier enrichi en nano-FeOOH pour éliminer le MO. Avec seulement 0,5 % d'adsorbant, des taux d'élimination de 92,8 % a été atteint et de 99,9 % avec un traitement par oxydation avancée [128].

Liu et al. (2012) ont examiné l'effet compétitif entre l'arsénate et le fluorure sur des oxydes binaires Fe–Al. L'ajout d'(oxy)hydroxyde d'aluminium a permis d'améliorer la rétention simultanée des deux anions, bien que le processus soit fortement modulé par le pH et la compétition ionique [129].

De leur côté, Jaiswal et al. (2013) ont obtenu des taux d'adsorption de 98 % pour Cu^{2+} et 87,5 % pour Cd^{2+} sur une goethite synthétique dans des systèmes discontinus, sous différentes conditions de pH 3–5, concentration (5–25 $mg.L^{-1}$), masse adsorbant (0.2–1.0 g) et température (293–313 K) [130].

Lu et al. (2013) ont mis en évidence l'effet de la cristallinité sur la capacité d'adsorption d'oxyhydroxydes de fer préparé par micro-ondes dans le mode batch, avec une quantité de 5 $mg.g^{-1}$ pour l'arsenic [131].

Une année plus tard, Li et al. (2014) ont étudié l'élimination du chrome (Cr) par la ferrihydrite nanoparticulaire dans une colonne à lit fixe. Les résultats ont montré que l'augmentation de la hauteur du lit et du temps de contact prolongeait le temps de percée et améliorait la capacité d'adsorption, qui est passée de 39,84 à 35,16 $mg.g^{-1}$ à mesure que le temps de contact diminuait de 1,6 à 0,5 min [132].

A la même époque, Chung et al. (2014) ont synthétisé des composites à base d'(oxy)hydroxyde de fer mesostructuré et de zéolithe pour éliminer certains métaux lourds tels que le Cd^{2+} à 90 %, avec des capacités élevées (Cd : 60,1 $mg.g^{-1}$; As : 71,9 $mg.g^{-1}$) même après régénération [133].

Yao et al. (2014) ont souligné que l'adsorption de Cd^{2+} sur ferrihydrite qui est fortement dépendante du pH est favorisée par le carbonate, mais inhibée par les anions chlorure, sulfate et nitrate avec taux maximal atteignant 89,96 % à pH 7,5 [134].

Dans une approche similaire, Kokkinos et al. (2015) ont comparé l'efficacité des FeOOH et FeMnOOH pour l'adsorption du Hg²⁺. Les oxydes binaires Fe–Mn ont montré une capacité supérieure, particulièrement en conditions redox favorables [135].

L'interaction entre les surfactants organiques et la goethite, étudiée par Santos-Carballal et al. (2016), révèle la formation de liaisons de coordination avec les ions Fe³⁺ et l'acide hydroxamique [136].

Dans la même année, Liu et al. (2016) ont démontré une adsorption synergique du phosphate et du Zn sur la ferrihydrite en système discontinu, influencée par le pH et dominée par des complexes ternaires [137].

De leur côté, Li et Zhang (2017) ont mis au point un hydrogel composite incorporant de la ferrihydrite pour l'élimination sélective de métaux lourds. Les essais en batch ont révélé un comportement d'adsorption compétitive, suivant un ordre de priorité décroissant : Pb²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺, indiquant une affinité plus marquée de l'adsorbant pour le plomb et le cuivre dans un système multicomposant [138].

A la même époque, Munagapati et al. (2017) ont comparé l'adsorption du MO sur goethite, billes de chitosane (CSB) et chitosane imprégné de goethite (GCSB). Les capacités d'adsorption maximales étaient respectivement de 55 et 84 mg. g⁻¹ pour la goethite et GCSB [139].

Sawood et al. (2017) ont utilisé des racines d'*Azadirachta indica* chargées d'(oxy)hydroxydes de fer (Fe-AIR) pour éliminer l'arsénate. En conditions optimales (pH 7, hauteur de lit de 9 cm, débit de 3 mL. min⁻¹, C₀ = 1000 µg. L⁻¹), la capacité maximale en colonne atteignait 93,3 µg. g⁻¹ avec une percée à 450 minutes [140].

Zhao et al. (2017) ont développé des billes hybrides alginate/ferrihydrite macroporeuses pour éliminer le MO en batch et en lit fixe. Ces systèmes ont montré une forte efficacité dans des conditions dynamiques, influencées par le débit et la concentration initiale du colorant [141].

Une année plus tard, Al-Ahmari et al. (2018) ont comparé l'adsorption du 4-nonylphénol sur la goethite et l'hématite, montrant une meilleure performance pour la goethite, notamment à des pH proches du pKa du composé [142].

Hawash et al. (2018) ont constaté que la modification de la clinoptilolite par des (oxy)hydroxydes de fer et de dioxyde de manganèse MnO_2 a augmenté la rétention du Zn^{2+} , atteignant une efficacité maximale de 99,65 % [143].

De leur côté, Liu et al. (2018) ont étudié la co-adsorption du Cd^{2+} avec le sulfate ou le phosphate sur la ferrihydrite. Ils ont observé une adsorption synergique, et que l'interaction avec le sulfate reposait principalement sur des forces électrostatiques et la formation de complexes ternaires Fe–Cd–S, tandis que la co-adsorption avec le phosphate induisait la formation de complexes Fe–P–Cd [144].

Plus tard, Pillai et al. (2019) ont synthétisé des (oxy)hydroxydes de fer modifiés avec des tiges de riz pour éliminer le fluorure en système discontinue, atteignant une capacité d'adsorption du fluorure de 26 mg. g^{-1} [145].

Huang et al. (2019) ont examiné l'adsorption conjointe de Cd^{2+} et As par des ferrihydrites substituées par Al. Le pH et l'interaction entre les deux métaux ont influencé fortement la capacité d'adsorption, révélant des mécanismes compétitifs en contexte de co-pollution [146].

Dans un autre étude, Usman et al. (2020) ont évalué deux (oxy)hydroxydes de fer micro-taillés (μGFH et μTMF) dans un système hybride de microfiltration pour éliminer As(V). Les capacités d'adsorption en batch ont atteint $22,4$ et $15,4 \mu\text{g. mg}^{-1}$ respectivement, avec des temps prolongés pour atteindre 90 % d'élimination [147].

Dans le même temps, Yang et al. (2020) ont mis en évidence que certaines facettes cristallines de la goethite ($\{021\}/\{110\}$) favorisaient l'adsorption de la ciprofloxacine par formation de complexes tridentés, incluant des ligands bidentés, des liaisons hydrogène et des structures chélatées [148].

Pour leur part, Ouachtak et al. (2020) ont exploré l'élimination de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque (3,4-DHBA) à l'aide de goethite fixée sur sable naturel dans une colonne à lit fixe. La meilleure adsorption ($35,66 \text{ mg. kg}^{-1}$) a été obtenue à pH 5, avec une solution initiale de 60 mg. L^{-1} et un débit de 1 mL. min^{-1} [149].

Dans un autre laboratoire, Bhatt et al. (2021) ont étudié l'adsorption du 4NP sur la goethite, en fonction de divers paramètres (temps de contact, pH, concentration, force

ionique, température). L'adsorption a atteint l'état d'équilibre en 24 h, avec une efficacité maximale à pH 6,7–7. Le processus a été spontané, exothermique et accompagné d'une augmentation d'entropie [150].

De leur côté, Xiong et al. (2023) ont analysé l'adsorption du Cr^{3+} à l'aide d'(oxy)hydroxydes de fer à structures isomériques et tunnelisées. Les capacités ont augmenté proportionnellement à la concentration en Cr^{3+} (jusqu'à 40 mg. L⁻¹), et ont été influencées par SO_4^{2-} et $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$. Le mécanisme proposé est celui basé sur l'interaction électrostatique et la complexation de surface [151].

A la même période, Bugarčić et al. (2023) ont modifié des vermiculites expansées avec des (oxy)hydroxydes de fer dans l'élimination de métaux en systèmes discontinus (Pb^{2+} , Cr(VI)) et de Se(IV) et ont atteint des capacités de 48, 54, et 120 mg. g⁻¹ respectivement [152].

Dans un autre laboratoire, Zhao et al. (2023) ont évalué l'adsorption simultanée du Cd^{2+} et de l'arsenic (As^{3+}) à l'aide d'un matériau composite formé de goethite chargée sur montmorillonite (GMt). L'échantillon GMt-0.5 a présenté les meilleures performances, atteignant des capacités maximales de 50,61 mg·g⁻¹ pour Cd^{2+} et 57,58 mg·g⁻¹ pour As^{3+} . Les interactions électrostatiques ont joué un rôle clé dans les effets compétitifs et/ou synergiques observés entre les deux métaux [153].

Zeng et al. (2023) ont mis au point un composite ferrihydrite–biochar pour l'élimination conjointe du Cd^{2+} et de l' As(V) en solution aqueuse. Ce matériau a montré des performances supérieures à celles de la ferrihydrite ou du biochar seuls, avec des capacités maximales atteignant 82,03 μmol. g⁻¹ pour Cd^{2+} et 531,53 μmol. g⁻¹ pour As(V) , l'adsorption du Cd étant renforcée en présence d'arsénate [154].

Dans des études récentes, He et al. (2025) ont mené une étude mécanistique approfondie sur la ferrihydrite, montrant un ordre de sélectivité des métaux lourds décroissant selon : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} présentant les plus fortes affinités en système multicomposants [155].

Wu et al. (2025) ont révélé que la présence de matière organique dissoute (DOM) améliore l'immobilisation du Cd^{2+} sur (oxy)hydroxydes de fer via la formation de liaisons Cd-O(C) et Cd-O(Fe/C) [156].

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé deux (oxy)hydroxydes de fer, à savoir la goethite et la ferrihydrite, sous forme de poudres et de films minces, afin d'évaluer leurs performances en adsorption. Dans ce contexte, il nous a semblé pertinent de présenter un aperçu des principales méthodes de dépôt de couches minces, en mettant l'accent sur la technique sol-gel

1.5. Aperçu sur les procédés de mise en forme des films minces

1.5.1. Couche mince

Les films minces, définis comme des couches de matériaux dont l'épaisseur est réduite à une échelle allant de quelques nanomètres (nm) à plusieurs micromètres (μm), ont généré de nouvelles perspectives en physique et chimie de l'état solide grâce à leurs propriétés distinctives, telles que leur géométrie, leur épaisseur et leur structure [157].

Cette réduction d'épaisseur confère à la couche des propriétés quasi bidimensionnelles, modifiant de manière significative la majorité des caractéristiques physiques du matériau [157]. L'effet bidimensionnel devient plus prononcé à mesure que l'épaisseur diminue, mais lorsque cette épaisseur dépasse un seuil critique, les propriétés du matériau se rapprochent de celles des solides massifs.

Parallèlement, les supports polymériques, qui sont relativement faciles à synthétiser et à adapter, sont utilisés pour des applications diverses [158]. Toutefois, pour être efficaces, ces polymères doivent posséder une excellente stabilité et être miscibles optimale avec des matériaux, tels que les oxydes de fer. Cette compatibilité améliore la performance des composites, notamment dans des applications de filtration ou d'adsorption.

L'intégration d'oxydes de fer dans des matrices polymériques, tel que le PVC, reconnu pour sa résistance mécanique et sa stabilité chimique [3,13,158] et sa facilité de traitement, permet de surmonter les limitations des adsorbants traditionnels en poudre. Elle présente ainsi des avantages considérables, notamment une dispersion uniforme des sites actifs et une meilleure récupération et réutilisation des adsorbants [3,12-14].

1.5.2. Techniques de dépôt des couches minces

Le processus de dépôt des couches minces joue un rôle déterminant dans l'obtention des propriétés finales du film. Ces techniques de dépôt se classent principalement en deux grandes catégories : les procédés physiques et les procédés chimiques.

Les procédés physiques, tels que la déposition en phase vapeur (PVD), se basent sur l'évaporation ou la pulvérisation du matériau, qui est ensuite déposé sous forme de film sur un substrat.

En revanche, les procédés chimiques, comme la déposition chimique en phase vapeur (CVD) et la technique du sol-gel, reposent sur des réactions chimiques permettant de former des couches minces à partir de précurseurs gazeux ou liquides.

Chaque méthode présente des avantages spécifiques en termes de précision, de contrôle des propriétés du film, de coût, de diversité des matériaux déposés, ainsi que d'adaptation aux conditions et exigences particulières de l'application [159].

La classification des techniques de films minces en fonction de la nature du processus de dépôt est présentée dans la Figure 1.5 et est discutée ci-dessous.

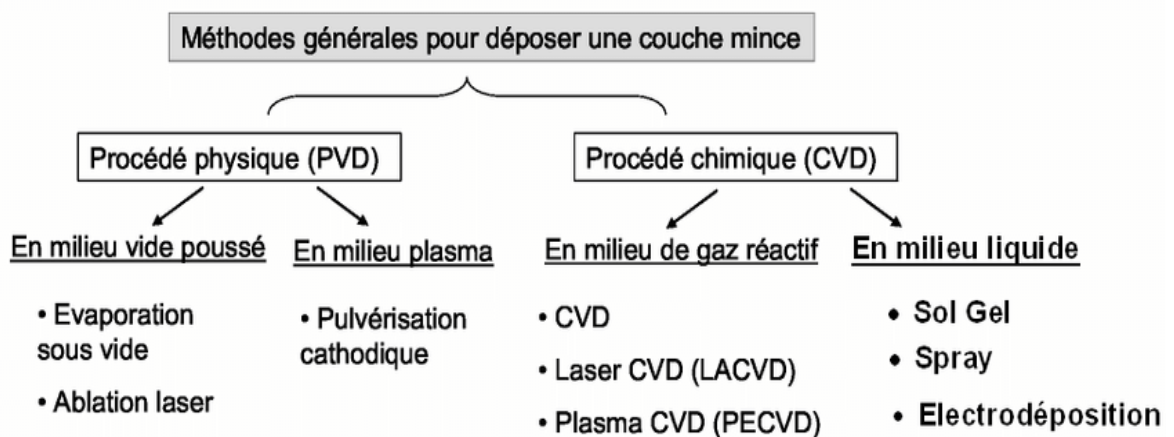


Figure 1.5 : Classification des procédés de dépôt des couches minces [160].

Les principales méthodes de dépôt de films minces seront présentées ci-après, en distinguant les dépôts physiques, tels que l'évaporation et la pulvérisation, et les dépôts chimiques, comprenant le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ainsi que les méthodes sol-gel, spin-coating et dip-coating.

1.5.2.1. Méthodes physiques ou Dépôts physique en phase vapeur (PVD)

La déposition en phase vapeur physique (PVD) est un procédé fondamental dans la fabrication de films minces, où un matériau solide est vaporisé sous vide, puis condensé pour former une couche sur un substrat. Le processus de dépôt dans le PVD se déroule en plusieurs étapes [159] :

- Transfert d'énergie élevée vers le matériau cible par chauffage de filament ou bombardement d'électrons/ions.
- Vaporisation du matériau cible par évaporation, sublimation ou pulvérisation dans un environnement sous vide ou à faible pression.
- Transport du matériau vaporisé vers la surface du substrat.
- Réaction chimique (pour les revêtements spécialisés, comme les nitrures, oxydes, carbures) entre le matériau vaporisé et le gaz présent dans la chambre.
- Condensation et croissance du film mince sur le substrat.

Les techniques PVD, telles que la pulvérisation cathodique et l'évaporation, sont couramment utilisées pour obtenir des films dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.

Ces procédés permettent de déposer une grande variété de matériaux, incluant des métaux, des alliages et des composés, offrant ainsi une flexibilité considérable dans la production de films minces aux propriétés spécifiques [157].

Le PVD présente de nombreux avantages, notamment la capacité à produire des revêtements d'une pureté élevée, résistants à la corrosion, aux rayures et à des températures extrêmes.

De plus, cette méthode se distingue par sa compatibilité environnementale, en réduisant l'utilisation de substances toxiques par rapport à d'autres techniques de déposition chimiques.

1.5.2.1.1. Évaporation sous vide

L'évaporation est une méthode couramment utilisée pour le dépôt de matériaux sous forme de films minces, elle repose sur un changement de phase du matériau, de l'état solide à l'état gazeux, puis à le reconvertir en solide sur un substrat spécifique. Ce processus se déroule généralement dans un environnement sous vide ou sous des conditions atmosphériques contrôlées [159].

L'évaporation thermique, l'une des méthodes les plus simples de dépôt physique en phase vapeur (PVD), utilise principalement l'effet Joule pour chauffer le matériau cible, qui est ensuite vaporisé. Les principales variantes de cette technique incluent la déposition par faisceau d'électrons et la déposition par laser pulsé. Ces méthodes sont souvent utilisées pour évaporer des matériaux métalliques tels que le titane, le zirconium, le chrome, l'aluminium ou le cuivre, qui sont ensuite transportés sous forme de vapeur vers le substrat [15,159].

L'évaporation thermique est couramment utilisée dans diverses applications industrielles, notamment la fabrication de films métalliques pour les circuits intégrés, tels que les diodes électroluminescentes organiques, les transistors à film mince et les cellules solaires. Ce procédé permet de déposer des films métalliques ou non métalliques avec une grande précision en termes d'épaisseur et de composition. En outre, la flexibilité de cette méthode permet la co-déposition de matériaux multiples, ce qui est essentiel pour certaines applications avancées de microfabrication [160].

Le schéma de principe est présenté dans la Figure 1.6. ci-après :

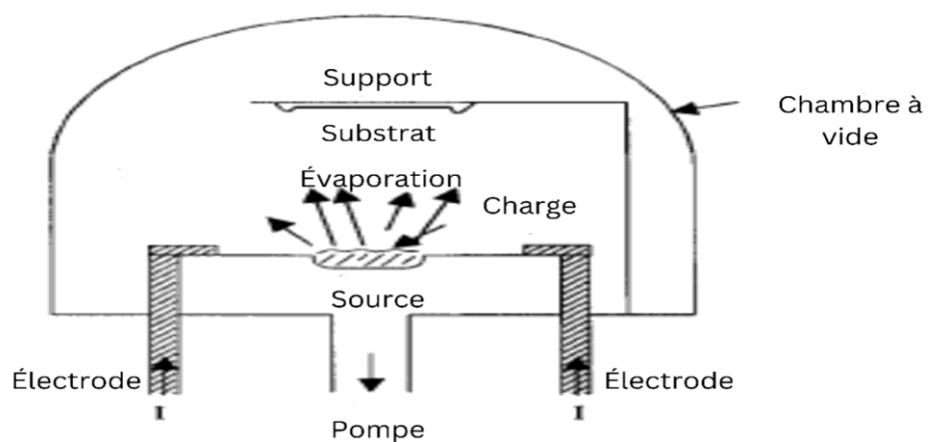


Figure 1.6. Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide [18].

1.5.2.1.2. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Le sputtering est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) permettant de former des films minces sur divers substrats. Le principe repose sur l'éjection d'atomes d'un matériau cible, soumis à un bombardement d'ions énergétiques dans un plasma, au sein d'une chambre sous vide.

Un gaz inerte, généralement de l'argon, est introduit sous faible pression pour générer ce plasma. Les ions Ar^+ issus du plasma sont dirigés vers la cathode (cible), où leur collision avec le matériau cible provoque le détachement d'atomes qui se déposent ensuite sur le substrat, formant un film mince.

Plusieurs variantes existent, telles que le sputtering à courant continu (DC), le sputtering à radiofréquence (RF) et le sputtering à aimatron, qui utilise des champs magnétiques pour améliorer l'efficacité du processus [161].

Cette méthode est polyvalente et permet de déposer une large gamme de matériaux, notamment des métaux, des isolants et des semi-conducteurs, sur des surfaces complexes. Elle offre un contrôle précis de l'épaisseur et de la composition des films minces.

Des avancées récentes, comme celles de Chen et Zhang (2022) [161] et Sinha et Singh (2023) [162], ont permis de perfectionner le sputtering, augmentant ainsi la qualité des films et élargissant ses applications industrielles. Le processus du sputtering est illustré dans la Figure 1.7.

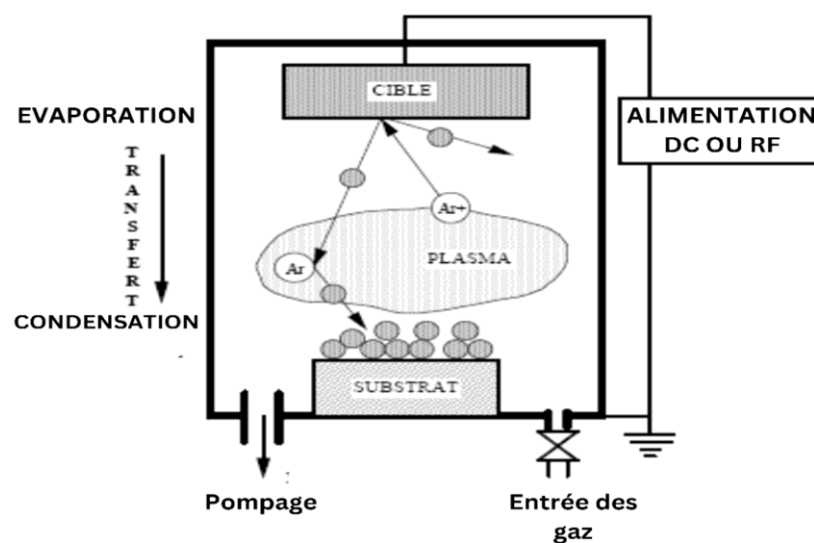


Figure 1.7 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique (cible face au substrat) [18].

1.5.2.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques de dépôt se répartissent en techniques en phase gazeuse et en phase liquide. Parmi les procédés gazeux, on distingue le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'épitanie par couches atomiques (ALE), tandis que les techniques en phase liquide incluent la pyrolyse par pulvérisation, le sol-gel, ainsi que les procédés de revêtement par centrifugation spin coating et par immersion dip coating [14-18,159]. Les méthodes en phase liquide sont particulièrement prisées pour la préparation de films minces, en raison de leur simplicité d'exécution et de leur faible coût [159].

Dans les sous-sections suivantes, nous discuterons de certains types importants de méthodes de dépôt chimique, notamment le CVD en phase gazeuse et le sol-gel en phase liquide.

1.5.2.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode de synthèse de matériaux où des réactants gazeux réagissent chimiquement pour former un film solide sur un substrat.

Ce procédé se distingue par l'activation thermique des réactifs, bien que des techniques alternatives comme le CVD assisté par plasma ou induit par laser soient également utilisées. Les réactions impliquées, telles que l'oxydation, la pyrolyse, l'hydrolyse et la réduction, permettent la formation de films solides sur des substrats de formes variées.

Le CVD est particulièrement adapté à la microélectronique, où il est utilisé pour créer des couches d'isolation et des barrières d'oxydation. Il est également essentiel pour la protection contre l'érosion, l'usure, la corrosion et l'oxydation à haute température, en particulier dans des environnements industriels exigeants [163]. L'une de ses forces réside dans sa capacité à déposer des films uniformes et à faible porosité, même sur des substrats complexes.

Ce procédé est polyvalent, permettant la fabrication de films minces organiques et inorganiques avec des compositions et morphologies précises. Les étapes clés du CVD comprennent l'introduction des précurseurs gazeux dans la chambre de réaction, leur adsorption sur le substrat, la décomposition chimique et la formation de sites de nucléation,

et enfin, la désorption des sous-produits. La qualité du film dépend des paramètres thermodynamiques, cinétiques, ainsi que des propriétés du substrat [15,59].

Le CVD permet de traiter divers substrats, y compris ceux à géométries complexes, et garantit une forte adhésion des films dans des conditions sévères, ce qui le rend indispensable dans des applications électroniques, médicales et industrielles.

1.5.2.2.2. Dépôt par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode chimique largement utilisée pour la synthèse de matériaux, notamment des oxydes métalliques, impliquant la formation de sols et de gels. Ce procédé fonctionne à basse température, offrant ainsi des avantages tels qu'une faible consommation d'énergie et un impact environnemental réduit [18].

Le processus de sol-gel commence par l'hydrolyse de précurseurs, entraînant la formation d'une solution colloïdale « sol », contenant des particules solides en suspension dans un liquide. Ces particules subissent ensuite des réactions de condensation et de polycondensation, créant un réseau continu « gel », qui peut être transformé en divers matériaux, tels que des poudres, des films minces ou des solides monolithiques [163].

Lors de l'étape de gélification, le sol subit une transformation chimique dans laquelle les particules solides forment un réseau inorganique tridimensionnel, qui peut ensuite être transformé en xérogels ou aérogels [163].

Cette polyvalence dans la production de matériaux à la fois en vrac et en film mince rend la méthode sol-gel particulièrement importante dans divers secteurs.

Une des caractéristiques essentielles du sol-gel réside dans sa capacité à contrôler la composition et la structure des matériaux obtenus, permettant ainsi de concevoir des matériaux aux propriétés spécifiques, tels que des films minces d'oxydes métalliques avec une porosité contrôlée et des propriétés catalytiques. L'ajout d'additifs et de précurseurs dopés permet d'ajuster les caractéristiques des matériaux, tandis que des paramètres comme la viscosité, le pH et le temps de vieillissement influencent directement la qualité du dépôt [17-18].

Parmi les techniques les plus couramment utilisées dans le cadre du procédé sol-gel figurent le spin-coating et le dip-coating. Chaque méthode présente des caractéristiques distinctes, et le choix de la technique dépend des propriétés spécifiques du substrat, telles que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes décrites ci-dessous sont celles utilisées dans nos expérimentations pour le dépôt des couches.

1.5.2.2.1. Spin-coating

Le spin coating est une méthode largement utilisée pour le dépôt de films minces et uniformes sur des substrats plats. Ce processus consiste à déposer une petite goutte de solution liquide au centre du substrat, qui est ensuite tourné à grande vitesse. La force centrifuge générée par la rotation, combinée à la tension superficielle et à la viscosité du liquide, permet une répartition homogène du matériau [159].

Après l'évaporation du solvant, un film mince uniforme se forme, dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à plusieurs microns, selon de plusieurs facteurs, tels que la vitesse de rotation, la viscosité du matériau, le taux de séchage, ainsi que la concentration et le type de solvant utilisé.

Cependant, l'un des principaux défis de cette technique réside dans la taille du substrat, car des substrats plus grands compliquent le processus de rotation rapide, rendant le contrôle de l'uniformité du film plus difficile. De plus, le gaspillage de matériau, dû à l'éjection du liquide excédentaire pendant la rotation, peut entraîner une augmentation des coûts [163].

Malgré ces limitations, le spin coating reste une méthode rapide, efficace et largement utilisée dans divers secteurs industriels et technologiques pour produire des films minces à haute uniformité. Le processus de spin-coating est illustré dans la Figure 1.8.

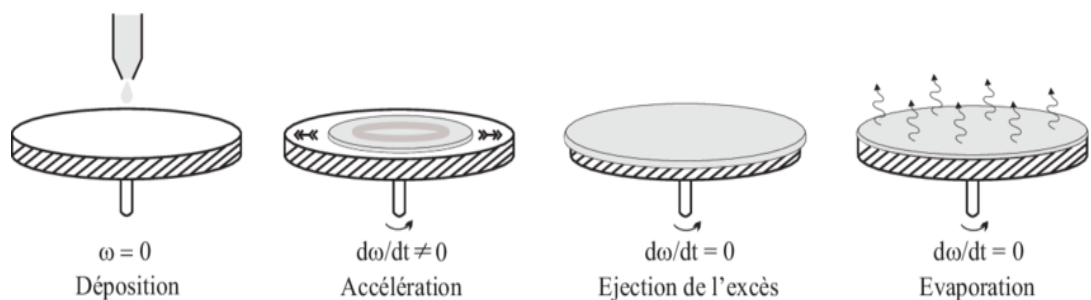


Figure 1.8 : Représentation schématique du principe de dépôt par spin-coating [164].

1.5.2.2.2. Dip-coating

Le dip-coating est une technique simple, économique et largement utilisée dans de nombreuses applications industrielles et en recherche pour le dépôt de films minces.

Ce procédé consiste à immerger un substrat dans une solution de matériau de revêtement, suivie d'un retrait contrôlé, permettant le dépôt uniforme d'un film sur la surface du substrat. Le processus comprend plusieurs étapes clés : l'immersion du substrat dans la solution, maintien du substrat à une profondeur définie pour un temps d'immersion donné, retrait à une vitesse contrôlée, et enfin séchage pour évaporer le solvant et former un film mince [159].

L'épaisseur et la morphologie du film dépendent de plusieurs paramètres, tels que la vitesse de retrait, le temps d'immersion, la viscosité de la solution, la tension superficielle, ainsi que les conditions d'évaporation.

Cette technique est utilisée dans des applications variées, notamment pour les revêtements optiques, les rétroviseurs automobiles et les films antireflets, grâce à sa capacité à produire des films de haute qualité avec une grande uniformité [17]. Le processus de dip coating est illustré dans la Figure 1.9.

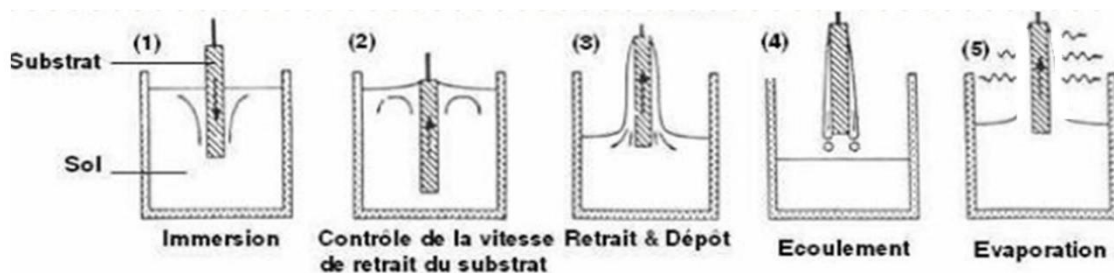


Figure 1.9 : Représentation schématique du principe de dépôt par dip-coating [165].

Les techniques de dépôt des couches minces, qu'elles soient physiques ou chimiques, offrent une grande flexibilité pour obtenir des films aux propriétés variées, ce qui est essentiel pour de nombreuses applications.

Dans la suite, nous aborderons spécifiquement les films d'oxydes et d'(oxy)hydroxydes de fer, en explorant les recherches réalisées sur leurs synthèses, leurs propriétés et leurs diverses applications.

1.6. Films d'oxydes et d'(oxy) hydroxydes de fer : de la synthèse à l'application

Les oxydes et les (oxy) hydroxydes de fer existent sous différentes phases, chacune présentant des structures et des propriétés uniques adaptées à de nombreuses applications industrielles et technologiques.

Cette section se concentre sur les films minces d'oxyde et d'(oxy) hydroxydes de fer, qui, en raison de leur facilité d'intégration dans divers dispositifs, offrent des performances améliorées par rapport aux formes massives.

Depuis plus d'une décennie, les films minces d'oxyde de fer ont été largement étudiés et développés. Leur fabrication est relativement simple et permet d'obtenir des matériaux aux propriétés physiques ajustables en fonction des besoins des applications.

L'utilisation de films minces d'oxyde de fer permet d'optimiser leurs caractéristiques et d'élargir leurs applications dans des domaines tels que l'adsorption, la catalyse et le stockage d'énergie, offrant ainsi une flexibilité accrue pour la conception de dispositifs multifonctionnels.

1.6.1. Revue sur la synthèse des films d'oxydes et d'(oxy) hydroxydes de fer

Les oxydes de fer, naturellement abondants, nécessitent un contrôle rigoureux de certains paramètres pour être efficaces dans les applications fonctionnelles. En particulier, l'état d'oxydation, la structure cristalline, ainsi que la taille ou l'épaisseur influencent directement leurs propriétés physiques [17]. Ces paramètres déterminent les caractéristiques des oxydes de fer, qui varient en fonction de leurs états d'oxydation, allant de d'oxydation les plus élevés aux plus bas [166].

Les films d'oxydes de fer ont été synthétisés à l'aide de diverses techniques, telles que le dépôt par procédés de spin et dip coating techniques, la pyrolyse, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt par pulvérisation cathodique, Ces techniques permettent de produire des films présentant des propriétés adaptées aux applications spécifiques.

Comme présenté dans le Tableau 1.3, nous résumons les récentes études de fabrication chimiques et physiques des films minces d'oxydes de fer, en comparant leurs méthodes, avantages et inconvénient.

Tableau 1.3 : Revue des travaux de recherche antérieurs sur la fabrication des films minces d'oxyde de fer

Méthodes de Synthèses	Types d'Oxydes de Fer	Avantages	Inconvénients
Dip coating	Fe ₃ O ₄ [167,168]. γ-Fe ₂ O ₃ [168]. α-Fe ₂ O ₃ [169]. α-FeOOH,[170]. HFO [171].	- Faible coût. - Équipement simple. - L'épaisseur du revêtement peut être facilement ajustée. - Reproductibilité et uniformité avec une simple automatisation.	-Principalement pour des formes simples et de petites tailles de substrats - Grand volume de liquide nécessaire.
Spin coating	α-Fe ₂ O ₃ ,[172-173]. Fe ₃ O ₄ , [173-147]. γ-Fe ₂ O ₃ ,[173-174].	- Faible coût, simplicité. - Faisabilité pour la production de masse. - Paramètres de croissance facilement ajustables. - Système rapide. - Couches hautement uniformes et conformes.	- Paramètres complexes de contrôle du revêtement. - Difficulté à obtenir des échantillons à grande échelle. - gaspillé du précurseur.
Pyrolyse par pulvérisation	Fe ₃ O ₄ , [175]. γ-Fe ₂ O ₃ ,[176,177]. α-Fe ₂ O ₃ [177-178].	- Faible coût- Simplicité. - Faisabilité pour la production de masse. - Efficace pour les films minces à grande échelle. - Processus continu, grande évolutivité, haute efficacité.	- Difficulté à contrôler la température de croissance. - Couches non uniformes, surface rugueuse, taille des grains élevée. - Gaspillage de solution. - Faible taux de déposition.
CVD	FeO, [179]. Fe ₃ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃ , [180]. γ-Fe ₂ O ₃ , [181]. ε-Fe ₂ O ₃ , β-Fe ₂ O ₃ [182].	-Large gamme de types d'oxydes de fer pouvant être fabriqués -Plusieurs morphologies peuvent être synthétisées (film mince texturé, nanoparticules, nanotubes). - Peut être utilisé pour des phases stables et métastables.	- Le précurseur est non volatil, toxique et coûteux. - Nécessite des températures élevées. - Compatibilité limitée des substrats. - Long processus lors de la réaction chimique et faible taux de dépôt.
Pulvérisation cathodique	FeO, [183]. Fe ₃ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ , [184]. ε-Fe ₂ O ₃ [185].	- Permet la fabrication d'échantillons de grande surface. - Les films déposés ont une composition proche de celle de la cible. - Peu d'énergie comparé à l'évaporation.	- Plus difficile de contrôler la croissance couche par couche par rapport à ALD. - Problèmes de contamination avec le processus de lift-off. - Les gaz de pulvérisation inertes incorporés dans les films comme impuretés.

1.6.2. Applications des films minces

Les films minces d'oxyde et d'(oxy) hydroxyde de fer ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années en raison de leur potentiel dans une grande variété d'applications, notamment l'adsorption, la détection de gaz, les catalyseurs, les revêtements optiques, l'énergie solaire, ainsi que dans de nombreux dispositifs énergétiques, électriques et magnétiques.

Une brève analyse de la littérature est présentée, portant sur l'application des différents oxydes de fer sous forme de films dans différents domaines.

Široký et al. (1994) ont fabriqué un capteur de gaz sous forme film à base de Fe_2O_3 par pulvérisation cathodique. Ce capteur, fonctionnant à 350-400 °C, est sensible aux vapeurs organiques et à l'hydrogène, mais non au méthane [186].

Özer et al. (1999) ont fabriqué des films d'oxyde de fer homogènes par la technique de spin coating sol-gel, leur comportement électrochimique a révélé une bonne rechargeabilité pour l'insertion/extraction de Li^+/e^- [172].

Duret et al. (1999) ont synthétisé des films de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par pyrolyse ultrasonique pour des photoanodes évolutives en oxygène, montrant une meilleure photoactivité par rapport aux films obtenus par pyrolyse conventionnelle [178].

Molina et al. (2009) ont étudié l'immobilisation de catalyseurs photo-Fenton sur des films de goethite par la méthode de dip-coating, pour traiter des eaux usées, montrant une dégradation complète des composés pharmaceutiques en 6 h, à l'exception de la nicotine [170].

Liu et al. (2009) a préparé un composite de polyéthylène et de goethite (PE-goethite), démontrant une photodégradation sous UV de 16 % après 300 heures d'irradiation [187].

Brezesinski et al. (2010) ont utilisé la méthode sol-gel pour synthétiser des films minces en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mésoporeux, qui ont montré une meilleure capacité de stockage d'ions lithium et une stabilité cyclique supérieure par rapport aux matériaux microcristallins [188].

Kouotou et al. (2013) ont fabriqué des films minces en α - Fe_2O_3 par pulvérisation pour la combustion catalytique du propène, montrant une bonne réductibilité et une activité élevée pour l'oxydation du propène à 350 °C [189].

Maabong et al. (2016) ont préparé des films en α - Fe_2O_3 par dip coating, suivis d'un recuit et d'une anodisation électrochimique pour améliorer les propriétés électrochimiques de photoanodes, optimisant ainsi leur performance pour la photoélectrolyse de l'eau [170].

Porro et al. (2016) ont créé des dispositifs memristifs en films minces d'oxyde de fer (Fe_2O_3) par ALD, montrant une commutation résistive stable avec un contrôle bipolaire [190].

Abdullah et al. (2016) ont fabriqué des films matriciels mixtes Polysulfone/HFO par sol-gel pour l'élimination des métaux lourds, avec une capacité d'adsorption élevée de Pb(II) de 13,2 mg/g [191]

Aragón et al. (2016) a produit des films en α - Fe_2O_3 par oxydation thermique de Fe, montrant des modifications dans la température de transition de Morin avec une réduction de la taille des grains [192]

Wallace et al. (2017) ont utilisé le revêtement par immersion pour améliorer la photoréactivité de ferrihydrite sur des textiles en coton, montrant une meilleure élimination du gaz moutarde, le 2-chloroéthyl éthylsulfide [171]

Sinha et al. (2017) ont exposé des films d'oxyde de fer à un plasma d'hélium, augmentant la surface active et la densité de photocourant pour les photoanodes en photoélectrochimique [193].

Robbennolt et al (2019) ont étudié les effets magnétoélectriques dans des films nanoporeux d'oxydes de fer contrôlés par tension, montrant une augmentation du moment magnétique et une coercivité doublée après application de tension [194].

Kyesmen et al. (2021) ont utilisé le revêtement par immersion et rotation pour optimiser des films minces en α - Fe_2O_3 pour des applications photoélectrochimiques, produisant la meilleure réponse en photocourant à une épaisseur optimisée [195].

Peppersack et al. (2022) ont fabriqué des nanosuspensions de goethite pour des revêtements de verre transparent, créant des revêtements hautement transparents grâce à un broyage humide à faible contrainte [196].

Enfin, Stuck et al. (2024) ont étudié l'effet de goethite nanostructurés dans des films de gélatine. Ils ont trouvé qu'en ajoutant 6 % en volume d'oxyde-hydroxyde de fer (III) (α -FeOOH), la gélatine, normalement soluble, devient insoluble dans l'eau, atteignant une fraction de gel de 73 % contre 13 % pour la gélatine pure. Cette propriété pourrait être utilisée pour l'ingénierie tissulaire et la livraison de médicaments [197].

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

2.1. Introduction

L'objectif principal de cette recherche est de présenter une méthodologie innovante dans la synthèse d'une nouvelle génération de matrices adsorbants sous forme de films minces hybrides et uniformes, alliant la haute efficacité d'adsorption des (oxy)hydroxydes de fer et la robustesse mécanique du PVC, contrairement aux travaux conventionnels qui se concentrent sur les adsorbants sous forme de poudre. Cette recherche met en avant la fabrication de films minces facilement récupérables.

Ce chapitre est structuré en deux parties principales dont chacune détaille les étapes clés de cette recherche.

La première partie présente les matériaux et les méthodes utilisés pour la préparation des films hybrides à base d'(oxy)hydroxydes de fer et de polychlorure de vinyle (PVC). Ces films sont synthétisés à partir de différents mélanges, tels que (goethite/PVC) et (HFO/PVC), par le procédé Sol-gel, à l'aide de deux techniques de dépôt :

- le revêtement par centrifugation « Spin-coating ».
- le revêtement par trempage-séchage « Dip-coating ».

Cette section décrit également les techniques de caractérisation physico-chimiques appliquées pour évaluer leurs performances.

La deuxième partie du chapitre se concentre sur l'application des poudres et des films dans les processus d'adsorption. Elle détaille les protocoles expérimentaux utilisés, y compris les méthodes de dosage des solutés ciblés.

Des études cinétiques et des isothermes à l'équilibre sont menées en mode discontinu, tant pour des systèmes monocomposés simples que pour des mélanges binaires.

Les résultats expérimentaux sont ensuite modélisés à l'aide de plusieurs modèles théoriques, afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents et d'optimiser les performances des matériaux.

2.2. Produits et matériaux utilisés

Les réactifs et matériaux utilisés dans cette étude sont listés ci-dessous (Tableau 2.1.), avec leurs spécifications de pureté et leurs fournisseurs respectifs. Tous les produits chimiques ont été utilisés sans aucune purification préalable.

Concernant les substrats utilisés dans les procédés de revêtement, des substrats en verre stratifié de dimensions 60 mm × 40 mm ont été fournis par Mediterranean Float Glass (MFG, Algérie, région du Midwest) pour le processus de spin coating. Quant au processus de dip-coating, des lames de microscope de dimensions 50 mm × 20 mm ont été fournies par Biocare (Biotech, Algérie).

Tableau 2.1. Réactifs et matériaux utilisés, avec leurs spécifications de pureté et leurs fournisseurs.

Réactif / Matériau	Pureté / Poids moléculaire	Fournisseur
Nitrate de fer (III) nonahydraté, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	> 98 %	BiochemChemopharma – France
Hydroxyde de sodium, NaOH	> 98 %	BiochemChemopharma – France
Polychlorure de vinyle, PVC	Poids moléculaire : 62 000 g/mol ; Poids moléculaire moyen : 35 000 g/mol	Aldrich Company – États-Unis
Tétrahydrofurane, THF	≥ 99 %	Honeywell Riedel-de Haën – France
4-Nitrophénol (4NP)	≥ 98 %	Merck – Allemagne
Méthyleorange (MO)	≥ 98 %	Fluka, Honeywell Research Chemicals – États-Unis
Nitrate de cadmium tétrahydraté, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	≥ 99 %	BiochemChemopharma – France

2.3. Protocoles expérimentaux

Dans cette étude, les protocoles et méthodologies expérimentales ont été rigoureusement choisis afin de répondre aux objectifs de recherche définis au préalable.

Chaque approche a été mise en œuvre suivant un processus systématique et précis, assurant ainsi la fiabilité scientifique des résultats obtenus.

Les étapes suivantes, exposées chronologiquement, illustrent les différentes phases de l'expérimentation, fournissant une présentation claire, structurée et méthodiquement ordonnée du déroulement de l'étude.

2.3.1. Synthèse des (oxy)hydroxydes de fer

La synthèse des (oxy)hydroxydes de fer est réalisée conformément aux procédures décrites par Schwertmann et Cornell, [104] comme illustré dans la Figure 2.1.

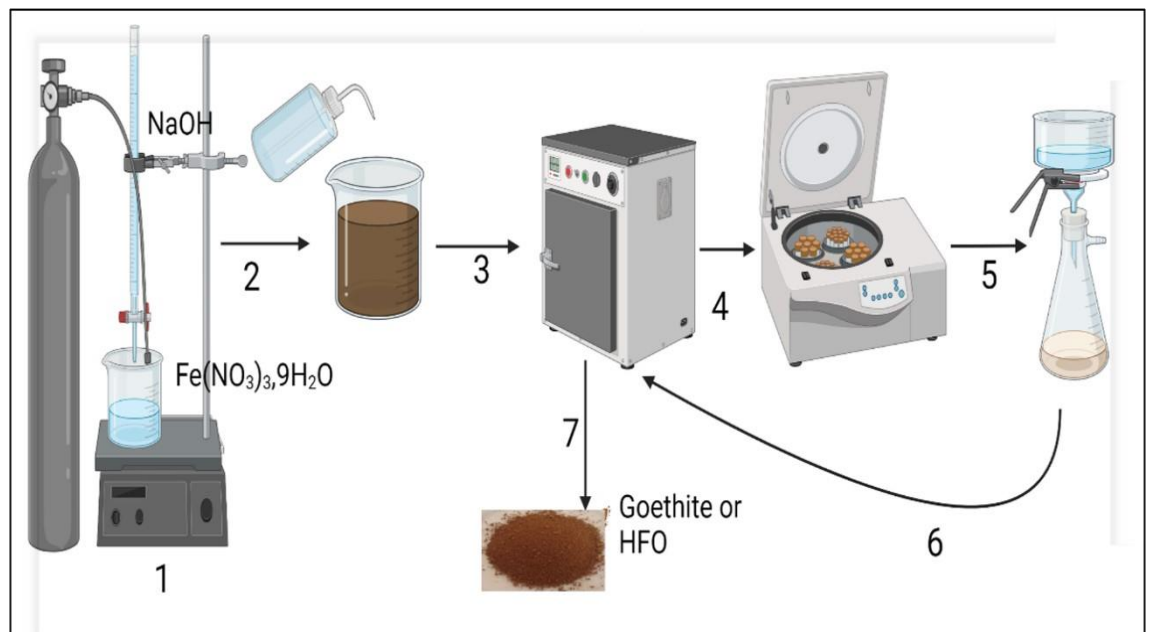


Figure 2.1: Dispositif de la synthèse d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite, ferrihydrite) par précipitation :

1. Agitation sous barbotage d'azote.
2. Dilution dans 2 litres d'eau déionisée.
3. Chauffage à 70 °C pendant 60 h.

4. Centrifugation pendant 15 min.
5. Filtration à l'eau déionisée.
6. Séchage pendant 24 h à 60 °C pour la goethite et à 25 °C pour le HFO.
7. La poudre obtenue goethite or HFO.

2.3.1.1. Goethite

La goethite (α -FeOOH) a été réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique. Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 M) avec 180 mL de NaOH (5M) sous agitation continue et bullage d'azote afin d'inhiber la formation de carbonates.

Le mélange obtenu est ensuite dilué à un volume final de 2 L avec de l'eau déionisée et est chauffé dans un four à 70 °C pendant 60 heures.

Après décantation, le précipité obtenu est centrifugé puis lavé à trois reprises avec 500 mL de l'eau déionisée pour éliminer les nitrates résiduels. Le matériau lavé est ensuite séché à 60 °C pendant 24 heures, broyé en une fine poudre, puis stocké dans un récipient à l'abri de la lumière pour garantir une stabilité à long terme.

2.3.1.2. Hydroxyde de fer amorphe ou Ferrihydrite

L'hydroxyde de fer amorphe (HFO) a été synthétisé en dissolvant lentement 60 g de pellets de NaOH dans 500 mL d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 0,5 M sous agitation et bullage d'azote, suivant la méthode décrite par Schwertmann et Cornell avec quelques modifications [104,198].

Le précipité obtenu est centrifugé et soigneusement rincé à l'eau déionisée pour éliminer toutes les impuretés. Le matériau résultant est ensuite séché à 25 °C pendant 24 heures, broyé en une fine poudre, puis stocké dans un récipient à l'abri de la lumière pour éviter toute dégradation. [198].

2.3.2. Élaboration des films minces à base des (oxy)hydroxydes de fer / PVC par techniques de spin-coating et dip-coating

2.3.2.1. Méthode de préparation de solution hybride

Pour le processus de spin-coating, la solution hybride sol-gel a été préparée en mélangeant diverses quantités de goethite ou HFO avec du polychlorure de vinyle (PVC) à des rapports massiques ($r = \text{HFO ou goethite/PVC}$) allant de 0,045 à 0,909 (p/p). Chaque mélange est dissous dans 20 mL de tétrahydrofurane (THF) sous agitation constante à une température de $(22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$. Plusieurs essais préliminaires sont réalisés pour optimiser la viscosité du PVC dans le solvant THF.

Pour le processus de dip-coating, une quantité de PVC est dissoute 50 mL de THF sous agitation à température ambiante $(22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$, puis est mélangée avec de la goethite ou du HFO à un rapport massique ($r = \text{HFO/PVC ou goethite/PVC}$) de 0,909 (p/p).

2.3.2.2. Processus de dépôt

L'élaboration des films minces a été réalisée via le procédé Sol-gel, en utilisant deux méthodes de dépôt spin-coating et dip-coating, comme illustré à la Figure 2.2.

Le processus de dépôt commence par le nettoyage des substrats en verre avec de l'acétone, suivi d'un rinçage à l'eau déionisée pour éliminer les impuretés.

Après le nettoyage, les substrats ont été séchés à l'aide d'un jet d'azote pour éliminer l'humidité résiduelle et les particules de la surface. Les substrats nettoyés ont ensuite été placés dans un four à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes afin d'assurer une surface propre et sans humidité, facilitant ainsi la formation d'une couche mince fiable et uniforme.

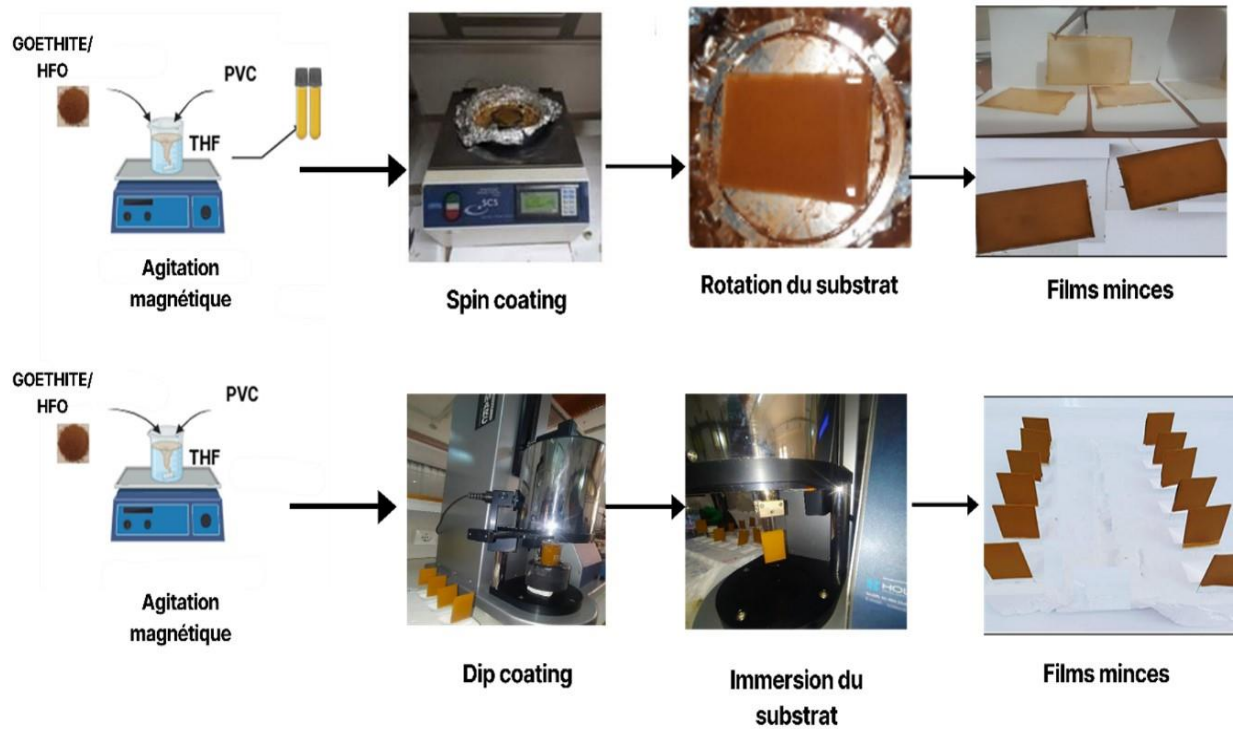


Figure 2.2 : Protocole expérimental illustrant la préparation des films minces par les deux techniques de Sol-gel (spin-coating et dip-coating)

2.3.2.2.1. Procédé de spin-coating

Le dépôt de la solution a été réalisée par un procédé de spin-coating à l'aide d'un SPINCOATER (modèle P6700, SCS) sur des substrats en verre de 24 cm² de surface. Ce procédé suit une série d'étapes contrôlées afin d'ajuster précisément l'épaisseur du film et garantir son homogénéité sur des substrats plats [199].

Les paramètres principaux examinés comprennent la vitesse de rotation (allant de 10 à 1000 tr/min), le temps de rotation (de 0 à 90 secondes), le nombre de couches (de 1 à 7) et le temps de stabilisation (de 0 à 90 secondes). Ces variables sont optimisées pour obtenir les caractéristiques de revêtement souhaitées.

Le substrat en verre est d'abord positionné sur le support de spin-coating, lequel le maintient fermement en place pendant la rotation grâce à un système de vide. Ce dispositif génère une force d'aspiration qui empêche le substrat de se soulever durant le processus. La solution est déposée au centre du substrat, et le processus de spin-coating commence. La vitesse de rotation est contrôlée selon un profil à plusieurs paliers, comme illustré à la Figure 2.3.

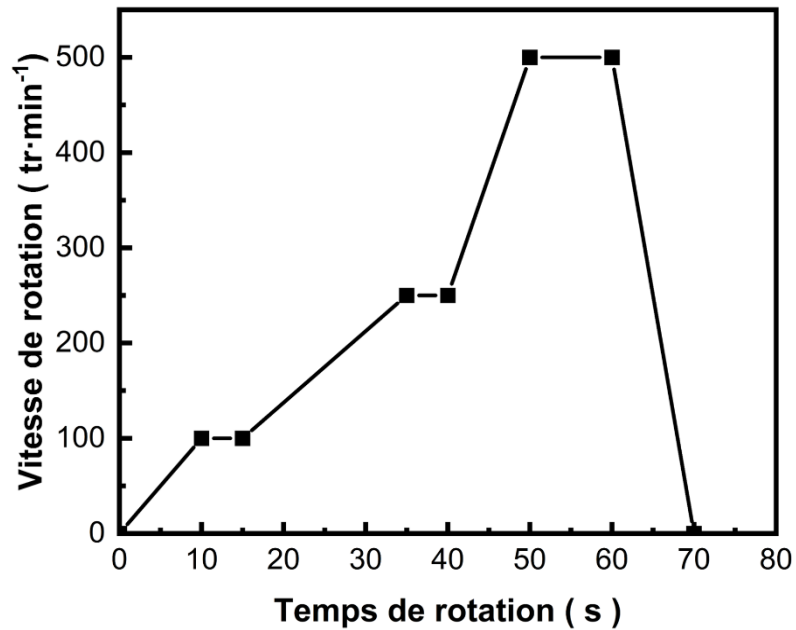


Figure 2.3 : Programme de rotation pour le spin-coating.

Ce profil de vitesse génère une force centrifuge qui permet de répartir la solution de manière uniforme sur la surface, formant ainsi une couche mince. Les paramètres de temps de rotation et de stabilisation sont scrupuleusement contrôlés pour optimiser l'homogénéité et l'épaisseur de la couche déposée.

Cette séquence est répétée cinq fois, produisant un film uniforme composé de cinq couches distinctes. Chaque couche est suivie d'une brève phase de séchage pour garantir une adhésion correcte du film.

Une fois le processus de spin-coating terminé, le film est séché à 25 °C pendant 1 heure pour garantir l'uniformité et une adhésion adéquate avant son détachement du substrat. Les films obtenus sont ensuite conservés pour des applications d'adsorption ultérieures, comme illustré à la Figure 2.4.



Figure 2.4. Photographie des films minces via la technique de spin-coating (5 couches) avec diverses quantités de goethite ou HFO.

2.3.2.2.2. Procédé de dip-coating

Les films hybride à base d’(oxy)hydroxydes de fer et de polychlorure de vinyle (PVC) ont été élaborés par la technique de dip-coating, à l’aide d’une unité de dépôt par immersion HOLMARC équipée d’un système de séchage infrarouge (modèle HO-TH-02B). Les dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre d’une surface de 10 cm².

La procédure de dip-coating consiste à immerger le substrat dans la solution goethite/PVC ou HFO/PVC, dans des conditions rigoureusement contrôlées. Les principaux paramètres étudiés comprennent le nombre de couches appliquées (de 1 à 10 couches), les vitesses d’immersion et de retrait (de 1 à 10 mm·s⁻¹), les durées d’immersion et de séchage (de 0 à 4 minutes), ainsi que les températures de séchage (de 25 à 70 °C). Ces paramètres sont soigneusement optimisés afin d’obtenir les performances de revêtement souhaitées, comme présenté dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Programme de technique de dip-coating

Paramètres du processus de dip-coating
Position de séchage : 20 mm
Longueur de trempage : 180 mm
Vitesse de trempage : 10 mm/s
Vitesse de retrait : 10 mm/s
Durée de trempage : 5 minutes
Durée de séchage : 1 minute
Nombre de trempages : 10
Sèche-linge : activé
Température : 40 °C

Le processus débute par l'immersion complète du substrat en verre dans la solution, permettant un recouvrement homogène de sa surface. Le substrat est immergé à une profondeur de 120 mm à une vitesse de 7 mm^{-1} .

Après le trempage, le substrat est retiré à la même vitesse, ce qui est un paramètre essentiel influençant l'uniformité et l'épaisseur du film formé.

Dès la sortie de la solution, le substrat est immédiatement maintenu à une position de séchage sous infrarouge afin de permettre un drainage optimal de l'excédent de solution. Ce processus est répété pour un total de cinq trempages, avec une durée de séchage de 1 minute après chaque trempage.

Un sèche-linge est activé à une température de 40 °C pour garantir un séchage complet du substrat revêtu. Ce séchage favorise l'évaporation du solvant et la formation structurée du film.

Après le dépôt et le séchage de la dernière couche, les films sont soigneusement détachés des substrats et conservés pour des applications ultérieures en adsorption, comme illustré à la Figure 2.5.

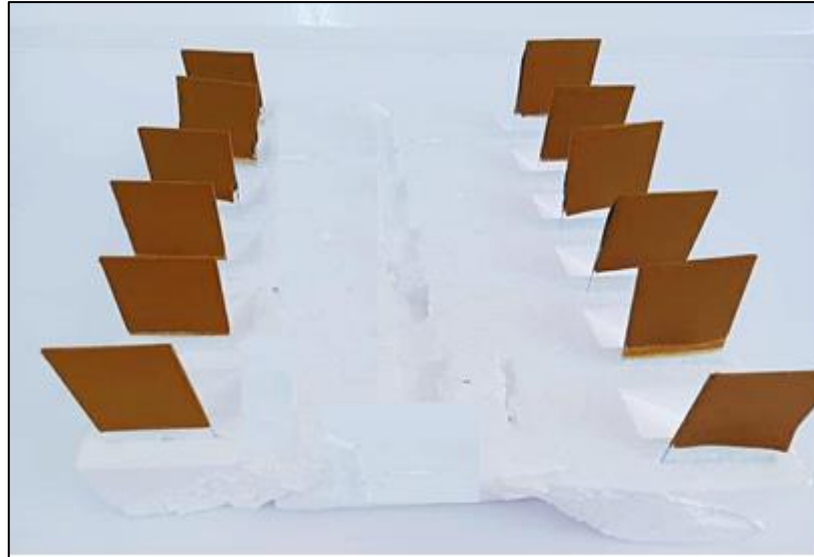


Figure 2.5. Photographie des films minces via la technique de dip-coating (5 couches).

2.4. Caractérisation physico-chimique des matériaux

Afin de mieux comprendre la structure et la morphologie des poudres et des films à base d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite, HFO) obtenus, plusieurs techniques analytiques avancées ont été employées. Chacune de ces méthodes fournit des informations complémentaires essentielles sur les propriétés structurales, morphologiques, thermiques et fonctionnelles, ainsi que la distribution élémentaire des matériaux.

2.4.1. Analyse structurale et morphologique

Les matériaux à base d'(oxy)hydroxydes de fer ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) pour analyser leur minéralogie et identifier les phases minérales présentes. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des matériaux, offrant ainsi une vue détaillée des interactions chimiques. L'analyse par fluorescence X (XRF) a permis une évaluation quantitative et qualitative de la composition élémentaire des matériaux.

L'examen morphologique a été réalisé à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), permettant ainsi une analyse approfondie de la topographie de surface et l'identification d'éventuelles hétérogénéités dans la répartition des éléments.

L'intégration de ces différentes méthodes analytiques permet d'acquérir une compréhension approfondie des propriétés structurales et morphologiques des matériaux, ce qui est primordial pour optimiser leurs performances dans des applications industriels et environnementaux.

2.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de la structure des matériaux a été réalisée par diffraction des rayons X (XRD) à l'aide d'un diffractomètre Rigaku SmartLab, équipé d'une source de rayonnement Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm), fonctionnant sous des conditions optimales de 40 mA et 40 kV. Ce choix de rayonnement permet d'obtenir une résolution fine tout en minimisant les effets de fluorescence.

Le balayage de diffraction a été effectué dans un intervalle de 2θ de 5 à 80°, avec une vitesse de balayage de 4° min⁻¹, permettant ainsi une collecte de données précise sur une plage angulaire large.

Les données ont été acquises en utilisant une taille de pas angulaire de 0,05°, avec un temps de séjour de 2 secondes par pas, garantissant une collecte de données suffisante pour une résolution optimale des pics. De plus, une rotation de l'échantillon à 0,02° a été appliquée pour minimiser les effets d'orientation anisotrope et améliorer la qualité des mesures.

Ce dispositif a permis d'obtenir une courbe de diffraction haute résolution, essentielle pour une analyse détaillée des phases présentes dans les matériaux.

Les résultats de diffraction ont été traités à l'aide du logiciel Match!2, qui permet une identification précise des phases cristallines présentes dans l'échantillon. Le logiciel a été utilisé pour comparer les motifs de diffraction obtenus avec les bases de données des structures cristallines, permettant l'identification des phases minérales, et en particulier des (oxy) hydroxydes de fer. Cette analyse a permis de détecter et de quantifier les différentes phases cristallines, en se basant sur la position des pics de diffraction (2θ), l'intensité et la largeur des pics de diffraction.

L'identification des plans de diffraction spécifiques (hkl) et l'extraction des informations sur les paramètres de réseau cristallin, notamment les constantes de maille a, b

et c (en Å), ont été essentielles pour décrire les structures cristallines en détail. Ces informations permettent de déterminer les dimensions du réseau et d'évaluer les déformations éventuelles dans la structure cristalline des matériaux étudiés.

En outre, dans le cas des matériaux amorphes ou partiellement cristallins, une large diffusion des rayons X est observée, résultant en un "fond amorphe" ou une diffusion diffuse, qui a été distinguée des pics de diffraction nets. Cette caractéristique permet de confirmer la présence de phases amorphes ou de structures non ordonnées dans les matériaux étudiés.

2.4.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

La composition chimique des échantillons a été analysée à l'aide d'un spectromètre FTIR JASCO FT/IR-4X1 de type A, équipé d'un accessoire Atténuation de Réflexion Totale (ATR Attenuated Total Reflection) et d'un cristal en diamant, permettant une analyse précise, rapide et complète dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , chaque mesure étant moyennée sur 32 scans afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Cette plage de mesure couvre les principales régions d'absorption des groupes fonctionnels, offrant une vue d'ensemble des caractéristiques chimiques des matériaux.

Pour les échantillons en poudre, la mesure a été effectuée en utilisant la méthode ATR diamant, une petite quantité (environ 5 à 10 mg) du matériau a été placée directement sur le cristal ATR, en veillant à assurer un contact optimal entre l'échantillon et la surface du cristal. Avant l'analyse des échantillons, un spectre de fond a été collecté dans l'air pour corriger les interférences environnementales.

Pour l'analyse de films minces à base d'(oxy)hydroxydes de fer, ces derniers ont été soigneusement placés sur un support en film polystyrène, préservant ainsi leur intégrité pendant la mesure. Les films minces ont été analysés en mode transmission, l'échantillon étant placé entre le support et le faisceau IRTF. L'épaisseur du film a été contrôlée pour garantir une absorption appropriée et éviter la saturation du signal.

Les données ont été traitées à l'aide du Spectra Manager™ Ver. 2.5 avec une solution logicielle de recherche intégrée, KnowItAllInformatics et la base de données édition JASCO, fournissant ainsi un outil puissant pour l'analyse et l'identification des spectres. Enfin, les spectres ont ensuite été comparés avec des bibliothèques spectrales de référence pour

identifier les caractéristiques chimiques et structurales des matériaux, et pour étudier les modifications induites par l'adsorption.

2.4.1.3. Fluorescence X (XRF)

La composition élémentaire des échantillons a été analysée par spectrométrie de fluorescence des rayons X à dispersion en longueur d'onde (WD-XRF), à l'aide d'un spectromètre Rigaku Supermini200-PASC12.

Cet instrument de paillasse compact est équipé d'un tube à rayons X de 200 W avec anode en palladium, d'un goniomètre de haute précision angulaire, ainsi que de deux types de détecteurs : un compteur proportionnel scellé (F-PC) pour les éléments légers et un compteur à scintillation (SC) pour les éléments plus lourds. La gamme d'analyse s'étend de l'oxygène ($Z = 8$) à l'uranium ($Z = 92$), assurant une détection complète des éléments majeurs et traces dans les matrices minérales et métalliques.

Les mesures ont été réalisées en atmosphère d'hélium pour optimiser la détection des éléments légers, avec acquisition des données en mode vide afin de minimiser les interférences spectrales. Les échantillons, selon leur nature (poudre, films), ont été préparés dans des porte-échantillons spécifiques recouverts d'un film en polyéthylène (P.E.), garantissant leur maintien mécanique, leur planéité ainsi qu'une homogénéité optimale de la surface exposée au faisceau incident.

L'analyse a été conduite en utilisant la méthode des paramètres fondamentaux (SQX), permettant une évaluation semi-quantitative sans recours à des étalons externes.

Les conditions opératoires comprenaient une tension de 50 kV, un courant de 4 mA, et l'application automatique de corrections pour le film en polyéthylène (P.E.), les impuretés, et l'épaisseur effective de l'échantillon via le logiciel propriétaire Rigaku. Cette configuration assure une analyse robuste avec des limites de détection typiques variant entre 0,01 et 0,1 % en masse, en fonction de l'élément et de la matrice.

2.4.1.4. Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive des rayons X (MEB-EDX)

La morphologie et la distribution élémentaire des échantillons ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (SEM-EDX, FEI Quanta 650).

Les observations ont été réalisées en mode de basse pression (low vacuum), permettant d'examiner des échantillons non conducteurs ou sensibles à l'irradiation sans avoir recours à une métallisation préalable, ce qui garantit une analyse plus précise des matériaux dans leur état naturel.

Les distances de travail utilisées pour les échantillons en poudre étaient comprises entre 3 et 100 μm , tandis que pour les films composites, elles variaient de 100 à 500 μm . Une tension d'accélération de 30 kV a été appliquée, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30 000 \times , afin d'obtenir des images et des spectres à haute résolution, assurant une caractérisation fine de la morphologie de surface et une identification précise des éléments constitutifs des échantillons.

2.4.2. Analyse texturale

L'analyse texturale des matériaux a été réalisée à l'aide de deux méthodes complémentaires : la méthode BET, permettant de déterminer la surface spécifique ainsi que la distribution de taille des pores, et la zétamétrie, utilisée pour évaluer la charge de surface et la stabilité colloïdale, afin d'approfondir la compréhension des caractéristiques de charge des matériaux.

Ces techniques sont fondamentales pour caractériser les propriétés physiques des matériaux et optimiser leurs performances dans diverses applications industrielles et environnementales.

2.4.2.1. Mesure de la surface spécifique (BET)

Les propriétés texturales des matériaux synthétisés ont été caractérisées par des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à basse température à 77 K, à l'aide d'un analyseur Quantachrome® Instruments.

Avant analyse, les échantillons d'(oxy) hydroxydes de fer en poudre ont été dégazés sous vide à 250 °C pendant 13 heures, tandis que les films minces ont été dégazés à 120 °C, afin d'éliminer les espèces physiquement adsorbées (humidité et gaz résiduels) sans altérer leur structure.

Les données expérimentales ont été traitées à l'aide du logiciel ASiQwin™ Ver 5.2 pour déterminer les paramètres texturaux (surface spécifique, porosité).

La surface spécifique a été calculée selon la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET), en utilisant les données d'adsorption dans la gamme de pression relative (P/P_0) de 0,05 à 0,30.

La distribution de taille des pores ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption et de désorption selon le modèle de Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

Les résultats ont permis d'identifier la répartition des pores selon la classification IUPAC : micropores (< 2 nm), mésoporeux (2–50 nm) et macropores (> 50 nm). Ces caractéristiques texturales ont permis d'évaluer la structure poreuse des matériaux, un paramètre clé pour leurs performances dans des applications spécifiques.

2.4.2.2 Zétamétrie

La zétamétrie est une technique permettant de mesurer la mobilité électrophorétique des particules en suspension, en détectant leur vitesse de déplacement sous l'effet d'un champ électrique. Cette méthode fournit des informations cruciales sur le potentiel zêta des particules, un paramètre clé permettant d'évaluer leur charge de surface ainsi que la stabilité de la suspension.

Selon le principe de l'électrophorèse, un champ électrique appliqué à l'échantillon induit le mouvement des particules en fonction de leur charge, ce qui permet de calculer le potentiel zêta. Ce paramètre est essentiel pour comprendre les interactions interparticulaires et le comportement des particules en solution.

Dans cette étude, les potentiels zêta des différentes suspensions ont été mesurés à l'aide d'un Zétaphoremètre IV, modèle Z4000 (CAD Instruments). Les données obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel d'acquisition associé, permettant de déterminer la mobilité

électrophorétique des particules d'(oxy) hydroxydes de fer en fonction de leur déplacement dans le champ électrique, puis de calculer leur potentiel zêta.

Le point isoélectrique (PIE) a été déterminé par une série de mesures réalisées à différents pH, compris entre 2 et 10.

2.4.3. Analyse thermique

L'analyse thermique des matériaux a été réalisée à l'aide de la DSC (Calorimétrie à balayage différentiel) pour étudier les transitions thermiques, telles que les points de fusion, de cristallisation et de décomposition, ainsi que de l'ATG (Analyse thermogravimétrique) pour mesurer les variations de masse des matériaux en fonction de la température.

Ces techniques sont essentielles pour évaluer la stabilité thermique, la dégradation et les propriétés thermiques des matériaux, offrant ainsi des informations cruciales pour leurs applications dans divers domaines.

2.4.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La stabilité thermique et le comportement de décomposition des (oxy)hydroxydes de fer poudre et film ont été analysés à l'aide d'une calorimétrie différentielle à balayage (DSC, TA 25, Instruments). Environ 1,1 à 1,5 mg de chaque échantillon a été pesé avec précision et scellé dans des cuves en aluminium, les mesures ayant été réalisées sous un flux d'azote de 50 mL min⁻¹ pour maintenir une atmosphère inerte. La plage de température pour l'analyse s'étendait de 25 à 520 °C, avec un taux de chauffage de 10 °C min⁻¹.

La calibration du DSC a été effectuée à l'aide de matériaux de référence standard Indium, et l'analyse des données a été réalisée à l'aide d'un logiciel TRIOS™ pour identifier les transitions thermiques et les températures de début de décomposition.

2.4.3.2. Analyses thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée à l'aide d'un analyseur TGA 5500. Chaque échantillon d'(oxy)hydroxydes de fer, sous forme de poudre ou de film, d'une masse comprise entre 1 et 3 mg, a été placé dans un creuset en platine et chauffé sous un flux de gaz azote (N₂) de 25 mL min⁻¹ afin de maintenir une atmosphère inerte et éviter l'oxydation.

La plage de température étudiée s'étendait de 25 à 820 °C, avec une vitesse de chauffage constant de 10 °C min⁻¹. Avant l'analyse, l'appareil a été calibré à l'aide de matériaux de référence en Nickel pour garantir une précision optimale.

Les données thermogravimétriques ont été collectées et traitées à l'aide du logiciel TRIOS™, permettant ainsi de déterminer les variations de masse, les températures de dégradation et les phénomènes de perte de poids (DTG) associés à la décomposition thermique des échantillons. Cette analyse a permis de caractériser les processus thermiques et la stabilité des matériaux sur une large plage de températures.

2.5. Application à l'adsorption

2.5.1. Choix des adsorbats étudiés

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié l'adsorption de deux polluants organiques, le 4NP et le MO, ainsi que d'un polluant inorganique, le Cd, sur des poudres d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO), ainsi que sur une nouvelle génération de supports adsorbants sous forme de films composites à base de goethite/PVC et HFO/PVC.

Les trois adsorbats sélectionnés sont des polluants prioritaires et dangereux classés par L'Environmental Protection Agency (EPA), même à des concentrations traces. Le 4NP, MO et Cd ont été choisis comme polluants modèles dans les études d'adsorption en solutions aqueuses, couvrant à la fois des systèmes moncomposés simples et binaires.

Le Tableau 2.3 présente les différentes caractéristiques physiques et chimiques de ces trois adsorbats.

Tableau 2.3. Caractéristiques physico-chimiques des adsorbats étudiés.

Propriété	4-Nitrophénol (4NP)	Méthyl Orange (MO)	Cadmium (Cd)
Formule moléculaire	C ₆ H ₅ NO ₃	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ NaO ₃ S	Cd
Masse moléculaire (g/mol)	139,11	327,34	112,41
Couleur	Jaune pale	Rouge à orange	Aucune (métallique)
Solubilité dans l'eau (à 20°C) g/L	Soluble (15)	Soluble (5)	Soluble dans des solutions acides
Point de fusion (°C)	114-116	300 (se décompose)	321
pKa	7,15	3,39	-
Masse volumique (g/cm ³)	1,30	1,20	8,65
Longueur d'onde λ_{\max} (nm)	317	464	228

2.5.2. Aperçu sur les adsorbats utilisés

a. 4-Nitrophénol

Le 4-nitrophénol (4NP) est un composé organique aromatique de formule chimique C₆H₄NO₃, appartenant à la famille des nitrophénols, largement utilisé dans l'industrie, notamment dans la fabrication de colorants, de pesticides et de produits pharmaceutiques.

Il est constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe hydroxyle (-OH) et un groupe nitro (-NO₂) en position para, ce qui lui confère la dénomination de p-nitrophénol ou 4-hydroxynitrobenzène. Sa structure chimique semi-développée est présentée dans la Figure 2.6.

Ce composé est généralement synthétisé par nitration du phénol et existe sous deux formes cristallines polymorphes : la forme alpha, incolore et instable à température ambiante, et la forme beta, stable et de couleur jaune, qui vire progressivement au rouge sous l'effet de la lumière.

En solution aqueuse, le 4NP présente une constante de dissociation (pK_a) proche de la neutralité ($pK_a = 7,15$), avec des caractéristiques de couleur et d'absorption qui varient en fonction du pH : incolore en milieu acide et jaune vif en milieu basique, ce qui en fait un indicateur de pH utile.

Il présente deux pics d'absorption maximaux 317 nm à pH acide et à 397 nm à pH basique, ce qui le rend particulièrement adapté à la quantification dans les matrices aqueuses. Dans cette étude, la concentration initiale de 4NP utilisée est de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

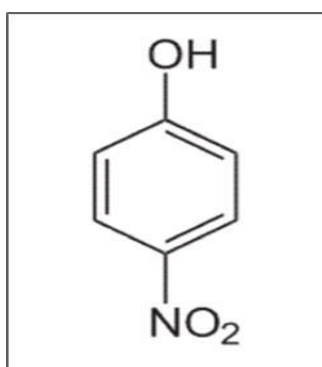


Figure 2.6. Structure chimique du 4-Nitrophénol (4NP) utilisé.

b. Méthyl Orange

Méthyl Orange (MO) est un colorant azoïque de formule chimique $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, utilisé dans l'industrie, notamment dans la fabrication de teintures textiles, de produits chimiques et dans diverses applications analytiques.

Ce composé appartient à la famille des colorants acidophiles et est constitué d'un noyau benzénique portant deux groupes azo (-N=N-) ainsi qu'un groupe sulfonate (-SO₃Na) en position para et un groupe méthyle (-CH₃) en position aniline.

Sa structure chimique, ainsi que ses propriétés spectrophotométriques, font de ce composé un indicateur de pH commun, surtout en raison de son changement de couleur prononcé en fonction du pH. À pH acide, le MO apparaît rouge, tandis qu'il devient jaune vif à pH basique.

Cette variation de couleur est due à un changement dans la structure de la molécule qui influence la position de ses bandes d'absorption. Sa structure chimique semi-développée est présentée dans la Figure 2.7.

En solution aqueuse, le MO présente un pic d'absorption maximal à 464 nm à pH acide, et un autre à 400 nm à pH basique et sa constante de dissociation (pKa) se situe autour de 3,39, ce qui lui permet d'être utilisé comme un indicateur coloré dans une large gamme de conditions acides et basiques.

Dans cette étude, la concentration initiale de MO utilisée est de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

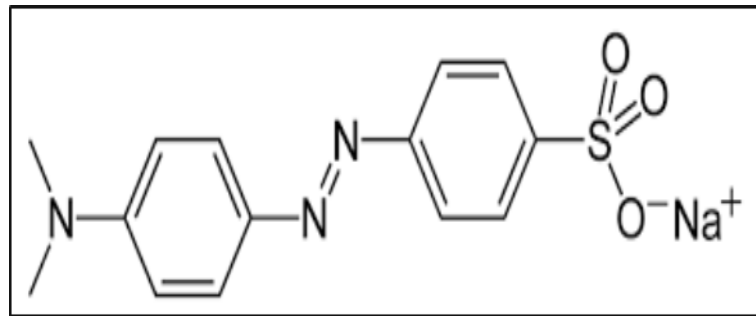


Figure 2.7. Structure chimique du Méthyl Orange (MO) utilisé.

c. Cadmium

Le cadmium (Cd) est un métal lourd toxique qui appartient à la famille des métaux de transition. Il est couramment utilisé dans diverses industries, notamment dans la fabrication de batteries rechargeables, le revêtement des métaux pour prévenir la corrosion, la production de pigments, les stabilisants pour plastiques et la galvanoplastie. Cependant, en raison de sa toxicité élevée et de sa capacité à se bioaccumuler, des législations de plus en plus strictes ont été mises en place par des organisations gouvernementales et non gouvernementales (OMS, EPA, etc.) afin de limiter ses rejets dans les effluents usés.

Le cadmium peut également former divers complexes avec des ligands organiques ou inorganiques, ce qui influence sa disponibilité et sa toxicité dans l'environnement. Sa concentration admissible dans l'eau potable est de $3 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [200], conformément aux réglementations strictes en raison de son potentiel cancérigène et de ses effets toxiques à long terme, tels que des troubles respiratoires, des altérations du métabolisme et des lésions rénales.

Dans cette étude, la concentration initiale de cadmium utilisée est de $6,66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui permet d'examiner les effets de ce métal dans des conditions environnementales simulées. Le diagramme de spéciation, présenté dans la Figure 2.8 ci-dessous, illustre les différentes formes du cadmium en fonction du pH.

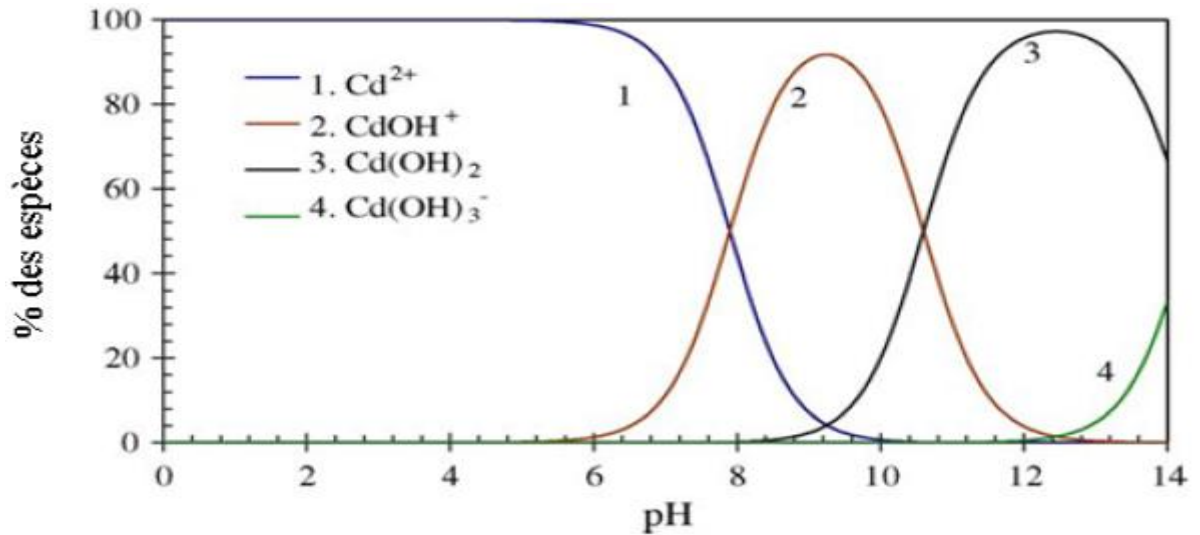


Figure 2.8. Diagramme de spéciation du cadmium [201].

2.5.3. Préparation et étalonnage des solutions

Dans le cadre de cette étude, les solutions des trois adsorbats ciblés 4-nitrophénol (4-NP), méthyle orange (MO) et cadmium (Cd), ont été préparées à partir de solutions mères à une concentration de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette valeur a été choisie de manière à rester en dessous des limites de solubilité des composés, afin de prévenir toute précipitation ou instabilité.

La solution mère de cadmium a été obtenue à partir du nitrate de cadmium tétrahydraté ($\text{Cd(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), tandis que celles de 4NP et MO ont été préparées par dissolution directe des solutés dans de l'eau déionisée, sous agitation magnétique pendant 24 heures, à température ambiante ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), dans des flacons bruns afin de limiter la photodégradation.

Après dissolution, les solutions ont été filtrées afin d'éliminer les éventuelles particules en suspension. Elles ont ensuite été stockées dans l'obscurité à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ et renouvelées chaque semaine afin d'en garantir la stabilité.

Pour l'étalonnage, des solutions filles ont été préparées par dilutions successives des solutions mères. Toutes les dilutions ont été réalisées à pH constant, afin d'assurer la reproductibilité des mesures analytiques.

2.5.4 Méthodes de dosages

2.5.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Les concentrations des deux micropolluants organiques (4NP et MO) ont été déterminées par spectrophotométrie dans le domaine visible. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans cette étude est un modèle Shimadzu UV-1900 Pharma Spec UV-VIS, avec des cuves en quartz d'un trajet optique de 1 cm.

Les longueurs d'onde maximales d'absorption (λ_{\max}) des deux solutés ont été obtenues par balayage automatique dans une plage de 200 à 800 nm.

Cette technique permet une analyse rapide et précise des échantillons, qui sont dosés après prélèvement pour éviter la photodégradation.

Des courbes d'étalonnage ont été établies, pour laquelle la courbe $A = f(C)$ représente une droite et qui obéit à la relation de Beer- Lambert, en fonction de la concentration des micropolluants et du pH, sont présentées en UV-Visible (APPENDICE B).

2.5.4.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme (SAA)

La concentration en cadmium (Cd) dans les échantillons a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme (SAA) Couplée à un four graphite, une technique couramment utilisée en sciences environnementales pour analyser les éléments, tant majeurs que traces, dans des matrices variées comme les effluents liquides, les eaux souterraines, les eaux de surface, et les sédiments.

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de flamme " Shimadzu Atomic Absorption Spectrophotometer AA -7800series", équipé d'une flamme oxygène-acétylène. Les échantillons ont été aspirés dans la flamme, où les atomes de cadmium ont été excités et ont absorbé la lumière à une longueur d'onde spécifique de 228,8 nm.

La concentration en Cd a été déterminée en comparant l'absorption mesurée avec la courbe d'étalonnage réalisée à partir de solutions standards de cadmium, avec des concentrations allant de 0 à 2 ppm, assurant ainsi la linéarité et la reproductibilité des résultats. La limite de détection (LOD) de la méthode a été établie à 0,005 ppm, permettant une détection précise et sensible des concentrations faibles de cadmium.

La courbe d'étalonnage est présentée en SAA (APPENDICE B).

2.5.5. Processus d'adsorption en réacteur discontinu

2.5.5.1. Systèmes monocomposés simples

2.5.5.1.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du 4NP, MO et du Cd a été évaluée en étudiant l'impact des quantités initiales de goethite et de HFO dans la solution de film spin-coaté. Cette étude a été réalisée en mode batch, visant à optimiser la masse d'adsorbant pour des suspensions comprises entre 50 et 1000 mg.

Les films obtenus ont été immergés dans des flacons bruns contenant 100 mL de solution, soit de 4NP (20 mg L⁻¹), soit de MO (20 mg L⁻¹) ou du Cd (6.66 mg L⁻¹). Les flacons ont été agités à 220 ccp.min⁻¹ sur un agitateur mécanique (Lauda VS 15 B) et maintenus à température ambiante (20 ± 2 °C) pendant 24 heures, afin de garantir l'atteinte de l'état pseudo-équilibre.

2.5.5.1.2. Cinétiques d'adsorption

Les expériences de cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans des systèmes discontinus à température ambiante (20 ± 2 °C), en utilisant un secoueur horizontal « Edmund Bühler GmbH SM-30 » avec des flacons en verre sombre de 250 mL, soumis à une fréquence d'oscillation de 220 coups par minute.

A titre comparatif, les adsorbants, constitués de goethite et de HFO en poudre, ainsi que des films de goethite/PVC et HFO/PVC préparés par techniques de spin-coating et dip-coating, ont été utilisés à des masses spécifiques et placés dans 100 mL de solutions de micro polluants aux concentrations initiales respectives de 20 mg.L⁻¹, 4NP et MO, et 6.66 mg.L⁻¹ de Cd.

Pour les poudres, 100 mg de goethite ou HFO ont été utilisés, tandis que pour les films spin-coatés, $100 \pm 0,01$ mg de goethite/PVC ou HFO/PVC ont été employés pour l'adsorption des trois solutés, et pour les films dip-coatés, $200 \pm 0,01$ mg de goethite/PVC ou HFO/PVC ont été utilisés pour les solutés 4NP et MO, et $100 \pm 0,01$ mg pour l'adsorption de Cd.

Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps allant de 5 minutes à 24 heures, puis filtrés sur des membranes de cellulose de $0,45 \mu\text{m}$. Les concentrations résiduelles des solutés ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible (pour 4NP et MO) et par spectrométrie d'absorption atomique pour le Cd.

Les conditions de pH ont été suivies et maintenues à l'aide d'un pH mètre (HANNA pH 301) tout au long des expériences. Les résultats sont la moyenne de trois mesures indépendantes pour chaque condition expérimentale.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 2.4 suivant :

Tableau 2.4. Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption

Paramètre	Condition
Température (°C)	20 ± 2
Fréquence d'oscillation cps.min ⁻¹	220
Volume de solution mL	100
Concentrations initiales des solutés (mg.L ⁻¹)	20 pour 4NP et MO ; 6,66 pour Cd
Masse d'adsorbant (poudres de goethite ou HFO) (mg)	100
Masse de films spin-coatés ou de goethite/PVC ou HFO/PVC (mg)	$100 \pm 0,01$
Masse de films dip-coatés de goethite/PVC ou HFO/PVC	$200 \pm 0,01$ pour 4NP et MO, $100 \pm 0,01$ pour Cd
Durée des prélèvements	De 5 minutes à 24 heures
pH	$6 \pm 0,01$

2.5.5.1.3. Isothermes d'adsorption

Les tests expérimentaux d'adsorption ont été réalisés pour chaque micropolluant étudié, tant sur les films que sur les poudres. Le protocole adopté repose sur une approche uniforme pour chaque adsorbat.

Plusieurs suspensions ont été préparées en faisant varier les masses de goethite et de HFO en poudre entre 10 et 1000 mg, ainsi que celles des films composites goethite/PVC et HFO/PVC obtenus par spin-coating (entre 80 et 300 mg) et par dip-coating (entre 50 et 300 mg). Chaque suspension a été préparée dans un volume de 100 mL de solution de soluté (4NP, MO et Cd) à la concentration appropriée.

Le pH des suspensions a été ajusté, si nécessaire, par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,01 N) ou d'hydroxyde de sodium (0,01 N).

Les suspensions obtenues sont ensuite agitées à l'aide d'un secoueur à oscillations (220 cps.min⁻¹) pendant un temps de contact de 24 heures, jugé suffisant pour atteindre l'équilibre.

Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur des membranes de cellulose (0,45 µm) de type Sartorius, puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales d'absorption des deux adsorbats organiques (4NP et MO). Le suivi de la concentration résiduelle du Cd est effectué par spectrométrie d'absorption atomique. Pour chaque prélèvement, deux à trois mesures sont réalisées.

2.5.5.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires

2.5.5.2.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du rapport adsorbat/co-adsorbat (A/B) a été étudiée selon la même procédure que celle appliquée aux systèmes monocomposés. L'objectif était d'évaluer l'impact des quantités initiales de goethite et d'HFO dans la solution destinée au film obtenu par spin-coating, afin d'optimiser la masse d'adsorbant pour des suspensions comprises entre 50 et 1000 mg.

Les films préparés ont ensuite été immergés dans des flacons bruns contenant 100 mL d'une solution binaire (4NP/Cd). Les flacons ont été agités à 220 rpm pendant 24 h afin d'assurer l'atteinte du pseudo-équilibre."

2.5.5.2.2. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption en systèmes multicomposés ont été étudiées en suivant la même procédure que celle utilisée pour les systèmes monocomposés simples. Cette méthode consiste à mélanger des masses constantes d'adsorbants sous forme film chargé en goethite ou HFO avec des volumes constants de 100 mL de mélanges binaires adsorbat/co-adsorbat (A/B), à différents rapports massiques : ($r = (4\text{NP}/\text{MO}) : 1/3, 1 \text{ et } 3$), ainsi que ($r = (4\text{NP}/\text{Cd}) : 3/1$). Les concentrations initiales de l'adsorbat ont été maintenues à 20 mg L^{-1} , afin d'examiner l'effet du co-adsorbat sur l'adsorption de l'adsorbat principal.

Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps variant de 5 minutes à 24 heures sur les différentes suspensions maintenues sous agitation à 220 cps.min^{-1} .

Pour chaque prélèvement, le pH final est contrôlé, et le contenu des flacons est filtré à travers des membranes de cellulose de $0,45 \mu\text{m}$ (Sartorius).

Les filtrats ont été ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'onde maximales d'absorption des solutés 4NP, MO et par spectrométrie d'absorption atomique pour le Cd.

2.5.5.2.3. Isothermes d'adsorption

Afin d'étudier les isothermes d'adsorption en systèmes binaires, un protocole expérimental identique à celui utilisé pour les systèmes monocomposés simples a été appliqué. Ainsi, pour les différents mélanges binaires, deux couples d'adsorbats ont été étudiés : (4NP/MO), (4NP/Cd).

Pour chacune de ces combinaisons, les rapports massiques entre l'adsorbat et le co-adsorbat ($r = \text{adsorbat}/\text{co-adsorbat}$) ont été choisis comme suit : pour le couple (4NP/MO) : (1/3, 3/1, 1/1) ; et pour le couple (4NP/Cd) : 3).

Afin de déterminer précisément les concentrations de chaque soluté et de corriger les éventuelles interférences entre les différents micropolluants dans le cas des mélanges binaires, les équations de correction appropriées ont été appliquées.

Pour un couple de polluants (A/B), les deux équations suivantes ont été utilisées [201]:

$$C_A = \frac{\varepsilon_{A1}d_{\lambda1} - \varepsilon_{A2}d_{\lambda2}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq.2.1.}$$

$$C_B = \frac{\varepsilon_{B2}d_{\lambda2} - \varepsilon_{B1}d_{\lambda1}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq.2.2}$$

Où :

$(\varepsilon_{A1}, \varepsilon_{B1})$ et $(\varepsilon_{A2}, \varepsilon_{B2})$ représentent respectivement les constantes d'absorptivité de A à λ_{maxA} et du B à λ_{maxB} .

$d_{\lambda1}$ et $d_{\lambda2}$ représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

La Figure 2.9 ci-dessous illustre la représentation schématique du protocole d'adsorption sur des films synthésés par deux techniques de sol-gel, en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires, pour les deux adsorbats organiques.

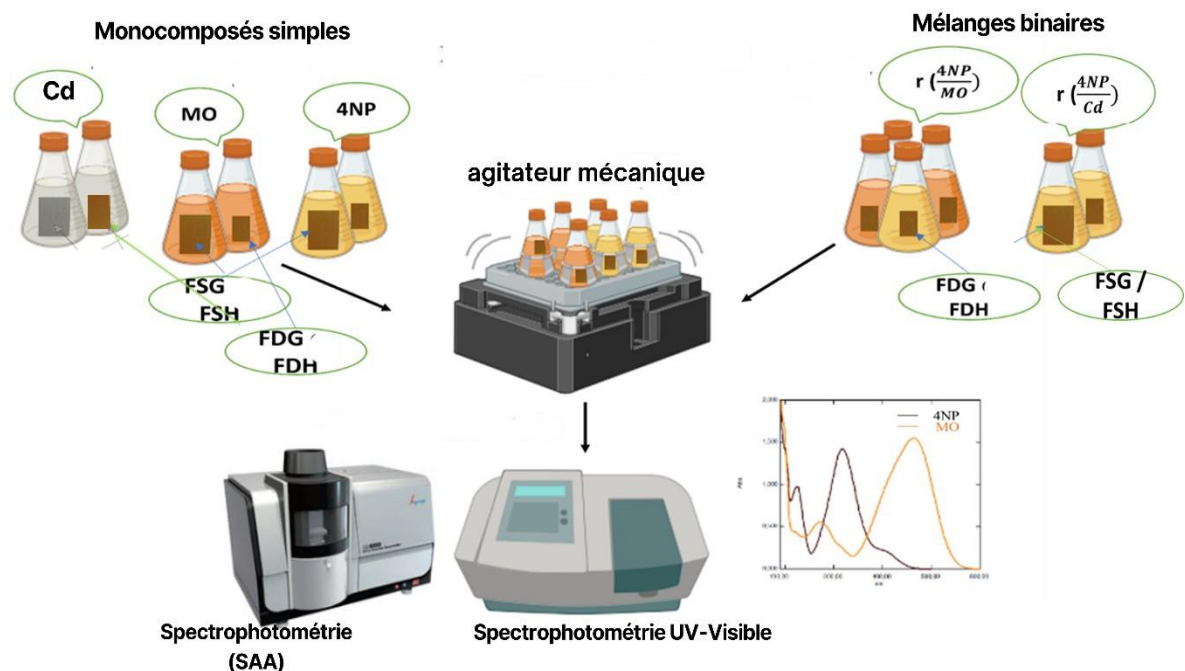


Figure 2.9 : Diagramme schématique du processus d'adsorption.

2.5.5.2.4. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq.2.3.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : Quantité de polluant à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1});

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L^{-1});

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L^{-1});

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g);

La cinétique d'adsorption est obtenue en traçant les courbe Q_t en fonction de t :

$$Q_t = f(t) \quad \text{Eq.2.4.}$$

Où Q_t représente la quantité de polluant à l'instant t par unité de masse d'adsorbant en mg/g

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe Q en fonction de C_e .

$$Q_e = f(C_e) \quad \text{Eq.2.5.}$$

2.5.6. Modélisation de l'adsorption en réacteur discontinu

Dans cette partie de modélisation, plusieurs modèles issus de la recherche bibliographique ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption, aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires.

La modélisation des cinétiques et des isothermes de l'adsorption a été effectuée par régression non linéaire en utilisant les logiciels Origine (version 8) et STATISTICA, ce qui nous a permis de déterminer les ajustements nécessaires pouvant s'adapter au mieux à chaque cas étudié.

2.5.6.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un soluté, est un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide, fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés.

Cette complexité est prise en compte dans divers modèles théoriques largement rapportés dans la littérature scientifique. Ces modèles permettent d'expliquer le phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les deux phases. Les modèles cinétiques utilisés pour décrire nos courbes d'adsorption : Le modèle de pseudo-premier ordre et Le modèle de pseudo-deuxième ordre.

Ces modèles cinétiques permettent de décrire de manière précise les mécanismes de fixation, notamment à travers le calcul des vitesses d'adsorption et les quantités adsorbées. La modélisation des données expérimentales joue ainsi un rôle essentiel dans la compréhension des processus sous-jacents et dans l'optimisation des conditions d'adsorption.

2.5.6.1.1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, développé par Lagergren [202], est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{(-K t)}) \quad \text{Eq.2.6.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e et Q_t (mg.g^{-1}) représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant t .

K_1 : représente la constante cinétique d'ordre 1 de la réaction chimique en temps^{-1} .

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre Q_e et Q_t avec un processus réversible. Il décrit principalement les premières minutes du processus d'adsorption en calculant K_1 .

2.5.6.1.2. Modèle de pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre, proposé par Ho et McKay [203], est exprimé par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{Qe^2 K_2 t}{a + Qe K_2 t} \quad \text{Eq.2.7.}$$

K_2 représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en $\text{g.mg}^{-1}.\text{temps}^{-1}$.

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre s'applique sur une période plus étendue, couvrant généralement l'ensemble du processus d'adsorption. Il est largement utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption des polluants, en tenant compte à la fois des phases rapides de fixation sur les sites les plus réactifs et des phases plus lentes sur les sites à faible énergie.

2.5.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption vise à décrire les résultats expérimentaux à travers des modèles mathématiques, qu'ils soient théoriques ou semi-empiriques, tout en identifiant les paramètres nécessaires pour évaluer l'efficacité de différents matériaux adsorbants.

Parmi les modèles les plus fréquemment cités dans la littérature pour décrire la relation d'équilibre entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration du soluté en solution C_e , on retrouve les modèles de Freundlich, ainsi que le modèle Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS).

2.5.6.2.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est semi-empirique et repose sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption [204].

L'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$Q_e = K_f C_e^n \quad \text{Eq.2.8.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_F : Paramètre relatif à la capacité d'adsorption en $(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$.

n : Paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption.

Les paramètres du modèle, à savoir K_F et n , sont des constantes caractéristiques du couple (adsorbant/adsorbat), déterminées expérimentalement à une température donnée. Toutefois, ce modèle ne prend pas en compte une capacité maximale d'adsorption et est limité aux milieux dilués, se basant uniquement sur les interactions adsorbat-adsorbant.

Le coefficient n est un indicateur de l'intensité de l'adsorption et de l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($0,5 < n < 1$) révèlent une adsorption modérée ou faible ($n > 1$) [205].

2.5.6.2.2. Modèle compétitif de Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS)

Ce modèle est une extension du modèle de Freundlich pour les systèmes d'adsorption compétitive, a été développée et utilisée par Sheindorf et al. [206]. Il prend en compte non seulement les interactions entre différents adsorbats, mais aussi leur compétition pour les sites d'adsorption sur une surface.

L'équation du modèle SRS est généralement exprimée sous la forme :

$$Q_i = K_{Fi} C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{n_i-1} \quad \text{Eq.2.9.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_i, n_i : Constantes de Freundlich de l'adsorbat "i" en systèmes monocomposés simples.

N : Nombre de composés présents dans le mélange.

a_{ij} : Coefficient de compétition entre les adsorbats i et j .

Ce modèle s'avère efficace pour modéliser des systèmes complexes d'adsorption où plusieurs solutés interagissent de façon compétitive.

Plusieurs études, ont mis en évidence une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et les concentrations d'équilibre prédites pour divers mélanges binaires. Toutefois, cette approche exige un grand nombre d'expériences pour l'estimation des coefficients a_{ij} , qui quantifient l'inhibition de l'adsorption du composé i par le composé j .

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans le cadre de cette thèse, une étude détaillée des propriétés physicochimiques d'une nouvelle classe de matrices adsorbants, élaborées à partir d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO) et de PVC, a été menée dans l'objectif d'évaluer, à la fois, les modifications structurelles induites dans ces matrices adsorbants ainsi que leurs performances vis-à-vis de l'élimination des micropolluants hydrosolubles testés dans des systèmes monocomposés simples et dans des mélanges binaires.

Ce chapitre offre une synthèse des principaux résultats obtenus au cours de cette étude. Il est organisé autour de deux axes principaux, permettant une analyse complète et rigoureuse.

Le premier axe est dédié à l'analyse approfondie des propriétés physicochimiques, structurales et morphologiques des matériaux synthétisés, incluant les poudres et les films. Le deuxième axe se concentre sur l'évaluation des performances fonctionnelles des poudres et des films en termes d'adsorption de micropolluants tels que le 4-nitrophénol (4NP), le méthylorange (MO) et le cadmium (Cd), (Cinétiques, Isothermes, Modélisation).

Cette structure méthodologique permet de comprendre en profondeur les mécanismes d'adsorption et d'optimiser les performances des matériaux développés, tout en tenant compte des différentes conditions d'application expérimentale.

3.2. Caractérisation physico-chimique des matériaux

L'analyse approfondie des caractéristiques des matériaux synthétisés, comprenant leur morphologie, leur structure, leur composition, ainsi que leurs propriétés de surface, et thermiques, permet d'obtenir des informations cruciales sur les interactions entre les différents composants des matrices adsorbants et d'évaluer ainsi leur potentiel d'adsorption envers les micropolluants testés.

3.2.1. Analyse structurale et morphologique

3.2.1.1. Diffraction des rayons X

Afin d'obtenir des informations plus approfondies sur les propriétés structurales des poudres adsorbants ainsi que des films, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur les différents matériaux préparés.

Les diagrammes de diffraction de la goethite (α -FeOOH) et du ferrihydrite (HFO), ainsi que ceux des composites à base d'(oxy)hydroxyde de fer associés à leurs matrices respectives de PVC (films synthétisés par : dépôt spin coating (FSG (Goethite /PVC), FSH (HFO/PVC)) et par dip coating (FDG : (Goethite /PVC), FDH (HFO/PVC)), révèlent des différences structurales significatives et montrent l'impact de l'intégration du polymère sur les propriétés cristallines, comme illustré aux Figures 3.1 et 3.2.

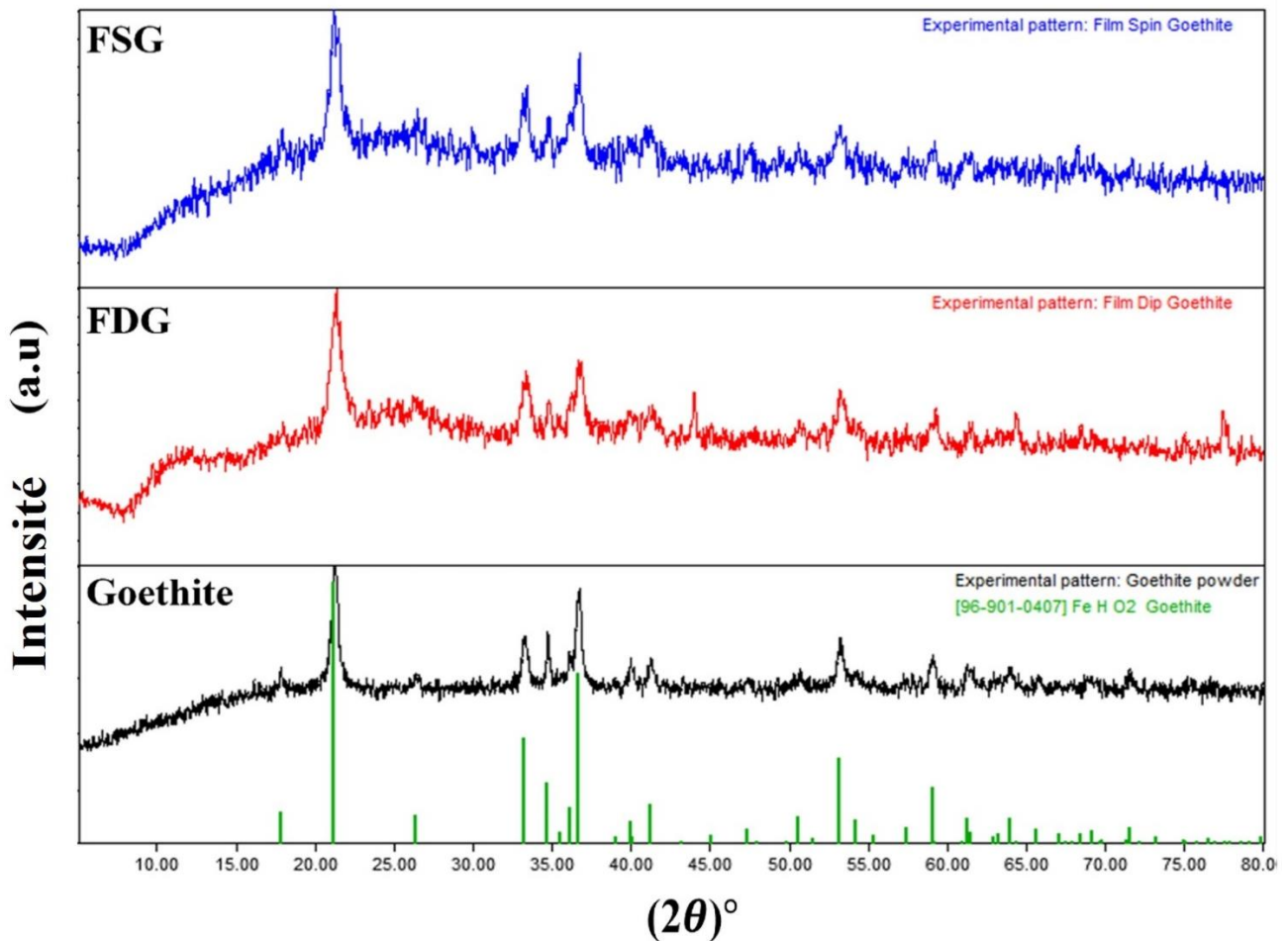


Figure 3.1 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre goethite et de ses composites (goethite/PVC) : FSG et FDG

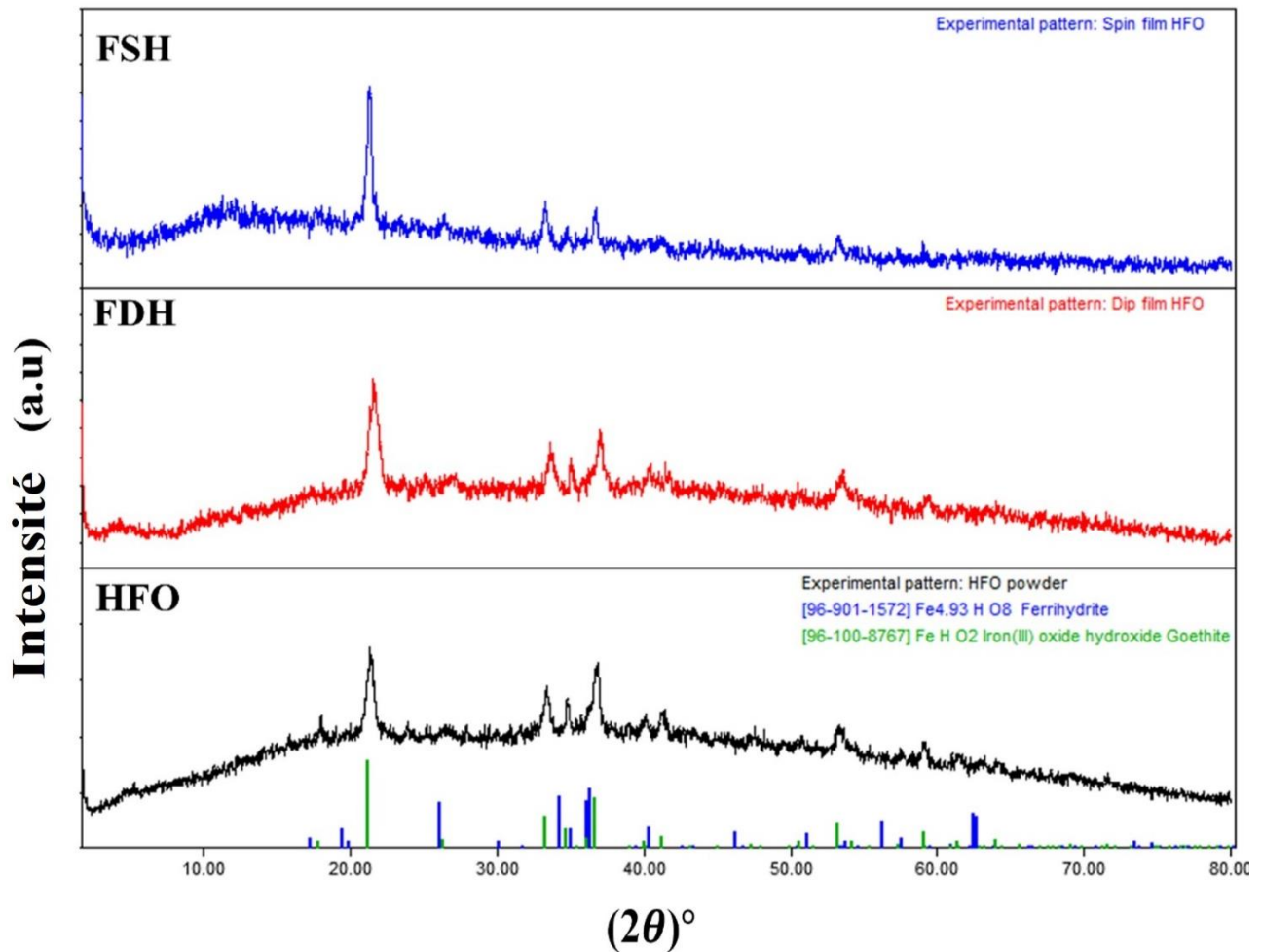


Figure 3.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre HFO et de ses composites (HFO/PVC) : FSH et FDH.

L'analyse, réalisée à l'aide du logiciel Match!2 et en référence à la base de données JCPDS (29-0713), montre que (Figure 3.1) la goethite pure (α -FeOOH) se caractérise par des pics bien définis aux angles $2\theta = 21.20, 33.29, 36.49, 41.1, 53.20,$ et 58.75 , correspondant respectivement aux plans (110), (130), (021), (111), (140), (221) et (151), avec des espacements interréticulaires (d-spacings) de 4,19, 2,70, 2,59, 2,46, 2,19, 1,72 et 1,57 Å.

Ces résultats confirment la structure cristalline orthorhombique de la goethite, caractérisée par des paramètres de maille $a = 4,60$ Å, $b = 9,95$ Å et $c = 3,02$ Å. L'intensité élevée et la largeur réduite des pics signalent une phase cristalline de goethite, en concordance avec les travaux de Cornell et Schwertmann sur la stabilité cristalline de la goethite obtenue sous diverses conditions de synthèse [96].

En revanche, la structure hexagonale de la ferrihydrite (HFO) (Figure 3.2), avec des paramètres de maille $a = 5,92 \text{ \AA}$ et $c = 9,126 \text{ \AA}$, exhibe un caractère amorphe. Par comparaison, la goethite présente une meilleure cristallisation, avec des pics plus nets et plus intenses que ceux de l'HFO, notamment pour les plans (110) et (111), comme l'ont rapporté plusieurs études antérieures [96].

Ce contraste soutient de manière évidente les conclusions de Stumm et Morgan [207], selon lesquelles l'HFO et d'autres matériaux similaires à base d'oxydes de fer sont intrinsèquement amorphes, avec un ordre structurel à courte portée, les distinguant ainsi de la goethite FeOOH hautement cristalline.

Ces caractéristiques uniques confèrent à la matrice HFO des propriétés qui le rendent particulièrement adapté aux applications composites.

Dans une autre perspective, l'intégration de ces (oxy)hydroxydes de fer dans des matrices de PVC semble induire une modification significative de leurs motifs DRX puisque les diagrammes de diffraction des composites présentent des pics plus larges et moins intenses (Figure 3.1 et 3.2).

Pour les composites (goethite/PVC), la conservation des pics caractéristiques suggère que la structure cristalline de la goethite est maintenue dans la matrice de PVC. Toutefois, l'élargissement et la réduction de l'intensité observés traduisent une dégradation partielle de la cristallinité, probablement causée par de fortes interactions interfaciales avec le polymère.

De manière similaire, les composites (HFO/PVC) affichent un élargissement supplémentaire des pics, ce qui reflète des interactions renforcées et par conséquent, une meilleure rétention des particules.

Ce phénomène, plus marqué dans les films trempés "dip-coatés", suggère une dispersion des nanoparticules au sein de la matrice de PVC, tandis que les films obtenus par rotation "spin-coatés" présentent des pics légèrement plus nets, ce qui est indicatif d'une meilleure agrégation des particules.

De plus, l'apparition d'une large bosse amorphe entre $2\theta = 10$ et 25° est attribuée à la matrice amorphe de PVC [208].

3.2.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

La spectroscopie IRTF constitue une technique essentielle pour l'identification des groupes fonctionnels et la compréhension des mécanismes de formation des matériaux composites. La Figure 3.3 ci-dessous illustre les différents spectres relatifs aux adsorbants étudiés.

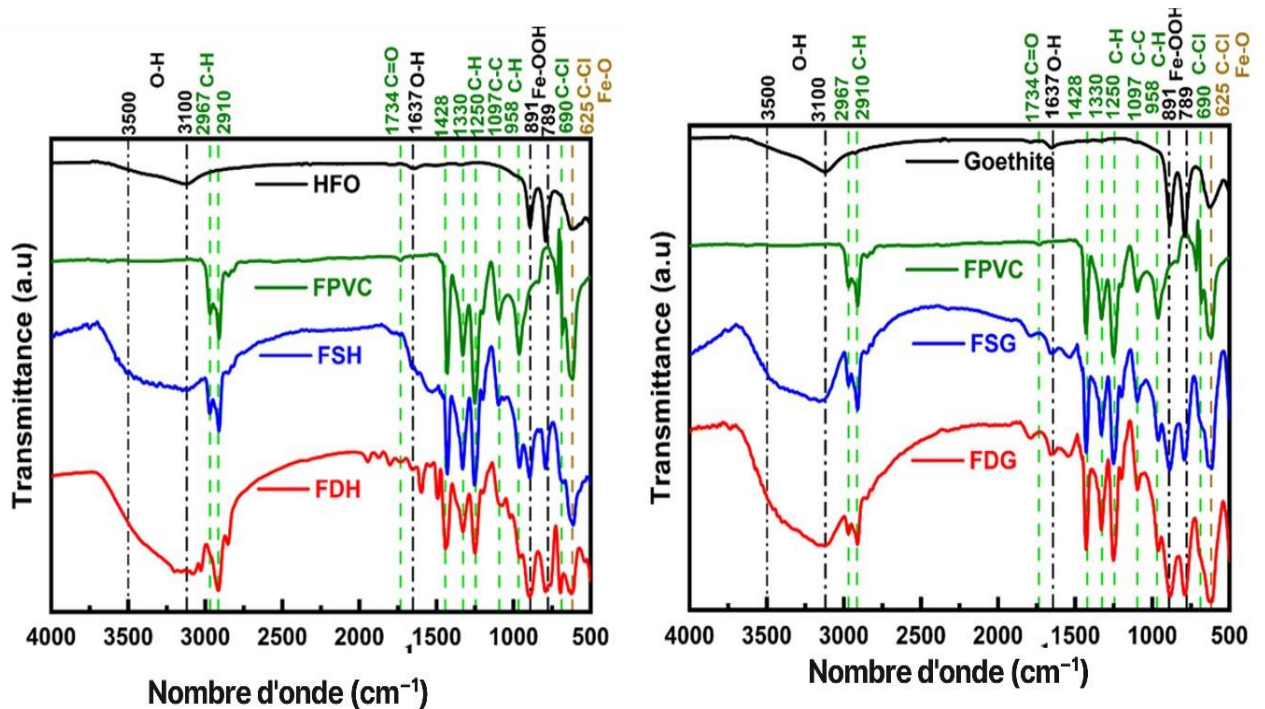


Figure 3.3 : Spectres IRTF des poudres et des films d'(oxy)hydroxydes de fer : Goethite, HFO, FPVC, FSG, FSH, FDG, FDH.

Les spectres de la goethite et HFO présentent des bandes d'absorption caractéristiques, incluant les vibrations d'étirement O–H, qui s'étendent de 3100 à 3500 cm^{-1} , correspondant aux groupes hydroxyles, ainsi que la flexion O–H observée vers 1638 cm^{-1} , typiquement associée à des molécules d'eau structurée ou adsorbée.

Les bandes de flexion Fe–O–OH à 891 et à 789 cm^{-1} , ainsi que la vibration d'étirement Fe–O à 625 cm^{-1} , confirment la présence des (oxy) hydroxydes de fer.

Les spectres des films de PVC révèlent des bandes caractéristiques telles que les vibrations d'étirement C–H à 2967 et 2910 cm^{-1} , de déformation CH_2 à 1428 cm^{-1} , de vibrations C–H dans les groupes CH–Cl à 1330 et 1254 cm^{-1} , de l'étirement C–C à 1097

cm^{-1} , du basculement CH_2 à 958 cm^{-1} , ainsi que de l'étirement C-Cl à 690 et environ 625 cm^{-1} .

Les spectres des films FSH, FSG, FDG et FDH corroborent l'intégration réussie des (oxy)hydroxydes de fer dans la matrice de PVC. Cela se manifeste par la conservation des bandes d'absorption caractéristiques de la matrice de PVC et d'(oxy)hydroxydes de fer incorporés, accompagnée de modifications d'intensité et de légers décalages, suggérant des interactions possibles au niveau moléculaire entre ces différents composants.

Le Tableau 3.1 présente les données relatives aux bandes caractéristiques ainsi que leurs attributions pour les films composites préparés.

Tableau 3.1 : Bandes d'absorption caractéristiques d'(oxy)hydroxydes de fer / PVC film.

Assignment	Nombre d'onde (cm^{-1})	Références
Vibration d'étirement de OH	3500-3100,1638	[209]
Vibration d'étirement C-H de (CH-Cl)	2967	[210,211]
Vibration d'étirement C-H de (CH_2)	2910	[210,211]
Vibration de flexion CH_2	1428	[210,211]
Déformation de la liaison CH de (CH-Cl)	1330,1254	[208,210,211]
Vibration d'étirement de C-C	1097	[208,210,211]
Vibration de bascule CH_2	958	[208,210,211]
Vibration d'étirement Fe-O-OH	891,789	[209]
Vibration d'étirement C-Cl	690,625	[210,211]
Vibration d'étirement Fe-O	625	[209,210]

D'un autre point de vue, les spectres IRTF présentés dans la Figure 3.4 illustrent de manière probante les changements structurels et chimiques observés dans les films composites (Goethite/PVC) FDG et FSG ainsi que dans les films (HFO/PVC) FDH et FSH, avant et après l'adsorption des polluants 4NP, MO et Cd, tant dans les systèmes monocomposés simples que dans les mélanges binaires à différents rapports (4NP/MO).

En raison du nombre élevé d'échantillons disponibles, l'analyse s'est orientée vers un sous-ensemble sélectionné, permettant de mettre en évidence les interactions clés.

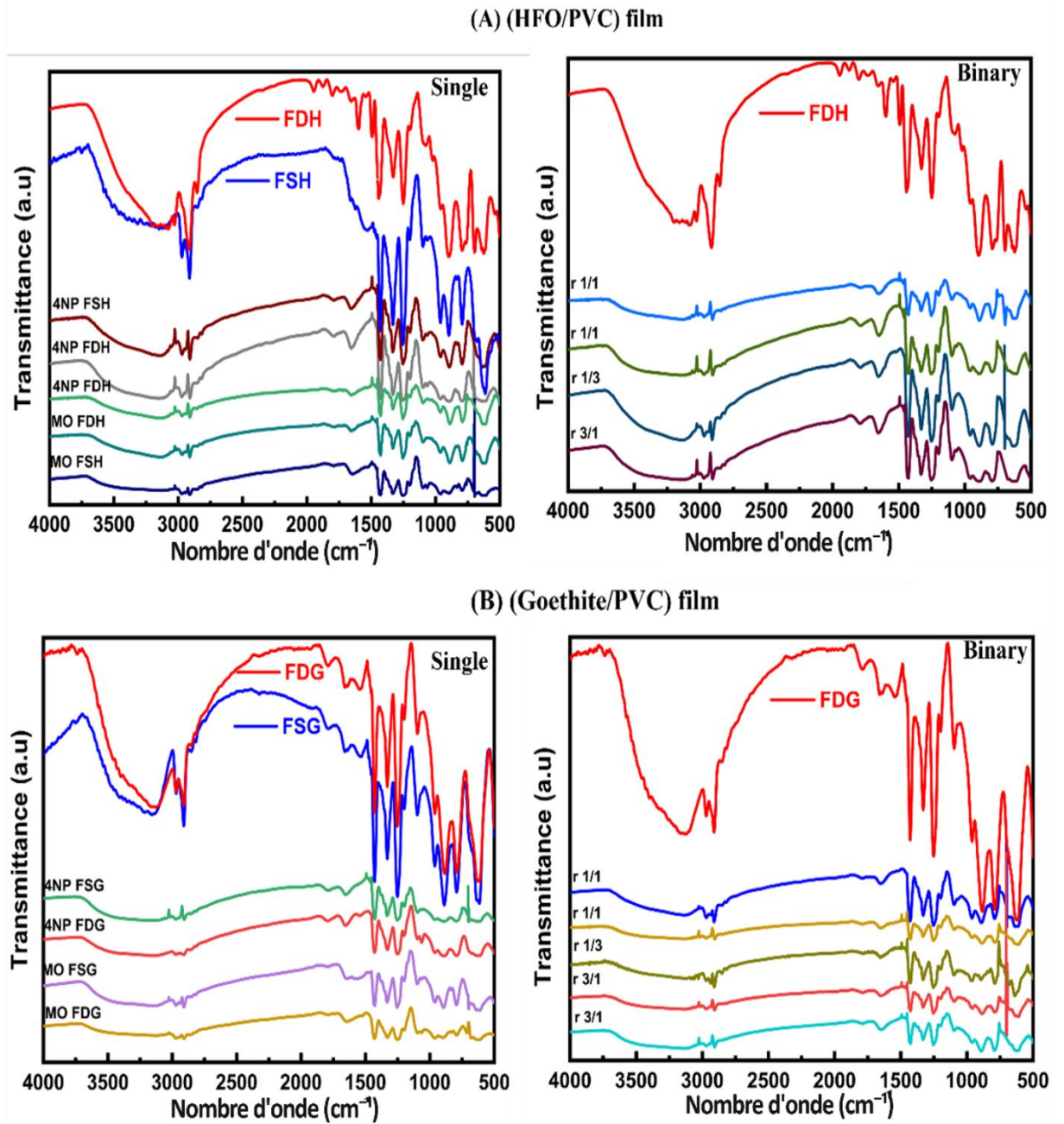


Figure 3.4 : Spectres IRTF des films d'(oxy)hydroxydes de fer après adsorption du 4NP et MO dans des systèmes simples et binaires (r : 1, 1/3, 3/1) : (A) films (HFO/PVC) FSH, FDH. (B) films (Goethite/PVC) FSG, FDG.

Avant l'adsorption, les bandes d'absorption caractéristiques de la goethite et des (oxy)hydroxydes de fer (HFO) attestent de l'intégrité structurale des films composites.

Après l'adsorption, des changements significatifs sont observés dans l'intensité et la position des principales bandes d'absorption, ce qui indique des interactions marquées entre les molécules adsorbées et les sites actifs des composites.

Les variations de l'élargissement et de l'intensité de la bande d'étirement O–H suggèrent une participation des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles des (oxy)hydroxydes de fer et les espèces adsorbées [212].

De même, les décalages et les réductions d'intensité des bandes correspondant à la flexion Fe–O–OH et à l'étirement Fe–O témoignent d'interactions de coordination et d'une occupation partielle des sites actifs par les molécules de 4NP, MO [212].

La diminution de l'intensité de la bande de déformation CH₂ suggère que l'adsorption influence également la matrice de PVC, vraisemblablement par des interactions moléculaires entre le composite et les molécules adsorbées, ou par une légère réorganisation structurale au sein de la matrice.

Dans les mélanges binaires, les spectres d'adsorption correspondants montrent des décalages et des variations d'intensité plus marquées, ce qui suggère des mécanismes d'adsorption régis par des effets compétitifs ou synergiques.

Ces résultats confirment donc, non seulement, la stabilité structurale des composites, mais aussi, leurs efficacités à travers des interactions hydrophobiques avec les molécules adsorbées.

3.2.1.3. Fluorescence X (XRF)

L'analyse par fluorescence X (XRF) fournit des informations cruciales concernant la composition élémentaire des matériaux étudiés, à savoir la goethite pure, l'hydroxyde de fer amorphe, ainsi que leurs films composites.

Les résultats, exprimés en termes d'oxydes, confirment l'intégration efficace et la distribution homogène de la goethite et de l'HFO au sein de la matrice de PVC pour l'ensemble des échantillons analysés, comme détaillé dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Composition de la goethite, HFO et de leurs films composites obtenue par XRF.

Echantillon	Fe₂O₃ (%)	Cl (%)	SiO₂ (%)	K₂O (%)	CaO (%)	Autres Oxydes (%)
Goethite	98.2	-	1.63	0.0573	-	0.0692
HFO	97.7	-	1.8	0.0950	0.0362	0.3525
Film Goethite	54.2	44.9	0.777	0.150	-	-
	45.6	53.2	0.853	0.211	-	0.185
Film HFO	47.6	51.7	0.514	0.106	-	-
	43.4	54.8	1.62	0.165	0.0855	-

Les données obtenues indiquent que les éléments majeurs constituant les films composites d'(oxy)hydroxydes de fer sont le fer (Fe) et le chlore (Cl), accompagnés de contributions mineures d'autres oxydes, tels que SiO₂, K₂O et CaO.

Pour les matériaux purs, les résultats XRF soulignent la prédominance de l'oxyde Fe₂O₃, mesurée à environ 98,2 % pour la goethite et légèrement inférieure à 97,7 % pour l'HFO.

Par ailleurs, des impuretés mineures, telles que la silice SiO₂ (1,63 % dans la goethite, 1,8 % dans l'HFO), K₂O (0,0573 % dans la goethite, 0,095 % dans l'HFO) et CaO (0,0362 % dans l'HFO), ont été détectées, probablement en raison du procédé de synthèse ou des matériaux précurseurs utilisés.

Les films composites montrent une diminution significative de la teneur en Fe₂O₃, ce qui reflète l'incorporation de la matrice de PVC. Par illustration, la proportion de Fe₂O₃ passe de 98,2 % dans la goethite à 54,2 % et 47,6 % dans le film composite correspondant, et de 96,6 % dans l'HFO à 45,6 % et 43,4 % dans ses films composites.

De plus, la teneur en chlore (~44,9 à 54,8 %) augmente de manière significative dans tous les composites, ce qui confirme la préservation de l'intégrité structurale de la matrice de PVC au cours du processus de synthèse.

En parallèle, de légères variations dans les teneurs en SiO_2 , K_2O et CaO sont observées dans les films composites, ce qui suggère des ajustements structurels mineurs induits par la matrice. Ces résultats valident l'incorporation réussie de la goethite et de l'HFO dans la matrice de PVC et attestent de la stabilité structurale des composites obtenus.

Ces observations sont renforcées par des analyses complémentaires, telles que la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie (SEM-EDS) et la diffraction des rayons X (XRD), qui confirment la distribution homogène des (oxy) hydroxydes de fer et la préservation des caractéristiques structurales clés dans les films composites.

3.2.1.4. Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX)

Les résultats de l'analyse morphologique et compositionnelle des (oxy)hydroxydes de fer synthétisés et de leurs films composites, réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de dispersions d'énergie des rayons X (EDX), sous conditions de faible pression et à diverses magnifications ($150\times$, $800\times$ et $30\,000\times$), sont regroupés dans la Figure 3.5- 3.6.

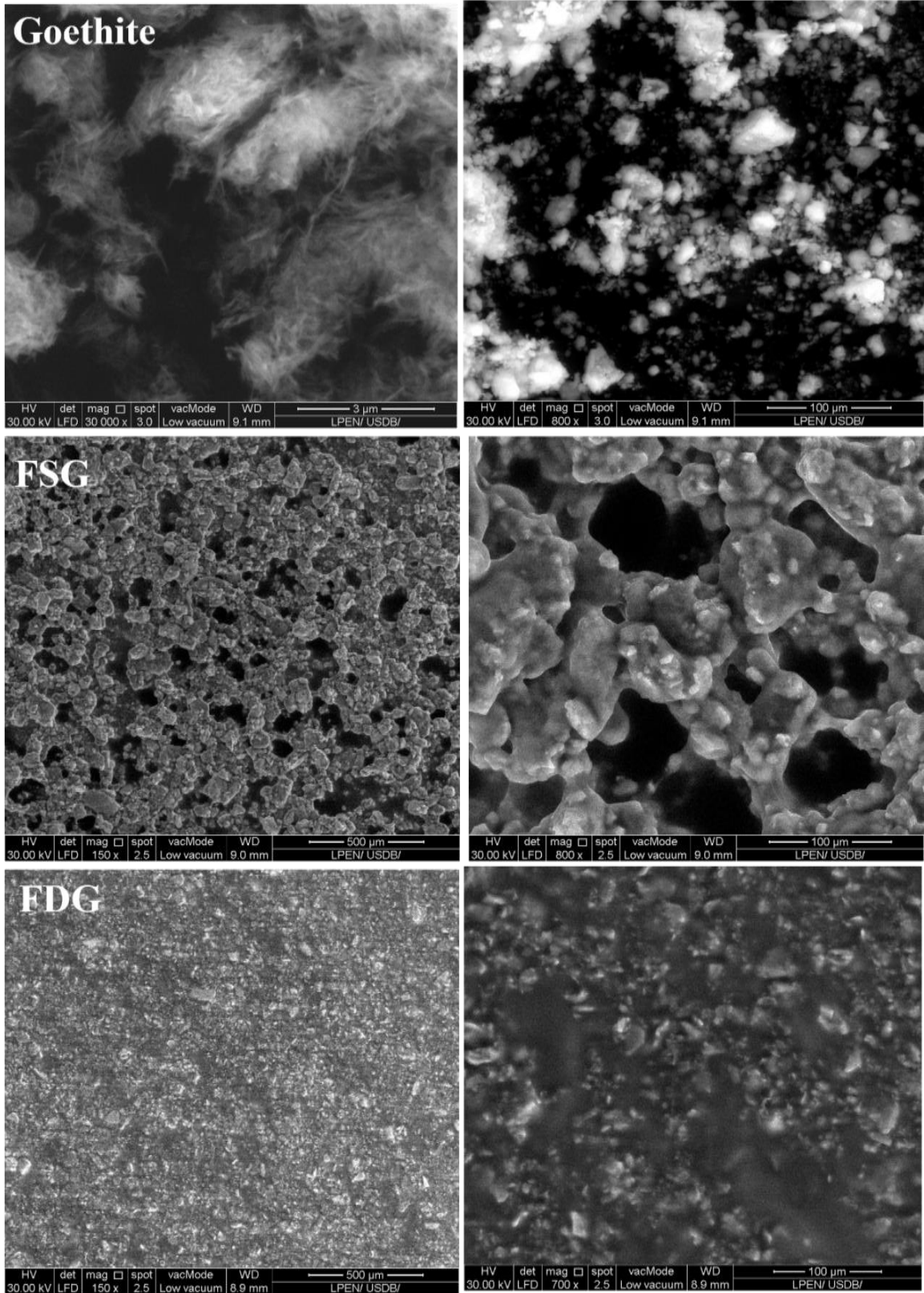


Figure 3.5 : Images MEB montrant la morphologie de : Goethite, et de ses composites (Goethite /PVC) : FSG, FDG.

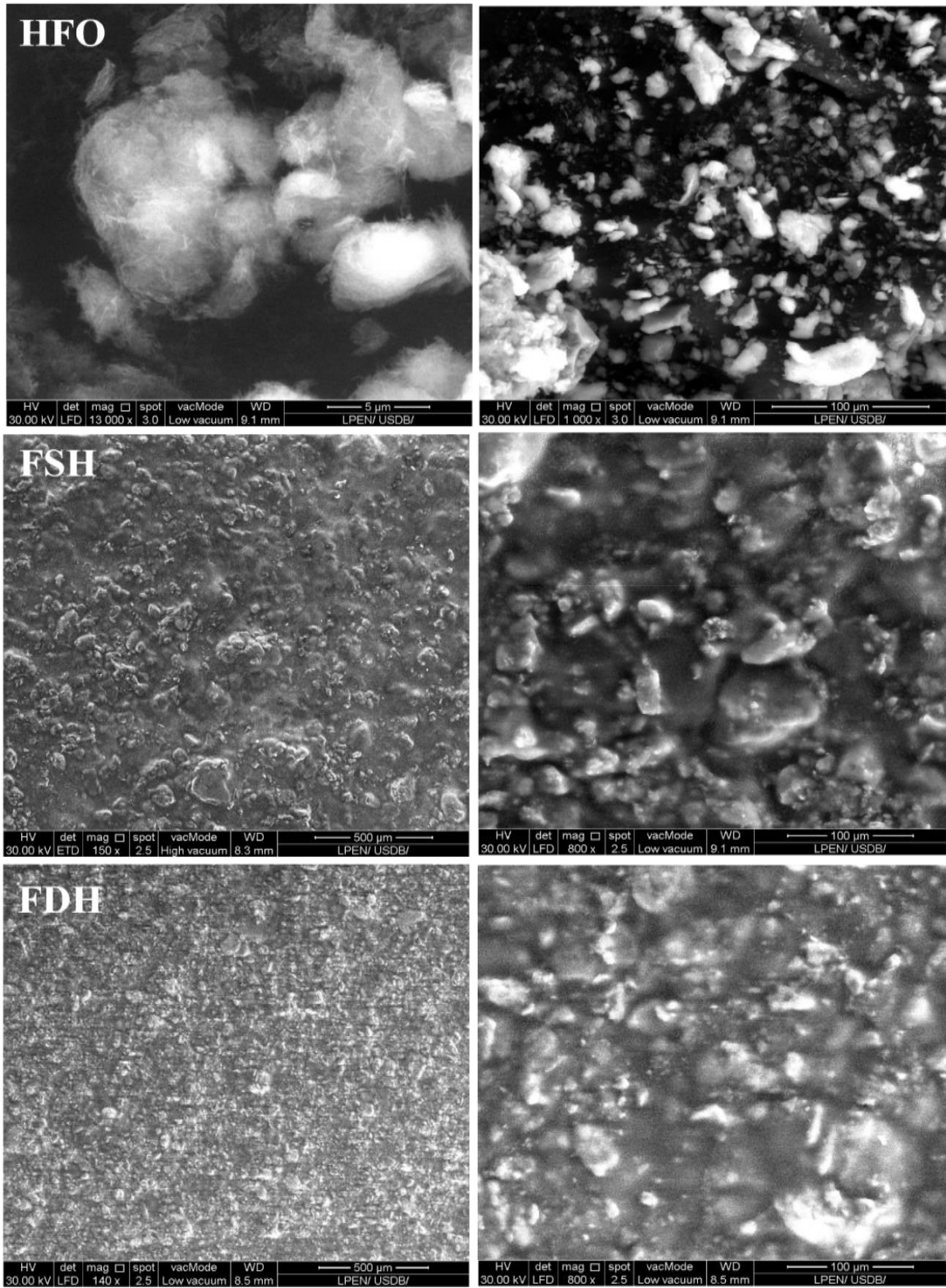


Figure 3.6 : Images MEB montrant la morphologie de : HFO, et ses composites (HFO/PVC) : FSH , FDH.

Les résultats obtenus révèlent des différences significatives entre les composites de goethite et d'HFO, mettant en évidence des morphologies distinctes.

La goethite pure présente des structures fibreuses semblables à des agrégats en forme de nuage, tandis que la matrice FSG se caractérise par un réseau hautement poreux avec des cavités interconnectées.

À l'opposé, la matrice FDG apparaît plus homogène, affichant une surface compacte et une distribution de particules plus fine.

La matrice HFO pure est caractérisée par des agrégats irréguliers et amorphes, d'aspect nuageux, tandis que le support FSH présente une texture rugueuse, parsemée de nombreuses protubérances uniformément réparties. La matrice FDH, quant à elle, révèle une morphologie plus lisse, associée à une distribution plus uniforme des particules.

Ces observations mettent en évidence l'influence marquante des méthodes de préparation sur la morphologie des films. En effet, les techniques de revêtement de surface par rotation (FSG et FSH) tendent à produire des surfaces plus texturées, par rapport à la méthode de trempage (FDG et FDH), lesquelles conduisent à une distribution plus homogène des particules au sein de la matrice polymère.

Ces variations morphologiques illustrent de manière claire l'impact des méthodes de synthèse sur les propriétés structurales des matériaux à base des (oxy)hydroxydes de fer, avec des implications significatives pour leurs applications dans les processus d'adsorption.

Pour plus d'informations et de clarté, nous regroupons dans le Tableau 3.3 ci-après, les résultats de l'analyse chimique obtenus par MEB/EDX qui sont exploités sous forme de spectres dans la Figure 3.7.

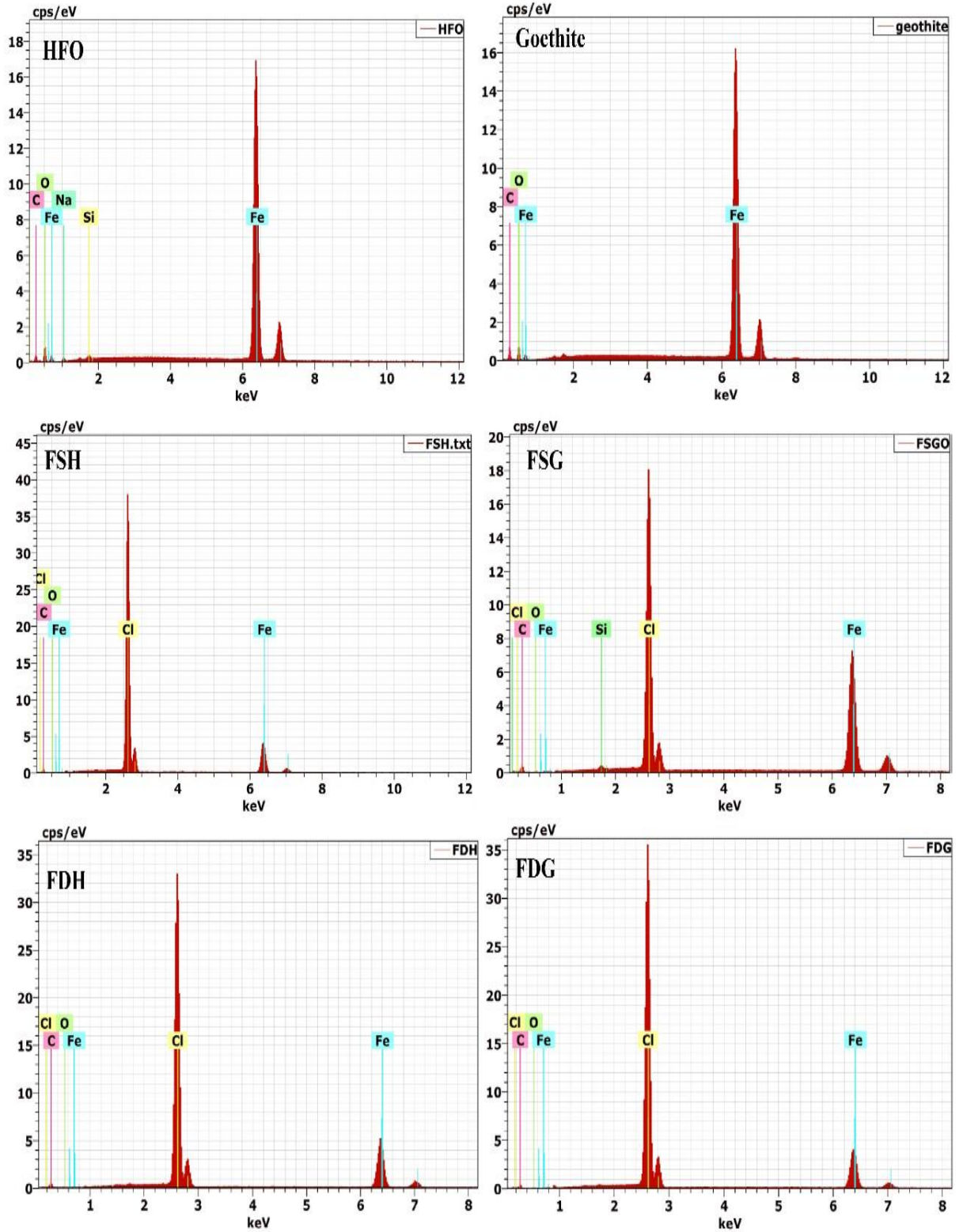


Figure 3.7 : Spectres EDX des différents supports préparés : Goethite, HFO, FSG, FSH, FDG et FDH.

Tableau 3.3 : Composition minéralogique des matériaux obtenus par MEB/EDX

Élément	HFO		Goethite		FSH		FSG		FDH		FDG	
	m.%	at.%	m.%	at.%	m.%	at.%	m. %	at.%	m.%	at.%	m.%	m%
Fer	82.58	54.69	79.43	47.18	21.86	10.08	38.32	19.37	24.72	11.37	23.60	11.77
Carbone	9.00	27.71	14.77	40.8	22.73	48.73	19.57	46.01	23.34	49.92	17.91	41.5
Oxygène	6.03	13.94	5.80	12.02	1.07	1.72	0.98	1.73	1.22	1.97	0.83	1.45
Chlore	-	-	-	-	54.34	39.47	40.56	32.30	50.71	36.74	57.66	45.28
Silicium	0.65	0.85	-	-	-	-	0.57	0.57	-	-	-	-
Sodium	1.75	2.81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Les analyses EDX confirment l'intégration effective de la goethite ou de l'HFO dans les matrices de PVC. L'analyse élémentaire montre clairement une distribution prépondérante du fer (Fe) et du chlore (Cl) provenant du PVC.

En effet, les deux matériaux purs, l'HFO (~82,58 % en massique) et la goethite (~79,43 % en massique), riches en fer, contiennent néanmoins des traces de contaminants mineurs tels que le carbone, le silicium et le sodium. Ces contaminants sont probablement dus à la manipulation des échantillons lors du processus de préparation ou à une exposition environnementale.

Dans les films composites, la matrice FSG présente une distribution élémentaire plus homogène, avec une teneur en fer de (~38,82 % en massique), supérieure à celles des matrices FSH (~21,86 % en massique), FDG (~23,60 % en massique) et FDH (~24,72 % en massique).

3.2.2. Analyse texturale

3.2.2.1. Mesure de la surface spécifique (BET)

L'analyse texturale des matériaux repose sur l'étude de leurs propriétés de surface et de porosité, des caractéristiques déterminantes pour leurs performances dans diverses applications technologiques.

La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) permet d'évaluer la surface spécifique des matériaux, tandis que l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption, associée à la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), fournit des informations détaillées sur la distribution des tailles de pores et le volume total des pores.

Ces données sont essentielles pour comprendre l'impact des modifications structurelles, notamment l'incorporation de PVC, sur la morphologie poreuse des matériaux composites.

La Figure 3.8 ci-dessous présente les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des matériaux étudiés.

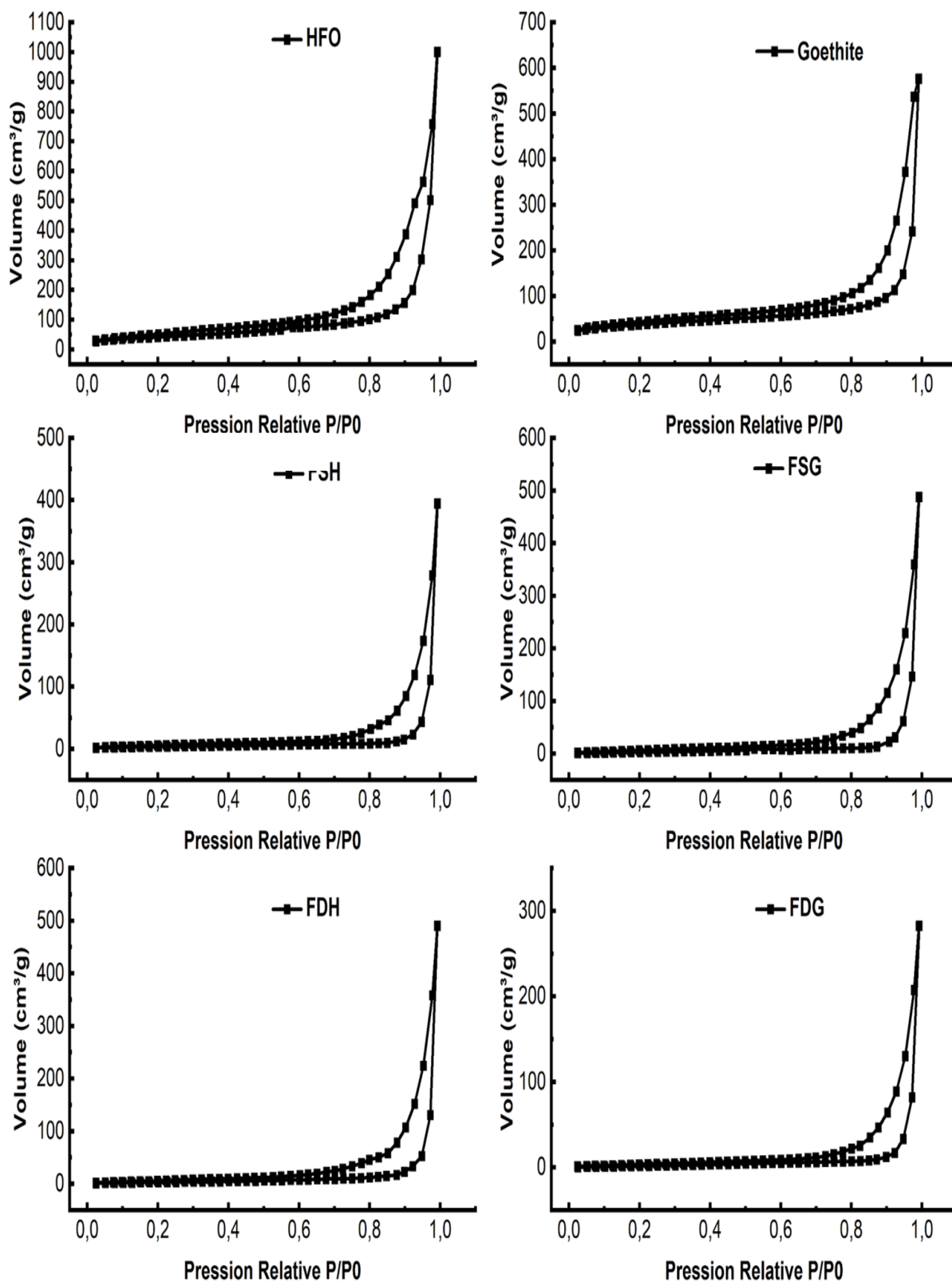


Figure 3.8 : Courbes des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des poudres et films d'(oxy)hydroxydes de fer/PVC : HFO, Goethite, FSH, FSG, FDH, FDG.

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (Figure 3.8) révèlent des profils caractéristiques de Type IV/ 4a, accompagnés de boucles d'hystérésis de type H3, ce qui est en accord avec la nature mésoporeuse de ces matériaux, telle que définie par la classification IUPAC.

La matrice HFO pure se distingue par la plus grande capacité d'adsorption, atteignant environ $1000 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ à une pression relative de ($P/P_0 \approx 1,0$), cette performance étant attribuée à sa structure fortement amorphe et à sa surface spécifique élevée [213].

En revanche, la goethite pure présente une capacité d'adsorption nettement inférieure, d'environ $575 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, ce qui reflète une organisation cristalline plus structurée et ordonnée.

Les films composites exhibent des capacités d'adsorption amoindries par rapport aux matériaux purs, avec des valeurs maximales respectivement de ~ 490 , ~ 400 , ~ 489 et $\sim 290 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ pour les composites FDH, FSH, FSG et FDG. Tous les profils isothermes révèlent des boucles d'hystérésis de type H3 à des pressions relatives élevées ($P/P_0 > 0,8$), ce qui témoigne de la présence de pores de type fente, formés par l'agrégation de particules de forme lamellaire [214].

Le retard observé dans l'évaporation du condensat au sein des boucles d'hystérésis suggère une interconnexion complexe des mésopores, caractérisée par des géométries variables, indiquant ainsi une architecture poreuse particulièrement sophistiquée [214].

De plus, les films composites préparés présentent des boucles d'hystérésis moins prononcées par rapport aux deux (oxy)hydroxydes de fer, suggérant que l'incorporation du PVC entraîne une modification substantielle de la structure poreuse.

L'analyse de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Figure 3.9) met en évidence des variations systématiques des caractéristiques poreuses pour l'ensemble des matériaux synthétisés. Comme en témoigne le Tableau 3.4.

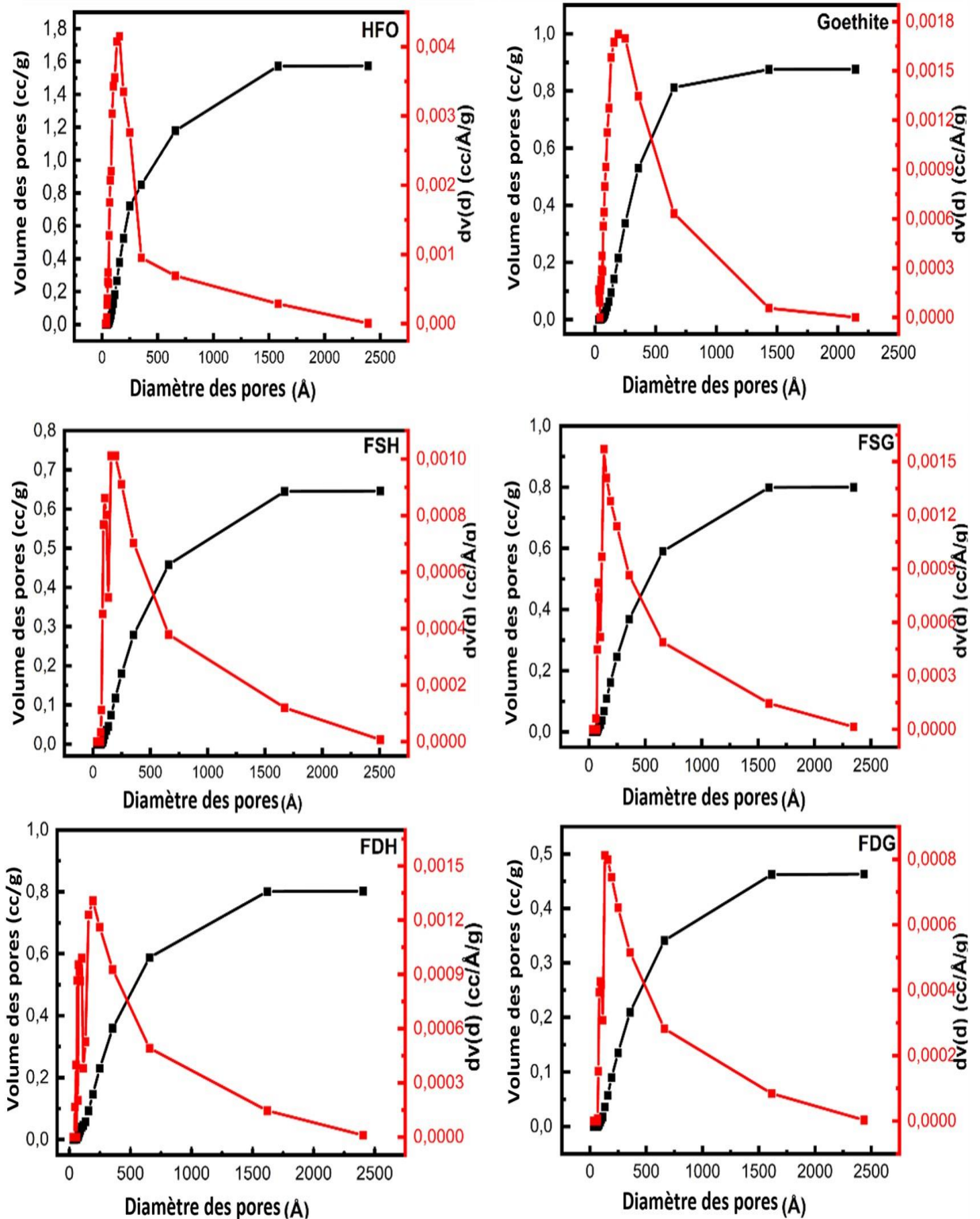


Figure 3.9 : Détermination de la taille des pores des échantillons : HFO, Goethite, FSH, FSG, FDH, FDG ; — Distribution de la taille des particules par désorption selon la méthode BJH ; — Relation entre la taille des pores et le volume des pores.

Tableau 3.4 : Valeurs des mesures texturales des différents matériaux préparés

Echantillon	Surface Spécifique (m^2g^{-1})	Volume des pores (cm^3g^{-1})	Diamètre des pores (nm)
HFO	151.33	1.574	15.68
Goethite	135.26	0.875	19.25
FSH	14.76	0.646	19.36
FSG	21.54	0.799	13.26
FDH	15.75	0.802	19.20
FDG	13.11	0.449	13.24

Les résultats quantitatifs révèlent une tendance hiérarchique claire de la surface spécifique (SSA), qui diminue de manière significative des matériaux purs (HFO : $151,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Goethite : $135,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) vers les films composites correspondants (FSG : $21,542 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, FDH : $15,75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, FSH : $14,765 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, FDG : $13,119 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), cette réduction étant attribuée à l'incorporation du composant PVC.

Parallèlement, les volumes totaux de pores suivent une tendance similaire, le HFO affichant le volume le plus élevé ($1,574 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), tandis que le FDG présente la valeur la plus basse ($0,449 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Ces différences sont en adéquation avec la nature amorphe du HFO, qui présente une structure plus ouverte et poreuse que la goethite, de nature cristalline [96].

La distribution du volume des mésopores suit une séquence systématique : HFO ($1,01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) > Goethite ($0,669 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) > FDH ($0,485 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) > FSG ($0,476 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) > FSH ($0,365 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) > FDG ($0,273 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), tandis que les diamètres des pores varient entre 13,24 nm et 19,36 nm, avec le FSH présentant le diamètre de pore le plus large.

Ces paramètres structuraux soulignent l'impact substantiel de la formation des composites sur les caractéristiques de porosité des matériaux, mettant en évidence les modifications induites par l'ajout du PVC dans la morphologie poreuse, ce qui modifie

significativement les propriétés d'adsorption et la répartition des volumes mésoporeux au sein de la structure globale.

3.2.2.2. Zétamétrie

L'analyse du potentiel zêta des matrices de goethite et de HFO en fonction du pH permet de caractériser leurs propriétés électrostatiques, en étudiant l'évolution de la charge de surface et en identifiant les pH où des variations significatives du comportement électrostatique se produisent. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.10 ci-dessous.

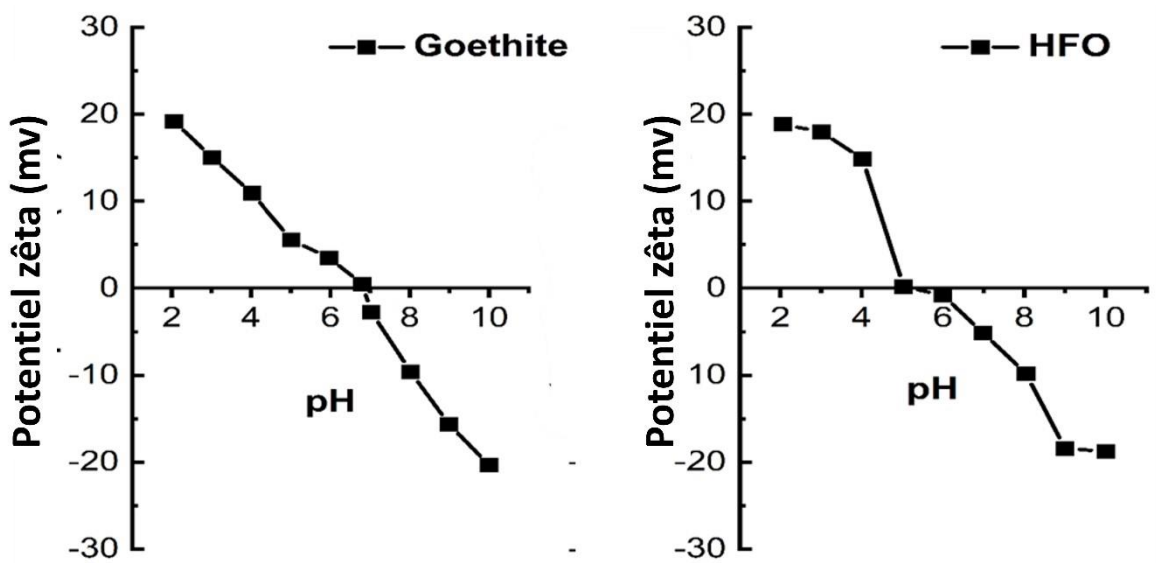


Figure 3.10 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH

Comme l'illustre la Figure 3.10, les valeurs du potentiel zêta des matrices de HFO et de goethite montrent une diminution progressive en fonction de l'augmentation du pH, traduisant ainsi une transition marquée des propriétés de charge de surface.

Ces surfaces affichent une charge positive dans les milieux acides, qui devient progressivement plus négative à mesure que le pH augmente. En outre, les points isoélectriques (pHi) ont été établis à environ 6,8 pour la goethite et 5,2 pour le HFO. Ces résultats sont en accord avec Granadoz et al [4].

À des niveaux de pH inférieurs à leurs valeurs respectives de (pHi), ces minéraux présentent une charge nette positive, favorisant l'adsorption des espèces chargées négativement via des interactions électrostatiques [215].

À l'inverse, lorsque le pH excède leurs (pHi), ces matériaux acquièrent une charge nette négative, ce qui facilite l'adsorption des ions positifs. La goethite, avec un (pHi) relativement élevé, se révèle particulièrement efficace pour l'adsorption des anions dans des environnements neutres ou légèrement acides, tandis que la matrice HFO, caractérisée par un (pHi) plus bas, favorise davantage l'adsorption des espèces cationiques.

Dans ce contexte, la détermination de ces points isoélectriques revêt une importance capitale pour la prédiction du comportement de ces minéraux dans divers processus environnementaux et industriels, notamment ceux liés à l'adsorption de contaminants et aux applications de traitement des eaux.

3.2.3. Analyse thermique

3.2.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes (DSC) fournissent des informations essentielles concernant les transitions thermiques et les mécanismes de dégradation associés. Comme le montre la Figure 3.11 ci-après.

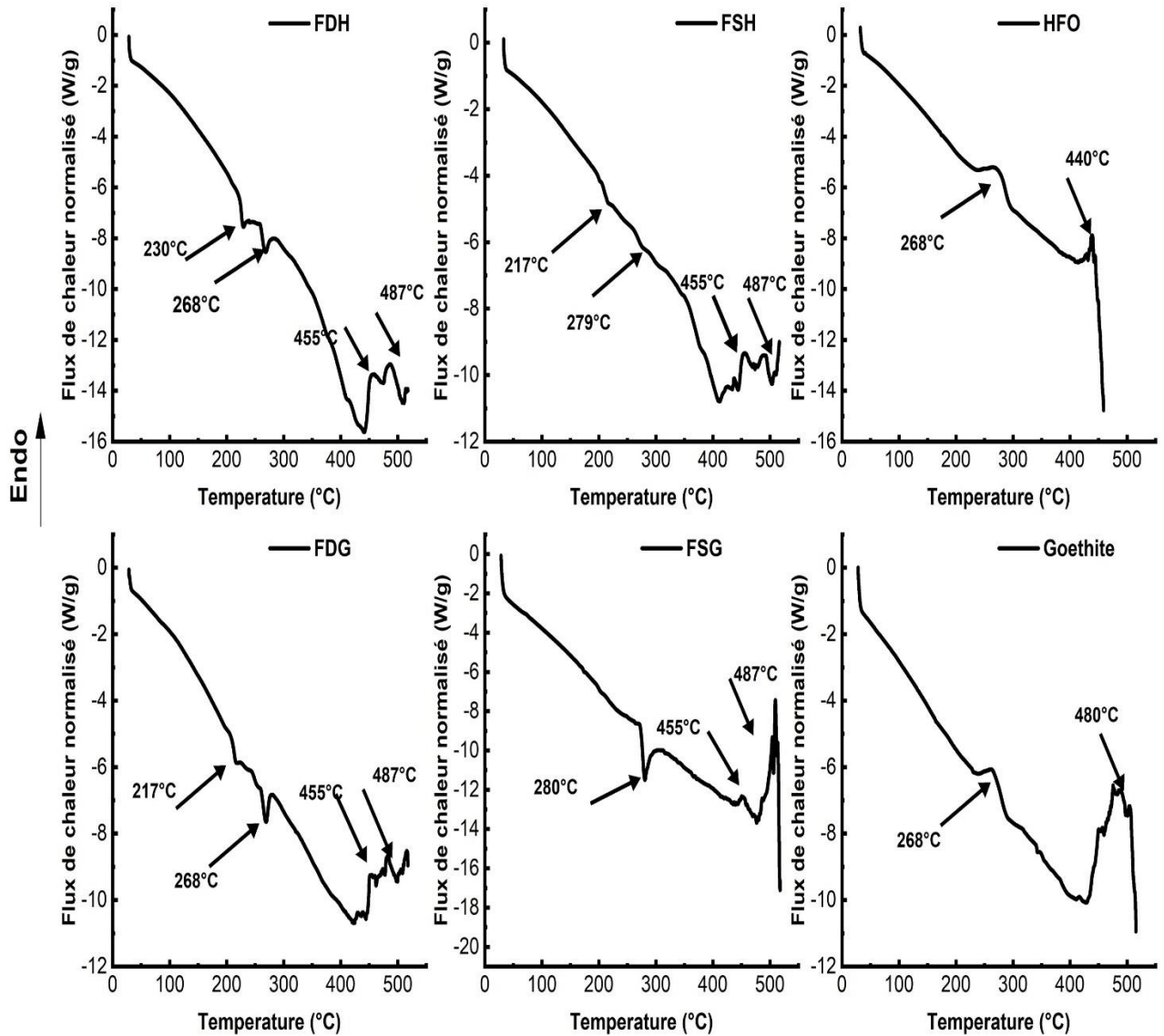


Figure 3.11 : Courbes DSC des échantillons utilisés à $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$: HFO, Goethite, FSH, FSG, FDH, FDG.

Les courbes des échantillons de HFO et de goethite présentent des transitions endothermiques caractéristiques, avec des pics observés à 268 °C, correspondant à leurs déshydroxylations. La transformation de phase en hématite intervient respectivement à 440 et 480 °C [216,217].

Concernant les films composites à base de PVC FSH, FSG, FDH et FDG, le processus de dégradation thermique se distingue par trois événements thermiques principaux :

i1 : Un pic exothermique initial autour de 217 et 230 °C, attribué au ramollissement du PVC ou à une dégradation précoce [218] ;

i2 : Un pic principal de dégradation, centré autour de 268, 279 et 280 °C, lié à la déshydrochloration du PVC, à la rupture de la chaîne polymère et à la déshydroxylation des (oxy)hydroxydes de fer [217-219] ;

i3 : Un pic endothermique observé à environ 455 et 487 °C, associé à la combustion du résidu carboné catalysé, dû à la présence d'oxydes.

Dans ce contexte, les deux (oxy)hydroxydes de fer utilisés (goethite et HFO) semblent exercer une fonction catalytique efficace dans le processus de dégradation thermique du PVC. Cette activité catalytique serait imputable à des interactions potentielles avec les molécules d'hydrogène chloré (HCl) dégagées lors de la déshydrochloration, ainsi qu'à l'intensification de la combustion du résidu carboné par oxydation catalytique [218-221].

3.2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin d'évaluer la stabilité thermique des matériaux étudiés, des analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de caractériser les différentes étapes de dégradation ainsi que les interactions entre la matrice polymère et les phases minérales, apportant un éclairage précis sur les mécanismes de décomposition thermiques, en lien avec la nature des charges minérales incorporées et les méthodes de préparation employées. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.12 ci-dessous.

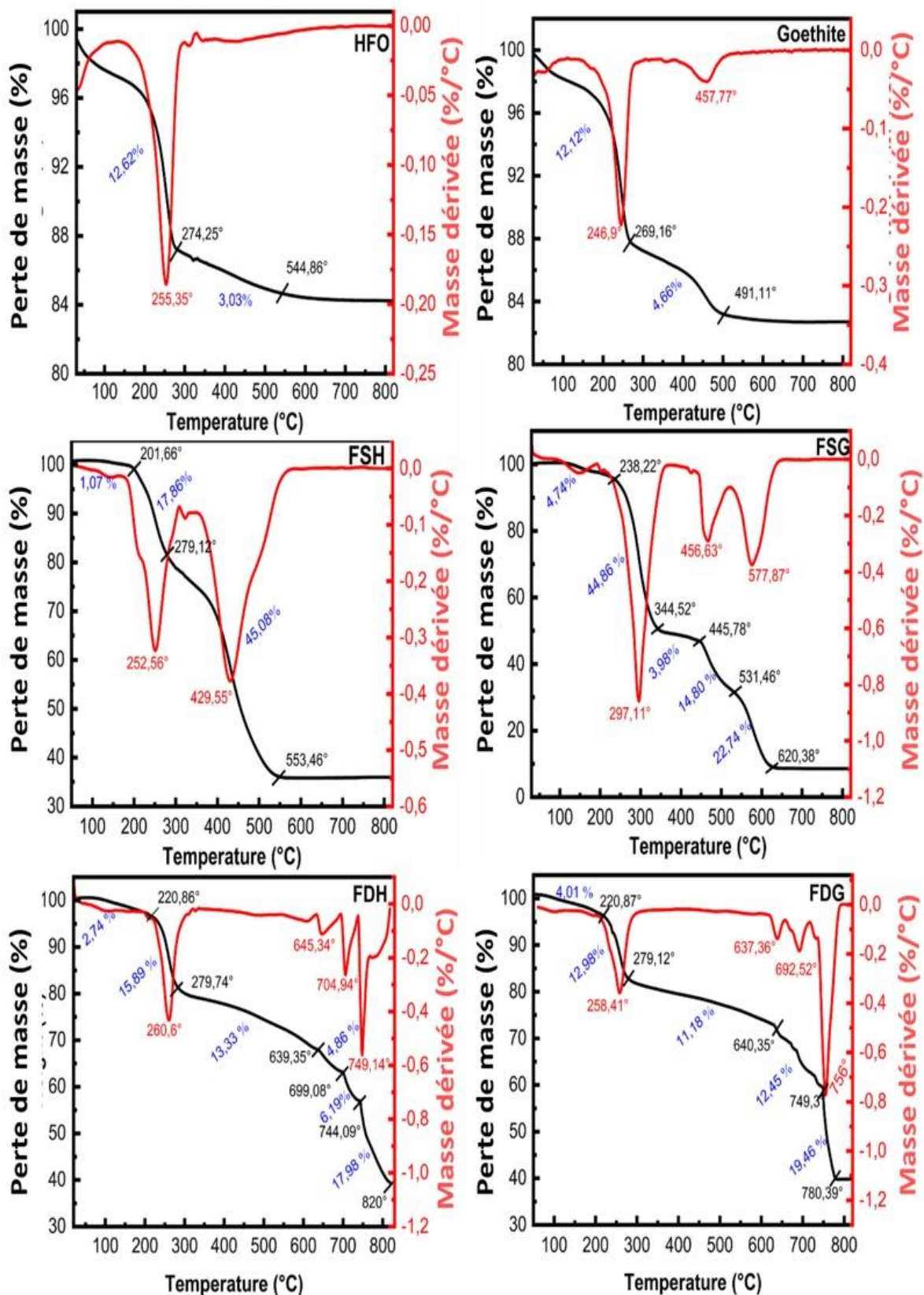


Figure 3.12 : Thermogrammes ATG-DTG des échantillons étudiés à $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$: HFO, Goethite, FSH, FSG, FDH, FDG.

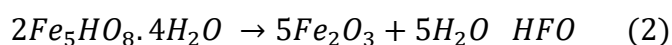
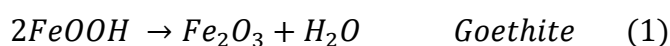
Comme le montre la Figure 3.12, les courbes ATG-DTG des échantillons étudiés révèlent des comportements thermiques distincts, confirmant l'influence substantielle de la composition et des techniques de préparation sur la stabilité thermique.

De manière générale, la dégradation thermique de ces matériaux purs suit des tendances bien définies :

i1 : Une perte de masse majeure de 12,62 et 12,12 % est observée jusqu'à 274,25 °C pour l'HFO et 269,16 °C pour la goethite, respectivement, attribuée à la déshydroxylation ;

i2 : Une stabilisation se manifeste avec la formation de la phase finale d'hématite à 544,86 °C pour l'HFO et à 491,11 °C pour la goethite, accompagnée de pertes de masse mineures de 3,03 et 4,66 %, respectivement, résultant en des pertes totales de 15,65 et 16,78 %. La dernière phase de perte de masse est associée à la rupture des groupes hydroxyles résiduels. Ces transitions sont systématiquement marquées par des pics DTG autour de 255,35 °C pour l'HFO et de 246,9 °C pour la goethite.

Les résultats obtenus sont conformes à ceux rapportés dans la littérature scientifique, laquelle indique que le pic endothermique associé à la déshydroxylation des (oxy)hydroxydes de fer se produit généralement entre 250 et 300 °C, entraînant la transformation de la phase en hématite [218,222-223], comme le décrit la réaction dans les équations (1), (2).



En revanche, les films composites manifestent des comportements thermiques plus complexes, engendrés par les interactions entre les molécules de PVC et les phases d'(oxy)hydroxydes de fer.

Le film FSH subit trois étapes distinctes de dégradation thermique : une perte de masse initiale de 1,07 % entre 25 et 201,66 °C, une perte significative de 17,86 % jusqu'à 279,12 °C, et une dégradation majeure de 45,08 %, caractérisée par un pic DTG prononcé à 429,55

°C, se stabilisant à 553,46 °C. Ces transitions conduisent à une perte totale de masse d'environ 64,01 %.

De manière similaire, le film FSG présente plusieurs stades successifs de dégradation. Une première perte de 4,74 % est observée à 238,22 °C, suivie d'une perte significative de 44,96 % jusqu'à 344,52 °C, marquée par un pic DTG intense à 297,11 °C. Des transitions supplémentaires se produisent entre 344,52 et 445,78 °C, accompagnées d'une perte de 3,98 %, suivie d'une perte de 14,8 % à 531,46 °C. Une dernière perte de 22,74 % est enregistrée à 624,57 °C, entraînant une perte totale de 91,22 %.

Le film FDH subit également une dégradation par étapes successives, débutant par une perte de 2,74 % à 220,86 °C, suivie d'une perte de 15,89 % jusqu'à 279,74 °C, puis de 13,33 % jusqu'à 639,35 °C.

Des pertes additionnelles de 11,05 % se produisent entre 639,35 et 744,09 °C. Des événements complexes entre 744 et 820 °C, marqués par des pics DTG intenses à 749,14 °C, contribuent à une perte supplémentaire de 17,98 %, pour un total de 60 % de perte de masse.

De même, le film FDG présente une dégradation progressive, avec une perte initiale de 4,01 % à 220,87 °C, suivie de 12,98 % jusqu'à 279,12 °C, puis de 11,18 % jusqu'à 640,35 °C. Des pertes supplémentaires de 12,75 % sont observées entre 640,35 et 749,30 °C. À 780,52 °C, une perte finale de 19,46 % est enregistrée, donnant une perte totale de masse d'environ 60,38 %.

Cependant, les films FDH et FDG présentent des pertes de masse totales plus faibles (~60 %) et des étapes de décomposition retardées par rapport aux films FSG et FSH, qui présentent des pertes de masse totales plus élevées (jusqu'à ~91 et 64,01 %, respectivement) et des températures de stabilisation finales plus précoces.

Ces différences suggèrent que les interactions entre le PVC et les oxydes métalliques varient en fonction de l'épaisseur et de la compacité des revêtements. Ainsi, les films FDH et FDG, plus épais et plus compacts, pourraient conférer une meilleure résistance à la dégradation thermique.

Dans l'ensemble, les premières pertes de masse (~1 à 5 % autour de 200 °C) observées dans tous les échantillons correspondent à l'élimination physique de l'eau adsorbée, tandis que les pertes majeures (15 à 45 % entre ~250 et 350 °C) sont liées à la dégradation des (oxy)hydroxydes de fer et du PVC.

À des températures plus élevées, les transitions sont associées à la transformation finale en hématite et à la dégradation des chaînes de PVC.

Les variations de la masse résiduelle dépendent ainsi de la composition initiale du composite et des techniques de préparation, la décomposition de la matrice PVC étant prédominante dans le comportement thermique et expliquant la majorité de la perte totale de masse.

❖ Discussion

Les résultats obtenus révèlent de manière explicite que la dégradation thermique du PVC se décompose en deux étapes majeures distinctes :

i1 : La première étape, la déshydrochloration, est marquée par la rupture des liaisons C-Cl instables présentes dans la structure du PVC, conduisant à la libération de molécules de HCl et à la formation d'une chaîne polyénique conjuguée. Cette chaîne est composée d'hydrocarbures insaturés possédant des doubles liaisons conjuguées étendues ;

i2 : La deuxième étape consiste en la dégradation de la chaîne d'hydrocarbures $-(CH=CH)_n-$, à travers l'extraction d'hydrogène par des radicaux libres, ce qui génère la production continue de gaz HCl.

Le mécanisme de dégradation en deux étapes du PVC est décrit par la réaction suivante (3) [220,224].

Des études antérieures ont également rapporté des comportements de dégradation analogues dans d'autres composites à base de PVC contenant divers oxydes métalliques [220,225].

Les groupes contenant de l'oxygène dans les oxydes métalliques jouent un rôle déterminant dans l'initiation de la déshydrochloration du PVC, ce qui conduit à une accélération significative de sa dégradation thermique.

En particulier, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), résultant de la déshydroxylation d'(oxy)hydroxydes de fer, pourrait favoriser la formation de chlorures métalliques durant la déshydrochloration.

Ce phénomène engendre un décalage de la deuxième étape de dégradation vers des températures plus élevées, retardant ainsi la rupture de la chaîne d'hydrocarbures [220-227].

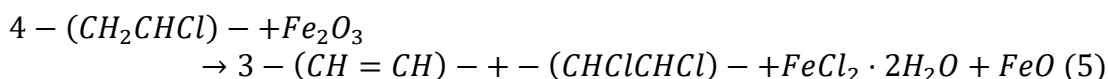
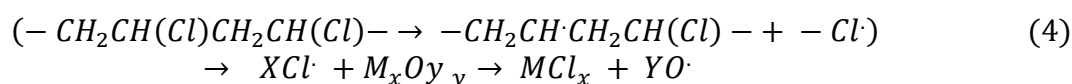
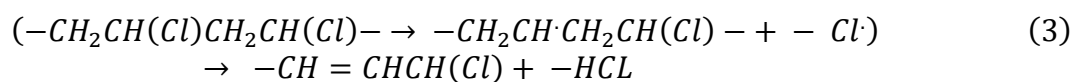
Aux températures maximales de DTG, la dégradation de la phase hématite présente des caractéristiques distinctes. Dans ces conditions, la phase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) interagit avec les liaisons C-Cl instables, favorisant la rupture de la liaison et la génération de radicaux chlorés ($\text{Cl}\cdot$).

Ces radicaux réagissent avec les atomes d'oxygène présents dans les oxydes métalliques (MxOy), entraînant la formation de chlorures métalliques (MCl_x) [224], comme le décrit le mécanisme suivant (4), (5).

Plutôt que de produire du HCl, les radicaux oxygénés générés dans cette réaction abstraient de l'hydrogène du PVC, conduisant ainsi à la formation d'eau [226].

Bien que la présence d'oxydes métalliques accélère le processus de dégradation du PVC, elle permet également de réduire de manière significative la formation d'acide chlorhydrique, un sous-produit toxique et nuisible.

Cette observation est d'une importance capitale, car l'un des principaux défis liés aux produits en PVC réside dans leur élimination, notamment sous conditions contrôlées, en raison de l'émission de substances dangereuses tel que le gaz HCl [227].



3.3. Résultats de l'adsorption

Cette section est consacrée à l'évaluation de l'efficacité d'adsorbants à base d'(oxy)hydroxydes de fer dans l'élimination de trois polluants modèles : le 4-nitrophénol (4-NP), le méthyl orange (MO) et le cadmium (Cd). Deux types d'(oxy)hydroxydes de fer ont été étudiés : la goethite et HFO sous forme de poudres et sous forme de films composites à matrice PVC intégrant ces phases.

Dans un premier temps, des essais d'adsorption en réacteur discontinu ont été réalisés sur des systèmes monocomposés simples afin de caractériser le comportement de chaque adsorbant vis-à-vis de ces différents polluants.

Par la suite, des tests d'adsorption compétitive ont été explorés en systèmes binaires pour les couples (4NP/MO) et (4NP/Cd), dans le but d'évaluer les éventuelles interactions entre les espèces adsorbées.

3.3.1. Systèmes monocomposés simples

3.3.1.1. Effet de la masse d'adsorbant

Dans cette partie, nous avons examiné l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du 4NP, MO et du Cd, dans des solutions aqueuses (Figure 3.13).

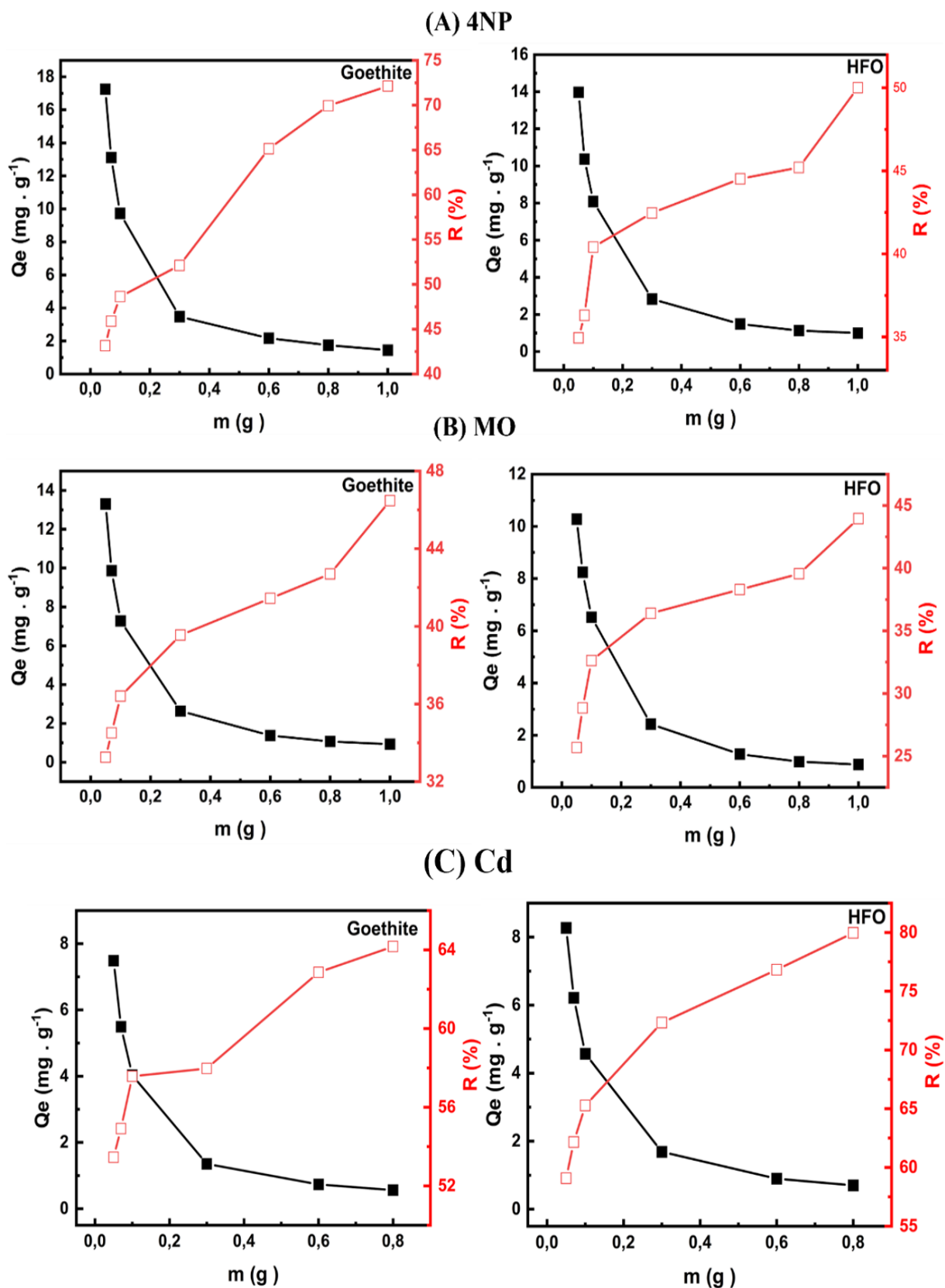


Figure 3.13 : Effet de la masse d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite ou HFO) déposé par spin-coating sur l'adsorption de : (A) 4NP ; (B) MO (C) Cd.

Comme le montrent les courbes de la Figure 3.13 (A et B, C), l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du 4NP, MO et Cd révèle deux tendances distinctes :

i1 : Une diminution des capacités d'adsorption (Q_e) qui correspond à une augmentation des efficacités d'élimination (R) lorsque la masse de l'adsorbant augmente, généralement de 0,05 à 1 g pour les matrices goethite et HFO. Ce phénomène est attribué à la disponibilité des sites actifs sur les adsorbants [46]. Pour l'adsorption du 4NP, les matrices goethite et HFO présentent des comportements similaires, avec des réductions de Q_e allant de 17,2 à 3,5 mg g^{-1} (correspondant à une augmentation de R % allant de 45 à 70 %) et de ~ 14 à ~ 3 mg g^{-1} (correspondant à une augmentation de R % allant de ~ 35 % à ~ 50 %), respectivement. Pour le polluant MO, des diminutions de Q_e allant de $\sim 13,5$ à $\sim 2,7$ mg g^{-1} (correspondant à une augmentation de R de ~ 33 à ~ 47 %) pour la goethite et de $\sim 10,3$ à $\sim 2,5$ mg g^{-1} (augmentation de R de ~ 26 à ~ 44 %) pour l'adsorbant HFO ont été observées.

Pour l'adsorption du Cd, des réductions de Q_e allant de $\sim 7,48$ à $\sim 0,56$ mg g^{-1} (avec une augmentation de R de ~ 53 à ~ 64 %) pour la goethite, et de $\sim 8,27$ à $\sim 0,69$ mg g^{-1} (avec une augmentation de R de ~ 59 à ~ 80 %) pour HFO ont été observées. Il est évident que l'augmentation de la masse de l'adsorbant améliore le nombre de sites de surface disponibles, conduisant ainsi à de meilleures efficacités d'élimination du Cd ;

i2 : Pour des masses d'adsorbant plus élevées, les courbes montrent clairement des plateaux avec une stabilité dans les capacités d'adsorption des différentes matrices utilisées. L'augmentation du retrait du MO, du 4NP et du Cd devient plus faible puisque la surface et les concentrations des adsorbats atteignent un équilibre mutuel. Ainsi donc, toute augmentation supplémentaire de la dose d'adsorbant n'améliore pas significativement le rendement d'élimination R % [46]. Dans de telles conditions, les masses optimales (goethite, HFO) sont donc d'environ 0,6 g pour le MO, de 0,8 g pour le 4NP et de 0,6 g pour le Cd.

3.3.1.2. Cinétiques d'adsorption

Les Figures 3.14 et 3.15 présentent les résultats des cinétiques d'adsorption du 4NP, MO et Cd obtenus sur des poudres adsorbants de goethite et HFO, ainsi que sur des films FSG, FSH, FDG et FDH. Les différentes isothermes de d'adsorption illustrent de manière claire que les rendements d'élimination de chaque polluant augmentent aux fonctions du temps d'écoulement.

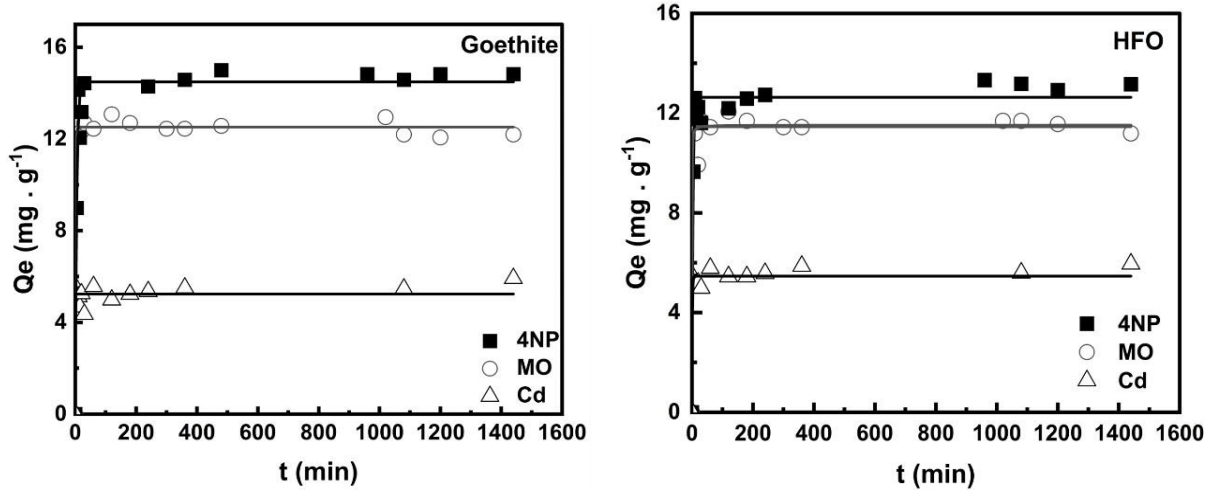


Figure 3.14 : Courbes cinétiques montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois polluants 4NP, MO et Cd sur goethite et HFO.

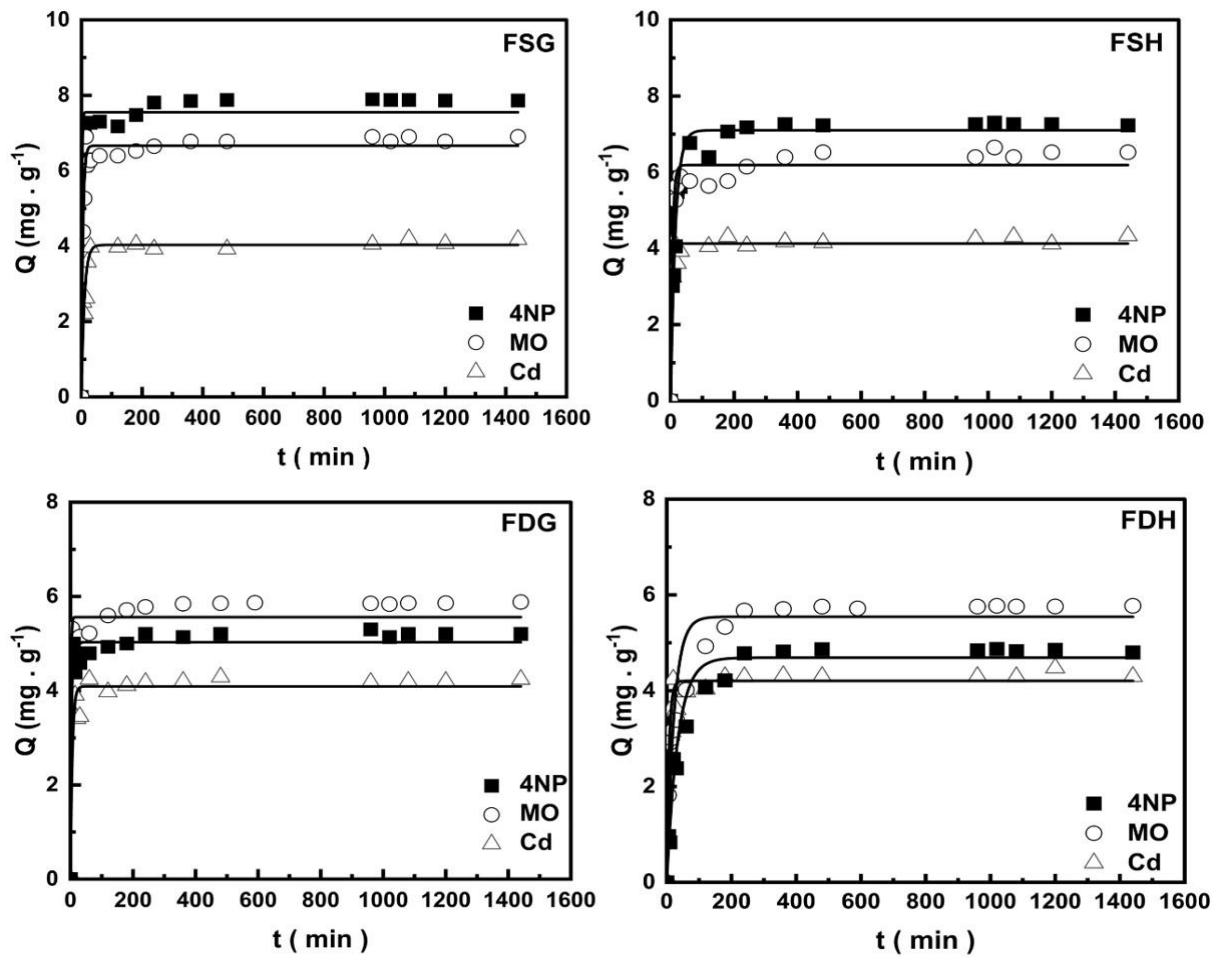


Figure 3.15 : Courbes cinétiques montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois polluants 4NP, MO et Cd sur les films : FSG ; FSH ; FDG ; FDH.

Ces résultats montrent de façon claire une augmentation rapide des quantités adsorbées, reflétant une phase initiale contrôlée par la disponibilité des sites actifs vacants à la surface des adsorbants, favorisant ainsi une capture efficace des molécules de MO, 4NP et atome Cd. Cette phase rapide est suivie d'un plateau où la transition vers l'équilibre adsorbant-adsorbat devient plus lente, en raison de l'occupation progressive des sites d'adsorption.

L'analyse comparative des différentes courbes obtenues montre clairement que les deux adsorbants goethite et HFO présentent le même ordre d'affinité envers les trois adsorbats étudiés, avec des différences plus ou moins marquées dans les quantités adsorbées selon la séquence suivante : $4NP > MO > Cd$.

Pour les films utilisés, les résultats indiquent que les valeurs des quantités adsorbées restent inférieures à celles des poudres minérales. Cela peut s'expliquer par l'incorporation de la phase active dans la matrice polymère qui réduit la surface disponible pour l'adsorption. Toutefois, la tendance de sélectivité reste identique, avec des performances supérieures observées pour les films à base de goethite (FSG et FDG) par rapport à ceux d'HFO (FSH et FDH), notamment pour le 4NP et le MO. Pour le Cd, l'adsorption sur l'ensemble des films a montré une tendance similaire, caractérisée par une prise en charge initiale rapide suivie d'une phase de plateau à mesure que les sites d'adsorption se saturent.

Pour une durée de contact d'une heure environ, la rétention de Cd cesse d'évoluer contrairement aux deux autres polluants organiques comme le montrent l'évolution des quantités adsorbées (Figures 3.14 et 3.15).

Les différences observées dans les valeurs des quantités adsorbées sont attribuables non seulement à la nature des charges de surface et au point isoélectrique (PIE) des supports, mais également à l'état physico-chimique des adsorbats en fonction du pH et des conditions opératoires utilisées.

De manière générale, les études cinétiques d'adsorption de ces différents polluants sur l'ensemble des matrices adsorbants indiquent qu'un temps de contact de 24 heures est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Ce temps a donc été retenu et utilisé pour l'ensemble des tests d'adsorptions ultérieures.

3.3.1.2.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques fournissent des informations précieuses sur le mécanisme de retrait des polluants, en permettant l'estimation des coefficients de réaction. Les équations de pseudo-premier et de pseudo-deuxième ordre ont été utilisées pour étudier la relation entre le temps et l'adsorption des solutés par chaque adsorbant étudié.

L'ensemble des paramètres cinétiques, ainsi que les coefficients d'ajustement, ont été obtenus par régression non linéaire à l'aide du logiciel Pro ORIGIN 8, et sont présentés dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5. Constantes cinétiques d'adsorption des trois adsorbats pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.

Adsorbant	Pseudo-premier ordre								
	4NP			MO			Cd		
	Qe (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
Goethite	14,48	0,202	0,96	12,51	0,663	0,99	5,23	1,259	0,92
HFO	12,63	0,298	0,97	11,45	0,863	0,97	5,46	0,821	0,96
FSG	7,55	0,584	0,95	6,66	0,197	0,97	4,03	0,101	0,92
FSH	7,10	0,065	0,96	6,18	0,171	0,94	4,13	0,322	0,97
FDG	5,02	0,300	0,96	5,56	0,580	0,92	4,09	0,169	0,94
FDH	4,68	0,029	0,94	5,54	0,044	0,92	4,20	0,142	0,94
Adsorbant	Pseudo-deuxième ordre								
	4NP			MO			Cd		
	Qe (mg.g ⁻¹)	K ₂ (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg.g ⁻¹)	K ₂ (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg.g ⁻¹)	K ₂ (min ⁻¹)	R ²
Goethite	14,86	0,028	0,95	12,53	0,593	0,97	5,29	0,861	0,92
HFO	12,91	0,057	0,96	11,51	0,480	0,96	5,53	0,395	0,97
FSG	7,65	0,204	0,94	6,80	0,063	0,96	4,11	0,048	0,94
FSH	7,35	0,014	0,95	6,32	0,071	0,96	4,19	0,193	0,97
FDG	5,10	0,157	0,95	5,69	0,166	0,92	4,18	0,101	0,96
FDH	4,98	0,008	0,95	5,79	0,011	0,93	4,30	0,080	0,96

Les résultats de la modélisation cinétique présentés dans le Tableau 3.5 montrent que le modèle de pseudo-premier ordre s'avère le plus fiable dans la description des cinétiques d'adsorption des solutés 4NP et MO, avec des coefficients de corrélation jugés satisfaisants ($R^2 \geq 0,92$). Pour le cadmium (Cd), le modèle du pseudo-deuxième ordre s'avère le plus pertinent, présentant des coefficients de corrélation élevés ($R^2 \geq 0,92$). Ces résultats concordent parfaitement avec ceux de Gonradoza et al. [4] relatifs à l'adsorption de la goethite sur Cd^{2+} .

En effet, l'adsorption sur les films (FSG, FSH, FDG, FDH) génère systématiquement des constantes de vitesse plus faibles que celles sur les poudres, confirmant que l'immobilisation dans la matrice ralentit modérément le processus, tout en conservant une bonne sélectivité. Pour tous les systèmes et aux conditions expérimentales utilisées, les valeurs de R^2 attestent de la robustesse de ces deux modèles cinétiques.

3.3.1.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont couramment utilisées pour décrire une relation entre la concentration en solution aqueuse et la quantité fixée sur l'adsorbant lorsque les deux phases sont en équilibre. Les Figure 3.16 et 3.17 regroupent les différents équilibres d'adsorption des trois polluants 4NP, MO, Cd sur les poudres de goethite et HFO ainsi que sur les films FSG ; FSH ; FDG et FDH.

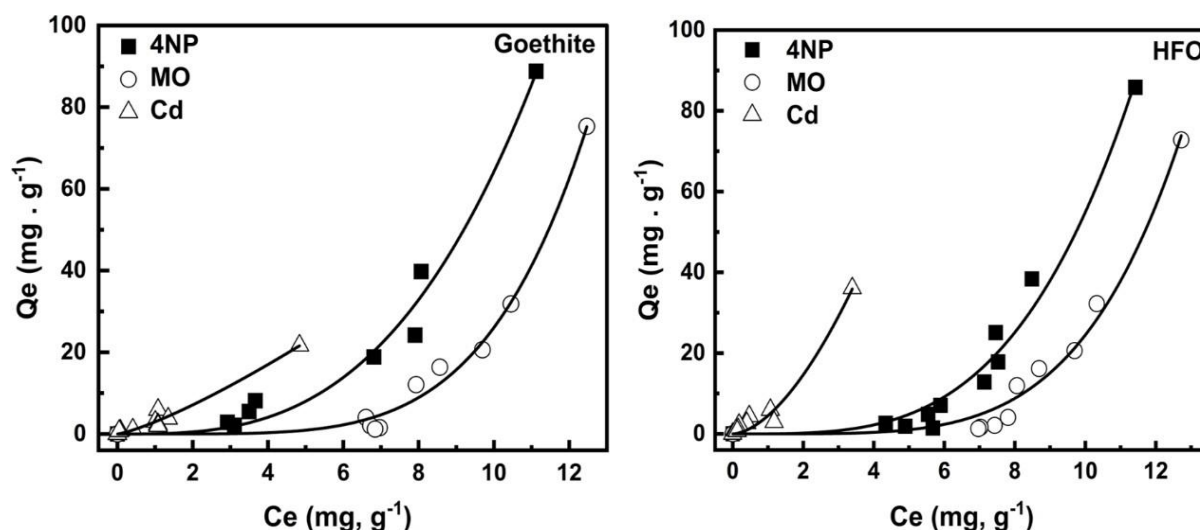


Figure 3.16. Isothermes d'adsorption des trois polluants sur goethite et HFO.

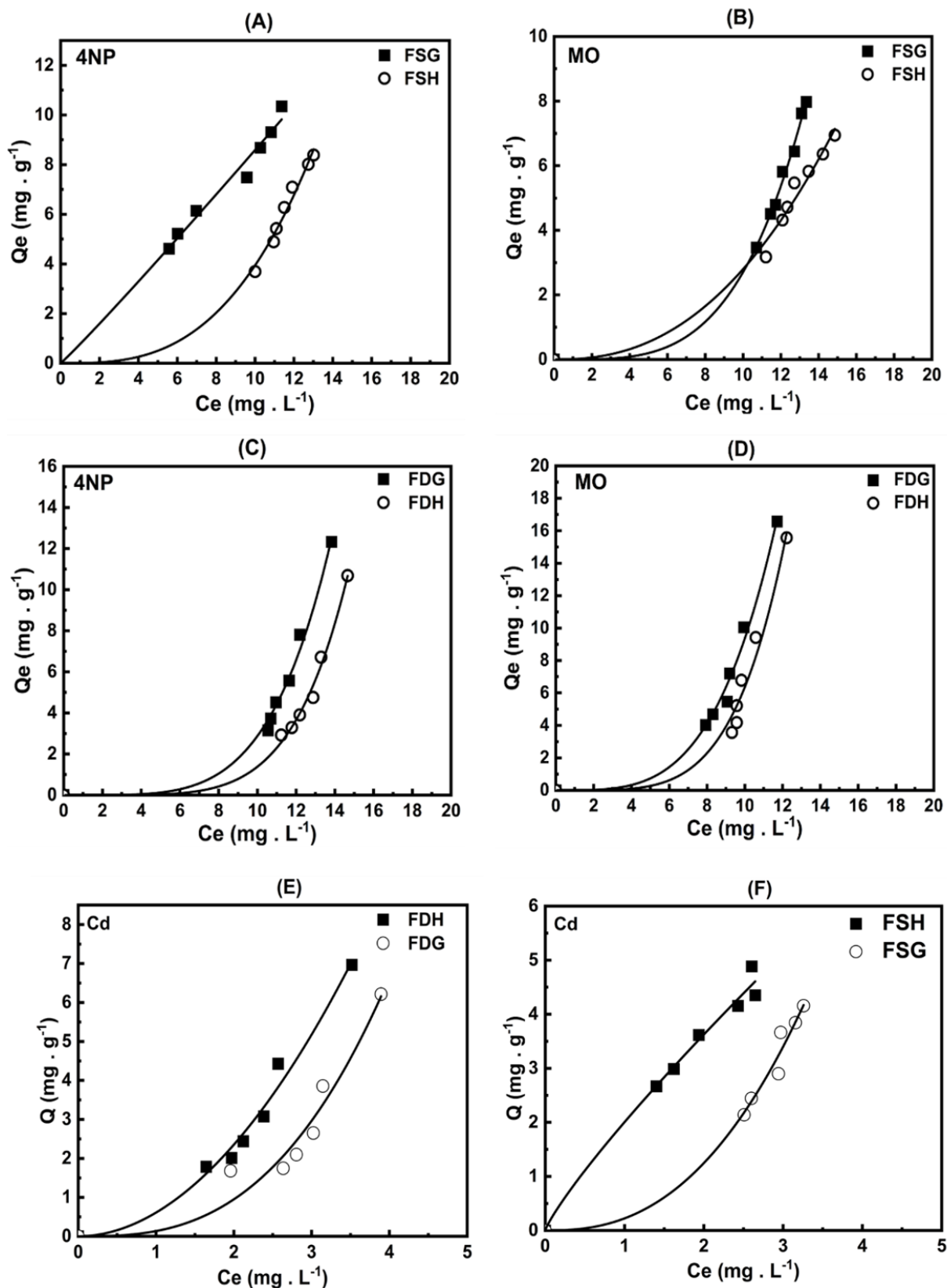


Figure 3.17. Isothermes d'adsorption des trois polluants sur les films : (A) 4NP (FSG, FSH); (B) MO (FSG, FSH); (C) 4NP (FDG, FDH); (D) MO (FDG, FDH); (E) Cd (FDG, FDH); (F) Cd (FSG, FSH).

Comme le montrent les Figures 3.16 et 3.17, les isothermes d'adsorption des trois solutés sur les adsorbants révèlent des comportements d'adsorption distincts, puisque les mécanismes semblent bien influencés par les charges de surface à un pH relatif au potentiel zêta ($PEI = 6,8$ pour la goethite et $5,2$ pour l'HFO). Les résultats des courbes correspondantes montrent que les efficacités des adsorbants augmentent avec l'augmentation des concentrations résiduelles des adsorbats.

Dans tous les systèmes, les films composites ont conservé les tendances de comportement d'adsorptions observées dans les systèmes de poudres minérales, mais avec des capacités d'adsorptions globalement réduites en raison de l'encapsulation partielle des sites actifs dans la matrice de PVC.

En termes d'efficacité, l'adsorption du 4NP sur les films FSG ($\sim 10,5 \text{ mg g}^{-1}$) et FDG ($\sim 12,5 \text{ mg g}^{-1}$) présentent des performances supérieures à celles des films FSH ($\sim 8,5 \text{ mg g}^{-1}$) et FDH ($\sim 11 \text{ mg g}^{-1}$). Par ailleurs, les films dip coats pour l'adsorption du MO montrent, eux aussi, des capacités d'adsorption plus élevées ($\sim 16,5 \text{ mg g}^{-1}$) que celles des films déposés par spin-coating ($\sim 8 \text{ mg g}^{-1}$).

Concernant l'adsorption du Cd, les films FDH ($\sim 7,01 \text{ mg g}^{-1}$) et FSH ($\sim 5,01 \text{ mg g}^{-1}$) montrent des capacités d'adsorption supérieures à celles des films FDG ($\sim 6,21 \text{ mg g}^{-1}$) et FSG ($\sim 4,20 \text{ mg g}^{-1}$). Cette disparité est attribuée aux différences dans la structure de surface, la morphologie des films ainsi qu'aux conditions d'expérimentation.

Aux conditions du milieu (pH 6), le 4NP ($pK_a \approx 7,15$) existe principalement sous sa forme non ionisée (neutre ou légèrement anionique), tandis que le MO, un colorant azoïque acide, existe majoritairement sous forme anionique. Cela a un impact direct sur leurs interactions avec les sites de surfaces des supports goethite et HFO ou des films composites. Dans de telles conditions, la charge de surface de la goethite maintient une charge positive ($pH < pHi$), tandis que les sites de surface de la matrice HFO présentent une charge négative ($pH > pHi$).

Pour le 4NP, les adsorbants à base de goethite, qu'ils soient sous forme de poudres ou sous forme de films (FSG/FDG), montrent des capacités d'adsorption supérieures à celles des adsorbants à base de HFO en poudre et films (FSH/FDH). Cette meilleure performance est attribuée à la positivité de la surface de goethite qui favoriserait l'adsorption à travers des interactions hydrophobes et, potentiellement, par des liaisons hydrogène ou des interactions

$\pi-\pi$, formant ainsi des complexes π . Le 4NP interagit donc efficacement avec la surface de goethite, tandis que la répulsion électrostatique sur HFO peut défavoriser son adsorption dans sa forme anionique.

Il a été démontré, dans diverses études portant sur l'adsorption de molécules aromatiques non dissociées, que les interactions dispersives (telles que les forces de Van der Waals) sont les plus favorisées lorsque le pH du milieu réactionnel est proche du pH de pH_{PZC} de l'adsorbant. Cela limite les interactions répulsives entre les groupes chargés à la surface des adsorbants et les molécules non chargées dans le milieu.

Quant aux molécules aromatiques dissociées, deux mécanismes d'adsorption peuvent intervenir simultanément [39] : d'une part, les interactions dispersives entre la forme non dissociée de la molécule et la surface de l'adsorbant, et d'autre part, les interactions électrostatiques attractives ou répulsives entre les charges de la forme ionique de la molécule et celles des groupes de surface.

À cet égard, il a été démontré, que les composés aromatiques, comme le 4NP, se fixent généralement par des forces physiques qui impliquent des interactions dispersives de type van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène et des forces hydrophobes [81, 229].

En ce qui concerne l'adsorption du polluant MO qui existe sous sa forme chargée négativement ($-\text{SO}_3^-$) à pH 6 sur la goethite, l'efficacité de l'adsorption du MO est assurée par des interactions électrostatiques attractives entre la surface et les groupes sulfonates anioniques du colorant. Par ailleurs, des liaisons hydrogène peuvent également se former entre les groupements hydroxyles $\text{Fe}-\text{OH}$ de la goethite et les sites du MO.

À l'inverse, La matrice HFO présente une surface chargée négativement qui tend à repousser les anions du MO, et réduirait ainsi la capacité d'adsorption. Toutefois, l'adsorption est favorisée par la présence de sites de surface hétérogènes, par des interactions de type donneur-accepteur d'électrons π entre le MO et les groupements oxygénés de la matrice, ainsi que par des phénomènes de complexation qui peuvent survenir localement et permettant aux molécules MO d'être adsorbées malgré la répulsion électrostatique dominante [47,228].

Dans le cas du Cd, les espèces présentes dans une solution aqueuse se rencontrent sous diverses formes, à savoir Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ [104]. Selon le

diagramme de spéciation (Figure 2.8), la forme Cd^{2+} prédomine lorsque le pH est inférieur à 6 alors qu'aux pH plus élevés, le cadmium se précipite sous forme de $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$. Dans la plage de pH comprise entre 6 et 8, le cadmium existe principalement sous les formes Cd^{2+} et $\text{Cd}(\text{OH})^+$.

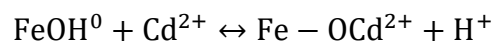
A pH 6, le Cd qui existe plutôt sous deux formes cationiques Cd^{2+} et $\text{Cd}(\text{OH})^+$ et s'adsorbe préférentiellement par l'intermédiaire de fortes interactions électrostatiques qui s'établissent entre ces cations positifs et les charges de surface négatives de chaque (oxy)hydroxyde de fer.

Selon Randal et al. [230], les interactions électrostatiques au sein des systèmes adsorbants se manifestent principalement par deux mécanismes distincts : (i) la formation de complexes de coordination de type "boîte à œufs", également désignés comme complexes octaédriques, et (ii) la formation de complexes de coordination situés en limite de motifs, souvent appelés complexes de bords.

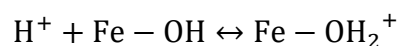
Dans ces conditions, la fixation des espèces Cd^{2+} et $\text{Cd}(\text{OH})^+$ résulte aussi de phénomènes d'échanges de protons sur les groupements hydroxyles $\text{Fe}-\text{OH}$ présents sur les surfaces minérales et de complexation chimique pour vaincre les forces de répulsions entre les ions Cd^{2+} et la surface de la goethite chargée positivement.

Les réactions suivantes illustrent successivement les échanges de protons avec les matrices proposés par Randall, S. R. et al. [230], la protonation des groupements hydroxyles de la surface du fer, l'adsorption des cations Cd^{2+} sur les sites protonés, puis l'adsorption des complexes hydroxydes $\text{Cd}(\text{OH})^+$ sur ce même site, conformément aux mécanismes proposés par Naidu et al. [231], et Chin et al. [232],

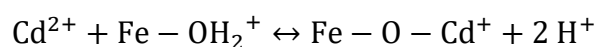
- Echanges de proton :



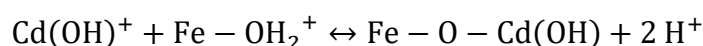
- Protonation du groupement hydroxyle de la surface du fer ($\text{Fe}-\text{OH}$) :



- ✓ adsorption du cation Cd^{2+} sur le site protoné :



- ✓ adsorption du complexe hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})^+$ sur le site protoné :



Par ailleurs, le mécanisme de rétention des cations Cd^{2+} sur les supports adsorbants étudiés ne s'appuie pas uniquement sur des interactions électrostatiques à la surface des matériaux, mais implique également la pénétration des cations dans les pores de la matrice. Les diamètres des pores de ces matériaux selon la classification IUPAC et des résultats obtenus en BET, offre une accessibilité optimale aux ions Cd^{2+} (rayon ionique $\approx 0,95 \text{ \AA}$) ainsi qu'aux complexes hydroxylés tels que $\text{Cd}(\text{OH})^+$. Ces pores permettent une diffusion efficace des espèces métalliques à l'intérieur des pores, multipliant ainsi les sites actifs disponibles pour l'adsorption et améliorant par conséquent la capacité de rétention globale [233].

3.3.1.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption pour l'ensemble des polluants ciblés, sur les différentes matrices adsorbants préparées, a été effectuée à l'aide de modèle de Freundlich, appliqué par régression non linéaire, qui s'est avéré le plus fiable pour l'ensemble des données, offrant le meilleur ajustement. Les paramètres caractérisant chacun des systèmes ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau 3.6 ci-dessous.

Tableau 3.6 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption des trois adsorbats 4NP, MO et du Cd sur les six matrices.

Adsorbant	Paramètres de Freundlich								
	4NP			MO			Cd		
	K_f $\text{mg}^{(1-1/n)}$ $\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$	n	R^2	K_f $\text{mg}^{(1-1/n)}$ $\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$	n	R^2	K_f $\text{mg}^{(1-1/n)}$ $\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$	n	R^2
Goethite	$6,3 \cdot 10^{-1}$	3,00	0,97	$4,07 \cdot 10^{-1}$	4,80	0,98	2,97	1,25	0,96
HFO	$0,17 \cdot 10^{-1}$	3,50	0,97	$6,27 \cdot 10^{-4}$	4,59	0,96	4,49	1,70	0,97
FSG	$7,70 \cdot 10^{-1}$	1,04	0,96	$4,65 \cdot 10^{-4}$	3,76	0,98	$2,22 \cdot 10^{-1}$	2,47	0,92
FSH	$4,20 \cdot 10^{-3}$	2,96	0,97	$1,20 \cdot 10^{-2}$	2,36	0,93	2,00	0,85	0,94
FDG	$8,44 \cdot 10^{-5}$	4,53	0,98	$1,95 \cdot 10^{-3}$	3,68	0,98	$1,13 \cdot 10^{-1}$	2,80	0,92
FDH	$6,18 \cdot 10^{-6}$	5,34	0,98	$1,68 \cdot 10^{-4}$	3,76	0,95	$6,10 \cdot 10^{-1}$	1,94	0,97

Globalement, l'ajustement des données expérimentales au modèle de Freundlich révèle que les processus d'adsorption du 4NP, du MO et du Cd sur les matrices adsorbants testées (goethite, HFO, FSG, FSH, FDG et FDH) présentent des isothermes de type S, caractérisées par des valeurs de $n > 1$.

Ce comportement spécifique indique généralement que les molécules adsorbées s'ancrent au solide principalement via un groupement fonctionnel. L'adsorption devient graduellement plus aisée à mesure que la surface se couvre, en accord avec un mécanisme de l'adsorption coopérative où la fixation initiale des molécules favorise l'adsorption subséquente, probablement via des interactions latérales ou une attraction collective qui conduit à une structuration verticale des couches adsorbées.

Les valeurs élevées du paramètre ($n > 1$) et la nature croissante de l'adsorption corroborent une hétérogénéité de surface significative et suggèrent que les interactions de type coopérativité « soluté-soluté » surpassent les interactions individuelles « soluté-adsorbant ».

Ce phénomène, bien décrit dans la littérature, est compatible avec les isothermes de type S, où le processus d'adsorption est modulé par des interactions collectives ou physiques (physisorption) [39,47,81], généralement plus faibles que les liaisons chimiques, mais favorisées lors de la formation de couches successives de molécules adsorbées. Ce comportement est également renforcé par l'absence de saturation nette du site d'adsorption, typique des surfaces hétérogènes modélisées par Freundlich.

En outre, les coefficients de corrélation ($R^2 \geq 0,92$) élevés observés pour tous les systèmes certifient la pertinence et la fiabilité du modèle de Freundlich pour décrire l'ensemble des phénomènes d'adsorption étudiée.

Ces observations sont en accord avec les travaux étudiés, qui démontrent que ce modèle est particulièrement adapté aux systèmes solution-solide présentant une surface adsorbant hétérogène avec des interactions physiques prédominantes [30,31,39,].

3.3.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires

Dans cette section clé de notre travail, nous avons visé à explorer non seulement l'impact de l'ajout d'un co-adsorbant sur l'adsorption d'un soluté donné, mais également à

caractériser la réponse de chaque support à différents couples d'adsorbats de natures chimiques distinctes, dans des systèmes binaires où les deux solutés sont susceptibles d'entrer en compétition pour les mêmes sites actifs d'adsorption.

L'étude de tels systèmes compétitifs revêt un intérêt particulier, car elle permet de mieux appréhender les phénomènes de sélectivité et d'inhibition qui s'opèrent lors de la dépollution de milieux réels complexes.

Afin de mieux structurer notre étude, nous avons choisi de maintenir le soluté 4NP comme soluté de référence dans les différents mélanges étudiés. Les deux couples d'adsorbats étudiés sont donc les suivants : (4NP/MO) et (4NP/Cd). Ces investigations seront réalisées exclusivement sur des films à base d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite, HFO).

3.3.2.1. Effet de la masse d'adsorbant

Nous avons examiné l'effet de la masse de l'adsorbant goethite et HFO sur l'adsorption du couple (adsorbat/co-adsorbat) du couple (4NP/Cd), dans des solutions aqueuses.

Comme montre la Figure 3.18, les courbes relatives aux effets de la masse d'adsorbant (goethite ou HFO) présentent les mêmes allures que celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples.

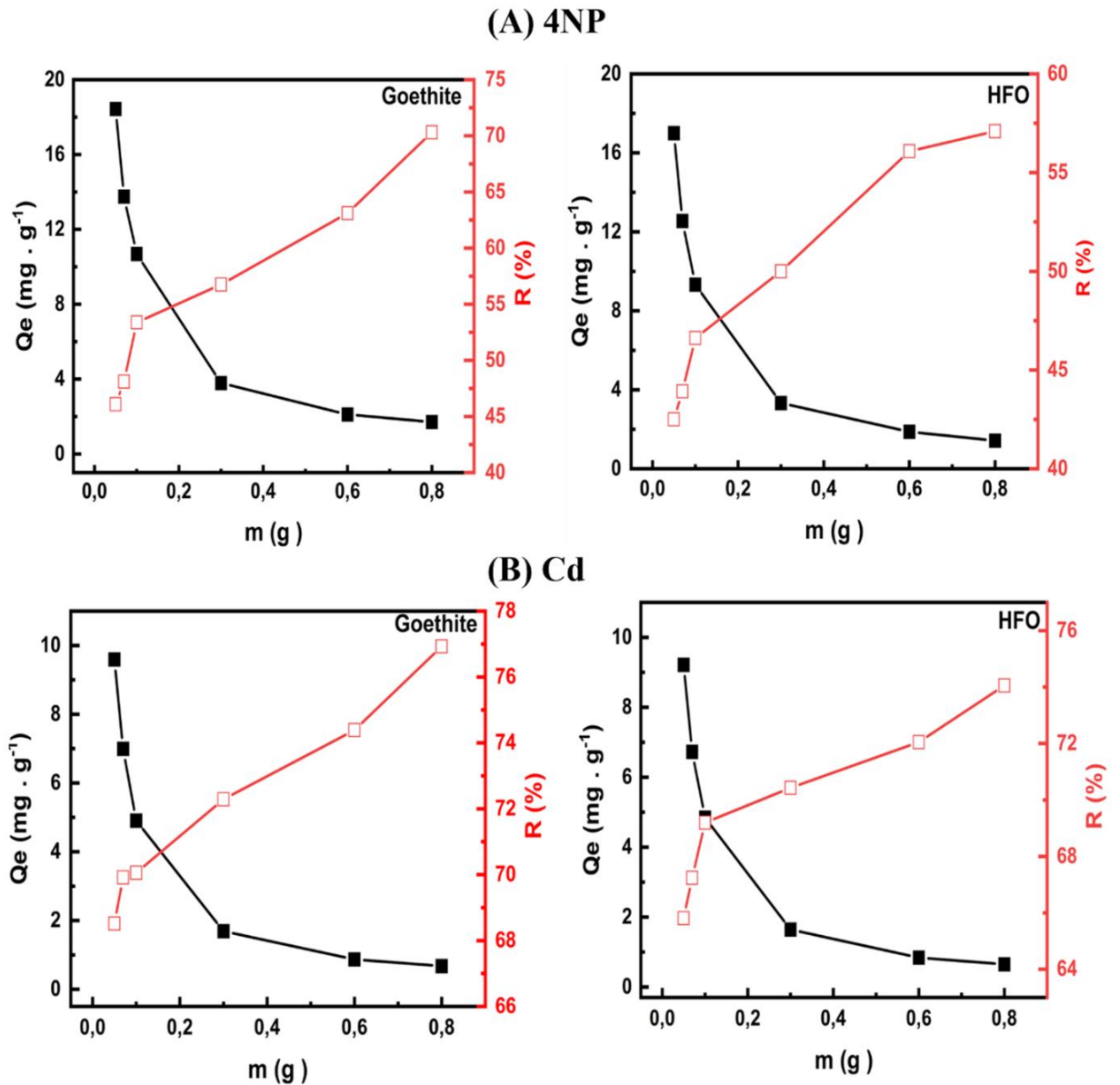


Figure 3.18 : Effet de la masse d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite, HFO) sur la solution de film déposée par spin-coating sur l'adsorption de : (A) 4NP ; (C) Cd dans un systèmes binaire (4NP/Cd).

L'effet de la masse d'adsorbant (goethite ou HFO) sur le comportement d'adsorption du couple adsorbat co-adsorbat (4NP/Cd) met en évidence deux tendances concurrentes : une diminution rapide de la capacité d'adsorption Q_e et une augmentation de l'efficacité d'élimination $R\%$ avec l'augmentation de la masse de goethite ou de HFO (0,05–1 g). Cette relation inverse s'explique par la disponibilité croissante de sites actifs, lesquels deviennent plus nombreux à mesure que la quantité d'adsorbant augmente.

À faible masse d'adsorbant, la surface spécifique et les sites actifs sont entièrement exploités par le nombre limité de molécules 4NP et Cd présentes en solution, ce qui conduit à des valeurs élevées de Q_e . La faible quantité d'adsorbant assure une interaction efficace entre les molécules polluantes disponibles et les sites actifs de la surface.

Lorsque la masse d'adsorbant augmente, davantage de sites actifs deviennent accessibles, ce qui favorise l'augmentation de l'efficacité globale d'élimination grâce à l'adsorption d'une proportion plus importante de 4NP et de Cd. Cette progression de R % avec la masse d'adsorbant est attribuée à une surface totale plus grande et à l'abondance de sites actifs, permettant l'extraction d'une fraction plus significative du polluant. Cependant, au-delà d'environ 0,6 g, la majorité des molécules de polluant a déjà été adsorbée, laissant de nombreux sites supplémentaires inoccupés, ce qui conduit à un plateau de R %.

Inversement, la capacité d'adsorption (Q_e) diminue car la quantité totale d'adsorbant (4NP et Cd) est alors répartie sur un plus grand nombre de sites, aboutissant à une sous-utilisation des sites supplémentaires et donc à une efficacité d'adsorption massique moindre. Cette tendance est particulièrement marquée jusqu'à environ 0,6 g d'adsorbant, seuil à partir duquel Q_e et R % atteignent un plateau. Dans de telles conditions, les masses optimales (goethite, HFO) sont donc d'environ 0,8 g pour le (4NP/Cd).

3.3.2.2. Cinétiques d'adsorption

Les essais des cinétiques d'adsorption ont été effectués sur des couples d'adsorbats en systèmes binaires afin d'examiner les effets éventuels de chaque co-adsorbant sur le temps d'équilibre. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures 3.19, 3.20.

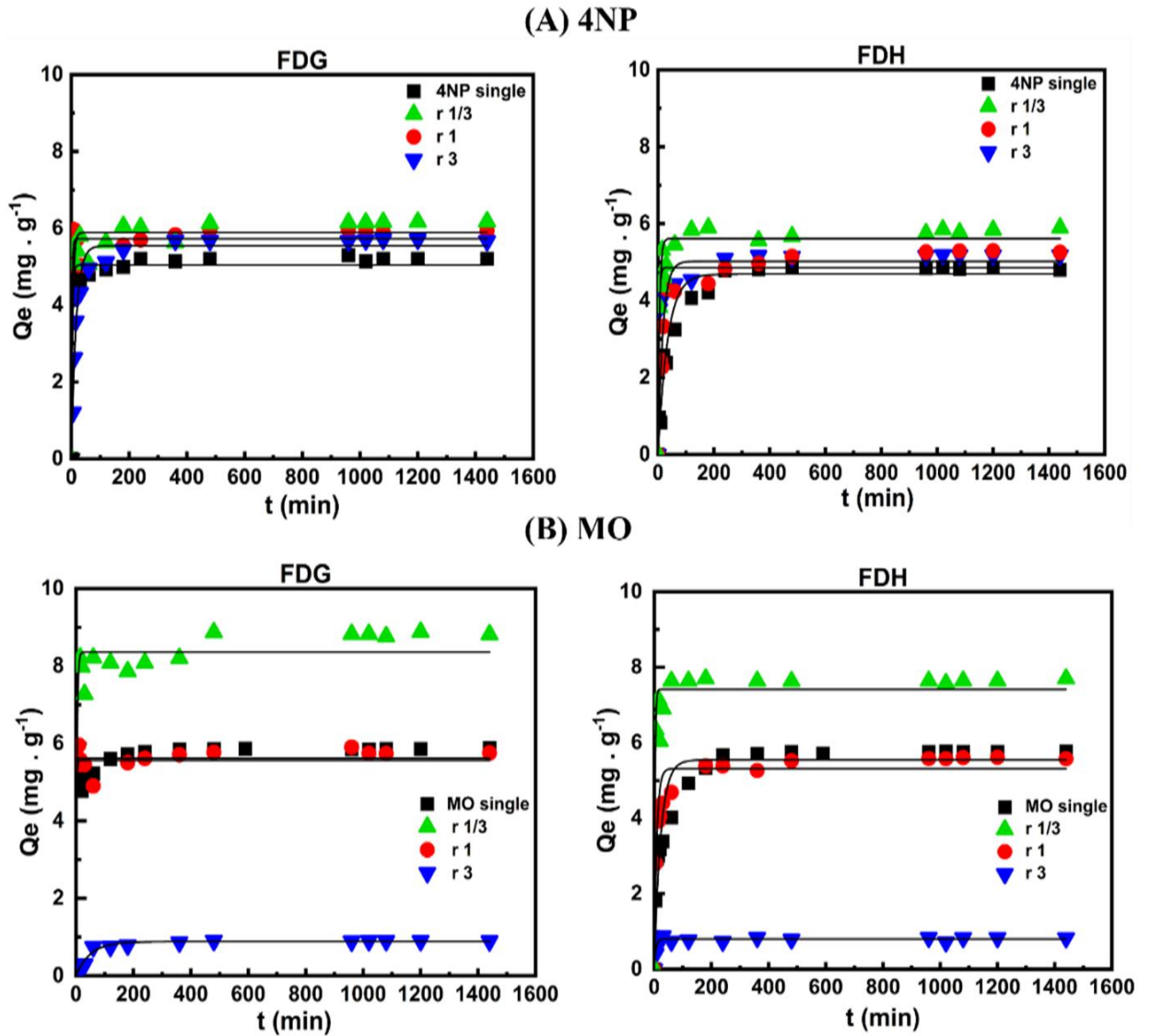


Figure 3.19. Courbes cinétiques montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact du (4NP/MO) sur des films : (A) 4NP ; (FDG, FDH), (B) MO ; (FDG, FDH).

De manière générale, les profils cinétiques obtenus présentent des tendances similaires à celles observées dans les systèmes monocomposés simples, caractérisés par des temps de pseudo-équilibre relativement courts, traduisant une affinité initiale entre les adsorbats et les surfaces des films.

Les courbes cinétiques de la Figure 3.19, (A, et B), présentent le comportement d'adsorption compétitive du couple (4NP/MO) dans des systèmes binaires utilisant les films FDG et FDH, étudiés à différents rapports massiques ($r = (4NP/MO) = 1/3, 1$ et 3).

Les données révèlent une amélioration légère de la capacité d'adsorption du 4NP en présence de MO, comparativement aux systèmes monocomposés simples. Les quantités adsorbées du 4NP passent ainsi de 5,20 mg g⁻¹ à 6,17, 5,95 et 5,70 mg g⁻¹ pour le film FDG, et de 4,87 mg g⁻¹ à 5,89, 5,29 et 5,18 mg g⁻¹ pour le film FDH, selon les rapports massiques ($r = (4NP/MO) = 1/3, 1 \text{ et } 3$) respectifs.

Cette augmentation, bien que modérée, pourrait traduire un effet synergique entre les deux molécules organiques, où la présence des molécules de MO favoriseraient l'adsorption du 4NP sans perturber significativement l'adsorption du co-adsorbat, ce qui confirme un effet synergique. Ce comportement s'explique par la pénétration des molécules de 4NP dans la conformation des MO par l'intermédiaire de leurs noyaux aromatiques en établissant des interactions de type donneur-accepteur [11,86,234].

En effet, ces molécules adsorbées peuvent interagir avec les groupements hydroxyles de surface et génèrent des interactions de type OH- π ou π - π qui améliorent l'accessibilité des molécules de 4NP aux sites d'adsorption disponibles.

Il semble que la présence de molécules de MO en tant qu'adsorbant dans le mélange améliore l'efficacité globale d'adsorption du système. De plus, L'efficacité d'adsorption semble bien améliorée, en particulier pour les rapports ($r = 1/3$).

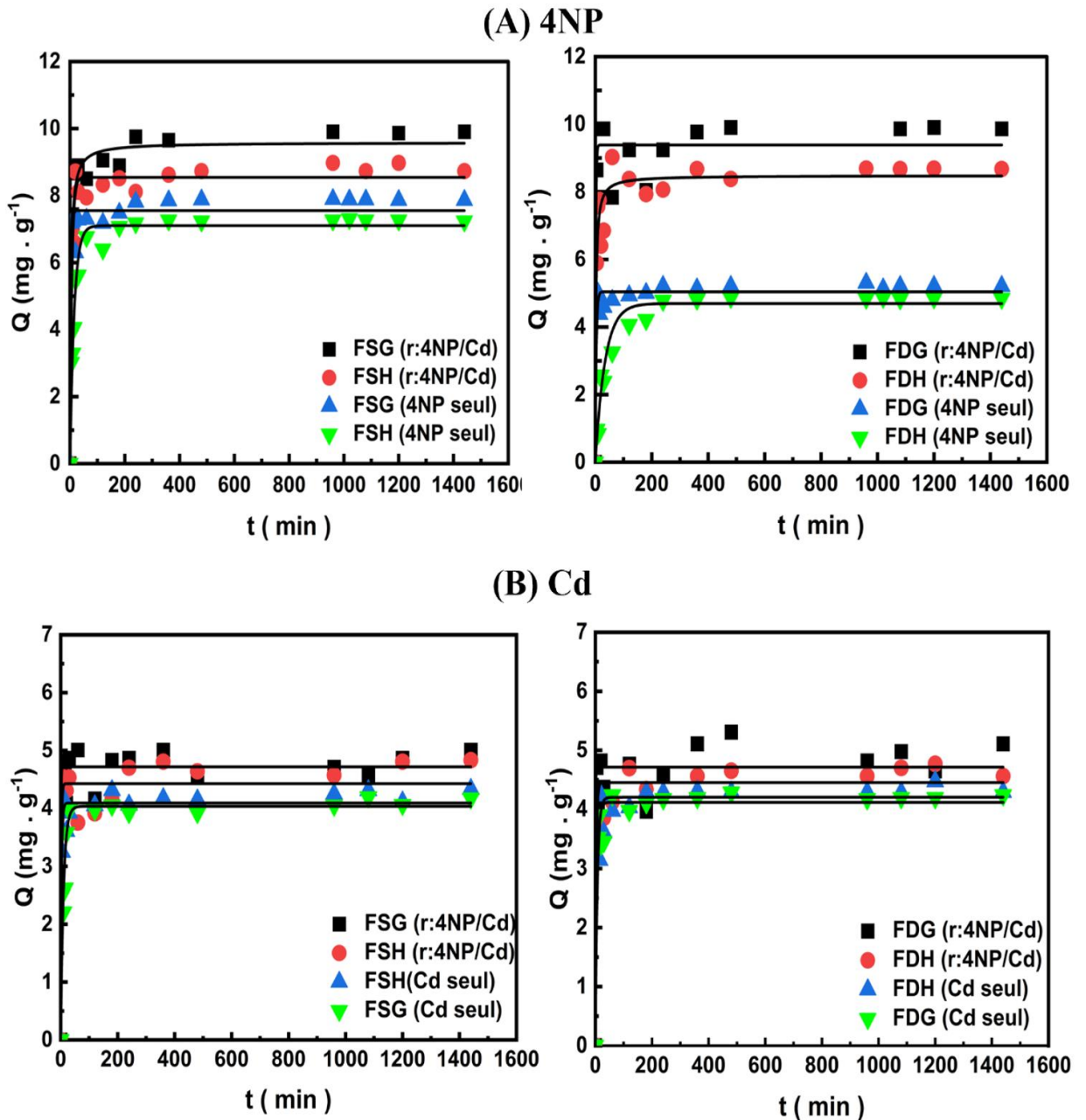


Figure 3.20. Courbes cinétiques montrant les évolutions des quantités adsorbées en fonction du temps de contact du (4NP/ Cd) sur des films : (A) 4NP ; (FSG, FSH), (FDG, FDH) et (B) Cd ; (FSG, FSH), (FDG, FDH).

Les courbes cinétiques présentées dans la Figure 3.20 (A, B), illustrent le comportement d'adsorption compétitive du couple (4NP/Cd) dans les systèmes binaires sur les quatre matrices étudiées (FSG, FSH, FDG et FDH) à un rapport massique de 3. De manière générale, les profils obtenus montrent une évolution similaire à celle observée pour le couple (4NP/MO), avec une phase initiale rapide suivie d'un palier caractéristique de l'état de pseudo-équilibre. Cependant, la présence du Cd dans le système entraîne une

augmentation notable de la capacité d'adsorption du 4NP, suggérant une interaction synergique entre les deux solutés.

En effet, les capacités d'adsorption du 4NP évoluent respectivement pour FSG, FSH de 7.86 et 7.23 mg g⁻¹ en systèmes monocomposés simples jusqu'à 9.86 et 8.68 mg g⁻¹ dans les systèmes binaires, et de 5.20 et 4.87 mg g⁻¹ en systèmes monocomposés simples FDG, FDH contre des valeurs nettement supérieures dans les systèmes binaires sur les films 9.90 et 8.72 mg g⁻¹ respectivement.

Les quantités adsorbées du 4NP sur les matrices FDG et FDH dans les systèmes binaires sont supérieures à celles obtenues lorsque le 4NP est étudié séparément en systèmes monocomposés simples. Cette amélioration peut être attribuée non seulement à des interactions coopératives entre les deux solutés, mais également aux conditions opératoires utilisées.

Concernant le Cd, les quantités adsorbées passent de 4.33 mg g⁻¹ à 4,17, 4,47 et 4,17 mg g⁻¹ pour les systèmes monocomposés simples, à de 4.80 mg g⁻¹ à 4.86, 5.11 et 4.70 mg g⁻¹ pour les systèmes binaires sur les films FSH, FSG, FDH, FDG, respectivement. Ce résultat suggère que, bien que la compétition pour les sites d'adsorption existe, les interactions coopératives entre Cd²⁺ et 4NP apparaissent et conduisent à une rétention accrue du 4NP sans inhibition significative de la capture du cadmium.

3.3.2.2.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption en mélanges binaires

Les différents paramètres cinétiques ainsi que les coefficients de corrélations des deux modèles utilisés, pour la modélisation d'adsorption compétitive en systèmes binaires des couples(4NP/MO) et (4NP/Cd) sont exposés dans les Tableaux 3.7 et 3.8 suivants.

De façon général, pour l'ensemble des résultats obtenus, nous remarquons que les valeurs de la constante de vitesse (K) en mélanges binaires sont supérieures à celles obtenues en systèmes monocomposés simples (Tableau 3. 5).

Tableau 3.7 : Constantes des cinétiques d'adsorption de couple (4NP/MO) pour les modèles pseudo-premier et pseudo deuxième ordre.

Adsorbant		Pseudo-Premier-Ordre						Pseudo- Deuxième -Ordre					
	$r \frac{[4NP]}{[MO]}$	4NP			MO			4NP			MO		
		Qe	K ₁	R ²	Qe	K ₂	R ²	Qe	K ₁	R ²	Qe	K ₂	R ²
FDG	1/3	5,88	0,194	0,94	8,35	0,303	0,95	5,99	0,090	0,96	8,48	0,116	0,95
	1	5,90	0,446	0,95	5,62	0,729	0,97	5,76	0,349	0,94	5,52	1,85	0,96
	3	5,78	0,061	0,98	0,88	0,019	0,96	5,54	0,015	0,94	0,94	0,027	0,96
FDH	1/3	5,61	0,180	0,94	7,41	0,370	0,94	5,37	0,060.	0,94	7,58	0,111	0,96
	1	5,20	0,057	0,93	5,31	0,113	0,91	5,02	0,010.	0,92	5,19	0,035	0,90
	3	4,86	0,270	0,91	0,79	0,175	0,92	4,92	0,096	0,91	0,81	0,475	0,88

Tableau 3.8 : Constantes des cinétiques d'adsorption de couple (4NP/Cd) pour les modèles pseudo-premier et pseudo deuxième ordre.

Adsorbants	Pseudo-Premier-Ordre						Pseudo- Deuxième -Ordre					
	4NP			Cd			4NP			Cd		
	Qe	K	R ²	Qe	K	R ²	Qe	K	R ²	Qe	K	R ²
FSG	9,24	0,164	0,91	4,72	1,030	0,95	9,58	0,032	0,95	4,73	1,87	0,95
FSH	8,54	0,144	0,96	4,42	0,470	0,91	8,69	0,044	0,96	4,49	0,332	0,92
FDG	9,38	0,530	0,93	4,71	1,345	0,91	9,38	0,411	0,92	4,77	0,493	0,92
FDH	8,21	0,235	0,90	4,45	0,304	0,94	8,48	0,052	0,93	4,54	0,137	0,97

Les cinétiques d'adsorption des deux polluants organiques en mélanges binaires (Tableau 3.7) sont bien décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, qui apparaît comme le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du 4NP et du MO, avec un coefficient de corrélation ($R^2 \geq 0,91$).

Ces résultats montrent une amélioration de l'adsorption du 4NP lorsqu'il est mélangé avec le MO. Pour le film FDG, les constantes de vitesse les plus élevées sont observées à $r = 1$ ($K_1 = 0,446 \text{ min}^{-1}$ pour le 4NP et $K_2 = 0,729 \text{ min}^{-1}$ pour le MO) avec d'excellents coefficients de corrélation ($R^2 = 0,95 - 0,97$), indiquant des cinétiques d'adsorption optimales à des concentrations égales.

Au rapport $r = 1/3$, des constantes de vitesse modérées sont observées ($K_1 = 0,194 \text{ min}^{-1}$ pour le 4NP et $K_2 = 0,303 \text{ min}^{-1}$ pour le MO), tandis qu'au rapport $r = 3$, les constantes de vitesse les plus faibles sont enregistrées ($K_1 = 0,061 \text{ min}^{-1}$ pour le 4NP et $K_2 = 0,019 \text{ min}^{-1}$ pour le MO).

Pour le film FDH, le comportement cinétique apparaît différemment puisque les valeurs les plus élevées de K sont observées ($0,270 \text{ min}^{-1}$ pour le 4NP à $r = 3$ et $0,370 \text{ min}^{-1}$ pour le MO à $r = 1/3$).

Les cinétiques d'adsorption des polluants en mélanges binaires organo-inorganiques sont présentées dans les Tableaux 3.8.

Pour l'ensemble des résultats, il apparaît clairement que les cinétiques d'adsorption sont correctement décrites par le modèle de pseudo-deuxième ordre, qui semble le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du 4NP et du Cd par les quatre matrices.

En effet, ce modèle donne le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 \geq 0,92$), et les valeurs de Q_e obtenues à partir du modèle de pseudo-deuxième ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

3.3.2.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de chaque adsorbat sur les matrices adsorbants, en présence d'un co-adsorbat, ont été tracées en fonction du rapport massique $r = \text{adsorbat}/\text{co-adsorbat}$. Comme le montrent les Figures 3.21 et 3.22 les isothermes obtenues ont été systématiquement comparées à celles obtenues pour les adsorbats utilisés séparément dans des systèmes monocomposés simples.

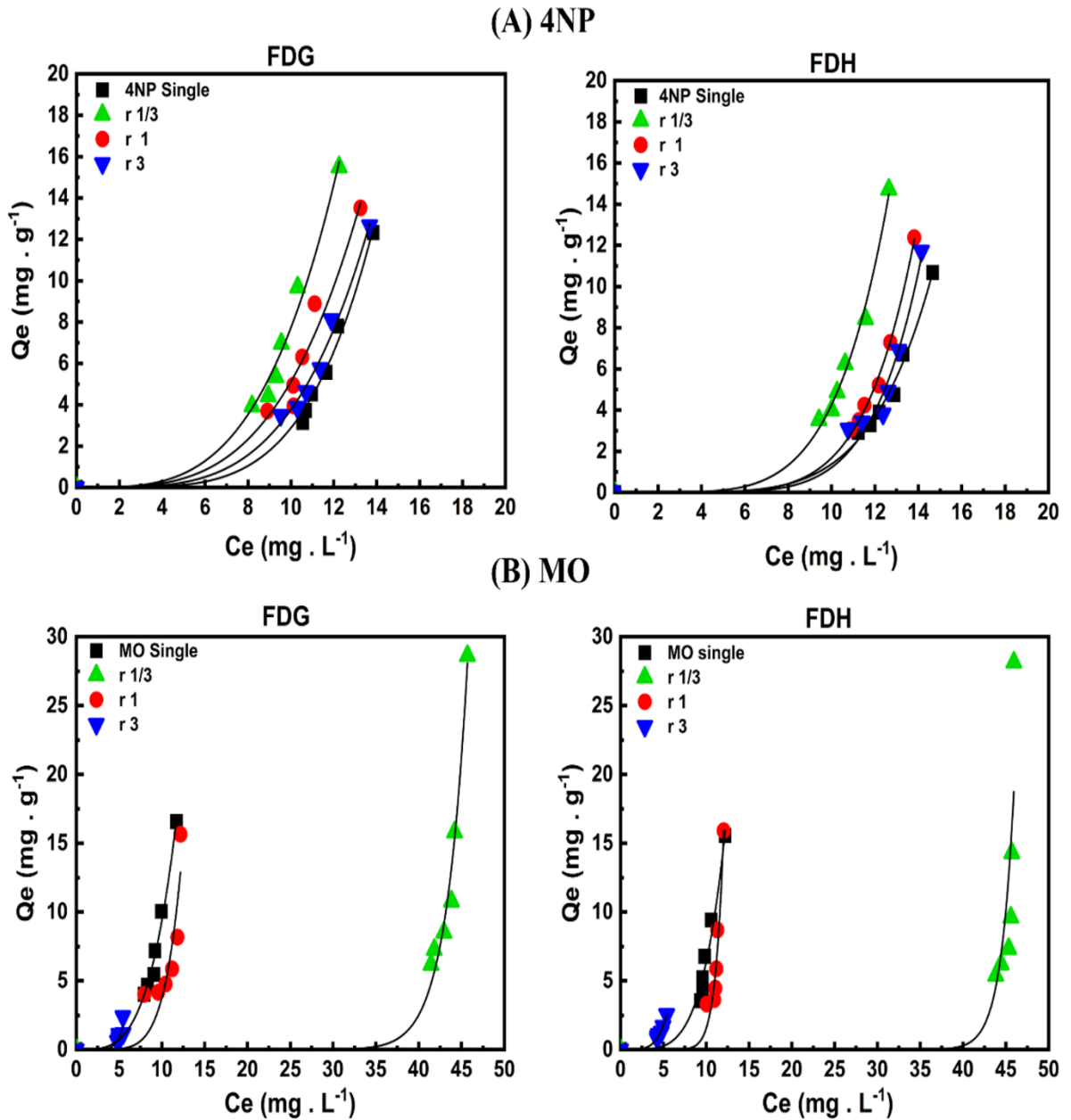


Figure.3.21 : Isothermes d'adsorption du 4NP et du MO sur les films en mélange binaire(4NP/MO): (A) 4NP (FDG, FDH) ; (B): MO (FDG, FDH) ($r = (4NP/MO) : 1/3, 1$ et 3) ; $t = 24h$.

Dans les systèmes binaires, les isothermes d'adsorption du 4NP et du MO sur les films déposés par dip-coating (FDG, FDH) à trois rapports massiques ($r = (4NP/MO) : 1/3, 1$ et 3) sont présentées dans la Figure 3.21. Elles fournissent des informations précieuses sur les performances de ces matériaux adsorbants et leurs capacités à éliminer chaque polluant organique en présence de l'autre adsorbant.

À pH 6, le 4NP existe principalement sous forme moléculaire ($pK_a = 7,13$) alors que le MO se présente sous sa forme anionique ($pK_a = 3,39$).

Comme indiqué dans la Figure 3.21, panneau (A), les matrices FDG et FDH présentent des capacités d'adsorption du 4NP plus élevées dans les systèmes binaires que dans les systèmes monocomposés simples, avec des capacités maximales atteignant environ $15,5 \text{ mg g}^{-1}$ pour FDG et $14,7 \text{ mg g}^{-1}$ pour FDH à $r = 1/3$, contre respectivement $12,5 \text{ mg g}^{-1}$ et 11 mg g^{-1} obtenues dans les systèmes monocomposés simples.

La présence de MO dans le mélange améliore l'adsorption du 4NP, et met en évidence un effet synergique entre les deux solutés. Cet entraînement peut être attribué à la pénétration des molécules de 4NP dans la conformation du MO via leurs noyaux aromatiques, établissant ainsi des interactions de type donneur–accepteur [2,11,90,86,234]. Par ailleurs, d'autres interactions peuvent intervenir et influencer le comportement global des deux molécules en solution :

i1 : Interactions hydrophobes moléculaires entre les cycles aromatiques du 4NP et/ou du MO et les sites de surface des adsorbants ;

i2 : Interactions électrostatiques entre les anions de MO et les surfaces de goethite chargées positivement ($pH_i > pH 6$) favorisant la co-adsorption du 4NP à proximité de ces zones actives ;

i3 : Interactions non polaires et liaisons hydrogène renforçant l'adsorption moléculaire du 4NP, notamment sur les surfaces d'HFO ($pH_i < 6$) ;

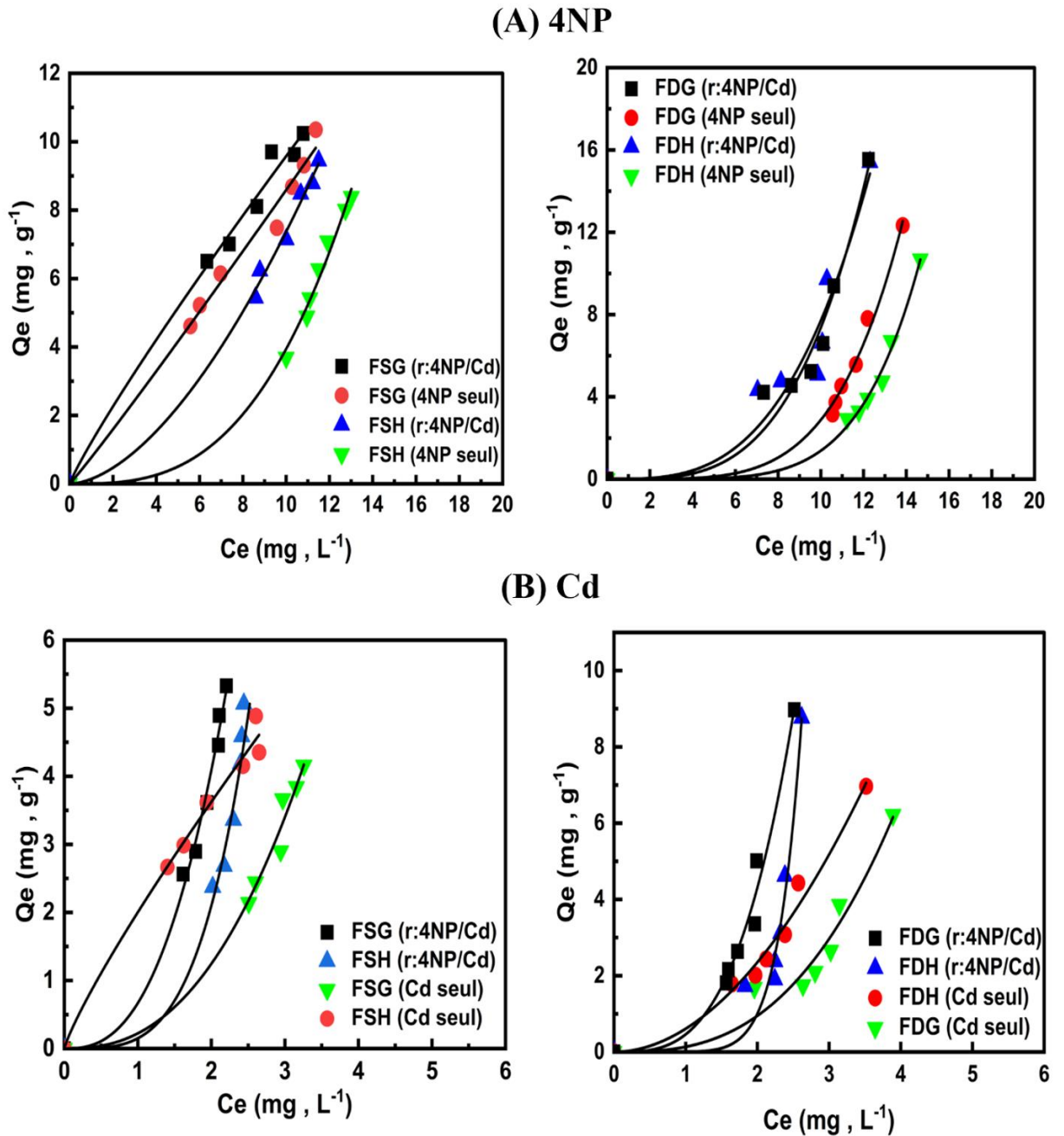


Figure 3.22 : Isothermes d'adsorption du 4NP et du Cd sur les films en mélange binaire(4NP/Cd): (A) 4NP (FDG, FDH); (FSG, FSH) (B): Cd (FDG, FDH) (FSG, FSH) ($r = (4NP/Cd) : 3/1$).

Les résultats des isothermes d'adsorption présentés dans la Figure 3.22 montrent une augmentation remarquable de la capacité d'adsorption dans le système binaire (4NP/Cd) par rapport aux systèmes monocomposés simples, pour l'ensemble des matrices étudiées.

Cette augmentation de la capacité d'adsorption du 4NP est particulièrement marquée pour les films FDG et FDH, où les capacités d'adsorption atteignent environ 15.54–15.40 mg·g⁻¹ dans un mélange 4NP/Cd, contre 10.5 et 9.5 mg·g⁻¹ respectivement pour les autres films. En revanche, pour l'adsorption des ions Cd²⁺; les films FDG et FDH montrent des capacités d'adsorption allant de 6.21 à 8.76 mg·g⁻¹ pour FDG et de 6.96 à 8.97 mg·g⁻¹ pour FDH.

Ces observations suggèrent que l'adsorption de ces deux solutés est plus efficace lorsqu'ils sont présents simultanément, ce qui indique un effet synergique entre les deux solutés, plutôt qu'une compétition stricte envers les sites actifs [2,11, 80,83,82 90,91,144].

3.3.2.2.1 Modélisation de l'adsorption compétitive

Sheindorf et al. [206] ont développé leur modèle à partir de l'équation de Freundlich et l'ont appelé modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (ou modèle SRS). Ce modèle est adapté dans le cas des systèmes (adsorbants contenant des surfaces hétérogènes/Mélanges d'adsorbats) particulièrement dans le cas où les adsorbats en mélange présentent des caractéristiques physico-chimiques voisines.

Dans notre étude, les valeurs des constantes de la compétition estimées à partir des résultats de modélisation mathématique sont obtenues en utilisant des régressions non-linéaires qui se base sur le choix de la minimisation de la fonction de l'erreur moyenne (F) comme critère de convergence en utilisant l'équation suivante [2] :

$$^aF = \sum_{j=1}^k \left(\frac{Q_i - Q_i^*}{Q_i} \right)^2 \quad \text{Eq. 3.1}$$

Où :

Q_i: représente la quantité adsorbée expérimentale de l'espèce i adsorbée à l'équilibre encompétition (mg/g) ;

Q*_i: représente la quantité adsorbée de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) prévue par le modèle.

Les résultats correspondants sont regroupés dans les Tableaux 3.9-3.10 ci-dessous.

Tableau 3.9 : Coefficients de compétition du modèle Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch pour le couple (4NP/MO).

Adsorbants	$r = \frac{[4NP]}{[MO]}$	a_{12}	a_F	a_{21}	a_F
FDG	1/3	0,073	0,051	13,69	59,72
	1	0,141	0,183	7,092	0,604
	3	0,123	0,055	8,130	0,408
FDH	1/3	0,071	0,035	14,08	18,42
	1	0,095	0,030	10,52	0,625
	3	0,092	0,167	10,86	0,014

Tableau 3.10 : Coefficients de compétition du modèle Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch pour le couple (4NP/Cd).

$r = \frac{[4NP]}{[Cd]}$	a_{12}	a_F	a_{21}	a_F
FDG	1,527	0,282	0,283	0,105
FDH	1,993	0,781	0,501	0,673
FSG	1,82	0,104	0,278	0,029
FSH	1,667	0,078	0,624	0,297

Les coefficients de compétition (a_{21}) pour le MO sont systématiquement plus élevés que ceux observés pour le 4NP (a_{12}), cet effet est particulièrement marqué à faibles valeurs de r , suggérant ainsi des interactions complexes entre les mécanismes compétitifs et coopératifs dans les systèmes binaire.

Pour FDG, (a_{12}) varie de 0,073 à $r = 1/3$ jusqu'à 0,141 à $r = 1$, ce qui reflète une augmentation des interactions lorsque les concentrations des adsorbats atteignent l'équilibre. Lorsque le rapport augmente à $r = 3$, ce coefficient diminue légèrement jusqu'à 0,123, suggérant ainsi une influence réduite du co-adsorbat à des concentrations plus élevées du composant principal. Ce comportement contrasté montre une diminution significative de (a_{21}) de 13,69 à $r = 1/3$ à 7,092 à $r = 1$, suivie d'une légère augmentation à 8,13 à $r = 3$.

Pour FDH, une tendance similaire est observée avec une augmentation modérée de (a_{12}) de 0,071 à $r = 1/3$ jusqu'à 0,095 à $r = 1$, suivie d'une stabilisation à 0,092 à $r = 3$. En revanche, (a_{21}) montre une diminution de 14,08 à $r = 1/3$ jusqu'à 10,86 à $r = 3$.

Ce comportement réciproque est conforme au cadre théorique du modèle SRS, où les coefficients s'ajustent dynamiquement pour refléter les affinités et les interactions relatives des adsorbats sous différents rapports de concentration [206].

Le Tableau 3.10 présente l'ajustement des données expérimentales au modèle de Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch (SRS), permettant de quantifier l'intensité de la compétition entre le 4NP et le Cd^{2+} lors de l'adsorption binaire. Dans telles conditions une réaction de complexation peut se produire entre les cations polarisants Cd^{2+} (ou CdOH^+) et les ligands moléculaires du 4-NP, suivie d'une adsorption sur les sites de surface de l'adsorbant.

L'analyse des écarts entre les données expérimentales et les valeurs prédites montre que le modèle SRS reproduit fidèlement la tendance globale des isothermes binaires, avec des erreurs d'estimation faibles et homogènes, ce qui témoigne de la robustesse de l'ajustement.

Ces résultats sont en parfait accord avec des études précédentes sur les systèmes d'adsorption binaires [2,81,86,91], où des modèles asymétrique similaires ont été observés.

CONCLUSION

Au terme de cette étude, nous avons réussi à atteindre notre objectif lié aux deux volets suivants :

- ✓ Elaboration et caractérisation d'une série de nouveaux matériaux sous forme de films à base de deux (oxy)hydroxydes de fer (goethite et HFO),
- ✓ Application des différents films préparés dans l'adsorption de trois polluants d'abord en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires.

La présente étude démontre avec rigueur la synthèse contrôlée et la caractérisation approfondie de films hybrides innovants constitués d'(oxy)hydroxydes de fer finement dispersés dans une matrice de polychlorure de vinyle (PVC), obtenus par voie sol-gel et déposés via les techniques de spin-coating et dip-coating.

Les résultats obtenus apportent des contributions substantielles à la compréhension des paramètres influençant la conception, les propriétés structurales et la performance fonctionnelle de ces composites, avec un fort potentiel pour des applications avancées.

En dissociant le processus d'évaporation de la formation du film, le dip-coating a permis de contrôler avec précision l'épaisseur comparable à celle du spin-coating.

La technique dip-coating assure bien une dispersion nanoparticulaire plus homogène et une réduction significative de l'agrégation contrairement à la technique spin-coating qui se caractérise par un séchage rapide, induit une tendance accrue à la formation d'amas particuliers et à une cristallisation partielle. Sa vitesse de rotation ainsi que le taux d'évaporation du solvant constituent des facteurs déterminants modulant l'épaisseur finale des films.

L'analyse diffractométrique DRX a confirmé l'intégration effective de phases cristallines de goethite ainsi que d'(oxy)hydroxydes ferriques amorphes (HFO) dans la matrice polymérique.

L'analyse microscopique par MEB atteste d'une dispersion particulaire homogène des agrégats ainsi d'une morphologie uniforme des films.

L'analyse spectroscopique FTIR valide l'incorporation des groupes hydroxydes de fer au sein du réseau PVC, attestée par les bandes caractéristiques Fe–O et Fe–OH.

L'analyse par XRF a révélé une réduction significative du contenu en Fe_2O_3 , passant d'environ 98,2 % dans la goethite pure et 97,7 % dans le HFO jusqu'à 54,2 % et 47,6 %, respectivement, dans leurs films composites.

L'analyse texturale (BET) a montré une diminution des surfaces spécifiques, passant de 151,3 à 15,75 et 14,76 m^2g^{-1} pour les composites HFOP et PVC et de 135,3 à 21,54 et 13,11 m^2g^{-1} pour les matrices goethite et PVC. Cette réduction, due à l'incorporation du PVC dans la matrice, se reflète ainsi sur la capacité totale d'adsorption des adsorbats sur les films, comparativement aux poudres pures.

Les analyses thermiques ATG-DTG et DSC révèlent la bonne dispersion homogène des (oxy)hydroxydes de fer, contribuant significativement à l'amélioration de leur stabilité thermique, Par ailleurs, les oxydes de fer accélèrent la déshydrochloruration tout en stabilisant la chaîne polymérique principale, via la formation de chlorures métalliques par capture des radicaux chlorés libres, limitant ainsi la libération de composés toxiques.

Il a été montré que les oxydes de fer accélèrent la déshydrochloruration tout en stabilisant la chaîne polymérique principale, via la formation de chlorures métalliques par capture des radicaux chlorés libres, limitant ainsi la libération de composés toxiques.

Les études liées aux cinétiques et aux isothermes d'adsorption attestent la grande efficacité des films nanocomposites dans l'élimination de trois polluants hydrosolubles organo-inorganiques aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires.

Les résultats des cinétiques d'adsorption montrent globalement qu'un temps de 300 minutes est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre, et que les vitesses d'adsorption de ces trois polluants évoluent selon la séquence suivante : $\text{Cd} > 4\text{NP} > \text{MO}$.

La modélisation des cinétiques d'adsorption des polluants 4NP et MO est correctement décrite par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ($R^2 \geq 0,92$) qui indique la domination des interactions physiques.

Les deux de pseudo-deuxième ordre, s'avère plus fiable dans la modélisation de l'adsorption du Cd, avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 \geq 0,92$).

Les isothermes d'adsorption de ces trois adsorbats obtenus dans les systèmes binaires montrent globalement que la présence d'un co-soluté dans le mélange semble modifier l'état d'équilibre dans les systèmes monocomposés simples. Dans de telles conditions, les deux solutés en mélange rentrent en compétition envers les sites actifs d'adsorbant avec la présence d'éventuelles interactions adsorbat/co-adsorbat.

Pour les deux mélanges (4NP/MO) et (4NP/Cd), l'étude de l'influence du rapport massique, de la nature de l'adsorbant et de la nature du co-adsorbat révèle que les quantités adsorbées de 4NP, en tant qu'adsorbat principal, semblent être améliorées par la présence de chaque co-soluté (MO ou Cd), via un effet synergique.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre que, pour chaque polluant individuel, le modèle de Freundlich semble être le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats utilisés.

En mélanges binaires, le modèle de Freundlich étendu (SRS) a permis de décrire l'adsorption simultanée de ces contaminants.

En définitive, les films composites à base d'(oxy)hydroxydes de fer incorporé dans du PVC présentent un potentiel technologique considérable pour des applications environnementales et industrielles, en raison de leur efficacité dans le traitement des eaux usées sans recours à des traitements complémentaires.

PERSPECTIVES

Au regard des propriétés prometteuses des nouveaux films poreux à base de goethite/PVC et HFO/PVC, des investigations plus approfondies s'avèrent indispensables pour explorer encore plus leur potentiel dans le cadre de futures applications en dépollution des eaux.

À ce stade de notre recherche, il est évident que l'étude est loin d'être achevée et qu'elle mérite d'être approfondie à travers l'analyse de systèmes plus complexes, afin de mieux simuler les conditions naturelles. Toutefois, nous considérons qu'il est pertinent de poursuivre cette investigation en effectuant les travaux suivants :

- Études sur des eaux de surface naturelles : Évaluer l'efficacité des films composites pour le traitement d'eaux réelles contaminées par des mélanges complexes de micropolluants organiques et inorganiques, notamment issus de lixiviats, afin d'apprécier leurs performances dans des conditions proches du terrain.
- Performances d'adsorption en systèmes ternaires ou plus complexes : Étudier l'adsorption des mélanges variés de polluants organiques et/ou inorganiques, afin d'examiner les interactions entre espèces et leur impact sur les mécanismes d'adsorption.
- Adsorption compétitive en conditions dynamiques : Examiner le comportement des films composites en régime d'écoulement continu, en présence de mélanges multicomposants.
- Régénération des matériaux : Étudier la régénération des films composites en réacteurs continus et discontinus afin d'optimiser leur cycle de vie et garantir leur durabilité pour des applications réelles de traitement de l'eau.
- Caractérisation des propriétés mécaniques : Analyser les propriétés mécaniques des films composites, notamment leur flexibilité, leur stabilité structurale et leur résistance en milieu aqueux, afin de garantir leur aptitude à une utilisation en conditions réelles de traitement des eaux.

REFERENCES

1. Zeng, A., Zeng, A., “Synthesis of a quaternized beta cyclodextrin-montmorillonite composite and its adsorption capacity for Cr(VI), methyl orange, and p-nitrophenol”, *Water Air Soil Pollut.*, V. 228, (2017), 3429.
2. Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J., “Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay,” *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 350, n° 1, (2010), 315 - 319.
3. Landarani, M., Arab Chamjangali, M., Bahramian, B., “Preparation and characterization of a novel chemically modified PVC adsorbent for methyl orange removal: Optimization, and study of isotherm, kinetics, and thermodynamics of adsorption process”, *Water, Air, Soil Pollution*, V. 231, (2020), 513.
4. Granados-Correa, F., Corral-Capulín, N. G., Olguín, M. T., Acosta-León, C. E., “Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite (γ -AlOOH) and goethite (α -FeOOH)”, *Chemical Engineering Journal*, 171 (3), (2011), 1027–1034.
5. Samsami, S., Mohamadi, M., Sarrafzadeh, M., Rene, E. R., Firoozbahr, M., “Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives”, *Process Safety and Environmental Protection*, V. 143, (2020), 138–163.
6. Herrero, M., Stuckey, D. C., “Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: A review”, *Chemosphere*, V. 140, (2015), 119-128.
7. Dotto, J., Fagundes-Klen, M. R., Veit, M. T., Palácio, S. M., Bergamasco, R., “Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater”, *Journal of Cleaner Production*, V. 208, (2019), 656–665.
8. Luo, H., Zeng, Y., He, D., Pan, X., “Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review”, *Chemical Engineering Journal*, V. 127191, (2020), 1–21.
9. Liu, Z.-Q., Kong, L.-Y., Fei, B.-L., “Highly efficient catalytic reduction of organic dyes, Cr(VI), and 4-nitrophenol, and photocatalytic degradation of MB by an inorganic–organic hybrid polyoxometalate”, *Applied Organometallic Chemistry*, (2024).
10. Zermane, F., Cheknane, B., Basly, J. P., Bouras, O., Baudu, M., “Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared clay and two hydrous ferric oxides”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 395, (2013), 212–216.
11. Pang, X., Ren, S., Di, X., Sun, S., “Study on the competitive adsorption performance of Direct Deep Blue and Methyl Orange on expanded graphite adsorbent,” *Materials Science and Engineering: A*, V. 2, (2014), 23 - 32.

12. Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., Martínez-Villegas, N., “Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes”, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, V. 67, n° 3, (2015).
13. Abdul Mubarak, N. S., Chuan, T. W., Khor, H. P., Jawad, A. H., Wilson, L., Sabar, S., “Immobilized Fe-loaded chitosan film for methyl orange dye removal: Competitive ions, reusability, and mechanism”, *Journal of Polymers and the Environment*, V. 29, (2020), 1050–1062.
14. Berillo, D., Al-Jwaid, A., Caplin, J., “Polymeric materials used for immobilization of bacteria for the bioremediation of contaminants in water”, *Polymers*, V. 13, n° 7, (2021), 1073.
15. Selim, S., Sawaby, A., Zahran, Z. S., “Electrical and optical properties of ferric oxide thin films prepared via a sol-gel method”, *Materials Research Bulletin*, V. 35, n° 14, (2000), 2123–2133
16. Mehta, N., “Overview of coating deposition techniques”, Department of Physics, Institute of Science, Banaras Hindu University, Varanasi, India, Wiley Library.
17. Almeida, A., Vale, A., Pires, R., Reis, R., Alves, N., “Layer-by-layer films based on catechol-modified polysaccharides produced by dip- and spin-coating onto different substrates”, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, V. 108, n° 7, (2020), 3441–3451.
18. Tahta Amrillah, C. A. C. Abdullah, D. P. Sari, Z. Mumtazah, F. P. Adila, F. Astuti, “Crafting a Next-Generation Device Using Iron Oxide Thin Film: A Review”, *Crystal Growth & Design*, 21 (12), (2021), 7326–7352.
19. Avşar, C., “An overview to current trends in metal oxide thin film preparation methods”, *Int. J. Chem. Technol.*, V. 7, n° 2, (2023), 239–243.
20. Mathur, S., Veith, M., Sivakov, V., Shen, H., Huch, V., Hartmann, U., Gao, H. B., “Phase-selective deposition and microstructure control in iron oxide films obtained by single-source CVD”, *Chemical Vapor Deposition*, V. 8, n° 6, (2002), 277–283.
21. Fubini, M., "Adsorption Calorimetry in Surface Chemistry", *Journal of Surface Science*, V. 10, (2023), 115-130.
22. Ross, A., “Surfaces and Adsorption”, *Journal of Surface Science*, V. 12, n° 5, (2023), 122-135.
23. Bonzel, H.P., “Adsorption, Desorption, and Surface Reactions”, *Surface Science Journal*, V. 15, n° 4, (2023), 200-210.
24. Kawai, M., “Experimental evidence on molecular interaction in desorption and adsorption of CO molecules on metal surfaces,” *India-Japan Seminar on New Materials*, V. 20, n° 6, (September 1997), 769 - 776.
25. Ginoux, J., Cuesta, L., Nguyen, N., Jerrentrup, R., Amari, D., “Chemisorption and physisorption of CO₂ on cation exchanged zeolites A, X and MOR,” *Journal of Thermal Analysis*, V. 38, (1992), 1005 - 1015.

26. M. Mohseni, M. Ganji and A. Bakhshandeh. "Simple benzene derivatives adsorption on defective single-walled carbon nanotubes: a first-principles van der Waals density functional study." *Journal of Molecular Modeling*, 19 (2013), 1059-1067.
27. Carlos-Andres Palma, F. Hanke, M. Cecchini, M. Persson, P. Samorí, Jonas Björk, "Adsorption of Aromatic and Anti-Aromatic Systems on Graphene through π - π Stacking", *Journal of Physical Chemistry Letters*, V. 1, (2010), 3407-3412.
28. Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G., "Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption of dissolved aromatics on activated carbon", *Carbon*, V. 38, (2000), 1807-1819.
29. Sodupe, M., Rimola, A., "Physisorption vs. chemisorption of probe molecules on boron nitride nanomaterials: the effect of surface curvature," *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, V. 15, n° 31, (2013), 13190 - 13198.
30. Gupta, S., Karim, K., "Biosorption of nitrophenols on anaerobic granular sludge," *Environmental Technology*, V. 23, n° 12, (2002), 1379 - 1384.
31. Varank, G., Demir, A., Yetilmezsoy, K., Top, S., Sekman, E., Bilgili, M., "Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by natural low-cost adsorbents," *Environmental Technology*, V. 33, n° 4, (2012), 431 - 438.
32. Fakhri, A., Adami, S., "Adsorption of 4-Chloro-2-Nitrophenol by Zero Valent Iron Nanoparticles and Pd-Doped Zero Valent Iron Nanoparticles Surfaces: Isotherm, Kinetic and Mechanism Modeling," *Journal of Physical Chemistry & Biophysics*, V. 3, n° 1, (2013), 1 - 5.
33. Dhorabe, P., Lataye, D., Ingole, R., "Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from *Acacia glauca* sawdust," *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, V. 73, n° 4, (2016), 955 - 966
34. Sajadi, S., Abdullah, S., Khalid, H., Yassein, A., Kolo, K., Hamad, S., "Green synthesis of highly recyclable CuO/eggshell nanocomposite to efficient removal of aromatic containing compounds and reduction of 4-nitrophenol at room temperature," *Surfaces and Interfaces*, V. 11, (2018), 106 - 113.
35. Mishra, S., Yadav, S., Koduru, J., Rawat, S., Singh, J., "Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties," *Journal of Environmental Management*, V. 246, (2019), 362 - 373.
36. Gholamnia, R., Abtahi, M., Saeedi, R., Khaloo, S., "Synthesis and characterization of a new magnetic adsorbent for removal of 4-nitrophenol: application of response surface methodology," *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, V. 80, n° 8, (2019), 1430 - 1442.
37. Ashrafi, S., Safari, G., Sharafi, K., Jaafari, J., Kamani, H., "Adsorption of 4-Nitrophenol on calcium alginate-multiwall carbon nanotube beads: Modeling, kinetics, equilibriums

- and reusability studies,” *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 173, (2021), 440 - 449.
38. Lang, D., Shi, M., Xu, X., He, S., Yang, C., Wang, L., Wang, W., Wu, R., Wang, J., “DMAEMA-grafted cellulose as an imprinted adsorbent for the selective adsorption of 4-nitrophenol,” *Cellulose*, V. 28, n° 10, (2021), 6481 - 6498.
 39. Ewis, D., El-Naas, M., Nasser, M., Ba-Abbad, M., Mohammad, A., Mahmud, N., Benamor, A., “Adsorption of 4-Nitrophenol onto Iron Oxide Bentonite Nanocomposite: Process Optimization, Kinetics, Isotherms and Mechanism,” *International Journal of Environmental Research*, V. 16, (2022), 1087 - 1098.
 40. Jusoh, N., Azani, N., Paad, K., Ghafar, N., “Luffa Cylindrica Fibers Unveiled: A Sustainable Approach for 4-Nitrophenol Removal in Aqueous Solutions through Activated Carbon Utilization,” *Malaysian Journal of Catalysis*, V. 30, (2023), 45 - 56.
 41. Wang, Q., Qiao, J., Xiong, Y., Dong, F., Xiong, Y., “A novel ZIF-8@IL-MXene/poly (N-isopropylacrylamide) nanocomposite hydrogel toward multifunctional adsorption,” *Environmental Research*, V. 242, (2024), 117568.
 42. Choudhary, R., Aravamudan, K., Renganathan, T., “Sequentially optimized process towards sustainable synthesis of activated carbon from wild thornbush for 4-nitrophenol and industrial effluent treatment,” *Environmental Science and Pollution Research*, V. 31, (2024), 24986 - 25013.
 43. Gautam, N., Deka, D., Das, G., “Efficient adsorption of nitroaromatic compounds from reusable hierarchical porous biochar emanates from the Ananas comosus crown and Citrus limetta fibers,” *Chemical Engineering Science*, V. 308, (2025), 121408
 44. Zhao, L., Zou, W., Zou, L., He, X., Song, J., Han, R., “Adsorption of methylene blue and methyl orange from aqueous solution by iron oxide-coated zeolite in fixed bed column: predicted curves,” *Desalination and Water Treatment*, V. 22, (2010), 258-264
 45. Saleh, T., Al-Saadi, A., Gupta, V., “Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange,” *Journal of Molecular Liquids*, V. 191, (2014), 85 - 91.
 46. Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., Sillanpää, M., “Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption,” *Chemical Engineering Journal*, V. 259, (2015), 1 - 10.
 47. Chennouf-Abdellatif, Z., Checknane, B., Zermane, F., Gaigneaux, E. M., Mohammedi, O., Bouchenafa-Saib, N., “Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and Rhodamine B adsorption onto prepared activated carbon based on synthetic and agricultural wastes,” *Desalination and Water Treatment*, V. 67, (2017), 284 - 291.
 48. Khan, T., Rahman, R., Khan, E., “Adsorption of malachite green and methyl orange onto waste tyre activated carbon using batch and fixed-bed techniques: isotherm and kinetics modeling,” *Modeling Earth Systems and Environment*, V. 3, (2017), 1 - 9.

49. Yu, J., Zhang, X., Wang, D., Li, P., "Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure," *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, V. 77, n° 5-6, (2018), 1057 - 1066.
50. Guo, S., Zhang, J., Li, X., Zhang, F., Zhu, X., "Fe₃O₄-CS-L: a magnetic core-shell nano adsorbent for highly efficient methyl orange adsorption," *Water Science and Technology*, V. 77, n° 3, (2018), 628 - 637.
51. Fadhil, O., Eisa, M., "Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions by Adsorption Using Corn Leaves as Adsorbent Material," *Journal of Engineering*, V. 2019, (2019), 1 - 7.
52. Bekhoukh, A., Zeggai, F., Moulefera, I., Benyoucef, A., Bachari, K., "Anionic Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon Reinforced Conducting Polyaniline as Adsorbent: Synthesis, Characterization, Adsorption Behavior, Regeneration and Kinetics Study," *Journal of Polymers and the Environment*, V. 30, (2021), 886 - 895.
53. Karami, A., Sabouni, R., Al-Sayah, M.H. et al. Adsorption potentials of iron-based metal-organic framework for methyl orange removal: batch and fixed-bed column studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **18**, 3597–3612 (2021).
54. Du, J., Zhang, M., Dong, Z., Yang, X., Xiong, H., Zeng, Z., Chen, Z., Zhao, L., "Facile Fabrication of Quaternary Ammonium Salt Modified Cotton Linter by Radiation Grafting and its Effective Removal of Methyl Orange: Batch and Dynamic Flow Mode Studies," *Fibers and Polymers*, V. 23, (2022), 925 - 934.
55. Tahari, N., Izaguirre, N., Ayadi, S., Houwaida, N., De Hoyos-Martinez, P., Labidi, J., Abderrabba, M., "Preparation of chitosan/tannin and montmorillonite films as adsorbents for Methyl Orange dye removal," *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 216, (2022), 184 - 192.
56. Cheng, X., Jiang, D., Chen, H., Barati, B., Yuan, C., Li, H., Wang, S., "Multi-stage adsorption of methyl orange on the nitrogen-rich biomass-derived carbon adsorbent: DFT and MD evaluation," *Chemosphere*, V. 296, (2023), 139218.
57. Khalaji, A., López-Maldonado, E., "Chitosan/polyvinyl acetate/manganese ferrite as an eco-friendly adsorbent for separation of methyl orange dye from aqueous solution," *Results in Chemistry*, V. 6, (2024), 100467.
58. Yu, Q., Li, Y., Wang, Y., Zhang, H., Qi, M., Song, L., Wang, B., "Modularized microfluidic synthesis of functional chitosan adsorbents for deep treatment of azo dye effluent," *Journal of Dispersion Science and Technology*, V. 46, n° 1, (2025), 1 -10
59. Hosseinpour, E., Rahbar-Kelishami, A., "Cationic surfactant modified NaY zeolite: Preparation, investigating the effect of surfactant concentration, and application for methyl orange adsorption from aqueous solution," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 13, n° 3, (2025), 116406.

60. Ooishi, K., Ogino, K., Nishioka, H., Muramatsu, Y., "Characterization and Cadmium Ion-Removing Property of Adsorbents Synthesized from Inorganic Wastes," IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, V. 18, (2011), 162020.
61. Yaacoubia, H., Moufliha, M., Sebtib, S., Zidania, O., Gouraib, M., "Removal of Cadmium from water using Natural phosphate as Adsorbent," Journal of Environmental Science and Technology, V. 7, (2014), 45 - 55.
62. Jain, M., Garg, U., Sillanpää, M., Garg, V., Kadirvelu, K., "Cadmium Removal from Wastewater using Carbonaceous Adsorbents Prepared from Sunflower Waste," International Journal of Environmental Research, V. 9, (2015), 1079 - 1088.
63. Kahrizi, P., Mohseni-Shahri, F., Moeinpour, F., "Adsorptive removal of cadmium from aqueous solutions using NiFe₂O₄/hydroxyapatite/graphene quantum dots as a novel nano-adsorbent," Journal of Nanostructure in Chemistry, V. 8, (2018), 441 - 452.
64. Kumar, P., Kumar, P., "Removal of cadmium (Cd-II) from aqueous solution using gas industry-based adsorbent," SN Applied Sciences, V. 1, 365 (2019), 1 - 9.
65. Rani, K., Naidu, K., Ramesh, K., Sarma, G., "Modified Laterite Adsorbent for Cadmium Removal from Wastewater," Journal of The Institution of Engineers (India): Series D, V. 101, (2020), 1 - 7
66. Alyasi, H., Mackey, H., Loganathan, K., McKay, G., "Adsorbent minimisation in a two-stage batch adsorber for cadmium removal," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V. 81, (2020), 153 - 160.
67. Calderón, C., Levío-Raimán, M., Diez, M., "Cadmium removal for marine food application: comparative study of different adsorbents," International Journal of Environmental Science and Technology, V. 19, (2021), 8871 - 8884.
68. Rao, R., Dinesh, B., Mekala, S., Babu, R., Ravindhranath, K., "Novel adsorbents for the removal of toxic cadmium ions from polluted water," International Journal of Phytoremediation, V. 25, (2022), 1127 - 1141
69. Mohamad, N., Azmi, A., Hamzah, S., Rodzi, N., Zahid, M., Habib, A., Hairom, N., Razali, N., "Copperas-coated zeolite as an efficient adsorbent for cadmium removal from synthetic wastewater," Desalination and Water Treatment, V. 267, (2022), 1 - 9.
70. Tripathi, A., Chauhan, M., Rajput, N., Kumari, S., Lamba, N., "Comparative study of recyclable chemically modified citrus fruit peel (bio-adsorbents) for removal of Cadmium ion from aqueous solution," Research Journal of Chemistry and Environment, V. 26, (2022), 13 - 22.
71. Yang, K., Cheng, Z., Luo, W., Guo, B., Zhang, B., Zhang, Y., "Adsorption performance and mechanisms of MgO-modified palygorskite/biochar composite for aqueous Cd (II): Experiments and theoretical calculation," Applied Surface Science, V. 638, (2023), 157965.
72. Liu, S.-Z., Ding, W., Zhang, H.-W., Li, Z.-S., Tian, K.-C., Liu, C., Geng, Z.-C., Xu, C.-Y., "Magnetized bentonite modified rice straw biochar: Qualitative and quantitative analysis of Cd(II) adsorption mechanism," Chemosphere, V. 359, (2024), 142262.

73. Elamin, N. Y., Elamin, M. R., Alhussain, H., Alotaibi, M. T., Alluhaybi, A. A., El-Bindary, A. A., "Electrospun nanofibers of polycaprolactone loaded with chitosan/carbon quantum dots composite for adsorptive removal of Cd(II) ions from wastewater: Adsorption, kinetics, thermodynamics, and BOX Behnken design," *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 308, n 4, (2025), 142680.
74. Wicks, S., Richardson, N., Meakin, B., "Competitive sorption behaviour in Nylon 6," *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, V. 32, (1980), 456 - 463.
75. Selvakumar, A., Hsieh, H., "Competitive adsorption of organic compounds by microbial biomass," *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, V. 23, (1988), 729 - 744.
76. Undabeytia, T., Morillo, E., Maqueda, C., "Simultaneous adsorption of cadmium and a cationic pesticide on montmorillonite," *Toxicological & Environmental Chemistry*, V. 43, (1994), 77 - 84.
77. Shin, W., Song, D., "Solubility-normalized Freundlich isotherm for the prediction of sorption of phenols in HDTMA modified montmorillonite," *Geosciences Journal*, V. 9, (2005), 249 - 259.
78. Srivastava, V., Mall, I., Mishra, I., "Modelling Individual and Competitive Adsorption of Cadmium(II) and Zinc(II) Metal Ions from Aqueous Solution onto Bagasse Fly Ash," *Separation Science and Technology*, V. 41, (2006), 2685 - 2710.
79. Vişa, M., Enesca, A., Duţă, A., "Simultaneous Adsorption of Methyl Orange and Heavy Metals from Solution Using Fly Ash," *Advanced Materials Research*, V. 79-82, (2009), 247 - 250.
80. Arcibar-Orozco, J., Rangel-Méndez, J., Díaz-Flores, P., "Simultaneous Adsorption of Pb(II)-Cd(II), Pb(II)-Phenol, and Cd(II)-Phenol by Activated Carbon Cloth in Aqueous Solution," *Water, Air, & Soil Pollution*, V. 226, (2014), 1 - 10.
81. M., Hamidouche, S., Bouras, O., Zermane, F., Cheknane, B., Debord, J., Bollinger, J., Baudu, M., Houari, M., Cheknane, B., Harel, M., "Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon," *Chemical Engineering Journal*, V. 279, (2015), 964 - 972.
82. Zou, W., Han, X., Liu, L., Li, H., "Investigation of synergistic adsorption between methyl orange and Cd(II) from binary mixtures on magnesium hydroxide modified clinoptilolite," *Korean Journal of Chemical Engineering*, V. 33, (2016), 2073 - 2083.
83. Al-Malack, M., Dauda, M., "Competitive adsorption of cadmium and phenol on activated carbon produced from municipal sludge," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 5, (2017), 2718 - 2729.
84. Gordillo-Ruíz, F., Sánchez-Ruíz, F., Mendoza-Castillo, D., Reynel-Ávila, H., Bonilla-Petriciolet, A., "Dynamic fuzzy neural network for simulating the fixed-bed adsorption of cadmium, nickel, and zinc on bone char," *International Journal of Environmental Science and Technology*, V. 15, (2018), 915 - 926.

85. Sun, X., Zhou, Y., Zheng, X., "Comparison of adsorption behaviors of Fe-La oxides co-loaded MgO nanosheets for the removal of methyl orange and phosphate in single and binary systems," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 8, (2020), 104252.
86. Li, Y., Pan, B., Xu, H., Liu, X., Shi, G., Miao, H., "Single and Binary Dye Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange in Alcohol Aqueous Solution via Rice Husk Based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies," *Chemical Research in Chinese Universities*, V. 36, (2020), 1272 - 1278.
87. Meng, Z., Huang, S., Wu, J., Lin, Z., "Competitive adsorption and immobilization of Cd, Ni, and Cu by biochar in unsaturated soils under single-, binary-, and ternary-metal systems," *Journal of Hazardous Materials*, V. 451, (2023), 131106.
88. Bampi, J., Da Silva, T., Da Luz, C., Pasquali, G., Dervanoski, A., Tochetto, G., "Study of the competitive effect on the adsorption of phenol and 4-nitrophenol in a batch reactor and fixed-bed column using coconut shell activated carbon," *Journal of Water Process Engineering*, V. 49, (2024), 103157.
89. Mubarak, A. S., Salih, S. S., Kadhom, M., Ghosh, T. K., "Competitive and non-competitive adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution using Zr-BADS metal organic frameworks," *Sustainable Chemistry for the Environment*, V. 9, (2025), 100231.
90. Huang, G., Zhang, L., Xin, Y., Liu, Y., Zhang, Y., Chen, J., Zhang, M., Zhang, R., "Removal of methyl orange and methylene blue by bimetallic zinc/cobalt metal-organic skeleton/carbon nanotubes (Zn/Co-ZIF@CNTs)," *RSC Advances*, V. 15, (2025), 4681 - 4692.
91. Husaini, M., Ibrahim, M. B., "Adsorption of cationic and anionic dyes in single and binary adsorption of cationic and anionic dyes onto activated carbon derived from agricultural waste," *Journal of Materials and Environmental Science*, V. 16, n° 5, (2025), 881 - 893.
92. Taylor, R., "Some Observations on the Formation and Transformation of Iron Oxides," *Journal of Chemical Society: Faraday Transactions*, V. 85, (1990), 85 - 103.
93. Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., Schulze, D. G., "Iron Oxides," *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed., edited by J.B. Dixon S.B. Weed, Soil Science Society of America, (1989), 379 - 438.
94. Schwertmann, U., Taylor, R.M., "Iron oxides," *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed., edited by J.B. Dixon S.B. Weed, Soil Science Society of America, (1989), 379 - 438.
95. Murray, J. W., "Chapter 2. Iron Oxides," *Marine Minerals*, (1979), 47 - 98
96. Schwertmann, U., Cornell, R., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, (2003).
97. Jolivet, J., "Iron Oxides: An Example of Structural Versatility," in *Metal Oxide Nanostructures Chemistry*, (2019), 1 - 23
98. Burns, R. G., McHardy, W. J., Breckle, S. W., "Iron oxide mineralogy of some Australian soils," *Geoderma*, V. 18, (1977), 1 - 22.

99. Faivre, D., *Iron Oxides: From Nature to Applications*, Wiley-VCH, (2016).
100. Schroeder, D., "Zur Geschichte des Mineralnamens 'Goethit'", *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, V. 151, (1988), 137–139
101. Chukhrov, F. V., Zvyagin, B. B., Gorshkov, A. I., Ermilova, L. P., Balashova, V. V., "Ferrihydrite", *Izv. Akad. Nauk, Ser. Geol.*, V. 4, (1973), 23–34
102. Eggleton, R. A., Fitzpatrick, R. W., "New data and a revised structural model for ferrihydrite", *Clays Clay Miner.*, V. 36, (1988), 111–124.
103. Domingo, C., Rodriguez-Clemente, R., Blesa, M., "Morphological properties of α -FeOOH, γ -FeOOH and Fe₃O₄ obtained by oxidation of aqueous Fe(II) solutions", *J. Colloid Interf. Sci.*, V. 165, (1994), 244–252.
104. Cornell, R. M., Schwertmann, U., "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1996).
105. Mohapatra, M., Anand, S., "Synthesis and Applications of Nano-Structured Iron oxides/Hydroxides – a Review", *Int. J. Eng. Sci. Tech.*, V. 2, (2011).
106. Christensen, A. N., "Hydrothermal preparation of goethite and hematite from amorphous iron(III) hydroxide", *Acta Chem. Scand.*, V. 22, (1968), 1487–1490
107. Cannas, C., Gatteschi, D., Musinu, A., Piccaluga, G., Sangregorio, C., "Structural and magnetic properties of Fe₂O₃ nanoparticles dispersed over a silica matrix", *J. Phys. Chem.*, V. 102, (1998), 7721–7726.
108. Ennas, G., Musinu, A., Piccaluga, G., Zedda, D., Gatteschi, D., Sangregorio, C., Stanger, J. L., Concas, G., Spano, G., "Characterization of iron-oxide nanoparticles in a Fe₂O₃-SiO₂ composite prepared by a sol-gel method", *Chem. Mater.*, V. 10, (1998).
109. Pascal, C., Pascal, J. L., Favier, F., Elidrissi Moubtassim, M. L., Payen, C., "Electrochemical synthesis for the control of γ -Fe₂O₃ nanoparticle size: Morphology, microstructure, and magnetic behavior", *Chem. Mater.*, V. 11, (1999), 141–147
110. Zhang, Z., Zhang, Q., Xu, L., Xia, Y., "Preparation of nanometer γ -Fe₂O₃ by an electrochemical method in non-aqueous medium and reaction dynamics", *Synth. React. Inorg. Met-Org. Nano-Met. Chem.*, V. 37, (2007), 53–56.
111. Elizabeth, P., "Nanotechnology yields transparent magnet – tiny iron oxide particles become more transparent than in bulk form", *Science News*, (1992), July 11.
112. Miyata, T., Ishino, Y., Hirashima, T., "Catalytic reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of iron(III) oxide hydroxide", *Synthesis*, (1978), 834–835.
113. Li, P., Miser, D., Rabiei, S., Yadav, R., Hajaligol, M. R., "The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles", *Appl. Catal. B: Environ.*, V. 43, (2003), 151162.

114. Neri, G., Bonavita, A., Rizzo, G., Galvagno, S., Capone, S., Siciliano, P., "Methanol gas-sensing properties of CeO₂-Fe₂O₃ thin films", *Sensor Actuat. B-Chem.*, V. 114, n° 2, (2006), 687-695.
115. Reddy, C. V. G., Cao, W., Tan, O. K., Zhu, W., "Preparation of Fe₂O₃(0.9)-SnO₂(0.1) by hydrazine method: application as an alcohol sensor", *Sensor Actuat. B-Chem.*, V. 81, n° 2-3, (2002), 170-175.
116. Goya, G. F., Berquo, T. S., Fonseca, F. C., Morales, M. P., "Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, V. 94, (2003), 3520-3528.
117. Tsakalakos, T., *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications*, NATO Sci. Ser. II: Math. Phys. Chem., Kluwer Academic Publishers, (2003), p. 1128.
118. Yang, Y., Tian, Q., Wu, S., Li, Y., Yang, K., Yan, Y., Shang, L., Li, A., Zhang, L., "Blue light-triggered Fe²⁺ release from monodispersed ferrihydrite nanoparticles for cancer iron therapy", *Biomaterials*, V. 271, (2021), 120739.
119. Zheng-Bin, Z., "Adsorption of natural dissolved organic matter onto goethite in seawater," *Environmental Science Technology*, V. 34, (2000), 1212 - 1218.
120. Lai, C., Chen, C., Lee, C., Wei, B., "Adsorptive characteristics of cadmium and lead on the goethite-coated sand surface," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, V. 36, (2001), 747 - 763.
121. Salami, N., Adekola, F., "A study of sorption of cadmium by goethite in aqueous solution," *Bulletin of The Chemical Society of Ethiopia*, V. 16, (2002), 1 - 7.
122. Lakshminathiraj, P., Raju, G., Narasimhan, B., Prabhakar, S., "Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide," *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 304, n° 2, (2006), 317 - 322.
123. Ji-Min, F., Hong-Gang, Y., Tao, M., Ya-Wen, M., Zhen-Ya, S., "Study of adsorption and thermal desorption of pollutants in paper-making wastewater on/from biomineralized goethite," *Environmental Science & Technology*, V. 40, (2006), 1053 - 1058.
124. Buekers, J., Smolders, E., Maes, A., Amery, F., "Long-term reactions of Ni, Zn, and Cd with iron oxyhydroxides depend on crystallinity and structure and on metal concentrations," *European Journal of Soil Science*, V. 59, (2008), 439 - 448.
125. Brinza, L., Benning, L., Statham, P., "Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite," *Mineralogical Magazine*, V. 72, (2008), 385 - 388.
126. Aryal, R. Kandasamy, J., Mohammed, T., Vigneswaran, S., Loganathan, P., "Hydrous iron oxide for removal of inorganic contaminants in simulated stormwater: A batch sorption kinetics study," *Korean Journal of Chemical Engineering*, V. 28, (2011), 1706 - 1712.

127. Mohapatra, M., Singh, P., Anand, S., Mishra, B., Mohapatra, L., "A comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite," *International Journal of Engineering Science and Technology*, V. 2, (2011), 63784.
128. Wei, Y., Zhang, M., Huang, M., "Nano-Iron Hydroxides/Oxides Modified Slag on the Treatment of Simulated Methyl Orange Wastewater," *Advanced Materials Research*, V. 583, (2012), 383 - 386.
129. Liu, H., Yang, T., Lan, H., Liu, R., Qu, J., Gong, W., "Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: Competitive adsorption effects," *Separation and Purification Technology*, V. 92, (2012), 100 - 105.
130. Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., Chattopadhyaya, M. C., "Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 1, No. 3, (2013), pp. 281–289.
131. Lu, M., Parsonage, D., Nikoloski, A., Das, R., Singh, P., Peng, J., Zhang, L., Li, W., "Microwave-Assisted Preparation and Physical Characterisation of Iron Oxyhydroxides Adsorbents for Arsenic Removal from Aqueous Solutions," *Advanced Materials Research*, V. 634-638, (2013), 249 - 253.
132. Li, N., Wang, Z., Zhao, L., Ren, J., "Removal of Cr(VI) ions from wastewater using nanosized ferric oxyhydroxide loaded anion exchanger on a fixed-bed column," *Desalination and Water Treatment*, V. 52, (2014), 3572 - 3578.
133. Chung, S., An, B., Choi, J., Lee, S., Kim, S., Song, M., Ryu, J., "Modified composites based on mesostructured iron oxyhydroxide and synthetic minerals: a potential material for the treatment of various toxic heavy metals and its toxicity," *Journal of Hazardous Materials*, V. 267, (2014), 161 - 168.
134. Yao, S., Liu, Z., Shi, Z., "Adsorption behavior of cadmium ion onto synthetic ferrihydrite: effects of pH and natural seawater ligands," *Journal of the Iranian Chemical Society*, V. 11, (2014), 1545 - 1551.
135. Kokkinos, E., Zouboulis, A., Simeonidis, K., Mitrakas, M., "Mercury removal from drinking water by single iron and binary iron-manganese oxyhydroxides," *Desalination and Water Treatment*, V. 54, (2015), 2082 - 2090.
136. Santos-Carballal, D., Leeuw, N., King, H., "A computational study of the interaction of organic surfactants with goethite α -FeO(OH) surfaces," *RSC Advances*, V. 6, (2016), 91893 - 91903.
137. Liu, J., Ge, F., Zhu, R., Zhu, J., He, H., Xi, Y., Xu, Y., Xu, T., "Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite," *Chemosphere*, V. 144, (2016), 1148 - 1155.
138. Li, Z., Zhang, Y., "Heavy metals removal using hydrogel-supported nanosized hydrous ferric oxide: Synthesis, characterization, and mechanism," *The Science of the Total Environment*, V. 580, (2017), 776 - 786.

139. Munagapati, V., Yarramuthi, V., Kim, D., "Methyl orange removal from aqueous solution using goethite, chitosan beads and goethite impregnated with chitosan beads," *Journal of Molecular Liquids*, V. 240, (2017), 329 - 339.
140. Sawood, G. M., Gupta, S. K., "Arsenate adsorption from aqueous solution using iron-loaded *Azadirachta indica* roots: batch and fixed-bed column study," *Desalination and Water Treatment*, V. 203, (2020), 292 - 308.
141. Zhao, L., Basly, J., Baudu, M., "Macroporous alginate/ferrihydrite hybrid beads used to remove anionic dye in batch and fixed-bed reactors," *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V. 74, (2017), 129 - 135.
142. Al-Ahmari, S., Watson, K., Fong, B., Ali, H., Ruyonga, R., "Adsorption kinetics of 4-n-nonylphenol on hematite and goethite," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 6, (2018), 2304 - 2312.
143. Hawash, H., Majzlan, J., Chmielewska, E., Netriová, Z., Sokolík, R., Pálková, H., Hudec, P., "Innovative comparable study for application of iron oxyhydroxide and manganese dioxide modified clinoptilolite in removal of Zn(II) from aqueous medium," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 6, (2018), 6654 - 6663.
144. Liu, J., Parker, S., Zhu, R., Molinari, M., He, H., Lin, X., Zhu, J., Liang, X., "Synergistic adsorption of Cd(II) with sulfate/phosphate on ferrihydrite: An in situ ATR-FTIR/2D-COS study," *Chemical Geology*, V. 477, (2018), 12 - 21.
145. Pillai, P., Lakhtaria, Y., Khalid, M., Dharaskar, S., "Synthesis, characterization, and application of iron oxyhydroxide coated with rice husk for fluoride removal from aqueous media," *Environmental Science and Pollution Research*, V. 27, (2019), 20606 - 20620.
146. Huang, B., Peng, C., Yang, A., Zhu, H., Shi, L., Guo, Z., Xiao, X., "Mechanism of synergistic adsorption of arsenic and cadmium by aluminium-substituted ferrihydrites," *Huan jing ke xue= Huanjing kexue*, V. 40, n° 5, (2019), 2287 - 2294.
147. Usman, M., Ernst, M., Katsoyiannis, I., Waseem, M., Zarebanadkouki, M., "Mathematical modeling of arsenic(V) adsorption onto iron oxyhydroxides in an adsorption-submerged membrane hybrid system," *Journal of Hazardous Materials*, V. 400, (2020), 123221.
148. Yang, M., Guo, W., Zhou, H., Ren, X., Hu, L., "Insights into the facet-dependent adsorption of antibiotic ciprofloxacin on goethite," *Environmental Science and Pollution Research*, V. 28, (2020), 11486 - 11497.
149. Ouachtak, H., Taha, M., Jada, A., Akhouairi, S., Douch, J., Haounati, R., Addi, A., "3,4-Dihydroxybenzoic acid removal from water by goethite modified natural sand column fixed-bed: experimental study and mathematical modeling," *Desalination and Water Treatment*, V. 202, (2020), 1 - 11.
150. Bhatt, D., Srivastava, A., Gururani, N., Srivastava, P., "Sorption studies of 4-NP onto goethite: effects of contact time, pH, concentration, ionic strength, and temperature," *Environmental Earth Sciences*, V. 80, (2021),

151. Xiong, H., Xu, Y., Xu, J., Li, S., "Chromium(III) adsorption removal from acidic solutions by isomeric and tunnel-structural iron oxyhydroxides," *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, V. 87, n° 5, (2023), 1140 - 1158.
152. Bugarčić, M., Veličković, Z., Stojanović, J., Marinković, A., Radovanović, Ž., Milošević, M., Mijatov, S., "Phyllosilicate-based adsorbents decorated with iron oxyhydroxides: Application for lead, chromates, and selenites removal," *Science of Sintering*, (2023).
153. Zhao, C., Knudsen, T., Li, H., Cao, Y., Zhu, X., Liu, J., Yao, J., "Performance and mechanisms for Cd(II) and As(III) simultaneous adsorption by goethite-loaded montmorillonite in aqueous solution and soil," *Journal of Environmental Management*, V. 330, (2023), 117163.
154. Zeng, W., Lu, Y., Wu, W., Duan, Y., Zhou, J., Dong, C., Zhang, J., "Simultaneous removal of Cd(II) and As(V) by ferrihydrite-biochar composite: Enhanced effects of As(V) on Cd(II) adsorption," *Journal of Environmental Sciences*, V. 139, (2023), 267 - 280.
155. He, B., Zhang, Y., Wen, F., Yang, G., He, B., Zhao, W., Zhang, W., Sun, S., Diao, Y., "Mechanistic study of the adsorption capabilities of heavy metals on the surface of ferrihydrite: batch sorption, modeling, and density functional theory," *RSC Advances*, V. 15, (2025), 1072 – 1080
156. Wu, S., Fang, L., Wu, S., Liu, C., Putnis, C., Gong, Z., Chi, J., Zhang, W., Liu, K., Li, F., "Cadmium Immobilization on Fe Oxyhydroxides Enhanced by DOM Using Single-Molecule Determinations," *Environmental Science & Technology*, (2025).
157. Faomi, O. S. I., Aknade, I. P., Abioye, O. P., Fakenhind, O., "New trend in thin film composite coating deposition: A mini review", *Procedia Manufacturing*, V. 35, (2019), 1007–1012.
158. Kausch, H. H., Heymans, N., Plummer, C. J., *Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physiques*, (2001), p. 31.
159. Chaudhari, M. N., Ahirrao, R. B., Bagul, S. D., "Thin film deposition methods: A critical review", *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng.*, V. 9, (2003), 2321–9653.
160. Le Febvrier, A., "Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectriques (KTN) et diélectriques (BZN) pour applications en hyperfréquences / Thin films and multilayers based on KTN ferroelectric and BZN dielectric oxides for microwave devices", Thèse de doctorat, (2012).
161. Chen, X., Zhang, H., "Advances in sputtering deposition techniques for thin film fabrication", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 40, (2022), 051203.
162. Sinha, S., Singh, A., "Magnetron sputtering for thin film deposition: advances and applications", *Progress in Vacuum Science and Technology*, 7, (2023), 015001.
163. Bunshah, R. F., "Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications", Noyes Publications, (2001)

164. Choueikani, F. étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés, Thèse de doctorat, université Jean Monnet, Saint-Etienne, 2008.
165. Mahroug, A., "Étude des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol-gel spin-coating. Application à la photodétection et au photocourant", Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2015).
166. Schedel-Niedrig, Th., Weiss, W., Schlögl, R., "Electronic structure of ultrathin ordered iron oxide films grown onto Pt (111)", *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 52 (24), (1995), 17449–17460.
167. Baharuddin, A. A., Ang, B. C., Wong, Y. H., "Self-assembly and electrical characteristics of 4-pentynoic-acid functionalized Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 nanoparticles on $\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ ", *Applied Surface Science*, 423, (2017), 236–244.
168. Barrera-Calva, E., "Coatings of Fe_3O_4 nanoparticles as selective solar absorber", *Open Surface Science Journal*, 3 (1), (2011), 131–135.
169. Maabong, K., Machatine, A. G., Hu, Y., Braun, A., Nambala, F. J., Diale, M., "Morphology, structural and optical properties of iron oxide thin film photoanodes in photoelectrochemical cell: effect of electrochemical oxidation", *Physica B: Condensed Matter*, 480, (2016), 91–94.
170. Molina, R., Segura, Y., Martínez, F., Melero, J. A., "Immobilization of active and stable goethite coated-films by a dip-coating process and its application for photo-Fenton systems", *Chemical Engineering Journal*, 203, (2012), 212–222.
171. Wallace, R., Giannakoudakis, D., Florent, M., Karwacki, C., Bandosz, T., "Ferrihydrite deposited on cotton textiles as protection media against the chemical warfare agent surrogate (2-chloroethyl ethyl sulfide)", *Journal of Materials Chemistry*, 5, (2017), 4972–4981.
172. Özer, N., Tepehan, F., "Optical and electrochemical characteristics of sol-gel deposited iron oxide films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56 (2), (1999), 141–152.
173. Akbar, A., Riaz, S., Bashir, M., Naseem, S., "Effect of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio on superparamagnetic behavior of spin coated iron oxide thin films", *IEEE Transactions on Magnetics*, 50 (8), (2014), 1–4.
174. Riaz, S., Ashraf, R., Akbar, A., Naseem, S., "Free growth of iron oxide nanostructures by sol-gel spin coating technique—structural and magnetic properties", *IEEE Transactions on Magnetics*, 50 (8), (2014), 1–5.
175. Ouertani, B., Bidouk, G., Ouertani, R., Theys, B., Ezzaouia, H., "Effect of the ruthenium incorporation on iron oxide phases synthesis, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , at low annealing temperature", *Materials Chemistry and Physics*, 242, (2020), 122272.
176. Hassanien, A. S., Akl, A. A., "Optical characteristics of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique at different substrate temperatures", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 124 (11), (2018), 752.

177. Desai, J. D., Pathan, H. M., Min, S.-K., Jung, K.-D., Joo, O.-S., “Preparation and characterization of iron oxide thin films by spray pyrolysis using methanolic and ethanolic solutions”, *Applied Surface Science*, 252 (6), (2006), 2251–2258.
178. Duret, A., Grätzel, M., “Visible light-induced water oxidation on mesoscopic α - Fe_2O_3 films made by ultrasonic spray pyrolysis”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (36), (2005), 17184–17191.
179. Dai, X. J., Skourtis, C., “Substrate characteristics beneath self-aligned carbon-nanotube forests”, *Journal of Applied Physics*, 103 (12), (2008), 124305.
180. Park, S., Lim, S., Choi, H., “Chemical vapor deposition of iron and iron oxide thin films from Fe(II) dihydride complexes”, *Chemistry of Materials*, 18 (22), (2006), 5150–5152.
181. Zhou, Y., Zhang, Z., Yue, Y., “Synthesis and self-organization of γ - Fe_2O_3 nanoparticles by hydrothermal chemical vapor deposition”, *Materials Letters*, 59 (27), (2005), 3375–3377.
182. Carraro, G., Barreca, D., Maccato, C., Bontempi, E., Depero, L. E., de Julián Fernández, C., Caneschi, A., “Supported ε and β iron oxide nanomaterials by chemical vapor deposition: structure, morphology and magnetic properties”, *CrystEngComm*, 15 (6), (2013), 1039–1042.
183. Dimitrov, D. V., Hadjipanayis, G. C., Papaefthymiou, V., Simopoulos, A., “Unusual magnetic behavior in sputtered FeO and α - Fe_2O_3 thin films”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15 (3), (1997), 1473–1477.
184. Karpov, I. V., Ushakov, A. V., Fedorov, L. Yu., Dorozhkina, E. A., Karpova, O. N., Shaikhadinov, A. A., Demin, V. G., Demchenko, A. I., Brungardt, M. V., Goncharova, E. A., “Morphological and structural features of iron oxide-based nanoparticle formation under arc vacuum sputtering”, *Physics of the Solid State*, 61 (7), (2019), 1180–1186.
185. Watanabe, M., “Structural and magnetic properties in sputtered iron oxide epitaxial thin films – magnetite Fe_3O_4 and epsilon ferrite ε - Fe_2O_3 ”, *arXiv*, (2019).
186. Široký, K., Jirešová, J., Hudec, L., “Iron oxide thin film gas sensor”, *Thin Solid Films*, 245 (1–2), (1994), 211–214.
187. Liu, G. L., Zhu, D. W., Liao, S. J., Ren, L. Y., Cui, J. Z., Zhou, W. B., “Solid phase photocatalytic degradation of polyethylene–goethite composite film under UV light irradiation”, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2–3), (2009), 1424–1429.
188. Brezesinski, K., Haetge, J., Wang, J., Mascotto, S., Reitz, C., Rein, A., Tolbert, S. H., Perlich, J., Dunn, B., Brezesinski, T., “Ordered mesoporous α - Fe_2O_3 (hematite) thin-film electrodes for application in high rate rechargeable lithium batteries”, *Small*, 7, (2011), 407–414.
189. Kouotou, P. M., Tian, Z.-Y., Vieker, H., Beyer, A., Götzhäuser, A., Kohse-Höinghaus, K., “Selective synthesis of α - Fe_2O_3 thin films and effect of the deposition temperature and lattice oxygen on the catalytic combustion of propene”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (35), (2013), 11289–11298.

190. Porro, S., Bejtka, K., Jasmin, A., Fontana, M., Milano, G., Chiolerio, A., Pirri, C. F., Ricciardi, C., "A multi-level memristor based on atomic layer deposition of iron oxide", *Nanotechnology*, 29 (49), (2018), 495201.
191. Abdullah, N., Gohari, R., Yusof, N., Ismail, A., Juhana, J., Lau, W., Matsuura, T., "Polysulfone/hydrous ferric oxide ultrafiltration mixed matrix membrane: preparation, characterization and its adsorptive removal of lead (II) from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 289, (2016), 28–37.
192. Aragón Aragón, Coaquira, J. A. H., Mantilla, J., da Silva, S. W., Morais, P. C., "Effect of the thickness reduction on the structural, surface, and magnetic properties of α -Fe₂O₃ thin films", *Thin Solid Films*, 607, (2016), 50–54.
193. Sinha, R., Tanyeli, İ., Lavrijsen, R., van de Sanden, M. C. M., Bieberle-Hütter, A., "The electrochemistry of iron oxide thin films nanostructured by high ion flux plasma exposure", *Electrochimica Acta*, 258, (2017), 709–717.
194. Robbennolt, S., Nicolenco, A., Mercier Fernandez, P., Auffret, S., Baltz, V., Pellicer, E., Menéndez, E., Sort, J., "Electric field control of magnetism in iron oxide nanoporous thin films", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (40), (2019), 37338–37346.
195. Kyesmen, P., Nombona, N., Diale, M., "Effects of Film Thickness and Coating Techniques on the Photoelectrochemical Behaviour of Hematite Thin Films", [Revue manquante], (2021), [pages].
196. Peppersack, C., Wermbter, K., Kwade, A., Garnweitner, G., Breitung-Faes, S., "Top-Down Formulation of Goethite Nanosuspensions for the Production of Transparent, Inorganic Glass Coatings", *Coatings*, (2022).
197. Šutka, A., Järvekülg, M., Bitiņa, S., Šutka, A., "Bioinspired H-bond cross-linking of nanostructured gelatine by inorganic goethite α -FeOOH", *Green Materials*, (2024).
198. Dzombak, D. A., Morel, F. M. M., *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, (1990).
199. Toolan, D. T., Howse, J. R., "Development of in situ studies of spin-coated polymer films," *Journal of Materials Chemistry C*, V. 1, n° 4, (2013), 603 - 616.
200. Arrêté relatif aux méthodes de référence pour l'analyse des eaux destinées à la consommation humaine, n° 13, 7 Jomada El Oula 1435 / 9 mars 2014. *Journal Officiel de la République Algérienne*.
201. Vimal-Chandra, S., Indra-Deo, M., Indra-Mani, M., "Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash", *Chem-Eng Journal*, 117, (2006), 79-91.
202. Lagergren, S., "Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe," *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, V. 24, (1898), 1 - 39.
203. Ho, Y.S., McKay, G., "The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat", *Can. J. Chemical. Eng.*, 76, (1998), 822–826.

204. Jin, Y., Row, K.H., "Adsorption isotherm of Ibuprofen on molecular imprinted polymer", *Korean J. Chem. Eng.*, 22, (2), (2005), 264-267.
205. Zermane, F., "Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluents contenant des métaux dans une matrice organique," Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université Saad Dahlab de Blida, Blida
206. Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., "A Freundlich-type multicomponent isotherm," *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 79, n° 1, (1981), 136 - 142.
207. Stumm, W., Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, Wiley, (1970).
208. Hashmi, S. U. M., Iqbal, M. A., Malik, M., Qamar, M. T., Khan, M., Zahid, A., Islam, M. R., Al-Bahrani, M., Morsy, K., Lai, W.-C., "Nanomaterials," V. 12, (2022), 3147.
209. Oliveira, L. C. A., Ramalho, T. C., Souza, E. F., Gonçalves, M., Oliveira, D. Q. L., Pereira, M. C., Fabris, J. D., "Catalytic properties of magnetite-based materials in oxidation reactions," *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 83, n° 1-2, (2008), 169 - 176.
210. Park, J., Park, B. C., Kim, Y. J., Canlier, A., "Elimination and substitution compete during amination of poly(vinyl chloride) with ethylenediamine: XPS analysis and an approach to active site indexing," *Molecular Research*.
211. Faiza, A., Khattak, A., Alahmadi, A. A., Ishida, H., Ullah, N.," *Scientific Reports*.
212. Zhang, C., Li, Y., Wang, T. J., Jiang, Y., Fok, J., "Synthesis and properties of a high-capacity iron oxide adsorbent for fluoride removal from drinking water."
213. Hiemstra, T., "Surface and mineral structure of ferrihydrite," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 105, (2013), 316 - 325.
214. Thommes, T., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, V. 87, n° 9-10, (2015), 1051 - 1069.
215. Meng, X., Ryu, J., Kim, B., Ko, S., "Application of iron oxide as a pH-dependent indicator for improving the nutritional quality," *Clinical Nutrition Research*, V. 5, n° 3, (2016), 172 - 179.
216. Mitov, I., Paneva, D., Kunev, B., "Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxides," *Thermochimica Acta*, V. 386, n° 1-2, (2002), 179 - 188.
217. Rzepa, G., Bajda, T., Gawel, A., "Mineral transformations and textural evolution during roasting of bog iron ores," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V. 123, n° 2, (2016), 615 - 630.
218. Mindivan, F., Gökteş, M., "Preparation of new PVC composite using green reduced graphene oxide and its effects in thermal and mechanical properties," *Polymer Bulletin*, V. 77, (2020), 1929–1949.

219. Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., Yao, H., "Thermal degradation of PVC: A review," *Waste Management*, V. 48, (2016), 300–314.
220. Khoshnoud, P., Abu-Zahra, N., "Kinetics of thermal decomposition of PVC/fly ash composites," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, V. 23, n° 2, (2018), 170–180.
221. Elakesh, E. O., Hull, T. R., Price, D., Carty, P., "Thermal decomposition of chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC)," *Journal of Vinyl Technology*, V. 9, n° 2, (2003), 116–126.
222. Przepiera, K., Przepiera, A., "Kinetics of thermal transformations of precipitated magnetite and goethite," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V. 65, (2001), 497–503.
223. Liu, H. L., Chen, T., Zou, X., Qing, C., Frost, R. L., "Thermal heating of natural goethite: Thermal transformation and physical properties," *Thermochimica Acta*, V. 568, (2013), 115121.
224. Gupta, M. C., Viswanath, S. G., "Role of metal oxides in the thermal degradation of poly(vinyl chloride)," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 37, n° 7, (1998), 2707–2712.
225. Singh, K., Benipal, G. S., "Strengthening of cement concrete using fly ash and metakaolin: A review," *International Journal of Research in Engineering and Technology*, V. 3, (2015), 722–725.
226. Sivalingam, G., Madras, G., "Effect of metal oxides/chlorides on the thermal degradation of poly(vinyl chloride), poly(bisphenol A carbonate), and their blends," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 43, n° 24, (2004), 7716–7722.
227. Yoo, Y., Kim, S. S., Won, J. C., Choi, K. Y., Lee, J. H., "Enhancement of the thermal stability, mechanical properties, and morphologies of recycled PVC/clay nanocomposites," *Polymer Bulletin*, V. 52, n° 5, (2004), 373–380.
228. Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., Sillanpää, M., "Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic, and isotherm studies of methyl orange adsorption," *Chemical Engineering Journal*, V. 259, (2015), 1–10.
229. Ko, C. H., Fan, C., Chiang, P. N., Wang, M. K., Lin, K. C., "p-Nitrophenol, phenol, and aniline sorption by organo-clays," *Journal of Hazardous Materials*, V. 149, n° 2, (2007), 275–285.
230. Randall, S. R., Sherman, D. M., Ragnarsdottir, K. V., Collin, C.R., "The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals", *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 63, (1999), 2971–2987.
231. Naidu, R., Kookana, R.S., Sumner, M.E., Harter, R.D., Tiller, K.G., "Cadmium sorption and transport in variable charge soils", a review. *J. Environ. Qual.*, 26, (1997). 602–617.

232. Chin-Hsing, L., Chih-Yu, C, Bai-Luh, W, Shu-Hsing, Y., "Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid ", *Water Research.*, 36, (2002), 4943–4950.
233. Hayes, KF., Leckie, J-O., "Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces", *Colloid Interface Sci.*, 115 (1987), 564–72.
234. De Kock, F.P., Van Deventer, J.S.J., "An evaluation of isotherms in the description of competitive adsorption equilibria", *Chemical. Eng. Comm.*, 160, (1997), 35-58.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Liste des symboles

a_{ij} :	Coefficient de compétition modèle de Freundlich multicomposé	
C_i ou C_e :	Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre.	mg.L^{-1}
C_0 :	Concentration initiale	mg.L^{-1}
C_e :	Concentration résiduelle à l'équilibre	mg.L^{-1}
K_1 :	Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre	temps^{-1}
K_2 :	Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre	$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$
K_F :	Coefficient de l'isotherme de Freundlich	$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$
m :	Masse d'adsorbant	mg
n :	Coefficient de Freundlich	
λ_{max} :	Longueur d'onde au maximum d'absorption	nm
Q_e :	Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre	mg.g^{-1}
Q_t :	Quantité adsorbée de polluant à l'instant (t)	mg.g^{-1}
Q_{max} :	Capacité maximale d'adsorption	mg.g^{-1}
Q_{totale} :	Quantité adsorbée totale	mg.g^{-1}
R :	Taux d'élimination	%
V :	Volume de solution	ml

Liste des abréviations

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BET : Brunauer–Emmett–Teller

Cd : Cadmium

CVD : Chemical Vapor Deposition

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

EPA : Environmental Protection Agency

FDG : Film élaboré par dip-coating et chargé en goethite

FDH : Film élaboré par dip-coating et chargé en HFO

FSG : Film élaboré par spin-coating et chargé en goethite

FSH : Film élaboré par spin-coating et chargé en HFO

HFO : Hydroxyde de fer amorphe

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

LA CVD : Laser Assisted Chemical Vapor Deposition

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MO : Méthyl Orange

PECVD / PE CVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

PVD : Physical Vapor Deposition

PVC : Polychlorure de vinyle

UV : Spectroscopie Ultraviolet–Visible

XRF : Fluorescence X

4NP : 4-Nitrophénol

APPENDICE B

LES COURBES D'ETALONAGE

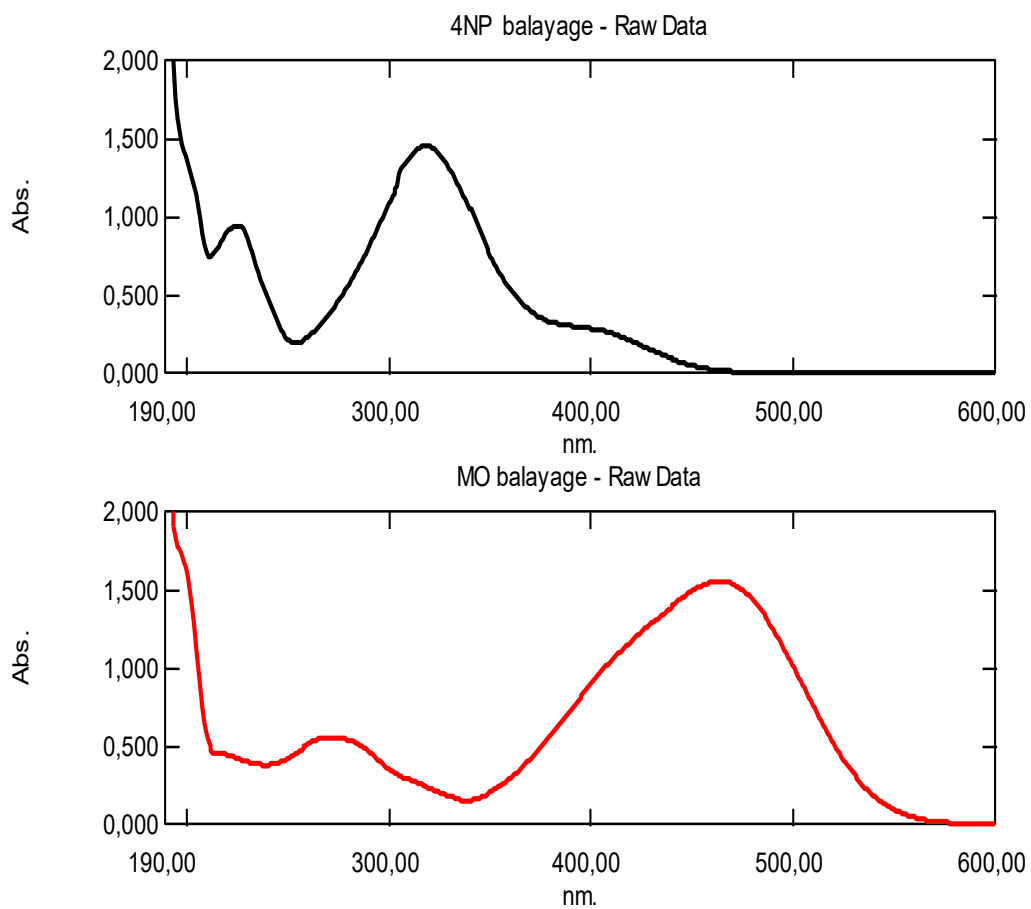


Figure B.1 : Balayage UV-Visible des solutions de 4-nitrophénol (4NP) et de méthylorange (MO)

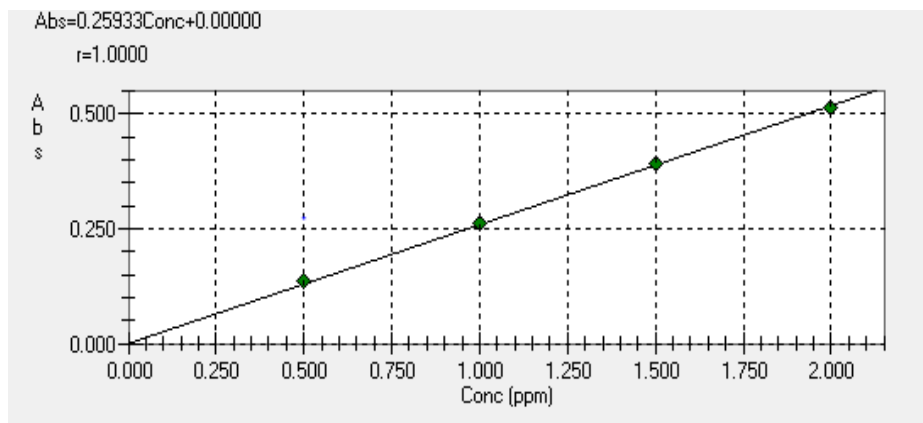


Figure B.2 : Courbe d'étalonnage du cadmium (Cd) déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) à $\lambda_{\max} = 288\text{nm}$

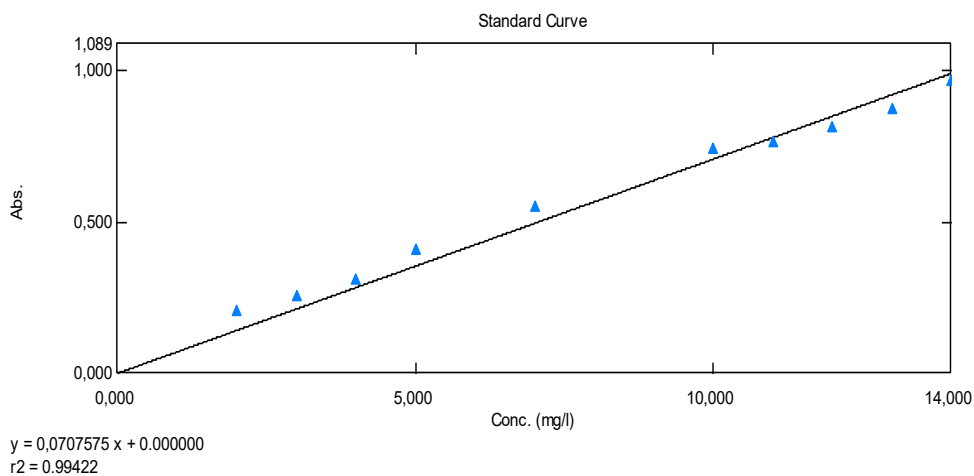


Figure B.3 : Courbe d'étalonnage du 4-nitrophénol (4NP) déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à $\lambda_{\max} = 317 \text{ nm}$.

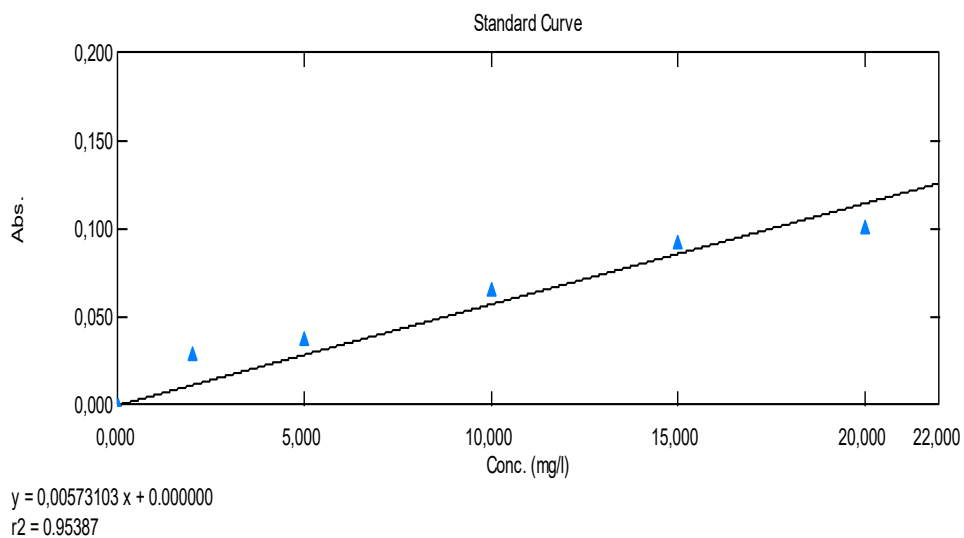


Figure B.4 : Courbe d'étalonnage du 4-nitrophénol (4NP) déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à $\lambda_{\max} = 464\text{nm}$

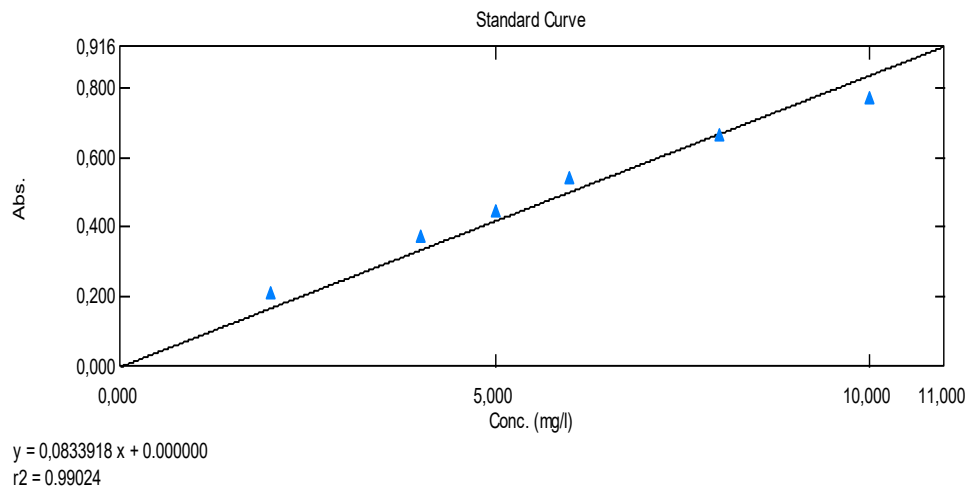


Figure B.5 : Courbe d'étalonnage du méthyl-orange (MO) déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à $\lambda_{\max} = 464\text{ nm}$

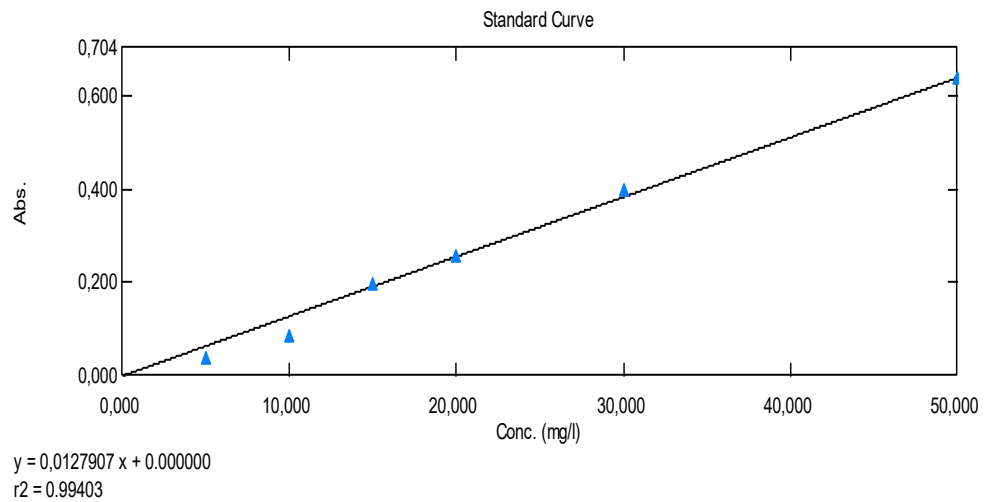


Figure B.6 : Courbe d'étalonnage du méthyl-orange (MO) déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à $\lambda_{\max} = 317\text{nm}$

APPENDICE C

RESULTATS DE L'ANALYSE MEB-EDX

Spectrum: HFO						Spectrum: goethite							
HFO						Goethite							
Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)	Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
fer	K-series	84360	64.43	82.58	54.69	5.00	fer	K-series	135072	59.44	79.43	47.18	4.60
carbone	K-series	609	7.02	9.00	27.71	5.59	carbone	K-series	1745	11.06	14.77	40.80	6.57
oxygène	K-series	1299	4.71	6.03	13.94	3.05	oxygène	K-series	1858	4.34	5.80	12.02	2.58
silicium	K-series	521	0.51	0.65	0.85	0.19							
sodium	K-series	365	1.36	1.75	2.81	0.50							
Total: 78.02 100.00 100.00						Total: 74.83 100.00 100.00							
Spectrum: FSH.txt						Spectrum: FSGO							
FSH						FSG							
Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)	Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
fer	K-series	20284	16.95	21.86	10.08	1.42	fer	K-series	61290	29.90	38.32	19.37	2.37
carbone	K-series	807	17.62	22.73	48.73	12.81	carbone	K-series	1119	15.27	19.57	46.01	10.14
oxygène	K-series	91	0.83	1.07	1.72	1.37	oxygène	K-series	146	0.77	0.98	1.73	1.07
chllore	K-series	123979	42.14	54.34	39.47	4.44	chllore	K-series	105316	31.64	40.56	32.30	3.36
							silicium	K-series	981	0.45	0.57	0.57	0.16
Total: 77.54 100.00 100.00						Total: 78.02 100.00 100.00							
Spectrum: FDH						Spectrum: FDG							
FDH						FDG							
Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)	Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
fer	K-series	18042	19.97	24.72	11.37	1.66	fer	K-series	16960	17.19	23.60	11.77	1.45
carbone	K-series	625	18.86	23.34	49.92	14.79	carbone	K-series	487	13.04	17.91	41.50	11.08
oxygène	K-series	80	0.99	1.22	1.97	1.70	oxygène	K-series	56	0.61	0.83	1.45	1.24
chllore	K-series	81857	40.97	50.71	36.74	4.33	chllore	K-series	99701	42.00	57.66	45.28	4.43
Total: 80.78 100.00 100.00						Total: 72.84 100.00 100.00							

Figure C.1 : Données de distribution élémentaire EDX des échantillons d'(oxy)hydroxydes de fer/PVC : Goethite, HFO, FSG (Goethite/PVC), FSH (HFO/PVC), FDG (Goethite/PVC) et FDH (HFO/PVC).