

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre: .....

Série: .....

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de  
**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE EN CHIMIE**  
**Spécialité: Chimie Analytique et Environnement**  
Par  
**Bounab Nourhane Amani**

## **Thème**

---

# **Synthèse et caractérisation de matériaux composites de fer Application à l'élimination des ions Cr(VI)**

---

### **Devant le jury**

Président:	Pr. Ali Boultif	Université Mentouri Constantine
Rapporteur:	Pr. Chahrazed Boukhalfa-Djebbar	Université Mentouri Constantine
Co-encadrant:	Pr. Laurent Duclaux	Université Savoie Mont Blanc- France
Examineur:	Pr. Laurence Reinert	Université Savoie Mont Blanc- France
Examineur:	Pr. Chaouki Boudaren	Université Mentouri Constantine

**Soutenue le : 12/04/2021**

**À mes parents,  
À mes sœurs,  
À Chouaib,  
À la mémoire de mon cher grand-père,  
Et à tous ceux qui me sont chers**

# Remerciements

---

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Pollution et Traitement des Eaux de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, et au laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie Mont Blanc, dans le cadre de la bourse d'excellence Eiffel (2018-2019) et de la bourse profas B<sup>+</sup> (2019-2020).

**T**out d'abord, je tiens à remercier ma directrice de thèse Madame **Chahrazed Boukhalfa-Djebbar**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, de m'avoir encadrée et dirigée tout au long de ma thèse, pour ses conseils précieux qu'elle m'a apportés et pour sa disponibilité, ses qualités pédagogiques et scientifiques, son encouragement, sa noblesse et sa grande gentillesse.

**M**es remerciements à mon co-encadrant Monsieur **Laurent Duclaux**, Professeur à l'Université Savoie Mont Blanc, qui m'a accueillie dans son laboratoire et m'a suivie tout au long de la période que j'ai passée au laboratoire; qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

**M**es remerciements à Monsieur **Ali Boultif**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 de bien vouloir examiner ce travail et présider le jury de soutenance.

**J**e tiens à remercier vivement Madame **Laurence Reinert**, Maître de Conférences à l'Université de Savoie Mont Blanc, pour son aide précieuse durant toute la période que j'ai passée au laboratoire et de bien vouloir examiner ce travail.

**J**e remercie Monsieur **Boudaren Chaouki**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir accepté d'être membre du jury de soutenance.

**I**l me faut remercier également Monsieur **Fabrice Muller**, Maître de Conférences à l'Université d'Orléans pour son aide.

**J**e n'oublie pas de remercier Monsieur **Oumedjbeur Abdelkrim**, Maître de Conférences à l'Université de Savoie Mont Blanc, pour son soutien.

**À** mes collègues et toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.



Merci

# Résumé

---

Le présent travail s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux matériaux composites efficaces et pratiques pour l'élimination des polluants des eaux.

L'objectif principal est de préparer des composites de fer et de les utiliser dans l'élimination des ions Cr(VI). Trois types de composites ont été préparés: Fe(III)-Amberlite IRN150, Fe(III)-kaolinite et Fer zéro valent-kaolinite. Ces matériaux ont été caractérisés du point de vue de leur structure et de leurs propriétés de chimie de surface par analyse MEB-EDX, DRX, ATR-FTIR, BET et ATG-DTA.

Les composites Fe(III)-Amberlite IRN150, ont été préparés par échange d'ions et par précipitation, sous agitation magnétique et sous ultrasons. Les composites Fe(III)-kaolinite ont été préparés avec différentes proportions de fer et de kaolinite, sous agitation magnétique et sous ultrasons. Le fer zéro valent ainsi que les composites Fer zéro valent-kaolinite ont été préparés sous agitation mécanique et sous ultrasons.

La caractérisation des composites préparés ne montre la formation de l'oxyde de fer hydraté que dans le cas des composites Fe(III)-Amberlite IRN150. Dans le cas des composites Fe(III)-kaolinite et Fer zéro valent-kaolinite, la combinaison avec le fer est confirmée par l'analyse EDX.

Les résultats de l'élimination des ions Cr(VI) montrent que quel que soit le composite utilisé, le maximum d'élimination des ions Cr(VI) est enregistré à pH acide. L'utilisation des ultrasons dans la préparation des matériaux ou dans les essais d'élimination des ions Cr(VI), améliore les rendements d'élimination.

Les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés par précipitation sont plus efficaces dans l'élimination des ions Cr(VI) que ceux préparés par échange d'ion. L'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite augmente avec l'augmentation du pourcentage de fer. Leurs capacités d'élimination sont supérieures à celle de la kaolinite et inférieures à celle de l'oxyde de fer hydraté. Dans le cas des nanoparticules de fer zéro valent seules et supportées sur la kaolinite, l'élimination des ions Cr(VI) est rapide. L'efficacité des composites Fer zéro valent-kaolinite est inférieure à celle du Fer zéro valent seul.

**Mots clés:** *matériaux composites, Fe(III), oxyde de fer, Amberlite IRN150, kaolinite, fer zéro valent, Cr(VI), traitement des eaux.*

# Abstract

---

The present work focuses on the development of new efficient and practical composite materials for the removal of pollutants from water.

The main objective is to prepare iron composites and their use in the removal of Cr(VI) ions. Three types of composites were prepared: Fe(III)-Amberlite IRN150, Fe(III)-kaolinite and zero valent iron-kaolinite. These materials were characterized by SEM-EDX, XRD, ATR-FTIR, BET and by TGA-DTA analysis.

Fe(III)-Amberlite IRN150 composites were prepared by ion exchange process and by precipitation under magnetic stirring and under ultrasound. Fe(III)-kaolinite composites were prepared with different proportions of iron and kaolinite, under magnetic stirring and under ultrasound. Zero valent iron-kaolinite composites as well as zero valent iron were prepared under mechanical stirring and under ultrasound.

The characterization of the prepared composites shows the formation of hydrated iron oxide only in the case of Fe(III)-Amberlite IRN150 composites. In the case of Fe(III)-kaolinite and zero valent iron-kaolinite composites, the combination with iron is confirmed by EDX analysis.

The results, of Cr(VI) removal show that whatever the used composite, the highest Cr(VI) removal is observed at acidic pH. The use of ultrasound in the preparation of the composites or in Cr(VI) removal experiments, enhances the composites efficiencies.

Fe(III)-Amberlite IRN150 composites prepared by precipitation are more efficient in removing Cr(VI) ions than those prepared by ion exchange process. The removal of Cr(VI) ions by Fe(III)-kaolinite composites increases with the increase of iron percentage. Their removal capacities are greater than that of kaolinite and lower than that of hydrated iron oxide. In the case of zero iron nanoparticles alone and supported on kaolinite, the removal of Cr(VI) ions is maximum at acidic pH. Zero valent iron-kaolinite composites are less efficient than zero valent iron alone for removing Cr(VI) ions.

**Keywords:** *composites materials, Fe(III), iron oxide, Amberlite IRN150, kaolinite, zero valent iron, Cr(VI), water treatment.*

الدراسة المقدمة في هذا العمل تدرج في إطار تطوير مواد مركبة جديدة ذات فعالية في إزالة الملوثات من الماء. الهدف الأساسي هو تحضير مركبات الحديد و استخدامها في إزالة أيونات الكروم السداسي.

ثلاثة أنواع من المركبات تم تحضيرها و هي مركب حديد-Amberlite IRN150 ومركب حديد - كاولينيت و مركب الحديد ذو التكافؤ صفر- كاولينيت.

تم وصف هذه المركبات من وجهة نظر هيكلها و خصائصها الكيميائية باستعمال تحاليل: ATG-DTA، BET، ATR-FTIR، ATR-FTIR، DRX، MEB-EDX.

تم تحضير مركبات الحديد Amberlite IRN150 عن طريق التبادل الأيوني و الترسيب بالتحريك المغناطيسي و كذلك باستعمال الموجات فوق الصوتية. مركبات حديد- كاولينيت تم تحضيرها بنسب مختلفة من الحديد و الطين تحت التحريك المغناطيسي باستعمال الموجات فوق الصوتية. الحديد ذو تكافؤ صفر و مركب الحديد ذو تكافؤ صفر- كاولينيت تم تحضيرهما باستعمال التحريك الميكانيكي أو الموجات فوق الصوتية.

النتائج المتحصل عليها، توضح أن أكسيد الحديد المميه يظهر تكوينه في حالة مركبات حديد-Amberlite IRN150. بالنسبة لمركبات حديد - كاولينيت و مركبات الحديد ذو تكافؤ صفر - كاولينيت أظهر تحليل EDX وجود الحديد.

نتائج إزالة أيونات الكروم السداسي توضح أفضل النتائج في وسط حمضي، مهما يكون المركب المحضر و الطريقة المستعملة في تحضيره. استعمال الموجات فوق صوتية في تحضير المركبات و كذلك في تجارب إزالة أيونات الكروم السداسي تحسن من مردود الإزالة.

مركبات الحديد-Amberlite IRN150 المحضرة بواسطة الترسيب تملك قدرة في إزالة أيونات الكروم السداسي أكبر من قدرة تلك المحضرة عن طريق التبادل الأيوني. مردود إزالة أيونات Cr(VI) باستعمال المركبات حديد - كاولينيت المحضرة يزيد من زيادة نسبة الحديد في المركب. في حالة جسيمات الحديد ذو التكافؤ صفر وحدها و المدعومة على الكاولينيت يكون التخلص من أيونات الكروم السداسي سريع.

فعالية مركب حديد ذو التكافؤ صفر- كاولينيت في إزالة أيونات Cr(VI) تكون أقل من فعالية الحديد ذو تكافؤ صفر وحده.

**الكلمات المفتاحية:** مواد مركبة،  $Fe(III)$ ، أكسيد الحديد، Amberlite IRN150، الحديد ذو تكافؤ صفر- كاولينيت، الكروم السداسي، معالجة المياه.

# Sommaire

Introduction .....	1
Chapitre I : Caractérisation de l'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté	
<b>I.1 Généralités sur le fer et ses oxydes et oxyhydroxydes .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Utilisations des oxydes et des oxyhydroxydes de fer dans l'élimination des ions Cr(VI) .....</b>	<b>8</b>
<b>I.3 Préparation et caractérisation de l'oxyde de fer hydraté.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4 Caractérisation de l'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté ..</b>	<b>16</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>32</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>33</b>
Chapitre II : Synthèse, caractérisation et utilisation des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 dans l'élimination des ions Cr(VI)	
<b>II.1 Généralités sur les résines échangeuses d'ions.....</b>	<b>38</b>
<b>II.2 Utilisation des résines échangeuses d'ions dans l'élimination des ions Cr(VI)</b>	<b>44</b>
<b>II.3 Caractérisation de la résine Amberlite IRN150 .....</b>	<b>46</b>
<b>II.4 Préparation et caractérisation des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 .....</b>	<b>50</b>
<b>II.5 Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 .....</b>	<b>54</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>63</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>64</b>
Chapitre III : Synthèse, caractérisation et utilisation des composites Fe(III)-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI)	
<b>III.1 Généralités sur les argiles.....</b>	<b>67</b>
<b>III.2 Utilisation des argiles dans l'élimination des ions Cr(VI).....</b>	<b>75</b>
<b>III.3 Caractérisation de la kaolinite utilisée.....</b>	<b>77</b>
<b>III.4 Préparation et caractérisation des composites Fe(III)-kaolinite .....</b>	<b>82</b>
<b>III.5 Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite .....</b>	<b>93</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>109</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>110</b>
Chapitre IV : Synthèse, caractérisation et utilisation du FeZV et des composites FeZV-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI)	
<b>IV.1 Généralités sur le fer zéro valent .....</b>	<b>115</b>
<b>IV.2 Utilisation du fer zéro valent et du fer zéro valent supporté dans l'élimination des ions Cr(VI).....</b>	<b>118</b>
<b>IV.3 Préparation et caractérisation du fer zéro valent .....</b>	<b>120</b>

<b>IV.4 Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par le fer zéro valent .....</b>	<b>128</b>
<b>IV.5 Préparation et caractérisation des composites fer zéro valent-kaolinite .....</b>	<b>134</b>
<b>IV.6 Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites de fer zéro valent-kaolinite .....</b>	<b>138</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>143</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>144</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>150</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>152</b>



# Liste des figures

## Chapitre I: Caractérisation de l'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté

<b>Figure 1:</b> Diagramme potentiel - pH du système fer-eau à 25°C et 1 atm ([Fe <sup>2+</sup> ] = [Fe <sup>3+</sup> ] = 10 <sup>-6</sup> mol. L <sup>-1</sup> )	3
<b>Figure 2:</b> Diagramme de distribution des espèces chimiques Fe(III) en fonction du pH et de la concentration	4
<b>Figure 3:</b> Diagramme de spéciation des espèces chimiques de Fe(III) en fonction du pH	5
<b>Figure 4:</b> Représentation schématique de l'octaèdre Fe(O,OH) <sub>6</sub>	6
<b>Figure 5:</b> Groupes hydroxyles de surface des oxydes et des oxyhydroxydes de fer	6
<b>Figure 6:</b> Transformation des oxy(hydroxydes) de fer	7
<b>Figure 7:</b> Domaines d'application des oxydes et des oxyhydroxydes de fer	7
<b>Figure 8:</b> Mécanismes impliqués dans la rétention des métaux lourds par les oxyhydroxydes de fer	8
<b>Figure 9:</b> Montage expérimental utilisé pour la préparation de l'oxyde de fer hydraté	10
<b>Figure 10:</b> Spectre de diffraction X de l'oxyde de fer hydraté préparé sous agitation magnétique	11
<b>Figure 11:</b> Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer hydraté préparé	12
<b>Figure 12:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> à 77 K de l'oxyde de fer hydraté préparé	13
<b>Figure 13:</b> Distribution de la taille des pores de l'oxyde de fer hydraté	13
<b>Figure 14:</b> Spectres ATG de l'oxyde de fer hydraté préparé	15
<b>Figure 15:</b> Spectres DTA de l'oxyde de fer hydraté préparé	15
<b>Figure 16:</b> Représentation schématique du phénomène de cavitation	15
<b>Figure 17:</b> Effet du pH sur la fixation des ions Cr(VI) sur l'oxyde de fer hydraté	17
<b>Figure 18:</b> Diagramme de spéciation des ions Cr(VI) à faible concentration	18
<b>Figure 19:</b> Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer fraîchement préparé après coprécipitation des ions Cr(VI)	19
<b>Figure 20:</b> Complexe de surface de sphère externe des ions Cr(VI) avec l'oxyhyde de fer hydraté	20
<b>Figure 21:</b> Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer hydraté préparé sous agitation magnétique avant et après adsorption des ions Cr(VI)	21

<b>Figure 22:</b> Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer hydraté préparé sous ultrasons avant et après adsorption des ions Cr(VI)	21
<b>Figure 23:</b> Effet du temps sur la coprécipitation des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer fraîchement préparé	22
<b>Figure 24:</b> Cinétique du modèle de pseudo-premier ordre de la fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation avec l'oxyde de fer fraîchement préparé	22
<b>Figure 25:</b> Cinétique du modèle de pseudo-deuxième ordre de la fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation avec l'oxyde de fer fraîchement préparé	23
<b>Figure 26:</b> Effet du temps sur l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé	23
<b>Figure 27:</b> Cinétique du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé	24
<b>Figure 28:</b> Cinétique du modèle de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé	24
<b>Figure 29:</b> Cinétique du modèle d'Elovich de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé	25
<b>Figure 30:</b> Cinétique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé	27
<b>Figure 31:</b> Cinétique du modèle de film de diffusion de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé	28
<b>Figure 32:</b> Cinétique du modèle de diffusion interparticulaire de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé	28
<b>Figure 33:</b> Isotherme expérimentale de l'adsorption des ions Cr(VI) sur l'oxyde de fer hydraté préparé	30
<b>Figure 34:</b> Isotherme du modèle de Langmuir de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé	30
<b>Chapitre II: Synthèse, caractérisation et utilisation des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 dans l'élimination des ions Cr(VI)</b>	
<b>Figure 35:</b> Les principaux supports d'un échangeur d'ion	40
<b>Figure 36:</b> Structure schématique des mailles des résines de type gel et macroporeuse	41
<b>Figure 37:</b> Structure d'une résine cationique type acide fort (sous forme H <sup>+</sup> )	42
<b>Figure 38:</b> Structure d'une résine anionique type base forte (sous forme Cl <sup>-</sup> )	42
<b>Figure 39:</b> Domaines d'application des résines échangeuses d'ions	44

<b>Figure 40:</b> Amberlite IRN150 utilisée	46
<b>Figure 41:</b> Spectre de diffraction X de la résine Amberlite IRN150	47
<b>Figure 42:</b> Spectre ATR-FTIR de la résine Amberlite IRN150	48
<b>Figure 43:</b> Spectres ATG-DTA de la résine Amberlite IRN150	49
<b>Figure 44:</b> Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par la résine Amberlite IRN150	49
<b>Figure 45:</b> Isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par la résine Amberlite IRN150	50
<b>Figure 46:</b> Photos des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés par échange d'ion	51
<b>Figure 47:</b> Photos des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés par précipitation	51
<b>Figure 48:</b> Spectres de diffraction X des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés sous agitation magnétique	51
<b>Figure 49:</b> Spectres ATR-FTIR des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	52
<b>Figure 50:</b> Spectres ATG des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	53
<b>Figure 51:</b> Spectres DTA des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	54
<b>Figure 52:</b> Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	55
<b>Figure 53:</b> Spectres ATR-FTIR des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés sous agitation magnétique après élimination des ions Cr(VI)	56
<b>Figure 54:</b> Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	57
<b>Figure 55:</b> Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	58
<b>Figure 56:</b> Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	58
<b>Figure 57:</b> Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	58
<b>Figure 58:</b> Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	60
<b>Figure 59:</b> Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	60
<b>Figure 60:</b> Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	60
<b>Figure 61:</b> Isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-	61

Amberlite IRN150 préparés

<b>Figure 62:</b> Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	62
<b>Chapitre III: Synthèse, caractérisation et utilisation des composites Fe(III)-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI)</b>	
<b>Figure 63:</b> Processus de formation de l'argile	68
<b>Figure 64:</b> Couches tétraédrique et octaédrique de l'argile	69
<b>Figure 65:</b> Structure générale des phyllosilicates	69
<b>Figure 66:</b> Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés	70
<b>Figure 67:</b> Formes des particules argileuses	70
<b>Figure 68:</b> Les familles argileuses	71
<b>Figure 69:</b> Mécanisme de gonflement des argiles par hydratation	73
<b>Figure 70:</b> Les différents domaines d'application des argiles	75
<b>Figure 71:</b> Structure de la kaolinite	77
<b>Figure 72:</b> Kaolinite utilisée	78
<b>Figure 73:</b> Spectre de diffraction X de la kaolinite utilisée	78
<b>Figure 74:</b> Spectre ATR-FTIR de la kaolinite utilisée	79
<b>Figure 75:</b> Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> de la kaolinite utilisée	80
<b>Figure 76:</b> Spectre ATG-DTA de la kaolinite utilisée	80
<b>Figure 77:</b> pH <sub>PZC</sub> de la kaolinite utilisée	81
<b>Figure 78:</b> Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par la kaolinite	81
<b>Figure 79:</b> Photos des composites Fe(III)-kaolinite préparés	83
<b>Figure 80:</b> Photos MEB des composites Fe(III)-kaolinite préparés	84
<b>Figure 81:</b> Spectres EDX des composites Fe(III)-kaolinite préparés	85
<b>Figure 82:</b> Spectres de diffraction X des composites Fe(III)-kaolinite préparés	86
<b>Figure 83:</b> Spectres ATR-FTIR des composites Fe(III)-kaolinite préparés	87
<b>Figure 84:</b> Isothermes d'adsorption – désorption de N <sub>2</sub> des composites Fe(III)-kaolinite préparés	88
<b>Figure 85:</b> Distribution de la taille des pores des composite kaolinite-Fe(III) préparés obtenue à partir du modèle BJH sur la branche de désorption	90
<b>Figure 86:</b> Spectres ATG des composites Fe(III)-kaolinite préparés	91
<b>Figure 87:</b> Spectres DTA des composites Fe(III)-kaolinite préparés	91

<b>Figure 88:</b> $pH_{PZC}$ des composites Fe(III)-kaolinite préparés	92
<b>Figure 89:</b> Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés sous agitation magnétique	94
<b>Figure 90:</b> Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés sous ultrasons	95
<b>Figure 91:</b> Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	96
<b>Figure 92:</b> Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	96
<b>Figure 93:</b> Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	97
<b>Figure 94:</b> Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés à pH: 3	97
<b>Figure 95:</b> Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	98
<b>Figure 96:</b> Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	98
<b>Figure 97:</b> Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	98
<b>Figure 98:</b> Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	99
<b>Figure 99:</b> Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	101
<b>Figure 100:</b> Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	101
<b>Figure 101:</b> Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	102
<b>Figure 102:</b> Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	102
<b>Figure 103:</b> Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	102
<b>Figure 104:</b> Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	103

<b>Figure 105:</b> Isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	105
<b>Figure 106:</b> Isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	105
<b>Figure 107:</b> Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	106
<b>Figure 108:</b> Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	106
<b>Figure 109:</b> Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3	107
<b>Figure 110:</b> Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5	107
<b>Chapitre IV: Synthèse, caractérisation et utilisation du FeZV et des composites FeZV-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI)</b>	
<b>Figure 111:</b> Schéma du mécanisme d'élimination des polluants par les nanoparticules de fer zéro valent	117
<b>Figure 112:</b> Domaines d'application du fer zéro-valent nanométrique dans la purification de l'eau et l'assainissement de l'environnement	117
<b>Figure 113:</b> Montage expérimental de la préparation du fer zéro valent sous agitation mécanique	121
<b>Figure 114:</b> Montage expérimental de la préparation du fer zéro valent dans le bac ultrasons (38 kHz)	121
<b>Figure 115:</b> Montage expérimental de la préparation du fer zéro valent dans le réacteur cup-horn (20 kHz)	121
<b>Figure 116:</b> Photos MEB des nanoparticules de fer préparées	123
<b>Figure 117:</b> Spectres EDX des nanoparticules de fer préparées	124
<b>Figure 118:</b> Spectres de diffraction X des nanoparticules de fer préparées	125
<b>Figure 119:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> des nanoparticules de fer préparées	126
<b>Figure 120:</b> Distribution de la taille des pores obtenue à partir du modèle BJH sur la branche de désorption	127
<b>Figure 121:</b> Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer	128
<b>Figure 122:</b> Mécanisme d'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro valent	129
<b>Figure 123:</b> Spectres de diffraction X des nanoparticules de fer zéro valent préparées sous	130

agitation mécanique après contact avec les ions Cr(VI)	
<b>Figure 124:</b> Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer dans l'agitateur orbitale	131
<b>Figure 125:</b> Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer dans le réacteur-cup horn (20 kHz)	132
<b>Figure 126:</b> Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) dans l'agitateur orbitale par les nanoparticules de fer zéro valent préparées	133
<b>Figure 127:</b> Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) dans le réacteur cup-horn (20 kHz) par les nanoparticules de fer zéro valent préparées	133
<b>Figure 128:</b> Photos MEB des composites FZV-kaolinite préparés	135
<b>Figure 129:</b> Spectres EDX des composites FZV-kaolinite préparés	136
<b>Figure 130:</b> Spectres de diffraction X des composites FZV-kaolinite préparés	136
<b>Figure 131:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> des composites FZV-kaolinite préparés	137
<b>Figure 132:</b> Distribution de la taille des pores obtenue des composites FZV-kaolinite	138
<b>Figure 133:</b> Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FZV-kaolinite préparés	139
<b>Figure 134:</b> Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FZV-kaolinite sous agitation orbitale	140
<b>Figure 135:</b> Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites fer zéro valent-kaolinite dans le réacteur cup-horn (20 kHz)	141
<b>Figure 136:</b> Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FZV-kaolinite dans l'agitateur orbitale	142
<b>Figure 137:</b> Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites de FZV-kaolinite dans le réacteur cup-horn	142

# Liste des tableaux

## **Chapitre I: Caractérisation de l'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté**

<b>Tableau 1:</b> Oxydes et oxyhydroxydes de fer	6
<b>Tableau 2:</b> Volume total des pores de l'oxyde de fer hydraté préparé	14
<b>Tableau 3:</b> Paramètres cinétiques de la fixation des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté	26
<b>Tableau 4:</b> Paramètres de diffusion de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté	28
<b>Tableau 5:</b> Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur l'oxyde de fer hydraté	31

## **Chapitre II: Synthèse, caractérisation et utilisation des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 dans l'élimination des ions Cr(VI)**

<b>Tableau 6:</b> Bref historique sur l'échange d'ion	38
<b>Tableau 7:</b> Groupements fonctionnels des résines chélatantes et complexantes	43
<b>Tableau 8:</b> Capacités d'échange maximales des ions Cr(VI) de différentes résines	45
<b>Tableau 9:</b> Caractérisation de la résine Amberlite IRN150 utilisée	47
<b>Tableau 10:</b> Paramètres cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	59
<b>Tableau 11:</b> Paramètres des modèles de diffusions de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	61
<b>Tableau 12:</b> Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés	63

## **Chapitre III: Synthèse, caractérisation et utilisation des composites Fe(III)-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI)**

<b>Tableau 13:</b> Classification des phyllosilicates	72
<b>Tableau 14:</b> Capacité d'échange cationique (CEC) de quelques argiles	74
<b>Tableau 15:</b> Valeurs des surfaces spécifiques de quelques argiles	74
<b>Tableau 16:</b> Caractérisation de la kaolinite utilisée	78
<b>Tableau 17:</b> Condition de préparation des composites Fe(III)-kaolinite	82
<b>Tableau 18:</b> Valeurs de la surface spécifique des composites Fe(III)-kaolinite préparés	89
<b>Tableau 19:</b> Le volume total des pores des composites Fe(III)-kaolinite préparés	89
<b>Tableau 20:</b> Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés	100
<b>Tableau 21:</b> Paramètres des modèles cinétiques de diffusion de l'élimination des ions	103



Cr(VI) par les composites kaolinite-Fe(III) préparés	
<b>Tableau 22:</b> Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites kaolinite-Fe(III) préparés	108
<b>Chapitre IV: Synthèse, caractérisation et utilisation du FeZV et des composites FeZV-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI)</b>	
<b>Tableau 23:</b> Résultats de l'élimination de différents métaux par les nanoparticules de Fer zéro valent	116
<b>Tableau 24:</b> Résultats de l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro valent supportées	119
<b>Tableau 25:</b> Paramètres du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro valent	134
<b>Tableau 26 :</b> Paramètres du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FeZV-kaolinite et FeZV-kaolinite-US	142

---

# Introduction

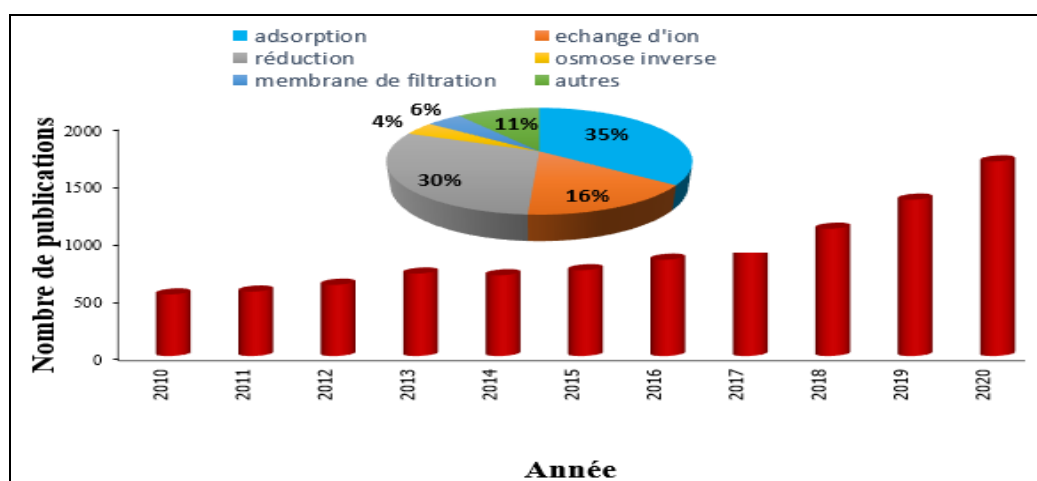
---

## Introduction

Avec la croissance démographique et le développement industriel, les quantités et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs ont augmenté, donnant naissance à de nouveaux problèmes environnementaux qui exigent des contraintes réglementaires de plus en plus sévères. En conséquence, la lutte contre la pollution par les effluents industriels s'est intensifiée. Les industriels sont obligés de dépolluer leurs effluents pour satisfaire aux normes de rejets industriels édictées par la législation.

Parmi les polluants industriels les plus réponsus, les métaux lourds sont considérés comme des substances nocives pour l'environnement car ils sont résistants, faciles à accumuler et ne sont pas biodégradables. Certains de ces métaux posent des problèmes de toxicité. Parmi ces derniers, le chrome hexavalent (Cr(VI)) est un polluant très nocif et cancérigène. Il pose des problèmes de pollution des eaux de surface et des eaux souterraines, en raison de son utilisation intensive dans diverses applications industrielles. L'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une concentration limite de Cr(VI) dans l'eau potable de  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette limite est censée assurer un niveau de protection adéquat de la santé.

Différentes méthodes physico-chimiques ont été utilisées pour éliminer les ions Cr(VI) dans l'eau. Le nombre d'études appliquées à l'élimination des ions Cr(VI) dans l'eau au cours des dix dernières années ainsi que les pourcentages des méthodes utilisées, sont montrés dans le graphique suivant. Les chiffres obtenus reflètent une préoccupation importante des chercheurs par l'élimination de ce polluant.



Nombre de publications sur l'élimination des ions Cr(VI) dans l'eau au cours des dix dernières années (extrait de Science direct (ELSEVIER) avec les mots clés «**Chromium(VI), water, treatment**») - En insertion: diagramme d'utilisation de chaque méthode d'élimination

L'adsorption est généralement considérée comme l'une des méthodes les plus économiques et les plus simples. Elle permet l'utilisation de matériaux disponibles et faciles à manipuler avec des capacités de traitement satisfaisantes. Les adsorbants les plus utilisés sont le charbon actif, les argiles, les zéolites et les oxydes et oxyhydroxydes de métaux. Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer ont été largement utilisés comme adsorbants dans les études de traitements des eaux, en raison de leurs propriétés chimiques et de leurs surfaces spécifiques élevées. Cependant, la faible dureté de surface, les effets de colmatage et la formation d'importantes quantités de boues, freinent leur utilisation à l'échelle industrielle.

Au cours des dernières décennies, le développement rapide de la nanotechnologie a offert de nouvelles opportunités pour améliorer les processus du traitement des eaux, en utilisant des nanomatériaux qui ont des performances satisfaisantes dans l'élimination des polluants. Les nanoparticules de fer zéro valent présentent de nombreux avantages, tels qu'une activité élevée, une surface relativement élevée, une petite taille et une non-toxicité. Néanmoins, l'agrégation et la dissémination de ces nanoparticules ne facilitent pas leur utilisation directe dans les réacteurs de traitement des eaux.

Afin de minimiser les inconvénients de l'utilisation des matériaux simples dans le traitement des eaux, les scientifiques se sont engagés dans le développement de composites appropriés par combinaison de deux ou de plusieurs de ces matériaux, tout en créant une synergie entre eux pour améliorer leurs propriétés et réduire leurs inconvénients.

L'objectif de la présente étude est de synthétiser des composites de fer, et de les utiliser dans l'élimination des ions Cr(VI). Les composites préparés sont Fe(III)-Amberlite IRN150, Fe(III)-kaolinite et fer zéro valent-kaolinite. Ces matériaux ont été associés aux ultrasons pour améliorer leur efficacité de traitement.

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres:

Dans le premier chapitre, l'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté est caractérisée à travers des essais de coprécipitation et d'adsorption. Les trois autres chapitres concernent la synthèse, la caractérisation et l'utilisation des composites Amberlite IRN150, Fe(III)-kaolinite et fer zéro valent-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI). Dans le quatrième chapitre, des nanoparticules de fer zéro valent sont aussi synthétisées, caractérisées et utilisées dans l'élimination des ions Cr(VI).

# Chapitre I

---

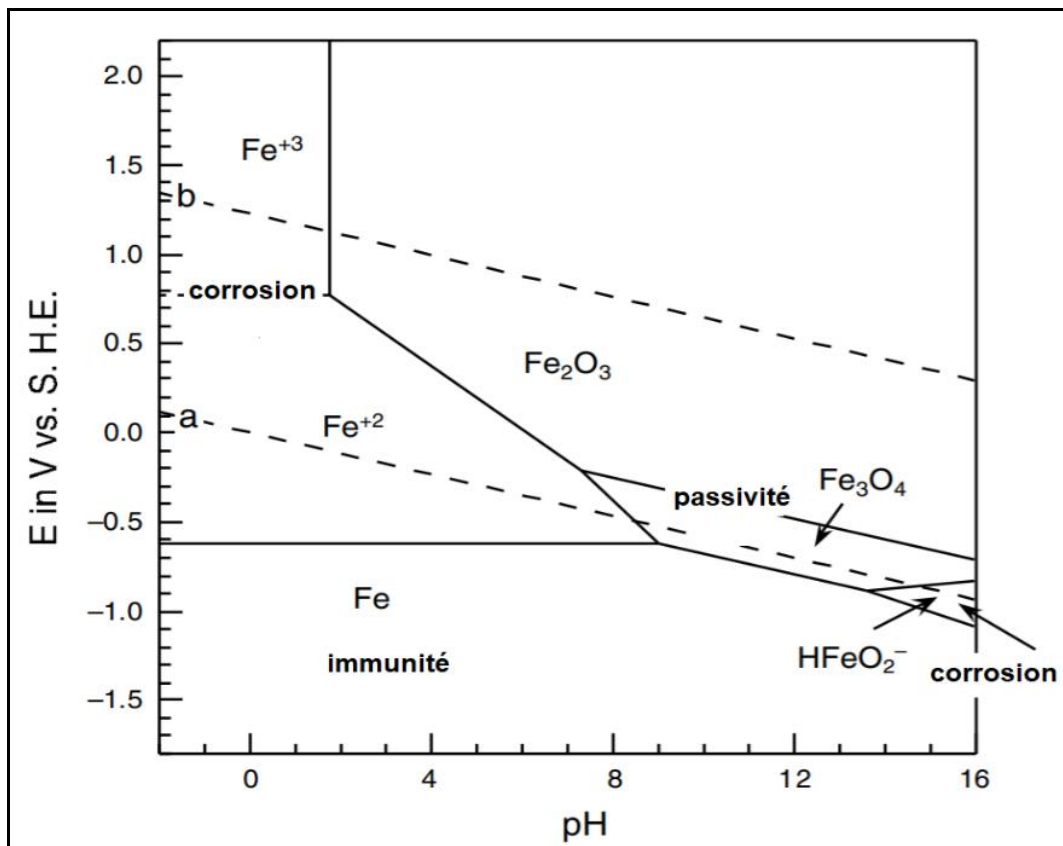
## Caractérisation de l'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté

---

## I.1 Généralités sur le fer et ses oxydes et oxyhydroxydes

Le fer est le quatrième élément le plus abondant de la planète. Il représente environ 5% de la croûte terrestre, dans laquelle il est associé à l'oxygène pour former des oxydes tels que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Fuhrhop et wang, 2010). Il joue un rôle majeur dans de nombreux processus chimiques, biochimiques et physiques. Le fer appartient à la famille des métaux de transition. Il peut exister avec des degrés d'oxydation qui varient de -II ( $d^{10}$ ) ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ) à +VIII ( $d^0$ ) ( $\text{FeO}_4$ ). Les degrés d'oxydation II ( $d^6$ ) ( $\text{FeO}$ ) et III ( $d^5$ ) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sont les plus courants (Silver, 1993; Crichton, 2008).

La Figure 1, montre la stabilité chimique et le comportement thermodynamique des espèces de fer. Dans le domaine de stabilité de l'eau, le fer existe sous formes d'espèces solubles et insolubles; ce qui explique son importance dans un grand nombre de mécanismes redox où il peut agir comme agent réducteur ou oxydant.



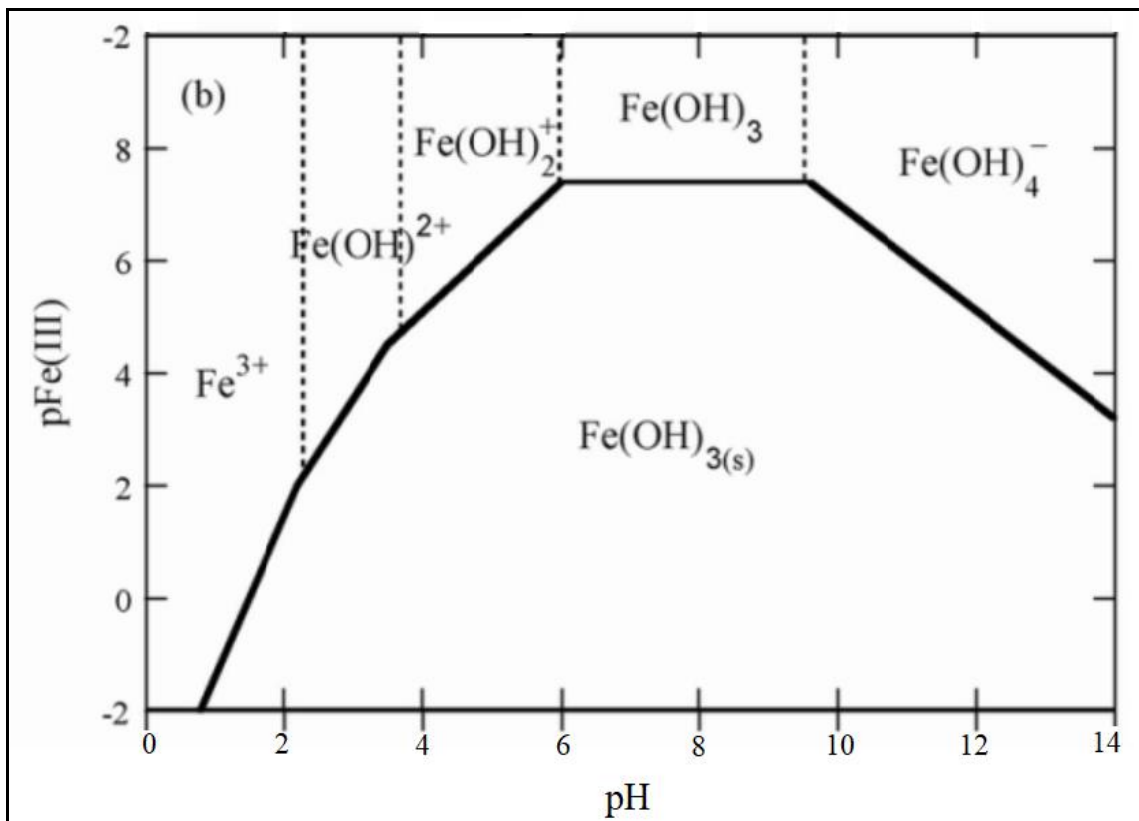
**Figure 1:** Diagramme potentiel - pH du système fer-eau à 25°C et 1 atm ( $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Pourbaix, 1974)

Dans l'eau, les ions Fe(III) sont caractérisés par les équilibres suivants:



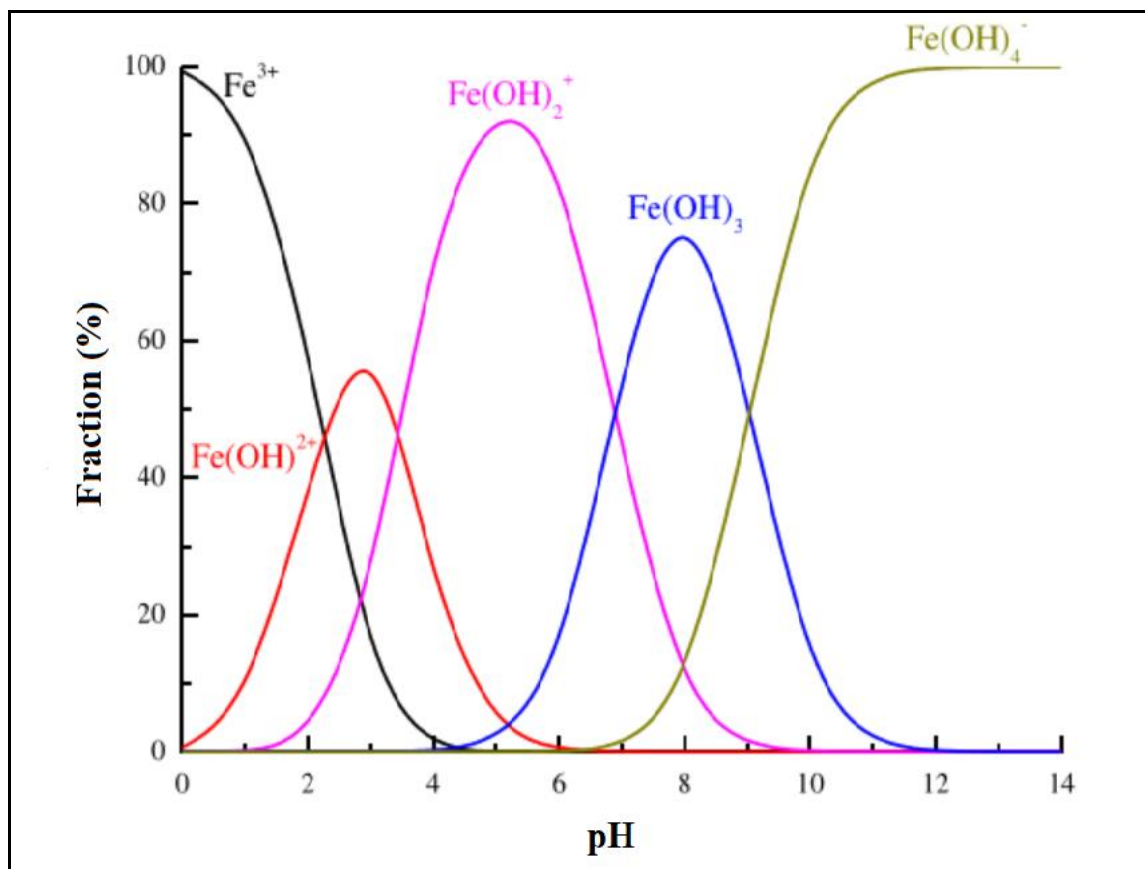
$$\{\text{Fe(III)}\} = \{\text{Fe}^{3+}\} + \{\text{FeOH}^{2+}\} + \{\text{Fe(OH)}_2^+\} + \{\text{Fe(OH)}_3\} + \{\text{Fe(OH)}_4^-\}$$

La Figure 2, représente la distribution des espèces de Fe(III) en fonction du pH et de la concentration. Les espèces monomères solubles  $\text{Fe(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^+$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  et  $\text{Fe(OH)}_4^-$ , apparaissent à fur et à mesure de l'augmentation du pH et de l'augmentation de la concentration des ions Fe(III).



**Figure 2:** Diagramme de distribution des espèces chimiques de Fe(III) en fonction du pH et de la concentration (Martinez-Huitle et al., 2009)

Selon le diagramme de spéciation des ions Fe(III) en fonction du pH (Figure 3), à pH>4, l'espèce insoluble Fe(OH)<sub>3</sub> apparaît.

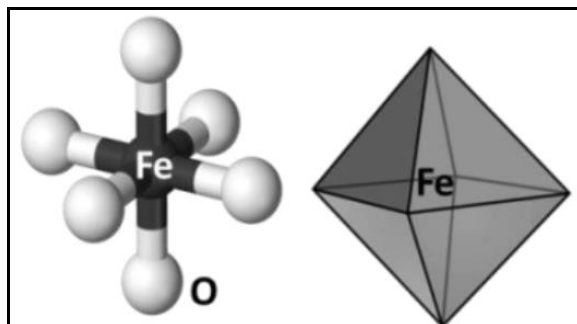


**Figure 3:** Diagramme de spéciation des espèces chimiques de Fe(III) en fonction du pH

Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer sont des composés chimiques largement répandus dans l'environnement. Ils sont connus pour leurs propriétés magnétiques et leurs propriétés électriques (Peuch, 2009). Ils jouent un rôle important dans l'environnement pour la séquestration des polluants organiques et inorganiques (Waychunas et al., 1993; Mikutta et al., 2010). Les oxydes de fer les plus connus sont l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Les oxyhydroxydes de fer (FeO(OH)) existent sous plusieurs formes minérales, dont les plus importantes sont la goëthite ( $\alpha$ -FeO(OH)), la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeO(OH)), la feroxyhite ( $\delta$ -FeO(OH)) et l'akaganéite ( $\beta$ -FeO(OH)), qui est un oxy-hydroxychlorure ( $\beta$ -FeO<sub>(1-x)</sub>(OH)<sub>(1+x)</sub>Cl<sub>x</sub>) (Cudennec et al., 2003). Les différences entre les oxydes et les oxyhydroxydes, résident dans le mode d'assemblage des unités octaédriques (Fe(O,OH)<sub>6</sub>) et dans le degré d'oxydation du fer (Bouhouf, 2018; Tiberg, 2016). La

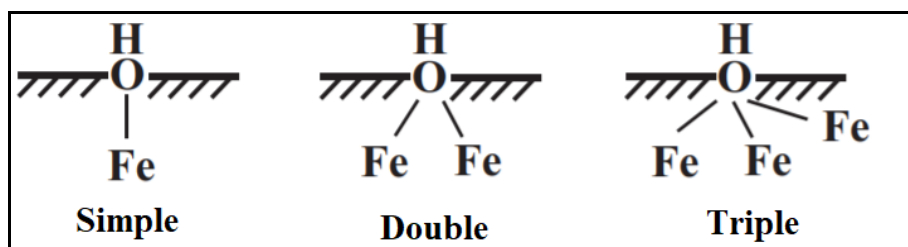


Figure 4, représente la structure unitaire de base des oxydes et des oxyhydroxydes de fer.



**Figure 4:** Représentation schématique de l'octaèdre  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  (Tiberg, 2016)

Les surfaces des oxydes et des oxyhydroxydes de fer sont caractérisées par différents types de groupes hydroxyle fonctionnels, qui peuvent être simples ( $\equiv\text{FeOH}$ ,  $-\text{OH}$ ), doubles ( $\equiv\text{Fe}_2\text{OH}$ ,  $\mu\text{-OH}$ ) ou triplement coordonnés ( $\equiv\text{Fe}_3\text{OH}$ ,  $\mu_3\text{-OH}$ ) avec des atomes de fer (Figure 5) (Song, 2013).



**Figure 5:** Groupes hydroxyles de surface des oxydes et des oxyhydroxydes de fer (Shi et al., 2021)

Le Tableau 1, résume les oxydes et les oxyhydroxydes de fer les plus connus.

**Tableau 1:** Oxydes et oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000)

Oxyde/Oxyhydroxyde	Formule	Structure cristalline
Ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$	amorphe
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	rhomboédrique
Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	tétraédrique
Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	cubique
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	orthorhombique
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	orthorhombique

Les différents types d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer peuvent se transformer entre eux, par hydratation/déshydratation et/ou par oxydation/réduction partielle, et par voie thermique ou sous pressions. Le schéma présenté dans la Figure 6, résume les principales méthodes de synthèse et de transformation des oxydes et des oxyhydroxydes de Fe(III).

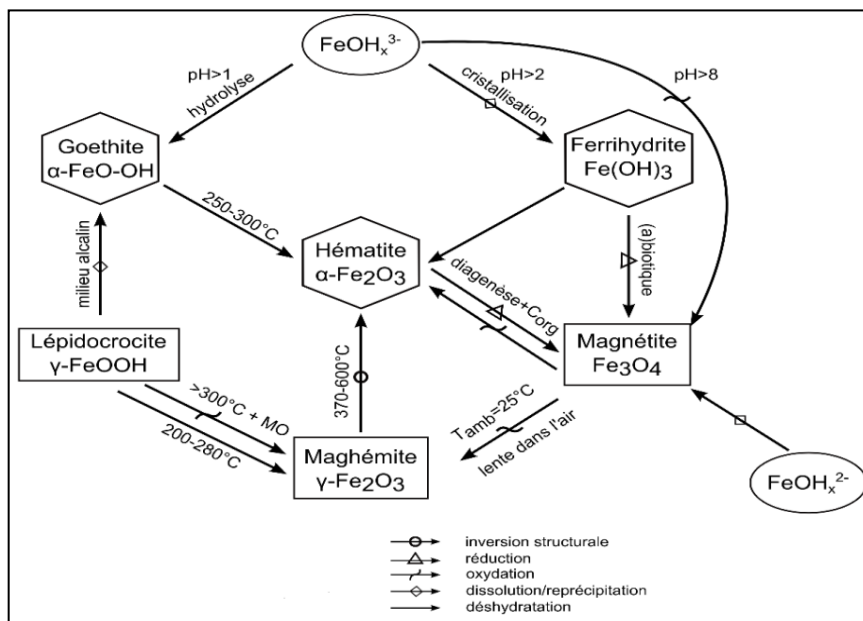


Figure 6: Transformation des oxy(hydroxydes) de fer (Schwetzman et Cornell, 2003)

Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer ont de l'importance pour de nombreux domaines (Figure 7).

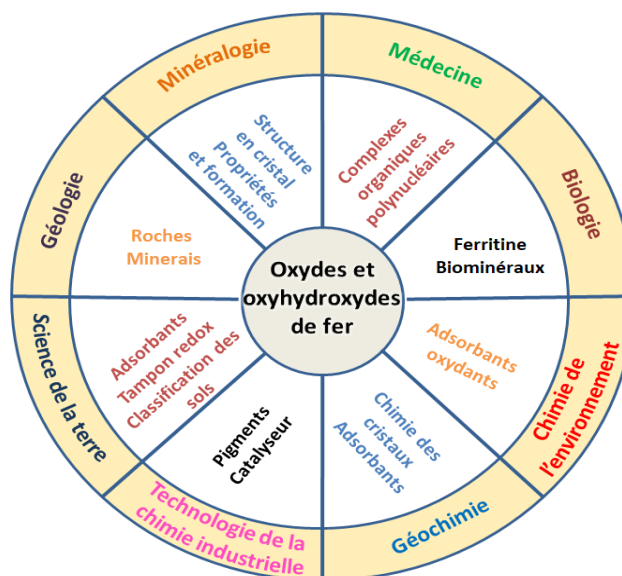
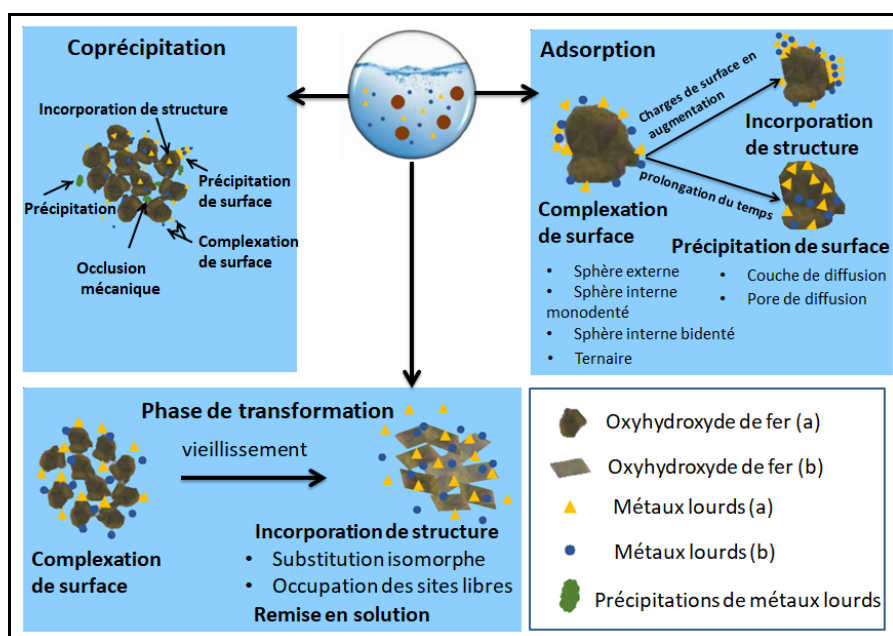


Figure 7: Domaines d'implication des oxydes et des oxyhydroxydes de fer (Chiarizia et al., 1991)

## I.2 Utilisations des oxydes et des oxyhydroxydes de fer dans l'élimination des ions Cr(VI)

Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer ont fait l'objet de nombreuses études pour le traitement des eaux. Ils présentent de nombreux avantages, tels que la disponibilité abondante, la nature chimique et les surfaces spécifique élevées, qui varient de 50 à 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Schwertmann et Cornell, 1991). Les processus chimiques qui ont lieu à l'interface de leur surface en solution comprennent: (1) l'adsorption, (2) la coprécipitation, (3) les réactions redox, (4) la catalyse et la photocatalyse, (5) la précipitation et la dissolution (Brown et al., 1999; Bligh et al., 2010).

La Figure 8, résume les différents mécanismes d'interaction entre les métaux lourds et les oxyhydroxydes de fer.



**Figure 8:** Mécanismes impliqués dans la rétention des métaux lourds par les oxyhydroxydes de fer (Shi et al., 2021)

L'adsorption est reconnue comme une méthode utilisée pour le traitement des eaux. Ce processus est basé sur l'interaction de l'adsorbat avec l'adsorbant, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques (Rouquerol et al., 2014). Cette méthode conserve toujours son principal avantage qui est la facilité de mise en œuvre et son faible coût. Les oxydes de fer ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer différents polluants, parmi eux les ions Cr(VI).

Les résultats de l'étude spectroscopique de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté, ont suggéré une chimisorption (Hsia et al., 1993). L'akaganeite a montré une bonne efficacité pour l'élimination des ions Cr(VI), avec une capacité d'adsorption maximale de 80 mg.g<sup>-1</sup> à pH: 5,5 et de 72 mg.g<sup>-1</sup> à pH: 6,5 (Lazaridis et al., 2005). En utilisant la goethite, des capacités d'adsorption maximale des ions Cr(VI) de 11 mg.g<sup>-1</sup> (pH: 4) (Weerasooriya et al., 2000) et de 29,71 mmol.kg<sup>-1</sup> (pH: 4,5) (Zhu et al., 2012), ont été obtenues. L'efficacité de l'adsorption des ions Cr(VI) sur la magnétite, a été maximale à pH<4 (Meena et al., 2016). L'utilisation de nanoparticules d'hématite de différentes morphologies (hexagonale, en forme de plaque, nano-cube, sous-arrondie et sphérique) a montré une efficacité d'élimination maximale des ions Cr(VI) à pH: 3. L'étude a révélé que les nanoparticules d'hématite sous forme de plaque ont la capacité d'adsorption la plus élevée (200 mg.g<sup>-1</sup>) (Adegoke et al., 2014). Des capacités d'adsorption maximale des ions Cr(VI) de 55,56 mg.g<sup>-1</sup> (pH: 2) (Shrikrishna et al., 2018) et de 1052,63 mg.g<sup>-1</sup> (pH: 4,2-5,2) (Kumar et al., 2019), ont été obtenues en utilisant la magnétite.

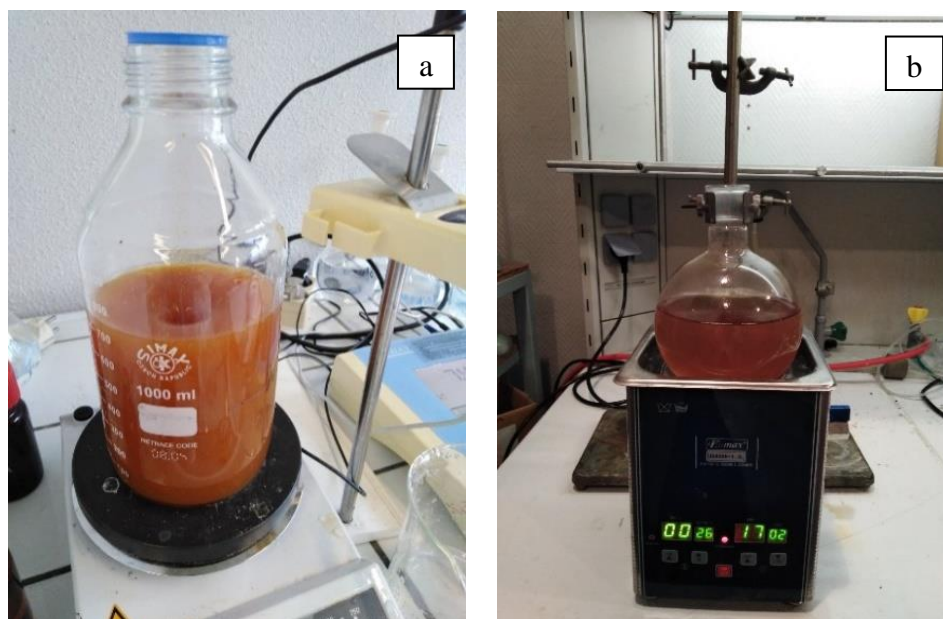
En plus de l'adsorption, la coprécipitation est aussi une technique physicochimique simple et peu coûteuse, qui peut être utilisée pour éliminer plusieurs polluants. Elle peut être définie comme un remplacement isomorphe comprenant l'incorporation d'ions étrangers dans des sites de réseau habituellement occupés par un ion majeur. Les sels de fer comme FeCl<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sont souvent utilisés dans le traitement de l'eau, dans l'étape de coagulation-floculation. L'augmentation du pH, conduit à la formation d'un précipité amorphe d'oxyde de fer hydraté, qui peut piéger divers ions présents dans l'eau à traiter.

La coprécipitation avec les ions Fe(III) a été utilisée pour éliminer différents polluants, mais, peu d'études concernent l'élimination des ions Cr(VI). La majorité des études disponibles dans la littérature, concerne leur sorption par les oxydes de fer âgés. L'élimination des ions Pb(II) par coprécipitation avec l'oxyhydroxyde ferrique à pH: 4 a été plus efficace que l'adsorption au même pH (Lu et al., 2011). Alors que, dans le cas des ions Cu(II), il a été noté que la coprécipitation avec les ions Fe(III) est moins efficace que l'adsorption avec l'oxyde de fer (Karthikeyan et al., 1997). Les résultats de la coprécipitation des ions Cu(II) avec l'oxyde de fer hydraté en solution aqueuse, ont montré qu'elle dépend du pH de la solution et de la concentration du cuivre; en présence des ions Pb(II) et Zn(II), l'élimination des ions Cu(II) est légèrement diminuée, alors qu'elle est améliorée en présence des ions sulfate (Boukhafa et al.,

2007). L'efficacité de l'élimination des ions Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par coprécipitation avec les ions Fe(III) est importante à  $\text{pH} > 6$  (Martinez et al., 2001). Les résultats de la coprécipitation des ions Cr(III) avec les ions Fe(III) et Fe(III)/Al(III), ont montré qu'elle augmente avec l'augmentation du pH. Elle est plus importante et plus rapide dans le cas des ions Fe(III) que dans le cas du mélange Fe(III)/Al(III) (Merabet et al., 2015). La coprécipitation a été aussi utilisée pour l'élimination des anions. L'élimination des ions phosphate par l'oxyde de fer hydraté fraîchement préparé, est liée au pH. L'élimination la plus significative est obtenue à  $\text{pH} < 6$  (Boukemara et al., 2012). L'efficacité d'élimination des ions As(V) par coprécipitation avec les ions Fe(III), augmente avec la diminution du rapport As/Fe. Une élimination complète a été enregistrée avec un rapport As/Fe: 1/400 (Nur et al., 2019). Concernant les ions Cr(VI), peu d'information sont disponibles sur leur interaction avec l'oxyde de fer hydraté fraîchement formé par la précipitation de Fe(III). L'étude de Mamun et ses coauteurs (2017), a montré qu'à  $\text{pH}: 5$ , l'efficacité d'élimination par coprécipitation avec l'oxyhydroxyde ferrique est presque le double de celle de l'adsorption.

### I.3 Préparation et caractérisation de l'oxyde de fer hydraté

Dans la présente étude, la préparation de l'oxyde de fer hydraté a été réalisée sous agitation magnétique avec une vitesse de  $300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  (Figure 9a) et sous ultrasons dans un bac à ultrasons (Eumax, UD80SH-1,3L, 38 kHz, China) (Figure 9b).

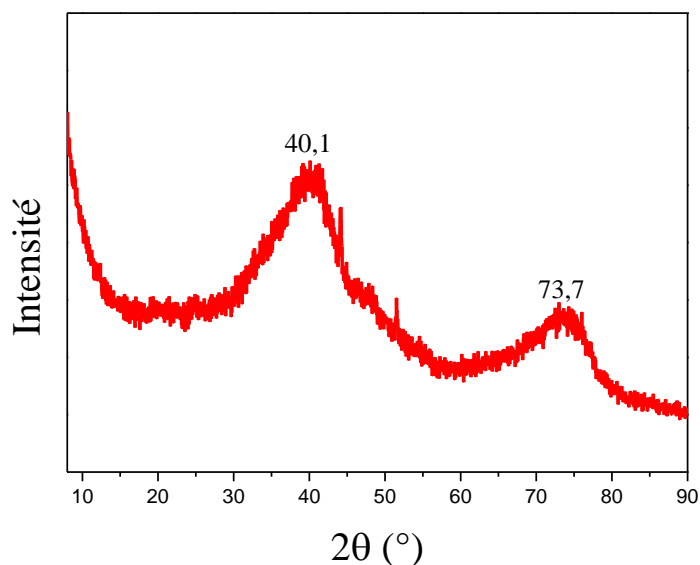


**Figure 9:** Montage expérimental utilisé pour la préparation de l'oxyde de fer hydraté (a: agitation magnétique; b: sous ultrasons (38 kHz))

Dans les deux cas, la précipitation des ions Fe(III) a été obtenue en ajoutant progressivement une solution de NaOH, jusqu' à pH: 4 pendant 2 heures sous agitation magnétique et pendant 15 minutes sous ultrasons, puis jusqu'à pH: 9 pendant 4 heures sous agitation magnétique et pendant 45 minutes sous ultrasons. La suspension formée dans chaque cas a été filtrée et le solide récupéré a été lavé à l'eau distillée, puis séché à l'air libre et à température ambiante.

Les solides préparés ont été caractérisés du point de vue de leur structure et de leurs propriétés de chimie de surface.

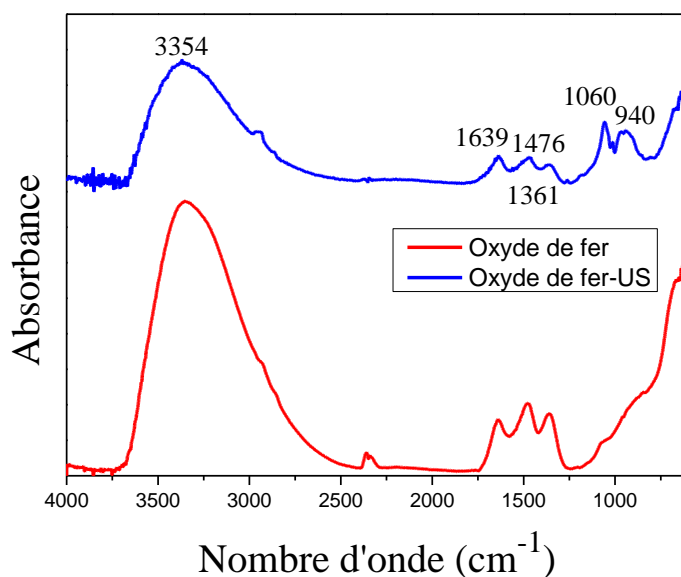
Le spectre DRX de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique (Figure 10), montre la présence de deux larges bandes à  $2\theta=40,1^\circ$  et  $2\theta= 73,7^\circ$  qui correspondent à  $2\theta=33,7^\circ$  et  $2\theta= 62,1^\circ$  avec l'anticathode de cuivre, caractéristiques de la ferrihydrite 2-line mal cristallisée (**Schwertmann et Cornell, 2000**). Les mêmes bandes sont enregistrées dans le spectre de l'oxyde préparé sous ultrasons (Annexe 2).



**Figure 10:** Spectre de diffraction X de l'oxyde de fer hydraté préparé sous agitation magnétique (Diffractomètre INEL XRG3D; détecteur CPS 120°; temps d'irradiation: 1h 30min; anticathode de cobalt ( $\lambda_{CoK\alpha 1}= 0,1789$  nm))

Dans les spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique ou sous ultrasons (Figure 11), la bande large observée à  $3459\text{ cm}^{-1}$ , caractérise la vibration d'élongation des groupes hydroxyles. La bande observée vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à la présence de l'eau physisorbée. La bande observée aux environ de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à la présence des carbonates (**Bargar et al., 2005; Boukhalfa, 2010**). Celle observée à  $1361\text{ cm}^{-1}$ , est due à la présence des nitrates et qu'il n'a pas été possible

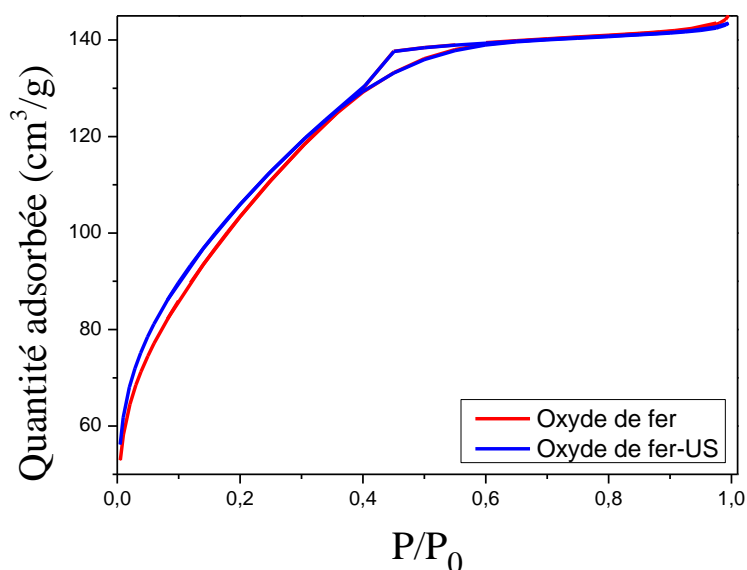
d'éliminer malgré de nombreux lavages. Dans les deux cas, les bandes Fe-O qui devraient apparaître vers  $700\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas bien définies. La différence entre les spectres de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique et celui préparé sous ultrasons est observée aux longueurs d'ondes inférieures à  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Deux bandes à  $1060\text{ cm}^{-1}$  et  $940\text{ cm}^{-1}$  sont observées dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous ultrasons. Alors que dans le cas de l'oxyde préparé sous agitation magnétique, seuls de faibles épaulements sont observés. Ces bandes peuvent avoir une relation avec la formation d'autres oxyhydroxydes de fer sous l'influence des ondes ultrasons, tels que la lepidocracite ou la ferroyde (Schwertmann et Cornell, 2000). Il a été montré que les facteurs tels que le degré de cristallinité et l'étendue de l'agrégation des particules, influent sur le spectre infrarouge des oxydes de fer (Hausner et al., 2009). La bande observée à  $1060\text{ cm}^{-1}$  a été également observée dans le spectre infrarouge d'une ferrihydrite 2-line préparé par la méthode de précipitation chimique, puis séché à  $60^\circ\text{C}$ . Elle a été attribuée à la présence des carbonates (Ristić et al., 2007).



**Figure 11:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer hydraté préparé (Spectromètre Nicolet iS10; cristal germanium Ge; gamme:  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ; 64 scans; résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ )

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique et de celui préparé sous ultrasons sont superposées (Figure 12). Elles sont de type I, qui traduit une adsorption de type monocouche. Elles possèdent une forme typique des matériaux microporeux, caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée, qui tend vers la saturation. L'utilisation des ultrasons ne montre

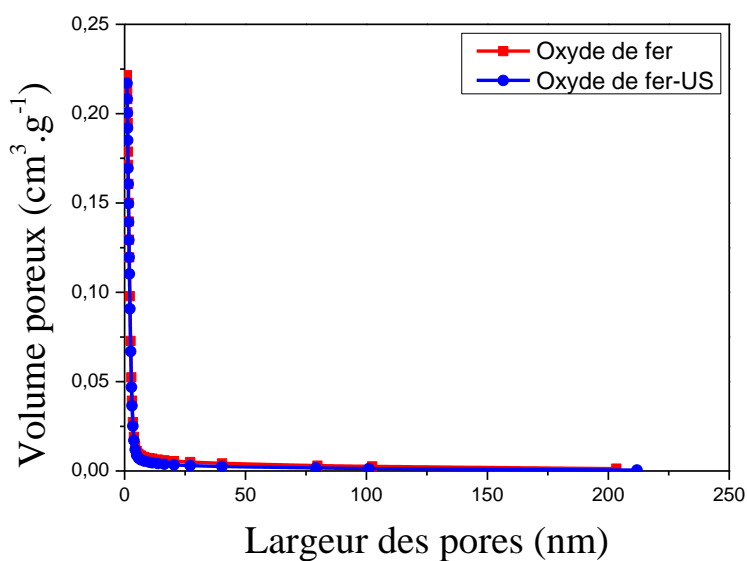
aucune amélioration de la surface spécifique de l'oxyde de fer préparé. Les valeurs de  $370 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $371 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  sont mesurées pour l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique et celui préparé sous ultrasons, respectivement.



**Figure 12:** Isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  à 77 K de l'oxyde de fer hydraté préparé

(Micromeritics, ASAP 2020; température de dégazage:  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; temps de dégazage: 12 h)

Les courbes de distribution de la largeur des pores, obtenues à partir du modèle de BJH sur la branche de désorption des deux oxydes de fer hydratés préparés sont superposées (Figure 13).



**Figure 13:** Distribution de la taille des pores de l'oxyde de fer hydraté

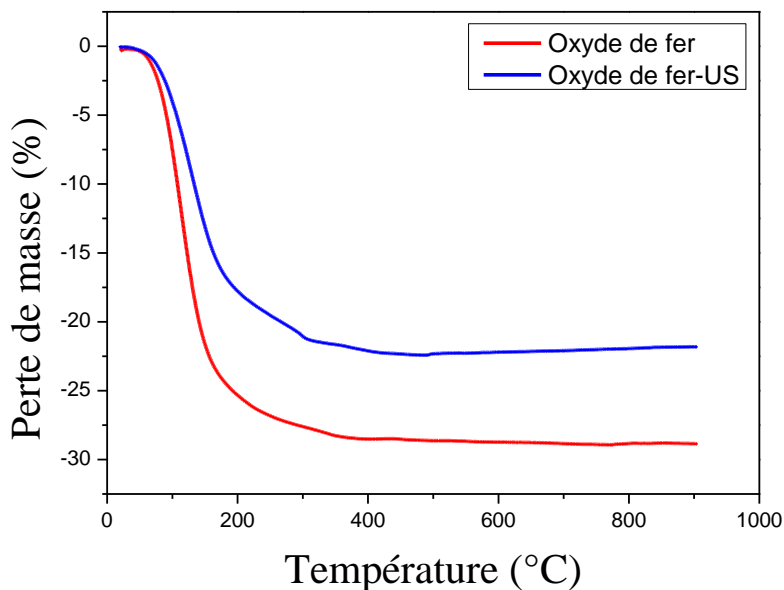


Une légère augmentation de la porosité est enregistrée dans le cas de l'oxyde préparé sous ultrasons (Tableau 2).

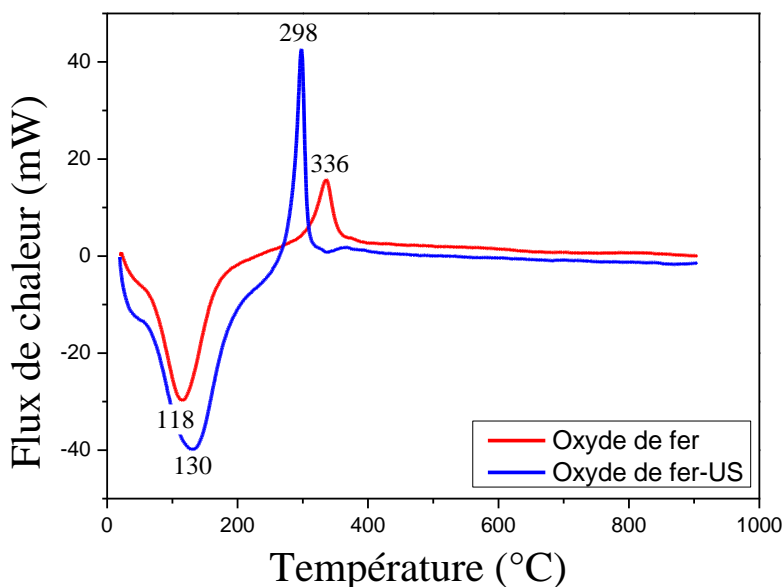
**Tableau 2:** Volume total des pores de l'oxyde de fer hydraté préparé

Mode de préparation	Volume totale des pores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
sous agitation magnétique	0,21
sous ultrasons	0,27

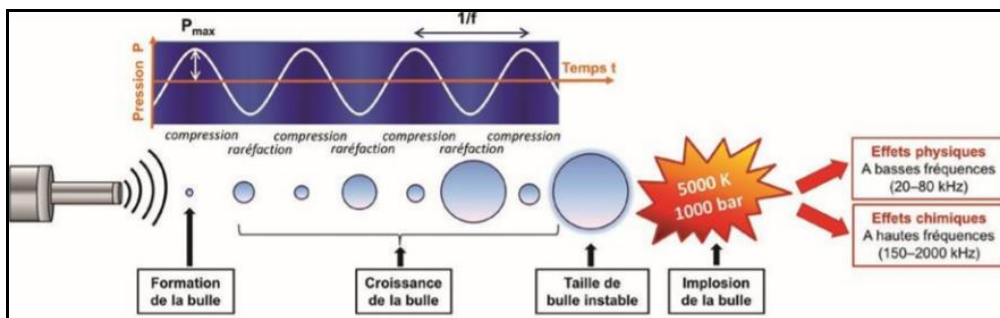
L'évolution thermique de l'oxyde de fer préparé par les deux modes d'agitation est identique (Figure 14). La perte de masse totale est de 28% dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique et de 22% dans le cas de l'oxyde préparé sous ultrasons. À température inférieure à 150°C, les pertes de masses enregistrées sont 22% dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique et 13% dans le cas de celui préparé sous ultrasons. Elles correspondent à une déshydratation, due à la perte de l'eau adsorbée, caractérisée par les pics endothermique observés dans le spectre DTA à 118°C dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique et à 130°C dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous ultrasons (Figure 15). Cette différence de perte de masse enregistrée, est en relation avec l'élimination d'une quantité d'eau dans le solide préparé sous ultrasons, en relation avec la cavitation provoquée dans le milieu aqueux (Figure 16), et qui peut générer une température d'environ 5000°C et une pression de plus de 1800 kPa (Wang et al., 2003; Hassanjani-Roshan et al., 2011). La perte de masse enregistrée entre 250 à 400°C, est en relation avec la transformation de la ferrihydrite à l'hématite (Rout et al., 2012; Liu et al., 2010; Boukhalfa et al., 2007; Carlson et Schwertmann, 1981). Les pics exothermiques associés à cette transformation sont observés à 336°C dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique et à 298°C dans le cas de celui préparé sous ultrasons avec une intensité plus importante.



**Figure 14:** Spectres ATG de l'oxyde de fer hydraté préparé (Setaram Labsys TG; vitesse de chauffage:  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; sous  $\text{N}_2$ )



**Figure 15:** Spectres DTA de l'oxyde de fer hydraté préparé (Setaram Labsys TG; vitesse de chauffage:  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; sous  $\text{N}_2$ )



**Figure 16:** Représentation schématique du phénomène de cavitation (Chatel et al., 2016)

## I.4 Caractérisation de l'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté

L'objectif, est de caractériser l'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté qui peut se produire par coprécipitation ou par adsorption. Dans le cas de la coprécipitation, on laisse l'oxyde de fer se former et précipiter en présence des ions Cr(VI), ce qui leur permet de se fixer directement sur la surface de l'oxyde de fer fraîchement préparé. Par ailleurs, lors de l'adsorption, les ions Cr(VI) se fixent sur la surface de l'oxyde de fer déjà préparé. L'interaction des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer a été étudiée par des analyses macroscopiques et spectroscopiques.

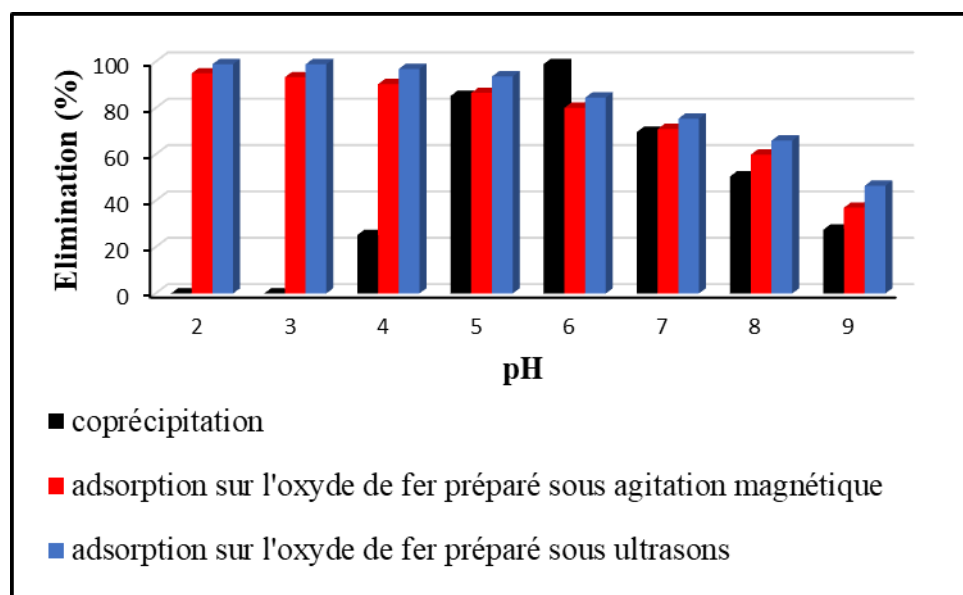
Les essais de coprécipitation et d'adsorption ont été réalisés en batch dans des béchers en verre de 250 mL. Dans le cas de la coprécipitation, l'oxyde de fer hydraté a été précipité sous agitation magnétique en ajoutant du NaOH à 100 mL des solutions mélange de Fe(III) et des ions Cr(VI). Dans le cas de l'adsorption, les essais de fixation des ions Cr(VI) sur l'oxyde de fer ont été réalisés en mélangeant 0,1 g de l'oxyde déjà préparé avec 100 mL de la solution des ions Cr(VI). Les effets du pH, du temps de contact et de la concentration des ions Cr(VI) (dans le cas de l'adsorption) ont été évalués.

La concentration résiduelle des ions Cr(VI) a été déterminée dans les solutions récupérées après filtration, à l'aide des filtres à membrane de 0,45  $\mu\text{m}$ , par la méthode de 1,5-diphénylcarbazine en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible SCHIMADZU 1650 PC. Dans cette méthode, en solution légèrement acide, les ions Cr(VI) oxydent la diphénylcarbazine ( $\text{C}(\text{NH})_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ) en diphénylcarbazone ( $\text{C}(\text{NH})_2\text{N}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ) et sont simultanément réduits en ions Cr(III). La forme énolique de la carbazone réagit avec les ions Cr(III) pour former un complexe coloré dont l'absorbance à la longueur d'onde 540 nm est proportionnelle à la concentration des ions Cr(VI) (**Rodier et al., 1996**). Une courbe d'étalonnage a été préalablement établie (Annexe 3).

Les résultats obtenus, montrent que l'évolution de la coprécipitation des ions Cr(VI) avec les ions Fe(III) en fonction du pH est typiquement anionique (**Boukhalfa et al., 2007**). Elle augmente à pH acide pour atteindre un maximum à pH: 6, puis diminue (Figure 17). Avec l'augmentation du pH, les ions Fe(III) s'hydrolysent pour former des complexes tels que  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , puis précipitent pour former l'oxyde de fer hydraté. À des pH plus élevés, l'espèce complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , se forme; ce qui explique la diminution du taux de fixation des ions Cr(VI), en raison de l'incapacité de l'échange de

ligands entre les ions Cr(VI) et l'eau liée au fer car les liaisons entre l'oxygène et le fer ont tendance à être fortes. La même évolution a été aussi observée dans le cas de la coprécipitation des ions sulfates avec les ions Fe(III). La coprécipitation maximale a été enregistrée à pH~4 (**Boukhalfa et al., 2007**).

Dans le cas de l'adsorption, l'augmentation du pH implique la diminution du pourcentage de fixation des ions Cr(VI). Le taux de fixation maximal est enregistré à pH très acide, puis diminue avec l'augmentation du pH (Figure 17). La ferrihydrite 2-line, est caractérisée par un  $pH_{PZC}$  neutre, égal à 7,43 (**Boukemara, 2017; Chaabna, 2017**). Cela se traduit par une forte attraction électrostatique entre la surface de l'oxyde chargée positivement et les ions Cr(VI) à  $pH < 7$ , conduisant à une fixation plus élevée. Lorsque le pH augmente ( $pH > 7$ ), le nombre de sites chargés négativement augmente, ce qui favorise la répulsion électrostatique des espèces anioniques de Cr(VI) et par conséquent, la diminution du taux de leur fixation.



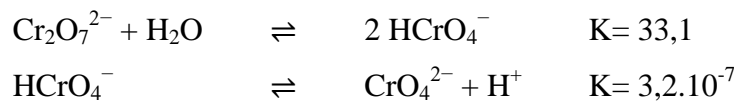
**Figure 17:** Effet du pH sur la fixation des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté ( $C_{Cr(VI)}$ : 10 mg.L<sup>-1</sup>;  $C_{Fe(III)}$ : 100 mg.L<sup>-1</sup>; dose de l'oxyde de fer: 1 g.L<sup>-1</sup>; t: 1 h)

Ce comportement a déjà été enregistré dans le cas d'autres anions. Ainsi, le maximum d'élimination des ions As(V) par un oxyde de fer(III) a été obtenu dans le domaine de pH: 4-7 (**Wilkie et al., 1996**). Un maximum d'adsorption par la ferrihydrite a été enregistré dans le domaine de pH: 3-8 dans le cas des ions sulfates (**Gu et al., 2016**), dans le domaine:  $3 < pH < 5$  dans le cas des ions arséniate (**Kanematsu et al., 2013**) et à pH: 3,5 dans le cas des ions phosphates (**Liu et al., 2016; Jing et al., 2016**). Dans le

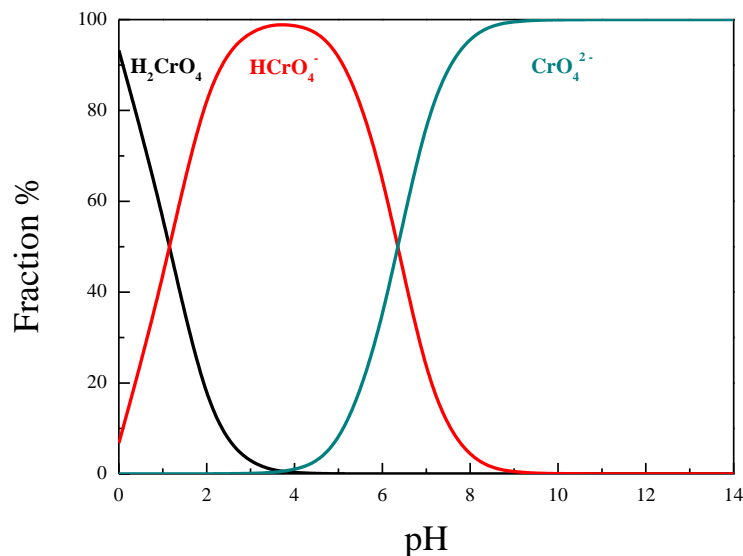
domaine de pH étudié, l'utilisation des ultrasons dans la préparation de l'oxyde de fer hydraté a permis d'augmenter légèrement l'efficacité pour l'élimination des ions Cr(VI) (Figure 17).

À  $\text{pH} > 6$ , la fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation ou par adsorption implique le même comportement. Cependant, à  $\text{pH} < 5$ , l'adsorption est plus efficace. À  $\text{pH} : 5$ , le même taux de fixation est enregistré par coprécipitation et par adsorption. À  $\text{pH} : 6$ , la coprécipitation permet une fixation plus importante, ce qui peut être attribué à l'immobilisation des ions Cr(VI).

En solution aqueuse, le Cr(VI) peut exister sous différentes formes, en fonction de sa concentration et du pH de la solution. Les équilibres suivants peuvent avoir lieu:



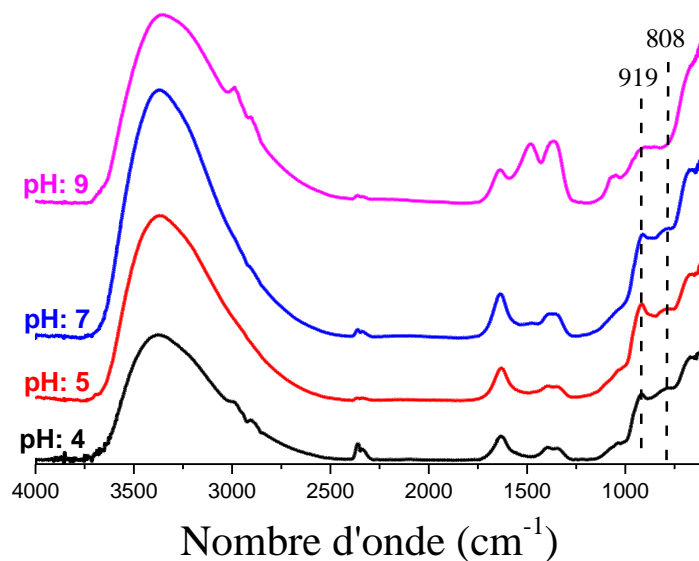
Le diagramme de spéciation des ions Cr(VI) en fonction du pH à faible concentration (Figure 18), montre la prédominance des ions  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  dans le domaine de pH étudié.



**Figure 18:** Diagramme de spéciation des ions Cr(VI) à faible concentration

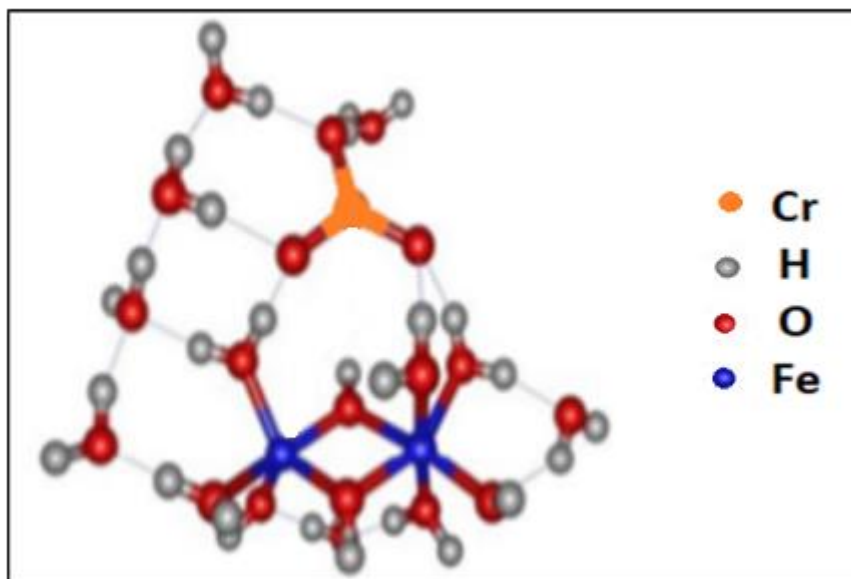
Dans le domaine de pH du maximum de fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation et par adsorption sur l'oxyde de fer hydraté, la principale espèce est  $\text{HCrO}_4^-$ . Par conséquent, les ions Cr(VI) sont préférentiellement fixés sous forme de  $\text{HCrO}_4^-$ . Cette espèce, nécessite moins d'énergie et occupe moins de sites actifs. Alors que,  $\text{CrO}_4^{2-}$  nécessite plus d'énergie et occupe plus de sites à  $\text{pH} > 6$  (Yu et al., 2020; Xu et al., 2019); ce qui explique aussi la diminution du taux de fixation des ions Cr(VI).

Dans les spectres infrarouges obtenus après coprécipitation des ions Cr(VI), les bandes observées dans le domaine 4000-1250  $\text{cm}^{-1}$ , sont similaires à celles obtenus dans le spectre infrarouge de l'oxyde de fer hydraté fraîchement préparé dans les mêmes conditions que notre étude (**Boukhalfa, 2006**). À des nombres d'ondes inférieurs à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , deux nouvelles bandes aux alentours de 808  $\text{cm}^{-1}$  et 919  $\text{cm}^{-1}$  sont observées à  $\text{pH} < 7$  (Figure 19). Ces bandes se rapprochent de celles de  $\text{HCrO}_4^-$  en solution. Par conséquent, elles montrent la formation d'un complexe de surface de sphère externe. Il a été montré qu'en infrarouge, l'espèce  $\text{HCrO}_4^-$  se caractérise par deux bandes à 899  $\text{cm}^{-1}$  et 949  $\text{cm}^{-1}$  (**Hoffmann et al., 2001**) et par une seule bande à 898  $\text{cm}^{-1}$  (**Ramsey et al., 2001; Johnston et al., 2012**). À  $\text{pH} = 9$ , une seule bande est observée à 919  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est aussi attribuée à la formation d'un complexe de surface de sphère externe. Dans ce domaine de  $\text{pH}$ , l'espèce prédominante est  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Elle a une symétrie tétraédrique ( $T_d$ ) qui se caractérise par une bande infrarouge à 880  $\text{cm}^{-1}$  (**Hoffmann et al., 2001**).



**Figure 19:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer fraîchement préparé après coprécipitation des ions Cr(VI) ( $C_{\text{Cr(VI)}}: 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $C_{\text{Fe(III)}}: 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $t: 1 \text{ h}$ )

Les complexes de sphère externe ont une coquille d'hydratation complète et l'ion n'a pas de contact direct avec la surface. Il se lie à la surface par des forces électrostatiques. La Figure 20, schématise la structure du complexe de surface de sphère externe des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté.

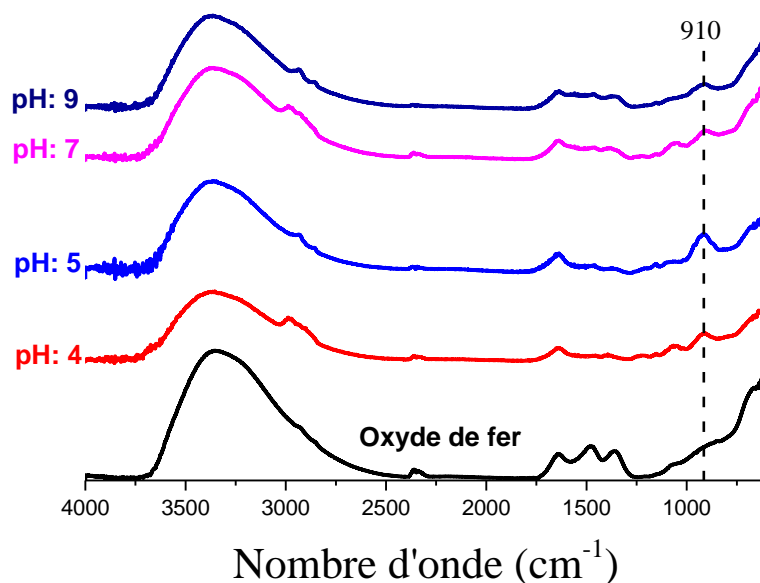


**Figure 20:** Complexe de surface de sphère externe des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer hydraté (Acelasa et al., 2019)

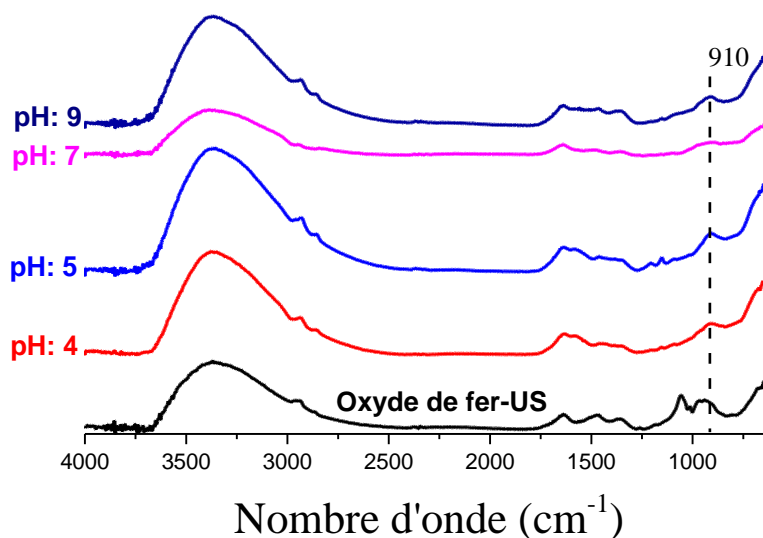
Ce résultat est conforme à ce qui a été proposé pour le mécanisme de coprécipitation des ions Cr(VI) avec les ions Fe(III) dans une autre étude. La formation de complexes de surface de sphère externe a été proposée pour les rapports molaires Cr/Fe < 0,5 et la formation de complexes de surface de sphère interne pour les rapports molaires Cr/Fe > 0,5 (Mamun et al., 2017). Dans la présente étude, le rapport molaire Cr/Fe est de 0,11.

Dans le cas de l'adsorption, quel que soit le mode de préparation de l'oxyde de fer hydraté et le pH, les spectres ATR-FTIR obtenus après adsorption des ions Cr(VI) montrent l'apparition d'une nouvelle bande à  $910\text{ cm}^{-1}$  (Figures 21, 22), indiquant la formation d'un complexe de sphère externe. Ce résultat n'est pas en accord avec ce qui a été observé concernant le mécanisme de fixation des ions Cr(VI) sur les oxydes de fer dans d'autres études. Les complexes monodentés de Cr(VI) ont été dominants à  $\text{pH} > 6$ , et les complexes bidentés ont été dominants à  $\text{pH} < 6$  dans le cas de l'adsorption sur la ferrihydrite (Johston et al., 2012), sur l'hématite (Johston et al., 2014) et sur la goethite (Xie et al., 2015).

Les bandes observées à  $1060\text{ cm}^{-1}$  et  $940\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de l'oxyde de fer préparé sous ultrasons avant adsorption des ions Cr(VI) et que nous avons attribuées à la formation de la lepidocrocite ou de la ferroyde ont disparues (Figure 22).



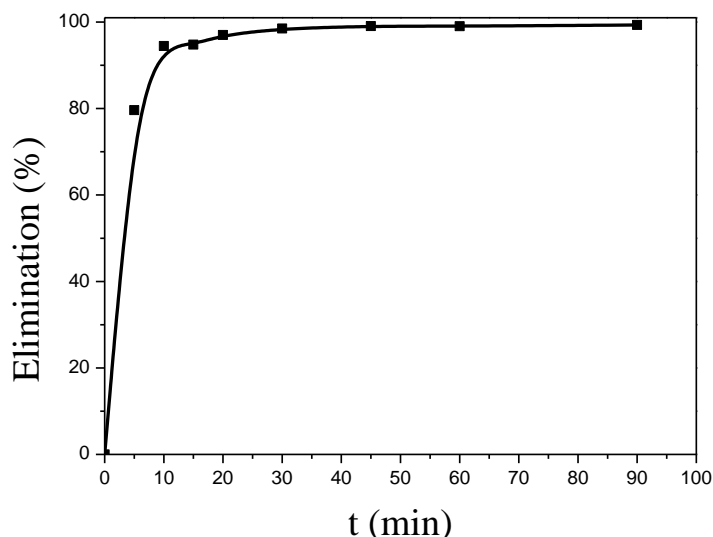
**Figure 21:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer hydraté préparé sous agitation magnétique avant et après adsorption des ions Cr(VI) ( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; t: 1 h)



**Figure 22:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer hydraté préparé sous ultrasons avant et après adsorption des ions Cr(VI) ( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; t: 1 h)

La coprécipitation des ions Cr(VI) avec les ions Fe(III) est rapide. Le temps d'équilibre ne dépasse pas 30 minutes à pH: 6 (Figure 23).



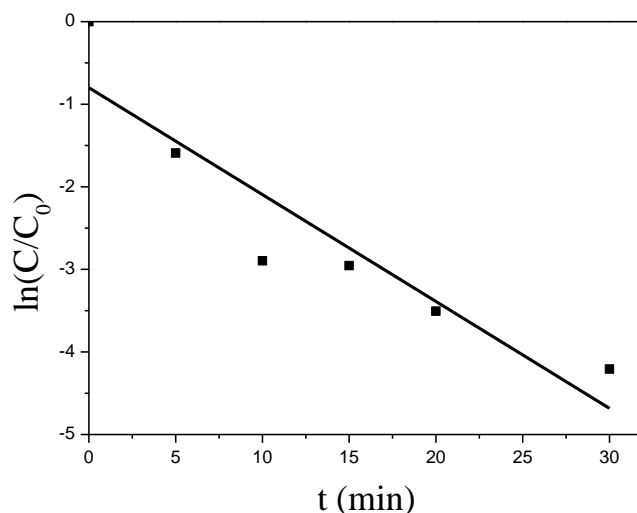


**Figure 23:** Effet du temps sur la coprécipitation des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer fraîchement préparé ( $C_{\text{Cr(VI)}}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $C_{\text{Fe(III)}}$ :  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ; pH: 6)

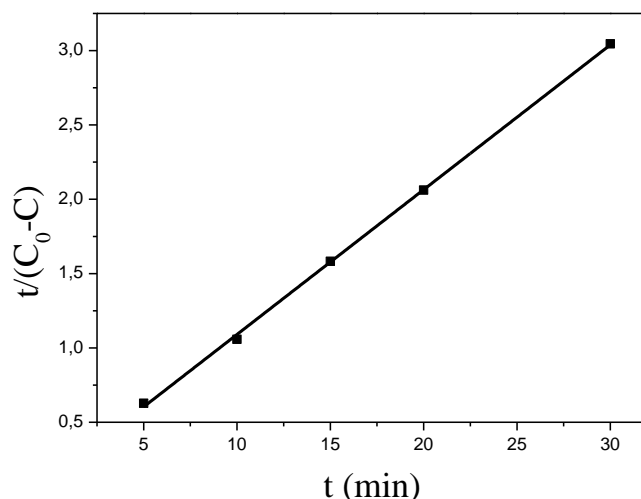
Afin de caractériser la cinétique de coprécipitation des ions Cr(VI) avec l'oxyde de fer fraîchement préparé, les équations linéaires des modèles pseudo-premier ordre ( $\ln(C/C_0) = f(t)$ ) et pseudo-deuxième ordre ( $t/(C_0 - C) = f(t)$ ) sont respectivement appliqués aux données expérimentales.

( $C_0$ : concentration initiale de Cr(VI) ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $C$ : concentration résiduelle de Cr(VI) ( $\text{mg.L}^{-1}$ )).

Selon la répartition des points, le modèle cinétique du pseudo-premier ordre ne paraît pas applicable (Figure 24). Tandis que, le modèle du pseudo-deuxième ordre montre une bonne linéarité (Figure 25).

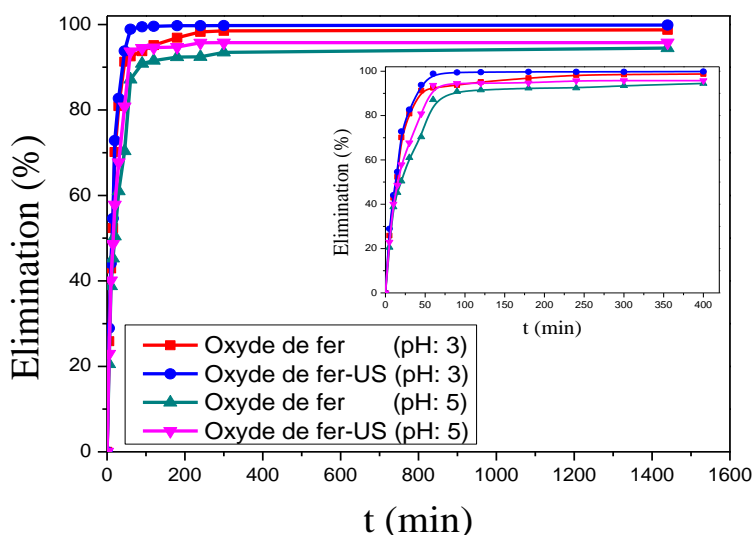


**Figure 24:** Cinétique du modèle de pseudo-premier ordre de la fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation par l'oxyde de fer fraîchement préparé



**Figure 25:** Cinétique du modèle de pseudo-deuxième ordre de la fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation par l'oxyde de fer fraîchement préparé

Dans le cas de l'adsorption, le taux de fixation augmente rapidement avec le temps durant la première étape, puis ralentit pour se stabiliser et atteindre l'équilibre (Figure 26). Ce comportement est en relation avec les phénomènes de diffusion (**Borda et al., 2008**). Les temps d'équilibres enregistrés ne dépassent pas 100 minutes. Un temps d'équilibre de 2 heures a été enregistré dans le cas de l'adsorption des ions Cr(VI) par la ferrihydrite 2-line à pH: 7 (**Yang et al., 2020**). Un temps d'équilibre plus faible a été enregistré dans le cas de l'adsorption du molybdène(VI) et du vanadium(V) par la ferrihydrite 2-line à pH acide (**Brinza et al., 2008**).

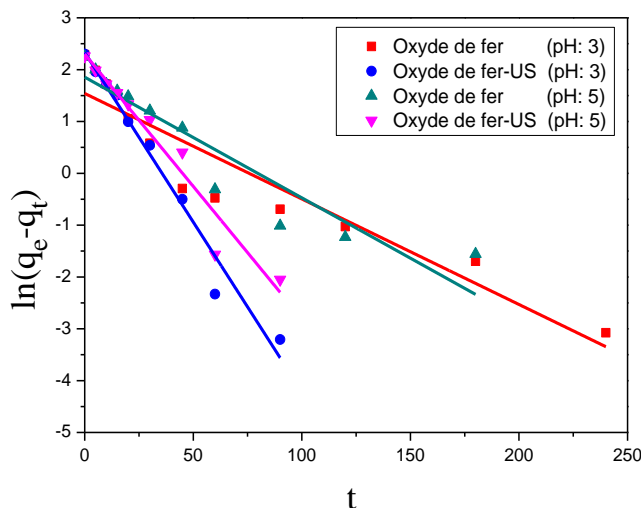


**Figure 26:** Effet du temps sur l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé ( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; dose de l'oxyde de fer:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , de 0-1400 min) (En insertion: de 0-400 min)

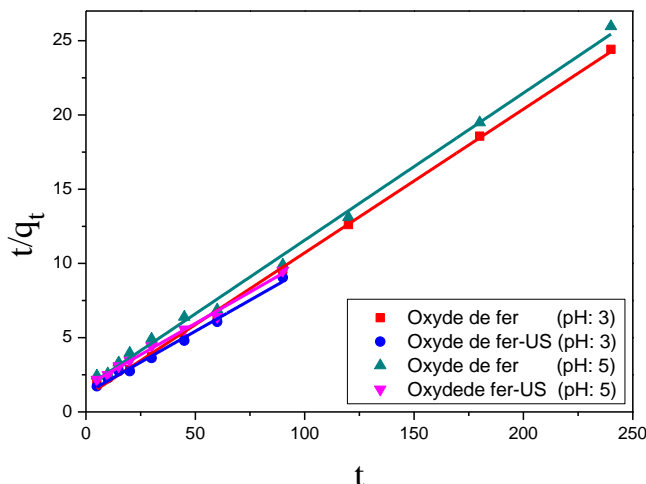
Les équations linéaires du modèle pseudo-premier ordre ( $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ ), pseudo-deuxième ordre ( $t/q_t = f(t)$ ) et Elovich ( $q_t = f(\ln t)$ ), sont respectivement appliqués aux données expérimentales de l'adsorption.

( $q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $mg.g^{-1}$ );  $q_t$ : quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $mg.g^{-1}$ )).

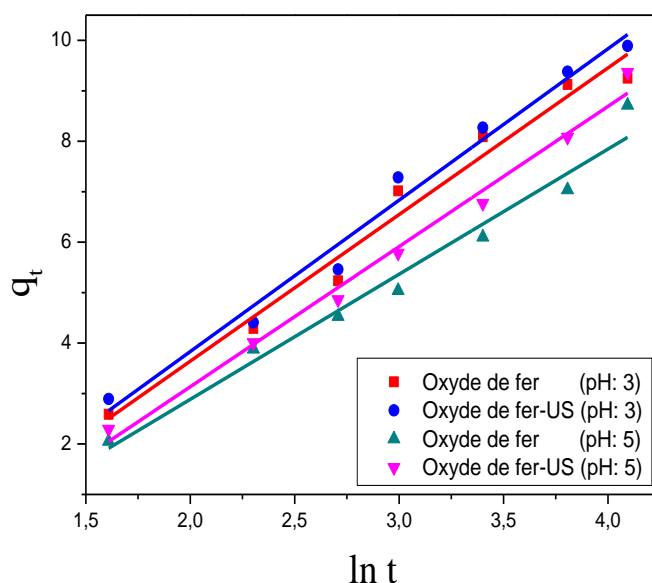
Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, ne parait pas applicable, selon la répartition des différents points (Figure 27). Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre décrit mieux la cinétique de fixation des ions Cr(VI) dans tous les cas (Figure 28). Le modèle d'Elovich, parait aussi adapté à pH: 5 dans le cas des deux modes de préparation (Figure 29).



**Figure 27:** Cinétique du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé



**Figure 28:** Cinétique du modèle de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé



**Figure 29:** Cinétique du modèle d'Elovich de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé

Le Tableau 3, résume les valeurs des paramètres cinétiques des différents modèles appliqués. Les valeurs des coefficients de corrélation calculés, confirment que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit mieux la cinétique de fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation ou par adsorption; ce qui révèle l'importance de la dose de l'oxyde de fer et de la concentration des ions Cr(VI). Ce modèle admet que la fixation de l'adsorbant a lieu sur des sites localisés sans interaction entre les molécules fixées. Il a bien décrit aussi la fixation des ions Cr(VI) sur une ferrihydrite 2-line préparé selon la méthode de Schwertmann et Cornell (Yang et al., 2020) et sur la goethite (Zhu et al., 2012). Le même résultat a été obtenu dans le cas de l'adsorption des ions phosphates et arséniate sur la ferrihydrite (Mallet et al., 2013; Frau et al., 2010). La constante d'Elovich  $\beta$ , qui est en relation avec l'énergie d'activation, calculée dans le cas de l'adsorption sur les deux oxydes préparés, augmente légèrement avec l'augmentation du pH. L'élimination des ions Cr(VI) par coprécipitation est plus rapide que par adsorption. Les constantes de vitesses calculées par l'équation du modèle pseudo-deuxième ordre sont plus élevées dans le cas de la coprécipitation.

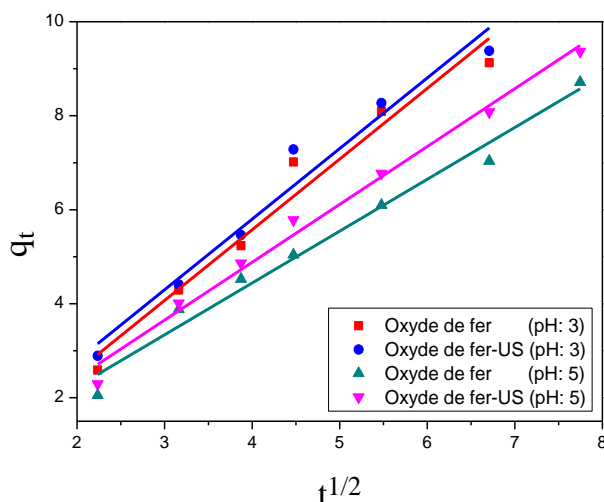
**Tableau 3:** Paramètres cinétiques de la fixation des ions Cr(VI)  
par l'oxyde de fer hydraté

Modèle	Equation	Type de fixation	pH	Paramètre
Modèle pseudo-premier ordre	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt$	Coprécipitation	6	k : 0,028 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,768
			3	k <sub>1</sub> : 0,020 (min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 4,668 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,885
	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique	5	k <sub>1</sub> : 0,023 (min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 6,393 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,879
			3	k <sub>1</sub> : 0,065 (min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 10,303 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,973
			5	k <sub>1</sub> : 0,051 (min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 9,979 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,943
			3	k <sub>1</sub> : 0,065 (min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 10,303 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,973
Modèle pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{C_0 - C} = -kt$	Coprécipitation	6	k : 0,185 (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,999
			3	k <sub>2</sub> : 0,008 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 10,336 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,998
	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique	5	k <sub>2</sub> : 0,006 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 10,088 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,997
			3	k <sub>2</sub> : 0,006 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 11,960 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,991
			5	k <sub>2</sub> : 0,004 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 11,855 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,993
			3	k <sub>2</sub> : 0,004 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) q <sub>e</sub> : 11,855 (mg.g <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,993
Modèle d'Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique	3	α : 1,541 (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) β : 0,344 (g.mg <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,971
			5	α : 1,341 (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) β : 0,403 (g.mg <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,968
		Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous ultrasons	3	α : 1,584 (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) β : 0,333 (g.mg <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,978

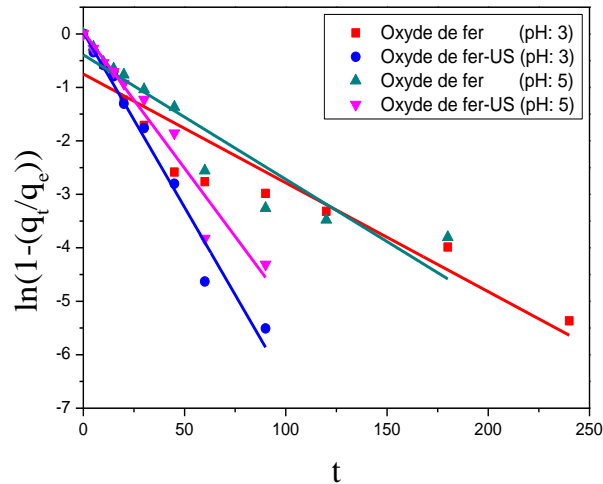
			5	$\alpha$ : 1,440 (mg. g <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> ) $\beta$ : 0,360 (g.mg <sup>-1</sup> ) $R^2$ : 0,987
--	--	--	---	---

$C_o$ : concentration initiale de Cr(VI) (mg.L<sup>-1</sup>);  $C$ : concentration résiduelle de Cr(VI) (mg.L<sup>-1</sup>);  $k_1$ : constante de vitesse (min<sup>-1</sup>);  $k_2$ : constante de vitesse (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>);  $q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>);  $q_t$ : quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>);  $\alpha$ : la vitesse d'adsorption initiale (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) et  $\beta$ : constante reliée à l'énergie d'activation de chimisorption (g.mg<sup>-1</sup>).

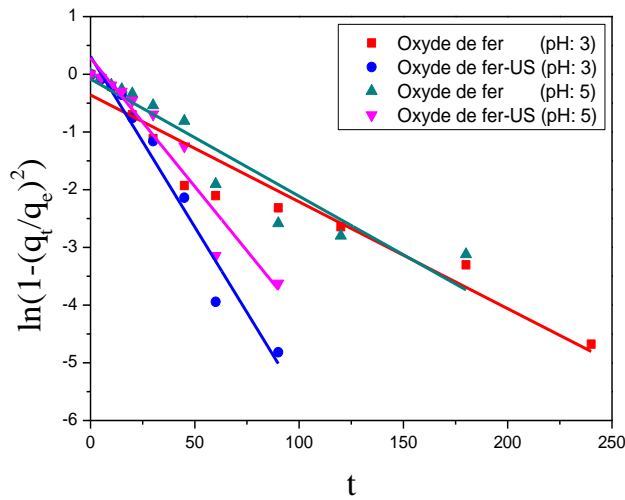
En plus des modèles précédents, les équations de diffusion intraparticulaire, de film de diffusion et de diffusion interparticulaire sous les formes ( $q_t = f(t^{1/2})$ ,  $\ln(1-(q_e/q_t)) = f(t)$  et  $\ln(1-(q_e/q_t)^2) = f(t)$ ), respectivement, sont aussi appliquées dans le cas de l'adsorption. Les résultats obtenus, montrent que la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé sous agitation magnétique ou sous ultrasons peut être mieux décrite par le modèle de diffusion intraparticulaire (Figure 30). Ce résultat est en accord avec celui obtenu dans le cas de l'adsorption de l'arséniate par la ferrihydrite 2-line (Raven et al., 1998). Selon les valeurs des coefficients de corrélation calculées (Tableau 4), quel que soit le mode de préparation de l'oxyde de fer hydraté, la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI), suit les modèles de diffusion selon l'ordre: diffusion intraparticulaire > diffusion interparticulaire > film de diffusion. Les constantes de diffusion dans les deux cas, diminuent avec l'augmentation du pH, ce qui montre un ralentissement du processus l'adsorption des ions Cr(VI) avec l'augmentation du pH.



**Figure 30:** Cinétique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé



**Figure 31:** Cinétique du modèle de film de diffusion de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé



**Figure 32:** Cinétique du modèle de diffusion interparticulaire de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé

**Tableau 4:** Paramètres de diffusion de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté

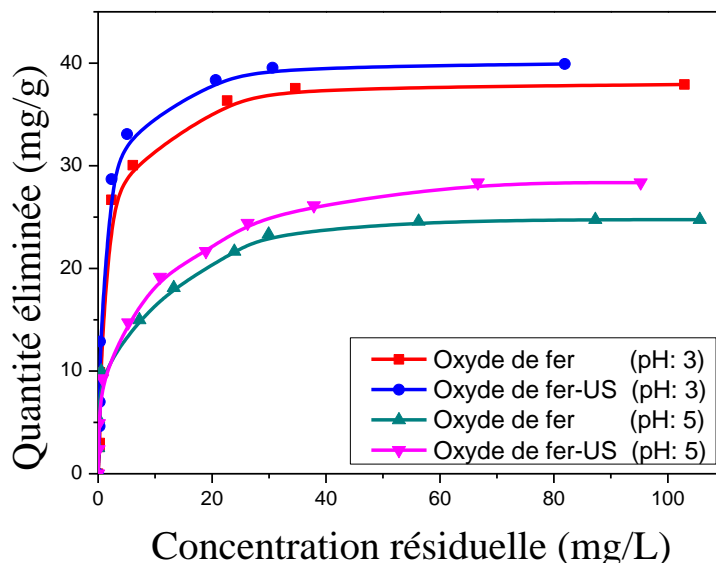
Modèle	Equation	Type de fixation	pH	Paramètre
Diffusion intraparticulaire	$q_t = k_{d1}t^{1/2} + C$	Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique	3	$k_{d1}$ : 1,504 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) C: 0,441 $R^2$ : 0,958
			5	$k_{d1}$ : 1,103 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) C: 0,031 $R^2$ : 0,976
		Adsorption sur l'oxyde de fer	3	$k_{d1}$ : 1,502 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) C: 0,209 $R^2$ : 0,958

		<b>préparé sous ultrasons</b>	<b>5</b>	$k_{d1}$ : 1,231 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) C: 0,041 $R^2$ : 0,988
<b>Film de diffusion</b>	$\ln\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)\right) = -k_{d2} t$	<b>Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique</b>	<b>3</b>	$k_{d2}$ : 0,020 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,885
			<b>5</b>	$k_{d2}$ : 0,023 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,879
		<b>Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous ultrasons</b>	<b>3</b>	$k_{d2}$ : 0,065 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,973
			<b>5</b>	$k_{d2}$ : 0,051 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,943
<b>diffusion interparticulaire</b>	$\ln\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = -k_{d3} t$	<b>Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique</b>	<b>3</b>	$k_{d3}$ : 0,020 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,921
			<b>5</b>	$k_{d3}$ : 0,019 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,893
		<b>Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous ultrasons</b>	<b>3</b>	$k_{d3}$ : 0,059 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,962
			<b>5</b>	$k_{d3}$ : 0,045 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,918

$k_{d1}$ : constante de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ );  $k_{d2}$  et  $k_{d3}$ : constante de film de diffusion et de diffusion interparticulaire, respectivement ( $\text{min}^{-1}$ ); C: paramètre de l'équation de Weber et Morris ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $q_t/q_e$ : fraction partielle à l'équilibre.

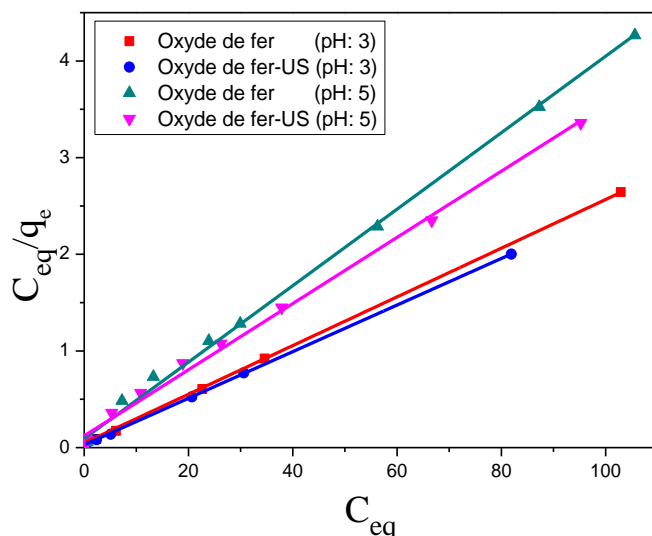
Dans l'objectif de déterminer la capacité maximale de l'oxyde de fer préparé par les deux modes d'agitation vis-à-vis des ions Cr(VI), nous avons établi les isothermes expérimentales de l'adsorption qui montrent la diminution progressive des sites d'adsorption jusqu'à saturation (Figure 33). Dans les conditions utilisées, l'augmentation du pH de 3 à 5, implique la diminution de la capacité de fixation des ions Cr(VI) de 35% dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique et de 29% dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous ultrasons.





**Figure 33:** Isotherme expérimentale de l'adsorption des ions Cr(VI) sur l'oxyde de fer hydraté préparé (t: 24 h; dose de l'oxyde de fer hydraté: 1g.L<sup>-1</sup>)

Quel que soit le solide ou le pH, l'isotherme d'adsorption des ions Cr(VI) est bien décrite par l'équation de Langmuir (Figure 34), suggérant une adsorption en monocouche. Ce modèle a bien décrit aussi l'adsorption des ions Cr(VI) sur l'hématite (Adegoke et al., 2014), sur la goethite (Zhu et al., 2012; Mustafa et al., 2009) et sur l'akaganeite (Lazaridis et al., 2005).



**Figure 34:** Isotherme du modèle de Langmuir de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé

Une caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par le terme d'équilibre  $R_L$  (sans dimension), appelée facteur de séparation et définie par l'équation:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0)$$

( $K_L$ : constante de Langmuir;  $C_0$ : concentration initiale de Cr(VI) ( $\text{mg.L}^{-1}$ )).

Ce terme, indique que l'adsorption est favorable si  $R_L < 1$  et elle est défavorable si  $R_L > 1$ . Les valeurs de  $R_L$  calculées à partir des données de la fixation des ions Cr(VI) par les deux oxydes de fer hydraté préparés dans cette étude, sont de 0,16 et 0,19 à pH: 3 et de 0,10 et 0,26 à pH: 5; ce qui confirme que l'adsorption des ions Cr(VI) est favorable.

Dans tous les cas, l'équation de Freundlich ne permet pas de décrire les données expérimentales de l'adsorption des ions Cr(VI) sur l'oxyde de fer préparé (Annexe 4).

Les paramètres calculés (Tableau 5), montrent qu'à pH: 3, la capacité d'adsorption maximale calculée par l'équation de Langmuir est de  $39,71 \text{ mg.g}^{-1}$  dans le cas de l'oxyde de fer préparé par agitation magnétique et de  $41,49 \text{ mg.g}^{-1}$  dans le cas de l'oxyde de fer préparé sous ultrasons. À pH: 5, des capacités maximales de  $25,25 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $29,21 \text{ mg.g}^{-1}$  sont obtenues, respectivement. L'amélioration de la fixation des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer préparé sous ultrasons est plus significative à pH: 5. Une augmentation de 4% est enregistrée à pH: 3, alors qu'à pH: 5, elle est de 13%. Les valeurs du coefficient  $1/n$ , calculées par l'équation de Freundlich sont inférieurs à 1; ce qui confirme que l'adsorption des ions Cr(VI) est favorable. Ce coefficient ( $1/n$ ) dans le modèle de Freundlich, reflète la force d'adsorption (Stellacci et al., 2009), plus la valeur est petite, plus l'adsorption est favorable.

**Tableau 5:** Paramètres des modèles d'isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur l'oxyde de fer hydraté

Modèle	Equation	Type de fixation	pH	Paramètre
Modèle de Langmuir	$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} C_{eq}$	Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique	3	$Q_m : 39,71 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L : 0,518 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2 : 0,999$
		Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous ultrasons	5	$Q_m : 25,28 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L : 0,425 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2 : 0,997$
		Adsorption sur l'oxyde de fer préparé par agitation magnétique	3	$Q_m : 41,49 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L : 0,839 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2 : 0,999$

		préparé sous ultrasons	5	$Q_m : 29,21 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L : 0,283 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2 : 0,995$
Modèle de Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq}$	Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous agitation magnétique	3	$n : 1,092$ $K_f : 13,213$ $R^2 : 0,682$
			5	$n : 5,033$ $K_f : 11,127$ $R^2 : 0,987$
		Adsorption sur l'oxyde de fer préparé sous ultrasons	3	$n : 1,494$ $K_f : 17,062$ $R^2 : 0,707$
			5	$n : 3,424$ $K_f : 9,304$ $R^2 : 0,992$

$Q_m$ : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_{eq}$ : concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $K_F$  et  $n$ : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant.

## Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre, montrent que l'utilisation des ultrasons dans la préparation de l'oxyde de fer hydraté n'a pas un effet important sur sa structure et sa surface spécifique. Cependant, une amélioration de la fixation des ions Cr(VI) par l'oxyde préparé sous ultrasons est enregistrée. La fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation avec l'oxyde de fer fraîchement préparé est très faible à  $\text{pH} < 4$ . Cependant, dans le cas de l'adsorption, elle est maximale à  $\text{pH} < 4$ . La coprécipitation des ions Cr(VI) est plus rapide que l'adsorption.

À  $\text{pH} > 6$ , la diminution du taux de fixation des ions Cr(VI) par coprécipitation est plus importante que celle du taux d'adsorption.

Quel que soit le mode de fixation, les ions Cr(VI) forment un complexe de sphère externe à la surface de l'oxyde de fer hydraté.

## Références bibliographiques

- Acelasa Y. N., Flórez E., 2019.** Density functional theory studies of the adsorption of Cr(VI) on Fe-(hydr) oxide: Gibbs free energies and pH effect. *Journal of Physics: Conference Series*, 1247: 012051 (In press).
- Adegoke H. I., AmooAdekola F., Fatoki O. S., Ximba B. J., 2014.** Adsorption of Cr(VI) on synthetic hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31: 142–154.
- Bargar J. R., Kubicki J. D., Reitmeyer R., Davis J. A., 2005.** ATR-FTIR spectroscopic characterization of coexisting carbonate surface complexes on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1527–1542.
- Bligh M. W., Waite T. D., 2010.** Formation, aggregation and reactivity of amorphous ferric oxyhydroxides on dissociation of Fe(III)–organic complexes in dilute aqueous suspensions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 5746–5762.
- Borda M. J., Sparks D. L., 2008.** Kinetics and mechanisms of metal(loid) sorption/desorption in soils: a multi-scale assessment. In: Violante A., Huang P. M., Gadd G.M. (Edition), *Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Bouhouf L., 2018.** Etude de l'interaction des ions phosphate et des ions chromate avec des oxydes et des oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium. Evaluation de la mobilité dans l'environnement aquatique. Thèse de doctorat. Université des Frères Mentouri Constantine 1- Algérie.
- Boukemara L., 2017.** Etude macroscopique et spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer. Application aux Sédiments Aquatiques. Thèse de doctorat. Université des Frères Mentouri Constantine 1- Algérie.
- Boukemara L., Boukhalfa C., 2012.** Phosphate removal from aqueous solution by hydrous iron oxide freshly prepared effects of pH, iron concentration and competitive ions. *Procedia Engineering*, 33: 163–167.
- Boukhalfa C., 2006.** Fixation des ions sulfate et cuivre(II) sur des surfaces de type oxyhydroxyde cas du Ferrihydrite. Thèse de doctorat. Université des Frères Mentouri Constantine 1- Algérie.
- Boukhalfa C., 2010.** Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide in the presence of heavy metals and competitive anions. Macroscopic and spectroscopic analyses. *Desalination*, 250: 428–432.
- Boukhalfa C., Mennour A., Reinert L., Fuzellier H., 2007.** Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide macroscopic, thermal and spectroscopic analyses. *Desalination*, 214: 38–48.
- Brinza L., Benning L.G., Statham P.J., 2008.** Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite. *Mineralogical Magazine*, 72: 385–38.
- Brown G. E., Henrich V. E., Casey W. H., Clark D. L., Eggleston C., Felmy A., Goodman D. W., Gratzel M., Maciel G., McCarthy M. I., Nealson K. H., Sverjensky D. A., Toney M. F. and Zachara J. M., 1999.** Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chemical Reviews*, 99: 77–174.
- Carlson L., Schwertmann U., 1981.** Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 421–429.

- Chaabna I., 2017.** Etude de l'élimination des ions Cr(VI) par des procédés physico-chimiques. Application aux eaux de chromage. Thèse de doctorat. Université des Frères Mentouri Constantine 1- Algérie.
- Chatel G., Novikova L., Petit S., 2016.** How efficiently combine sonochemistry and clay science? *Applied Clay Science*, 119: 193–20.
- Chiarizia R., Horwitz P. E., 1991.** New formulations for iron oxides dissolution. *Hydrometallurgy*, 27: 339–360.
- Crichton R. R., 2008.** A new introduction to molecular structure and function. Chapitre 13: Iron: essential for almost all life. 2<sup>nd</sup> Edition, *Biological Inorganic Chemistry*, Louvain-la-Neuve, Belgium.
- Cudennec Y., Lecerf A., 2003.** Étude des mécanismes de formation des oxyhydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques. *Comptes Rendus Chimie*, 6: 437–444.
- Frau F., Addari D., Atzei D., Biddau R., Cidu R., Ross A., 2010.** Influence of major anions on As(V) adsorption by synthetic 2-line ferrihydrite. Kinetic investigation and xps study of the competitive effect of bicarbonate. *Water Air Soil Pollution*, 205: 25–41.
- Fuhrhop J., Wang T., 2010.** Metallic and molecular interaction in nanometer layers, pores and particules: new findings at the yoctolitre level. *Royal Society of Chemistry Nanoscience and Nanotechnology*, 10: 245–298.
- Gu C., Wang Z., Kubicki J. D., Wang X., Zhu M., 2016.** X-ray absorption spectroscopic quantification and speciation. Modeling of sulfate adsorption on Ferrihydrite surfaces. *Environmental Science and Technology*, 50: 8067–8076.
- Hassanjani-Roshan A., Vaezi M. R., Shokuhfar A., Rajabali Z., 2011.** Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization. *Particuology*, 9: 95–99.
- Hausner D. B., Bhandari N., Pierre-Louis A.-M., Kubicki J. D., Strongin D. R., 2009.** Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337: 492–500.
- Hoffmann M. M., Darab J. G., Fulton J. L., 2001.** An infrared and x-ray absorption study of the equilibria and structures of chromate, bichromate, and dichromate in ambient aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 105: 1772–1782.
- Hsia T. H., Lo S. L., Lin C. F., Lee D. Y., 1993.** Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron oxide. *Chemosphere*, 26: 1897–1904.
- Jing L., Runliang Z., Tianyuan X., Yin X., Fei G., Yunfei X., Jianxi Z., Hongping H., 2016.** Co-adsorption of phosphate and zinc (II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere*, 144: 1148–1155.
- Johnston C. P., Chrysochoou M., 2012.** Investigation of chromate coordination on ferrihydrite by in Situ ATR-FTIR spectroscopy and theoretical frequency calculations. *Environmental Science & Technology*, 46: 5851–5858.
- Johnston C. P., Chrysochoou M., 2014.** Mechanisms of chromate adsorption on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 138: 146–157.
- Kanematsu M., Young T. M., Fukushi K., Green P. G., Darby J. L., 2013.** Arsenic (III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106: 404–428.
- Karthikeyan K. G., Elliott H. A., Cannon F. S., 1997.** Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and aluminum. *Environmental Science and Technology*, 31: 2721–2725.

- Kumar H., Sinha S. K., Goud V. V., Das S., 2019.** Removal of Cr(VI) by magnetic iron oxide nanoparticles synthesized from extracellular polymeric substances of chromium resistant acid-tolerant bacterium *Lysinibacillusphaericus* RTA-01. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17: 1001–1016.
- Lazaridis N. K., Bakoyannakis D. N., Deliyanni E. A., 2005.** Chromium (VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganèite. *Chemosphere*, 58: 65–73.
- Liu H., Wang Y., Ma Y., Wei Y., Pan G., 2010.** The microstructure of ferrihydrite and its catalytic reactivity. *Chemosphere*, 79: 802–806.
- Liu J., Zhu R., Xu T., Xu Y., Ge F., Xi Y., Zhu J., He H., 2016.** Co-adsorption of phosphate and zinc (II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere*, 14: 1148–1155.
- Lu P., Nuhfer N. T., Kelly S., Li Q., Konishi H., Elswick E., Zhu C., 2011.** Lead coprecipitation with iron oxyhydroxyde nano-particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 4547–4561.
- Mallet M., Ruby K., Renard A., Naille S., 2013.** Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407: 95–101.
- Mamun A. A., Morita M., Matsuoka M., Tokoro C., 2017.** Sorption mechanisms of chromate with coprecipitated ferrihydrite in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 334: 142–149.
- Martínez C. E., McBride M. B., 2001.** Cd, Cu, Pb, and Zn coprecipitates in Fe oxide formed at different pH: aging effects on metal solubility and extractability by citrate. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20: 122–126.
- Martínez-Huitle C. A., Brillas E., 2009.** Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87: 105–145.
- Meena A. H., Arai Y., 2016.** Effects of common groundwater ions on chromate removal by magnetite: importance of chromate adsorption. *Geochemical Transactions*, 17: 1–13.
- Merabet S., Boukhalfa C., 2015.** Chromium removal from aqueous solutions by coprecipitation with Al(III), Fe(III) and Al(III)/Fe(III): effect of pH and competitive ions. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6: 1715–1720.
- Mikutta C., Frommer J., Voegelin A., Kaegi R., Kretzschmar R., 2010.** Effect of citrate on the local Fe coordination in ferrihydrite, arsenate binding, and ternary arsenate complex formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 5574–5592.
- Mustafa S., Khan S., Zaman M. I., Husain S. Y., 2009.** The role of Pb<sup>2+</sup> ions doping in the mechanism of chromate adsorption by goethite. *Applied Surface Science*, 255: 8722–8729.
- Nur T., Loganathan P., Ahmed M. B., Johir M. A. H., Nguyen T. V., Vigneswaran S., 2019.** Removing arsenic from water by coprecipitation with iron: effect of arsenic and iron concentrations and adsorbent incorporation. *Chemosphere*, 226: 431–438.
- Pourbaix M., 1974.** Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2<sup>nd</sup> Edition, National Association of Corrosion Engineers, Texas, USA.
- Puech L., 2009.** Élaboration et caractérisations de couches minces de magnétite pour des applications microbolométriques. Thèse de doctorat. Université Toulouse- France.
- Ramsey J. D., Xia L., Kendig M. W., McCreery R. L., 2001.** Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions. *Corrosion Science*, 43: 1557–1572.

- Raven K. P., Jain A., Loeppert R. H., 1998.** Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32: 344–34.
- Ristić M., De Grave E., Musić S., Popović S., Orehovec Z., 2007.** Transformation of low crystalline ferrihydrite to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the solid state. *Journal of Molecular Structure*, 834–836: 454–460.
- Rodier J., Bazin C., Broutin J. P., Chambon P., Champsaur H., Rodi L., 1996.** L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris, France.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., 2014.** Adsorption by Powders and Porous Solids: principles, methodology and applications. 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, France.
- Rout K., Mohapatra M., Anand S., 2012.** 2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour for removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Dalton Transactions*, 41: 3302–3312.
- Schwertmann U., Cornell R. M., 1991.** Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. 1<sup>st</sup> Edition, Wiley VCH Weinheim.
- Schwertmann U., Cornell R. M., 2000.** Iron oxides in the laboratory preparation and characterization. 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley VCH Germany.
- Schwertmann U., Cornell R. M., 2003.** The Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2<sup>nd</sup> Edition Completely Revised and Extended Edition, Wiley VCH Germany.
- Shi M., Min X., Ke Y., Lin Z., Yang Z., Wang S., Peng N., Yan X., Luo S., Wu J., Wei Y., 2021.** Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr) oxides. *Science of the Total Environment*, 752: 141930 (In press).
- Shrikrishna H. G., Sreekanth B., Shashidhar N., Rajeshwari D., Amruta B., Chaitanya P., Sri Saitejaswini P., 2018.** Application of iron oxide nanoparticles in the adsorption of chromium(VI) and copper(II). *International Journal of Current Research*, 10: 65995–65999.
- Silver J., 1993.** Chemistry of iron. 1<sup>st</sup> Edition, Edited by Silver J., Springer Netherlands, Dordrecht.
- Song X., 2013.** Surface and bulk reactivity of iron oxyhydroxydes-a molecular perspective. Thèse de doctorat. Université Umea- Suède.
- Stellacci P., Liberti L., Notarnicola M., Bishop P. L., 2009.** Valorization of coal fly ash by mechano-chemical activation. Part I: enhancing adsorption capacity. *Chemical Engineering Journal*, 149: 11–18.
- Tiberg C., 2016.** Metal sorption to ferrihydrite: phosphate effects, X-ray absorption spectroscopy and surface complexation modelling. Thèse de doctorat. Université des Sciences Agricoles- Suède.
- Wang X. K., Chen G. H., Guo W. L., 2003.** Sonochemical degradation kinetics of methyl violet in aqueous solutions. *Molecules*, 8: 40–44.
- Waychunas G., Rea B., Fuller C., Davis J., 1993.** Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2251–2269.
- Weerasooriya R., Tobschall H., 2000.** Mechanistic modeling of chromate adsorption onto goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162: 167–175.
- Wilkie J. A., Hering J. G., 1996.** Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107: 97–110.

**Xie J., Gu X., Tong F., Zhao Y., Tan Y., 2015.** Surface complexation modeling of Cr(VI) adsorption at the goethite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 455: 55–62.

**Xu Y., Chen J., Chen R., Yu P., Guo S., Wang X., 2019.** Adsorption and reduction of chromium(VI) from aqueous solution using polypyrrole/calcium rectorite composite adsorbent. *Water Research*, 160: 148–157.

**Yang R., Wang H., Shi M., Jiang Y., Dong Y., Shi L., 2020.** Bio surfactant rhamnolipid affects the desorption of sorbed As(III), As(V), Cr(VI), Cd(II) and Pb(II) on iron (oxyhydr)oxides and clay minerals. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 153: 105019 (In press).

**Yu Z., Song W., Li J., Li Q., 2020.** Improved simultaneous adsorption of Cu(II) and Cr(VI) of organic modified metakaolin-based geopolymer. *Arabian Journal of Chemistry*, 13: 4811–4823.

**Zhu J., Huang Q., Pigna M., Violante A., 2012.** Competition sorption of Cu and Cr on goethite and goethite-bacteria complex. *Chemical Engineering Journal*, 179: 26–32.



## Chapitre II

---

**Synthèse, caractérisation et  
utilisation des composites  
Fe(III)-Amberlite IRN150  
dans l'élimination des ions  
Cr(VI)**

---

## II.1 Généralités sur les résines échangeuses d'ions

L'échange d'ion est un phénomène qui a été mis en évidence en 1845 par deux chimistes anglais (Thompson et Spence), qui ont constaté qu'en faisant percoler une solution de sulfate d'ammonium à travers une colonne en verre garnie de terre, la solution obtenue à la sortie de la colonne était du sulfate de calcium (Helfferich, 1986; Gressier, 2008).

Les premières applications pratiques de l'échange d'ions ont eu lieu au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Les premières résines organiques ont été synthétisées en 1935. Cette évolution spectaculaire a commencé avec la découverte des deux chimistes anglais, Adams et Holmes, qui ont découvert que les phonographes broyés présentaient des propriétés d'échange d'ions (Helfferich, 1995). Le Tableau 6, présente l'évolution des travaux réalisés dans le domaine de l'échange d'ion.

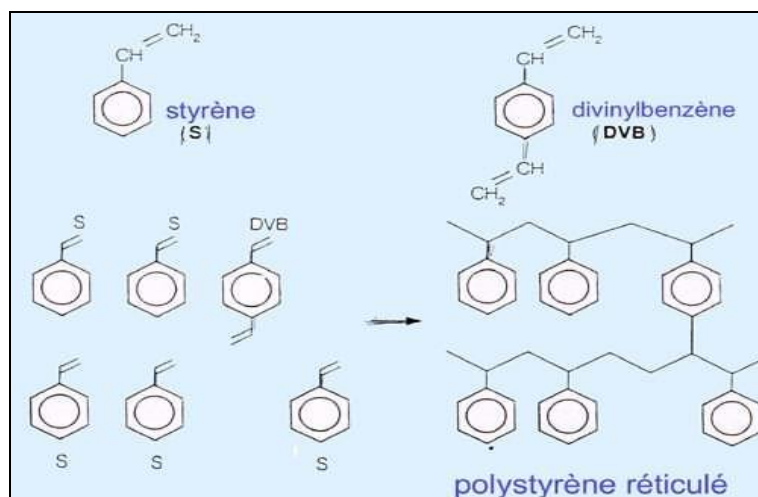
**Tableau 6:** Bref historique sur l'échange d'ion  
(Inglezakis et Pouloupoulos, 2006; Kumar et al., 2013)

Année	Découverte	Auteur
1845	Elimination de l'ammoniac d'une solution de fumier à travers un filtre de jardinage.	Thompson
1848-1852	Reconnaissance du phénomène de l'échange d'ions et description de ses caractéristiques de base. Découverte du rôle de la présence de petites quantités de zéolithes dans des propriétés d'échange d'ions des sols.	Thompson Way Spence
1858	Découverte de la réversibilité de l'adsorption des ions par les argiles et les zéolithes.	Eichorn
1876	Reconnaissance du rôle des zéolithes comme porteurs de l'échange de base dans les sols.	Lemberg
1901-1902	Utilisation des zéolites artificielles pour éliminer le potassium des jus de sucre. Synthèse du premier échangeur d'ions industriel synthétique. Fabrication de charbons sulfonés et suggestion de leur utilisation pour l'élimination du potassium des jus de sucre.	Harm Rumpler Mayert Halse
1905	Utilisation possible des zéolithes pour ramollir l'eau dure. Invention des procédés de synthèse de zéolithes. Conception d'adoucisseur d'eau à base de zéolithe. Utilisation des zéolithes pour la récupération de l'or dans l'eau de mer.	Gans

Synthèse, caractérisation et utilisation des composites Fe(III)-Amberlite 150 dans  
l'élimination des ions Cr(VI)

1917	La première application analytique de l'échange d'ions.	Folin et Bell
1923	La première utilisation d'échange d'ions en chromatographie sur colonne.	Whitehorn
1927	La première utilisation d'une colonne échangeuse d'ions pour l'analyse des anions.	Bahrtdt
1934-1935	Synthèse du premier échangeur d'ions organique.	Adams Holmes
1934-1939	Développement de nouveaux types d'échangeurs de cations.	Liebkecht Smit
1942	Invention des échangeurs de cations de polymérisation de polystyrène sulfoné	D'Alelio
1942	Démonstration de l'applicabilité de l'échange d'ions pour l'adsorption de produits de fission à l'état de traces (lanthanides).	Boyd Schubert Adamson
1947	Invention d'échangeurs d'anions de polymérisation de polystyrène aminé.	McBurney
1947	Préparation d'une résine chélatante échangeuse de cations de polystyrène spécifique du potassium.	Skogseid
1947	Découverte du prométhium (élément 61) grâce à l'échange d'ions.	Marinsky Glendenin Coryell
1949-1956	Développement de polymères d'addition carboxyliques en tant qu'échangeurs de cations acides faibles.	Hale Reichenberg Topp Thomas
1951-1956	Synthèse de nouvelles zéolithes en tant que tamis moléculaires possédant des propriétés d'échange d'ions.	Barrer Breck
1952-1971	Invention et développement de polymères chélatants.	Gregor Pepper Morris
1956	Développement d'échangeurs d'ions celluloses. Préparation et étude des échangeurs d'ions inorganiques non siliceux - sels insolubles, hétéropolyacides.	Peterson Sober
1959	Fondements du nouveau traitement théorique de l'échange d'ions.	Helfferich
1960	Invention et développement de résines échangeuses d'ions isoporeuses.	Kressmann Millar
1964	Résines échangeuses d'ions thermiques renouvelables et dessalées.	Weiss

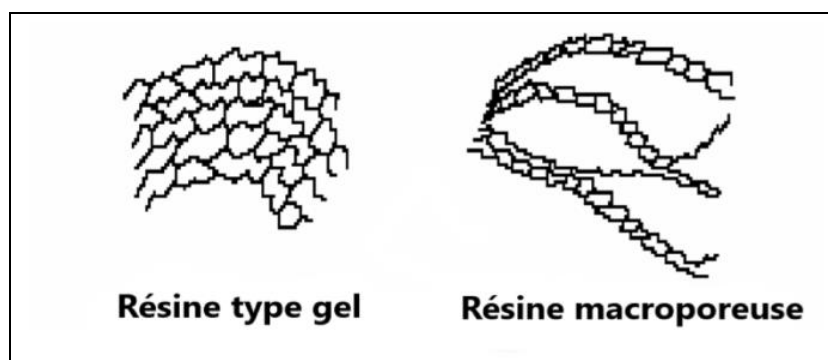
Les résines échangeuses d'ions synthétiques sont de nature organique. Elles sont constituées d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés des groupements actifs ionisables (groupements fonctionnels). Le réseau macromoléculaire constitue le squelette de la résine et lui confère sa résistance mécanique, tandis que les groupements fonctionnels confèrent à la résine la propriété d'échangeur ionique (Lafond, 2013). La matrice de la résine contient une charge excédentaire positive ou négative. L'excès de charge est localisé à des emplacements spécifiques dans la structure solide ou dans des groupes fonctionnels. Cette charge est compensée par les contre-ions, qui peuvent se déplacer dans l'espace libre de la matrice et peuvent être remplacés par d'autres ions de même charge (Helfferich, 1995). Les résines polymères comportent un réseau hydrocarboné sur lequel sont greffés les groupements fonctionnels ionisés ou ionisables. Le type de réseau le plus important est constitué d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène. Le taux de divinylbenzène est compris entre 2 et 15 %; plus ce taux est élevé plus la résine est rigide (Lu, 2010). La Figure 35, représente les principaux supports d'un échangeur d'ion.



**Figure 35:** Les principaux supports d'un échangeur d'ion

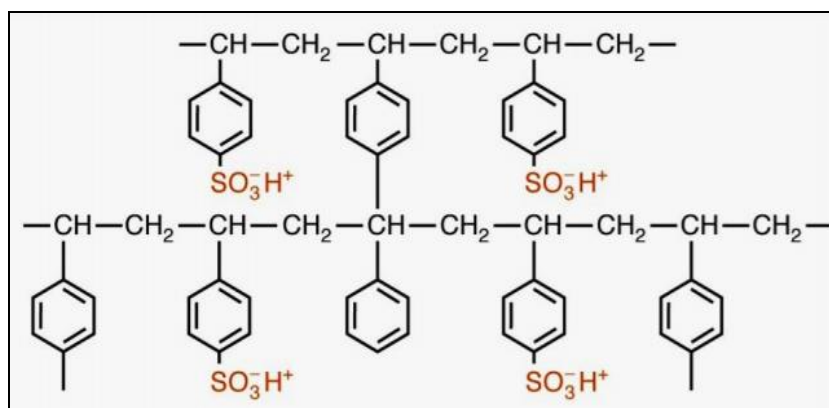
Avec un même taux de réticulation, qui représente le pourcentage du monomère réticulant dans une résine, deux types de résines peuvent être distingués (Figure 36). Les résines de type «gel» possèdent des pores très petits, généralement de l'ordre de 1 à quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas des résines macroporeuses, un agent

porogène est incorporé lors de la synthèse du polymère puis détruit à la fin de la réticulation, ce qui crée des vides dans la structure amenant à une distribution de taille des pores entre 10 et 100 nm. Il existe également des résines «super macroporeuses» possédant des pores dont la taille peut aller jusqu'à quelques micromètres (Gressier, 2008). L'augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure et moins élastique. La réticulation renforce l'insolubilité de la résine, modifie ces propriétés mécaniques et réduit son gonflement. La porosité du squelette d'une résine est équivalente au volume d'eau que peut contenir la résine à l'intérieur du squelette.



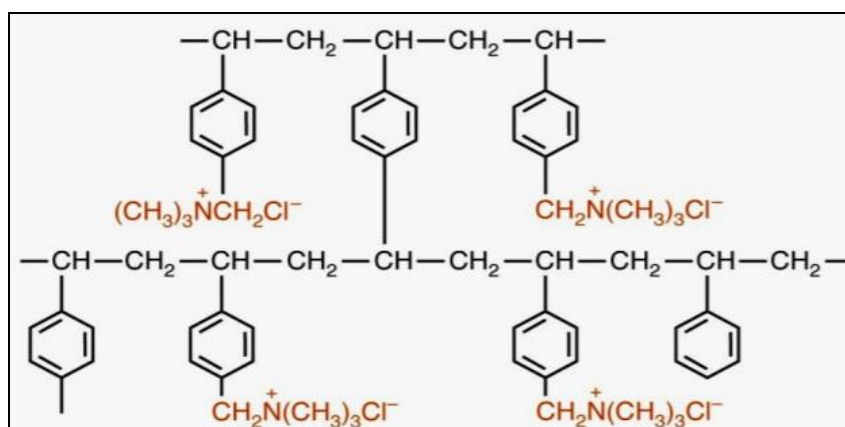
**Figure 36:** Structure schématique des mailles des résines de type gel et macroporeuse (Dardel, 2015)

Selon le signe de la charge portée par le groupement fonctionnel ionisé, lié à la résine, on distingue deux catégories de résines: les résines échangeuses de cation et celles échangeuses d'anion. Dans les résines échangeuses de cation, les groupements fonctionnels ionisés sont des anions de type: sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ) (type acide fort) (Figure 37), carboxylate ( $-\text{CO}_2^-$ ) (type acide faible), aminodiacétate ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$ ), phosphonate ( $-\text{PO}_3^{2-}$ ), amidoxine ( $-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NOH})$ ), aminophosphonate ( $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3^{2-}$ ) et thiol ( $-\text{SH}$ ).



**Figure 37:** Structure d'une résine cationique type acide fort (sous forme  $H^+$ )

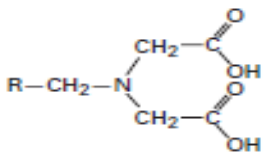
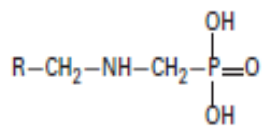
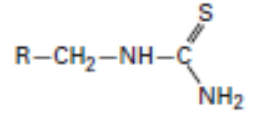
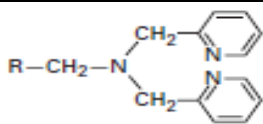
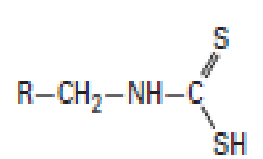
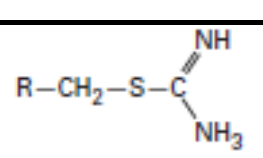
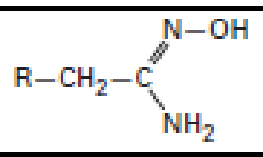
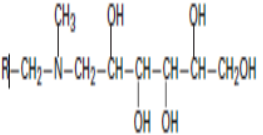
Dans les résines échangeuses d'anion, les groupements fonctionnels sont des cations de types: triméthylammonium ( $-N(CH_3)_3^+$ ) (type base forte) (Figure 38), diméthyl hydroxyéthylammonium ( $-N(C_2H_4OH)(CH_3)_2^+$ ), amines tertiaire et secondaire (type base faible).



**Figure 38:** Structure d'une résine anionique type base forte (sous forme  $Cl^-$ )

Par ailleurs, on distingue les résines oxydoréductrices qui comportent un groupement capable de réaliser une oxydation ou une réduction. On connaît, par exemple, une résine à groupements hydroquinone capable de réduire l'oxygène dissous dans l'eau. Pour être hydrophiles, ces résines comportent également des groupements fonctionnels ionisés, en général cationiques, de sorte qu'elles soient aussi échangeuses d'anion. D'autres résines appelées chélatantes ou complexantes sont obtenues par greffage de différents groupes fonctionnels (Filik et al., 2003). Le Tableau 7, présente ces groupements fonctionnels.

**Tableau 7:** Groupements fonctionnels des résines chélatantes et complexantes  
(Dardel, 2015)

Groupe fonctionnel	Nom chimique	Résine
R-SH	Thiol	Ambersep GT74
	Acide iminodiacétique	Lewatit TP208
	Acide aminophosphonique	Amberlite IRC747
	Thiourée	Lewatit Monoplus TP214
	Bis-picolylamine	Dowex M4195
	Dithiocarbamate	Diaion ALM525
	Thiuronium	Purolite S920
	Amidoxime	Duoite ES346
	N-méthyl glucamine	Amberlite PWA10

La quantité de l'ion que peut fixer une masse ou un volume donné de résine est appelée capacité d'échange. Elle représente le nombre de groupements fonctionnels acides ou basiques fixes contenus par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en équivalents d'ion par kilogramme de résine sèche. Elle est indépendante de

la taille, de la forme et de la nature des contre-ions. Les capacités d'échange des résines échangeuses d'ions commercialisées sont comprises entre 2 et 10 eq.kg<sup>-1</sup> (Elain, 2004).

## II.2 Utilisation des résines échangeuses d'ions dans l'élimination des ions Cr(VI)

Les résines échangeuses d'ions sont des matériaux utilisés dans différents domaines, (Figure 39). Les résines synthétiques sont les plus répandues à l'échelle industrielle selon leur nature, dans divers traitements des eaux tels que l'adoucissement et la déminéralisation. L'application de ces procédés dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine est soumise à des dispositions réglementaires.

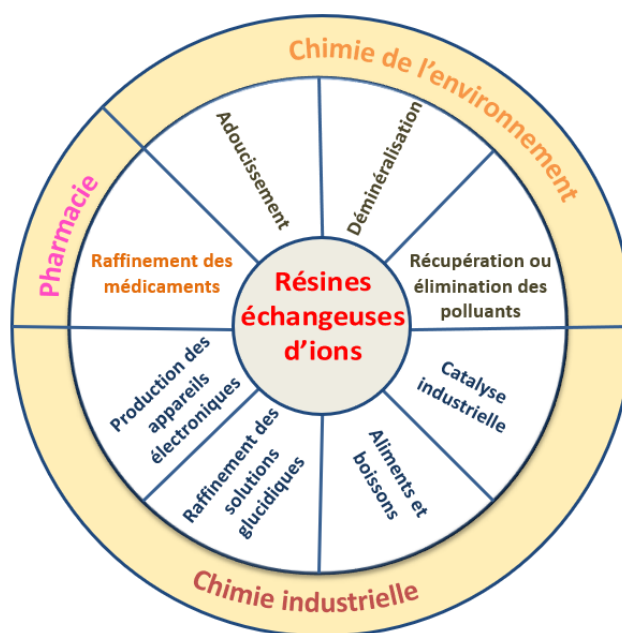


Figure 39: Domaines d'application des résines échangeuses d'ions

Plusieurs études ont été réalisées sur l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées par échange d'ions, en raison de son fonctionnement simple (Gode et Pehlivan, 2003; Cavaco et al., 2007; Gaikwad et al., 2010; Rafati et al., 2010; Bajpai et al., 2012; Yang et al., 2014). Concernant les ions Cr(VI), il a été noté que leur élimination par les résines échangeuses d'ion est influencée par la nature des groupes fonctionnels. La plupart des résines qui présente une sélectivité élevée pour Cr(VI) et une efficacité d'élimination satisfaisante, ont des groupes fonctionnels ammonium quaternaire de type I (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) dans leurs structures (Mustafa et al., 2010; Yang et al., 2014); telle que,



Lewatit MP500 et Dowex 1\*8 (**Edebali et Pehlivan, 2010**). Les échangeurs d'anions de type base forte de type II (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)), ont également été utilisés pour l'élimination des ions Cr(VI) (**Gode et Pehlivan, 2005**). Certaines études ont révélé que les échangeurs d'anion à base faible tels que Lewatit MP62, Lewatit MP64, Lewatit M610, Amberlite IRA96 et Amberlite A21, présentent de bonnes capacités de rétention des ions Cr(VI) (**Gode et al., 2005; Pehlivan et Cetin, 2009; Edebali et Pehlivan, 2010; Chaabna et al., 2017**). Le Tableau 8, résume les capacités d'échange maximales des ions Cr(VI) de différentes résines.

**Tableau 8:** Capacités d'échange maximales des ions Cr(VI) de différentes résines

Résine	Capacité d'échange maximale des ions Cr(VI) (mg.g <sup>-1</sup> )	Référence
Lewatit MP62	20,80 (pH: 5)	<b>Gode et al., 2005</b>
Lewatit MP610	21,32 (pH: 5)	
Lewatit MP64	20,80 (pH: 5)	<b>Pehlivan et al., 2009</b>
Amberlite IRA96	23,90 (pH: 5)	<b>Edebali et al., 2010</b>
Amberlite IRA400	49,02 (pH: 4)	<b>Sannassi et al., 2011</b>
Amberlite A21	106,05 (pH: 3)	<b>Chaabna et al., 2017</b>

Plus récemment, des résines ont été modifiées puis utilisées dans les procédés de traitement des eaux. L'idée de modifier l'échangeur d'ion remonte à 1971 par Sata et ces collaborateurs, qui ont mis en évidence l'influence de la présence d'ions ou de molécules organiques sur le rendement de production de chlorure de sodium à partir des eaux saumâtres par électrodialyse (**Berber, 2007**). Une résine modifiée par un mélange de bentonite, magnétite et polyacrylonitrile, a été élaborée pour éliminer la dureté de l'eau. Un taux d'élimination de 100% de la dureté de l'eau avec un temps d'équilibre d'environ 60 minutes et avec une dose inférieure à 3 g.L<sup>-1</sup> a été enregistré pour une concentration de 680 mg.L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (**Alghamdi et al., 2019**). Des essais ont montré que l'utilisation de la résine échangeuse d'anions D301 modifiée par l'oxyde de zirconium nano-hydraté, peut traiter avec succès les eaux souterraines polluées par le Vanadium (V(V)) dans le domaine de pH: 3-9, avec une capacité d'échange maximale de 118,1 mg.g<sup>-1</sup> (**Li et al., 2020**). Concernant l'élimination des ions Cr(VI), une capacité d'élimination maximale de 58,48 mg.g<sup>-1</sup> a été obtenue à pH: 2 en utilisant une résine chélatante de chitosane magnétique modifiée (**Abou El-Reash et al., 2011**). L'élimination des ions Cr(VI) par le fer zéro valent supporté sur une résine D001, a montré une efficacité maximale de 95,6% à pH: 3 après 1 heure de contact (**Fu et al.,**

2013). L'élimination des ions Cr(VI) par la résine échangeuse d'anions D301 modifiée avec du poly-épichlorhydrine-diméthylamine (EPIDMA) a été maximale à pH: 2 avec une capacité d'échange maximale de  $194 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (Zang et al., 2018). Le taux d'élimination maximal des ions Cr(VI) par une résine pyridine supportée sur la silice a été enregistré à pH: 4 avec une dose de  $2,5 \text{ g.L}^{-1}$  de la résine modifiée et une concentration initiale des ions Cr(VI) de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  (Ye et al., 2019). Un maximum d'élimination des ions Cr(VI) a été obtenu à pH: 2, en utilisant une résine échangeuse d'anions faiblement alcaline modifiée par polymérisation *in situ* avec de l'épichlorhydrine, de la diméthylamine et de l'éthylènediamine (EDE-D301) avec une capacité maximale de  $298 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (Han et al., 2020).

### II.3 Caractérisation de la résine Amberlite IRN150

La résine utilisée dans la présente étude est la résine Amberlite IRN150 (Figure 40). C'est un mélange de particules de polystyrène, qui contient un équivalent stœchiométrique de groupe échangeur de cations fortement acide et de groupe échangeur d'anions fortement basique. Elle est fournie sous forme entièrement régénérée. La résine est caractérisée par une excellente résistance physique. Le Tableau 9, résume les principales caractéristiques de la résine Amberlite IRN150.

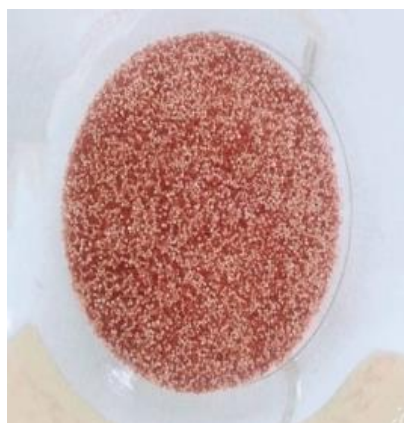


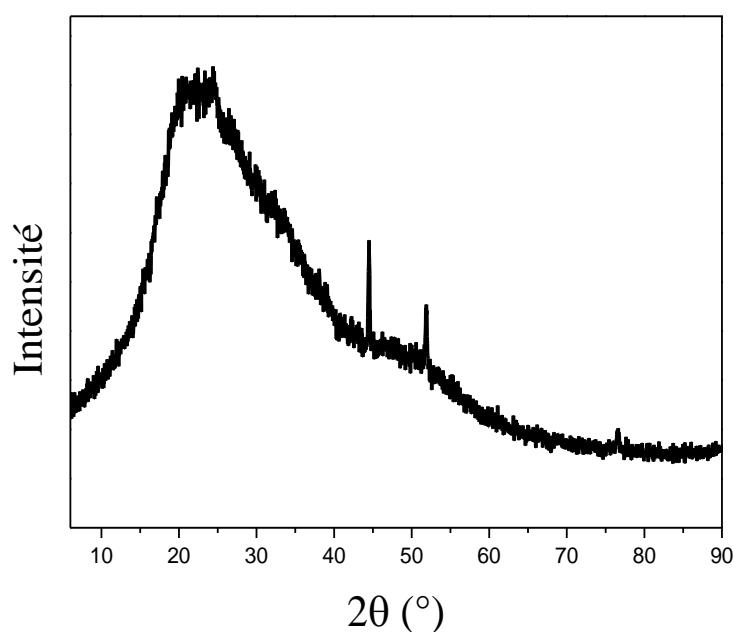
Figure 40: Amberlite IRN150 utilisée

**Tableau 9:** Caractérisation de la résine Amberlite IRN150 utilisée

<b>Forme physique</b>	Perles sphériques d'une couleur marron et crème
<b>Squelette de la résine</b>	Gel de Polystyrène
<b>Type des particules</b>	Macroporeux
<b>Groupements fonctionnels</b>	Ammonium quaternaire (NR <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) Sulfonique (H-SO <sub>3</sub> )

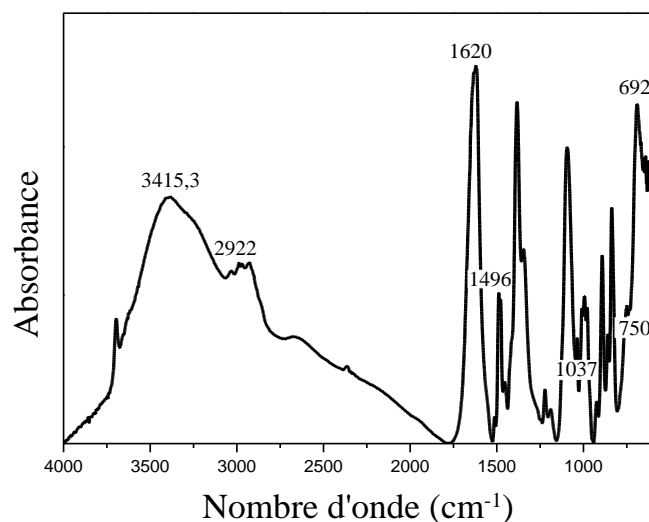
Expérimentalement, la résine Amberlite IRN150 a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR) et analyse thermique (ATG-DTA). Les capacités d'échange de la résine ont été déterminées par dosage en retour, en utilisant HCl dans le cas de la capacité cationique et NaOH dans le cas de la capacité anionique. Les résultats obtenus, montrent que la résine Amberlite IRN150 est caractérisée par une capacité cationique de 0,37 meq.g<sup>-1</sup> et une capacité anionique de 1,02 meq.g<sup>-1</sup>.

Le spectre DRX de la résine IRN150 utilisée (Figure 41), montre la présence d'une bande principale à  $2\theta = 22,35^\circ$ , qui correspond aux interactions inter moléculaires de l'Amberlite IRN150 (Jia et al., 2020), suggérant une nature amorphe qui permet un transport à travers la résine par diffusion (Bloch, 1970). Ce spectre est similaire à celui d'une résine échangeuse de cations fortement acide à base de polystyrène macroporeuse contenant des groupes sulfoniques D001 (Fu et al., 2013).



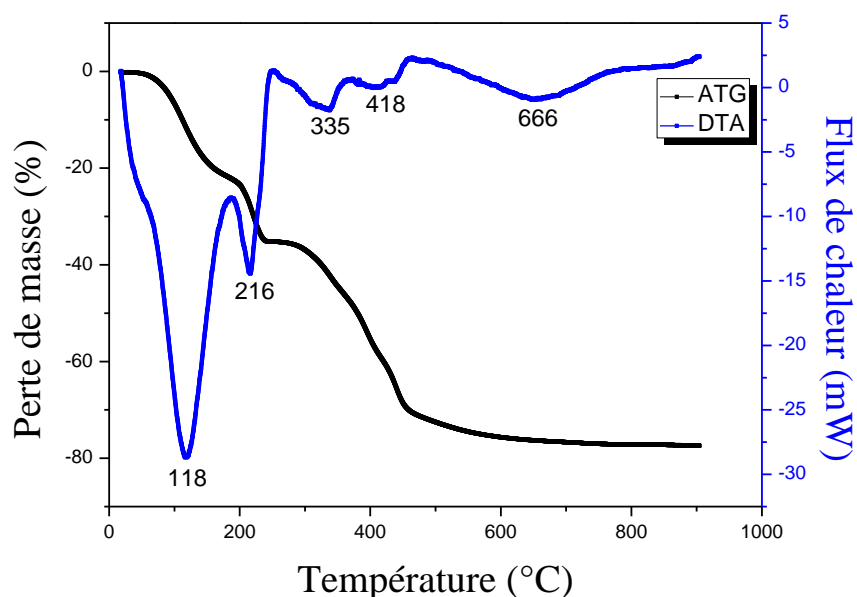
**Figure 41:** Spectre de diffraction X de la résine Amberlite IRN150  
(Diffractomètre INEL XRG3D; détecteur CPS 120°; temps d'irradiation: 1 h 30 min;  
anticathode de cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} = 0,1789 \text{ nm}$ ))

Le spectre ATR-FTIR de la résine (Figure 42), confirme la présence des bandes caractéristiques des groupes amines et sulfites vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  et  $1037\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Les bandes observées à  $1496\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  et  $692\text{ cm}^{-1}$  sont les indicateurs typiques du styrène (Ali et al., 2015).



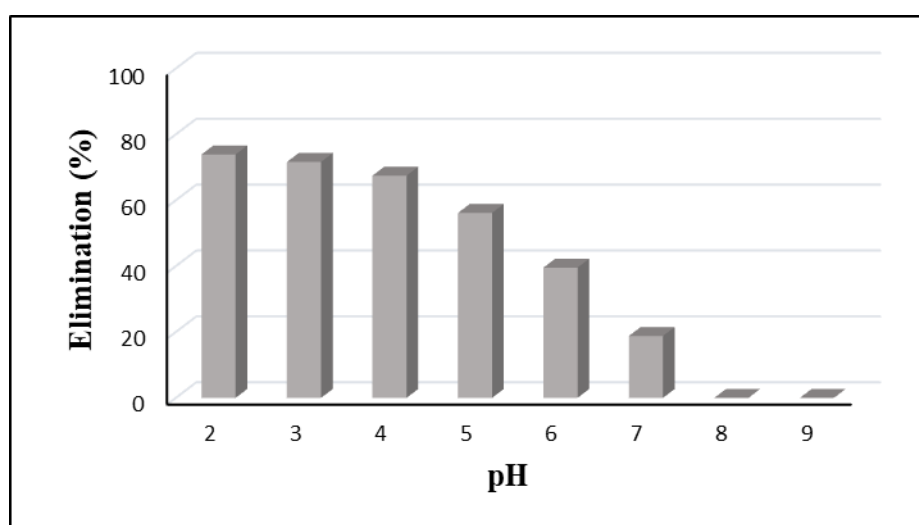
**Figure 42:** Spectre ATR-FTIR de la résine Amberlite IRN150 (Spectromètre Nicolet iS10; cristal germanium Ge; gamme:  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ; 64 scans; résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ )

L'évolution de la perte de masse de la résine IRN150 en fonction de la température est présentée dans la Figure 43. La perte de masse totale enregistrée à température inférieure à  $900^\circ\text{C}$  est de 80%. À température inférieure à  $185^\circ\text{C}$ , une perte de masse de 22% est observée. Elle correspond à la perte de l'eau libre et adsorbée à la surface. Elle est accompagnée par le pic endothermique enregistré dans la courbe DTA à  $118^\circ\text{C}$ . La deuxième perte de masse de 13%, enregistrée dans le domaine de  $185\text{-}245^\circ\text{C}$  et accompagnée du pic endothermique observé à  $216^\circ\text{C}$ , correspond à la désulfonation des groupements sulfoniques pour donner l'acide sulfureux (Scanlan, 1990). À température supérieure à  $245^\circ\text{C}$ , la perte de masse enregistrée est accompagnée par de faibles pics endothermiques observés à  $335^\circ\text{C}$ ,  $418^\circ\text{C}$  et  $666^\circ\text{C}$ , qui correspondent à des réactions de dégradation de la résine. Aucune transformation n'est observée à température supérieure à  $700^\circ\text{C}$ .

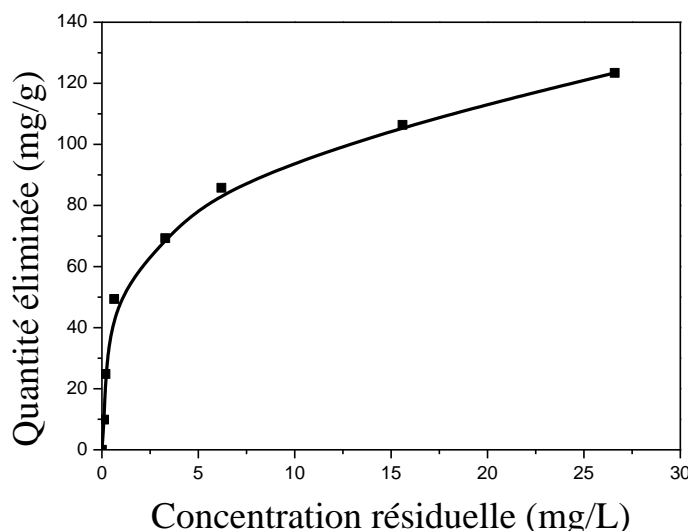


**Figure 43:** Spectres ATG-DTA de la résine Amberlite IRN150 (Setaram Labsys TG; vitesse de chauffage: 10 °C. min<sup>-1</sup>; sous N<sub>2</sub>)

L'efficacité de la résine Amberlite IRN150 pour l'élimination des ions Cr(VI) est maximale à pH acide (Figure 44). La cinétique d'élimination dépend de la dose de la résine et de la concentration des ions Cr(VI) (Bounab et Boukhalfa, 2018). À pH:3, la capacité d'échange maximale des ions Cr(VI) par la résine Amberlite IRN150 calculée par l'équation de Langmuir à partir de des données expérimentales est de 126,74 mg.g<sup>-1</sup> (Figure 45).



**Figure 44:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par la résine Amberlite IRN150 ( $C_{Cr(VI)}$ : 200 mg.L<sup>-1</sup>; t: 60 min; dose de la résine: 1g.L<sup>-1</sup>) (Bounab et Boukhalfa, 2018)



**Figure 45:** Isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par la résine Amberlite IRN150  
(t: 60 min; dose de la résine: 1 g.L<sup>-1</sup>; pH: 3)

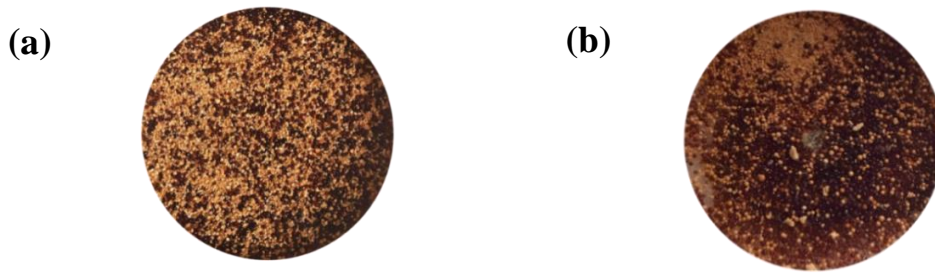
## II.4 Préparation et caractérisation des composites Fe(III)-Amberlite IRN150

Les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 ont été préparés par échange d'ion et par précipitation, sous agitations magnétique avec une vitesse de 300 tr.min<sup>-1</sup> et sous ultrasons en utilisant un bac à ultrasons (Eumax, UD80SH-1,3L, 38 kHz, China) (Figure 9b).

Le premier composite a été préparé par échange d'ion, en mélangeant une solution de Fe(III) avec une dose de 1 g.L<sup>-1</sup> de la résine. Le mélange a été agité pendant 1 heure, sous agitation magnétique ou sous ultrasons sans ajustement de pH.

Le deuxième composite a été préparé par précipitation des ions Fe(III), en présence de la résine Amberlite IRN150. Un volume de 350 mL de la solution de fer a été mélangé avec 2 g de résine. La précipitation a été obtenue en ajoutant à la suspension formée du NaOH goutte à goutte jusqu'à pH: 4 pendant 2 heures sous agitation magnétique et pendant 15 minutes sous ultrasons puis jusqu'à pH: 9 pendant 4 heures sous agitation magnétique, et pendant 45 minutes sous ultrasons.

Les solides formés ont été récupérés par filtration et lavés à l'eau distillée, puis séchés à l'air libre et à température ambiante. Les composites obtenus sont montrés dans les Figures 46 et 47. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR) et par analyse thermique (ATG-DTA).

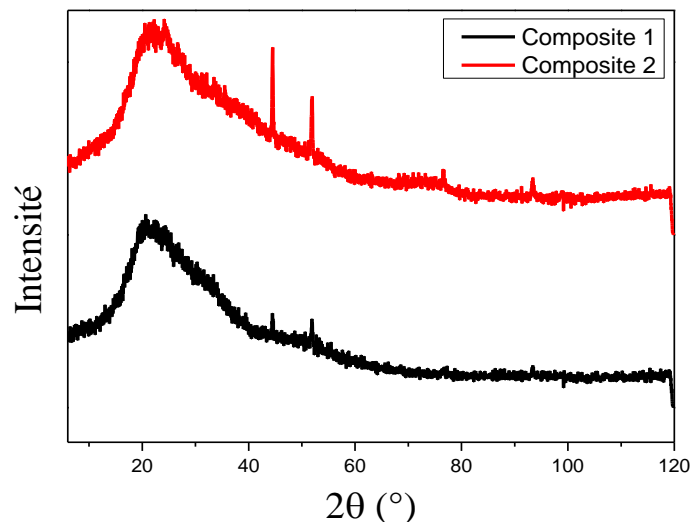


**Figure 46:** Photos des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés par échange d'ion (a: sous agitation magnétique; b: dans le bac à ultrasons (38 kHz))



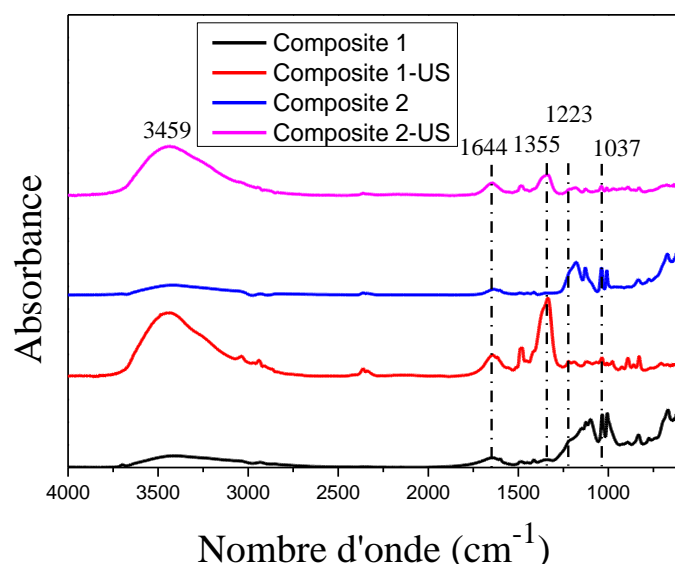
**Figure 47:** Photos des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés par précipitation (a: sous agitation magnétique; b: dans le bac à ultrasons (38 kHz))

Les spectres DRX des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés sous agitation magnétique (Figure 48), sont identiques à celui de la résine seule. Aucun nouveau pic n'est apparu; les composites préparés sont de nature amorphe.



**Figure 48:** Spectres de diffraction X des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés sous agitation magnétique (Diffractomètre INEL XRG3D; détecteur CPS 120°; temps d'irradiation: 1h 30min; anticathode de cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} = 0,1789 \text{ nm}$ ))

Dans les spectres ATR-FTIR des quatre composites préparés (Figure 49), la bande large observée à  $3459\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration d'élongation des groupes hydroxyles de l'eau. Les mêmes bandes caractéristiques des groupes amines ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) et sulfites ( $1037\text{ cm}^{-1}$ ), présentes dans le spectre ATR-FTIR de la résine seule, sont observées. Les bandes caractéristiques de la vibration de liaison C-H sont toujours observés vers  $2300\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ . Un élargissement des bandes et une intensité plus importante vers  $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  est observée dans le cas des composites préparés sous ultrasons, avec l'apparition de deux nouvelles bandes vers  $1335\text{ cm}^{-1}$  et  $1223\text{ cm}^{-1}$ . Les faibles bandes de vibration observées à  $630\text{ cm}^{-1}$ , correspondent aux élongations Fe-O ou Fe-OH (Rusch, 2010) et confirment que le fer a été chargé sur la résine Amberlite IRN150.

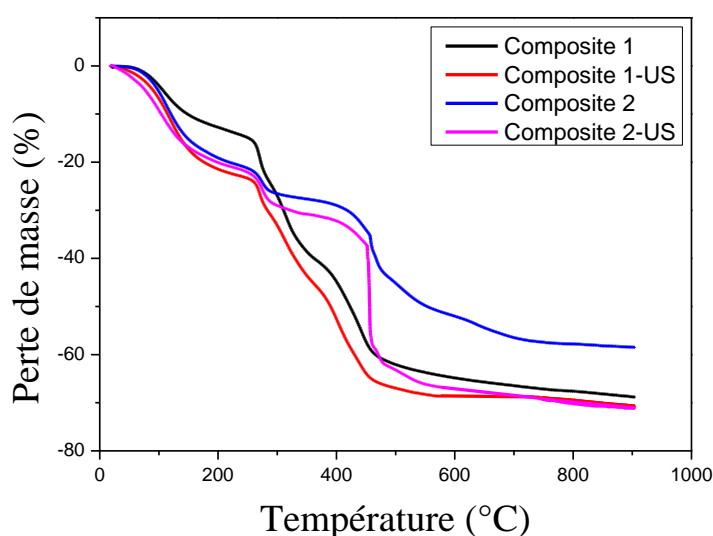


**Figure 49:** Spectres ATR-FTIR des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés (Spectromètre Nicolet iS10; cristal germanium Ge; gamme:  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ; 64 scans; résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ )

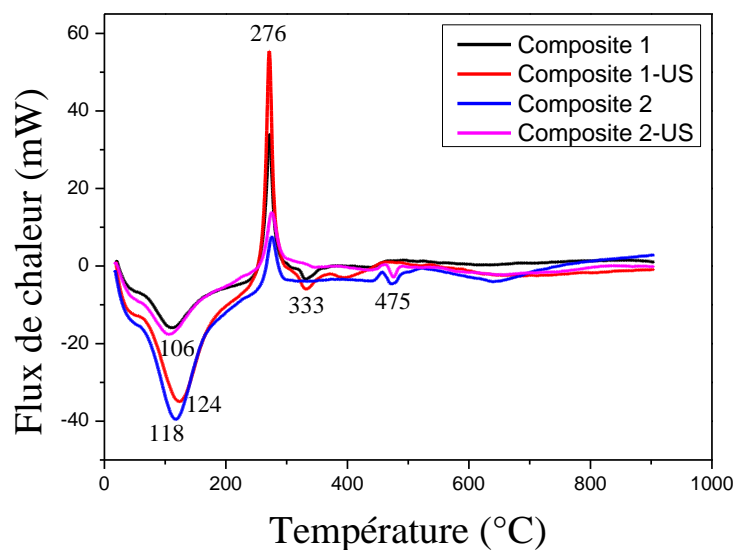
La perte de masse totale des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés (Figure 50), est proche de celle de la résine seule (Figure 43). Elle est plus importante que la perte de masse enregistrée dans le cas de l'oxyde de fer hydraté (Figure 13). Dans le cas du composite préparé par échange d'ion, la même perte de masse globale est enregistrée pour les deux modes d'agitation utilisées. Cependant, dans le cas du composite préparé par précipitation, la perte de masse du composites préparé sous ultrasons est plus importante. Dans tous les cas, un premier domaine de perte est



observé à température  $<200^{\circ}\text{C}$ , qui correspond à la perte de l'eau d'hydratation. Le composite préparé par échange d'ion sous agitation magnétique est caractérisé par la plus faible perte (12%). Alors que pour les trois autres matériaux, une perte de 22% est observée. Cette perte est accompagnée par le pic endothermique enregistré dans la courbe DTA à  $118^{\circ}\text{C}$  pour les deux composites préparés sous agitation magnétique, et à  $124^{\circ}\text{C}$ ,  $106^{\circ}\text{C}$  pour les composites préparés sous ultrasons, respectivement. Dans tous les cas, un pic exothermique est observé à  $276^{\circ}\text{C}$  et ressemble à celui observé dans le cas de l'oxyde de fer hydraté préparé (Figure 14). Il correspond à la transformation de l'oxyde de fer hydraté formé. L'intensité de ce pic est plus importante dans le cas des composites préparés sous ultrasons. À température supérieure à  $300^{\circ}\text{C}$ , les composites préparés, présentent des comportements différents. Une perte de masse continue est enregistrée dans le cas du composite préparé par échange d'ion quel que soit le type d'agitation utilisé dans la préparation. Dans le cas des deux composites préparés par précipitation, une perte de masse semblable à celle de la résine seule est obtenue. Des pics endothermiques de faible intensité sont observés à  $333^{\circ}\text{C}$  pour les deux composites préparés par échange d'ion et à  $475^{\circ}\text{C}$  pour ceux préparés par précipitation. Ils correspondent aux réactions de dégradation de la résine. Aucune transformation n'est observée à température supérieure à  $500^{\circ}\text{C}$ ; ce qu'indique que la perte de masse observée dans ce domaine est en relation avec la décomposition de la matrice de la résine. Le même comportement a été observé dans le cas de la résine seule (Figure 43).



**Figure 50:** Spectres ATG des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés (Setaram Labsys TG; vitesse de chauffage:  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; sous  $\text{N}_2$ )



**Figure 51:** Spectres DTA des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés (Setaram Labsys TG; vitesse de chauffage:  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; sous  $\text{N}_2$ )

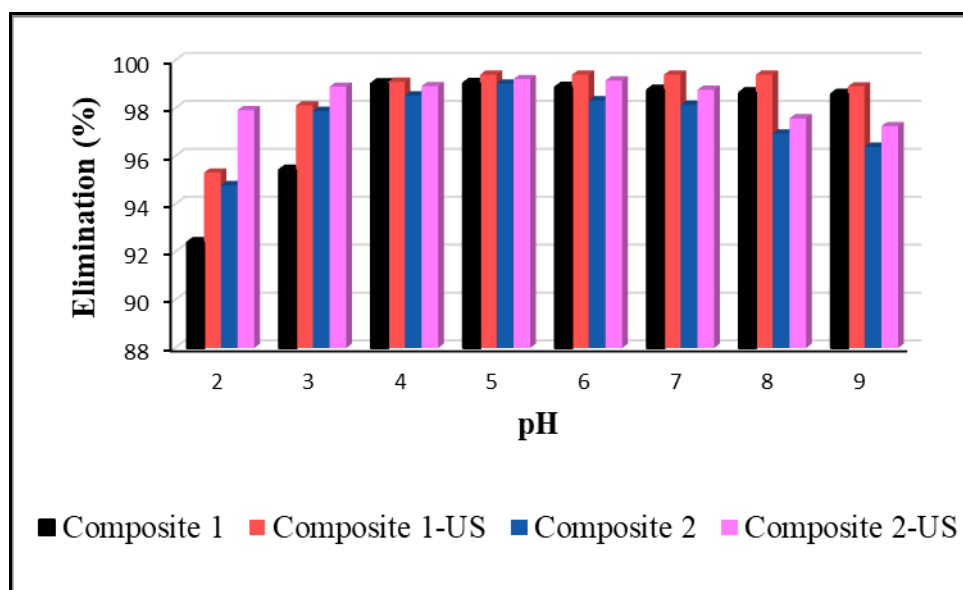
## II.5 Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150

L'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés, a été étudiée à travers des analyses macroscopiques et spectroscopiques. Dans des béchers de 250 mL, les suspensions formées par une dose des composites préparés et la solution de Cr(VI), ont été agitées après ajustement du pH à l'aide des solutions de HCl ou NaOH. Les effets du pH, du temps de contact et de la concentration initiale des ions Cr(VI) ont été évalués. Les concentrations résiduelles des ions Cr(VI) ont été déterminées dans les solutions récupérées par filtration à l'aide de filtres à membrane de taille  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ , à l'aide du spectrophotomètre SCHIMADZU1650 PC.

Des analyses spectroscopiques ATR-FTIR des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 récupérés après élimination des ions Cr(VI), ont été réalisées à température ambiante.

Les résultats obtenus, montrent que le taux d'élimination des ions C(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés, dépasse 90% dans le domaine de pH étudié. Les taux d'éliminations les moins importants sont enregistrés à  $\text{pH} < 3$ . À des valeurs de pH faibles, l'interaction électrostatique diminue entre les ions Cr(VI) et la résine. Par conséquent, l'élimination des ions Cr(VI) diminue lorsque le pH de la solution diminue davantage. L'élimination maximale des ions Cr(VI) par les composites préparés par échange d'ions, est enregistrée dans le domaine de pH: 4-5 dans le cas du composite préparé sous agitation magnétique et pH: 5-8 pour le composite préparé sous

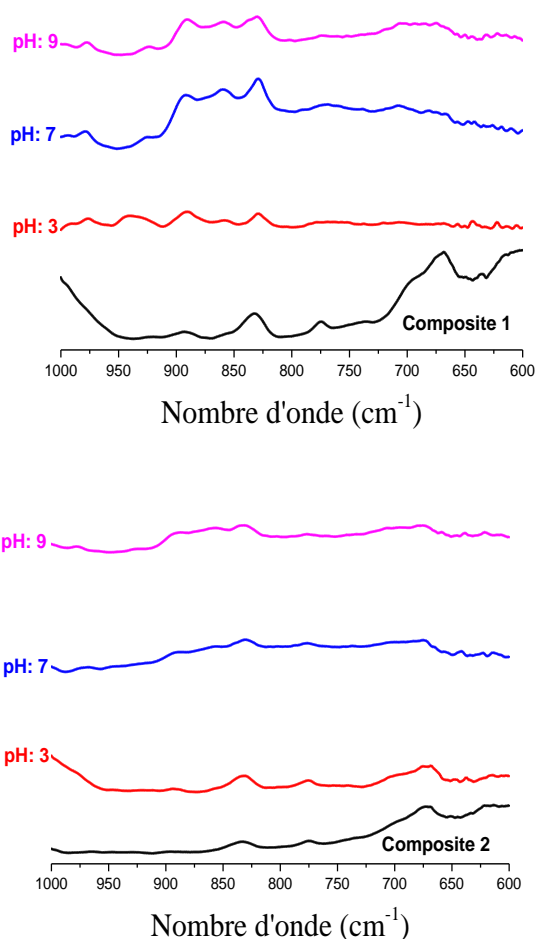
ultrasons. Celle obtenue par utilisation des composites préparés par précipitation, est enregistrée à pH: 5 pour le composite préparé sous agitation magnétique et dans le domaine de pH: 3-5 pour celui préparé sous ultrasons. Généralement, l'efficacité de l'élimination des ions Cr(VI) par les résines échangeuses d'ions est maximale dans le domaine de pH: 3-6 (Pehlivan et al., 2009; Edeballi et al., 2010; Balan et al., 2013; Li et al., 2018) où l'espèce  $\text{HCrO}_4^-$  prédomine. L'augmentation du pH, implique une légère diminution du taux d'élimination par les composites préparés, qui peut avoir une relation avec la compétition des ions  $\text{OH}^-$  (Figure 50). Les composites préparés sous ultrasons, montrent une petite amélioration dans le taux d'élimination, ce qui peut être expliqué par la réduction du volume des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 et l'augmentation de leur surface spécifique. L'efficacité d'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 est supérieure à celle enregistré dans le cas de l'oxyde de fer; impliquant que les processus d'échange d'ion et d'adsorption interviennent dans l'élimination des ions Cr(VI).



**Figure 52:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés ( $C_{\text{Cr(VI)}}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $t$ : 60 min; dose des composites:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

La comparaison des spectres infrarouges des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés sous agitation magnétique après élimination des ions Cr(VI) (Figure 53) avec ceux des composites bruts, montre que quel que soit le pH, deux nouvelles bandes

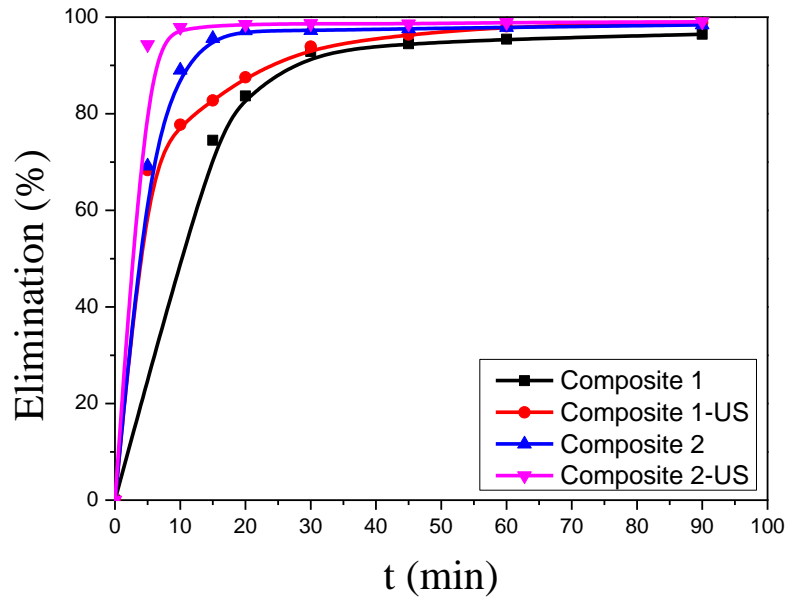
apparaissent à  $880\text{ cm}^{-1}$  et  $915\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du composite préparé par échange d'ions et à pH : 7 et 9, dans le cas du composite préparé par précipitation. À pH : 3, une seule nouvelle bande est enregistrée dans le cas de ce dernier. Ces bandes montrent la formation de complexes de surface de Cr(VI) de sphère externe à pH: 3 et de sphère interne à pH: 7 et pH: 9, suggérant l'implication de l'adsorption dans le processus d'élimination.



**Figure 53:** Spectres ATR-FTIR des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés sous agitation magnétique après élimination des ions Cr(VI) ( $C_{\text{Cr(VI)}}$ :  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

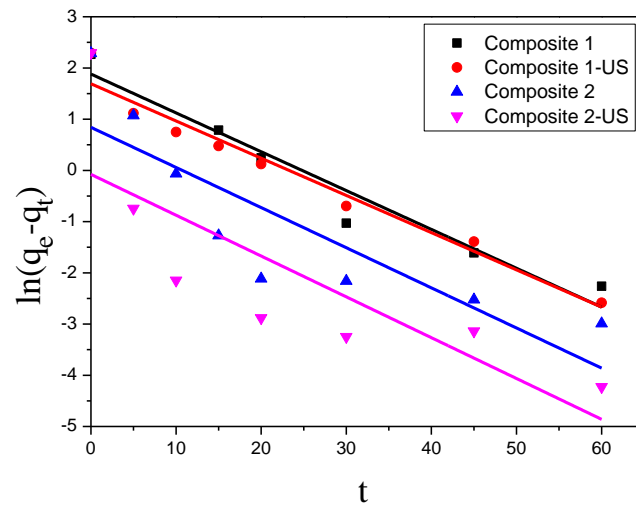
À pH: 3, l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 augmente rapidement avec l'augmentation du temps de contact (Figure 54). L'élimination des ions Cr(VI) par les composites préparés par précipitation est plus

rapide quel que soit le mode d'agitation utilisé. Un temps d'équilibre de 10 minutes est enregistré dans le cas du composite préparé sous ultrasons et de 20 minutes dans le cas du composite préparé sous agitation magnétique. Cependant, des temps d'équilibre de 45 minutes et 60 minutes sont enregistrés dans le cas des composites préparés par échange d'ions sous agitation magnétique et sous ultrasons, respectivement.

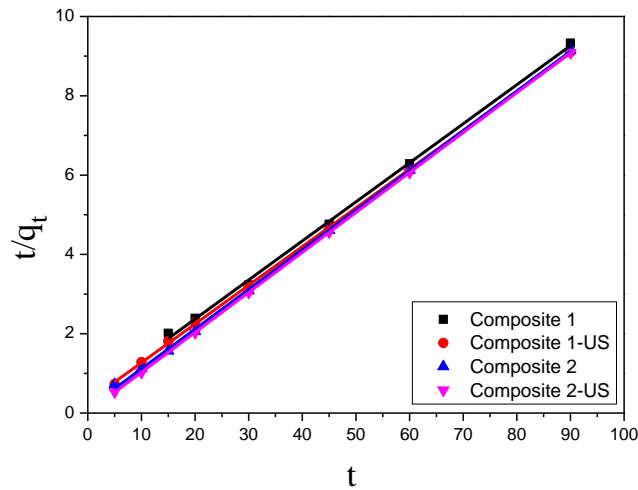


**Figure 54:** Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés ( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; dose des composites:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ; pH: 3)

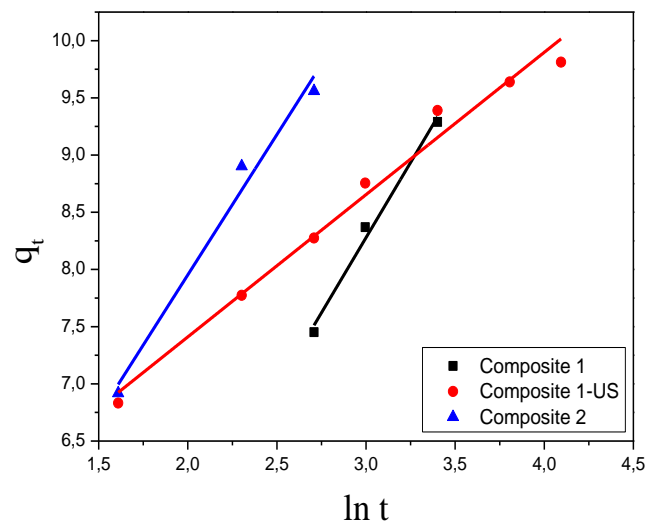
La représentation des données expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés, en utilisant les équations des modèles cinétiques (Figures 55, 56 et 57), révèle que le modèle du pseudo-deuxième ordre est plus convenable dans tous les cas (Tableau 10). Le même résultat a été obtenu dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté (Tableau 3) et par la résine seule (Bounab et Boukhalfa, 2018). À l'exception de l'élimination par le composite 2 préparé sous ultrasons, le modèle d'Elovich peut aussi décrire la cinétique.



**Figure 55:** Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés



**Figure 56:** Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés

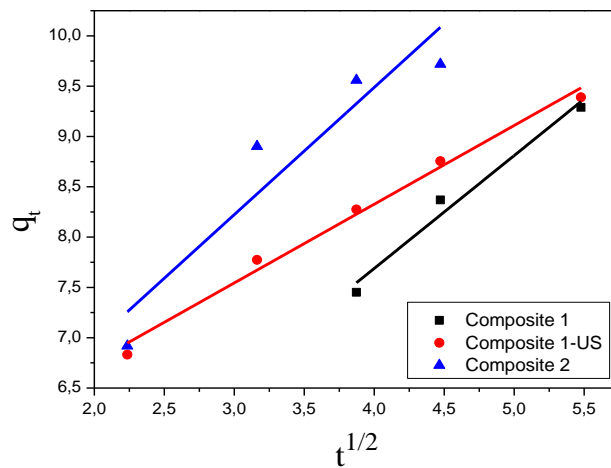


**Figure 57:** Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés

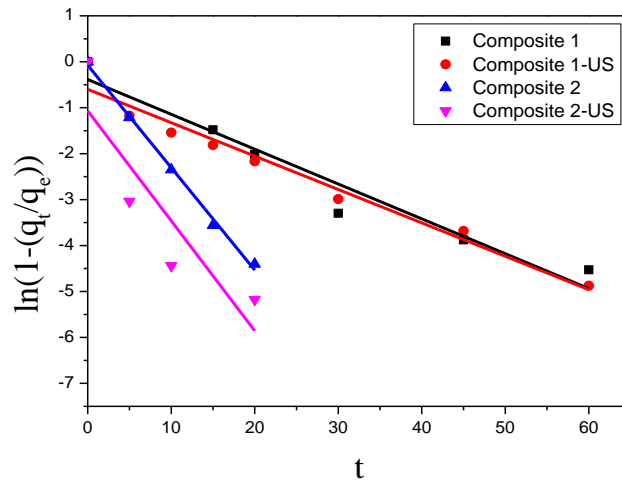
**Tableau 10:** Paramètres cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés

Modèle	Composite 1	Composite 1-US	Composite 2	Composite 2-US
<b>Modèle pseudo-premier ordre</b>	$k_1 : 0,076$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $q_e : 6,561$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) $R^2 : 0,935$	$k_1 : 0,073$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $q_e : 5,430$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) $R^2 : 0,960$	$k_1 : 0,078$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $q_e : 2,319$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) $R^2 : 0,695$	$k_1 : 0,080$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $q_e : 0,925$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) $R^2 : 0,578$
<b>Modèle pseudo-deuxième ordre</b>	$k_2 : 10,155$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $q_e : 0,024$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) $R^2 : 0,999$	$k_2 : 10,249$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $q_e : 0,032$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) $R^2 : 0,999$	$k_2 : 9,991$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $q_e : 0,087$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) $R^2 : 0,999$	$k_2 : 9,925$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $q_e : 0,507$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) $R^2 : 1$
<b>Modèle d'Elovich</b>	$\alpha : 2,129$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $\beta : 0,381$ ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) $R^2 : 0,981$	$\alpha : 52,547$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $\beta : 0,804$ ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) $R^2 : 0,980$	$\alpha : 4,360$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $\beta : 0,408$ ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) $R^2 : 0,965$	$\alpha : 4,412.10^{29}$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $\beta : 7,297$ ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) $R^2 : 0,645$

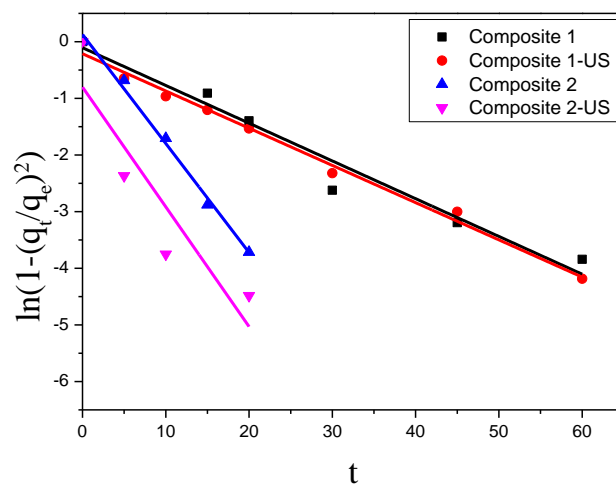
La présentation des données expérimentales de la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) en utilisant les différentes équations des modèles de diffusions (Figures 58-60, Tableau 11), montre que la cinétique de l'élimination des ions Cr(VI) par le composite préparé par précipitation sous ultrasons ne s'adapte pas à ces modèles. La cinétique d'élimination par les composites préparés par échange d'ions est bien décrite par les trois modèles testés. Dans de nombreux cas, la cinétique d'échange d'ions est limitée par l'étape de diffusion à l'intérieur des particules. Lorsque la convection dans la solution est faible et/ou le degré de réticulation de la résine est faible, il est probable que la résistance principale à la diffusion se trouve dans la phase liquide. À mesure que le degré de réticulation augmente, les résines sont plus compactes, de sorte que le transfert de masse à l'intérieur des particules est plus difficile et la diffusion des particules peut devenir l'étape de contrôle de la vitesse (**Kocaoba et al., 2008**).



**Figure 58:** Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés



**Figure 59:** Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés



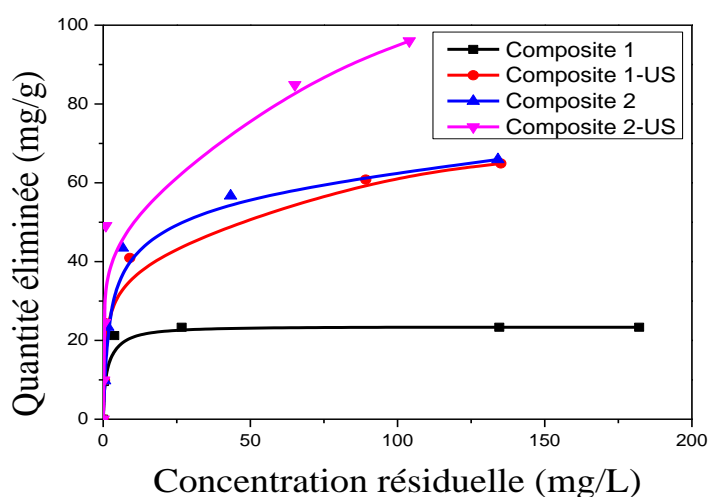
**Figure 60:** Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés



**Tableau 11:** Paramètres des modèles de diffusions de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés

Modèle	Composite 1	Composite 1-US	Composite 2	Composite 2-US
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	$k_{d1} : 1,122$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $C : 3,2003$ $R^2 : 0,959$	$k_{d1} : 0,783$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $C : 5,197$ $R^2 : 0,987$	$k_{d1} : 1,264$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $C : 4,431$ $R^2 : 0,841$	$k_{d1} : 0,048$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $C : 9,531$ $R^2 : 0,444$
<b>Film de diffusion</b>	$k_{d2} : 0,076$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2 : 0,935$	$k_{d2} : 0,073$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2 : 0,960$	$k_{d2} : 0,223$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2 : 0,995$	$k_{d2} : 0,239$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2 : 0,698$
<b>Diffusion interparticulaire</b>	$k_{d3} : 0,067$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2 : 0,954$	$k_{d3} : 0,066$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2 : 0,990$	$k_{d3} : 0,193$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2 : 0,991$	$k_{d3} : 0,211$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2 : 0,756$

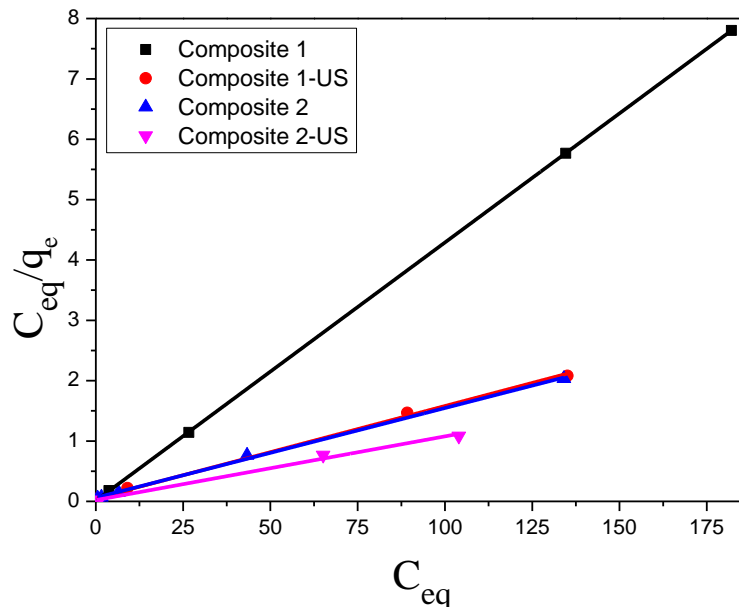
La capacité d'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés, augmente avec l'augmentation de leur concentration résiduelle (Figure 61). Le composite préparé par précipitation sous ultrasons, présente les quantités éliminées les plus élevées. Dans le domaine de concentrations étudiées, la saturation n'est enregistrée que dans le cas du composite préparé par échange d'ion sous agitation magnétique. Les isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) sont de type H; ce qui suggère que les interactions entre les ions Cr(VI) et la surface des composites sont fortes.



**Figure 61:** Isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés (t: 60 min; dose des composites:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ; pH: 3)

Les isothermes d'élimination des ions Cr(VI) sont mieux décrites par l'équation de Langmuir (Figure 62); ce qui suggère que la surface des composites préparés présente un nombre fini et identiques de sites. Le même résultat a été obtenu dans le cas de l'élimination des ions nitrates par une résine échangeuse d'anions (Dowex 21K XLT) modifiée par les ions Fe(III) (Kalaruban et al., 2016). Cependant, le modèle de Freundlich a été bien approprié pour décrire l'isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par la résine D301 modifiée avec l'oxalate de Fe(III) (Jia et al., 2020).

Les capacités d'adsorption maximales des composites préparés par précipitation sont plus importantes quel que soit le mode d'agitation utilisé dans la préparation (Tableau 12). Dans tous les cas, les valeurs de  $R_L$  calculées à partir de l'équation de Langmuir et celles du coefficient  $1/n$  calculées par l'équation de Freundlich, sont inférieures à 1; ce qui implique que l'élimination des ions Cr(VI) est favorable. L'utilisation des ultrasons a amélioré la capacité maximale d'adsorption des ions Cr(VI). Cette amélioration est plus importante dans le cas des composites préparés par échange d'ion (64%). Les capacités d'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150, sont supérieures à celle de l'oxyde de fer hydraté (Tableau 5) et inférieures à celle de la résine Amberlite IRN150 brute.



**Figure 62:** Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés

**Tableau 12:** Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés

Modèle	Composite 1	Composite 1-US	Composite 2	Composite 2-US
<b>Modèle de Langmuir</b>	$Q_m : 23,38$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ $K_L : 3,672$ $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ $R^2 : 1$	$Q_m : 65,40$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ $K_L : 0,298$ $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ $R^2 : 0,998$	$Q_m : 67,34$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ $K_L : 0,242$ $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ $R^2 : 0,998$	$Q_m : 94,70$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ $K_L : 0,497$ $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ $R^2 : 0,994$
<b>Modèle de Freundlich</b>	$n : 8,006$ $K_f : 13,721$ $R^2 : 0,685$	$n : 3,725$ $K_f : 18,888$ $R^2 : 0,790$	$n : 3,128$ $K_f : 17,131$ $R^2 : 0,834$	$n : 3,460$ $K_f : 27,374$ $R^2 : 0,726$

## Conclusion

La caractérisation des composites Fe(III)-Amberlite IRN150 préparés par échange d'ion et par précipitation, montre la formation de l'oxyde de fer hydraté. Les composites préparés par précipitation sont plus efficaces pour l'élimination des ions Cr(VI) que ceux préparés par échange d'ions. Leurs capacités d'élimination des ions Cr(VI) sont supérieures à celle de l'oxyde de fer hydraté mais restent inférieures à celle de la résine Amberlite IRN150 brute.

L'utilisation des ultrasons dans la préparation des composites, a considérablement amélioré leur efficacité dans l'élimination des ions Cr(VI).

## Références bibliographiques

- Abou El-Reash Y. G., Otto M., Kenawy I. M., Ouf A. M., 2011.** Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49: 513–522.
- Alghamdi M. M., El-Zahhar A. A., Idris A. M., Sadi T. O., Sahlabji T., El Nemr A., 2019.** Synthesis, characterization, and application of a novel polymeric-bentonite-magnetite composite resin for water softening. *Separation and Purification Technology*, 224: 356–365.
- Ali S. W., Mirza M. L., Bhatti T. M., 2015.** Removal of Cr(VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin. *Hydrometallurgy*, 157: 82–89.
- Bajpai S., Dey A., Jha M. K., Gupta S. K., Gupta A., 2012.** Removal of hazardous hexavalent chromium from aqueous solution using divinylbenzene copolymer resin. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 9: 683–690.
- Balan C., Volf I., and Bilba D., 2013.** Chromium(VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 19: 615–628.
- Berbar Y., 2007.** Etude de l'échange d'ions sur résines modifiées et applications à la séparation des anions nitrates et chlorures. Thèse de magister. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene- Algérie.
- Bloch R., 1970.** Hydrometallurgical separations by solvent membranes. 1<sup>st</sup> Edition, James. E. Flinn (Ed.), *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, USA.
- Bounab N. A., Boukhalfa-Djebbar C., 2018.** Test of Amberlite IRN150 resin in Cr(VI) recovery. *Journal of Engineering and Technology Research*, 3: 31–35.
- Cavaco S. A., Fernandes S., Quina M. M., Ferreira L. M., 2007.** Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 634–638.
- Chaàbna I., Boukhalfa C., 2017.** Removal of chromate by Amberlite A21: kinetics and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*, 63: 152–157.
- Dardel F. D., 2015.** Échange d'ions – Principes de base, *Technique de l'ingénieur, Traité Génie de la réaction chimique*, J2783.
- Edebali S., Pehlivan E., 2010.** Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 16: 161–166.
- Elain L., 2004.** Contribution à l'optimisation de la purification chimique et radiochimique du fluide primaire des centrales nucléaires à eau sous pression. Thèse de doctorat. École Centrale Paris- France.
- Filik H., Dogutan M., Apak R., 2003.** Speciation analysis of chromium by separation on a 5-palmitoyl oxine-functionalized XAD-2 resin and spectrophotometric determination with diphenylcarbazide. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376: 928–933.
- Fu F., Ma J., Xie L., Tang B., Han W., Lin S., 2013.** Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Environmental Management*, 128: 822–827.
- Gaikwad R. W., Sapkal V. S., Sapkal R. S., 2010.** Ion exchange system design for removal of heavy metals from acid mine drainage wastewater. *Acta Montanistica Slovaca*, 15: 298–304.

- Gode F., Pehlivan E., 2003.** A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 100: 231–243.
- Gode F., Pehlivan E., 2005.** Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 119: 175–182.
- Gressier F., 2008.** Étude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris- France.
- Han S., Zang Y., Gao Y., Yue Q., Zhang P., Kong W., Jin B., Xu X., Gao B., 2020.** Co-monomer polymer anion exchange resin for removing Cr(VI) contaminants: Adsorption kinetics, mechanism and performance. *Science of The Total Environment*, 709: 1–10.
- Helfferic F. G., 1986.** Ion exchange: past, present, and futur. In: Rodrigues A.E. (Eds) ion exchange: Science and Technology. NATO ASI Series (E: Applied Sciences), 107 Springer, Dordecht.
- Helfferic F., 1995.** Ion exchange. 1<sup>st</sup> Edition, Dover publications, New York, USA.
- Hoffmann M. M., Darab J. G., Fulton J. L., 2001.** An infrared and x-ray absorption study of the equilibria and structures of chromate, bichromate, and dichromate in ambient aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 105: 1772–1782.
- Inglezakis V. J., Pouloupoulos S. G., 2006.** Adsorption, ion exchange and catalysis. 1<sup>st</sup> Edition, Design of operations and environmental applications, Amsterdam, Boston.
- Jia D., Cai H., Duan Y., Xia J., Guo J., 2020.** Efficient adsorption to hexavalent chromium by iron oxalate modified D301: characterization, performance and mechanisms. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (In press).
- Kalaruban M., Loganathan P., Shim W. G., Kandasamy J., Naidu G., Nguyen T. V., Vigneswaran S., 2016.** Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin: batch and fluidised-bed adsorption studies. *Separation and Purification Technology*, 158: 62–70.
- Kocaoba S., Akcin G., 2008.** A kinetic investigation of removal of chromium from aqueous solutions with a strong cation exchange resin. *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly*, 139: 873–879.
- Kumar S., Jain S., 2013.** History, introduction, and kinetics of ion exchange materials. *Journal of Chemistry*: 2013, 1–13.
- Lafond E., 2013.** Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne- France.
- Li M., Zhang B., Zou S., Liu Q., Yang M., 2020.** Highly selective adsorption of vanadium(V) by nano-hydrous zirconium oxide-modified anion exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 384: 121386 (In press).
- Li X., Shi S., Cao H., Li Y., Xu D., 2018.** Comparative study of chromium(VI) removal from simulated industrial wastewater with ion exchange resins. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 92: 1229–1236.
- Lu W., 2010.** Étude de l'échange d'ions modulé électriquement: application du couplage échange d'ions électrodialyse à la séparation de biomolécules. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine- France.
- Mustafa S., Ahmad T., Naeem A., Shah K. H., Waseem M., 2010.** Kinetics of chromium ion removal from tannery wastes using Amberlite IRA-400 Cl<sup>-</sup> and its hybrids. *Water, Air, & Soil Pollution*, 210: 43–50.
- Pehlivan E., Cetin S., 2009.** Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 448–453.

- Rafati L., Mahvi A. H., Asgari A. R., Hosseini S. S., 2010.** Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7: 147–156.
- Rusch B., 2010.** Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral/solution. Thèse de doctorat. Université Nancy 1- France.
- Sannasi P., Salmijah S., 2011.** Preliminary adsorption study for heavy metal removal with ion-exchange resins in the teaching laboratory. *Oriental Journal of Chemistry*, 27: 461–467.
- Scanlan F. P., 1990.** Etude de la dégradation thermique en milieu aqueux d'une résine échangeuse d'ions du type cationique forte. Thèse de doctorat. Université de Metz-France.
- Yang J., Yu M., Qiu T., 2014.** Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 480–486.
- Ye Z., Yin X., Chen L., He X., Lin Z., Liu C., Ning S., Wang X., Wei Y., 2019.** An integrated process for removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastewater by ion exchange and reduction–precipitation based on a silica-supported pyridine resin. *Journal of Cleaner Production*, 236: 1–11.
- Zang Y., Yue Q., Kan Y., Zhang L., Gao B., 2018.** Research on adsorption of Cr(VI) by poly-epichlorohydrin-dimethylamine (EPIDMA) modified weakly basic anion exchange resin D301. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161: 467–473.

## Chapitre III

---

# Synthèse, caractérisation et utilisation des composites Fe(III)-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI)

---

### III.1 Généralités sur les argiles

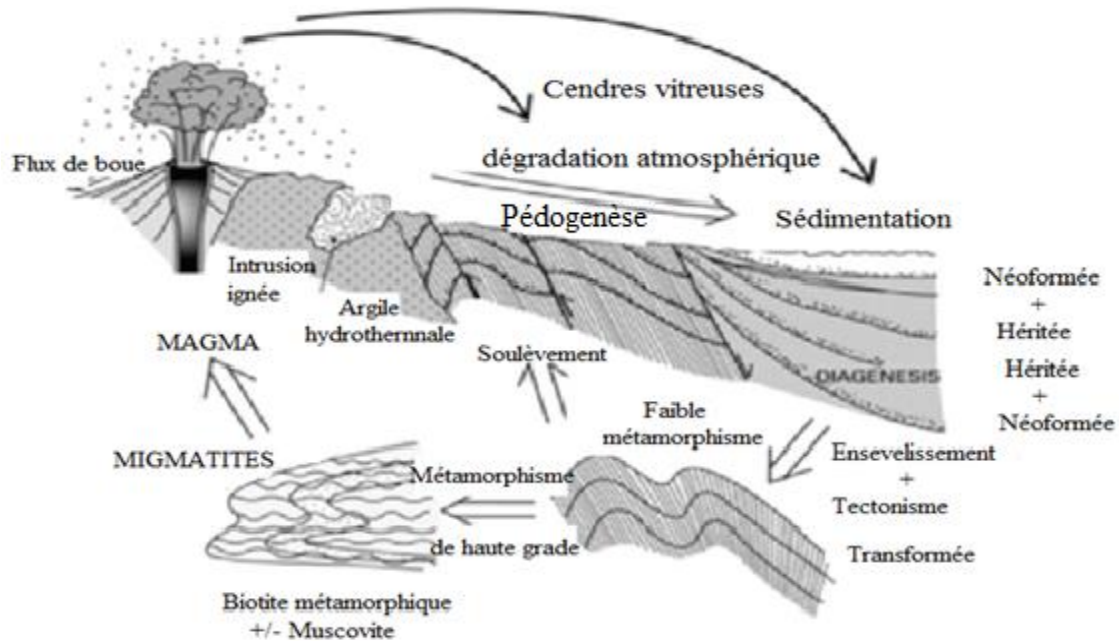
L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Actuellement, les argiles sont largement utilisées dans plusieurs domaines industriels, notamment dans le domaine de la papeterie, de la céramique, de l'industrie cimentaire, dans le verre et les plastiques. Elles sont aussi utilisées dans les systèmes environnementaux comme adsorbants (**Murray et al., 2000; De Paiva et al., 2008; Mansri, 2016**).

Le mot argile provient du mot grec « argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc. En terme minéralogique, l'argile correspond aux particules dont le diamètre est inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins susceptibles de donner une pâte avec l'eau (**Bergaya et Lagaly, 2006**). Au début du 18<sup>ème</sup> siècle, le concept d'argile a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le Kaolin. C'est au 20<sup>ème</sup> siècle et grâce aux travaux effectués en diffraction de rayons X et en granulométrie que les chercheurs ont pu donner la définition correcte de l'argile (**Harrat, 2007; Mebreke, 2015**).

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes, argiles et minéraux argileux, qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (**Mackenzie, 1963**). Ce sont en général des matériaux polyphasiques, qui proviennent de l'érosion de roches silicatées d'origine granites, gneiss, micaschistes et schistes (**Grim, 1953**). Les argiles les plus communs sont: la kaolinite, la montmorillonite, l'illite et la vermiculite. En fonction des roches mères et du climat, les argiles résultantes sont différentes. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche comme l'illite et la chlorite, ils sont formés de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est importante, la kaolinite se forme en milieu drainé et les smectites en milieu enfermé. En climat tempéré et humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés et de la vermiculite (**Caillère et al., 1982**). Après leur formation, les minéraux argileux subissent le plus souvent un transport sous l'effet d'eaux de ruissellement. Ils s'accumulent en gisements sédimentaires plus importants qui remaniés ensuite à leur tour par le mouvement de la tectonique des plaques,



participent au cycle géologique général (Allerge, 2012). La Figure 63, présente le processus de formation de l'argile.



**Figure 63:** Processus de formation de l'argile (Hernot, 2016)

La composition chimique des argiles est très semblable à la composition moyenne de la surface terrestre. Les silicates d'alumine représentent en moyenne 15% de la croûte terrestre, ils sont présents pratiquement partout sur la planète, dans toutes les zones où l'eau est ou a été présente, avec la présence de quelques minéraux associés comme les oxydes et les hydroxydes de fer, les carbonates, et le quartz (Bentahar, 2016; Allerge, 2012). Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques (Bentahar, 2016).

Les minéraux argileux font partis de la famille des phyllosilicates, ou communément appelés silicates lamellaires ou silicates en feuillets. Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Boudchicha, 2010). Ces couches tétraèdre ou octaèdre se forment par l'association de deux plans d'oxygène et/ou d'hydroxyle (Figure 64). La couche tétraédrique (T) est formée par un atome central en principe le silicium (Si), entouré de quatre atomes d'oxygène. Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,60 Å, et son bilan de charges est -1. La couche octaédrique (O) est formée par un atome central souvent l'aluminium (Al) ou le

magnésium (Mg), entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Chaque octaèdre est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement des arêtes entre eux. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å et son bilan de charges est +1 (Bentahar, 2016; Meziti, 2016; Boualla et Benziane, 2011; Cailleres et al., 1982).

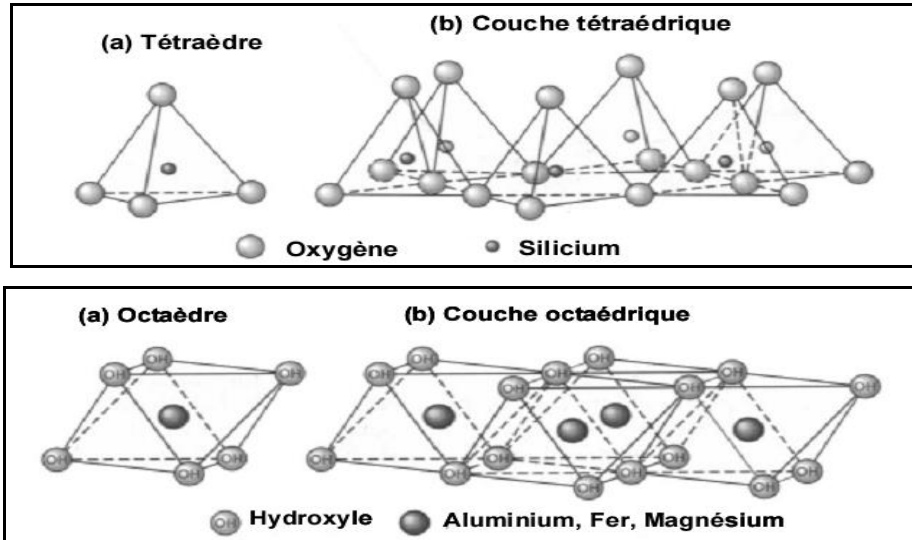


Figure 64: Couches tétraédrique et octaédrique de l'argile (Eslinger et Peaver, 1988)

L'association de deux ou trois de ces couches, engendre la formation d'un feuillet élémentaire. Chaque feuillet élémentaire est séparé du suivant par un espace appelé espace interfoliaire, qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. L'ensemble feuillet élémentaire–espace interfoliaire constitue l'unité structurale, dont l'épaisseur représente une caractéristique fondamentale des minéraux argileux, appelée distance interfoliaire ou distance basale (d) (Meziti, 2016). La Figure 65, présente la structure générale des argiles.

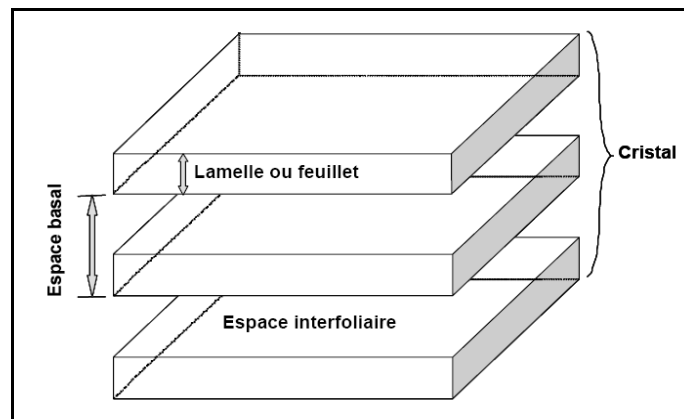
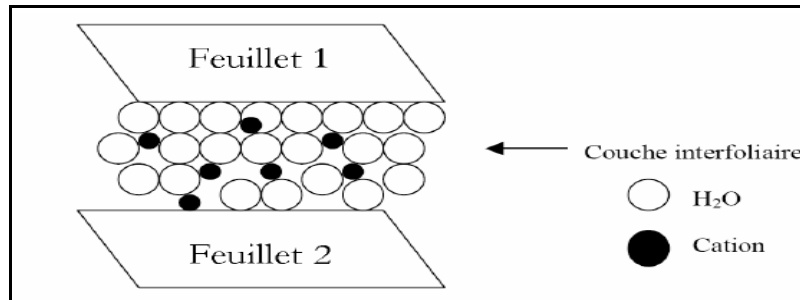


Figure 65: Structure générale des phyllosilicates

Un matériau argileux est donc formé par un empilement selon l'axe cristallographique c de feuillets continus suivant les directions a et b. Dans une solution aqueuse, les molécules d'eau peuvent être intercalées dans l'espace inter foliaire des argiles (Figure 66) où elles solvatent les cations échangeables, ce qui engendre leurs gonflements (Millogo, 2008).

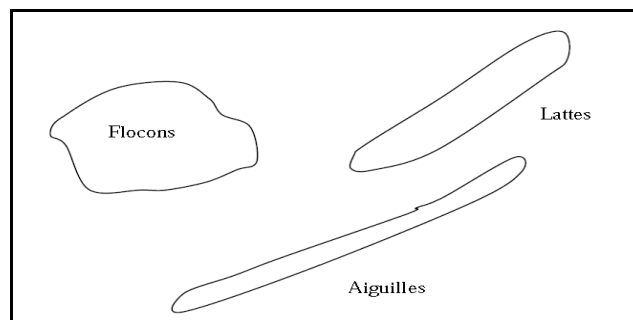


**Figure 66:** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés (Jozja, 2003)

Grâce au développement des techniques de caractérisation, un grand nombre de minéraux argileux ont été identifiés. Ces minéraux diffèrent les uns des autres par leur composition chimique. Leur classification en grandes familles structurales, s'appuie, d'une part, sur le taux d'occupation des sites octaédriques (caractère di- ou tri-octaédrique) et, d'autre part, sur le mode d'agencement des couches tétraédriques et octaédriques pour former les feuillets élémentaires et la façon dont ces derniers s'empilent (Meziti, 2016; Talidi, 2006).

Les argiles se présentent sous trois formes (Figure 67):

En flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à  $1/20^{\text{ième}}$  de la longueur; en lattes, avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente à  $1/20^{\text{ième}}$  de la longueur; et en aiguilles, avec deux dimensions identiques et une troisième beaucoup plus grande (assez rare) (Debih, 2008).



**Figure 67:** Formes des particules argileuses (Velde, 1995)

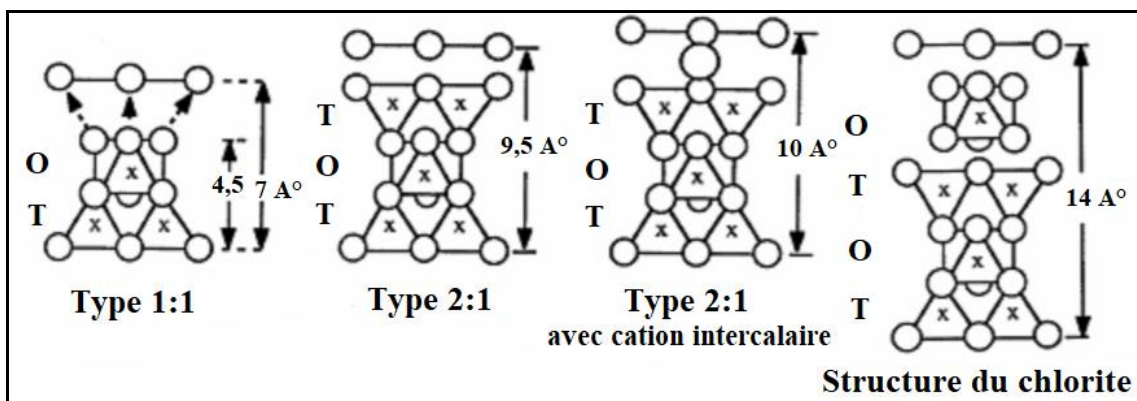
La première classification des phyllosilicates adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA), s'appuie sur les grandes données structurales. Elle se base sur l'épaisseur et la structure du feuillet. La deuxième classification établie par Mering et Pedro (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et la nature des cations compensateurs (Choumane, 2002; Deng et al., 2002). L'épaisseur et la charge globale du feuillet sont les critères les plus importants dans la classification des minéraux argileux (Odent, 1975). On distingue ainsi quatre grandes familles:

*Groupe de minéraux à 7Å*: Ils sont formés de trois plans, un hexagonal et deux compacts. Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1.

*Groupe de minéraux à 10Å*: Ils sont constitués également par deux plans compacts d'oxygène, pris en sandwich par deux plans hexagonaux. Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1.

*Groupe de minéraux à 14Å*: Ils sont constitués par un ensemble de quatre plans d'oxygènes ayant le même type. Chacun de ces ensembles étant séparé par deux couches d'hydroxyles compacts T:O:T:O. Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique.

*Les minéraux interstratifiés*: Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux trois premiers groupes (Caillère, 1982; Konan, 2006; Lemya, 2008). La Figure 68, représente les différentes familles d'argiles.



**Figure 68:** Les familles argileuses

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 (Tableau 13).

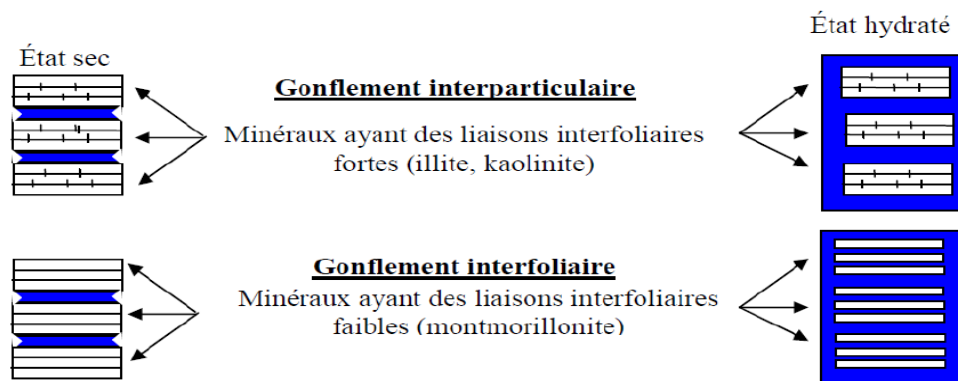
**Tableau 13:** Classification des phyllosilicates  
(McKenzie, 1975; Brindley, 1996; Benchabane, 2006)

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrigue	Triocatédrigue
1 : 1	0	Kaolinite $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Antigorite $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\neq 0$	dickite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Berthierines $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-x}^{2+}\text{M}^{3+x})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\neq 0$	Pyrophyllite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Talc $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
2 : 1	Smectites		
	0,4 à 1,2	Montmorillonite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+$ Beidellite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al})_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+$	Hectorite $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_y^+$ Saponite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_x^+$
	1,2 à 1,8	Illite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}^{2+})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_{x+y}^+$	Vermiculite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}_y^{3+})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_{x+y}^+$
	Micas		
	2	Muscovite $(\text{Si}_6\text{Al}_{12})(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}_2^+$	Phlogopite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}_2^+$
	4	Margarite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}_2^{2+}$	Clintonite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}_2^{2+}$

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont: le gonflement et la capacité d'échange cationique.

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance inter foliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère

hydrophile de la surface des argiles (Bilgiç, 2005). L'argile mise en suspension aqueuse, peut fixer une quantité importante d'eau, ce qui a pour effet d'écarter les feuillets les uns des autres, impliquant ainsi un gonflement. Deux types de gonflement peuvent avoir lieu: gonflement inter foliaire et gonflement inter particulaire. Dans le premier cas, l'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couche mono moléculaire. Dans le deuxième cas, l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau. Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre ions, des énergies d'hydratation, de la mise en jeu de la force ionique du milieu environnement et de la qualité de l'eau (Swartzen et al., 1974). La Figure 69, présente le mécanisme de gonflement par hydratation des argiles.



**Figure 69:** Mécanisme de gonflement des argiles par hydratation (Harrat, 2007)

La capacité d'échange cationique a été mise en évidence en mettant en contact une argile et une solution saline. Elle dépend de l'importance et de la distribution des charges dans la structure de l'argile et de la nature des cations adsorbés et des cations remplaçants (Kribi, 2005). Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$  (Bilgiç, 2005). La capacité d'échange de la surface des argiles dépend des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la taille des particules. La capacité d'échange interne reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange totale, représente la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe (Klug et al., 1967; Sakrane, 2014). Le Tableau 14, présente les valeurs des capacités d'échange cationique de quelques argiles.

**Tableau 14:** Capacité d'échange cationique (CEC) de quelques argiles (Eslinger et Peaver, 1988)

Argile	Capacité d'échange cationique (meq/100.g)
Montmorillonite	85-160
Vermiculite	120-200
Illites	10-40
Kaolinite	1-10
Chlorite	< 10

La faible taille des argiles, leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Velde, 1995). La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, qui correspond à l'espace interfoliaire (Eslinger et Peaver, 1988). Des valeurs de la surface spécifique de certaines argiles sont présentées dans le Tableau 15.

**Tableau 15:** Valeurs des surfaces spécifiques de quelques argiles (Morel, 1996)

Argile	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		
	Surface interne	Surface externe	Surface totale
Smectite	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Illite	20-55	80-120	100-175
Kaolinite	0	10-30	10-30
Chlorite	-	100-175	100-175

Les argiles jouent un rôle significatif dans plusieurs domaines scientifiques et industriels. La Figure 70, résume l'ensemble de ces domaines.

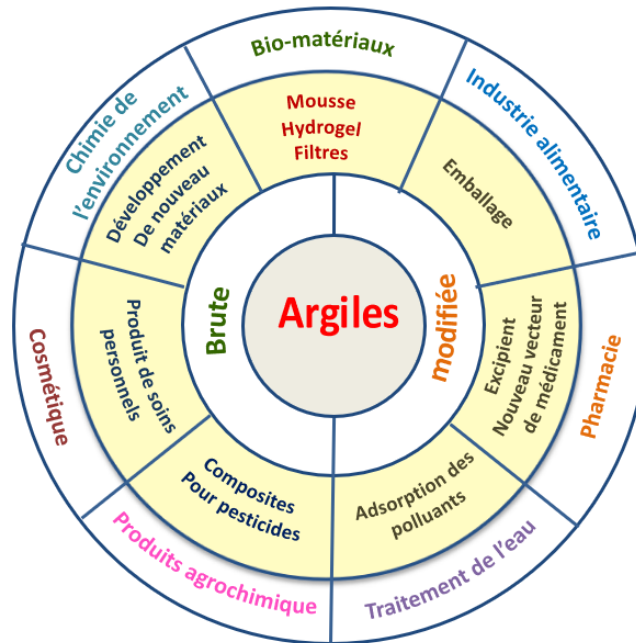


Figure 70: Les différents domaines d'application des argiles

### III.2 Utilisation des argiles dans l'élimination des ions Cr(VI)

Les argiles sont utilisées souvent comme matériaux adsorbants en raison de leur faible coût, leur abondance, leur propriété d'échange d'ions et leurs surfaces spécifiques élevées (Ely, 2010). La charge de surface négative, les propriétés hydrophiles, la capacité d'échange cationique élevée et la surface spécifique des minéraux argileux, facilitent l'adsorption des cations. Cependant, l'élimination des polluants dont les espèces sont anioniques en milieux aqueux par ces matériaux, ne permet pas d'avoir de bons rendements. Plusieurs études ont été réalisées sur l'élimination des métaux lourds par les argiles. Une bentonite naturelle a été utilisée dans le but de l'élimination des ions Cu(II), Ni(II), Zn(II) et Co(II). Les résultats ont montré l'augmentation de l'efficacité de l'élimination de ces métaux avec l'augmentation du pH. Les capacités d'adsorption maximales étaient de  $28,85 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $23,45 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $24,60 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $24,24 \text{ mg.g}^{-1}$  pour les ions Cu(II), Zn(II), Co(II) et Ni(II), respectivement (Ghomri et al., 2013). Concernant les ions Cr(VI), une élimination maximale a été enregistrée à pH: 2, en utilisant la bentonite, avec une capacité d'adsorption maximale de  $0,57 \text{ mg.g}^{-1}$  (Khan et al., 1995). L'efficacité d'élimination de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  des ions Cr(VI) a été maximale par la kaolinite dans le domaine de pH: 2-4 et par l'illite dans le domaine: 2-2,6 après 24 heures d'agitation (Ajouyed et al., 2011). Par ailleurs, l'utilisation d'une argile naturelle a



montré une élimination maximale à pH: 2, avec une capacité d'adsorption maximale de 4,29 mg.g<sup>-1</sup> (Zhao et al., 2013). L'utilisation de la montmorillonite a permis une élimination maximale de 100 mg.L<sup>-1</sup> des ions Cr(VI) à pH: 1, avec une capacité d'adsorption maximale de 3,61 mg.g<sup>-1</sup> (Akar et al., 2009).

Des modifications ont été apportées aux argiles, pour améliorer leurs capacités d'adsorption. Des traitements physiques simples, tels que le broyage ou l'activation thermique sont souvent utilisés. Des modifications plus complexes, tels que l'incorporation de molécules de différente nature dans la structure des argiles et le dépôt de nanoparticules sur leurs surfaces externes, ont fait l'objet de plusieurs études. L'utilisation des argiles modifiées pour l'élimination des anions a été proposée par différents auteurs. Trois bentonites modifiées par l'hydroxyde d'aluminium (Al-Bent), l'hydroxyde de fer (Fe-Bent) et un mélange des deux hydroxydes (Fe-Al-Bent), ont été utilisées pour l'élimination des ions perchlorates (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) à une concentration de 0,10 mol.L<sup>-1</sup> et une dose de 1 g.L<sup>-1</sup>. Les capacités maximales d'adsorption ont été de 0,117 mg.g<sup>-1</sup>, 0,107 mg.g<sup>-1</sup> et 0,102 mg.g<sup>-1</sup> dans le cas de Fe-Bent, Fe-Al-Bent et Al-Bent, respectivement (Yang et al., 2013). L'élimination des ions As(V) par une montmorillonite modifiée par l'intercalation du fer ou du bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTMAB), a montré que pour une concentration initiale de l'ion de 5 mg.L<sup>-1</sup> et une dose de l'argile modifiée de 4 g.L<sup>-1</sup>, l'équilibre est atteint après 2 heures de contact. La modification par le fer a amélioré la capacité d'adsorption plus que la modification par CTMAB, avec des quantités adsorbées de 15,15 mg.g<sup>-1</sup> et de 8,85 mg.g<sup>-1</sup>, respectivement (Ren et al., 2014). Les résultats de l'élimination des ions Cr(VI) par une montmorillonite modifiée avec les ions fer(III), ont montré une efficacité d'adsorption importante dans le domaine de pH: 3-4. Une capacité d'élimination maximale de 13,48 mg.g<sup>-1</sup> a été obtenue à pH: 4 (Ma et al., 2016). Les résultats de l'utilisation d'une montmorillonite modifiée par le chlorure de cetylpyridinium pour l'élimination des ions Cr(VI), ont montré un maximum d'adsorption à pH: 2 avec une capacité de 43,84 mg.g<sup>-1</sup> à 298 K (Liu et al., 2020). L'élimination des ions Cr(VI) par la glauconite (argile de la famille des micas) et la montmorillonite modifiées avec de l'hexadécyl triméthyl ammonium (HDTMA) a été élevée dans le domaine de pH: 1-6 (Bajda et al., 2013). La capacité d'adsorption maximale des ions Cr(VI) par la kaolinite modifiée au chlorure d'hexadécyltriméthyl ammonium (HDTMA), a atteint 27,8 mg.g<sup>-1</sup> à pH: 5,5 (Jin et al., 2014). Un taux d'élimination maximale de 5 mg.L<sup>-1</sup> des ions Cr(VI) a été obtenu, en utilisant une dose de 1,6 kg.L<sup>-1</sup> d'un composite attapulgite

activée-biochar, préparé à l'aide de coquilles de noix de Macadamia et de coquilles d'arachide. Une capacité d'adsorption maximale de  $5,95 \text{ mg.g}^{-1}$  a été enregistrée à pH: 3 (Qhubu et al., 2021). Un composite biochar-hématite-attapulgite (ou palygorskites) à base de paille de maïs, pyrolysé à  $600^\circ\text{C}$ , a montré une élimination presque complète de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  des ions Cr(VI) avec une dose de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  du composite à pH: 1, et une capacité d'adsorption maximale des ions Cr(VI) de  $19,51 \text{ mg.g}^{-1}$  à pH: 5 (Zhu et al., 2020).

### III.3 Caractérisation de la kaolinite utilisée

La kaolinite est un aluminosilicate de type 1:1, de composition chimique  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . C'est une argile non chargée de structure phyllosilicate dioctaédrique. Elle est constituée de couches octaédrique de  $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$  et tétraédrique de  $\text{SiO}_4$  disposées en alternance. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes avec une distance de base de l'ordre de  $7,2 \text{ \AA}$  (Benazzouz, 2010; Zhao et al., 2014; Valapa et al., 2017). La Figure 71, montre la structure de la kaolinite.

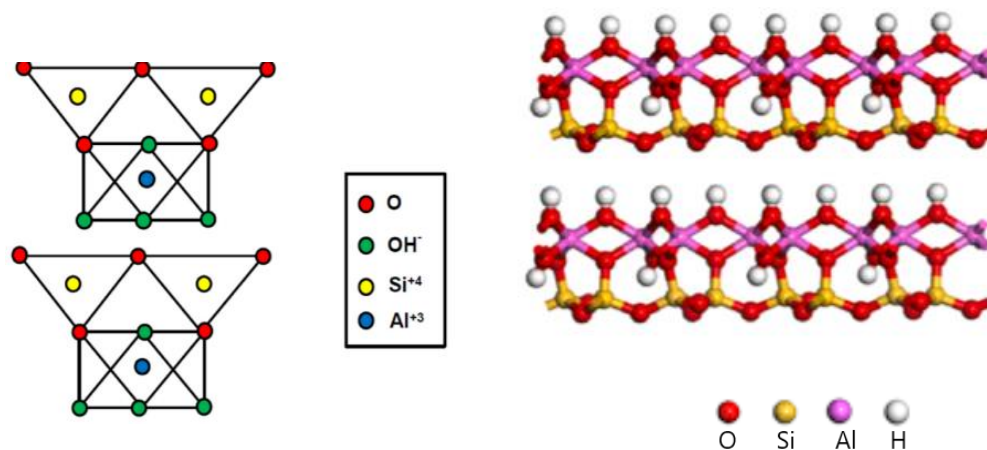


Figure 71: Structure de la kaolinite (Xu et al., 2018; Zhang et al., 2020)

La kaolinite utilisée dans la présente étude est un produit commercial (BIOCHEM CHEMOPHARMA) (Figure 72), dont les caractérisations données par le fournisseur sont présentées dans le Tableau 16.



Figure 72: Kaolinite utilisée

Tableau 16: Caractérisation de la kaolinite utilisée

<b>Matière soluble dans l'acide (%)</b>	Max 1
<b>Perte au feu (%)</b>	Max 15
<b>Fer (%)</b>	Max 0,06
<b>Métaux lourds (%) (Pb)</b>	Max 0,001
<b>Arsenic (%)</b>	Max 0,0002

Le spectre DRX (Figure 73), montre la présence des pics caractéristiques de la kaolinite ( $2\theta = 14,24^\circ; 23,81^\circ; 29,13^\circ; 45,09^\circ; 53,43^\circ; 65,50^\circ$  et  $74,18^\circ$ ).

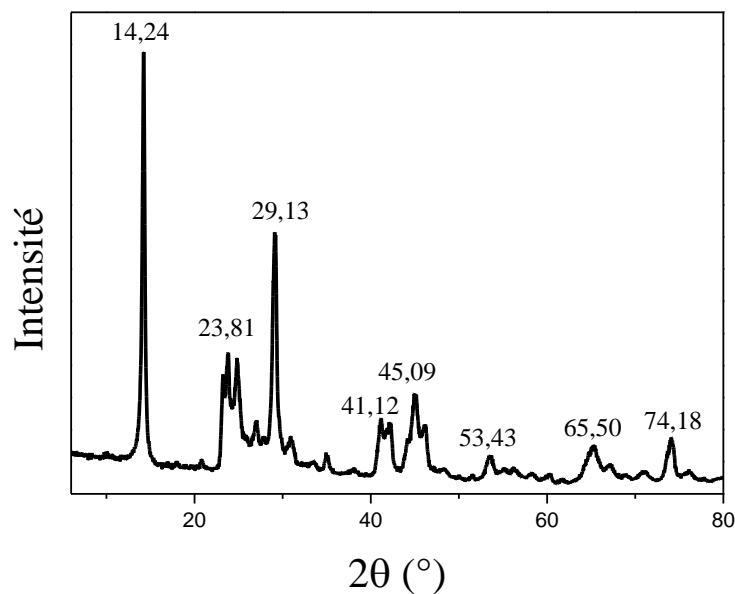
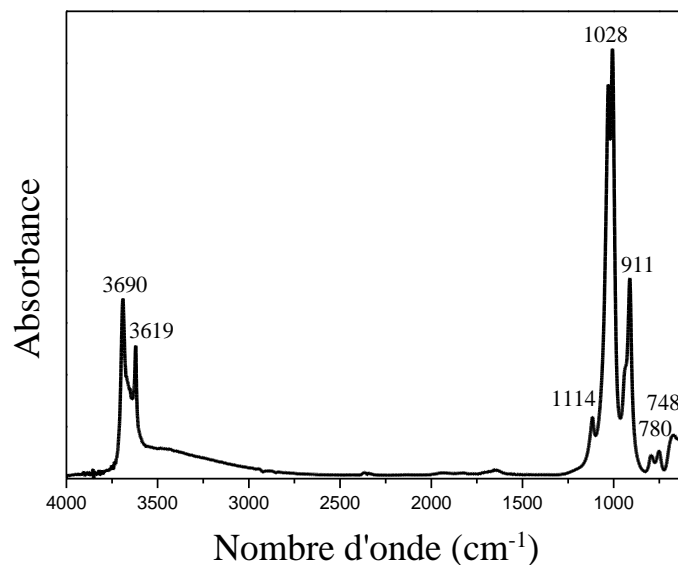


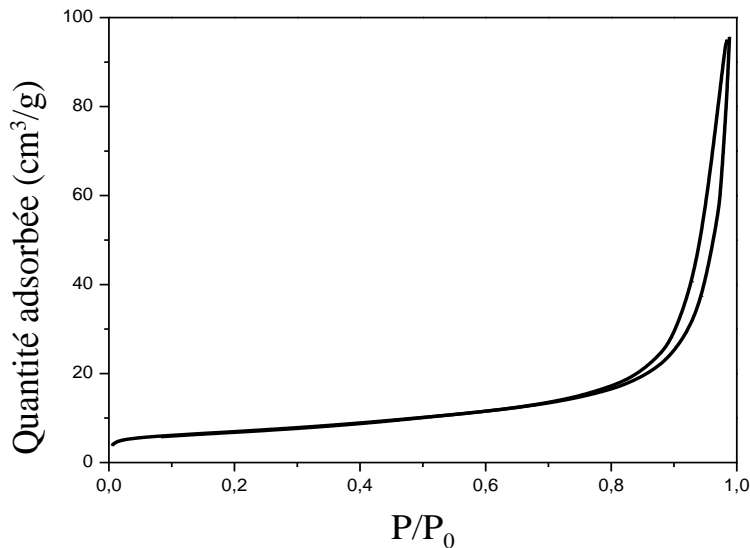
Figure 73: Spectre de diffraction X de la kaolinite utilisée (Diffractomètre INEL XRG3D; détecteur CPS 120°; temps d'irradiation: 1h 30min; anticathode de cobalt ( $\lambda_{CoK\alpha 1} = 0,1789$  nm))

Dans le spectre infrarouge (Figure 74), les bandes observées à environ 3690 et 3619  $\text{cm}^{-1}$ , sont attribuées aux vibrations d'étirement des OH. La première bande est attribuée au vibration de groupe hydroxyle externe (Jou et al., 2016) et la deuxième, correspond au groupe hydroxyle interne (Alkan et al., 2008; Saikia et al., 2010). La bande observée à 1114  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à la vibration Si-O (Solomon et al., 2013). Les bandes observées à 1028  $\text{cm}^{-1}$  et 911  $\text{cm}^{-1}$ , sont attribuées respectivement aux vibrations de Si-O-Si dans le plan et à la déformation de Al-OH. Les deux bandes observées à 780  $\text{cm}^{-1}$  et 748  $\text{cm}^{-1}$ , correspondent aux vibrations de Si-O-Al. Ces différentes bandes sont caractéristique de la kaolinite (Deng et al., 2002; Nayak et al., 2007 et Vaculíková et al., 2011).



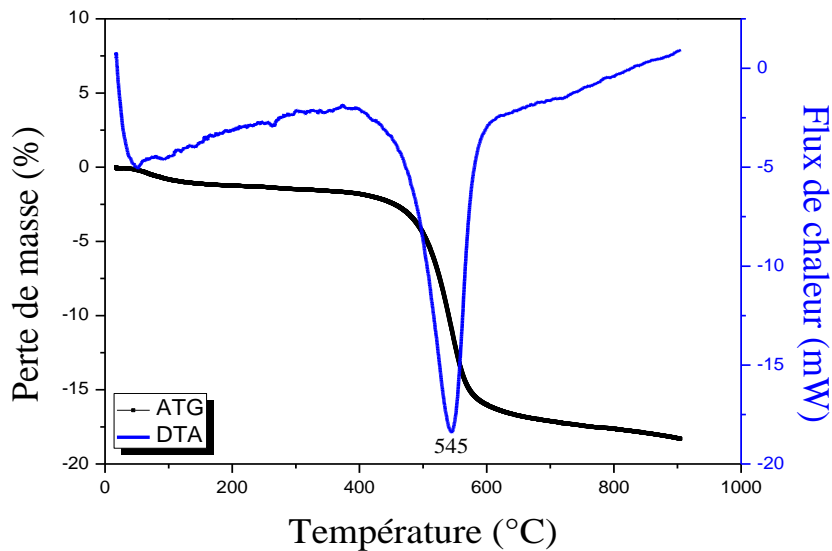
**Figure 74:** Spectre ATR-FTIR de la kaolinite utilisée  
(Spectromètre Nicolet iS10; cristal germanium Ge;  
gamme: 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ ; 64 scans; résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ )

Selon la classification de l'IUPAC (1994), les isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  enregistrées pour la kaolinite utilisée sont de type III (Figure 75). L'absence de parallélisme des isothermes avec l'axe des ordonnées aux faibles pressions, révèle la faible microporosité. Les branches d'adsorption et de désorption sont superposées jusqu'à une pression relative  $P/P_o > 0,8$ . La surface spécifique de la kaolinite utilisée est de 24,1  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Des valeurs de 19,47  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  (Fida et al., 2015) et de 12  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  (Koppelman, 1980) ont été rapportées dans la littérature. D'après Miranda-Trevino et al., (2003), la surface spécifique de la kaolinite varie généralement de 10 à 20  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .



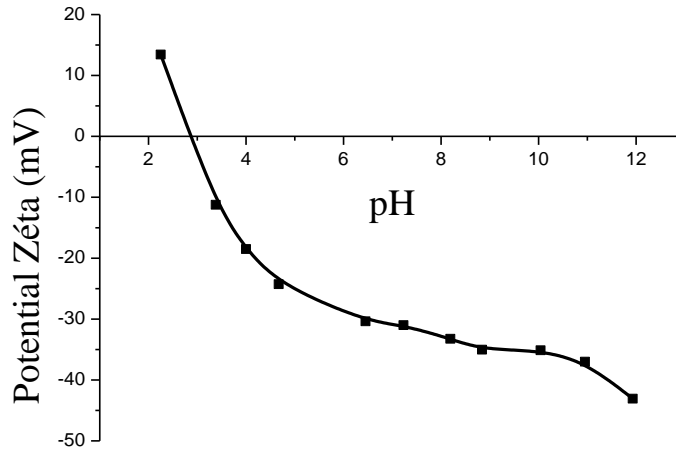
**Figure 75:** Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> de la kaolinite utilisée (Micromeritics, ASAP 2020; température de dégazage: 150 °C; temps de dégazage: 72h)

Le comportement thermique de la kaolinite utilisée (Figure 76), montre une perte de masse d'environ 14% dans le domaine de température 445–600°C, associée à la déshydroxylation qui est caractérisée par le pic endothermique observé à 545°C. Le taux de déshydroxylation de la kaolinite peut varier en fonction des caractéristiques minéralogiques, chimiques et physiques de la kaolinite (Bich et al., 2009).



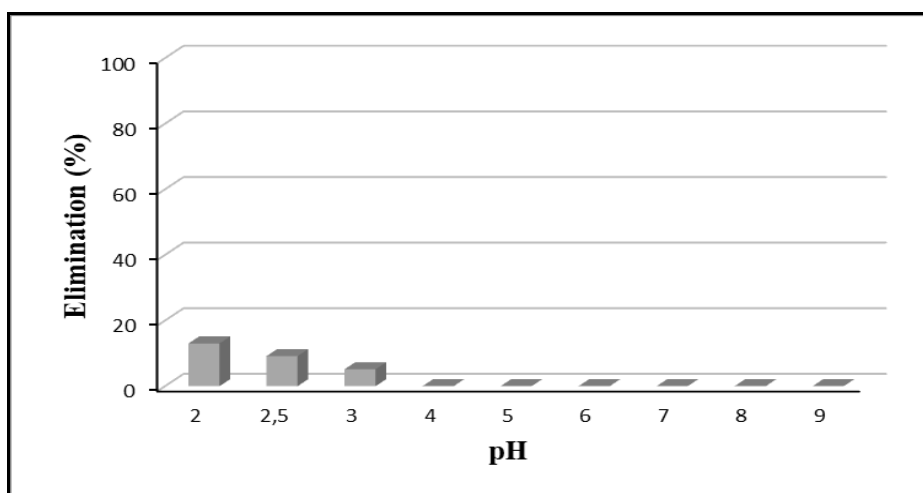
**Figure 76:** Spectre ATG-DTA de la kaolinite utilisée (Setaram Labsys TG; vitesse de chauffage: 10 °C. min<sup>-1</sup>; sous N<sub>2</sub>)

Le  $pH_{PZC}$  de la kaolinite utilisée, mesuré dans une solution de NaCl ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par zétamétrie est de 2,8 (Figure 77). Cette valeur est comparable à celles obtenues dans d'autres études:  $pH_{PZC} < 3$  (Zbik et al., 2008) et  $pH_{PZC} < 3,5$  (Li et al., 2008).



**Figure 77:**  $pH_{PZC}$  de la kaolinite utilisée  
(Appareil Malvern, Zetasizer 3000HS; Cellule DTS 1061 Folded capillary)

L'élimination des ions Cr(VI) par la kaolinite utilisée est caractérisée par un faible rendement. Un taux maximal de 13% est enregistré à pH très acide. Aucune élimination n'est enregistrée à  $pH > 4$  (Figure 78). La même évolution a été enregistrée en utilisant une argile naturelle où l'adsorption maximale de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  des ions Cr(VI) a été observée à  $pH: 2$  (Algamal et al., 2018). L'efficacité de l'élimination de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  des ions Cr(VI) obtenue par une kaolinite commercial (Sigma-Aldrich), a été maximale dans le domaine de  $pH: 2-4$  (Ajouyed et al., 2011).



**Figure 78:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par la kaolinite  
( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; t: 60 min; dose de la kaolinite:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

### III.4 Préparation et caractérisation des composites Fe(III)-kaolinite

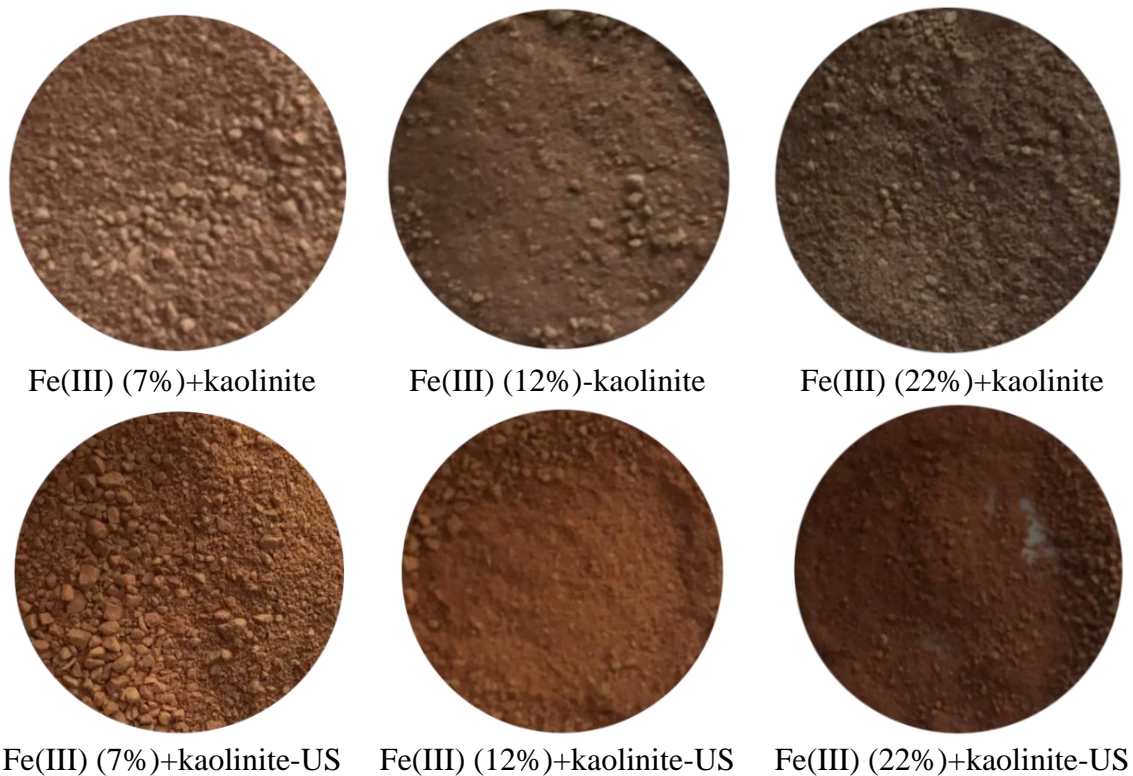
Les composites Fe(III)-kaolinite ont été préparés sous agitation magnétique avec une vitesse de 300 tr.min<sup>-1</sup> (Figure 9a) et sous ultrasons en utilisant un bac à ultrasons (Eumax, UD80SH-1,3 L, 38 kHz, China) (Figure 9b).

La préparation a été réalisée par précipitation des ions Fe(III), en présence de différentes doses de la kaolinite avec trois rapports massiques différentes (Fe(III)/kaolinite). Les trois rapports, ont été obtenus en modifiant la dose de la kaolinite utilisée. La précipitation a été obtenue en ajoutant du NaOH goutte à goutte à la suspension formée par la kaolinite et la solution de fer, suivant les conditions indiquées dans le Tableau 17.

**Tableau 17:** Condition de préparation des composites Fe(III)-kaolinite

Composite préparé	Dose kaolinite (g.L <sup>-1</sup> )	Mode d'agitation	Temps d'agitation
Fe(III) (7%)+ kaolinite (93%)	5,7	Agitation magnétique (300 tr.min <sup>-1</sup> )	2 heures à pH: 4 puis 4 heures à pH: 9
Fe(III) (12%)+ kaolinite (88%)	2,9		
Fe(III) (22%)+ kaolinite (78%)	1,4		
Fe(III) (7%)+ kaolinite (93%)-US	5,7	Agitation sous ultrasons (38 kHz)	15 minutes à pH: 4 puis 45 minutes à pH: 9
Fe(III) (12%)+ kaolinite (88%)-US	2,9		
Fe(III) (22%)+ kaolinite (78%)-US	1,4		

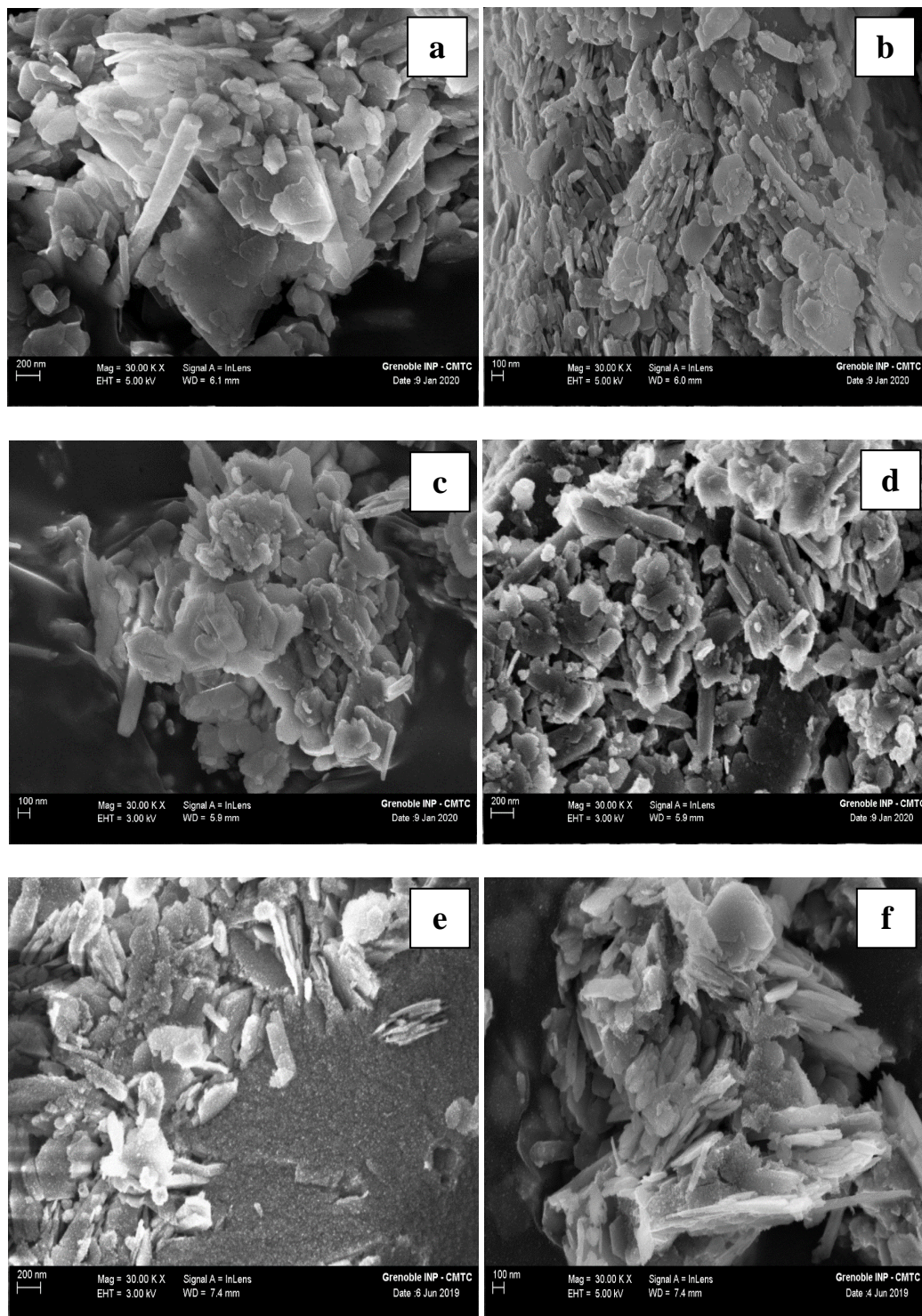
Après séparation par filtration puis lavage à l'eau distillée, les solides obtenus sont été séchés à température ambiante. Ils sont montrés dans la Figure 79. Ils ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) combinée au système de microanalyse X (EDX), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR), analyse BET, analyse thermique (ATG-DTA), et par la mesure du potentiel zêta en fonction du pH.



**Figure 79:** Photos des composites Fe(III)-kaolinite préparés

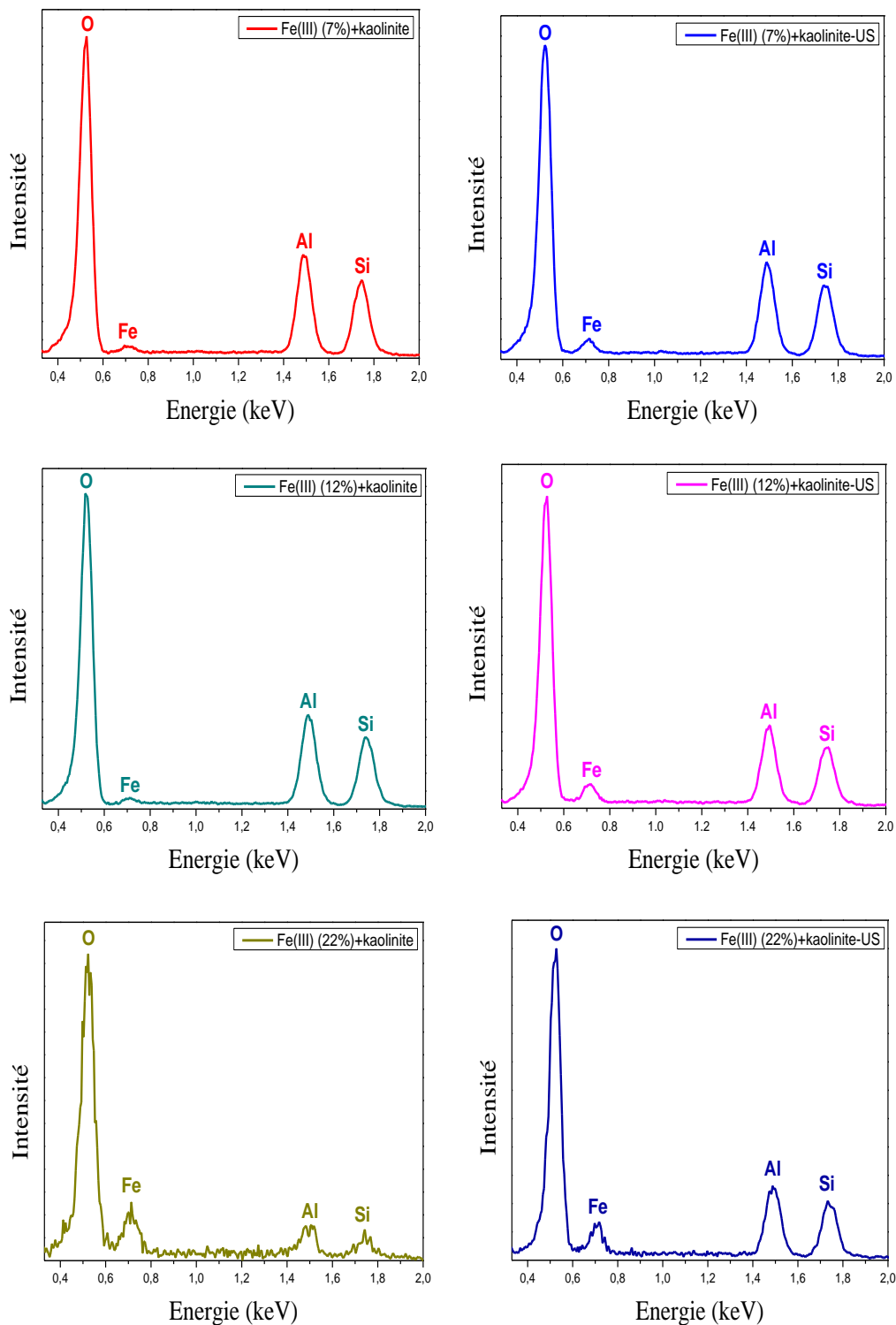
Sur l'ensemble des photos MEB des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Figure 80), on observe les plaquettes de kaolinite, qui sont de forme hexagonale; ce qui montre l'absence de la formation de précipité de l'oxyde de fer hydraté en surface. Alors que, les spectres EDX (Figure 81), confirment la présence du fer dont l'intensité du pic augmente avec l'augmentation de son pourcentage dans le composite. Selon les photos MEB, il a été observé que dans le composite ferrihydrite-kaolinite préparé à pH: 3, la ferrihydrite semble être précipité sur les faces et non sur les bords de la kaolinite sans former une phase séparée. Alors que pour un pH initial de 9,5, aucune adsorption de la ferrihydrite sur les faces ou les bords des particules de la kaolinite n'a été observée et l'oxyde de fer était présent sous forme de phase séparée de la kaolinite (Yong et al., 1987; Goldber, 1989). L'utilisation des ultrasons pour la préparation des différents composites, ne montre aucun effet sur la morphologie des solides préparés.





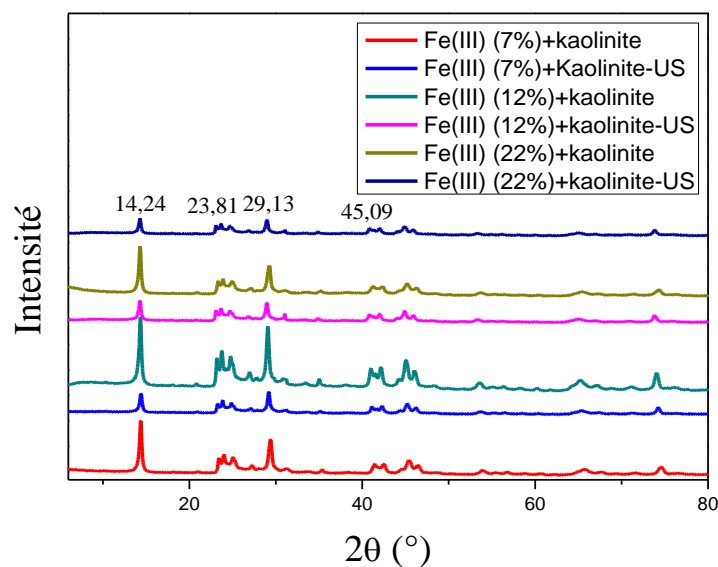
**Figure 80:** Photos MEB des composites Fe(III)-kaolinite préparés (FEG-SEM; Zeiss Ultra 55; Germany)

- a:** Fe(III) (7%)+kaolinite; **b:** Fe(III) (7%)+kaolinite-US; **c:** Fe(III) (12%)-kaolinite  
**d:** Fe(III) (12%)+kaolinite-US; **e:** Fe(III) (22%)+kaolinite;  
**f:** Fe(III) (22%)+kaolinite-US



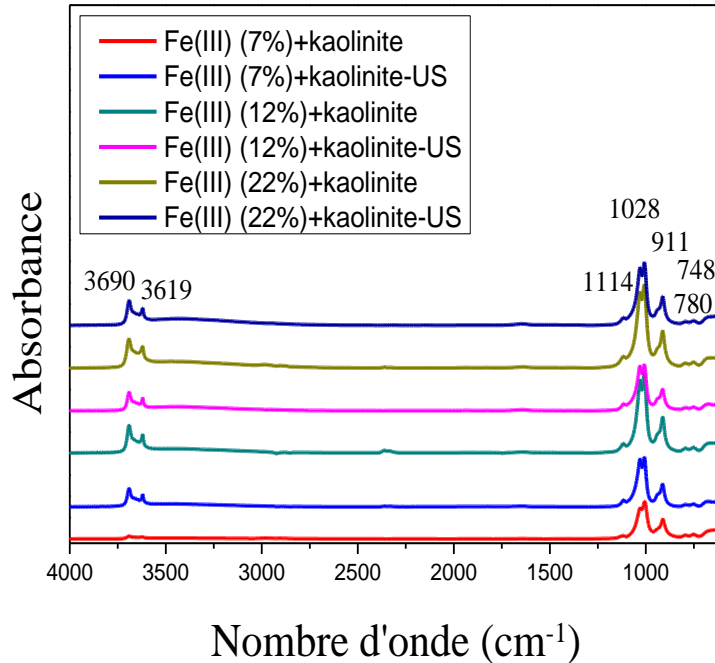
**Figure 81:** Spectres EDX des composites Fe(III)-kaolinite préparés (FEG-SEM; Zeiss Ultra 55; Germany; EDX équipé d'un détecteur de dérive au silicium (BRUKER AXS - 30 mm<sup>2</sup>))

Dans les spectres de diffraction (DRX) des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Figure 82), seuls les pics caractéristiques de la kaolinite sont observés. Dans tous les cas, les bandes caractéristiques de l'oxyde de fer hydraté ne sont pas détectées. Ces résultats peuvent être expliqués soit par la faible quantité de l'oxyde de fer déposé sur la kaolinite où bien par le masquage de ces particules entre les couches hexagonales de la kaolinite. La même constatation a été faite dans d'autres études, où la kaolinite a été modifiée en utilisant les ions Fe(III) (Celi et al., 2003; Takarcikova et al., 2017; Fida et al., 2015). Il a été observé que, lorsque des suspensions de ferrihydrite et de kaolinite ont été mélangées à pH: 9, l'oxyde de fer forme des agrégats séparés de la kaolinite (Saleh et Jones, 1984). Il a été suggéré que la kaolinite avec sa capacité d'échange cationique faible et sa propriété de non gonflante ne peut pas avoir des interactions avec les oxydes métalliques ou de leurs précurseurs (Fadillah et al., 2020).



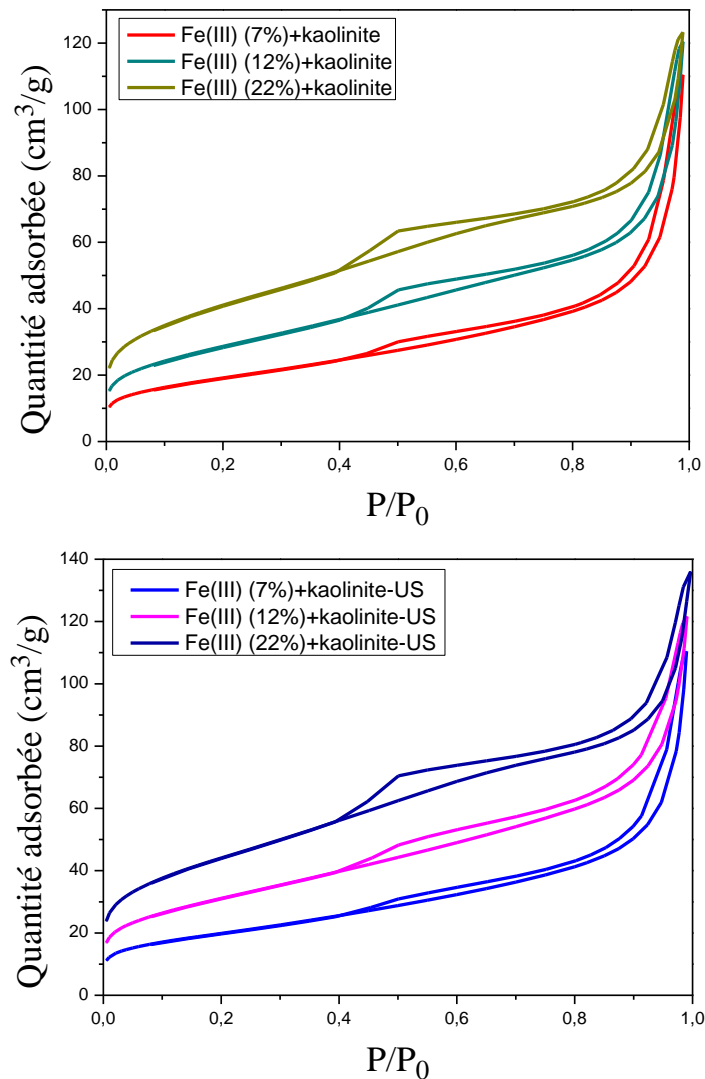
**Figure 82:** Spectres de diffraction X des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Diffractomètre INEL XRG3D; détecteur CPS 120°; temps d'irradiation: 1h 30min; anticathode de cobalt ( $\lambda_{CoK\alpha 1} = 0,1789$  nm))

Les spectres ATR-FTIR des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Figure 83), confirment le résultat de l'analyse DRX. Seules les bandes d'absorption de la kaolinite sont observées.



**Figure 83:** Spectres ATR-FTIR des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Spectromètre Nicolet iS10; cristal germanium Ge; gamme: 600-4000 cm<sup>-1</sup>; 64 scans; résolution 4 cm<sup>-1</sup>)

Selon la classification de l'IUPAC (1994), les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote, enregistrées pour les composites Fe(III)-kaolinite synthétisées sont de type IV, avec des boucles d'hystérésis de type H3, qui s'élargissent avec l'augmentation du pourcentage de fer (Figure 84). Ils sont typiques des matériaux mésoporeux (2 et 50 nm). Ces isothermes sont différentes de celles de l'oxyde de fer hydraté préparé, qui sont de type I (Figure 11) et de celle de la kaolinite seule, qui est de type III (Figure 75). La même forme des isothermes a été obtenue dans le cas d'une montmorillonite modifiée avec les ions Fe(III) (Nguyen-Thanh et al., 2005). L'utilisation des ultrasons n'a montré aucun effet sur la forme des isothermes.



**Figure 84:** Isothermes d'adsorption – désorption de N<sub>2</sub> des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Micromeritics, ASAP 2020; température de dégazage: 50°C; temps de dégazage: 48 h)

Les surfaces spécifiques des composites Fe(III)-kaolinite préparés, augmentent avec l'augmentation du pourcentage de fer. L'utilisation des ultrasons dans la préparation des composites, implique une légère augmentation de la surface spécifique. Le Tableau 18, résume les valeurs de la surface spécifique des composites Fe(III)-kaolinite préparés. Elles sont beaucoup plus importantes que la surface spécifique de la kaolinite (24 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), ce qui est probablement lié à la texture poreuse de l'oxyde de fer formé, mais restent inférieures à celles de l'oxyde de fer hydraté préparé (370 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 371 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Les valeurs des surfaces spécifiques des composites préparés dans la présente étude, sont supérieures à celle obtenue dans le cas de la précipitation des ions Fe(III) sur la kaolinite à pH: 7 (52 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) (Celi et al., 2003).

**Tableau 18:** Valeurs de la surface spécifique des composites Fe(III)-kaolinite préparés

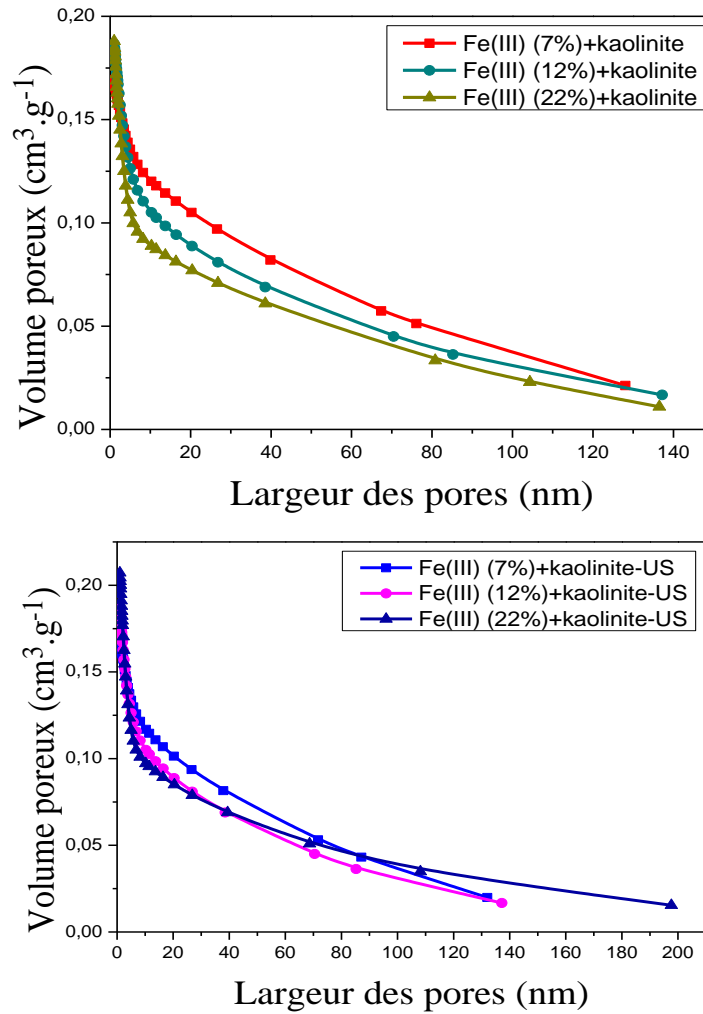
Composite	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Fe(III) (7%)+kaolinite	68
Fe(III) (7%)+kaolinite -US	71
Fe(III) (12%)+kaolinite	103
Fe(III) (12%)+kaolinite -US	112
Fe(III) (22%)+kaolinite	144
Fe(III) (22%)+kaolinite -US	158

La distribution de la largeur des pores des composites Fe(III)-kaolinite préparés, obtenue à partir du modèle de BJH sur la branche de désorption (Figure 85), dépend de leur composition dans le cas des composites préparés sous agitation magnétique. Alors que, dans le cas des composites préparés sous ultrasons, la différence de cette distribution est faible.

Dans tous les cas, le volume total des pores des composites préparés est supérieure à celui de la kaolinite (Tableau 19). La porosité des composites préparés, augmente avec l'augmentation du pourcentage de fer. L'utilisation des ultrasons ne montre aucun effet sur le volume des pores sauf dans le cas du composite Fe(III) (22%)+kaolinite où une légère augmentation est enregistrée par rapport au composite préparé sous agitation magnétique.

**Tableau 19:** Volume total des pores des composites Fe(III)-kaolinite préparés

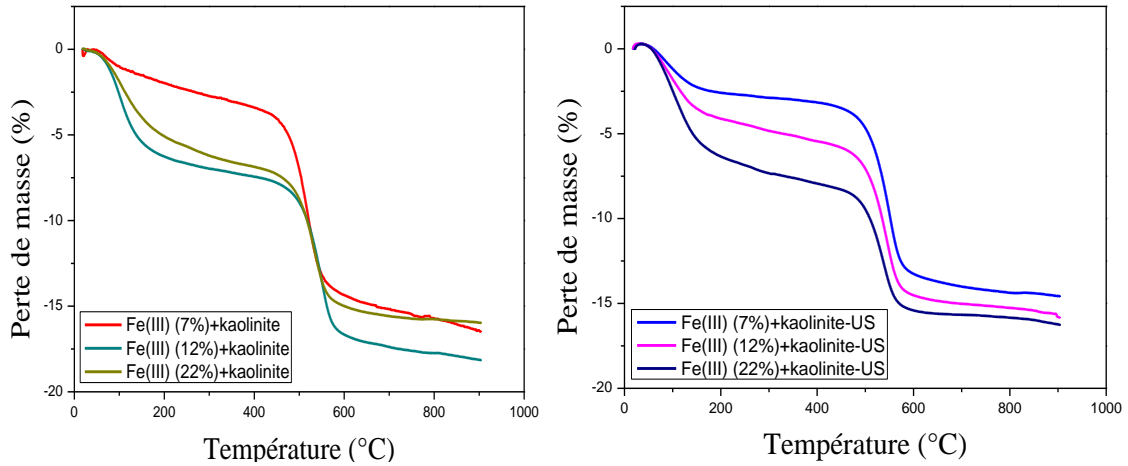
Composite	Volume total des pores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Fe(III) (7%)-kaolinite	0,17
Fe(III) (7%)-kaolinite-US	0,17
Fe(III) (12%)-kaolinite	0,19
Fe(III) (12%)-kaolinite-US	0,19
Fe(III) (22%)-kaolinite	0,20
Fe(III) (22%)-kaolinite-US	0,22



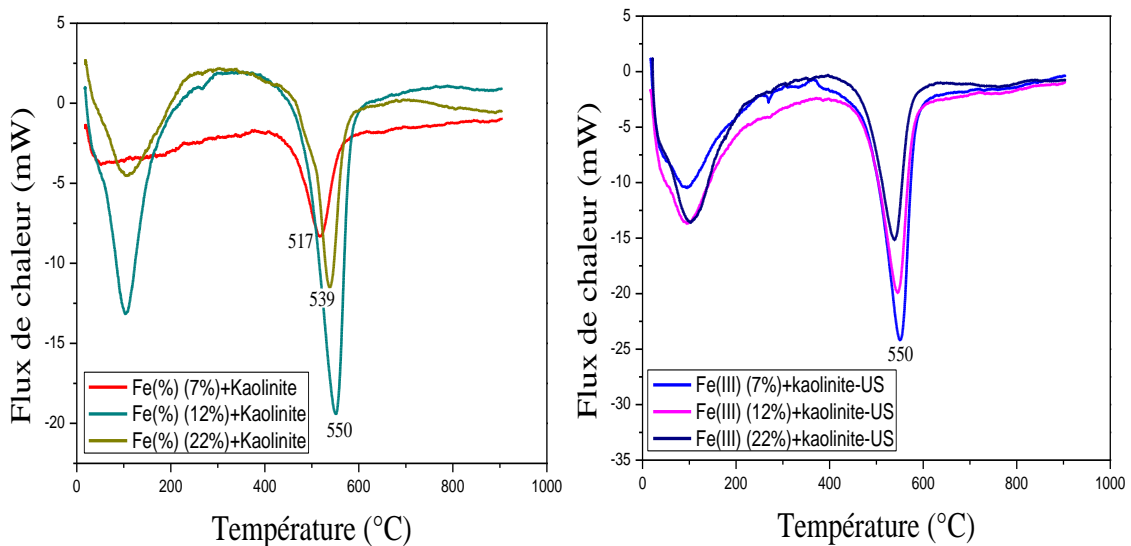
**Figure 85:** Distribution de la taille des pores des composite kaolinite-Fe(III) préparés obtenue à partir du modèle BJH sur la branche de désorption

Quel que soit le pourcentage de fer dans les composites et le type d'agitation utilisé dans la préparation, les pertes de masses totales des composites Fe(III)-kaolinite préparés se rapprochent (Figure 86). Ces pertes sont proches de celles de la kaolinite et sont inférieures à la perte de masse totale de l'oxyde de fer hydraté. Le comportement thermique des composites Fe(III)-kaolinite préparés est caractérisé par une perte de masse associée à la déshydratation plus importante que celle de la kaolinite (Figure 76). Cette perte augmente avec l'augmentation du pourcentage de fer; ce qui peut être attribué à la présence de l'eau dans les espaces intercalaires de la kaolinite en raison de l'introduction de Fe(III) (Fida et al., 2015). La perte de masse associée à la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite (Chargui et al., 2018) est accompagnée par les pics endothermiques observés dans le domaine de 517°C à 550°C dans le cas des composites préparés sous agitation magnétique et à 550°C dans le cas

des composites préparés sous ultrasons (Figure 87). Dans tous les cas, les courbes DTA des composites préparés ne montrent pas la formation de l'oxyde de fer.



**Figure 86:** Spectres ATG des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Setaram Labsys TG; vitesse de chauffage: 10 °C. min<sup>-1</sup>; sous N<sub>2</sub>)

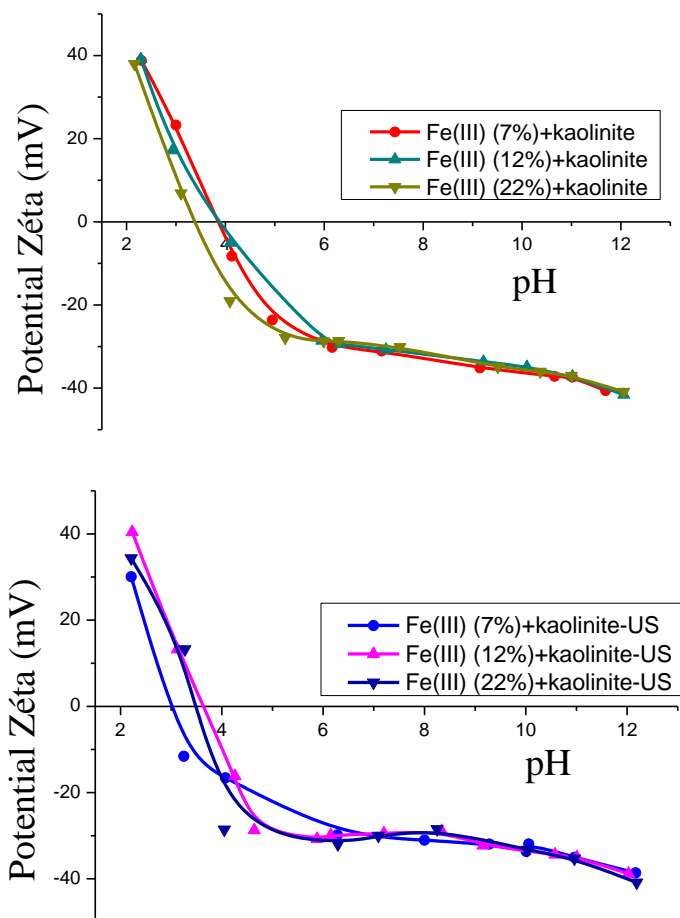


**Figure 87:** Spectres DTA des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Setaram Labsys TG; vitesse de chauffage: 10 °C. min<sup>-1</sup>; sous N<sub>2</sub>)

Les composites Fe(III)-kaolinite préparés sont caractérisés par des valeurs de  $pH_{pzc}$  comprises entre 2,9 et 3,8 (Figure 88). Elles sont légèrement supérieures à celle de la kaolinite brute ( $pH_{pzc}$ : 2,8) (Figure 79). Les particules d'oxydes de fer semblent limitées dans leurs capacités à neutraliser les sites chargés négativement de la kaolinite (Goldberg, 1989). Une kaolinite modifiée avec du zirconium a été caractérisée par un  $pH_{pzc}$  égal à 4,5 (Huo et al., 2021). De manière inattendue, l'augmentation du pourcentage de fer dans le cas des composites préparés sous agitation magnétique, implique un léger déplacement de la valeur du pH de point de charge zéro vers les plus



faibles pH. L'utilisation des ultrasons ne montre pas un effet sur la charge de la surface des composites préparés.



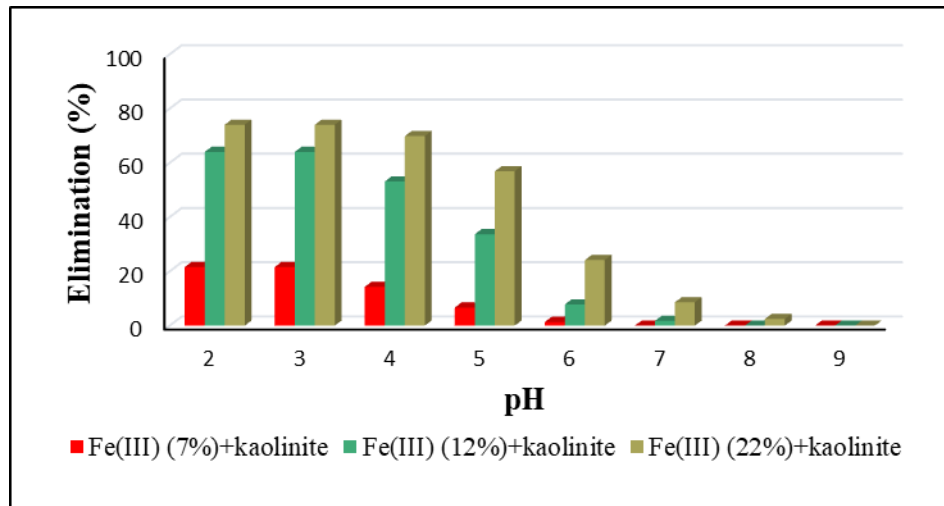
**Figure 88:**  $pH_{PZC}$  des composites Fe(III)-kaolinite préparés (Appareil Malvern, Zetasizer 3000HS; Cellule DTS 1061 Folded capillary)

### III.5 Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite

L'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés a été étudiée par des analyses macroscopiques et spectroscopiques. Les essais d'élimination ont été réalisés en batch de la même manière que ceux décrits dans le cas des composites Fe(III)-Amberlite IRN150. Les effets des mêmes paramètres ont été étudiés. Les ions Cr(VI) ont été dosés dans les solutions récupérés par filtration à l'aide des micros filtre 0,45  $\mu\text{m}$  en utilisant un spectrophotomètre Varian-Cary 50 Scan UV-Visible.

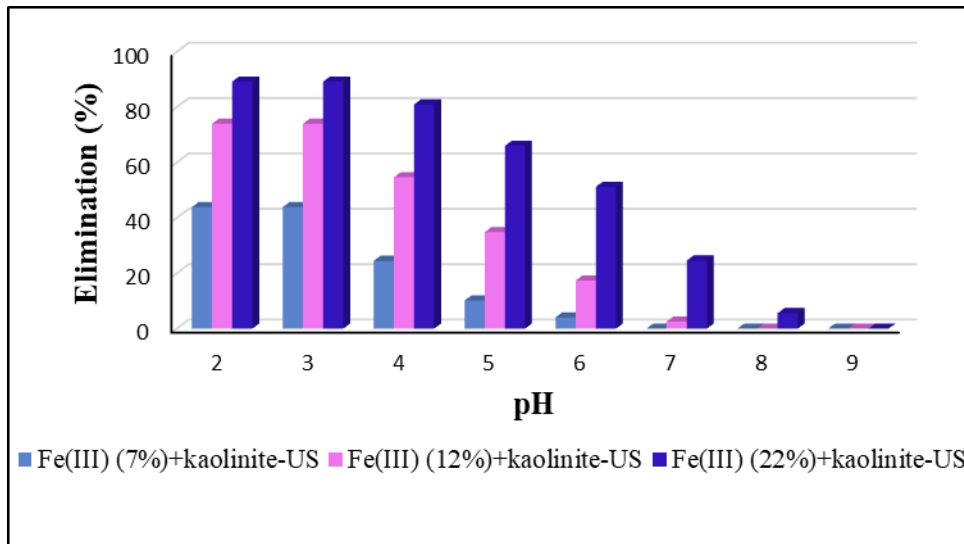
Des analyses spectroscopiques ATR-FTIR des composites Fe(III)-kaolinite récupérés après élimination des ions Cr(VI), ont été réalisées à température ambiante.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés est maximale à pH très acide (Figures 89, 90). L'augmentation du pH implique une diminution progressive de l'élimination. Aucune élimination n'est enregistrée à  $\text{pH} > 8$ . Cette évolution se rapproche de celle enregistrée dans le cas de l'oxyde de fer hydraté (Figure 16). Elle a une relation d'une part avec la charge de surface des composites et d'autre part, avec la spéciation des ions Cr(VI). Selon les valeurs de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des composites préparés, à  $\text{pH} < 4$ , la surface des matériaux est positive, ce qui implique une attraction électrostatique avec les ions Cr(VI). Quand, le pH augmente ( $\text{pH} > 4$ ), la surface devient négative, impliquant la diminution de l'élimination à cause de la répulsion électrostatique. L'augmentation du pourcentage de fer dans les composites préparés, implique l'augmentation de l'efficacité de fixation des ions Cr(VI). Au pH du maximum d'élimination, le taux d'adsorption par les composites préparés sous agitation magnétique (Figure 89) augmente de 22% dans le cas du composite Fe(III)(7%)-kaolinite, à 64% et 74% dans le cas des deux composites Fe(III)(12%)-kaolinite et Fe(III)(22%)-kaolinite, respectivement. Par rapport à la kaolinite seule, une amélioration de l'élimination des ions Cr(VI) de 40,9%, 79,7% et 82,4% est obtenue avec l'augmentation du pourcentage de fer dans les composites de 7% à 12% et à 22%, respectivement.



**Figure 89:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés sous agitation magnétique ( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $t$ : 60 min; dose du composite:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

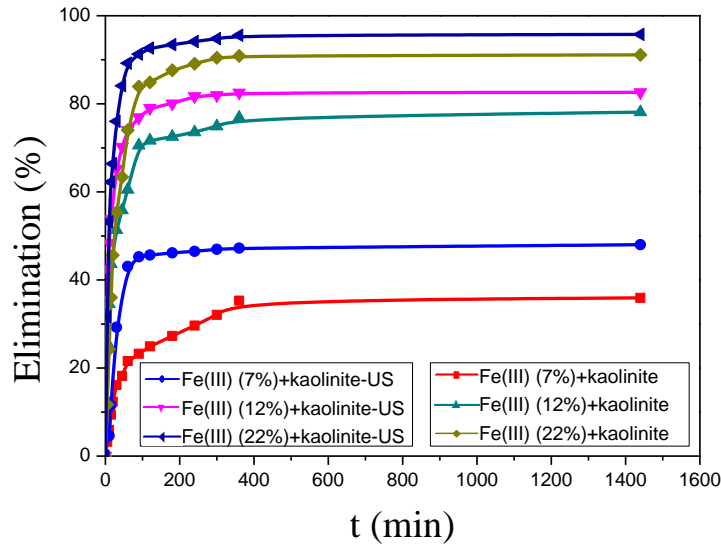
Nous avons aussi préparé un composite Fe(III)-kaolinite avec un pourcentage de fer de 50% que nous avons utilisé dans l'élimination des ions Cr(VI). L'efficacité d'élimination de ce dernier se rapproche de celle de l'oxyde de fer hydraté à  $\text{pH} < 4$ , avec un taux d'élimination de 95% (Annexe 6). L'évolution de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés est en accord avec ce qui a été observé dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par d'autres composites de fer. Ainsi, un taux d'élimination de 87% a été obtenu à l'aide d'un composite Ti-Fe-kaolinite à  $\text{pH}: 3$  (Fida et al., 2015). Dans le cas d'un composite Fe(III)-chitosan, un taux d'adsorption maximal des ions Cr(VI) a été obtenu dans le domaine de  $\text{pH}: 3-6$  (Wu et al., 2017). L'utilisation des ultrasons dans la préparation des trois composites Fe(III)-kaolinite, montre une amélioration du taux de fixation des ions Cr(VI), qui dépend du pourcentage de fer dans le composite et du pH. À  $\text{pH}: 2-3$ , une amélioration de 50,8% est enregistrée dans le cas du composite Fe(III)(7%)-kaolinite, de 13,5% dans le cas du composite Fe(III)(12%)-kaolinite et de 14,1% pour le troisième composite Fe(III)(22%)-kaolinite (Figure 90). Cette amélioration peut être attribuée à la légère augmentation de la surface spécifique et à la diminution de la taille des particules des composites préparés sous ultrasons. Elle peut aussi être due à l'homogénéité des matériaux observée par analyse spectroscopique Raman (Annexe 5). À  $\text{pH}: 6$ , l'amélioration est plus importante, elle est de 67%, 55% et 52%, respectivement.



**Figure 90:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés sous ultrasons ( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $t$ : 60 min; dose du composite:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

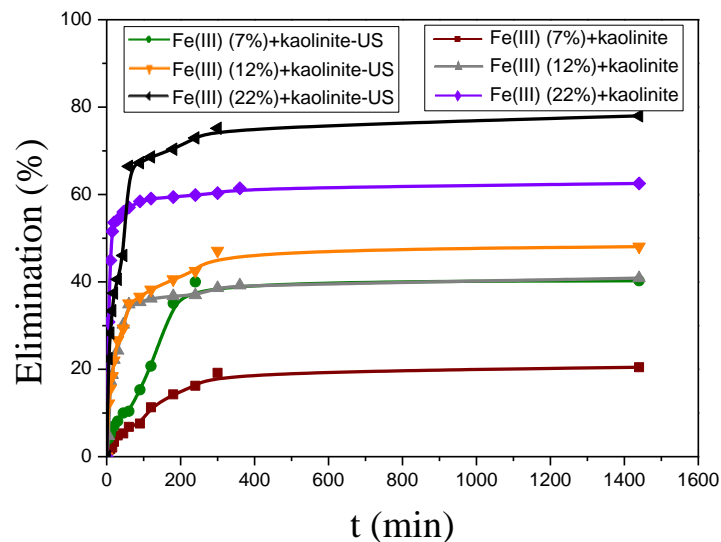
Les spectres ATR-FTIR des composites Fe(III)-kaolinite après élimination des ions Cr(VI), ne présentent que les bandes caractéristiques de la kaolinite. Les bandes attribuées à la vibration d'élongation de Cr-O qui se situent dans le domaine  $800\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$  ne peuvent être détectées, à cause de l'importance de l'intensité des bandes de la kaolinite dans ce domaine (Annexe 7).

Quel que soit le mode de préparation du composite et le pH, la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés est caractérisée par une première étape rapide (Figures 91, 92), qui est en relation avec la disponibilité d'un nombre important de sites actifs d'adsorption. À pH: 3, l'utilisation des ultrasons dans la préparation des trois matériaux a permis d'avoir une élimination des ions Cr(VI) plus rapide, avec des temps d'équilibres d'environ 100 minutes dans le cas des composites préparés sous ultrasons et 400 minutes dans le cas des composites préparés sous agitation magnétique.



**Figure 91:** Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3 ( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; dose du composite:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

À pH: 5, l'utilisation des ultrasons pour la préparation des composites n'a pas d'effet sur la vitesse de l'élimination des ions Cr(VI) (Figure 92). Un temps d'équilibre de 300 minutes est enregistré dans tous les cas, à l'exception du cas du composite Fe(III)(22%)-kaolinite ou l'équilibre est obtenu au bout de 120 minutes. Un temps d'équilibre de 240 minutes a été obtenu dans le cas de l'élimination de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  des ions Cr(VI) par  $2 \text{ g.L}^{-1}$  du composite Ti-Fe-kaolinite à pH: 3 (Fida et al., 2015).



**Figure 92:** Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5 ( $C_{Cr(VI)}$ :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; dose du composite:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

La représentation des données expérimentales par les différentes équations cinétiques (Figures 93-98), montre une bonne linéarité dans le cas des modèles pseudo-deuxième ordre et Elovich à pH: 3. À pH: 5, une bonne linéarité est aussi obtenue dans le cas du modèle de pseudo-premier ordre. Par conséquent, la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par les composites préparés est liée au pH.

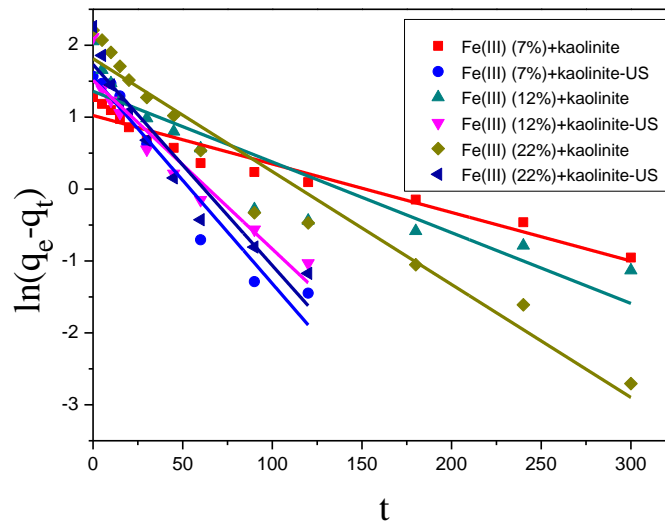


Figure 93: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3

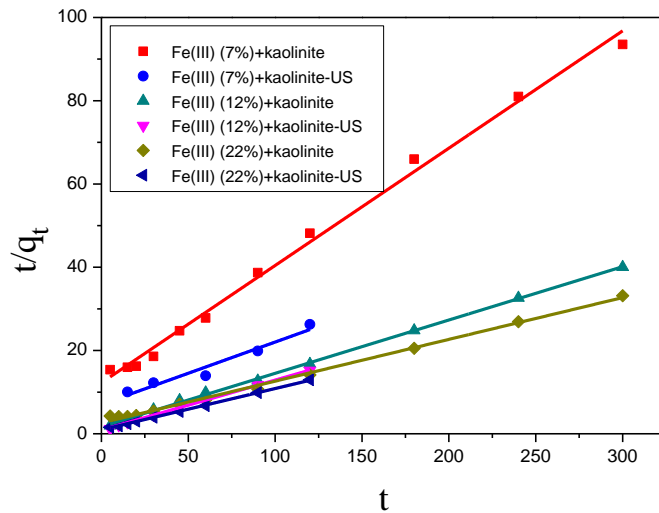
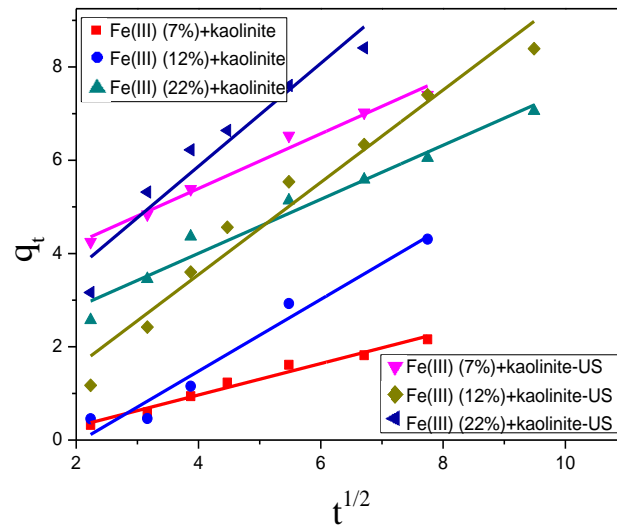
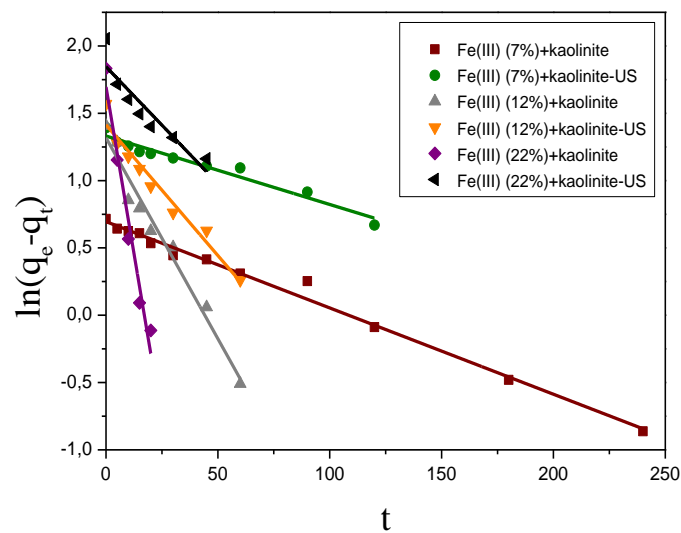


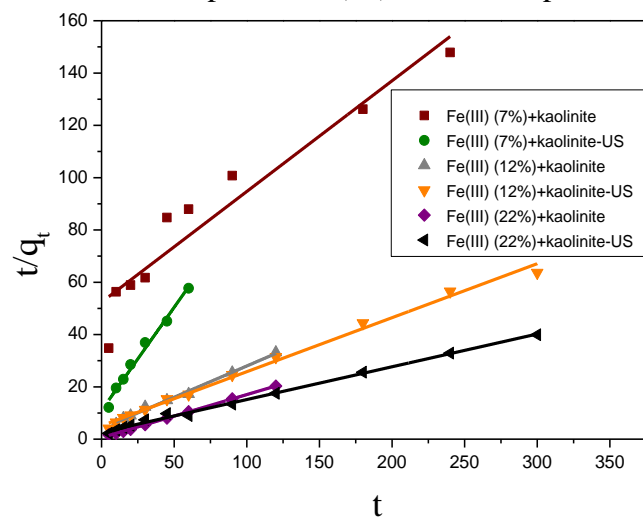
Figure 94: Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés à pH: 3



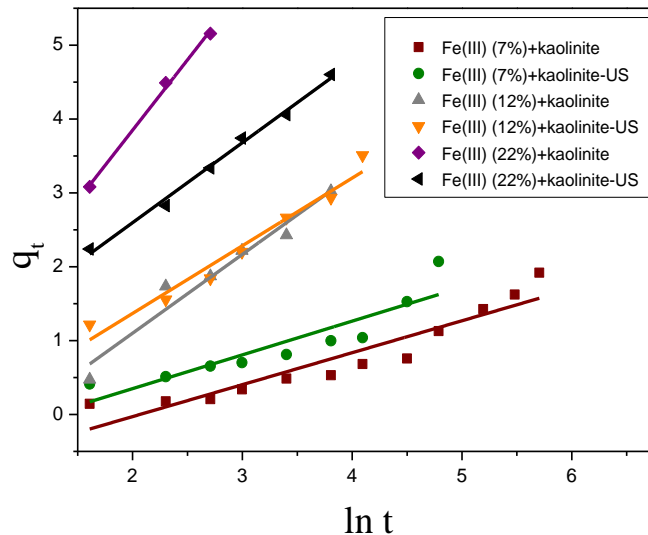
**Figure 95:** Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3



**Figure 96:** Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5



**Figure 97:** Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5



**Figure 98:** Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5

Selon les coefficients de corrélations calculés (Tableau 20), la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés, suit les modèles cinétiques testés selon l'ordre: pseudo-deuxième ordre > Elovich > pseudo-premier ordre à pH: 3 et pseudo-deuxième ordre > pseudo-premier ordre > Elovich à pH: 5. Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre a bien décrit aussi le comportement cinétique de l'élimination des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté (Tableau 3). Par ailleurs, ce modèle a été rapporté dans plusieurs études de l'élimination de polluants par les argiles modifiées par les ions Fe(III), telles que la sépiolite dans l'élimination des ions Cu(II) (Eren et al., 2010); la montmorillonite dans l'élimination des ions Cd(II) (Wu et al., 2009) et la vermiculite dans l'élimination des ions Ni(II) et Cu(II) (Gharin et al., 2017). Les constantes de vitesse calculées par l'équation du modèle du pseudo-deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites préparés sous ultrasons sont supérieures à celle calculées dans le cas des composites préparés par agitation magnétique, confirmant ainsi que le processus d'adsorption des ions Cr(VI) est plus rapide.

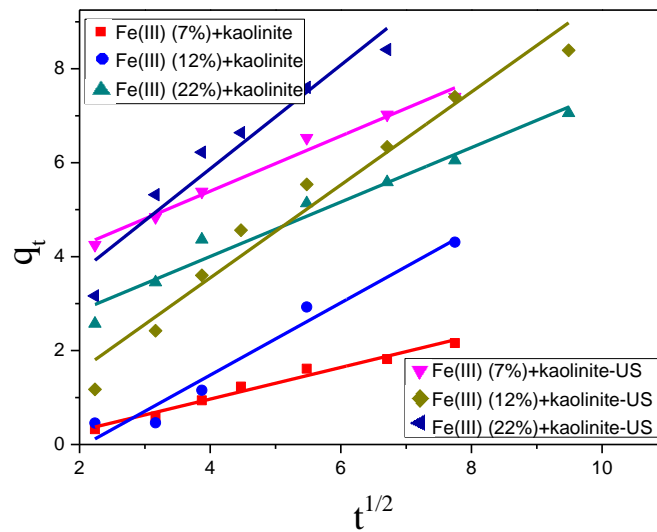


**Tableau 20:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés

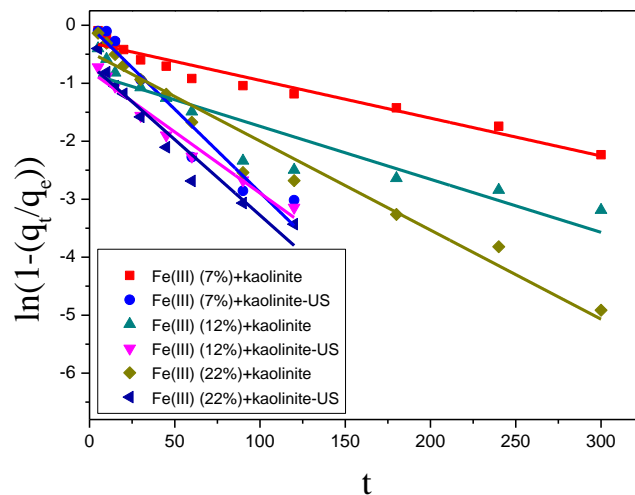
Composite	pH	Modèle pseudo-premier ordre	Modèle pseudo-deuxième ordre	Modèle d'Elovich
<b>Fe(III) (7%)+kaolinite</b>	<b>3</b>	$k_1: 0,007 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 2,783 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,940$	$k_2: 0,006 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 3,549 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,995$	$\alpha: 0,05 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 1,397 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,992$
	<b>5</b>	$k_1: 0,006 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 2,004 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,990$	$k_2: 0,003 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 2,363 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,909$	$\alpha: 2,193 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 2,312 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,873$
<b>Fe(III) (12%)+kaolinite</b>	<b>3</b>	$k_1: 0,010 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 3,897 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,829$	$k_2: 0,009 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 7,807 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,999$	$\alpha: 1,503 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 0,677 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,985$
	<b>5</b>	$k_1: 0,030 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 3,734 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,967$	$k_2: 0,014 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 4,185 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,993$	$\alpha: 1,348 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 0,937 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,942$
<b>Fe(III) (22%)+kaolinite</b>	<b>3</b>	$k_1: 0,016 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 6,133 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,951$	$k_2: 0,004 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 9,960 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,997$	$\alpha: 1,535 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 0,391 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,994$
	<b>5</b>	$k_1: 0,100 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 5,458 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,956$	$k_2: 0,046 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 6,079 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,999$	$\alpha: 1,000 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 0,525 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,994$
<b>Fe(III) (7%)+kaolinite- US</b>	<b>3</b>	$k_1: 0,029 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 4,753 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,939$	$k_2: 0,003 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 6,670 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,942$	$\alpha: 18,844 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 0,607 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,924$
	<b>5</b>	$k_1: 0,005 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 3,785 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,952$	$k_2: 0,057 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 1,268 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,985$	$\alpha: 1,525 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 2,188 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,793$
<b>Fe(III) (12%)+kaolinite- US</b>	<b>3</b>	$k_1: 0,023 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 4,356 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,911$	$k_2: 0,017 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 8,325 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,999$	$\alpha: 5,992 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 0,808 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,985$
	<b>5</b>	$k_1: 0,019 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 4,112 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,954$	$k_2: 0,008 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 4,841 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,993$	$\alpha: 1,109 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 1,091 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,956$
<b>Fe(III) (22%)+kaolinite- US</b>	<b>3</b>	$k_1: 0,028 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 5,653 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,911$	$k_2: 0,011 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 10,089 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,999$	$\alpha: 1,903 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 0,482 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,969$

	5	$k_1: 0,017 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 6,334 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,819$	$k_2: 0,006 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $q_e: 7,978 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,996$	$\alpha: 1,090 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ $\beta: 0,922 \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,992$
--	---	---	--	---

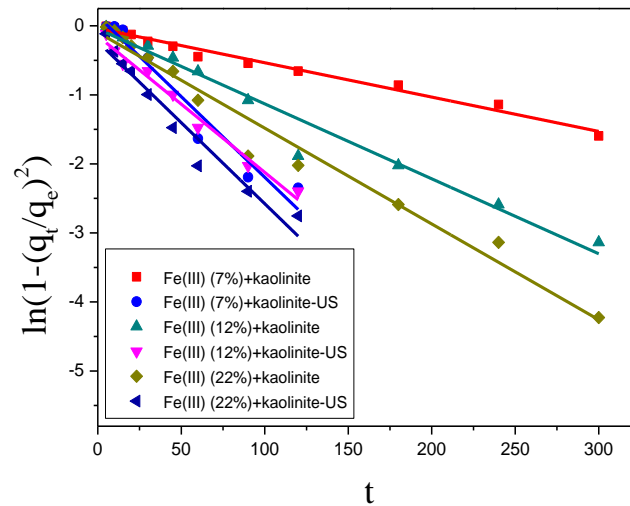
L'application des modèles de diffusion aux données expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés (Figures 99-104), montre une meilleure linéarité à pH: 5 dans tous les cas.



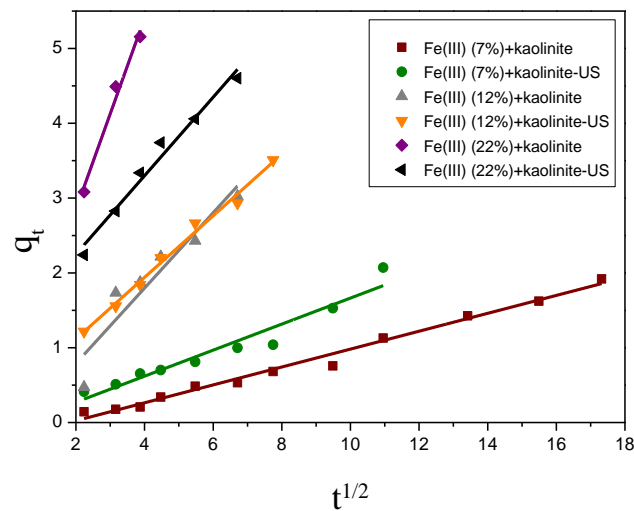
**Figure 99:** Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3



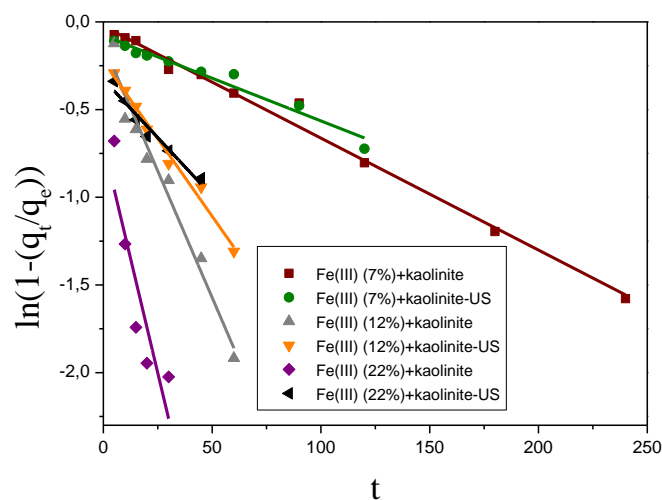
**Figure 100:** Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3



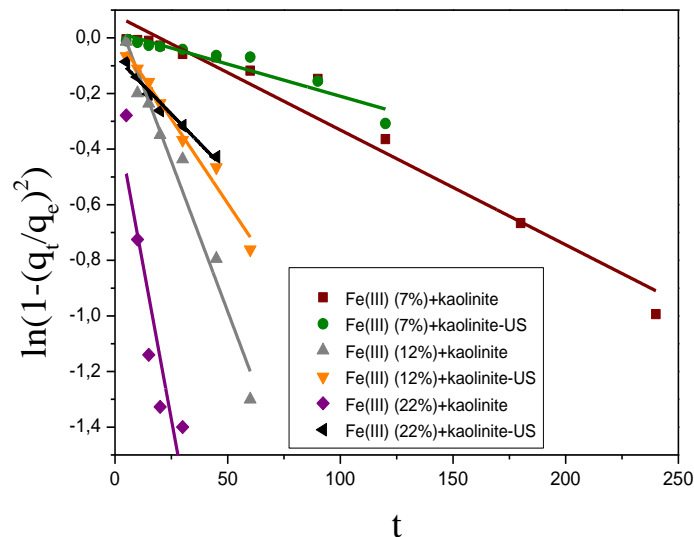
**Figure 101:** Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3



**Figure 102:** Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5



**Figure 103:** Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5



**Figure 104:** Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5

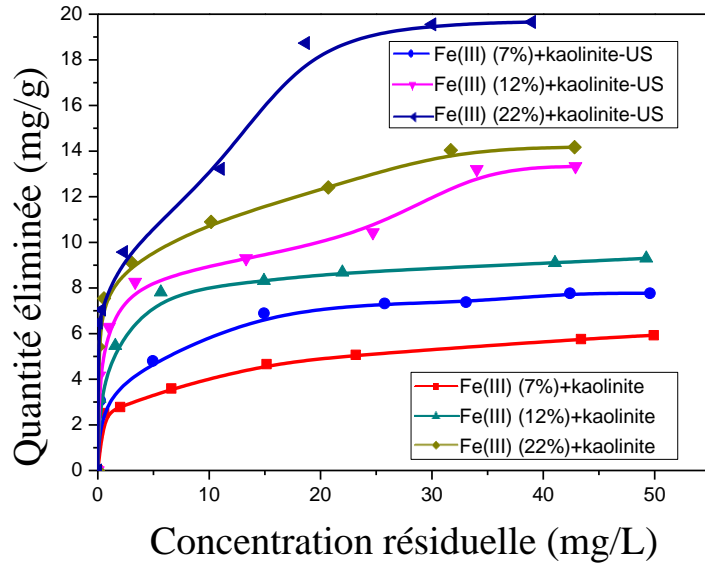
Selon les coefficients de corrélations calculées (Tableau 21), la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) peut être décrite par les modèles de diffusion utilisés selon l'ordre: diffusion interparticulaire > diffusion intraparticulaire > film de diffusion à pH: 3 et diffusion intraparticulaire ~ diffusion interparticulaire > film de diffusion à pH: 5. Les valeurs des constantes de vitesse calculées par les différents modèles de diffusions, diminuent avec l'augmentation du pH.

**Tableau 21:** Paramètres des modèles cinétiques de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites kaolinite-Fe(III) préparés

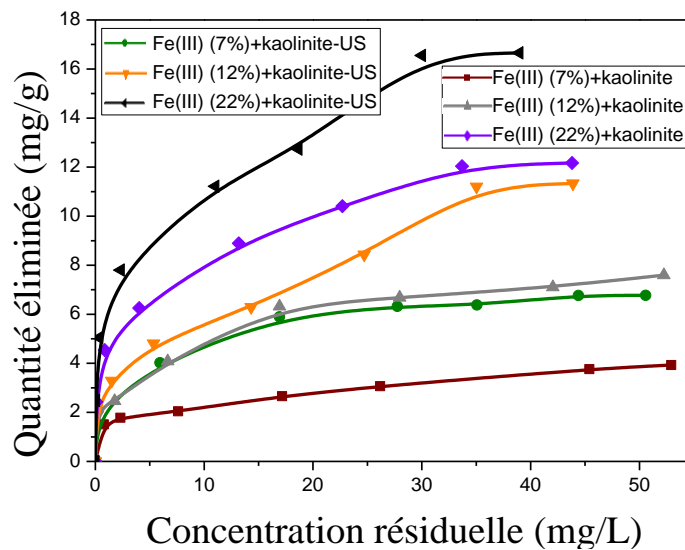
Composites	pH	Diffusion intraparticulaire	Film de diffusion	Diffusion interparticulaire
Fe(III) (7%) +kaolinite	3	$k_{d1}$ : 0,299 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2$ : 0,965	$k_{d2}$ : 0,007 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,940	$k_{d3}$ : 0,005 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,983
	5	$k_{d1}$ : 0,115 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2$ : 0,980	$k_{d2}$ : 0,006 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,990	$k_{d3}$ : 0,004 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,952
Fe(III) (12%) +kaolinite	3	$k_{d1}$ : 0,699 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2$ : 0,935	$k_{d2}$ : 0,010 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,829	$k_{d3}$ : 0,011 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,971
	5	$k_{d1}$ : 0,476 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2$ : 0,928	$k_{d2}$ : 0,030 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,967	$k_{d3}$ : 0,021 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,963
Fe(III) (22%) +kaolinite	3	$k_{d1}$ : 0,961 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2$ : 0,972	$k_{d2}$ : 0,016 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,951	$k_{d3}$ : 0,014 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,973
	5	$k_{d1}$ : 1,358 ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2$ : 0,996	$k_{d2}$ : 0,068 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,804	$k_{d3}$ : 0,050 ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2$ : 0,854

<b>Fe(III) (7%) +kaolinite -US</b>	<b>3</b>	$k_{d1}: 0,601$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2: 0,868$	$k_{d2}: 0,029$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,939$	$k_{d3}: 0,023$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,947$
	<b>5</b>	$k_{d1}: 0,170$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2: 0,947$	$k_{d2}: 0,005$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,952$	$k_{d3}: 0,002$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,892$
<b>Fe(III) (12%) +kaolinite -US</b>	<b>3</b>	$k_{d1}: 0,882$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2: 0,863$	$k_{d2}: 0,023$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,911$	$k_{d3}: 0,020$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,980$
	<b>5</b>	$k_{d1}: 0,440$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2: 0,989$	$k_{d2}: 0,019$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,954$	$k_{d3}: 0,017$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,819$
<b>Fe(III) (22%) +kaolinite -US</b>	<b>3</b>	$k_{d1}: 1,290$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2: 0,951$	$k_{d2}: 0,028$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,911$	$k_{d3}: 0,024$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,950$
	<b>5</b>	$k_{d1}: 0,678$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ) $R^2: 0,945$	$k_{d2}: 0,017$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,819$	$k_{d3}: 0,009$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $R^2: 0,958$

Les isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite préparés sont de type H (Figures 105, 106). Elles sont caractérisées par des quantités adsorbées importantes à faible concentration. Dans le domaine de concentrations étudiées, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en solution des ions Cr(VI) jusqu'à atteindre une valeur maximale, impliquant que l'adsorption des ions Cr(VI) est limitée par la saturation d'un nombre limité de sites actifs des composites préparés. L'évolution de la capacité d'adsorption des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite, est identique à celle observée dans le cas de l'oxyde de fer (Figure 28), ce qui confirme que l'oxyde de fer qui existe dans les composites Fe(III)-kaolinite est responsable de l'adsorption des ions Cr(VI). L'augmentation du pourcentage de fer dans les composites préparés, implique l'augmentation de la quantité éliminée des ions Cr(VI).



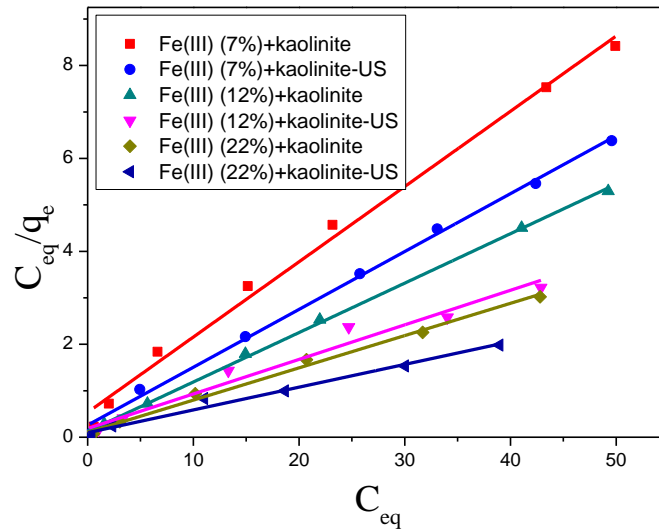
**Figure 105:** Isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3 (t: 24 h; dose du composite: 1 g.L<sup>-1</sup>)



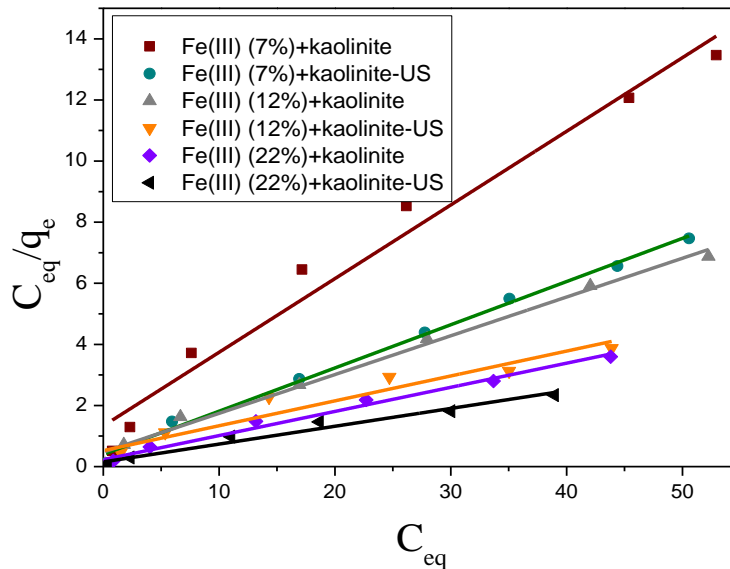
**Figure 106:** Isotherme de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5 (t: 24 h; dose du composite: 1 g.L<sup>-1</sup>)

Quel que soit le pourcentage du fer dans les composites préparés et le type d'agitation utilisé dans la préparation, une meilleure linéarité est observée dans le cas de l'équation de Langmuir (Figures 107, 108). Les coefficients de corrélations calculées (Tableau 22), confirment ce résultat. Par conséquent, pour tous les composites préparés, les sites de fixation des ions Cr(VI) ont une affinité similaire avec une distribution énergétique homogène. Le même résultat a été obtenu dans le cas de l'élimination des ions Cu(II) par une sépiolite modifiée avec les ions Fe(III) (Eren et al., 2010) et de l'élimination

des ions Cu(II) et Ni(II) par une vermiculite modifiée avec les ions Fe(III) (Gharin et al., 2017).

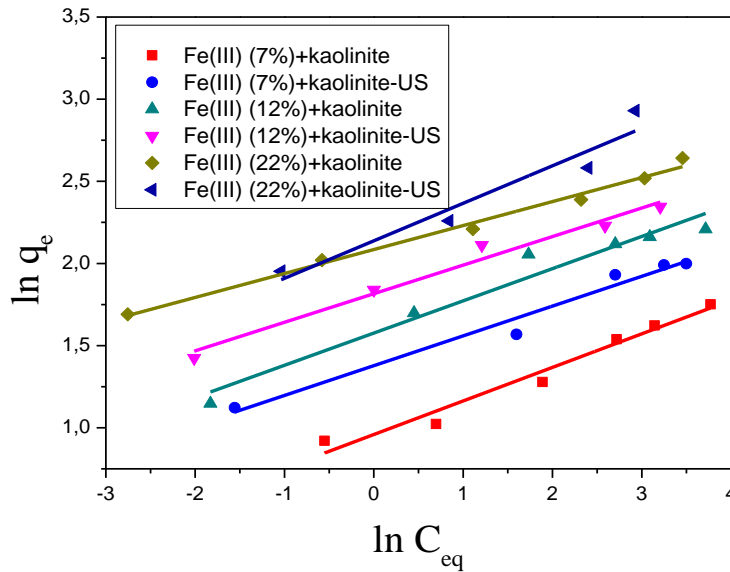


**Figure 107:** Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3

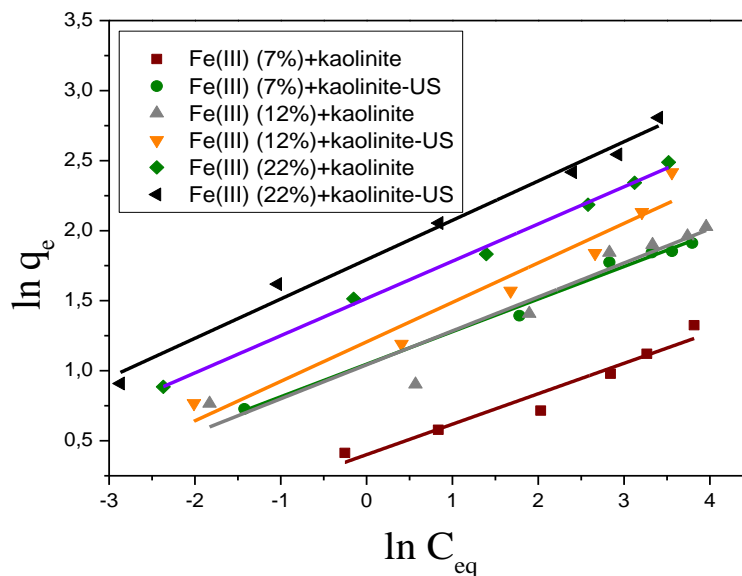


**Figure 108:** Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5

Les valeurs de  $R_L$  de l'équation de Langmuir sont comprises entre 0,39 et 0,10; ce qui confirme que l'adsorption des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite est favorable. Les valeurs du coefficient  $1/n$  obtenues à partir de l'équation de Freundlich (Figures 109, 110), sont comprises entre 0,28 et 0,15. Elles confirment aussi que l'adsorption est favorable.



**Figure 109:** Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 3



**Figure 110:** Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-kaolinite à pH: 5

La capacité d'adsorption maximale des ions Cr(VI) calculée par l'équation de Langmuir, dépend du pH, du mode d'agitation utilisé dans la préparation et du pourcentage de fer dans les composites (Tableau 22). Elle diminue avec l'augmentation du pH et augmente dans le cas des composites préparés sous ultrasons.



**Tableau 22:** Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites kaolinite-Fe(III) préparés

Composites	pH	Modèle de Langmuir	Modèle de Freundlich
<b>Fe(III) (7%)+kaolinite</b>	<b>3</b>	$Q_m: 6,17 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,302 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,992$	$n: 4,895$ $K_f: 2,609$ $R^2: 0,961$
	<b>5</b>	$Q_m: 4,15 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,181 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,970$	$n: 4,600$ $K_f: 1,493$ $R^2: 0,935$
<b>Fe(III) (12%)+kaolinite</b>	<b>3</b>	$Q_m: 9,40 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,854 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,999$	$n: 5,101$ $K_f: 4,837$ $R^2: 0,948$
	<b>5</b>	$Q_m: 7,89 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,267 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,989$	$n: 4,124$ $K_f: 2,835$ $R^2: 0,906$
<b>Fe(III) (22%)+kaolinite</b>	<b>3</b>	$Q_m: 14,40 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,668 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,992$	$n: 6,854$ $K_f: 8,044$ $R^2: 0,988$
	<b>5</b>	$Q_m: 12,66 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,349 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,984$	$n: 3,762$ $K_f: 4,555$ $R^2: 0,996$
<b>Fe(III) (7%)+kaolinite - US</b>	<b>3</b>	$Q_m: 8,03 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,479 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,996$	$n: 5,516$ $K_f: 3,967$ $R^2: 0,965$
	<b>5</b>	$Q_m: 7,07 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,353 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,994$	$n: 4,301$ $K_f: 2,848$ $R^2: 0,987$
<b>Fe(III) (12%)+kaolinite - US</b>	<b>3</b>	$Q_m: 13,44 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,397 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,968$	$n: 5,751$ $K_f: 6,147$ $R^2: 0,971$
	<b>5</b>	$Q_m: 12,28 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,156 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,915$	$n: 3,547$ $K_f: 3,341$ $R^2: 0,931$
<b>Fe(III) (22%)+kaolinite - US</b>	<b>3</b>	$Q_m: 20,41 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,503 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,981$	$n: 4,380$ $K_f: 8,482$ $R^2: 0,904$
	<b>5</b>	$Q_m: 17,14 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L: 0,380 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $R^2: 0,969$	$n: 3,562$ $K_f: 6,008$ $R^2: 0,984$

## Conclusion

La caractérisation des composites Fe(III)-kaolinite préparés avec différents pourcentage de fer, par les analyses DRX, ATR-FTIR et ATG-DTA ne montre pas la formation de l'oxyde de fer. L'analyse EDX confirme la présence du fer. La surface spécifique des composites préparés augmente avec l'augmentation du pourcentage de fer.

L'efficacité de l'élimination des ions Cr(VI) par les différents composites Fe(III)-kaolinite préparés dépend du pH. Le taux d'élimination est maximal à pH acide. Il augmente avec l'augmentation du pourcentage de fer. L'utilisation des ultrasons dans la préparation des composites améliore leurs capacités d'élimination des ions Cr(VI).

## Références bibliographiques

- Ajouyed O., Hurel C., Marmier N., 2011.** Evaluation of the adsorption of hexavalent chromium on Kaolinite and Illite. *Journal of Environmental Protection*, 2: 1347–1352.
- Akar S. T., Yetimoglu Y., Gedikbey T., 2009.** Removal of chromium(VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification. *Desalination*, 244: 97–108.
- Algamal Y., Khalil N. M., Saleem O., Almughrabi M. J., 2018.** Removal of chromium(VI) from aqueous solution by natural clay. *Archives of Business Research*, 6: 357–364.
- Alkan M., Kalay B., Doğan M., Demirbaş Ö., 2008.** Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. *Journal of Hazardous Materials*, 153: 867–876.
- Allègre J., 2012.** Les silicates d'alumine (argiles) en thérapeutique. Thèse de doctorat. Université Paris XIII- France.
- Bajda T., Kłapyta Z., 2013.** Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite. *Applied Clay Science*, 86: 169–173.
- Benazzouz B. K., 2010.** Etude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite. Thèse de doctorat. Université Lille-France.
- Benchabane A., 2006.** Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat. Université Strasbourg I-France.
- Bentahar Y., 2016.** Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat. Université Côte d'Azur- France.
- Bergaya F., Lagaly G., 2006.** Chapter 1: general introduction: clays, clay minerals, and clay Science. *Handbook of Clay Science*, 1: 1–18.
- Bich C., Ambroise J., Péra J., 2009.** Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 44: 194–200.
- Bilgiç C., 2005.** Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281: 33–38.
- Boualla N., Benziane A., 2011.** Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkhah d'Oran. *Afrique SCIENCE*, 7: 56–73.
- Boudchicha M. R., 2010.** Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Thèse de doctorat. Université Batna- Algérie.
- Brindley G. W., 1966.** Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 14: 27–34.
- Cailleres S., Henin S., Rautureau M., 1982.** Minéralogie des argiles: structure et propriétés physico-chimiques, Tome I, 2<sup>nd</sup> Edition Masson, Paris, France.
- Celi L., De Luca G., Barberis E., 2003.** Effects of interaction of organic and inorganic P with ferrihydrite and kaolinite-iron oxide systems on iron release. *Soil Science*, 168: 479–488.
- Chargui F., Hamidouche M., Belhouchet H., Jorand Y., Doufnoune R., Fantozzi G., 2018.** Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 57: 169–177.

- Choumane F. Z., 2002.** Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat. Université Tlemcen- Algérie.
- De Paiva L. B., Morales A. R., Valenzuela Díaz F. R., 2008.** Organo clays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42: 8–24.
- Debih H., 2008.** Mouillabilité des argiles et leurs propriétés de surface au contact des asphaltènes. Thèse de doctorat. Université Setif- Algérie.
- Deng Y., Norman White G., Joe B. Dixon, 2002.** Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250: 379–393.
- Ely A., 2010.** Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse de doctorat. Université de Limoges- France.
- Eren E., Gumus H., Ozbay N., 2010.** Equilibrium and thermodynamic studies of Cu(II) removal by iron oxide modified sepiolite. *Desalination*, 262: 43–49.
- Eslinger E., Peaver D, 1988.** Clay minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM Society for Sedimentary Geology, N°22, Tulsa, USA.
- Fadillah G., Yudha S. P., Sagadevan S., Fatimah I., Oki Muraza O., 2020.** Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications . *Open Chemistry*, 18: 1148–1166.
- Fida H., Guo S., Zhang G., 2015.** Preparation and characterization of bifunctional Ti-Fe kaolinite composite for Cr(VI) removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442: 30–38.
- Gharin N. S., Azadmehr A., Maghsoudi A., 2017.** Comparative and competitive adsorptive removal of Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution using iron oxide-vermiculite composite. *Applied Clay Science*, 140: 38–49.
- Ghomri F., Lahsini A., Laajeb A., Addaou A., 2013.** The removal of heavy metal ions (Copper, Zinc, Nickel and Cobalt) by natural bentonite. *Larhyss Journal*, 12: 37–54.
- Goldberg S., 1989.** Interaction of aluminum and iron oxides and clay minerals and their effect on soil physical properties: A review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 20: 1181–1207.
- Grim R. E., 1953.** *Applied Clay Mineralogy*. McGraw Hill Press (Ed.), Californie, USA.
- Harrat M., 2007.** Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique : étude sur site unité Maghreb céramique de Touggourt. Thèse de magister. Université Ourgla- Algérie.
- Hernot F., 2016.** L'argile, son utilisation a l'officine. Thèse de doctorat. Université Angers- France.
- Huo J., Min X., Wang Y., 2021.** Zirconium-modified natural clays for phosphate removal: Effect of clay minerals. *Environmental Research*, 194: 11068 (In press).
- Jin X., Jiang M., Du J., Chen Z., 2014.** Removal of Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 3025–3032.
- Jou S. K., Malek N. A. N. N., 2016.** Characterization and antibacterial activity of chlorhexidine loaded silver-kaolinite. *Applied Clay Science*, 127-128: 1–9.
- Jozja N., 2003.** Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat. Université d'Orléans- France.
- Khan S. A., Riaz-ur-Rehman, Khan M. A., 1995.** Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite. *Waste Management*, 15: 271–282.

- Klug H. P., Alexander L. E., 1967.** X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, New York, J. Wiley.
- Konan K. L., 2006.** Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat. Université de Limoges- France.
- Koppelman M. H., Emerson A. B. Dillard J. G., 1980.** Adsorbed Cr(III) on chlorite, illite and kaolinite: An X-Ray photoelectron spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, 28: 119–124.
- Kribi S., 2005.** Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse de doctorat. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon- France.
- Lemya D., 2008.** Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba. Thèse de magister. Université Badji- Mokhtar, Annaba- Algérie.
- Li S., Xu R., 2008.** Electrical double layers' interaction between oppositely charged particles as related to surface charge density and ionic strength. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 326: 157–161.
- Liu S., Chen M., Cao X., Li G., Zhang D., Li M., Meng N., Yin J., Yan B., 2020.** Chromium (VI) removal from water using cetylpyridinium chloride (CPC)-modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*, 241: 116732 (In press).
- Ma L., Xi Y., He H., Ayoko G. A., Zhu R., Zhu J., 2016.** Efficiency of Fe-montmorillonite on the removal of Rhodamine B and hexavalent chromium from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 120: 9–15.
- Mackenzie R. C., 1963.** De natura lutorum, proceedings of the eleventh national conference on clays and clay minerals. Volume XI, Pergamon Press, Oxford.
- Mansri A., 2016.** Composites à base de copolymères et de bentonite pour la coagulation/floculation, rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion. Thèse de doctorat. Université d'Oran- Algérie.
- Mc Kenzie R. C., 1975.** The classification of soil silicates and oxydes in Soil Components (Inorganic Components). Giesecking J. E. (Eds.) Spring-Verlag, volume 2, New York, Berlin, Heidelberg.
- Mebrek O., 2015.** Synthèse et caractérisation d'adsorbants d'argiles organophiles et leur application pour l'élimination du furfural des eaux résiduaires. Thèse de doctorat. Université d'Oran- Algérie.
- Meziti C., 2016.** Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire. Thèse de doctorat. Université Bejaia- Algérie.
- Millogo Y., 2008.** Etude géotechnique chimique et minéralogique de matières premières argileuse et latéritique du Burkina Faso améliorées aux liants hydraulique : application au génie civil (bâtiment et route). Thèse de doctorat. Université d'Ouagadougou- Burkina Faso.
- Miranda-Trevino J. C., Coles C. A., 2003.** Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, 23: 133–139.
- Morel R., 1996.** Les sols cultivés. 2<sup>nd</sup> Edition, Edit Lavoisier, Paris, France.
- Murray H. H., 2000.** Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17: 207–221.
- Nayak P. S., Singh B. K., 2007.** Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of materials Science*, 30: 235–238.
- Nguyen-Thanh D., Block K., Bandoz T. J., 2005.** Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. *Chemosphere*, 59: 343–353.

- Odent B., 1975.** Modifications mécaniques et structurales de trois argiles pures consolidées électro-chimiquement. Thèse de doctorat. Université des sciences et techniques de Lille- France.
- Qhubu M. C., Mgidlana L. G., Madikizela L. M., Pakade V. E., 2021.** Preparation, characterization and application of activated clay biochar composite for removal of Cr(VI) in water: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Materials Chemistry and Physics*, 260: 124165 (In press).
- Ren X., Zhang Z., Luo H., Hu B., Dang Z., Yang C., Li L., 2014.** Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Applied Clay Science*, 97-98: 17–23.
- Saikia B. J., Parthasarathy G., 2010.** Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics*, 01: 206–210.
- Sakrane S., 2014.** Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile. Thèse de magister. Université Setif 1- Algérie.
- Saleh A. M., Jones A. A., 1984.** The crystallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surfaces. *Clay Minerals*, 19: 745–755.
- Solomon G. A., Donald R. T. T., Nche G. N.-A., Julius N., Joseph M., Mouminou N., 2013.** Nickel adsorption from aqueous solution onto kaolinite and metakaolinite: kinetic and equilibrium studies. *International Journal of Chemistry*, 04: ISSN 2306–6415.
- Swartzen-Allen S. L., Matijevic E., 1976.** Colloid and surface properties of clay suspensions. III. Stability of montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 56: 159–167.
- Talidi A., 2006.** Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Rabat- Maroc.
- Tokarčíková M., Tokarský J., Kutlákova K. M., Seidlerová J., 2017.** Testing the stability of magnetic iron oxides/kaolinite nanocomposite under various pH conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 253: 329–335.
- Vaculikova L., Plevova E., Vallova S., Koutnik I., 2011.** Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 8: 59–67.
- Valapa B. R., Loganathan S., Pugazhenti G., Thomas S., Varghese T. O., 2017.** Chapter 2: An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*, 29–81.
- Velde B., 1995.** Origin and mineralogy of clays, *Clays and the environment*, 1<sup>st</sup> Edition, Springer.
- Wu P., Wu W., Li S., Xing N., Zhu N., Li P., Wu J., Yang C., Dang Z., 2009.** Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 824–830.
- Wu Y., Zhang Y., Qian J., Xin X., Hu S., Zhang S., Wei J., 2017.** An exploratory study on low-concentration hexavalent chromium adsorption by Fe(III)-cross-linked chitosan beads. *Royal Society Open Science*, 4: 1–12.
- Xu L., Tian J., Wu H., Fang S., Lu Z., Ma C., Sun W., Hu Y., 2018.** Anisotropic surface chemistry properties and adsorption behavior of silicate mineral crystals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 256: 340–351.
- Yang Z., Xiao O., Chen B., Zhang L., Zhang H., Niu X., Zhou S., 2013.** Perchlorate adsorption from aqueous solution on inorganic-pillared bentonites. *Chemical Engineering Journal*, 223: 31–39.

- Yong R. N., Ohtsubo M., 1987.** Interparticle action and rheology of kaolinite-amorphous iron hydroxide (ferrihydrite) complexes. *Applied Clay Science*, 2: 63–81.
- Zbik M. S., Smart R. S. C., Morris G. E., 2008.** Kaolinite flocculation structure. *Journal Colloid Interface Science*, 328: 73–80.
- Zhang T., Wang W., Zhao Y., Bai H., Wen T., Kang S., Song G., Song S., Komarneni S., 2020.** Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chemical Engineering Journal*, 127574 (In press).
- Zhao J., He M.-C., 2014.** Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite(001) surface. *Applied Surface Science*, 317: 718–723.
- Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., Zhang Z., 2013.** Effective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 395: 198–204.
- Zhu S., Wang S., Yang X., Tufail S., Chen C., Wang X., Shang J., 2020.** Green sustainable and highly efficient hematite nanoparticles modified biochar-clay granular composite for Cr(VI) removal and related mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 276: 123009 (In press).

## Chapitre IV

---

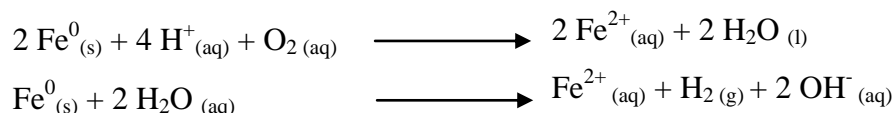
**Synthèse, caractérisation et  
utilisation du FeZV et des  
composites FeZV-kaolinite  
dans l'élimination des ions  
Cr(VI)**

---



#### IV.1 Généralités sur le fer zéro valent

Le fer zéro valent (FeZV ou Fe<sup>0</sup>) est un réactif réducteur, qui peut interagir facilement avec l'oxygène et l'eau, entraînant son oxydation. Les équations suivantes illustrent ces réactions chimiques (**Zhang, 2003**):

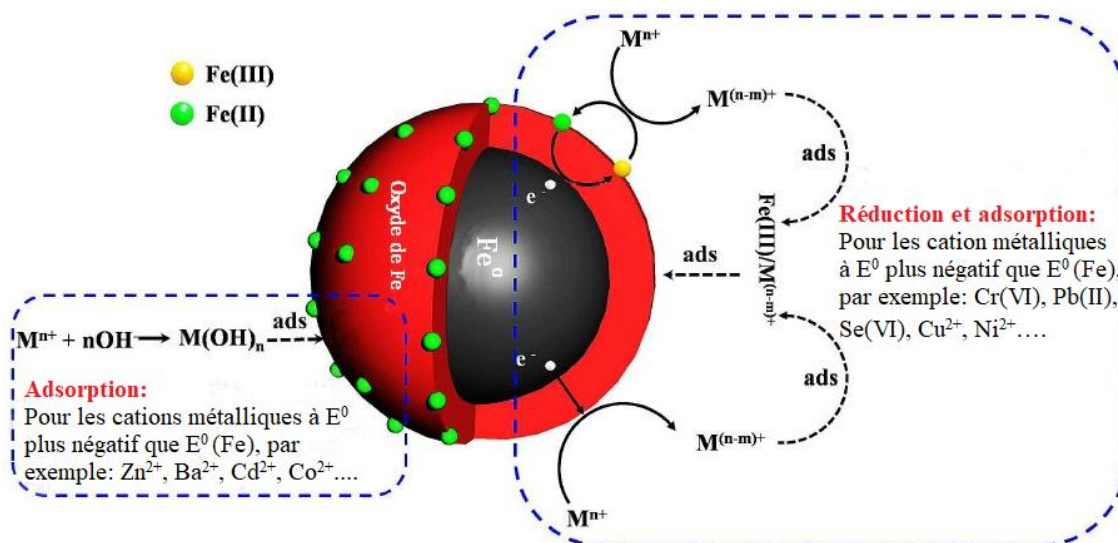


Depuis le début des années 1990, le fer zéro valent est utilisé pour éliminer une grande variété de contaminants organiques et inorganiques présents dans divers milieux environnementaux (eaux souterraines et de surface, sols) (**Cantrell et al., 1995; Gu et al., 1998**). Il a été montré que malgré les potentiels de réduction élevés d'autres espèces métalliques, comme Al<sup>0</sup> et Cu<sup>0</sup>, leur efficacité pour le traitement des polluants sur terrain est limitée, à cause des effets inactivant dus à la corrosion rapide (**Ghanbari et al., 2014; Rivero-Huguet et al., 209**). Les espèces métalliques, comme Ni<sup>0</sup> et Zn<sup>0</sup>, sont plus efficace que le Fe<sup>0</sup> pour l'assainissement des eaux souterraines, mais leurs rejets sont toxiques et peuvent soulever des préoccupations environnementales (**Cheng et Wu, 2000; Kim et Carraway, 2003; Choi et Kim 2009**). Le déploiement le plus courant du fer zéro valent a été sous forme de barrières réactives perméables (BRP) (**Puls et al., 1999**), qui ont été installées pour la première fois en 1994 sur terrain, offrant une alternative aux systèmes de pompage et de traitement de l'eau (**Watlington, 2005**). Le fer zéro valent pur a été aussi injecté dans certains milieux aqueux pollués, sous forme d'acier fibreux (**Ozer et al., 1997**), de fils, de cylindres, et de sphères (**Gheju, 2011**). Différentes espèces ont été éliminées par le fer zéro valent, telles que les nitrates, les bromates, les chlorates (**Westerhoff P., 2003; Chen et al., 2005; Anbia et al., 2018; Kim et al., 2021**), les composés organiques chlorés (**Gillham et O'Hannesin, 1994**), les colorants (**Nam et Tratnyek, 2000**), les composés nitro aromatiques ou nitramine (**Mdlovu et al., 2020**), et les métaux lourds et les métalloïdes tels que l'arsenic et le sélénium (**Bang et al., 2005; Biterna et al., 2007; Xiao et al., 2011; Su et al., 2014; Ling et al., 2015; Azzam et al., 2016; Li et al., 2017; Yoshino et al., 2018; Dongsheng et al., 2018; Bretzler et al., 2020**). Plusieurs études, ont examiné les effets de la forme et de la taille des particules du fer zéro valent (**Nurmi et**

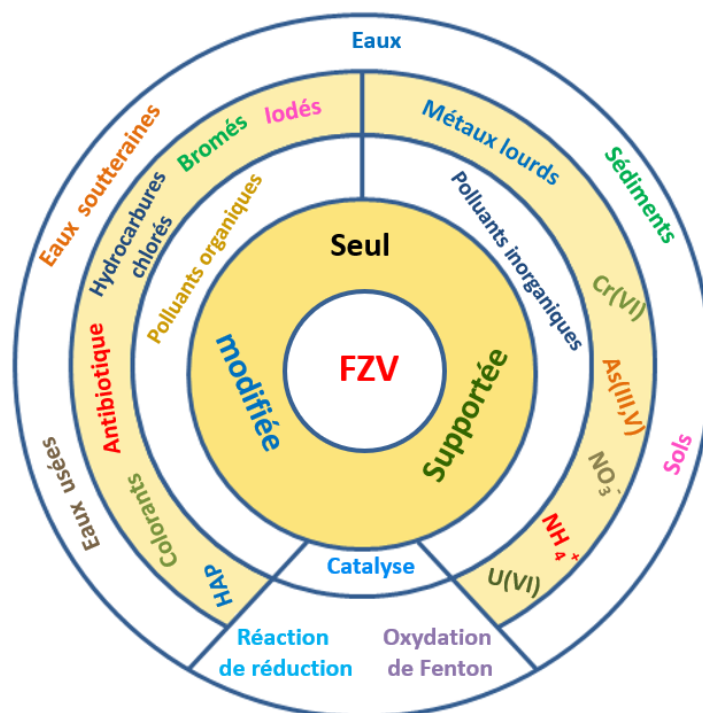
al., 2005; Cao et al., 2006; Comba et al., 2010; Li et al., 2016). L'intérêt pour son utilisation sous forme de sphère, est dû au fait qu'il est peu coûteux et respectueux de l'environnement (Rangsivek et al., 2005). Par ailleurs, il a été montré que l'utilisation du fer zéro valent seul conduit à une oxydation rapide, ce qui réduit progressivement son efficacité (Kanel et al., 2007; Guan et al., 2015; Saleh et al., 2008). Plusieurs chercheurs ont étudié le développement de méthodes pour promouvoir la réactivité continue du fer zéro valent, et résoudre les problèmes associés à l'agrégation et à l'oxydation. Parmi ces méthodes, l'utilisation de la nanotechnologie a montré de nombreuses propriétés uniques dans l'aspect environnemental, en raison de l'activité catalytique forte et efficace. Elle consiste à réduire la taille des particules à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm), augmentant ainsi la surface et par conséquent le taux de dégradation des polluants (Cundy et al., 2008; Mystrioti et al., 2018). Différentes études, ont montré que le fer zéro valent à l'échelle nanométrique se caractérise par une efficacité plus importante d'élimination des polluants par rapport à d'autres matériaux de fer zéro valent (Tratney et al., 2006; Mueller et al., 2011). Wang et ses coauteurs, sont les premiers à produire des nanoparticules de fer au laboratoire en utilisant la méthode de réduction au borohydrure de sodium avec le chlorure de fer(III) hexahydraté (Wang et al., 1997). Depuis, plusieurs études ont été réalisées pour éliminer les métaux lourds avec les nanoparticules de fer zéro valent. Le Tableau 23, présente les résultats de certaines de ces études. La Figure 111, explique le mécanisme d'élimination des différents polluants par les nanoparticules de fer zéro valent. La Figure 112, résume les différentes applications du fer zéro valent dans le domaine de l'assainissement.

**Tableau 23:** Résultats de l'élimination de différents métaux par les nanoparticules de Fer zéro valent

Etude	Métal	Concentration initiale du métal	Dose de Fe <sup>0</sup>	pH optimal	Duré du traitement	Efficacité d'élimination
Li et al., 2017	Cu(II) Zn(II) As(VI)	108 mg.L <sup>-1</sup>	1-10 g.L <sup>-1</sup>	5	2 heures	99% 90% 90%
Biterna et al., 2007	As(VI)	200 g.L <sup>-1</sup>	2 g.L <sup>-1</sup>	7	6 heures	99,9%
Azzam et al., 2016	Ni(II) Cd(II) Cu(II) Pb(II)	20 mg.L <sup>-1</sup>	1 g.L <sup>-1</sup>	6 5 6,5 6,5	120 minutes	99,9% 100% 100% 100%
Dongsheng et al., 2018	Pb(II)	100 mg.L <sup>-1</sup>	0,5 g.L <sup>-1</sup>	6	12 heures	100%



**Figure 111:** Schéma du mécanisme d'élimination des polluants par les nanoparticules de fer zéro valent (Mu et al., 2017)



**Figure 112:** Domaines d'application du fer zéro-valent nanométrique dans la purification de l'eau et l'assainissement de l'environnement (Pasinszki et al., 2020)

## IV.2 Utilisation du fer zéro valent et du fer zéro valent supporté dans l'élimination des ions Cr(VI)

La majorité des études de l'élimination des ions Cr(VI) par le fer zéro valent ont visé à évaluer les effets des différents paramètres (pH, dose des nanoparticules de fer, concentration initiale des ions Cr(VI), temps de contact et température). Dans certaines études, des analyses de surface ont été effectuées. Les résultats de ces études, montrent que la réduction des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro valent dépend fortement du pH. En milieu très acide, le taux de réduction des ions Cr(VI) est important et la cinétique d'élimination est très rapide (**Cissoko et al., 2009; Montesinos et al., 2014; Li et al., 2012**). Le temps d'équilibre dépend de la concentration des ions Cr(VI). Il devient plus long, et l'efficacité d'élimination diminue à mesure que la concentration initiale des ions Cr(VI) augmente (**Cissoko et al., 2009**). Le pourcentage d'élimination des ions Cr(VI) augmente avec l'augmentation de la dose initiale des nanoparticules de fer (**Fiuza et al., 2010; Montesinos et al., 2014**). L'augmentation de la température augmente significativement le taux d'élimination (**Cissoko et al., 2009**). Des expériences de réduction des ions Cr(VI) par le fer zéro valent seul sous forme de couche mince, ont montré son efficacité pour l'élimination des ions Cr(VI) dans les eaux usées, avec un taux d'élimination de 47,8% à pH: 3 (**Mitra et al., 2011**). La réduction des ions Cr(VI) à pH: 2 a été rapide et presque complète après 10 minutes de contact, en utilisant trois types de nanoparticules de fer zéro valent préparés en utilisant les extraits de plantes *Thymus vulgaris*, *Urtica dioica* et *Rosa damascene* (**Fazlzadeh et al., 2016**).

Le principal inconvénient de l'utilisation du fer zéro valent est la tendance de ses particules à s'agglomérer facilement; ce qui réduit leur réactivité et conduit à une faible mobilité dans le sol et les eaux souterraines. À cet égard, et pour résoudre ce problème, de nombreux chercheurs ont préparé des nanoparticules de fer supportées sur divers matériaux, pour minimiser l'aggrégation, augmenter la stabilité et la mobilité ainsi que réduire la lixiviation des nanoparticules de fer zéro valent (**Adusei-Gyamfi et al., 2016**). Différents matériaux ont été utilisés, tels que les résines organiques (**Ali et al., 2015**), les fibres de charbon actif (**Qu et al., 2017**), les nanotubes de carbone (**Vilardi et al., 2018**), le biochar (**Dong et al., 2017**), la sépiolite (**Fu et al., 2015**), la bentonite (**Diao et al., 2016**) et la vermiculite (**Zhao et al., 2018**). Il a été montré que les nanoparticules supportées sont efficaces pour l'élimination des ions Cr(VI) et qu'ils ont

un effet positif par rapport au fer zéro valent seul (Shi et al., 2011a; Li et al., 2011). À une concentration de 100 mg.L<sup>-1</sup> et après 75 minutes de temps de contact, un taux d'élimination maximal des ions Cr(VI) de 98% a été obtenu par utilisation d'une dose de 1,3 g.L<sup>-1</sup> de nanoparticules de fer zéro valent supportées sur la sépiolite (S-nZVI) à pH: 4,7 (Esfahani et al., 2014). Le rendement d'élimination maximale dans le cas du fer zéro valent-montmorillonite, a été enregistré dans le domaine de pH: 3-6 (Wu et al., 2015). Par ailleurs, un taux d'élimination de 6,65% des ions Cr(VI) a été obtenu pour une concentration de 20 mg.L<sup>-1</sup> à pH: 6, en utilisant une dose de 0,16 g.L<sup>-1</sup> de fer zéro valent-montmorillonite après 5 minutes de contact (Zhang et al., 2013). L'élimination de 40 mg.L<sup>-1</sup> des ions Cr(VI) à pH: 3, avec le composite fer zéro valent-attapulgite a donné une efficacité de 90% après 12 heures (Zhang et al., 2019a). Avec la même concentration des ions Cr(VI), une élimination complète a été obtenue en 10 minutes par 4 g.L<sup>-1</sup> de fer zéro valent-humus à pH: 6,3 (Fu et al., 2017). L'utilisation du biochar comme support pour les nanoparticules de fer zéro valent, a montré une efficacité de 64,13% pour éliminer 100 mg.L<sup>-1</sup> des ions Cr(VI) à pH: 4 avec une dose de 1 g.L<sup>-1</sup> du matériau et un temps de contact de 24 heures (Qiu et al., 2020). Le Tableau 24, résume les résultats de certaines études de l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro valent supportées.

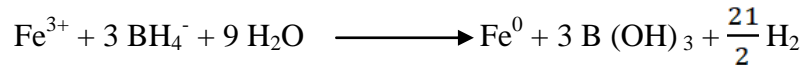
**Tableau 24:** Résultats de l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro valent supportées

Etude	Matériau	Dose du matériau	Concentration initiale de Cr(VI)	pH optimal	temps de contact	Efficacité d'élimination
Shi et al., 2011a	nZVI-bentonite	3 g.L <sup>-1</sup>	50 mg.L <sup>-1</sup>	2	3 heures	100%
Lv et al., 2012	nZVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,3 g.L <sup>-1</sup>	20 mg.L <sup>-1</sup>	8	2 heures	96,39%
Petala et al., 2013	nZVI- silice mésoporeuse	0,18 g.L <sup>-1</sup>	6 mg.L <sup>-1</sup>	3	12 heures	100%
Fu et al., 2013	nZVI-résine D001	20 g.L <sup>-1</sup>	20 mg.L <sup>-1</sup>	3	60 minutes	84,40%
Ren et al., 2018	nZVI- oxyde de graphène réduit	0,5 g.L <sup>-1</sup>	40 mg.L <sup>-1</sup>	3	24 heures	100%
Zhang et al., 2019b	nZVI-charbons actifs	-	40 mg.L <sup>-1</sup>	3	24 heures	67,20%
Cheng et al., 2020	nZVI-carbonate de calcium	-	5 mg.L <sup>-1</sup>	3	120 minutes	100%

### IV.3 Préparation et caractérisation du fer zéro valent

Afin de pouvoir évaluer l'efficacité du composite FeZV-kaolinite dans l'élimination des ions Cr(VI), nous avons aussi préparé les nanoparticules de FeZV dans les mêmes conditions et nous avons étudié leur pouvoir d'élimination des ions Cr(VI).

Les nanoparticules de fer zéro valent ont été préparées par réduction au borohydrure selon la réaction suivante:



Dans tous les cas, la solution des ions ferrique a été désoxygénée pendant 15 minutes par barbotage d'azote gazeux avant l'ajout de la solution de NaBH<sub>4</sub>.

Trois matériaux ont été préparés, sous agitation mécanique et sous ultrasons dans un bac ultrasonique (38 kHz) et dans un réacteur cup-horn (20 kHz), respectivement.

Dans le premier et le deuxième cas, les nanoparticules de fer zéro valent ont été préparées sous atmosphère d'azote dans un ballon à trois cols, par ajout goutte à goutte d'une solution de borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) (0,4 mol.L<sup>-1</sup>, 100 mL) fraîchement préparée à la solution contenant les ions ferrique (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 100 mL), pendant 30 minutes à température ambiante sous agitation mécanique (200 tr.min<sup>-1</sup>) dans le premier cas, et à 25°C maintenue par circulation d'eau du robinet dans un serpentin de refroidissement en cuivre dans un bac à ultrasons (Eumax, UD80SH-1,3L, 38 kHz, China) dans le deuxième cas. Les Figures 113 et 114, présentent les montages expérimentaux de la préparation du fer zéro valent sous agitation mécanique (**Fe<sup>0</sup>**) et dans le bac ultrasons (38 kHz) (**Fe<sup>0</sup>-US**).

Dans le cas du réacteur cup-horn (Synetude, Cognin, France, diamètre de sonde de 47 mm, amplitude réglée à 75%, volume de 1,5 L), un volume de 250 mL de chaque solution a été utilisé. La préparation des nanoparticules a été réalisée pendant 30 minutes à 25°C, maintenue par circulation de l'eau du robinet dans la double enveloppe. Le montage utilisé pour la préparation du fer zéro valent dans le réacteur cup-horn (20 kHz) (**Fe<sup>0</sup>-RUS**) est présenté dans la Figure 115.



**Figure 113:** Montage expérimental de la préparation du fer zéro valent sous agitation mécanique



**Figure 114:** Montage expérimental de la préparation du fer zéro valent dans le bac ultrasons (38 kHz)

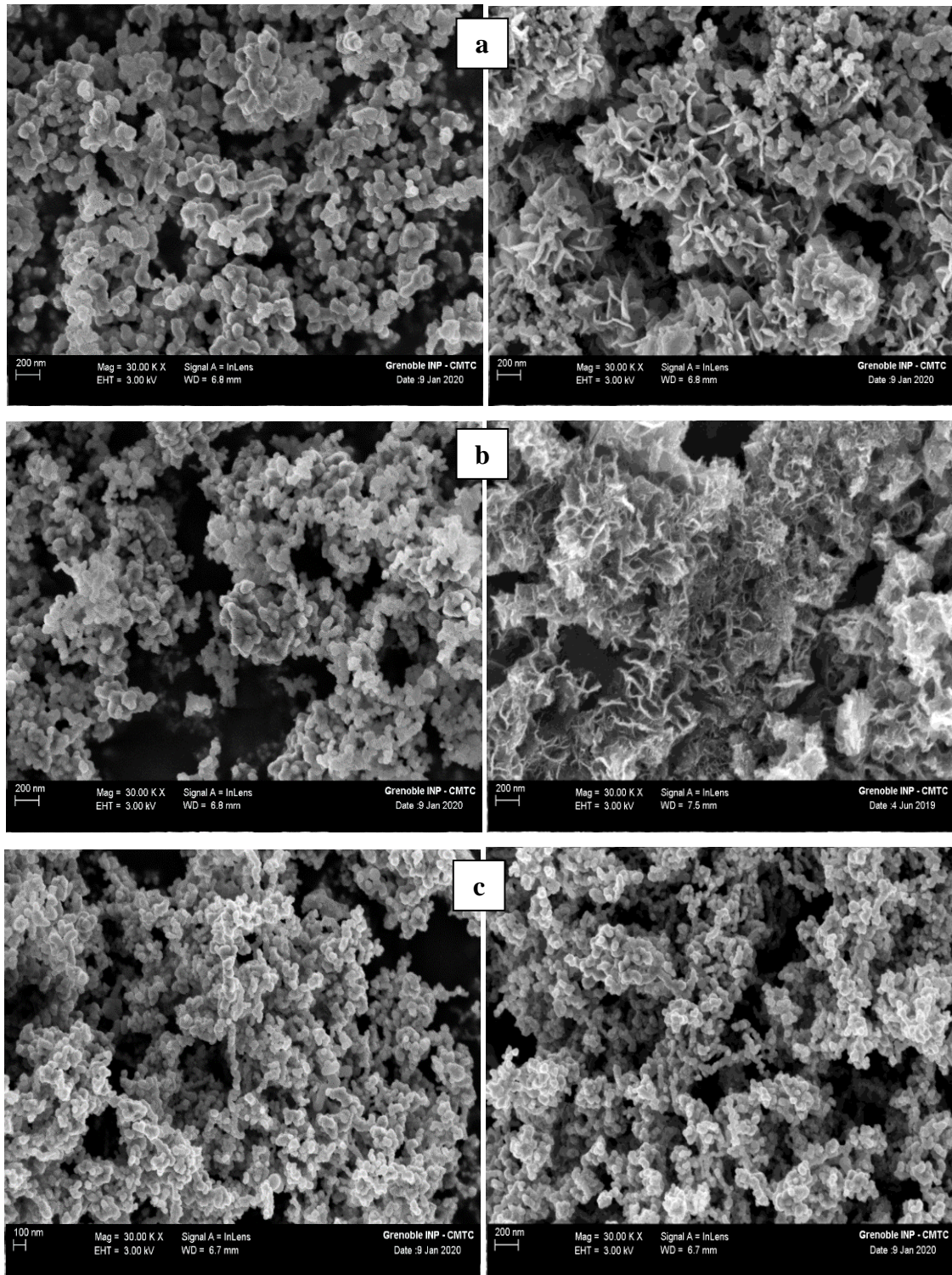


**Figure 115:** Montage expérimental de la préparation du fer zéro valent dans le réacteur cup-horn (20 kHz)

Les matériaux préparés dans les trois cas, ont été recueillis et filtrés sous vide, en utilisant des filtres à membranes de 0,45  $\mu\text{m}$ , sous flux d'azote. Dans chaque cas, la poudre collectée a été lavée quatre fois, en utilisant de l'éthanol pur, avec un volume total de 150 mL, puis séchée sous vide ( $10^{-2}$  mbar), en utilisant une pompe primaire équipée d'un piège à azote liquide, et finalement stockée sous atmosphère d'argon dans un dessiccateur. Ces matériaux, ont été caractérisés en termes de taille, cristallinité, porosité et chimie de surface.

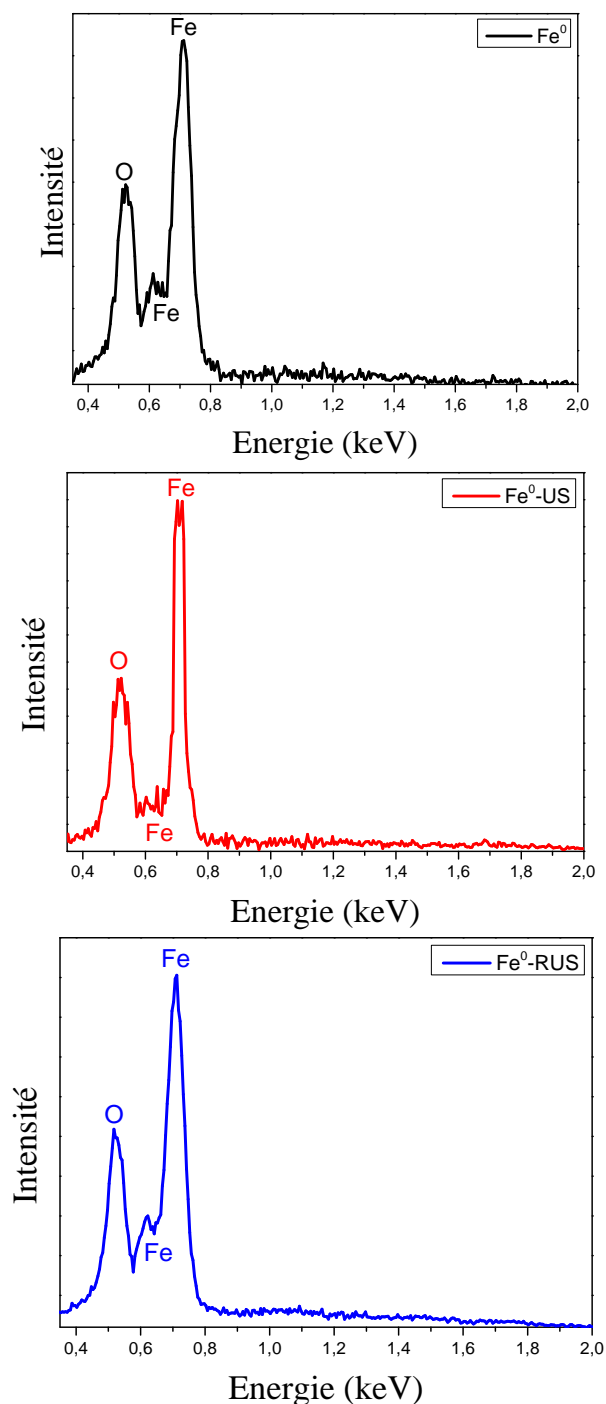
Quel que soit le type d'agitation utilisé (mécanique ou assisté par ultrasons), les photos MEB des matériaux préparés, montrent que les particules de fer zéro valent préparées ont une forme sphérique (Figure 116). Ce type de morphologie a été rapporté par d'autres auteurs (**Kim et al., 2012**). Les particules sphériques sont agglomérées sous forme de chaînes ou sous forme d'agglomérats de quelques particules, à cause des propriétés magnétiques des nanoparticules de fer. Dans le cas des nanoparticules préparées sous agitation mécanique ou dans le bac à ultrasons, une morphologie de type feuillets est aussi observée. Les feuillets sont agglomérées sous forme d'une texture dite «fleur» de dimension 0,5-1  $\mu\text{m}$  (Figures 116a et 116b). Une telle texture a été aussi observée dans le cas des nanoparticules de fer préparées sous agitation mécanique par d'autres chercheurs, et qui l'ont attribuée aux forces magnétiques entre les particules (**Wei et al., 2004; Yusmartini et al., 2015**). D'autre part, il a été montré que l'utilisation de la méthode assistée par ultrasons, implique l'évolution de la morphologie des nanoparticules du type sphérique au type plaque et aiguille, en fonction de la puissance ultrasonique appliquée (**Jamei et al., 2014**). Les photos MEB des particules de fer zéro valent obtenues dans le réacteur cup-horn ( $\text{Fe}^0$ -RUS) (Figure 116c), montrent des sphères plus uniformes et plus petites (taille de 40 nm de diamètre) que celles préparées sous agitation mécanique ou dans le bac à ultrasons ( $\text{Fe}^0$ -US). Cela est expliqué par le fait que dans le réacteur cup-horn (20 kHz) dont la puissance est plus élevée, la solution devient plus homogène, empêchant le développement de la morphologie de feuillets.





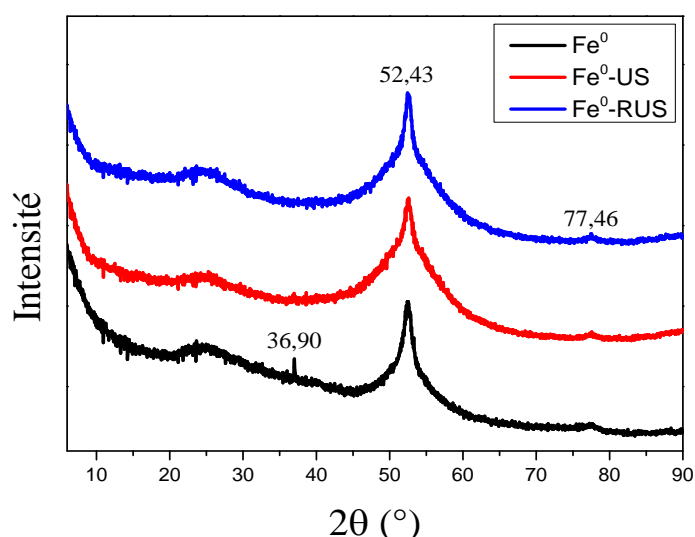
**Figure 116:** Photos MEB des nanoparticules de fer préparées  
(**a:** Fe<sup>0</sup> agitation mécanique; **b:** Fe<sup>0</sup>-US; **c:** Fe<sup>0</sup>-RUS)  
(FEG-SEM; Zeiss Ultra 55; Germany)

La composition élémentaire globale déterminée par l'analyse EDX des nanoparticules de fer zéro valent préparés, indique la présence de l'oxygène en plus du fer (Figure 117). Cette présence est en relation avec l'oxydation des particules, qui ont été exposées à l'oxygène de l'air environ 30 minutes avant l'analyse.



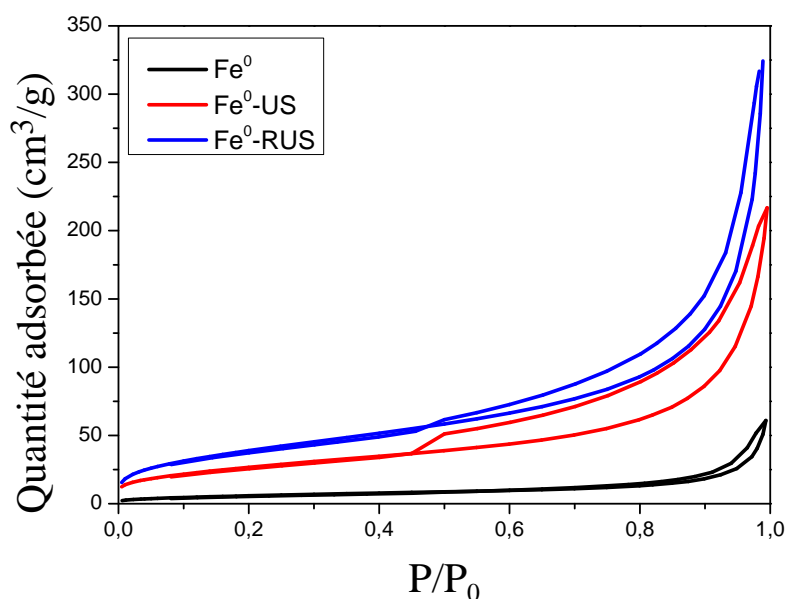
**Figure 117:** Spectres EDX des nanoparticules de fer préparées (FEG-SEM; Zeiss Ultra 55; Germany; EDX équipé d'un détecteur de dérive au silicium (BRUKER AXS - 30 mm<sup>2</sup>))

Les diagrammes de diffraction des rayons X des particules de fer zéro valent préparées, montrent la présence des mêmes pics élargis à  $2\theta = 52,43^\circ$  et  $2\theta = 77,46^\circ$ , correspondants au fer métallique sous forme de réseau  $\alpha$ -Fe cubique centré (Figure 118). Dans le cas du fer zéro valent préparé sous agitation mécanique, un pic très mince est observé à  $2\theta = 36,90^\circ$ , qui est dû probablement à la présence d'impuretés de  $\text{NaBO}_2$  à la surface des nanoparticules de fer, provenant de l'hydrolyse du  $\text{NaBH}_4$  utilisé dans la réaction de réduction. Dans d'autres études, les spectres DRX des nanoparticules de fer zéro valent, ont montré la présence à la fois du fer zéro valent ( $\alpha$ -Fe) et d'oxydes de fer (Sun et al., 2006; Jamei et al., 2014; Balachandramohan et al., 2018). L'absence des pics d'oxydes de fer dans les spectres des matériaux préparés dans la présente étude, s'explique par les précautions de stockage en atmosphère inerte, prises pour éviter leur oxydation. L'important élargissement des raies de  $\alpha$ -Fe et le niveau élevé du bruit de fond, confirment la présence de particules nanométriques. L'élargissement du pic  $\alpha$ -Fe des matériaux préparés sous ultrasons par rapport à celui obtenu dans le cas du matériau préparé sous agitation mécanique, indique une diminution de la cristallinité des particules. Les spectres DRX des nanoparticules de fer zéro valent préparées sous ultrasons, suggèrent que de minuscules cristallites ont été générées; ce qui montre que l'irradiation ultrasonore agit comme un agent nucléant et améliore la dispersion, de sorte que beaucoup de noyaux de cristallites se forment et tendent à s'agréger au fur et à mesure que le temps augmente.



**Figure 118:** Spectres de diffraction X des nanoparticules de fer préparées (Diffractomètre Debye-Scherrer géométrie; détecteur INEL CPS 120°; temps d'irradiation: 7h 30min; anticathode de cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} = 0,1789 \text{ nm}$ ))

Selon la classification IUPAC (1994), les isothermes d'adsorption-désorption des nanoparticules de fer zéro valent préparées, sont de type IV avec des boucles d'hystérésis H3 (Figure 119). Ce type d'isotherme indique la prédominance des mésopores. Les hystérésis observées dans le cas des nanoparticules préparées sous ultrasons sont plus larges, indiquant l'augmentation de la mésoporosité.

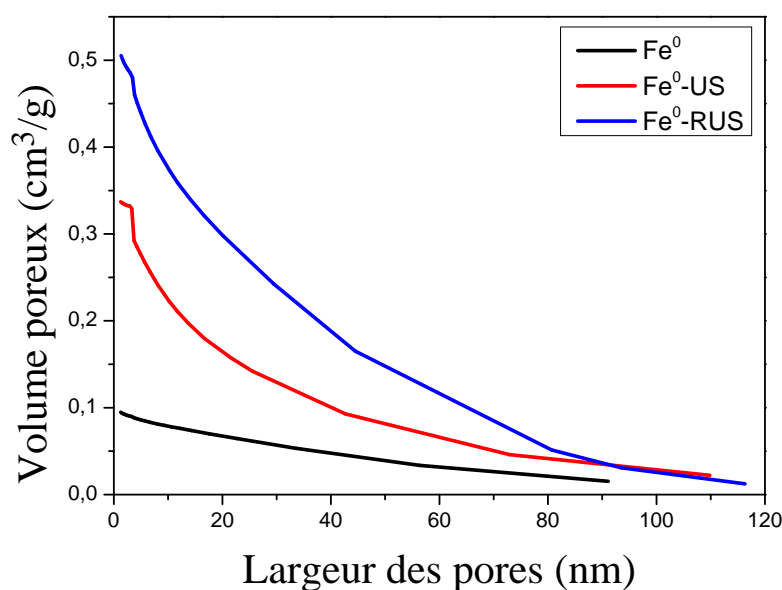


**Figure 119:** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des nanoparticules de fer préparées (Micromeritics; ASAP 2020; température de dégazage: 25°C; temps de dégazage: 48 h)

La surface spécifique des nanoparticules de fer préparées sous agitation mécanique est de 22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette valeur est en accord avec celles obtenues dans d'autres études et qui varient de 20 à 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Wang et al., 1997; Wang et al., 2008; Fang et al., 2011; Chen et al., 2015). Les surfaces spécifiques des nanoparticules de fer zéro valent préparées dans le bac ultrasonique et dans le réacteur cup-horn sont de 99 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et de 145 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivement. Elles sont supérieures à celle des nanoparticules de fer préparées dans les conditions classiques d'environ 4,5 fois et 6,5 fois, respectivement. Cet effet est en relation avec la taille des particules, qui diminue sous irradiations ultrasoniques (Lu et al., 2016; Stefaniuk et al., 2016; Kamali et al., 2019). En plus, une puissance ultrasonique élevée, implique une diminution de la taille des particules par les effets physiques des ultrasons dans le liquide. Ces effets consistent à améliorer le transport de masse à partir d'un mélange turbulent et d'un flux acoustique, et conduisent à la collision de particules à grande vitesse dans la suspension, impliquant la rupture des

particules (Kianpour et al., 2013; Jamei et al., 2014; Mahdavi et al., 2017); ce qui explique l'augmentation importante de la surface spécifique des particules de fer zéro valent préparées dans le réacteur cup-horn par rapport à celles préparées dans le bac à ultrasons. La puissance acoustique volumique, déterminée par mesure calorimétrique, selon la méthode de Contamine et al., (1995), est de 12 W/L pour le bac à ultrasons à 38 kHz et de 80 W/L pour le réacteur cup-horn à 20 kHz. Les valeurs des surfaces spécifiques mesurées dans la présente étude, sont supérieures à celles des nanoparticules de fer zéro valent préparées sous ultrasons à l'aide d'une sonde de 20 kHz et qui sont de 32 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et de 42 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour une puissance ultrasonore de 500 W et de 1000 W (Jamei et al., 2014).

La distribution de la largeur des pores des nanoparticules de fer zéro valent préparées (Figure 120), confirme la prédominance de mésopores dans tous les cas. Le volume des pores des particules préparées sous ultrasons est supérieur à celui des particules préparées sous agitation mécanique. L'importance du volume des pores des particules de fer préparées dans le réacteur cup-horn (20 kHz) (Fe<sup>0</sup>-RUS) par rapport à celui des nanoparticules préparées dans le bac (38 kHz) (Fe<sup>0</sup>-US), est expliquée par l'augmentation de la puissance des ultrasons (Chen et al., 2017; Zhang et al., 2019b). Ces volumes qui sont des cavités entre les agrégats des nanoparticules, sont de 0,09 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, 0,33 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 0,50 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, pour Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>-US et Fe<sup>0</sup>-RUS, respectivement.

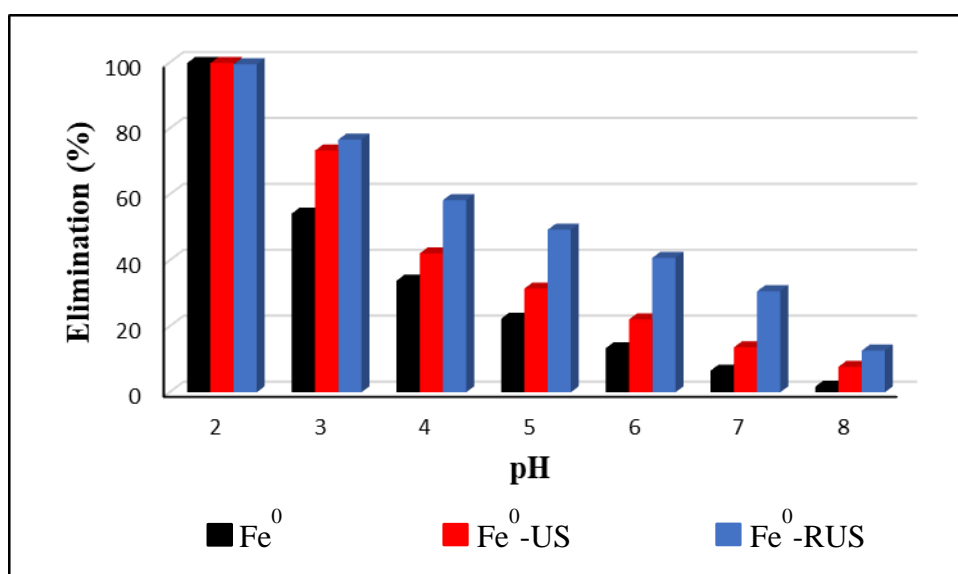


**Figure 120:** Distribution de la taille des pores obtenue à partir du modèle BJH sur la branche de désorption

#### IV.4 Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par le fer zéro valent

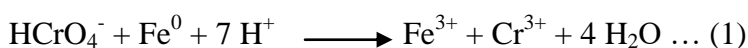
Les essais d'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer ont été réalisés en mode statique (batch) dans des flacons en verre fermés de 250 mL, en fonction du pH et du temps de contact. Avant l'addition des nanoparticules de fer, le pH des solutions de Cr(VI) a été ajusté à l'aide des solutions de HCl. Les suspensions formées ont été agitées dans un agitateur orbital à température régulée à 22°C (170 tr.min<sup>-1</sup>). La cinétique d'élimination des ions Cr(VI) a été aussi étudiée sous irradiation ultrasonore dans le réacteur cup horn (20 kHz) à température ambiante. La concentration des ions Cr(VI) a été mesurée dans les solutions récupérées à l'aide des filtres à membrane de taille 0,45 µm en utilisant un spectrophotomètre UV-visible Varian, Cary 50 Scan.

Les résultats de l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer préparées, montrent que quel que soit la méthode de leur préparation, le taux d'élimination maximal est obtenu à pH: 2 (Figure 121). L'augmentation du pH implique une diminution de l'élimination. Les mêmes résultats ont été observés dans d'autres études (Cissoko et al., 2009; Alidokht et al., 2011; Jamei et al., 2014). Cette évolution s'explique par l'augmentation de la vitesse d'oxydation du fer en présence d'une grande quantité de H<sup>+</sup> (réaction 1). La réaction de réduction des ions Cr(VI) dépend du pH.

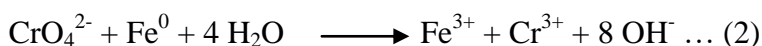


**Figure 121:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer (dose des nanoparticules: 0,1 g.L<sup>-1</sup>, t: 60 min, T: 22°C)

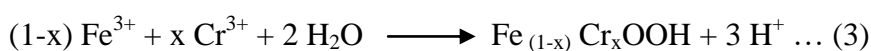
À pH acide (pH<6),  $\text{HCrO}_4^-$  est l'espèce prédominante, la réaction de réduction est:



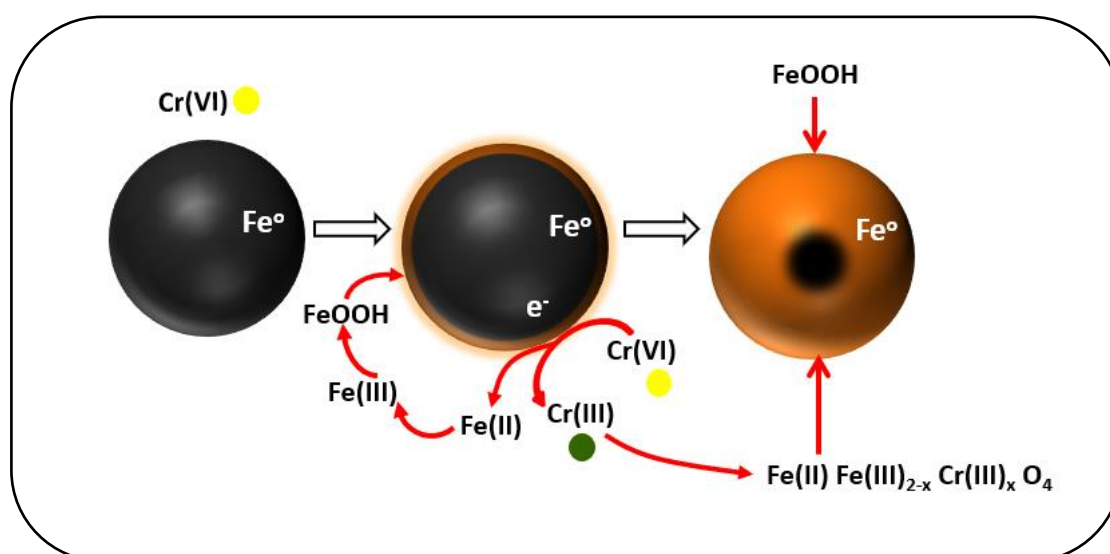
À pH> 6,  $\text{CrO}_4^{2-}$  est l'espèce prédominante dans l'eau et la réaction de réduction est:



À pH alcalin, une couche d'oxyde de fer et d'oxyhydroxydes de fer et de chrome(III) se forme (réaction 3), et recouvre la surface des nanoparticules de fer, jouant ainsi un rôle de barrière physique et impliquant la diminution des sites réactifs en bloquant l'accès des espèces des ions Cr(VI) aux surfaces des nanoparticules de fer. Cela peut expliquer la diminution de l'efficacité de la réaction de réduction (réaction 2) avec l'augmentation du pH.



Le mécanisme de fonctionnement des nanoparticules de fer est présenté dans la Figure 122, qui montre un modèle conceptuel de la réaction des ions Cr(VI) avec le fer zéro valent.

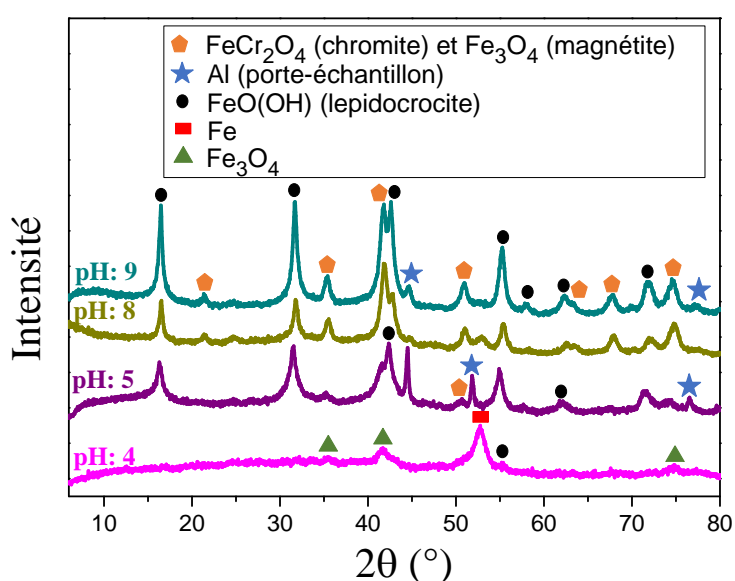


**Figure 122:** Mécanisme d'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro valent

L'efficacité de l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer préparées par agitation mécanique est la plus faible. Les nanoparticules préparées dans le réacteur cup-horn sont les plus efficaces. Cette différence dans l'efficacité est due à la différence des surfaces spécifiques des trois matériaux préparés et de leur porosité. Il a été aussi montré que l'utilisation des ultrasons permet d'obtenir des nanoparticules de fer avec un

potentiel d'élimination des ions Cr(VI) plus élevé en raison de la surface et de la stabilité importantes (Jamieson et al., 2014).

Les spectres DRX du fer zéro valent préparé par agitation mécanique obtenus après élimination des ions Cr(VI) à différents pH (Figure 123), montrent la formation de la magnétite et de la lépidocrocite qui sont des produits de l'oxydation, en plus de la chromite qui est une conséquence de la réduction des ions Cr(VI) en Cr(III). Avec l'augmentation du pH, l'intensité des raies DRX des oxydes formés augmente, avec formation d'une structure spinelle de  $\text{Fe(II)Fe(III)}_{2-x}\text{Cr(III)}_x\text{O}_4$  à  $\text{pH} > 7$ .

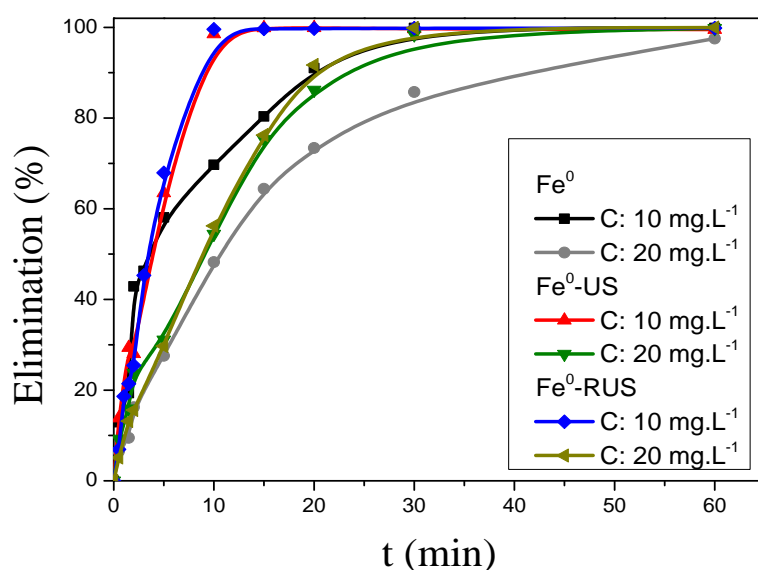


**Figure 123:** Spectres de diffraction X des nanoparticules de fer zéro valent préparées sous agitation mécanique après contact avec les ions Cr(VI) ( $C_{\text{Cr(VI)}}: 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; dose des nanoparticules:  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ )

À pH: 2, l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer préparées est rapide (Figure 124). Dans tous les cas, elle démarre rapidement puis ralentit. Initialement, les ions Cr(VI) peuvent facilement accéder à la surface des nanoparticules de fer, mais à fur et à mesure que la réaction progresse, un équilibre est observé. La cinétique de la réduction des ions Cr(VI) dépend fortement des caractéristiques de surface des particules de fer zéro valent et principalement de la surface disponible (Fiúza et al., 2010). L'augmentation de la concentration des ions Cr(VI) implique un ralentissement de l'élimination. Le taux d'élimination pour une concentration des ions Cr(VI) de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  est plus faible que celui obtenu pour une concentration de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . L'augmentation de la concentration engendre la saturation des sites des nanoparticules



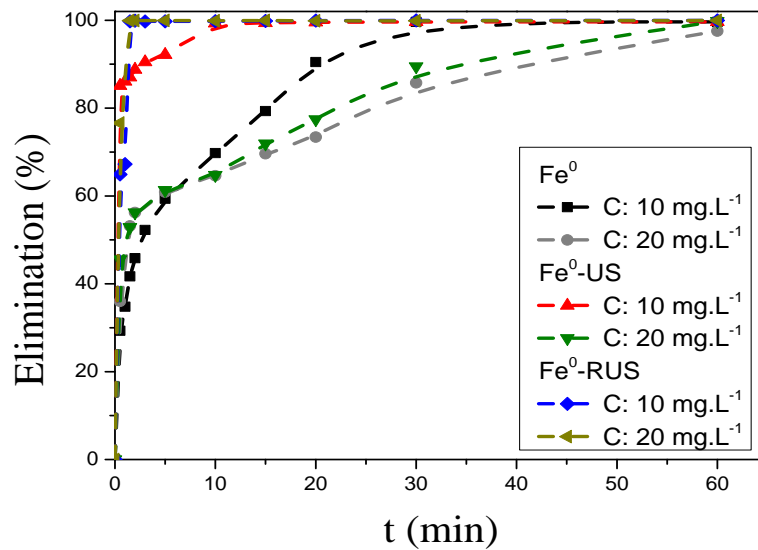
de fer, ce qui explique la diminution du pourcentage d'élimination. Le temps d'équilibre est plus long dans le cas des nanoparticules préparées sous agitation mécanique. Alors qu'il est plus court dans le cas des nanoparticules préparées dans le réacteur cup-horn. Pour une concentration des ions Cr(VI) de 10 mg.L<sup>-1</sup>, le temps d'équilibre est de 30 minutes dans le cas des nanoparticules de fer préparées sous agitation mécanique et de 10 minutes dans le cas des nanoparticules préparés sous ultrasons. Avec l'augmentation de la concentration des ions Cr(VI) à 20 mg.L<sup>-1</sup>, le temps d'équilibre obtenu dans le cas des nanoparticules préparées dans le réacteur cup-horn et de 40 minutes; alors qu'il est de 60 minutes dans le cas de celles préparées dans le bac. Différents temps d'équilibres de l'élimination des ions Cr(VI) par le fer zéro valent ont été enregistrés dans d'autres études. À pH: 3, un temps d'équilibre de 30 minutes a été enregistré en utilisant 0,05 g.L<sup>-1</sup> de nanoparticules de fer et une concentration des ions Cr(VI) de 15,6 mg.L<sup>-1</sup> (Cissoko et al., 2009). Le temps d'équilibre de l'élimination de 10 mg.L<sup>-1</sup> des ions Cr(VI) par une dose de fer zéro valent de 20 g.L<sup>-1</sup> était de une heure (Cantrell et al., 1995).



**Figure 124:** Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer dans l'agitateur orbital (dose des nanoparticules: 0,1 g.L<sup>-1</sup>, pH: 2, T: 22°C)

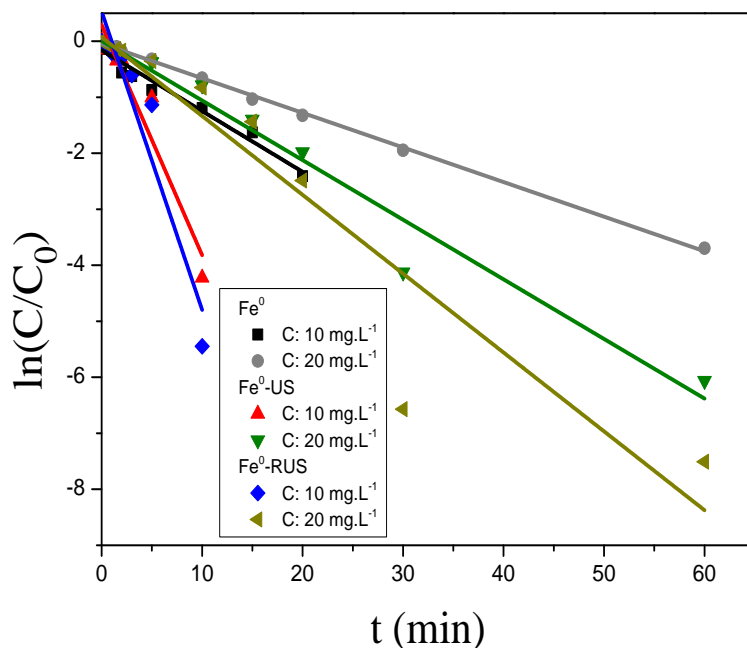
L'élimination des ions Cr(VI) dans le réacteur cup-horn (20 kHz) est plus rapide que celle obtenue par l'agitation orbitale (Figure 125). Pour une concentration des ions Cr(VI) de 20 mg.L<sup>-1</sup>, une amélioration importante du taux d'élimination est enregistrée dans le cas des nanoparticules préparées dans le réacteur. Les phénomènes d'agitation,

générés par les ultrasons, diminuent la couche de diffusion, impliquant l'augmentation des transferts de matière vers la surface et l'accélération du mouvement des ions et par conséquent favorisent leur élimination (Rey-Gaurez, 2001). Des résultats similaires ont été obtenus lorsque les ultrasons ont été utilisés lors de l'élimination des nitrites par le fer zéro valent. D'après cette étude, les ultrasons ont amélioré la dispersion du fer zéro valent et ont accéléré énormément la réaction de l'élimination des nitrites (Liang et al., 2008).

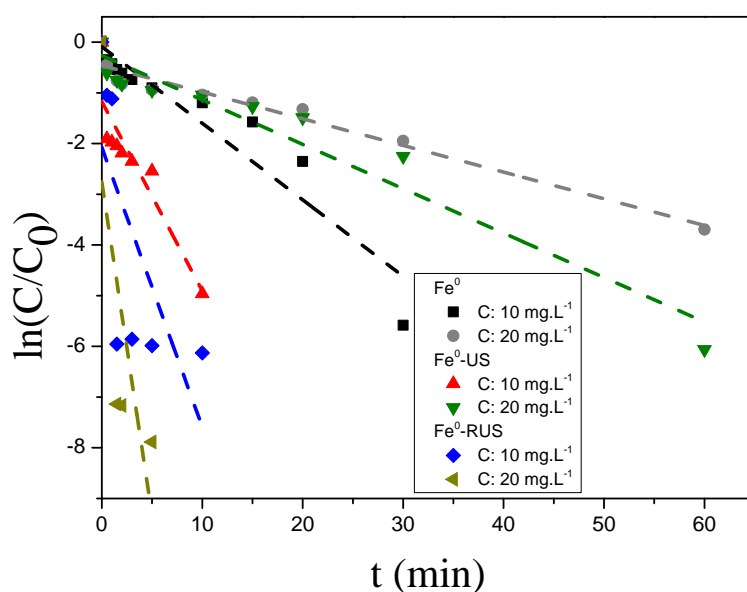


**Figure 125:** Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer dans le réacteur-cup horn (20 kHz) (dose des nanoparticules: 0,1 g.L<sup>-1</sup>, pH: 2, T: 22°C)

Afin de modéliser la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par les particules du fer zéro valent préparés, le modèle cinétique du pseudo premier-ordre a été appliqué aux données expérimentales (Figures 126 et 127).



**Figure 126:** Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) dans l'agitateur orbitale par les nanoparticules de fer zéro valent préparées



**Figure 127:** Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) dans le réacteur cup-horn (20 kHz) par les nanoparticules de fer zéro valent préparées

Les paramètres calculés (Tableau 25), indiquent que ce modèle ne peut décrire la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) sous ultrasons dans le cas des nanoparticules de fer préparées dans le réacteur cup-horn. Les valeurs de la constante de vitesse de l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer préparées sous agitation mécanique sont les plus faibles quel que soit le mode d'agitation utilisé dans les essais

d'élimination; ce qui implique qu'il y a moins de sites réactifs à la surface de ce matériau, en raison de la grande taille des particules et de la faible surface spécifique par rapport aux nanoparticules de fer préparées dans les conditions ultrasoniques. Cette constante diminue avec l'augmentation de la concentration des ions Cr(VI), suggérant un ralentissement du processus d'élimination. Il a été rapporté que la vitesse de réduction des ions Cr(VI) en Cr(III) par le fer zéro valent dépend du pH, de la concentration des ions Cr(VI) et de la surface du fer zéro valent (**Gould et al., 1982**). D'après cette étude, la constante de vitesse augmente avec l'augmentation de la surface du matériau et diminue avec l'augmentation de la concentration des ions Cr(VI).

**Tableau 25:** Paramètres du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro valent

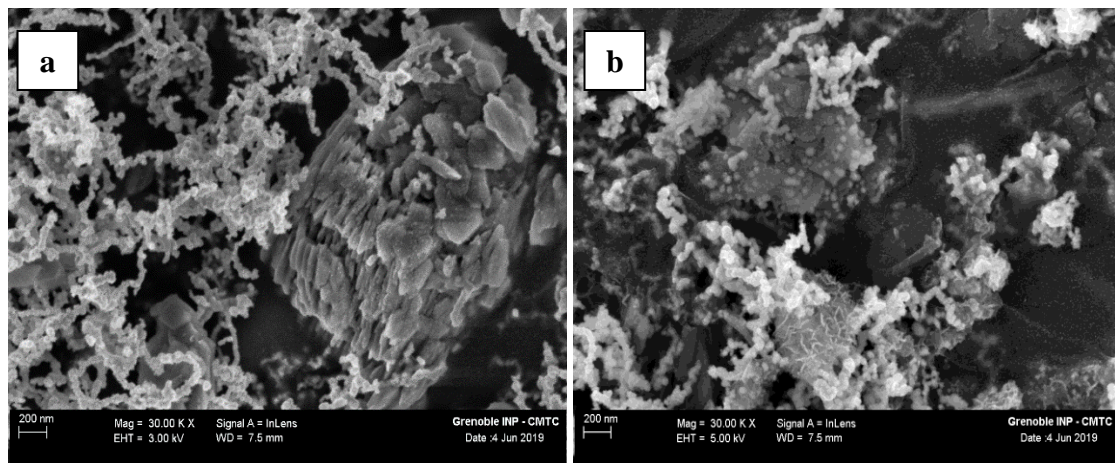
Conditions	Agitation orbitale		Agitation ultrasons	
	10 mg.L <sup>-1</sup>	20 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg.L <sup>-1</sup>	20 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Fe<sup>0</sup></b>	R <sup>2</sup> : 0,963 k : 0,109 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,999 k : 0,062 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,889 k : 0,151 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,947 k : 0,053 (min <sup>-1</sup> )
<b>Fe<sup>0</sup>-US</b>	R <sup>2</sup> : 0,912 k : 0,411 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,965 k : 0,106 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,792 k : 0,373 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,931 k : 0,088 (min <sup>-1</sup> )
<b>Fe<sup>0</sup>-RUS</b>	R <sup>2</sup> : 0,895 k : 0,531 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,822 k : 0,141 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,364 k : 0,552 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> : 0,324 k : 1,313 (min <sup>-1</sup> )

#### IV.5 Préparation et caractérisation des composites fer zéro valent-kaolinite

Des composites fer zéro valent-kaolinite ont été préparés de la même manière que les nanoparticules de fer zéro valent seules, et dans les mêmes conditions. Une dose de 5 g.L<sup>-1</sup> de kaolinite a été ajoutée à la solution des ions ferrique (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) avant l'ajout du NaBH<sub>4</sub>.

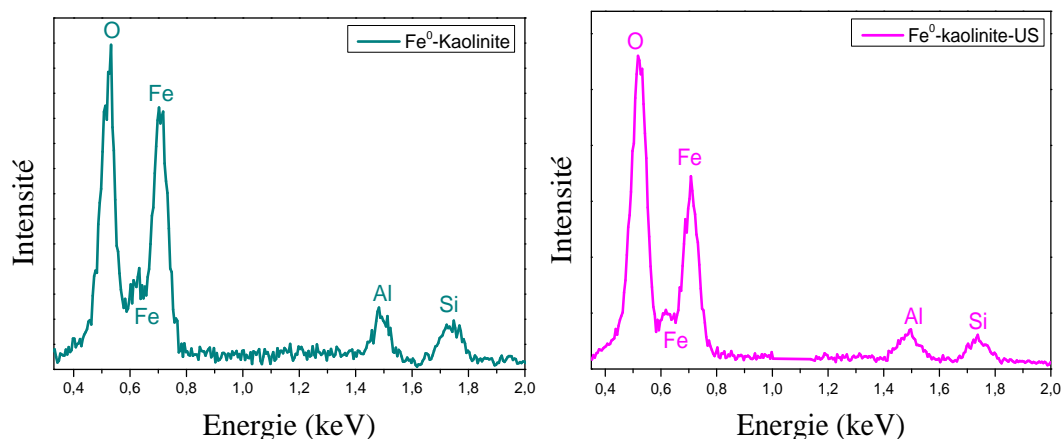
Deux composites ont été préparés, l'un sous agitateur mécanique (**Fe<sup>0</sup>-Kaolinite**) et l'autre dans un bac à ultrasons (38 kHz) (**Fe<sup>0</sup>-Kaolinite-US**). Ces matériaux ont été recueillis, filtrés, lavés et stockés puis caractérisés de la même manière que les nanoparticules de fer zéro valent seules.

Les photos MEB de ces composites, montrent qu'une partie des nanoparticules de fer sont dispersées sur la surface de l'argile, l'autre partie semble persister avec une morphologie en forme de chaîne, qui ressemble à celle des nanoparticules de fer zéro valent seules (Figure 128). D'après **Uzum et al., (2009)**, les bords de la kaolinite semblent contenir plus de nanoparticules de fer que les sites de surface. Ils ont aussi observé des nanoparticules de fer dispersées et des nanoparticules avec une morphologie de chaîne. D'après ces auteurs, la diminution de la concentration du précurseur conduit à la diminution de la taille des nanoparticules dispersées sur la kaolinite. Dans la présente étude, l'utilisation des ultrasons a permis d'avoir une structure plus homogène et une dispersion plus importante des nanoparticules de fer sur la kaolinite par rapport à l'agitation mécanique (Figure 128b). Une morphologie de type feuillets est apparue dans le cas du composite préparé sous ultrasons. Cette texture a été aussi observée dans le cas des nanoparticules de fer seules et que nous avons attribuée aux forces magnétiques entre les particules de fer.



**Figure 128:** Photos MEB des composites FZV-kaolinite préparés (a: Fe<sup>0</sup>-kaolinite; b: Fe<sup>0</sup>-kaolinite-US; FEG-SEM; Zeiss Ultra 55; Germany)

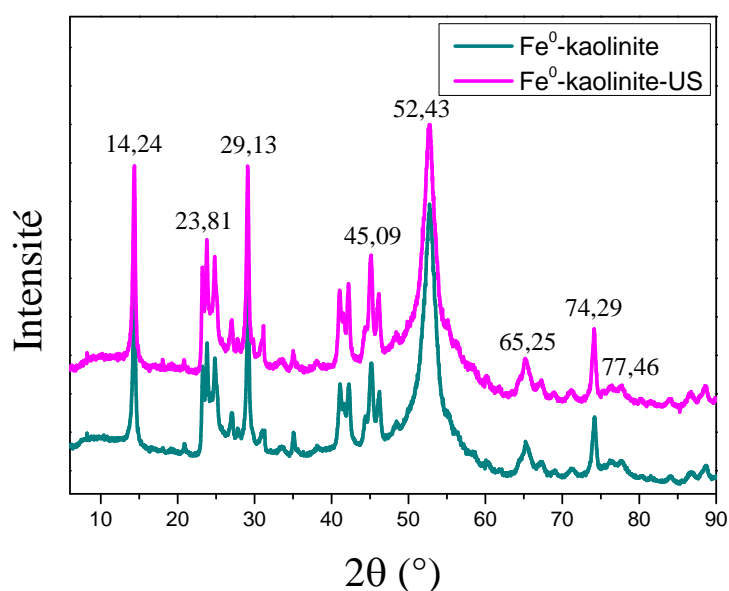
La composition élémentaire globale déterminée par analyse EDX (Figure 129) des deux composites préparés, confirme la présence du fer avec les éléments chimiques qui constituent la kaolinite.



**Figure 129:** Spectres EDX des composites FZV-kaolinite préparés

(FEG-SEM; Zeiss Ultra 55; Germany; EDX équipé d'un détecteur de dérive au silicium (BRUKER AXS - 30 mm<sup>2</sup>))

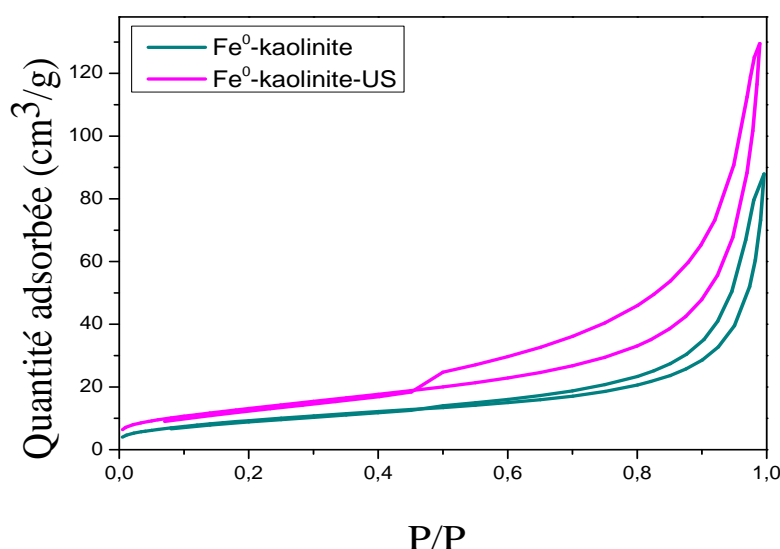
Les diagrammes de diffraction des rayons X des composites FZV-kaolinite préparés (Figure 130), montrent bien la présence des pics qui correspondent au fer métallique ( $2\theta = 52,43^\circ$  et  $2\theta = 77,46^\circ$ ). Les autres pics observés sont ceux de la kaolinite. Ce résultat confirme que les nanoparticules de fer zéro valent sont supportées sur la surface de la kaolinite. Ce qui a été aussi observé dans d'autres études (**Zhang et al., 2011**; **Kakavandi et al., 2019**), qui ont montré que la kaolinite offre une grande stabilité aux particules de fer.



**Figure 130:** Spectres de diffraction X des composites FZV-kaolinite préparés (Diffractomètre INEL XRG3D; détecteur CPS 120°; temps d'irradiation: 12 h; anticathode de cobalt ( $\lambda_{CoK\alpha1} = 0,1789$  nm))

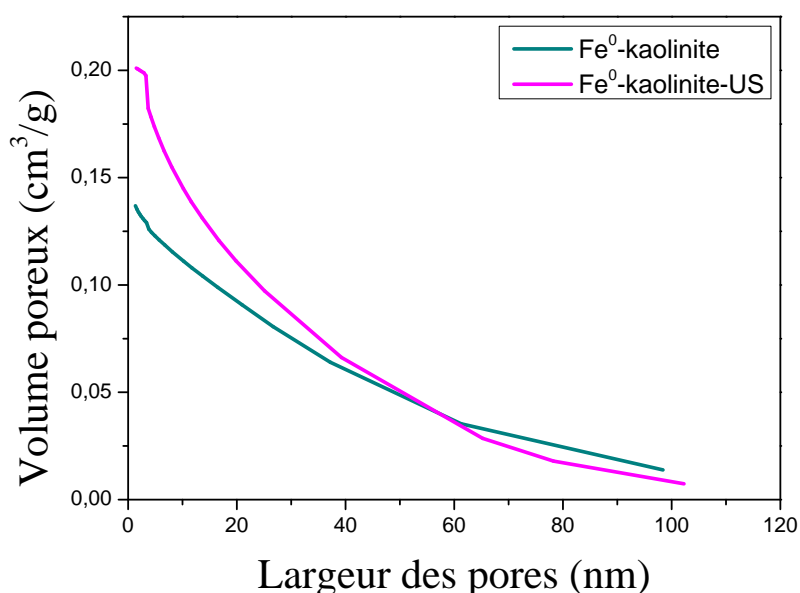
Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des composites du fer zéro valent-kaolinite préparés (Figure 131), montrent une combinaison d'isothermes de type III et de type IV, avec des boucles d'hystérésis H3, similaires à celles observées dans le cas des nanoparticules de fer zéro valent seules (Figure 119) et différentes de celle de la kaolinite brute, qui a montré une isotherme de type III (Figure 75). La taille de la boucle d'hystérésis est plus importante dans le cas du composite préparé sous ultrasons, indiquant l'augmentation de la mésoporosité du matériau.

La surface spécifique du composite Fe<sup>0</sup>-kaolinite préparé dans cette étude sous agitation mécanique est de 35 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Elle est supérieure à celles rapportées par d'autres chercheurs: 26,11 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Zhang et al., 2011), 30,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Li et al., 2016). Cette valeur est aussi plus importante que la surface spécifique des nanoparticules de fer zéro valent seules préparées par la méthode classique (22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). L'utilisation du bac à ultrasons (38 kHz) pour la préparation du composite Fe<sup>0</sup>-kaolinite, implique l'augmentation de la surface spécifique d'environ 1,4 fois (49 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Cependant, elle est inférieure 2 fois à celle des nanoparticules de fer zéro valent préparés dans le même bac à ultrasons. Une surface spécifique légèrement inférieure, a été obtenue dans le cas d'un composite FeZV-kaolinite préparé par réduction au borohydrure des ions fer ferreux sous ultrasons à 40 kHz pendant 30 minutes (23,56 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) (Kakavandi et al., 2019).



**Figure 131:** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des composites FZV-kaolinite préparés  
(Micromeritics; ASAP 2020; température de dégazage: 25°C; temps de dégazage: 48 h)

La distribution de la taille des pores des deux composites préparés (FeZV-kaolinite et FeZV-kaolinite-US), obtenue à partir du modèle BJH sur la branche de désorption (Figure 132), confirme la prédominance des mésopores (2-50 nm). Le volume des pores des particules est de  $0,14 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  dans le cas du composite préparé sous agitation mécanique et de  $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  dans le cas du composite préparé sous ultrasons. La comparaison avec les volumes des pores des particules de fer zéro valent seules, montre une augmentation dans le cas du matériau préparé sous agitation mécanique et une diminution dans le cas de celui préparé sous ultrasons. Le même constat a été fait dans le cas des nanoparticules de fer zéro valent supportées sur une organo-montmorillonite (Pang et al., 2014).



**Figure 132:** Distribution de la taille des pores obtenue des composites FZV-kaolinite

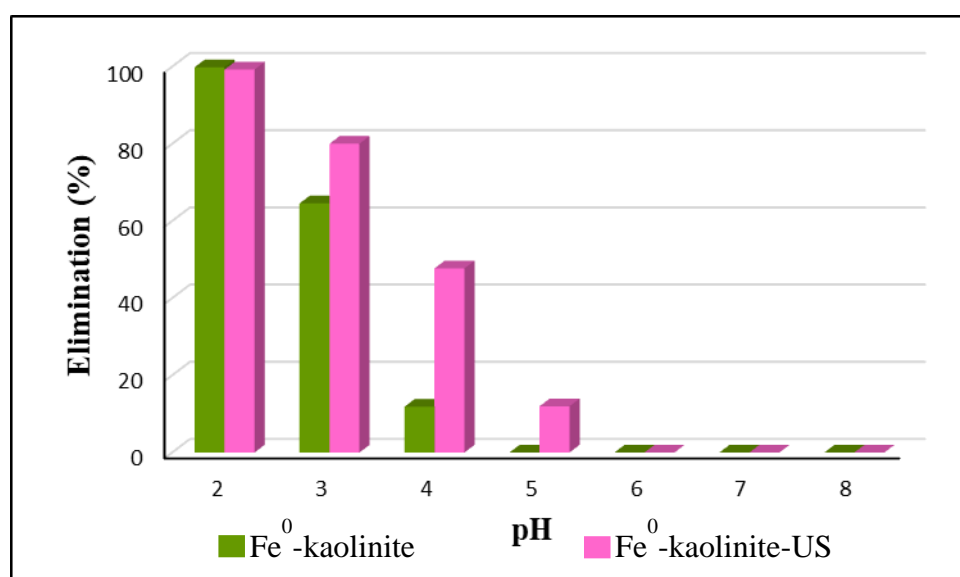
#### IV.6 Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites de fer zéro valent-kaolinite

Les essais d'élimination des ions Cr(VI) par les deux composites FZV-kaolinite préparés ont été réalisés de la même manière que ceux des nanoparticules de fer zéro valent seules. Les effets des mêmes paramètres ont été étudiés.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FZV zéro valent-kaolinite (Figure 133) diminue avec l'augmentation du pH. Elle est



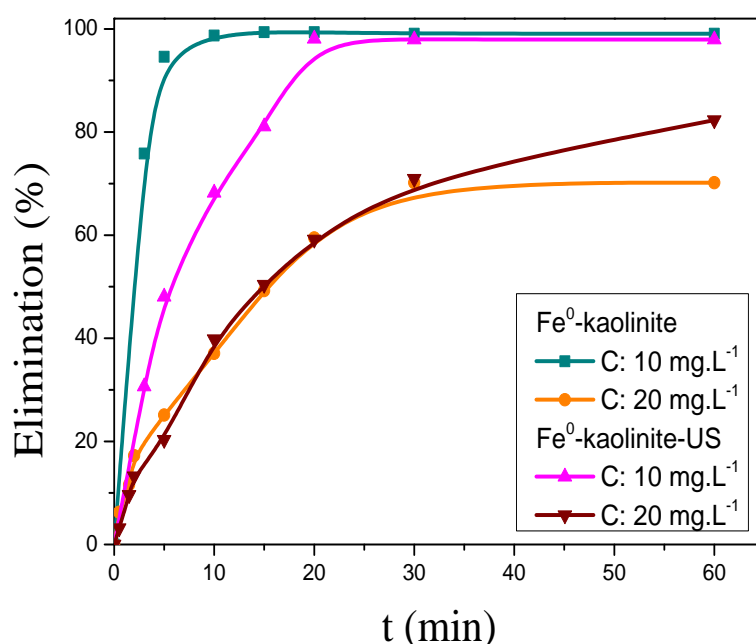
plus importante dans le cas du composite préparé sous ultrasons. Un maximum d'élimination est enregistré à pH: 2. Avec l'augmentation du pH, l'efficacité de l'élimination des ions Cr(VI) diminue et aucune élimination n'est obtenue à  $\text{pH} \geq 6$ . La charge de surface négative de la kaolinite favorise encore la répulsion électrostatique des ions Cr(VI). L'efficacité de l'élimination des ions Cr(VI) par la kaolinite est très faible. À pH: 4, aucune élimination des ions Cr(VI) par la kaolinite n'a été enregistrée (Figure 78). L'augmentation du pH a conduit aussi à la diminution du taux d'élimination des ions Cr(VI) par le fer zéro valent supporté sur la bentonite (Shi et al., 2011a; Shi et al., 2011b) et sur la sépiolite (Esfahani et al., 2014).



**Figure 133:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FZV-kaolinite préparés (dose des nanoparticules: 0,1 g.L<sup>-1</sup>, t: 60 min, T: 22°C)

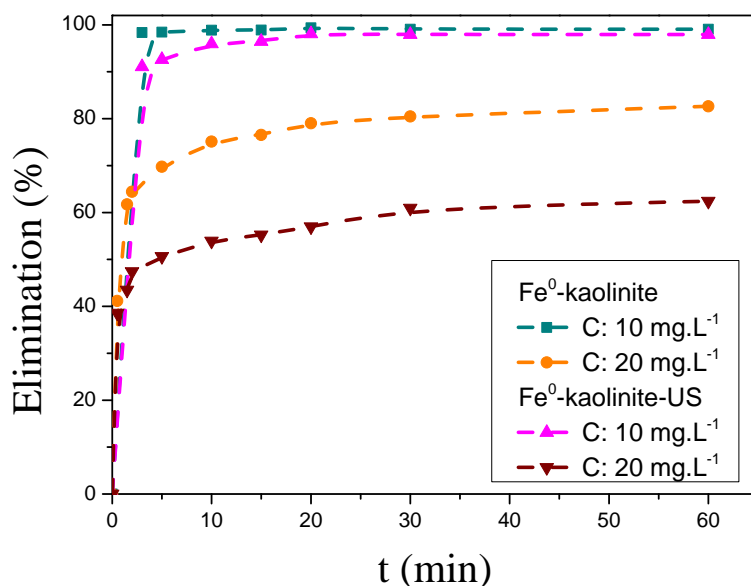
La comparaison de l'évolution du taux d'élimination des ions Cr(VI) par les deux composites FZV-kaolinite préparés avec celle obtenue dans le cas du fer zéro valent seul, montre une augmentation de l'efficacité de l'élimination à  $\text{pH} < 4$  et une diminution à  $\text{pH} > 4$ . Ce résultat n'est pas en accord avec ce qui a été obtenu dans le cas du composite FZV-montmorillonite ou l'efficacité de l'élimination des ions Cr(VI) a augmenté à  $\text{pH} > 5$  et a diminué à  $\text{pH} < 5$  par rapport à celle du fer zéro valent seul (Wu et al., 2015). L'élimination des ions Cr(VI) dans l'agitateur orbital par les composites FeZV-kaolinite préparés est rapide à pH: 2 (Figure 134). Un ralentissement de l'élimination est observé avec l'augmentation de la concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup> à

20 mg.L<sup>-1</sup>. L'élimination des ions Cr(VI) par le composite FeZV-kaolinite préparé sous agitation mécanique est beaucoup plus rapide, le temps d'équilibre ne dépasse pas 10 minutes. Pour la concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup>, le taux d'élimination des ions Cr(VI) par ce composite est plus important durant les premiers 20 minutes. Cependant, dans le cas de la concentration de 20 mg.L<sup>-1</sup>, l'efficacité d'élimination est presque identique pour les deux composites préparés. Des temps d'équilibre plus importants ont été enregistrés dans le cas de l'élimination des ions Co(II) (2 heures) et des ions Cu(II) (3 heures) par le composite FeZV-kaolinite à une concentration de 100 mg.L<sup>-1</sup> (Uzum et al., 2009).



**Figure 134:** Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FZV-kaolinite sous agitation orbitale (dose des nanoparticules: 0,1 g.L<sup>-1</sup>, pH: 2, T: 22°)

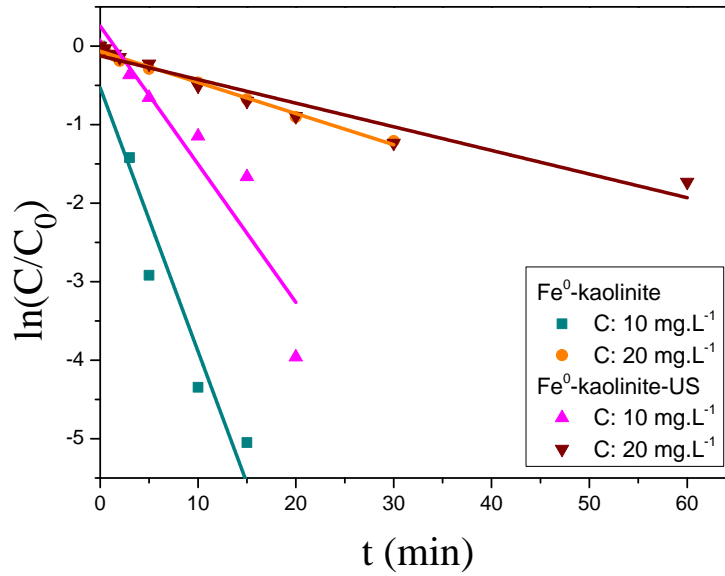
L'utilisation du réacteur cup-horn (20 kHz) pour l'élimination des ions Cr(VI) par les deux composites Fe<sup>0</sup>-kaolinite préparés, a permis d'améliorer la vitesse et le taux d'élimination (Figure 135).



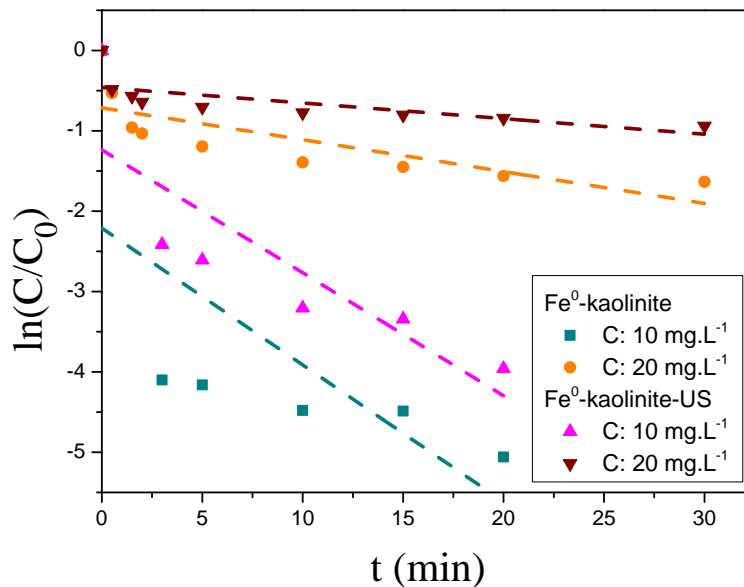
**Figure 135:** Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites fer zéro valent-kaolinite dans le réacteur cup-horn (20 kHz) (dose des nanoparticules: 0,1 g.L<sup>-1</sup>, pH: 2, T: 22°C)

Le transfert de masse efficace grâce au mélange turbulent et au flux acoustique, est à l'origine de cette amélioration. L'augmentation de la concentration des ions Cr(VI) implique aussi la diminution du taux de leur élimination dans le réacteur cup-horn (20 kHz) par les composites FZV-kaolinite. Pour une concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup>, l'utilisation du composite préparé sous ultrasons ne parait pas avoir un effet important sur le taux d'élimination. Cependant, pour une concentration de 20 mg.L<sup>-1</sup>, une diminution du taux d'élimination des ions Cr(VI) de 24% est enregistrée.

L'application de l'équation du modèle pseudo-premier ordre aux données expérimentales, montrent que dans le cas de l'agitation orbitale, ce modèle peut décrire la cinétique pour la concentration de 20 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 136). La cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par les composites FeZV-kaolinite dans le cas du réacteur cup-horn, ne peut être décrite par ce modèle (Figure 137). Dans tous les cas, les constantes de vitesses calculées diminuent avec l'augmentation de la concentration (Tableau 26), confirmant le ralentissement de la cinétique. Le modèle du pseudo-premier ordre a été aussi approprié pour décrire la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par les nanoparticules de fer supportées sur la bentonite (Shi et al., 2011a; Shi et al., 2011b) et sur la sépiolite (Fu et al., 2015).



**Figure 136:** Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FZV-kaolinite dans l'agitateur orbitale



**Figure 137:** Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites de FZV-kaolinite dans le réacteur cup-horn

**Tableau 26 :** Paramètres du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites FeZV-kaolinite et FeZV-kaolinite-US

Conditions	Agitation orbitale		Agitation ultrasons	
	10 mg.L <sup>-1</sup>	20 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg.L <sup>-1</sup>	20 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Fe<sup>0</sup>-kaolinite</b>	k: 0,336 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,901	k: 0,039 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,990	k: 0,170 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,365	k: 0,040 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,547
<b>Fe<sup>0</sup>-kaolinite-US</b>	k: 0,176 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,852	k: 0,030 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,938	k: 0,153 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,640	k: 0,019 (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup> : 0,466

## Conclusion

Les nanoparticules de fer zéro valent préparées dans le réacteur à ultrasons, possèdent une surface spécifique élevée ( $145 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) par rapport à celles des nanoparticules préparées par agitation mécanique ( $22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et dans le bac à ultrasons ( $99 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Elles sont plus efficaces dans l'élimination des ions Cr(VI).

L'utilisation de la kaolinite comme support pour diminuer l'agrégation des nanoparticules de fer zéro valent, a augmenté leur stabilité et a diminué leur efficacité pour l'élimination des ions Cr(VI).

La cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par le fer zéro valent seule et celui supporté sur la kaolinite est rapide avec un temps d'équilibre de moins d'une heure.

La caractérisation par analyse DRX, a permis de mettre en évidence la formation de la chromite à  $\text{pH} > 7$  dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par le fer zéro valent préparé sous agitation mécanique.

## Références bibliographiques

- Adusei-Gyamfi J., Acha V., 2016.** Carriers for nano zerovalent iron (nZVI): synthesis, application and efficiency. *RSC Advances*, 6: 91025–91044.
- Ali S. W., Mirza M. L., Bhatti T. M., 2015.** Removal of Cr(VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin. *Hydrometallurgy*, 157: 82–89.
- Alidokht L., Khataee A., Reyhanitabar A., Oustan S., 2011.** Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles in aqueous solution. *Desalination*, 270: 105–110.
- Anbia M., Kamel L., 2018.** Preparation of pyramids structured silicon as a support for nano sized zero valent iron particles for nitrate removal from Water. *Silicon*, 10: 1851–1859.
- Azzam A. M., El-Wakeel S. T., Mostafa B. B., El-Shahat M. F., 2016.** Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 2196–2206.
- Balachandramohan J., Sivasankar T., 2018.** Ultrasound assisted synthesis of guar gum-zero valent iron nanocomposites as a novel catalyst for the treatment of pollutants. *Carbohydrate Polymers*, 199: 41–50.
- Bang S., Johnson M. D., Korfiatis G. P., Meng X., 2005.** Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Research*, 39: 763–770.
- Biterna M., Arditoglou A., Tsikouras E., Voutsas D., 2007.** Arsenate removal by zero valent iron: Batch and column tests. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 548–552.
- Bretzler A., Nikiema J., Lalanne F., Hoffmann L., Biswakarma J., Siebenaller L., Demange D., Schirmer M., Hug S. J., 2020.** Arsenic removal with zero-valent iron filters in Burkina Faso: Field and laboratory insights. *Science of the Total Environment*, 737: 139466 (In press).
- Cantrell K. J., Kaplan, D. I., Wietsma T. W., 1995.** Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 42: 201–212.
- Cao J., Zhang W.-X., 2006.** Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 132: 213–219.
- Chen D., Yang K., Wang H., Zhou J., Zhang H., 2015.** Cr(VI) removal by combined redox reactions and adsorption using pectin-stabilized nanoscale zero-valent iron for simulated chromium contaminated water. *RSC Advances*, 5: 65068–65073.
- Chen Q., Ge H., Yang C., Lin S., Fan C., 2017.** Study on pores in ultrasonic-assisted TIG weld of aluminum alloy. *Metals*, 7: 1–10.
- Chen Y.-M., Li C.-W., Chen S.-S., 2005.** Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere*, 59: 753–759.
- Cheng S.-F., Wu S.-C., 2000.** The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals. *Chemosphere*, 41: 1263–1270.
- Cheng Y., Dong H., Hao T., 2020.** CaCO<sub>3</sub> coated nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the removal of chromium(VI) in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 257: 117967 (In press).
- Choi J.-H., Kim Y.-H., 2009.** Reduction of 2,4,6-trichlorophenol with zero-valent zinc and catalyzed zinc. *Journal of Hazardous Materials*, 166: 984–991.
- Cissoko N., Zhang Z., Zhang J., Xu X., 2009.** Removal of Cr(VI) from simulative contaminated groundwater by iron metal. *Process Safety and Environmental Protection*, 87: 395–400.

- Comba S., Di Molfetta A., Sethi R., 2010.** A Comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215: 595–607.
- Contamine R. F., Wilhelm A. M., Berlan J., Delmas H., 1995.** Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2: S43–S47.
- Cundy A. B., Hopkinson L., Whitby R. L. D., 2008.** Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment*, 400: 42–51.
- Diao Z.-H., Xu X.-R., Jiang D., Kong L.-J., Sun Y.-X., Hu Y.-X., Hao Q.-W., Chen H., 2016.** Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system for the simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 302: 213–222.
- Dong H., Deng J., Xie Y., Zhang C., Jiang Z., Cheng Y., Hou K., Zeng G., 2017.** Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 332: 79–86.
- Dongsheng Z., Wenqiang G., Guozhang C., Shuai L., Weizhou J., Youzhi L., 2018.** Removal of heavy metal lead(II) using nanoscale zero-valent iron with different preservation methods. *Advanced Powder Technology*, 30: 581–589.
- Esfahani A. R., Hojati S., Azimi A., Alidokht L., Khataee A., Farzadian M., 2014.** Enhanced hexavalent chromium removal from aqueous solution using a sepiolite-stabilized zero-valent iron nanocomposite: Impact of operational parameters and artificial neural network modeling. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49: 172–182.
- Fang Z., Qiu X., Huang R., Qiu X., Li M., 2011.** Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization. *Desalination*, 280: 224–231.
- Fazlzadeh M., Rahmani K., Zarei A., Abdoallahzadeh H., Nasiri F., Khosravi R., 2016.** A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (nZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology*, 28: 122–130.
- Fiuza A., Silva A., Carvalho G., de la Fuente A. V., Delerue-Matos C., 2010.** Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium(VI) by elemental iron. *Journal of Hazardous Materials*, 175: 1042–1047.
- Fu F., Ma J., Xie L., Tang B., Han W., Lin S., 2013.** Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Environmental Management*, 128: 822–827.
- Fu R., Yang Y., Xu Z., Zhang X., Guo X., Bi D., 2015.** The removal of chromium(VI) and lead(II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-nZVI). *Chemosphere*, 138: 726–734.
- Fu R., Zhang X., Xu Z., Guo X., Bi D., Zhang W., 2017.** Fast and highly efficient removal of chromium(VI) using humus-supported nanoscale zero-valent iron: Influencing factors, kinetics and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 174: 362–371.
- Ghanbari F., Moradi M., Manshouri M., 2014.** Textile wastewater decolorization by zero valent iron activated peroxydisulfate: Compared with zero valent copper. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 1846–1851.
- Gheju M., 2011.** Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *Water, Air and Soil Pollution*, 222: 103–148.
- Gillham W. R., O'Hannesin F. S., 1994.** Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground water*, 32: 958–967.

- Gould J. P., 1982.** The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Research*, 16: 871–877.
- Gu B., Liang L., Dickey M. J., Yin X., Dai S., 1998.** Reductive precipitation of Uranium(VI) by zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*, 32: 3366–3373.
- Guan X., Sun Y., Qin H., Li J., Lo I. M., He D., Dong H., 2015.** The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding counter measures: the development in zero-valent iron technology in the last two-decade (1994-2014). *Water Research*, 75: 224–248.
- Jamei M. R., Khosravi M. R., Anvaripour B., 2014.** A novel ultrasound assisted method in synthesis of nZVI particles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21: 226–233.
- Jamieson-Hanes J. H., Lentz A. M., Amos R. T., Ptacek C. J., Blowes D. W., 2014.** Examination of Cr(VI) treatment by zero-valent iron using in situ, real-time X-ray absorption spectroscopy and Cr isotope measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142: 299–313.
- Kakavandi B., Takdastan A., Pourfadakari S., Ahmadmoazzam M., Jorfi S., 2019.** Heterogeneous catalytic degradation of organic compounds using nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: Mechanism, kinetic and feasibility studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96: 329–340.
- Kamali M., Davarazar M., Aminabhavi T. M., 2019.** Single precursor sonochemical synthesis of mesoporous hexagonal-shape zero-valent copper for effective nitrate reduction. *Chemical Engineering Journal*, 384: 123359 (In press).
- Kanel S. R., Nepal D., Manning B., Choi H., 2007.** Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, 9: 725–735.
- Kianpour G., Salavati-Niasari M., Emadi H., 2013.** Sonochemical synthesis and characterization of NiMoO<sub>4</sub> nanorods. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20: 418–424.
- Kim H.-S., Kim T., Ahn J.-Y., Hwang K.-Y., Park J.-Y., Lim T.-T., Hwang I., 2012.** Aging characteristics and reactivity of two types of nanoscale zero-valent iron particles (Fe<sup>0</sup>BH and Fe<sup>0</sup>H<sub>2</sub>) in nitrate reduction. *Chemical Engineering Journal*, 197: 16–23.
- Kim I., Cha D. K., 2021.** Effect of low temperature on abiotic and biotic nitrate reduction by zero-valent iron. *Science of the Total Environment*, 754: 142410 (In press).
- Kim Y., Carraway E. R., 2003.** Dechlorination of chlorinated phenols by zero valent zinc. *Environmental Technology*, 24: 1455–1463.
- Li L., Hu J., Shi X., Fan M., Luo J., Wei X., 2016.** Nanoscale zero-valent metals: à review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 23: 17880–17900.
- Li S., Wang W., Liang F., Zhang W., 2017.** Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *Journal of Hazardous Materials*, 322: 163–171.
- Li X., Zhao Y., Xi B., Mao X., Gong B., Li R., Peng X., Liu H., 2016.** Removal of nitrobenzene by immobilized nanoscale zero-valent iron: Effect of clay support and efficiency optimization. *Applied Surface Science*, 370: 260–269.
- Li Y., Li J., Zhang Y., 2012.** Mechanism insights into enhanced Cr(VI) removal using nanoscale zerovalent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228: 211–218.



- Li Y., Li T., Jin Z., 2011.** Stabilization of Fe<sup>0</sup> nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil. *Journal of Environmental Sciences*, 23: 1211–1218.
- Liang F., Fan J., Guo Y. H., Fan M. H., Wang J. J., Yang H. Q., 2008.** Reduction of nitrite by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47: 8550–8554.
- Ling L., Pan B., Zhang W.-X., 2015.** Removal of selenium from water with nanoscale zero-valent iron: mechanisms of intraparticle reduction of Se(IV). *Water Research*, 71: 274–281.
- Lu H.-J., Wang J.-K., Ferguson S., Wang T., Baoa Y., Hao H.-X., 2016.** Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. *Royal society of chemistry*, 8: 9962–9975.
- Lv X., Xu J., Jiang G., Tang J., Xu X., 2012.** Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369: 460–469.
- Mahdavi R., Ashraf Talesh S. S., 2017.** The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39: 504–510.
- Mdlovu N. V., Lin K.-S., Hsien M.-J., Chan, C.-J., Kunene S. C., 2020.** Synthesis, characterization, and application of zero-valent iron nanoparticles for TNT, RDX, and HMX explosives decontamination in wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 114: 186–198.
- Mitra P., Sarkar D., Chakrabarti S., Dutta B.K., 2011.** Reduction of hexavalent chromium with zero valent iron: Batch kinetic studies and rate model. *Chemical Engineering Journal*, 171: 54–60.
- Montesinos V. N., Quici N., Halac E. B., Leyva G. A., Custo G., Bengio S., Zampieri G., Litter M. I., 2014.** Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: Understanding the Fe(III)-Cr(III) passive outer layer structure. *Chemical Engineering Journal*, 244: 569–575.
- Mu Y., Jia F., Ai Z., Zhang L., 2017.** Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron. *Environmental Science: Nano*, 4: 27–45.
- Mueller N. C., Braun J., Bruns J., Černík M., Rissing P., Rickerby D., Nowack B., 2011.** Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for ground water remediation in Europe. *Environmental Science and Pollution Research*, 19: 550–558.
- Mystrioti C., Toli A., Papasiopi N., Dermatas D., Thimi S., 2018.** Chromium removal with environmentally friendly iron nanoparticles in a pilot scale study. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 101: 705–710.
- Nam S., Tratnyek P. G., 2000.** Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Water Research*, 34: 1837–1845.
- Nurmi J. T., Tratnyek P. G., Sarathy V., Baer D. R., Amonette J. E., Pecher, K., Driessen, M. D., 2005.** Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science & Technology*, 39: 1221–1230.
- Ozer A., Altundoğan H. S., Erdem M., Tümen F., 1997.** A study on the Cr (VI) removal from aqueous solutions by steel wool. *Environmental Pollution*, 97: 107–112.
- Pang Z. H., Yan M. Y., Jia X. S., Wang Z. X., Chen J. Y., 2014.** Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron: preparation, characterization and influence factors. *Journal of Environmental Sciences*, 26: 483–491.

- Pasinszki T., Krebsz M., 2020.** Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects. *Nanomaterials*, 10: 1–37.
- Petala E., Dimos K., Douvalis A., Bakas T., Tucek J., Zbořil R., Karakassides M. A., 2013.** Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 261: 295–306.
- Puls R. W., Paul C. J., Powell R. M., 1999.** The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate contaminated groundwater: a field test. *Applied Geochemistry*, 14: 989–1000.
- Qiu Y., Zhang Q., Gao B., Li M., Fan Z., Sang W., Hao H., Wei X., 2020.** Removal mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation. *Environmental Pollution*, 265: 115018 (In press).
- Qu G., Kou L., Wang T., Liang D., Hu S., 2017.** Evaluation of activated carbon fiber supported nanoscale zero-valent iron for chromium(VI) removal from groundwater in a permeable reactive column. *Journal of Environmental Management*, 201: 378–387.
- Rangisivek R., Jekel M. R., 2005.** Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): kinetics, equilibria, processes and implications for storm water runoff treatment. *Water Research*, 39: 4153–4163.
- Ren L., Dong J., Chi Z., Huang, H., 2018.** Reduced graphene oxide-nano zero value iron (rGO-nZVI) micro-electrolysis accelerating Cr(VI) removal in aquifer. *Journal of Environmental Sciences*, 73: 96–106.
- Rey-gaurez., 2001.** Etude de l'incinération humide de matières organiques sous ultrasons. Thèse de doctorat. Université Savoie Mont Blanc- France.
- Rivero-Huguet M., Marshall W. D., 2009.** Reduction of hexavalent chromium mediated by micron- and nano-scale zero-valent metallic particles. *Journal of Environmental Monitoring*, 11: 1072–1079.
- Saleh N., Kim H. J., Phenrat T., Matyjaszewski K., Tilton R. D., Lowry G. V., 2008.** Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe<sup>0</sup> nanoparticles in water saturated sand columns. *Environmental Science & Technology*, 42: 3349–3355.
- Shi L., Lin Y.-M., Zhang X., Chen Z., 2011a.** Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 171: 612–617.
- Shi L., Zhang X., Chen Z., 2011b.** Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research*, 45: 886–892.
- Stefaniuk M., Oleszczuk P., Y.S. Ok Y.S., 2016.** Review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 287: 618–632.
- Su Y., Adeleye A. S., Huang Y., Sun X., Dai C., Zhou X., Zhang Y., Keller A. A., 2014.** Simultaneous removal of cadmium and nitrate in aqueous media by nanoscale zerovalent iron (nZVI) and Au doped nZVI particles. *Water Research*, 63: 102–111.
- Sun Y.-P., Li X., Cao J., Zhang W., Wang H. P., 2006.** Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120: 47–56.
- Tratnyek P. G., Johnson R. L., 2006.** Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 1: 44–48.
- Uzum C., Shahwan T., Eroglu A., Hallam K., Scott T., Lieberwirth I., 2009.** Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and

their application for the removal of aqueous  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions. *Applied Clay Science*, 43: 172–181.

**Vilardi G., Mpouras T., Dermatas D., Verdone N., Polydera A., Di Palma L., 2018.** Nanomaterials application for heavy metals recovery from polluted water: The combination of nano zero-valent iron and carbon nanotubes. Competitive adsorption non-linear modelling. *Chemosphere*, 201: 716–729.

**Wang C.-B., Zhang W.-X., 1997.** Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology*, 31: 2154–2156.

**Wang Q., Kanel S. R., Park H., Ryu A., Choi H., 2008.** Controllable synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoscale zero valent iron with specific high Brunauer–Emmett–Teller surface area. *Journal of nanoparticle Research*, 11: 749–755.

**Watlington K., 2005.** Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment, Report for U.S. Environmental Protection Agency.

**Wei J.-J., Xu X.-H., Wang D.-H., 2004.** Catalytic dechlorination of o-chlorophenol by nanoscale Pd/Fe. *Journal of Environmental Sciences- China*, 16: 621–623.

**Westerhoff P., 2003.** Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron ( $\text{Fe}^0$ ). *Journal of Environmental Engineering*, 129: 10–16.

**Wu L., Liao L., Lv G., Qin F., 2015.** Stability and pH-independence of nano-zero-valent iron intercalated montmorillonite and its application on Cr(VI) removal. *Journal of Contaminant Hydrology*, 179: 1–9.

**Xiao S., Ma H., Shen M., Wang S., Huang Q., Shi X., 2011.** Excellent copper(II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 381: 48–54.

**Yoshino H., Kurosu S., Yamaguchi R., Kawase Y., 2018.** A phenomenological reaction kinetic model for Cu removal from aqueous solutions by zero-valent iron (ZVI). *Chemosphere*, 200: 542–553.

**Yusmartini E. S., Setiabudidaya D., Ridwan, Marsi, Faizal, 2015.** Synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 1112: 62–65.

**Zhang W., Qian L., Ouyang D., Chen Y., Han L., Chen M., 2019a.** Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization. *Chemosphere*, 221: 683–692.

**Zhang W.-X., 2003.** Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323–332.

**Zhang X., Lin S., Chen Z., Megharaj M., Naidu R., 2011.** Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Research*, 45: 3481–3488.

**Zhang Y.-Y., Jiang H., Zhang Y., Xie J.-F., 2013.** The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr(VI) in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 229: 412–419.

**Zhang Z., Liu X., Li D., Lei Y., Gao T., Wu B., Zhao J., Wang Y., Zhou G., Yao H., 2019b.** Mechanism of ultrasonic impregnation on porosity of activated carbons in non-cavitation and cavitation régimes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 51: 206–213.

**Zhao R., Zhou Z., Zhao X., Jing G., 2018.** Enhanced Cr(VI) removal from simulated electroplating rinse wastewater by amino-functionalized vermiculite-supported nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*, 218: 458–467.

---

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

---

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'élimination des ions Cr(VI) par des composites de fer préparés dans différentes conditions. Des composites Fe(III)-Amberlite IRN150, Fe(III)-kaolinite et Fe<sup>0</sup>-kaolinite ont été synthétisés et caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), microanalyse X (EDX), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR), analyse BET, analyse thermique (ATG-DTA), et par la mesure du potentiel zêta dans le cas des composites Fe(III)-kaolinite.

Les résultats obtenus ont montré la formation de l'oxyde de fer hydraté dans le cas des composites Fe(III)-Amberlite IRN150. Dans le cas des composites Fe(III)-kaolinite, l'analyse EDX a confirmé la présence du fer, mais l'oxyde de fer n'a pas été détecté. Dans les deux cas, les composites préparés se caractérisent par des surfaces spécifiques plus élevées que les matériaux bruts utilisés. La caractérisation du composite Fe<sup>0</sup>-kaolinite a indiqué que les nanoparticules de fer zéro valent ont été bien supportées sur la kaolinite.

Afin d'évaluer les effets des différents paramètres sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites préparés, des essais macroscopiques en batch ont été réalisés. Les mécanismes d'interaction des ions Cr(VI) avec les matériaux préparés ont été évalués à travers des analyses spectroscopiques (ATR-FTIR).

Les résultats obtenus ont montré que l'élimination des ions Cr(VI) par l'ensemble des matériaux composites préparés est maximale à pH acide. La modélisation de la cinétique d'élimination a montré l'importance de la dose des matériaux et de la concentration des ions Cr(VI). L'utilisation des ultrasons dans la préparation des différents matériaux et dans les essais d'élimination des ions Cr(VI) a montré une amélioration de leur efficacité. Cette amélioration est plus importante dans le cas des composites Fe(III)-Amberlite IRN150.

Le rendement d'élimination des ions Cr(VI) par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150, est supérieur à celui obtenu par l'oxyde de fer hydraté seul. Dans le cas des composites Fe(III)-kaolinite, ce rendement est supérieur à celui obtenu dans le cas de la kaolinite seule. L'efficacité de ces composites augmente avec l'augmentation du pourcentage de fer. Les rendements d'élimination des ions Cr(VI) par les composites fer zéro valent-kaolinite sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas du fer zéro valent seul.

Dans tous les cas, l'évolution de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites préparés n'a pas montré l'intervention du processus de coprécipitation avec d'éventuels ions Fe(III) présents en solution.

---

# Annexes

---

## Annexe 1

## Produits chimiques utilisés

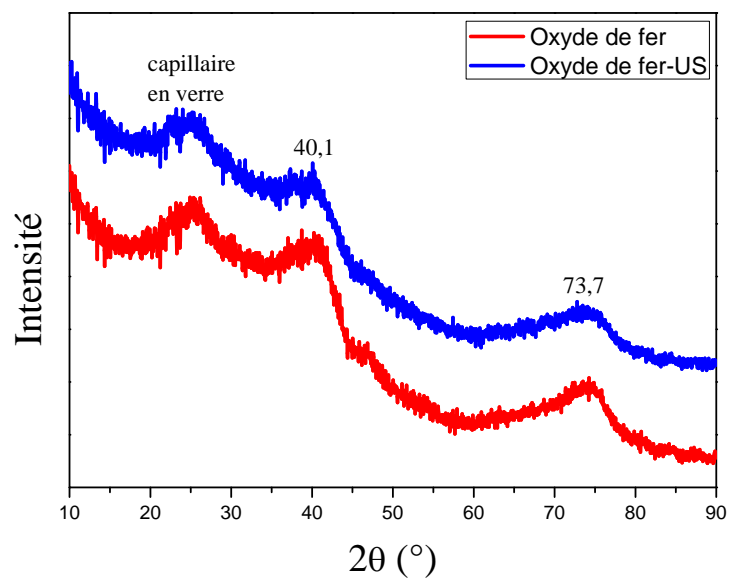
Produit	Formule	Marque
1,5-diphénylcarbazine	$C_{13}H_{14}N_4O$	Merck
Acide chlorhydrique	HCl	Roth Biochem Chemopharma
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Sigma-Aldrich Biochem Chemopharma
Borohydrure de sodium	$NaBH_4$	Acros
Chlorure de fer hexahydraté	$FeCl_3, 6H_2O$	Prolabo
Chromate de potassium	$K_2CrO_4$	Prolabo Biochem Chemopharma
Ethanol	$C_2H_5OH$	Honeywell-Riedel-de-Haen Analar Normaphar
Hydroxyde de sodium	NaOH	Roth Biochem Chemopharma
Nitrate de fer hydraté	$Fe(NO_3)_3, 9H_2O$	Acros Biochem Chemopharma



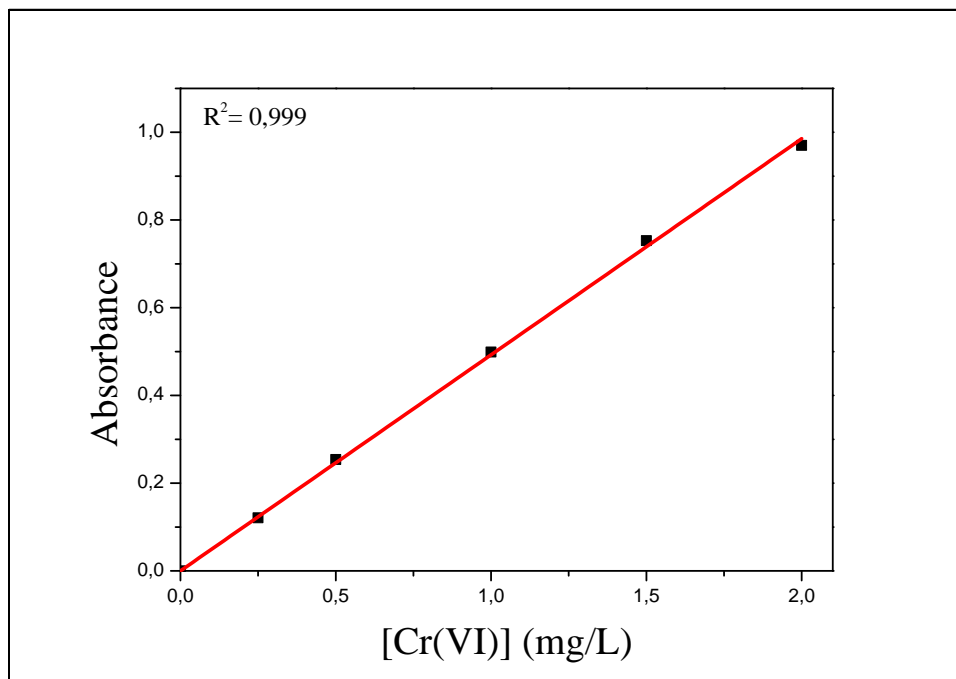
## Annexe 2

### Spectres de diffraction X de l'oxyde de fer hydraté

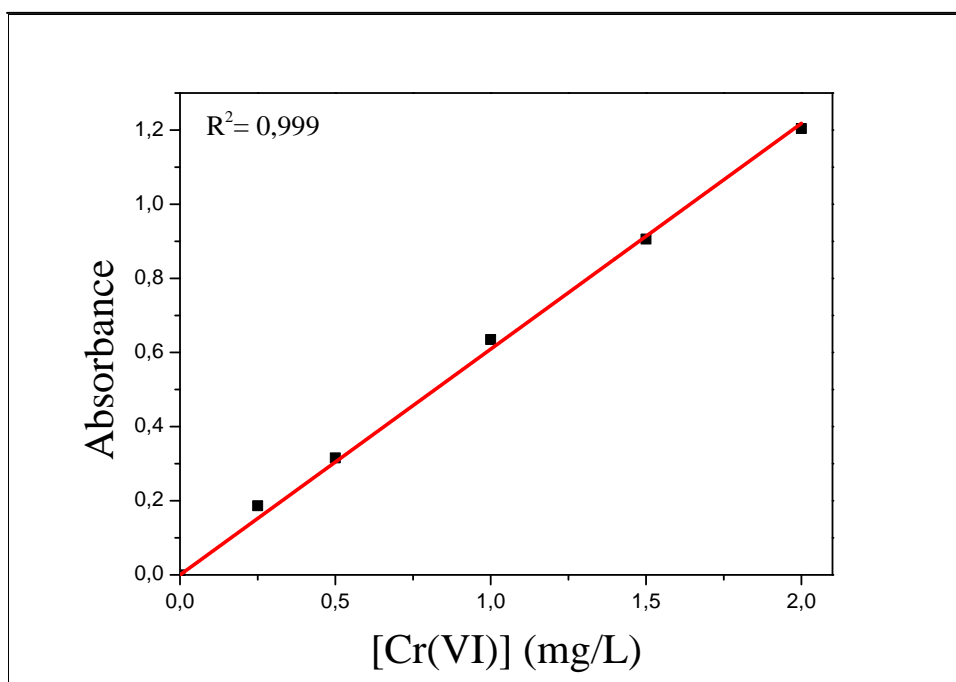
(Diffractomètre Debye-Scherrer géométrie; détecteur INEL CPS 120°; temps d'irradiation: 7h 30min; anticathode de cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} = 0,1789 \text{ nm}$ ))



## Annexe 3

Droites d'étalonnages du dosage des ions Cr(VI) ( $\lambda$ : 540 nm)

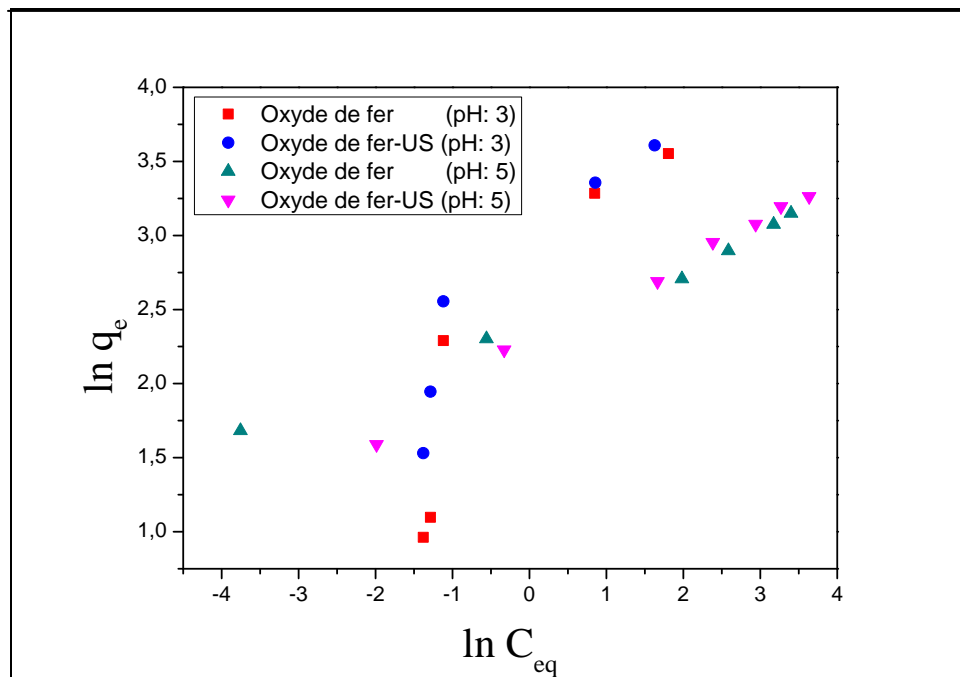
(Spectrophotomètre UV-visible SCHIMADZU 1650 PC)



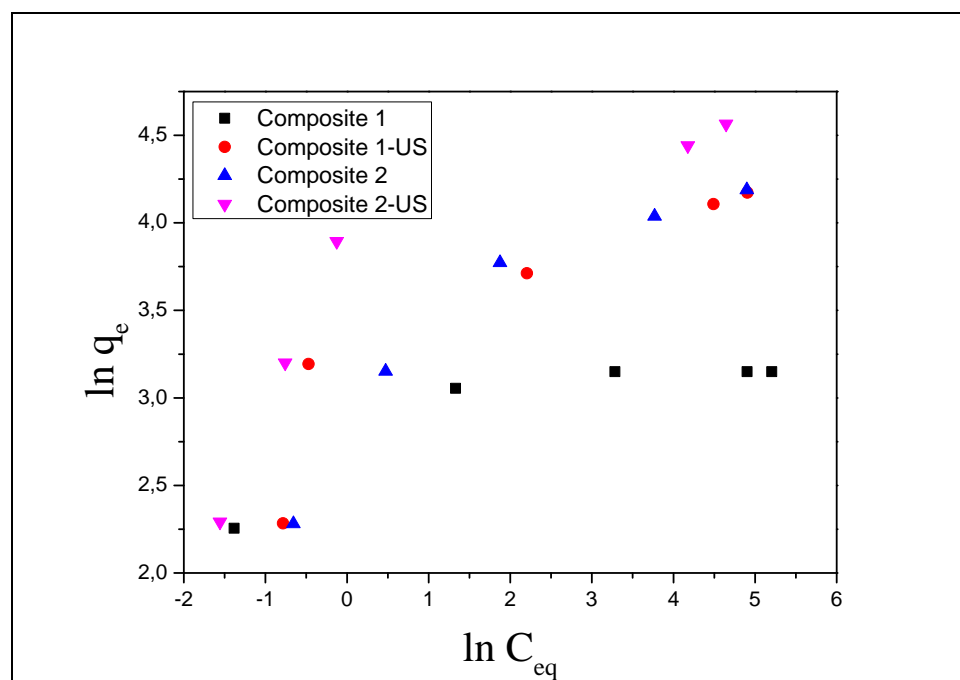
(Spectrophotomètre UV-visible Varian, Cary 50 Scan)

## Annexe 4

## Isothermes de Freundlich de l'adsorption des ions Cr(VI) par l'oxyde de fer hydraté préparé et par les composites Fe(III)-Amberlite IRN150

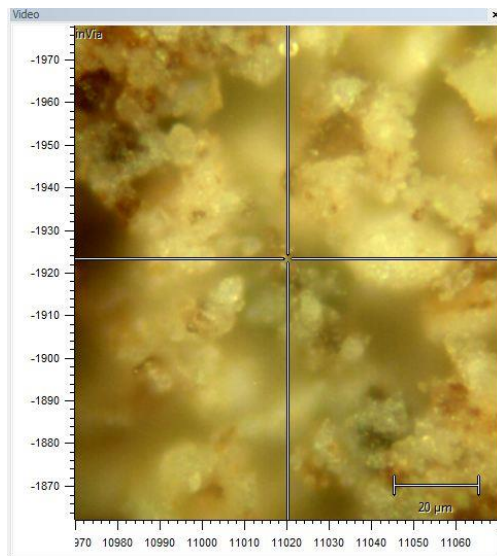


(t: 24 h; dose de l'oxyde de fer hydraté:  $1\text{g.L}^{-1}$ )

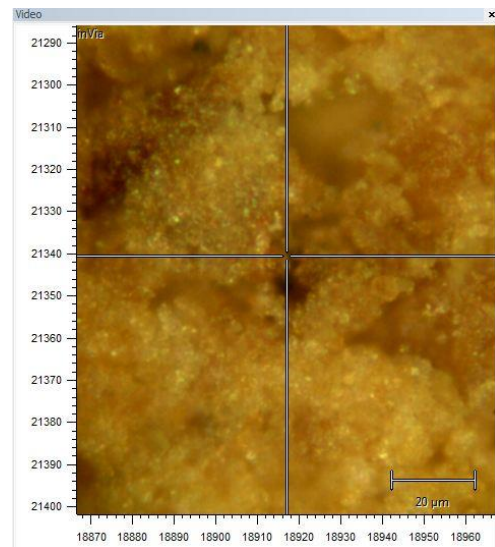


(t: 60 min; dose des composites Fe(III)-Amberlite IRN150:  $1\text{g.L}^{-1}$ ; pH: 3)

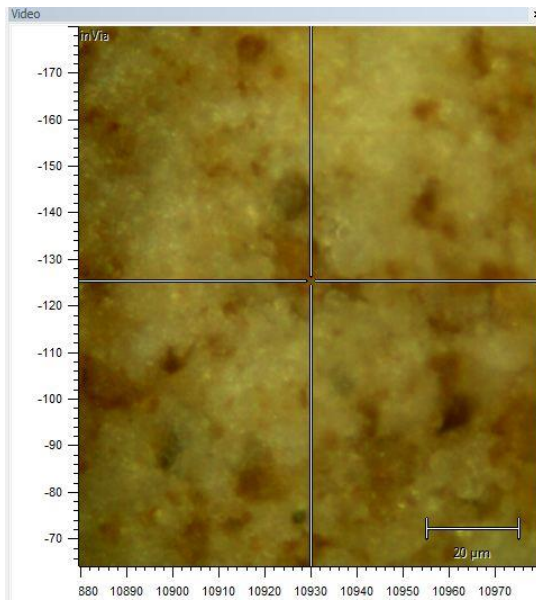
## Annexe 5

Analyse micro-spectroscopie Raman BRGM des composites  
Fe(III)-kaolinite

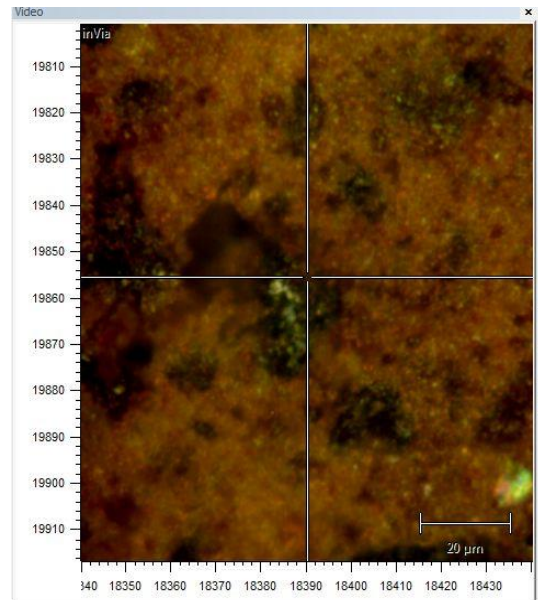
Composite Fe(III) (12%)+kaolinite



Composite Fe(III) (12%)+kaolinite-US



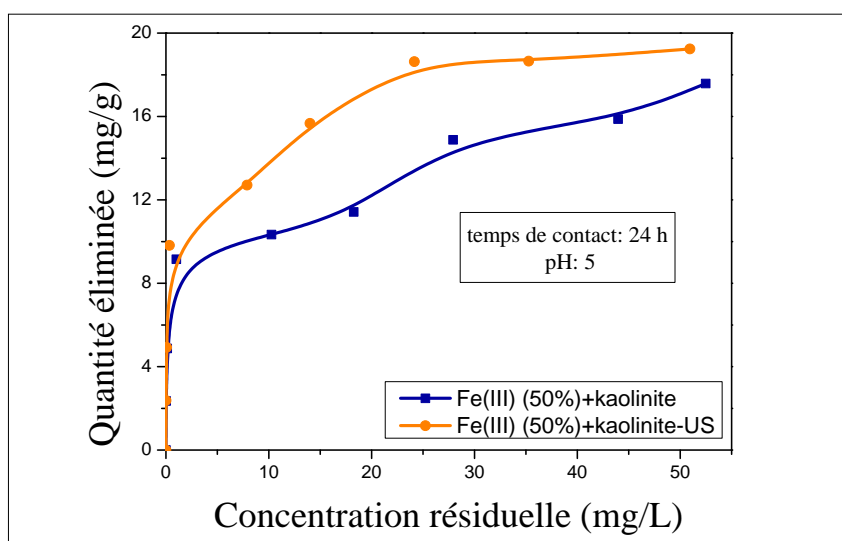
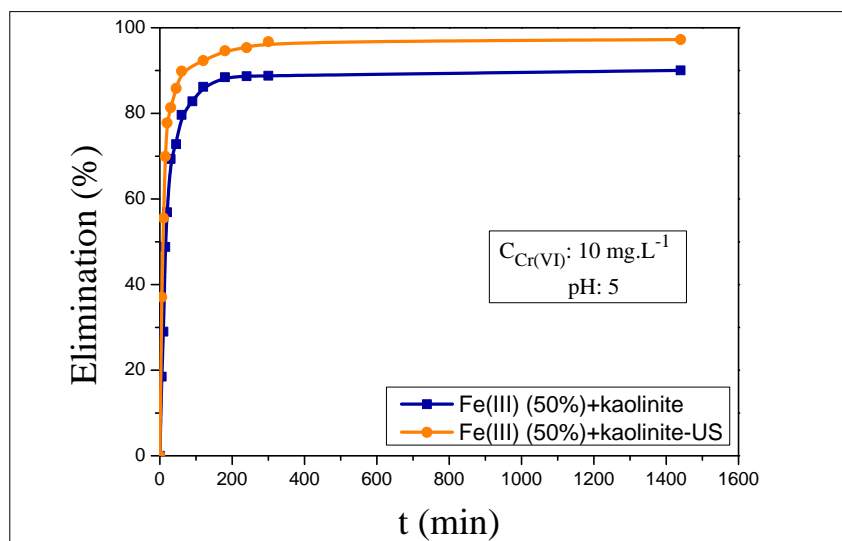
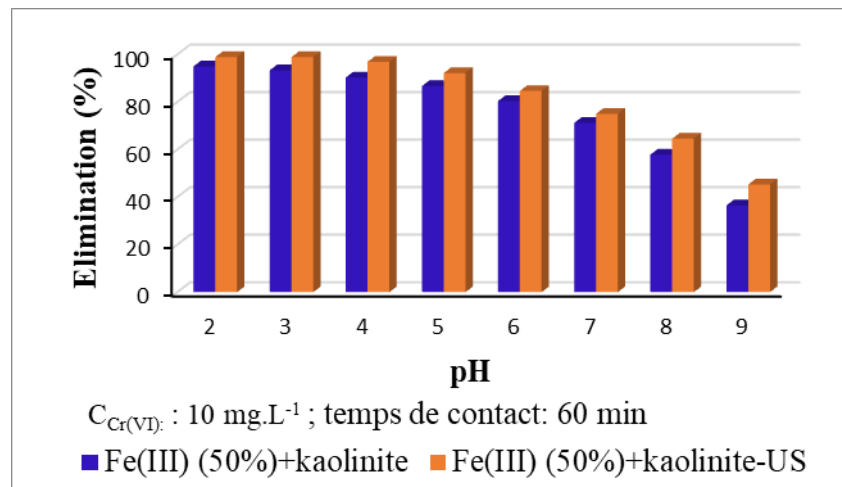
Composite Fe(III) (7%)+kaolinite



Composite Fe(III) (50%)+kaolinite-US

## Annexe 6

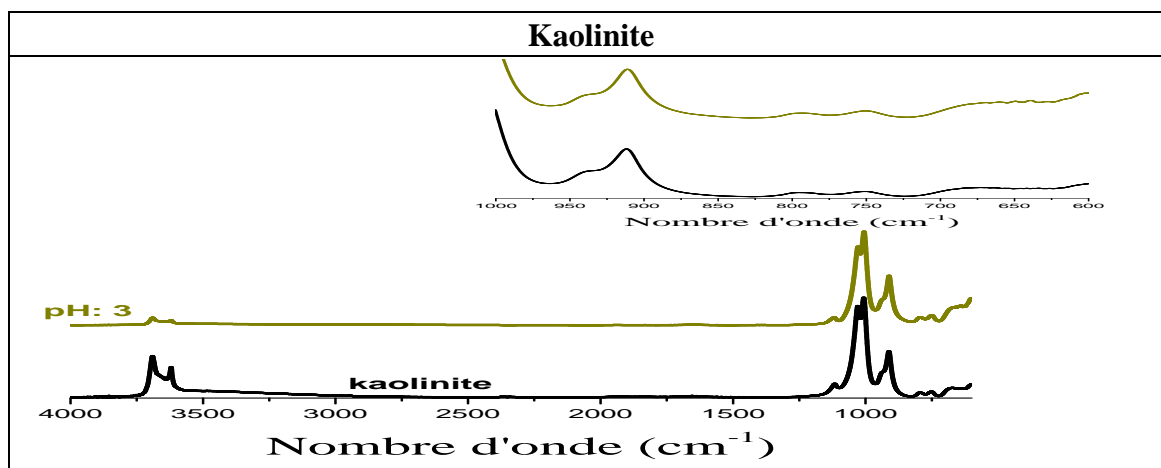
## Caractérisation de l'élimination des ions Cr(VI) par le composite Fe(III) (50%)-kaolinite



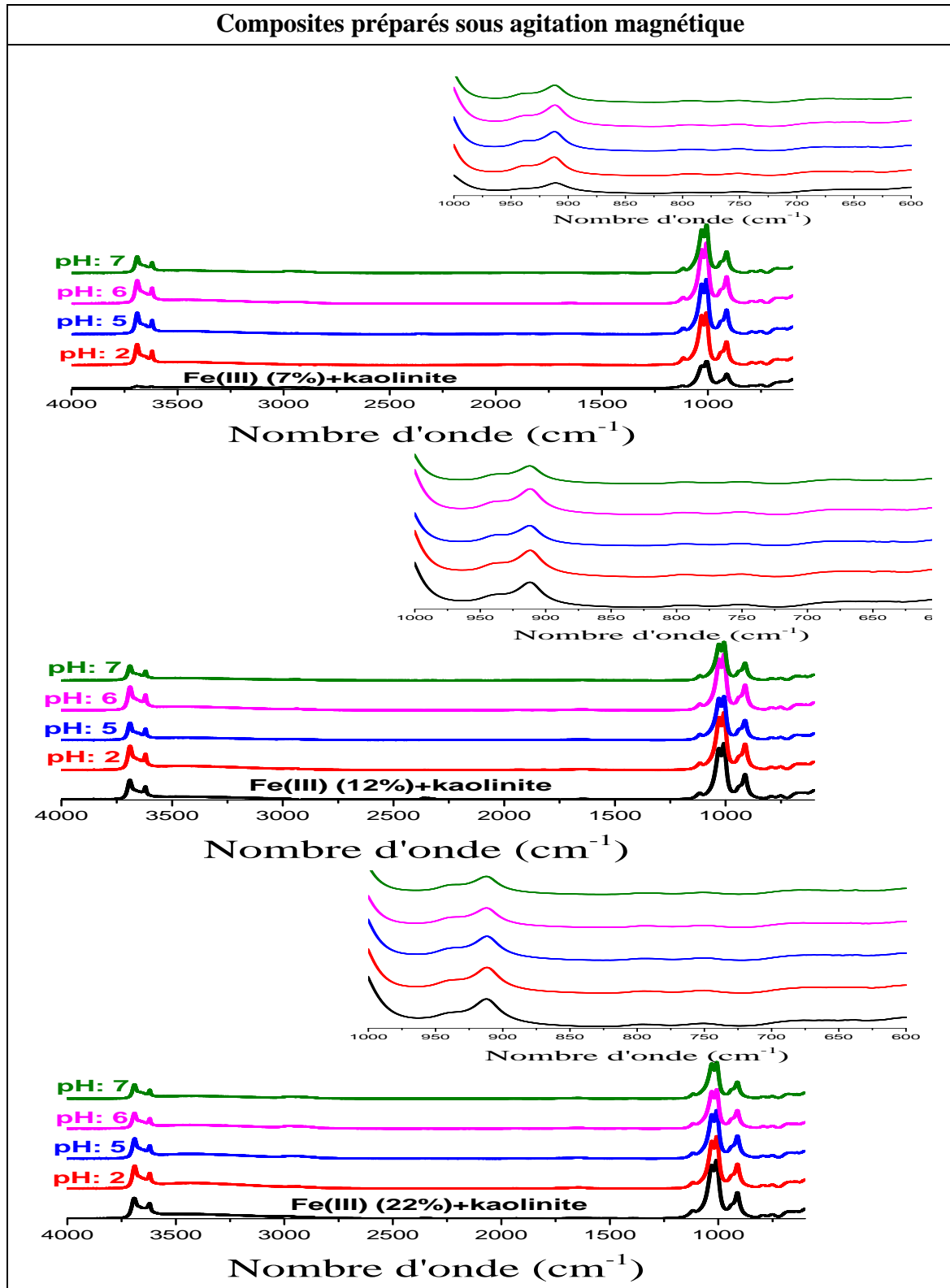
## Annexe 7

### Spectres ATR-FTIR de la kaolinite et des composites Fe(III)-kaolinite après contact avec les ions Cr(VI)

Spectromètre Nicolet iS10; cristal germanium Ge;  
gamme: 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ ; 64 scans; résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ )



.../...



.../...

.../...

