



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté Des Sciences Exactes et de l'Informatique

Domaine des Sciences de la Matière

Département de physique

Projet de Fin d'Études

Pour obtenir le diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

M^{elle} Khadidja DALLACHE

Sujet :

Caractérisation des phases ferriques dans un matériau adsorbant

Soutenu le : 25/05/2017

Devant le jury composé de :

M A. AIBOUT	Professeur	ENS de Mostaganem	Président
M M. TERKI-HASSAINE	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
M ^{me} H. HENTIT	MCA	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire: 2016/2017

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I

LES PHASES DE FER- CARACTERISTIQUES

I. Introduction	3
II. Hydroxyde de fer	3
II.1. La lépidocrocite	3
II.3. L'akaganéite	3
II.2. La Goethite (α -FeOOH)	3
III. Oxydes de fer	4
III.1. La wüstite FeO	4
III.2. La maghémite	5
III.3. L'hématite	5
III.3.1. Composition chimique et structure cristalline	5
III.3.2. Description de la structure hexagonale de l'hématite α -Fe ₂ O ₃	5
III.4. La magnétite	8
III.4.1. Composition chimique et structure cristalline de Fe ₃ O ₄	8
III.4.2. Description simple de la structure spinal	8
III.4.3. Distribution des ions métalliques dans les sites octaédriques et tétraédriques de Fe ₃ O ₄	10
III.5 Propriétés physico-chimiques	11
IV. Relation entre les différentes phases de fer	11
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	13

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. Spectrométrie par résonance gamma nucléaire	14
I.1. Introduction	14
I.2. Principe	14
I.3. Les interactions hyperfines	17
I.3.1. Interaction monopolaire électrique	17
I.3.2. Interaction quadrupolaire et séparation quadrupolaire	20

I.3.3. Interaction dipolaire magnétique	21
I.4. Autres paramètres mesurés	22
I.4.1. La largeur de raie Γ	22
I.4.2 Intensités relatives A	23
I.5. Conditions expérimentales	23
I.5.1 La source	24
I.5.2. Équipement	25
II. Diffraction des rayons x	26
II.1. Principe	26
III. Analyse par spectrophotométrie UV-VISIBLE	27
III.1. Principe de la spectrophotométrie UV-VISIBLE	27
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	29

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DES PHASES FERRIQUES DANS LE MATERIAU ÉTUDIÉ

I. Introduction	30
II. Matériau étudié	30
III. Caractérisation des matériaux traités	30
III.1. Caractérisation du solide M 100	31
III.1.1. Spectroscopie Mössbauer du M 100	31
III.1.2. Diffraction des rayons X de M 100	32
III.2. Caractérisation du solide M 250	32
III.2.1. Spectre Mössbauer du M 250	32
III.2.2. Diffraction des rayons X du M 250	33
III.3. Caractérisation du solide M 500	34
III.3.1. Spectre Mössbauer du M 500	34
III.3.2. Diffraction des rayons X du M 500	36
III.4. Caractérisation du solide M 800	36
III.4.1. Spectre Mössbauer du M 800	36
III.4.2. Diffraction X du M 800	38
III.5. Caractérisation du solide M 1000	38
III.5.1. Spectre Mössbauer du M 1000	38
III.5.2. Diffraction des rayons X du M 1000	40

IV. Synthèse et conclusion	41
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	42

CHAPITRE IV

ADSORPTION DU COLORANT SRL-150 SUR LES MATÉRIAUX

I. Introduction	43
II. Généralités sur l'adsorption	43
II.1. Définition	43
II.1.1 .Adsorption physique (physisorption)	44
II.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)	44
II.2 .Caractéristiques des adsorbants	44
II.2.1. Structure poreuse	44
II.2.2. Surface spécifique	45
II.3. Cinétiques d'adsorption	46
II.3.1. Isothermes d'adsorption	46
III. Matériels et Méthodes	50
III.1. Matériels	50
III.2. Méthodes	51
III.2.1. Cinétique d'adsorption	51
III.2.2. Paramètres influençant l'adsorption	51
III.2.3. Isothermes d'adsorption	52
IV. Résultats et discussions	53
IV.1 .Détermination de la longueur d'onde maximale	53
IV.2. Courbe d'étalonnage.....	53
IV.3. Cinétique de sorption	54
IV.4 .L'influence du type d'adsorbant	55
IV.5. Effet du pH	56
IV.6. Effet du rapport m/V	57
IV.7. Isotherme d'adsorption	57
IV.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	58
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	62

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les colorants, utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, et dans les industries alimentaires et cosmétiques, ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement (rejets liquides des industriels) ce qui nécessitent des procédés physico-chimiques pour les éliminer.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Les matériaux à base de fer, traité (thermiquement ou chimiquement) ou non, sont connus pour leur grande capacité d'adsorption des colorants mais la phase responsable de cette capacité n'est généralement pas définie.

Parmi les composés à base de fer, les oxydes et hydroxydes de fer présentent diverses phases qui évoluent avec la température. Plusieurs techniques permettent de caractériser ces phases. La spectroscopie Mössbauer et la diffraction des rayons X se complètent bien pour cela.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un matériau traité au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'Université de Mostaganem. Ce matériau contenant des phases de fer est traité thermiquement à des températures différentes. Pour définir les différentes phases ferriques, une technique de pointe à savoir, la spectroscopie par résonance gamma nucléaire (spectroscopie Mössbauer) sera employée. Les résultats obtenus à partir de cette technique seront confirmés est enrichis par une analyse par diffraction des rayons X des matériaux.

Ces matériaux, traités thermiquement, seront valorisés en étudiant leur efficacité dans l'élimination d'un colorant. Nous définirons ainsi la phase ferrique la plus efficace pour la réaction.

Ce travail sera ainsi réparti en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous donnerons des notions générales sur les phases de fer et leurs caractéristiques structurales.

Au deuxième chapitre nous présenterons les principes théoriques et pratiques des techniques de caractérisation employées dans ce travail à savoir, la spectroscopie Mössbauer et la diffraction des rayons X.

Les résultats des caractérisations seront présentés au troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre nous valoriserons nos matériaux en étudiant leur efficacité comme adsorbants du colorant SRL-150. Cette étude nous permettra de conclure sur la phase ferrique responsable de cette efficacité.

CHAPITRE I

LES PHASES DE FER- CARACTERISTIQUES

I. Introduction :

Le Fer est, après l'aluminium, est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre. On le trouve sous forme métallique, oxyde ou hydroxyde plus ou moins hydratés et plus ou moins bien cristallisés. Cet élément de symbole Fe et de numéro atomique 26 (distribution des électrons sur les couches électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) perd facilement ses deux électrons 4s se transformant ainsi en ions ferreux Fe^{2+} . Cet ion peut s'oxyder à son tour en ion ferrique Fe^{3+} .

Ce chapitre est une petite revue bibliographique sur les phases de fer les plus connues et particulièrement celle qui seront étudiées dans ce travail.

II. Hydroxyde de fer :

II.1. La lépidocrocite :

Ce minéral a pour formule $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\gamma\text{-FeO(OH)}$. Se présente sous forme de cristaux d'une belle couleur rouge – vif extrêmement petits très difficiles à observer par la méthode optique ; Sa température de décomposition se situe à 250°C et sa densité $d = 3,97$.

La lépidocrocite cristallise dans la structure orthorhombique groupe d'espace Cmc₂m avec les paramètres de maille suivants [1] : $a = 3,072(2) \text{ \AA}$, $b = 12,516(3) \text{ \AA}$, $c = 3,873(2) \text{ \AA}$.

II.3. L'akaganéite :

Cette phase $\beta\text{-FeOOH}$ cristallise dans la structure quadratique (groupe d'espace I4/m) avec les paramètres de maille suivants [2]: $a = b = 10,535 \text{ \AA}$, $c = 3,030 \text{ \AA}$.

II.2. La Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) :

La Goethite a une littérature particulièrement riche pour ses applications comme un adsorbant modèle dans la science de l'environnement et la technologie [3]. Il est connu que la goethite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. Sa couleur est jaune (ocre) et sa densité varie de 3,8 à 4,4.

La goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ est isostructurale de la diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$ [4]. Sa structure a été étudiée en 1968 par A. Szytula [5]. L'ion Fe^{3+} est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent trois ions O^{2-} et trois ions OH^- appelés ligands. Elle cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma. Les paramètres de la maille ont pour valeurs [3] : $a = 9,95 \text{ \AA}$, $b = 3,01 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$.

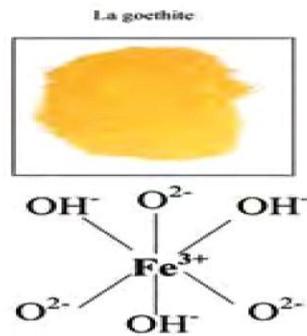


Figure 1 : les ligands dans la goéthite

III. Oxydes de fer :

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes à citer :

- 1- L'oxyde de fer (II) FeO « oxyde ferreux ».
- 2- L'oxyde de fer(III) Fe_2O_3 « oxyde ferrique » dont :
 - a- La maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
 - b- L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
- 3- L'oxyde de fer (II, III) Fe_3O_4 « oxyde magnétique ».

III.1. La wüstite FeO :

La wüstite FeO n'est en fait présente dans la nature que sous une forme stœchiométrique Fe_{1-x}O , x étant de l'ordre de 5% au moins (la forme stœchiométrique a cependant pu être stabilisée en laboratoire). Elle cristallise dans la structure sel gemme du NaCl de paramètre de maille 0,433 nm, est semi-conductrice (bande interdite 2,4 eV). C'est de plus, un antiferromagnétique de température de Néel $T_N = 198 \text{ K}$ [6].

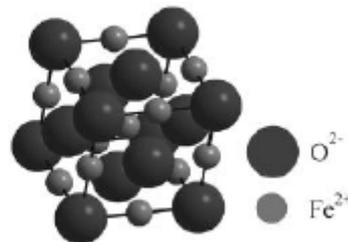


Figure 2 : Structures cristallographiques de la wüstite (structure de type NaCl)

III.2. La maghémite :

Cette phase a pour formule $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ C'est un oxyde rare de densité égale à 4,90 et de couleur brune claire.

La maghémite possède une structure spinelle similaire à celle de la magnétite (que nous évoquerons ultérieurement) mais en diffère par la présence de lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique des sites octaédriques. Le paramètre de maille de la magnétite est $a = 8,396 \text{ \AA}$ et celui de la maghémite est $a = 8,347 \text{ \AA}$ [7].

III.3. L'hématite :

III.3.1. Composition chimique et structure cristalline :

L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ doit son nom à sa couleur rouge orange (couleur brique). Sa densité d est égale à 5,26. Très abondante dans la nature, où on la trouve aussi bien à l'état massif qu'à l'état de fine dispersion, elle est constituée d'oxygène et de fer trivalent et cristallise dans la structure type corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). La structure de l'hématite peut être décrite soit dans le système rhomboédrique, soit dans le système hexagonal [8].

En considérant ce dernier, les ions oxygène sont arrangés en un assemblage hexagonal compact et deux tiers des sites octaédriques sont occupés par les ions fer trivalents. La maille élémentaire contenant deux atomes possède deux types d'interstices :

- Des interstices tétraédriques (T) au nombre de 12.
- Des interstices octaédriques (O) au nombre de 6.

Dans le cas de la structure hexagonale, les atomes de fer occupent seulement les deux tiers des sites octaédriques et aucun des sites tétraédriques. Ainsi, dans la maille élémentaire constituée de trois plans d'atomes d'oxygène A-B-A, seulement quatre sites octaédriques sont occupés.

III.3.2. Description de la structure hexagonale de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

Les plans d'atomes d'oxygène (distants de $2,295 \text{ \AA}$) s'empilent suivant la séquence A-B-A-B-A. Entre chaque paire de plans d'atomes d'oxygène (A-B et B-A), deux plans d'atomes de fer s'organisent. Ces plans sont de natures différentes : on distingue trois types de plans d'atomes de fer notés a, b et c, qui se succèdent et alternent le long de l'axe sénaire. Chacun de ces trois plans contient des atomes de fer dans un site octaédrique particulier. La séquence se renouvelle ainsi tous les six plans d'atomes d'oxygène, soit $c_\alpha = 6d_{(001)}$.

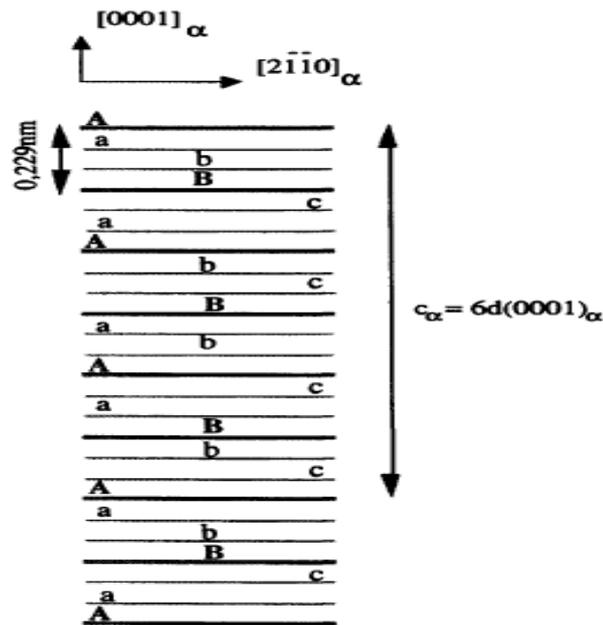


Figure 3: Disposition schématique des plans d'atomes d'oxygène

La distance entre les plans d'atomes d'oxygène est de 0,229 nm. La périodicité de la maille se reproduit tous les six plans d'atomes d'oxygène.

La projection des positions atomiques des atomes de fer sur un plan parallèle aux plans d'empilement compact est donnée sur les figures 4a et 4b. La figure 4a présente les projections des deux plans d'atomes de fer (a et b) entre (A-B), et la figure 4b présente les projections des deux plans d'atomes de fer (c et a) entre (B-A). La maille ABCD, représentée sur la figure 5, contient :

- Pour les atomes d'oxygène situés dans le plan A : quatre atomes sont aux sommets du losange et deux sont sur une face du losange ($4/4 + 2/2 = 2$).
- Pour les atomes d'oxygène situés dans le plan B : quatre atomes sont sur les arêtes du losange et un est à l'intérieur de la maille ($4/2 + 1 = 3$).

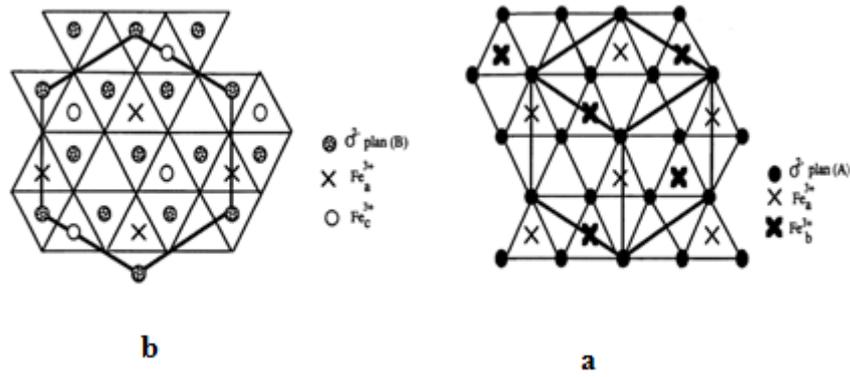


Figure 4 : Projection des plans d'atomes de fer dans le plan (0001)

a : Entre la séquence A-B (On a représenté seulement les plans d'atomes d'oxygène A).

b : Entre la séquence B-A (On a représenté seulement les plans d'atomes d'oxygène B).

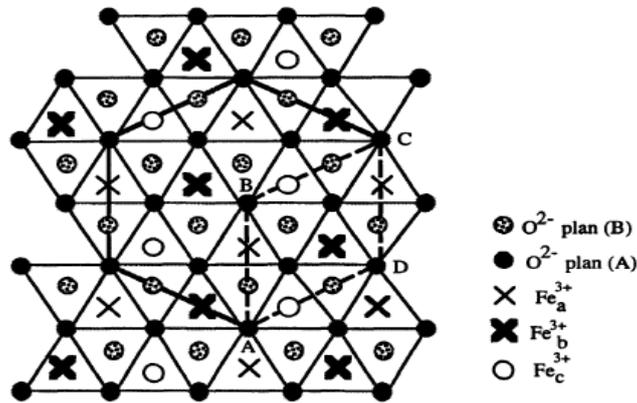


Figure 5 : Représentation plane de la structure hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le losange ABCD représente la maille hexagonale

Ainsi, pour les atomes d'oxygène, le nombre d'atomes par maille est :

$$(3 \times 4) + (2 \times 3) = 18 \text{ atomes d'oxygène/maille.}$$

Pour les atomes de fer, quatre atomes sont sur les arêtes du losange et un est à l'intérieur de la maille ($4/2 + 1 = 3$). Le nombre d'atomes de fer par maille est alors : $3 \times 4 = 12$ atomes de fer /maille. L'hématite appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$ [9].

III.4. La magnétite :

La magnétite, minéral naturel, de formule chimique Fe_3O_4 est l'un des matériaux magnétiques le plus anciennement connu. La structure spinelle à laquelle elle appartient a été établie pour la première fois par W. H. Bragg [10] et S. Nishikawa [11] par diffraction des rayons X. Leurs conclusions ont été largement confirmées par des études de diffraction des neutrons : Shull et al [12] ont montré que Fe_3O_4 était un spinelle inverse.

III.4.1 Composition chimique et structure cristalline de Fe_3O_4 :

La formule chimique générale des ferrites de structure spinelle est $\text{Me}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$, où Me^{II} désigne un ion métallique bivalent. Dans le cas de la magnétite, cet ion bivalent est l'ion d'un des éléments de transition.

La maille du spinelle Fe_3O_4 est cubique et contient huit groupements atomiques. Dans cette structure, les ions oxygène, plus gros que les ions métalliques, forment sensiblement un empilement cubique à faces centrées (CFC). Ce réseau possède deux sortes de sites interstitiels :

- Des sites tétraédriques (ou sites A) entourés de quatre atomes d'oxygène.
- Des sites octaédriques (ou sites B) entourés de six atomes d'oxygène.

La maille primitive cubique du réseau spinelle contient 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés par des ions métalliques, et 32 sites octaédriques dont 16 seulement sont occupés. La formule ionique de la magnétite s'écrira donc $\text{Fe}_8^{\text{II}}\text{Fe}_{16}^{\text{III}}\text{O}_4$.

III.4.2 Description simple de la structure spinelle :

La maille élémentaire peut se construire en plaçant les ions A^{2+} aux nœuds d'un réseau CFC. Pour décrire la structure d'une façon simple, il convient de diviser cette maille en huit petits cubes, appelés octants, d'arête $a/2$ qui sont de deux espèces différentes.

Les centres des octants A et B sont occupés respectivement par un site tétraédrique ou par un site octaédrique.

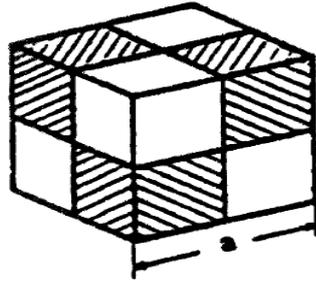


Figure 6 : Représentation du cristal élémentaire sous la forme d'un empilement de huit petits cubes (appelés octants) de côté $a/2$.

La moitié des huit petits cubes est occupée par des tétraèdres AO_4 , où A est un ion métallique en site tétraédrique, et l'autre moitié est occupée par des cubes de formule B_4O_4 , où B représente un ion métallique en site octaédrique.

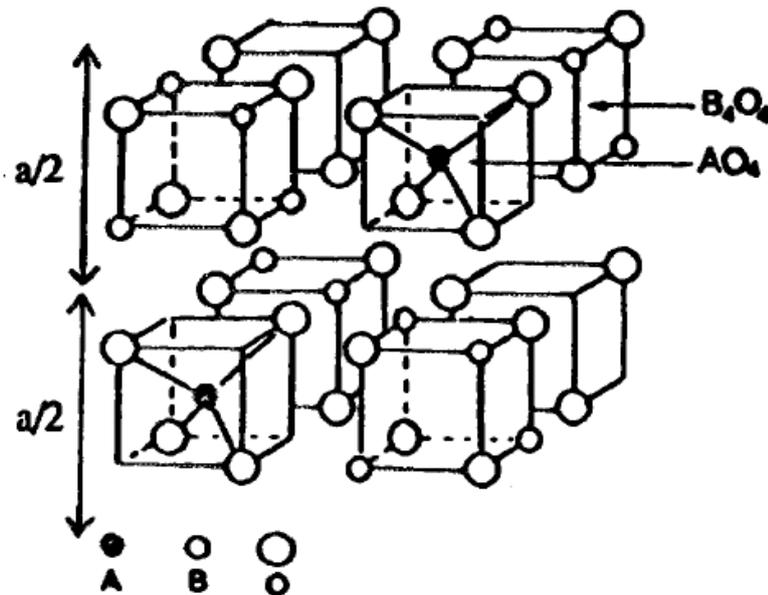


Figure 7 : La maille élémentaire est divisible en huit octants dont la moitié est occupée par des tétraèdres AO_4 et l'autre moitié par des cubes B_4O_4 .

La magnétite est un composé dans le système cubique et décrite par le groupe $Fd\bar{3}m$ [13].

III.4.3. Distribution des ions métalliques dans les sites octaédriques et tétraédriques de Fe_3O_4 :

Dans la maille primitive de la structure spinelle, huit sites tétraédriques et seize sites octaédriques se trouvent occupés par des ions métalliques. Le problème est de savoir comment les ions métalliques bivalents et trivalents (Fe^{2+} et Fe^{3+}) sont distribués dans les sites interstitiels. Nous savons que les distances entre un ion métallique et les atomes d'oxygène qui l'entourent sont relativement différentes pour les deux sites ($d_{O-octa} = 0,25 \text{ \AA}$ et $d_{O-tetra} = 0,216 \text{ \AA}$). De ce fait, les gros ions (Fe^{2+}) ont tendance à occuper les sites octaédriques et les plus petits (Fe^{3+}) les sites tétraédriques.

Dans le cas d'un oxyde mixte $M^I M_2^{II} O_4$ où $r_{M^{II}} > r_{M^I}$, les ions M^{II} pourront occuper les sites B, et les ions M^I plus petits se trouveront sur les sites A. C'est ce que l'on appelle une structure normale : c'est le cas de la structure spinelle minérale $MgAl_2O_4$.

Dans le cas contraire, le rayon de l'ion M^I étant plus grand que celui de l'ion M^{II} (cas de la magnétite), les ions M^I tendent à occuper les sites octaédriques. Les huit ions bivalents occupent alors les huit des seize sites octaédriques disponibles, tandis que les seize ions trivalents sont distribués uniformément sur les sites restants (octaédriques et tétraédriques). Les spinelles possédant une distribution ionique de cette nature sont appelées spinelles inversées. C'est le cas de la magnétite, pour laquelle les ions fer bivalents Fe^{2+} sont dans les sites octaédriques et les ions fer trivalents Fe^{3+} sont pour moitié en sites octaédriques et en sites tétraédriques. La structure spinelle de la magnétite est représentée sur la figure 8.

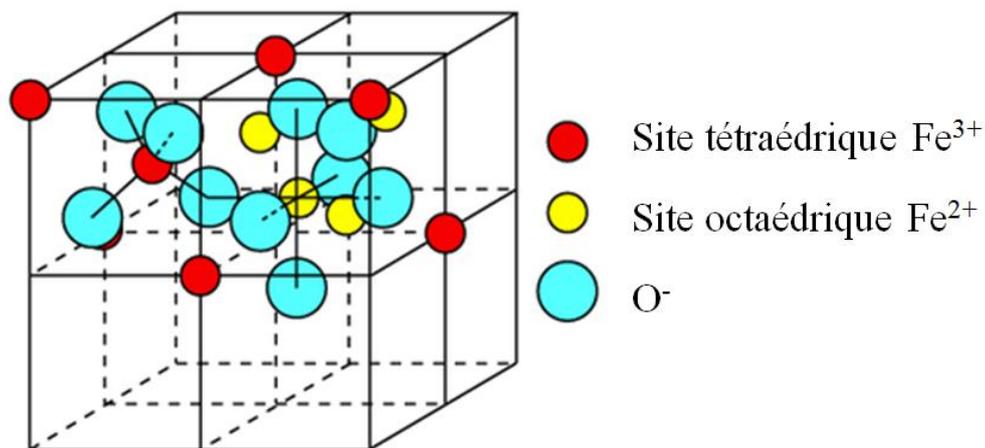


Figure 8 : la structure spinelle de la magnétite

III.5 Propriétés physico-chimique des oxydes de fer :

Quelques propriétés physico-chimiques des oxydes de fer (hématite, magnétite et maghémite), à l'état massif, sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des oxydes de fer

Oxyde de fer	Couleur	Masse molaire ($g.m^{-1}$)	Température de Fusion ($^{\circ}C$)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
Hématite	Rouge à noir	160	1350	5260
Magnétite	Noir	232	1583-1597	5180
Maghémite	Marron	160	-	4870

IV. Relation entre les différentes phases de fer :

L'hématite qui est très stable thermodynamiquement sous les conditions atmosphériques est la forme finale de nombreuses transformations des autres types d'oxydes de fer. L'hématite peut également être synthétisée et les méthodes les plus utilisées sont [14]:

- La décomposition thermique d'un hydroxyde de fer $FeOOH$ à une température entre 500 et 600.
- L'hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer III tel que $Fe(NO_3)_3$, $Fe(ClO_4)_3$, ou $FeCl_3$ en milieu acide (pH 1-2) ou à une température supérieure à $100^{\circ}C$.

La magnétite n'est pas stable thermodynamiquement sous une atmosphère d'oxygène et possède le magnétisme le plus important parmi les oxydes de fer. Elle peut être synthétisée par [14] :

- Une oxydation partielle d'une solution de fer II avec une solution de nitrate de potassium (KNO_3) dans un milieu alcalin à une température de $90^{\circ}C$.
- Une précipitation de deux solutions de sel de fer II et III avec un rapport fer II/fer III de 0,5 ou de 10.

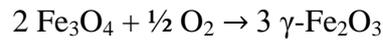
La maghémite est métastable. Elle peut être synthétisée par [14] :

- Un traitement thermique de la lépidocrocite ($\gamma-FeOOH$) ou de la magnétite dans un four à une température de $250^{\circ}C$ pendant deux heures.

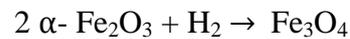
- Une oxydation de deux solutions de chlorure de fer (FeCl_3 et FeCl_2) sous un flux d'air à une température de 20 °C.

La transformation de phase entre les trois oxydes de fer (hématite, magnétite et maghémite) est possible sous certaines conditions [15] :

- La magnétite peut être oxydée en maghémite, sous air entre 200 et 500 °C selon la réaction :



- La maghémite est transformée en hématite par chauffage sous air entre 370 et 600 °C. Cette température de transformation dépend de la méthode de synthèse de la maghémite et de la présence d'impuretés.
- L'hématite peut être transformée en magnétite, entre 350 et 600 °C, sous une atmosphère réductrice (H_2 , CO , composé organique) selon la réaction :



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.P. Zhukhlistov, *Cristallography Reports*, 46 (2001).
- [2] C. Beinoit, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay (2007).
- [3] S. Belattar. Mémoire de magister, université Mentouri-Constantine (2009).
- [4] L. Francke, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques (2002).
- [5] A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A.Wanic, W.Wolski, *Physica Status Solidi*, 26(1968)429.
- [6] A. Bataille, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2005).
- [7] R. Lakhal, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2016).
- [8] S. Meillon, Thèse de Doctorat, Département D'études Du Comportement Des Matériaux, France (1996).
- [9] *Tables Internationales de Cristallographie*, n°167, 1995.
- [10] W.H. Bragg, *Nature* 95(1915)561.
- [11] S. Nishikawa, *Proc. Tokio Math. Phys. Soc.*, 8(1915)199.
- [12] C. G. Shull, J. S. Smart, *Phys. Rev.*, 76(1949)1256.
- [13] *Tables Internationales de Cristallographie*, n°227, 1995.
- [14] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the laboratory preparation and characterization*, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2000).
- [15] R. M Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003.

CHAPITRE II
TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. Spectrométrie par résonance gamma nucléaire :

I.1. Introduction :

L'effet Mössbauer a été découvert en 1957 par Rudolf. Mössbauer, mais ce n'est qu'en 1960 que son utilisation a connu un essor considérable lorsqu'il fut démontré que le fer présentait cet effet.

La spectroscopie Mössbauer, appelée méthode de résonance gamma nucléaire, est une technique nucléaire non destructive basée sur l'émission et l'absorption sans recul de rayons gamma par un noyau lié dans un réseau solide. Les énergies des rayons mis en jeu reflètent les interactions électriques et magnétiques du noyau avec son cortège électronique d'une part et d'autre part avec le réseau dans lequel il est engagé.

Cette technique principalement connue pour l'étude des matériaux à base de fer, peut être utilisée pour une quarantaine d'isotope.

I.2. Principe :

Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit lorsqu'un photon γ , émis par un noyau émetteur S lors de la désintégration, est absorbé par un noyau absorbeur A identique, qui passe alors, dans un état excité (Figure 1).

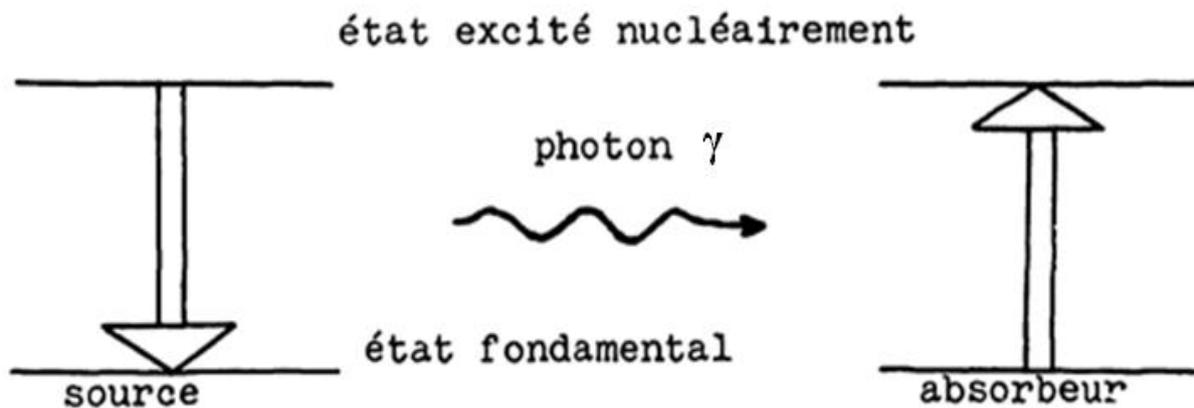


Figure 1 : Principe théorique d'une absorption résonnante.

L'absorption résonnante en spectroscopie Mössbauer implique que la source et l'absorbeur étudié soient du même isotope. Le tableau 1 regroupe quelques isotopes avec lesquels on peut réaliser une analyse par spectroscopie Mössbauer.

Tableau 1 : Quelques isotopes étudié par spectroscopie Mössbauer et sources correspondantes

Sources pour les principaux éléments étudiés en catalyse						
Isotope étudié	^{57}Fe	^{199}Sn	^{121}Sb	^{99}Ru	^{193}Ir	^{195}Pt
Isotope source	^{57}Co	$^{119\text{m}}\text{Sn}$	$^{121\text{m}}\text{Sn}$	^{99}Rd	^{193}Os	^{195}Au
Energie (keV) (E_0)	14,4	23,9	37,2	90,0	73,0	98,8

Dans l'étude des matériaux contenant du fer. La source utilisée est une source radioactive de Cobalt 57 ($^{57}\text{Co}^*$). C'est la plus utilisée, pour sa durée de vie.

La réalisation pratique de l'effet Mössbauer consiste à moduler par effet Doppler l'énergie des photons γ émis par la source, c'est-à-dire appliquer une vitesse variable v à la source telle que :

$$E = E_0(1 \pm \frac{v}{c}) \quad (1)$$

c : célérité de la lumière dans le vide

La distribution des énergies E de la transition nucléaire autour de la valeur moyenne E_0 est donnée par l'expression Lorentzienne :

$$W(E) = \frac{1}{1 + (\frac{E-E_0}{\Gamma/2})^2} \quad (2)$$

$\Gamma = h/2\pi\tau$ est la largeur de raie à mi-hauteur, liée à la durée de vie moyenne τ de l'état excité (h est la constante de Planck et τ est de l'ordre de quelques nanosecondes).

Dans les états liquides et gazeux, les noyaux peuvent se mouvoir librement lorsqu'ils émettent un rayonnement gamma ce qui rend impossible l'observation de l'effet Mössbauer. Dans l'état solide, le recul peut être absorbé par l'ensemble du réseau.

L'expression de l'énergie de recul E_R [1] :

$$E_R = \frac{E^2}{2Mc^2} \quad (3)$$

Avec : E : Énergie de la radiation γ ,

M : Masse du noyau,

c : Célérité de la lumière.

Cette équation montre que, plus la masse de l'échantillon est grande plus l'énergie de recul est petite. Ainsi, l'énergie de recul est éliminée lorsque le recul est communiqué à l'ensemble de l'échantillon.

Une autre perturbation importante demeure alors qui est l'extraction de phonons car la fréquence de vibration des atomes est de l'ordre de 10^{-12}s^{-1} , ce qui correspond à 10^{-3} eV .

- Si E_R est supérieure à l'énergie de liaison, l'atome casse sa liaison ce qui crée une lacune.
- Si E_R est comprise entre l'énergie de liaison et l'énergie des phonons, il y a excitation locale du réseau. Cette énergie se dissipe par échauffement.
- Si $E_R < E$ phonons, alors la probabilité d'émission sans recul est non nulle car elle est masquée par le mouvement vibratoire des atomes.

Si nous adoptons le modèle de Debye pour les vibrations du réseau solide, le quantum d'énergie caractéristique est $h\Omega_{max}$ ou $K_B T_D$. Où Ω_{max} est la fréquence maximale ou encore la fréquence la plus probable, K_B la constante de Boltzmann et T_D la température de Debye. La condition d'observation de l'absorption et l'émission sans recul et sans excitation des phonons devient alors [1] :

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \leq 2K_B T_D \quad (4)$$

Donc la possibilité de réaliser la spectroscopie Mössbauer est donnée par la probabilité d'émission et l'absorption sans recul et sans excitation des phonons. Cette probabilité est traduite par une certaine fraction f des noyaux qui effectuent la transition en émettant ou en absorbant un photon doté de toute son énergie. C'est le facteur de Lamb-Mössbauer ou debye-Waller qui est directement lié à l'intensité mesurée de l'absorption résonnante et qui s'exprime par :

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (5)$$

où k est le vecteur d'onde du rayonnement γ et $\langle x^2 \rangle$ la valeur quadratique moyenne du déplacement atomique dans la direction de k . La mesure de f est une mesure directe de $\langle x^2 \rangle$.

L'effet Mössbauer n'apparaît que si f n'a pas une valeur trop faible. Les conditions à réaliser sont les suivantes (elles découlent de l'expression de f) [2] :

- Le déplacement des atomes doit être faible devant la longueur d'onde du rayonnement.
- La température doit être aussi basse que possible par rapport à la température de Debye.

- L'énergie de recul doit être faible, donc l'énergie de la transition pas trop élevée et la masse des atomes pas trop petites.

I.3. Les interactions hyperfines :

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement, qui perturbent les niveaux d'énergie nucléaires par translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Les interactions observables par spectrométrie Mössbauer sont de trois types (Figure 2) et donne et donnent accès aux informations chimiques les plus usuelles.

I.3.1. Interaction monopolaire électrique :

C'est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Elle translate les niveaux nucléaires fondamentaux et excités . La raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité δ appelée *déplacement isomérique* (figure2(a)). Ce paramètre nous renseigne sur l'état d'oxydation, la coordinence, la covalence des atomes absorbeurs.

➤ **Le déplacement isomérique :**

L'écart entre l'énergie de la raie d'émission (E_s) de la source et celle de la raie d'absorption de l'échantillon étudié (E_a) est appelé « déplacement isomérique ». Ce paramètre ne fait intervenir que la taille du noyau, par l'intermédiaire du rayon, et la densité de charge. Cet effet se traduit par un déplacement des niveaux nucléaires δ dans la source et dans l'absorbant. Ce paramètre trouve son origine dans l'interaction monopolaire W_0 qui conduit à l'expression du déplacement d'un niveau nucléaire δ peut être calculé et exprimé selon la formule suivante [1] :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \langle r^2 \rangle |\Psi(0)|^2 \quad (6)$$

Où $\Psi(0)$ est la densité de charge électronique au noyau.

Le déplacement d'énergies résultant des deux niveaux du noyau source et des deux niveaux du noyau absorbant fait donc intervenir :

- Une variation du rayon quadratique moyen entre l'état excité $\langle r_e^2 \rangle$ et l'état fondamental $\langle r_f^2 \rangle$,
- Une différence de densité électronique au noyau entre la source (s) $|\psi_s(0)|^2$ et l'absorbant (a) $|\psi_a(0)|^2$ Soit :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \{ \langle r_e^{-2} \rangle - \langle r_f^{-2} \rangle \} \{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \} \quad (7)$$

Si l'on exprime $\langle r_e^{-2} \rangle - \langle r_f^{-2} \rangle$ par $R^2(\Delta R/R)$, l'expression du déplacement isomérique devient :

$$\delta = \frac{4\pi}{3} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \} \quad (8)$$

Le terme $|\Psi_s|^2$ est relatif à la source qui doit être précisée. Le terme $Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R}$ étant caractéristique de l'élément analysé, on constate que le déplacement isomérique ne dépend plus que du terme $|\Psi_a(0)|^2$, en fonction duquel il varie linéairement.

Expérimentalement si $\Delta R/R$ est positif, un déplacement isomérique de plus en plus grand traduit une augmentation de $|\Psi_a(0)|^2$ par rapport à $|\Psi_s(0)|^2$. Si $\Delta R/R$ est négatif l'effet est inversé.

Le schéma des niveaux correspondants est représenté sur la figure 2a. Permettant de donner l'information sur la densité de charge électronique au noyau en question (^{57}Fe dans notre cas), le déplacement isomérique renseigne donc sur l'état d'oxydation, l'ionicité des liaisons, le nombre de coordinations et la délocalisation des électrons.

Cas du ^{57}Fe :

Pour le ^{57}Fe , ce sont les électrons 4s qui sont à l'origine du déplacement isomérique, mais à partir de la couche 3s, il y a écrantage par la couche 3d. la valeur de $\Delta R/R$ est négative ($-1,8 \times 10^{-3}$) [3], la diminution de la densité électronique au noyau fait augmenter le déplacement isomérique.

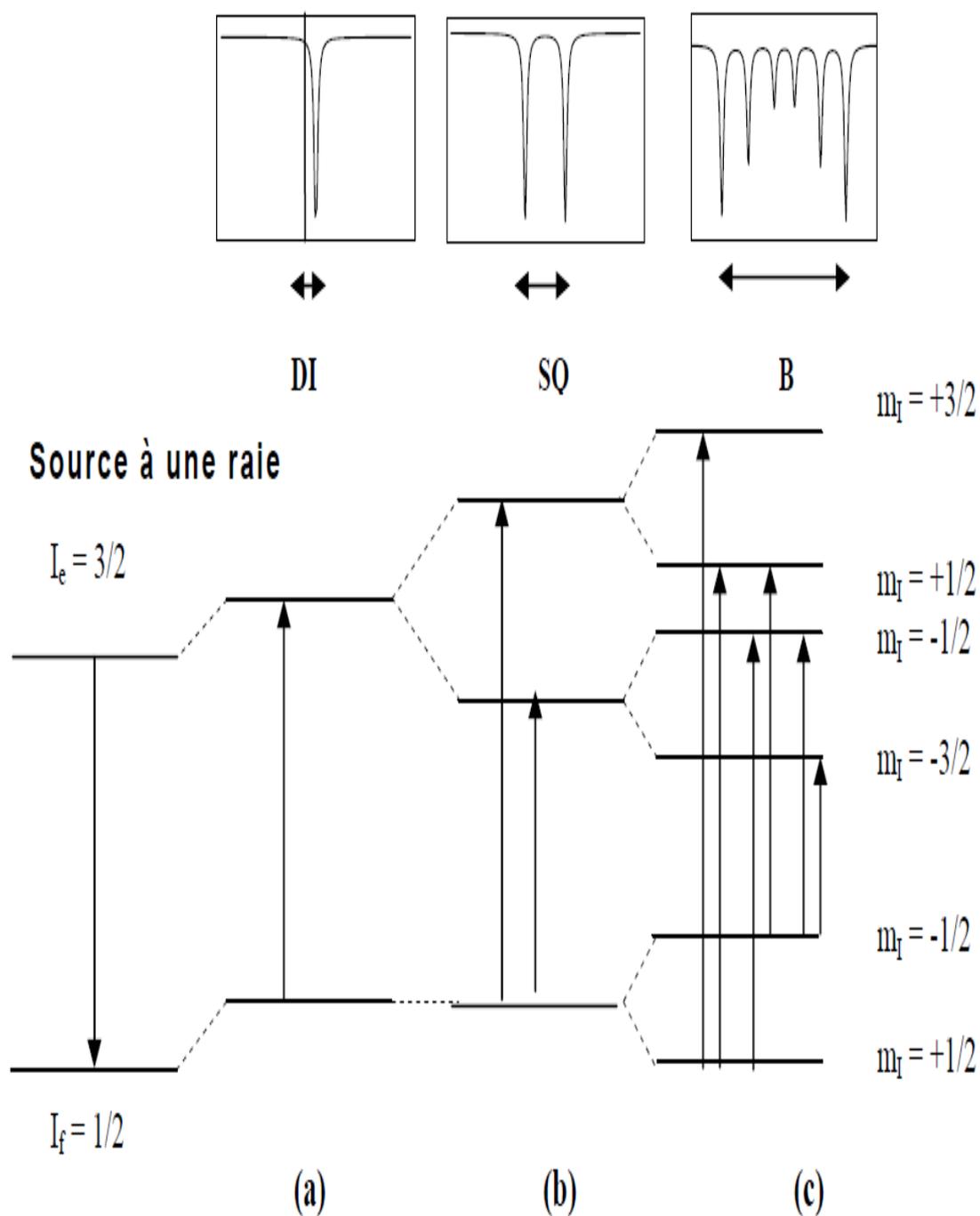


Figure 2 : Diagramme représentant les diverses interactions : (a) interaction monopolaire électrique, (b) interaction quadrupolaire électrique, (c) interaction dipolaire magnétique [4]

I.3.2. Interaction quadrupolaire et séparation quadrupolaire :

Dans les noyaux, il existe une interaction du moment quadrupolaire T_q du noyau avec le gradient de champs électrique V_{zz} créé par les charges voisines qui est non nul dès que la distribution de la charge nucléaire est non sphérique. L'hamiltonien décrivant cette interaction a pour valeurs propres [4] :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(2I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^2 \quad (9)$$

Où V_{zz} est la composante du GCE suivant l'axe principale Oz, I est le spin nucléaire, m_I le nombre quantique magnétique nucléaire et η le paramètre d'asymétrie du GCE donné par [1] :

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right| \text{ Avec } |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (10)$$

Un niveau de spin I se voit dégénéré $(2I+1)$ fois. L'interaction quadrupolaire électrique mène à une dégénérescence de ce niveau (figure 2(b)). Les énergies des sous-niveaux sont données par l'expression [1] :

$$W = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} \sqrt{(I \pm m + 2)(I \pm m + 1)(I \pm m)(I \pm m - 1)} \right] \quad (11)$$

A partir de cette expression, nous pouvons déterminer l'écart en énergie de deux sous-niveaux. Pour les noyaux ^{57}Fe l'état fondamental ($I=1/2$) n'est pas affecté tandis que le premier état excité ($I=3/2$) est scindé en deux niveaux décalés par rapport à la position initiale du niveau où l'effet quadrupolaire était absent, d'une quantité SQ appelée séparation quadrupolaire et donnée par l'expression [4] :

$$SQ = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^2 \quad (12)$$

L'effet quadrupolaire est influencé par tout ce qui modifie le gradient de champ électrique au noyau. Ce gradient trouve son origine, d'une part, dans l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de l'atome résonant et, d'autre part, dans l'asymétrie de la distribution des charges extérieures. Ainsi, la séparation quadrupolaire permet de caractériser les défauts ponctuels bidimensionnels, les effets de déformation et d'anisotropie comme les orientations préférentielles ou encore les effets de polarisation et de texture.

Cas du ^{57}Fe :

Le fer a la configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^6$ présente une répartition non sphérique. Le sixième électron introduit une dissymétrie et crée un gradient du champ électrique (GCE) important.

Par contre, Fe^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^5$ donne une répartition sphérique. Mais plongé dans un environnement de faible symétrie, il peut donner une séparation quadrupolaire.

I.3.3. Interaction dipolaire magnétique :

La troisième interaction hyperfine accessible est l'interaction dipolaire magnétique résultant de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire m du noyau et un champ magnétique interne (ou externe) au solide ce dernier lève la dégénérescence des niveaux de spin I dégénéré $(2I+1)$ fois (figure 2(c)). Le couplage du moment magnétique $\vec{\mu}$ avec le champ magnétique \vec{H} est exprimé par le hamiltonien d'interaction magnétique [1] :

$$H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (13)$$

g est le rapport gyromagnétique et μ_N est le magnéton nucléaire.

Les valeurs propres correspondantes sont :

$$E_m = -g \mu_N H m_I \quad (14)$$

m_I pouvant prendre $2I+1$ valeurs (entières ou demi-entières) est le nombre quantique magnétique.

Un champ magnétique lève la dégénérescence du niveau de spin I en $2I+1$ sous niveaux. On observe alors un spectre qui contient autant de raies qu'il y a de transitions permises.

Quand il s'agit d'un champ interne, il est mesuré par la spectroscopie Mössbauer avec une assez bonne précision, comme étant proportionnel à l'écartement des raies extrêmes.

Dans le cas du ^{57}Fe , il existe beaucoup d'oxydes ou hydroxyde de fer présentant un magnétisme ordonné. Pour l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par exemple, le niveau $I = \frac{3}{2}$ se scinde en quatre niveaux $m = -\frac{3}{2}; -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{3}{2}$, tandis que le niveau $I = \frac{1}{2}$ se dédouble en $m = -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}$. Les seules transitions nucléaires permises par les règles de sélection sont $\Delta m = -1, 0, +1$. On aura ainsi six transitions permises qui donneront chacune une raie sur le spectre (un sextet) (figure 2c).

La mesure du champ magnétique au site nucléaire renseigne sur la délocalisation des spins et leur arrangement spatial .elle permet une caractérisation approfondie du solide.

Lorsqu'on des petites particules (grains) de tailles nanométriques possédant un moment magnétique, les plus petites peuvent se manifester comme superparamagnétique et donner un spectre Mössbauer constitué d'un doublet ou d'une raie unique au lieu du sextet habituel. Ceci est dû au fait que le temps de relaxation τ_R est inférieur au temps d'observation qui est ici le temps de précision de Larmor nucléaire τ_L . Le champ interne moyen est nul et la dégénérescence n'apparaît pas.

Le temps de relaxation qui est le temps nécessaire pour le basculement d'une position de facile aimantation à une autre, pour une particule considérée comme un monodomaine magnétique, est donné par l'expression :

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(-\frac{KV}{kT}\right) \quad (15)$$

Où : K est la constante d'anisotropie,

V est le volume du grain,

$\tau_0=KV_0/\hbar$ (V_0 : Volume atomique constituant un grain),

k est la constante de Boltzmann.

L'observation du sextet peut être rétablie en augmentant $\exp(KV/kT)$. Ceci peut être réalisé expérimentalement par la diminution de la température T. La diminution progressive de la température du solide se traduit par un « blocage » successif des grains en fonction de leur taille, permettant même d'en obtenir la distribution. On peut aussi fixer l'orientation des spins par l'application d'un champ magnétique externe.

I.4 Autres paramètres mesurés :

I.4.1 La largeur de raie Γ :

Ce paramètre caractérise la distribution des énergies E de la transition nucléaire autour d'une valeur moyenne E_0 . Cette distribution est donnée par l'expression lorentzienne :

$$P(E) = \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (16)$$

Où Γ est la largeur de raie à mi-hauteur.

Ce paramètre est relié à la vie moyenne τ du niveau excité par la relation d'incertitude de Heisenberg $\Gamma\tau=\hbar$.

La largeur de raie est directement influencée par les défauts de structure et caractérise le degré de cristallinité du solide étudié.

I.4.2 Intensités relatives A :

Les intensités des raies A dépendent des transitions dont elles proviennent et sont proportionnelles aux carrés des coefficients de Clebsch-Gordan.

Pour le ^{57}Fe , les intensités sont [1] :

- Dans le cas d'un monocristal :

$$\frac{A(3/2 \rightarrow 1/2)}{A(1/2 \rightarrow -1/2)} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{5/3 - \cos^2 \theta} \quad (17)$$

Où θ est l'angle polaire entre la direction du rayonnement γ et la direction d'observation des axes du GCE.

- Quand l'échantillon est constitué de noyaux orientés au hasard (poudre), il faut effectuer une moyenne sphérique, soit :

$$\frac{A_{3/2}}{A_{1/2}} = \frac{\int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta\right) \sin \theta d\theta} = 1 \quad (18)$$

D'où les pics sont d'intensités égales

Une autre façon de procéder pour avoir un doublet symétrique bien qu'avec un monocristal, est de prendre un angle $\theta = 54^\circ$, on a alors aussi des intensités égales pour les deux pics selon la relation (17).

I.5. Conditions expérimentales :

La réalisation d'une expérience Mössbauer nécessite comme éléments une source de rayonnement γ , un dispositif de modulation de l'énergie, un dispositif de comptage et un système de stockage des données.

Les échantillons à analyser contiennent des phases ferriques à déterminer et sont conditionnés sous forme de pastilles de diamètres compris entre 13 et 17 mm.

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire AIME de l'Université Montpellier II.

L'installation expérimentale employée est schématisée sur la Figure 3.

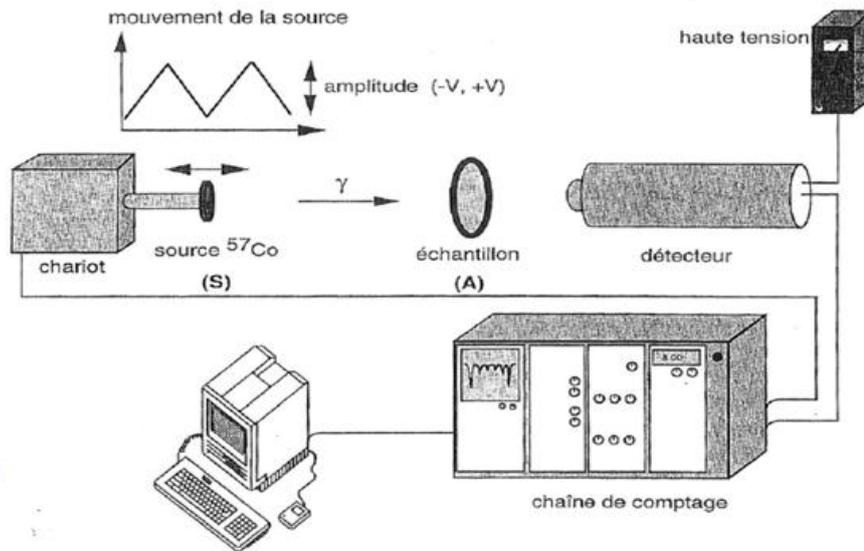


Figure 3 : Le montage expérimental de spectrométrie Mössbauer

I.5.1. La source :

Pour l'étude du fer, la source utilisée est le ^{57}Co inséré dans du rhodium.

Comme le montre la figure 4 [3], la désintégration à partir du noyau du ^{57}Co se fait par capture électronique en donnant le noyau ^{57}Fe dans un état excité de spin $5/2$. Ensuite il y a trois désintégrations possibles donnant lieu chacune à des rayonnements gamma d'énergies 137 keV ($5/2 \rightarrow 1/2$) et 122 keV ($5/2 \rightarrow 3/2$) puis 14,4 keV. C'est le dernier gamma de 14,4 keV qui correspond à la raie Mössbauer habituelle. Les noyaux ^{57}Fe contenus dans l'absorbant initialement dans l'état fondamental de spin $-1/2$ absorberont le photon gamma Mössbauer en passant à l'état de spin $-3/2$.

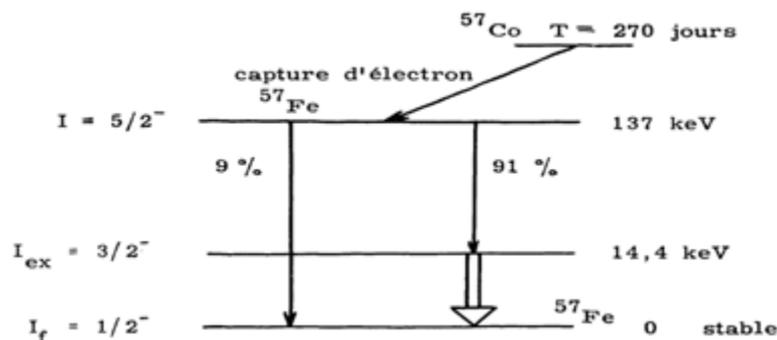


Figure 4 : Transition du fer utilisable dans la réalisation de l'effet Mössbauer.

I.5.2. Équipement :

Le spectromètre utilisé est de marque EG & G. Les spectres sont obtenus en mode transmission à température ambiante.

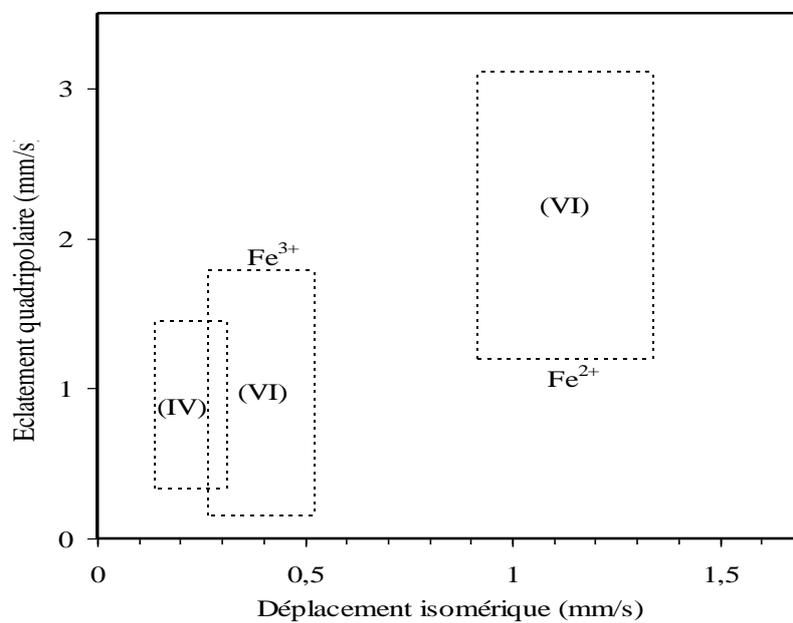
La modulation de l'énergie des photons γ par effet Doppler se fait par mouvement de la source, fixée à un vibreur à accélération constante.

Après détection du rayonnement γ transmis par l'absorbant (l'échantillon), les signaux sont amplifiés puis filtrés en amplitude (énergie) par un analyseur monocanal. L'acquisition des spectres se fait à l'aide d'un analyseur multicanaux. Elle se fait en mode multi-échelle commandé par l'horloge du vibreur, qui a pour rôle de réaliser l'ouverture successive des 512 canaux de la mémoire.

Le domaine de vitesse généralement utilisé est $\pm 12 \text{ mm.s}^{-1}$. Cette fenêtre d'énergie permet de visualiser les six pics d'absorption du fer.

Les spectres obtenus sont traités en utilisant le programme ISO [5].

Les paramètres Mössbauer obtenus après affinement sont le déplacement isomérique δ dont les valeurs sont données par rapport au fer α , la séparation quadripolaire Δ , la largeur des raies à mi-hauteur Γ , la contribution de chaque sous spectre A et le champ magnétique hyperfin H.



Figures 5 : Évolution des paramètres Mössbauer suivant la coordination (IV : Tétraédrique, VI : Octaédrique) et l'état d'oxydation du fer [6]

L'état d'oxydation du fer et la nature des sites qu'il occupe sont caractérisés par les paramètres δ et Δ comme l'indique la figures 5.

II. Diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X est une méthode standard d'identification de phases. Elle permet, en plus, de déterminer certaines caractéristiques comme les paramètres de maille, à partir des positions des pics de Bragg, ainsi que les tailles moyennes des cristallites et les micro-déformations moyennes.

II.1. Principe :

L'analyse par diffraction de rayons X est une technique non destructive qui permet d'identifier les phases cristallines des solides étudiés. Lorsqu'un échantillon est irradié à l'aide d'un faisceau de rayons X, il en résulte des faisceaux diffractés dans une direction donnée par chacun des plans réticulaires à chaque fois que la condition de diffraction est satisfaite (figure 6). En effet, les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles d'indice de Miller (hkl) dont la distance qui les sépare est appelée distance inter-réticulaire (d_{hkl}).

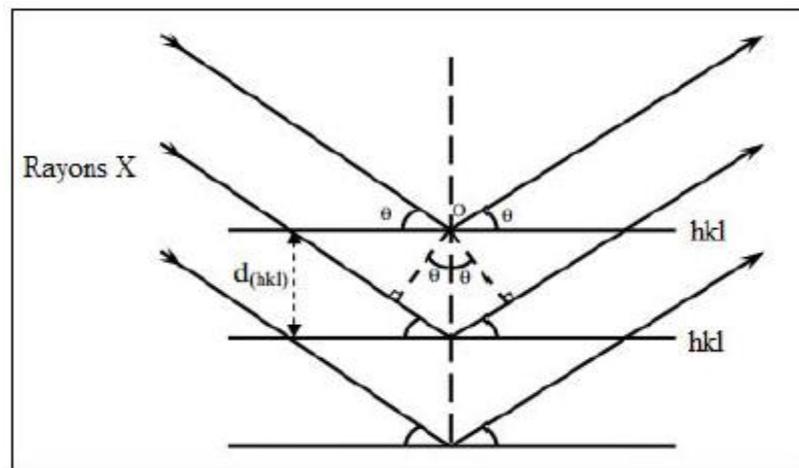


Figure 6: Schéma de diffraction de rayons X sur les plans réticulaires.

La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg qui relie l'espacement entre les plans réticulaires (d_{hkl}) à l'angle d'incidence :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (19)$$

Où : d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant,
 θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon,

λ est la longueur d'onde de rayons X incidents,

n est un nombre entier.

Si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous pouvons, à partir de la mesure de l'angle θ , déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl} caractéristiques du matériau étudié. Nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines du matériau en les comparant avec des bases de données dans le fichier de l'International Center of Diffraction Data (ICDD).

Le diffractogramme de rayons X peut être aussi exploité afin de calculer la taille moyenne des cristallites constituant les particules. À cet effet, nous appliquons la formule de Debye-Scherrer :[8]

$$D_c = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta}$$

Où : K est la constante de Scherrer ($\approx 0,9$),

$FWHM$ est la largeur à mi-hauteur exprimée en degré.

Les largeurs à mi-hauteur $FWHM$ sont déterminées en utilisant le programme X'PERT .HighScore.

La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Ampyreon , utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés selon le programme suivant :

- Angle de balayage : $3^\circ < 2\theta < 80^\circ$,
- Pas en 2θ : $0,033^\circ$,
- Temps de pose : 1,4 s.

III. Analyse par spectrophotométrie UV -VISIBLE

III.1. Principe de la spectrophotométrie UV –VISIBLE

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Cette méthode d'analyse est basée sur la loi de Beer –Lambert [9].

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un

niveau de basse énergie à un niveau d'énergie supérieur. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm, et de l'ultra-violet entre 200 et 350nm.

Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

➤ **Loi de Beer –Lambert**

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

I_0 : Intensité de la lumière traversée,

I : Intensité de la lumière transmise ,

A : Absorbance,

$\frac{I_0}{I}$: Le rapport de l'intensité de la lumière transmise sur l'intensité du faisceau incident (transmittance).

La densité optique des solutions est déterminée sur un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (exprimé en mol^{-1}), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$$K = \epsilon \cdot C$$

K est le coefficient d'absorption.

- L'intensité des radiations absorbées est donnée par la loi de Beer –Lambert :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

A_λ : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde,

C (mol^{-1}) : est la concentration de l'espèce absorbante,

l (cm) : est le trajet optique,

ϵ_λ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) : est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ϵ Dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et de la nature du solvant.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Manseri, Thèse de doctorat, Université Mostaganem (2012).
- [2] Pure & AppL Chem, 48 (1976) 53.
- [3] B. Benaichouba, Thèse de Doctorat de troisième cycle. Université Claude Bernard de Lyon, 1982.
- [4] F ,Z. Bentayeb, Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Anaba (2005).
- [5] W. Künding, Nucl. Instrum. Methods, 75 (1969) 336 .
- [6] J. M. D. Coey, Atom. Energ. Rev, 18 (1980) 73.
- [8] J.Van Doorn, J.L. Bosch, T.J. Bakkum, J.A. Moulijn, Fuel, 65 (1985) 1383.
- [9] G. w. Ewing , Instrumental Méthode of chemical analysis, NY : MacGraw-Hill.1975 .

CHAPITRE III

**DÉTERMINATION DES PHASES FERRIQUES DANS
LE MATERIAU ÉTUDIÉ**

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons étudier l'évolution des phases de fer présentes dans un matériau nommé M, fourni au Laboratoire de Valorisation des Matériaux et traité thermiquement. La caractérisation de ces phases se fera en utilisant une technique de pointe à savoir, la spectroscopie par résonance gamma nucléaire (spectroscopie Mössbauer). Les résultats obtenus à partir de cette technique seront confirmés et enrichis par une analyse par diffraction des rayons X des matériaux.

II. Matériau étudié :

Le matériau étudié est un solide adsorbant enrichi en fer. Les éléments présents dans ce solide ainsi que leurs pourcentages massiques sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Éléments présent dans le matériau

C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Fe	Total
44,03	30,08	0,23	0,23	0,12	1,62	2,09	1,35	9,16	11,09	100,00

Ce matériau a été traité à différentes températures à savoir 100, 250, 500, 800 et 1000°C. Le traitement thermique est réalisé sous air en utilisant un four de marque Verbatim. La montée en température se fait avec une vitesse de 5°C/min. Une fois la température désirée atteinte, elle est maintenue pendant une durée de 2 heures.

Les matériaux traités seront nommés selon leur température de traitement : M 100, M 250, M 500, M 800 et M 1000.

III. Caractérisation des matériaux traités :

Les matériaux étudiés sont analysés par spectroscopie Mössbauer et par diffraction des rayons X.

La spectroscopie Mössbauer permet d'étudier l'environnement et le degré d'oxydation des ions Fe^{3+} dans un solide et donc déterminer qualitativement et quantitativement les différentes formes sous lesquelles se trouve le fer dans les matériaux en fonction de la quantité totale du fer qu'ils contiennent. Il est important de rappeler que l'élément résonnant en spectroscopie Mössbauer est ^{57}Fe et qu'il n'est présent dans le fer naturel qu'à une concentration d'environ 2 %.

Nous avons caractérisé nos matériaux à température ambiante. Les spectres Mössbauer sont enregistrés avec des vitesses comprises entre -6 et 6 mm/s pour les solides M 100, M 250 et M 500 et des vitesses comprises entre -12 et 12 mm/s pour les solides M 800 et M 1000.

La diffraction X nous permet de vérifier leur cristallinité et de détecter les phases présentes dans les matériaux (brute et traitées thermiquement). Pour ce faire nos diagrammes de diffraction seront comparés avec ceux présents dans la littérature en utilisant la base de donnée PDF2 du logiciel x'Pert Highscore.

III.1. Caractérisation du solide M 100 :

III.1.1. Spectroscopie Mössbauer :

Le spectre Mössbauer de matériau M 100 est représenté sur la figure 1. Le spectre est affiné en un seul sous spectre constitué d'un doublet. Les paramètres obtenus par affinement de ces spectres sont regroupés dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Paramètre Mössbauer de M 100

	Sous-spectre	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	2Γ (mm/s)	H	A (%)
M 100	A	0,355	0,757	0,530	0,0	100,00

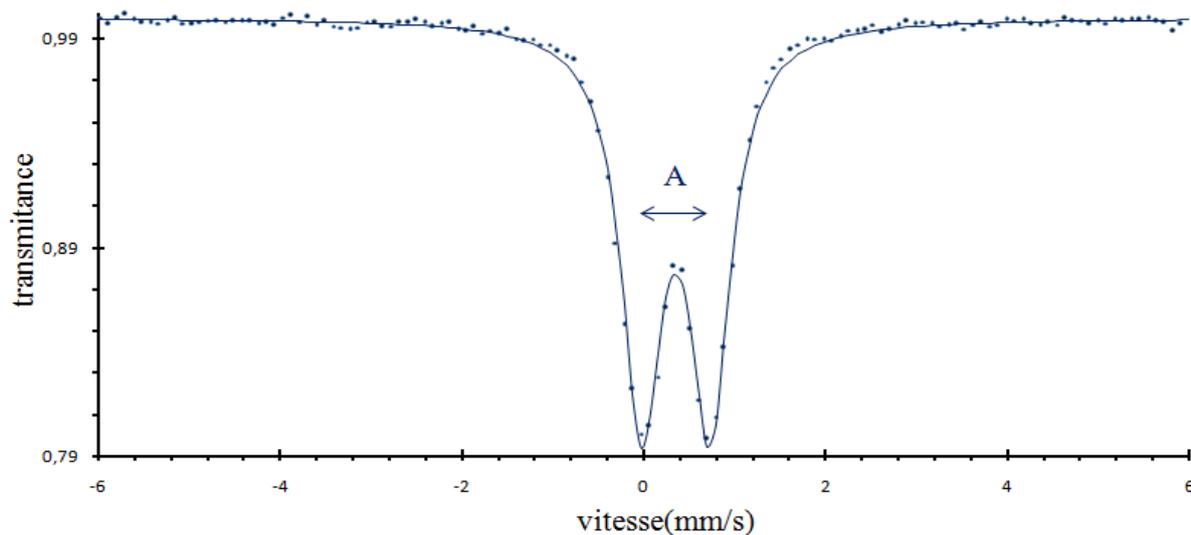


Figure 1 : Le spectre Mössbauer de M 100

Pour ce solide, le déplacement isométrique obtenu est de $\delta=0.355$ mm/s et la séparation quadripolaire est $\Delta=0.757$ mm/s ce qui est caractéristique de espèce F^{+3} dans un environnement octaédrique [1]. Ces paramètres sont comparables à ceux obtenus pour la phase nontronite ($\text{Na}_{.33}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2/n\text{H}_2\text{O}$) par J.H.Johnston et al [2] qui propose une valeur de $0,3777 \pm 0,004$ pour le déplacement isométrique et $0,245 \pm 0,004$ pour l'éclatement quadripolaire. La grande valeur de séparation quadripolaire indique une grande distorsion de la symétrie octaédrique autour de espèce ferrique [3].

III.1.2. Diffraction des rayons X de M 100

Le diffractogramme des rayons X de la M100 est présenté sur la Figure 2.

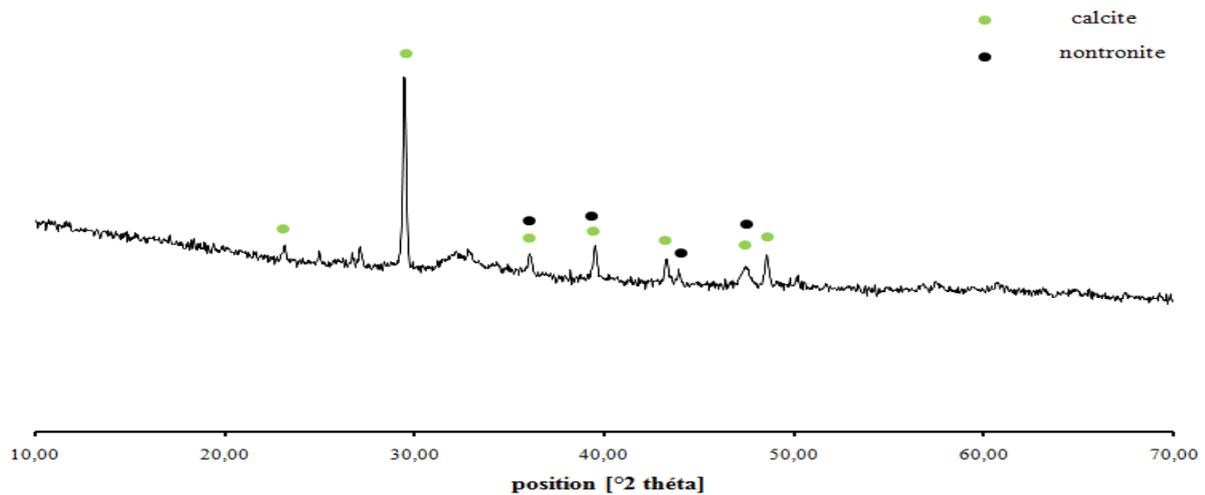


Figure 2 : Le diffractogramme de M 100

Si on compare la structure avec celle de Hanawalt. Et al [4] on déduit que cette structure est caractéristique de la phase calcite, avec des réflexions correspondants à $23,08^\circ$; $29,45^\circ$; $36,09^\circ$; $43,24^\circ$ $47,45^\circ$ et $48,41^\circ$ en 2 théta. Cette structure de groupe d'espace R-3c est cristallisée dans le système Rhomboédrique.

Une autre phase est présente avec des réflexions communes à la calcite. Cette phase serait d'après Hazemann et al. [5] de la nontronite qui s'indexent dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique.

III.2. Caractérisation du solide M 250 :

III.2.1. Spectre Mössbauer du M 250 :

Le spectre Mössbauer de M 250 est présenté sur la figure 3. Le spectre est affiné en un seul sous spectre constitué d'un doublet. Les paramètres obtenus par affinement de ce spectre sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Paramètre Mössbauer de M 250

	Sous-spectre	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	2Γ (mm/s)	H	A (%)
M 250	A	0,392	0,870	0,576	0,0	100,00

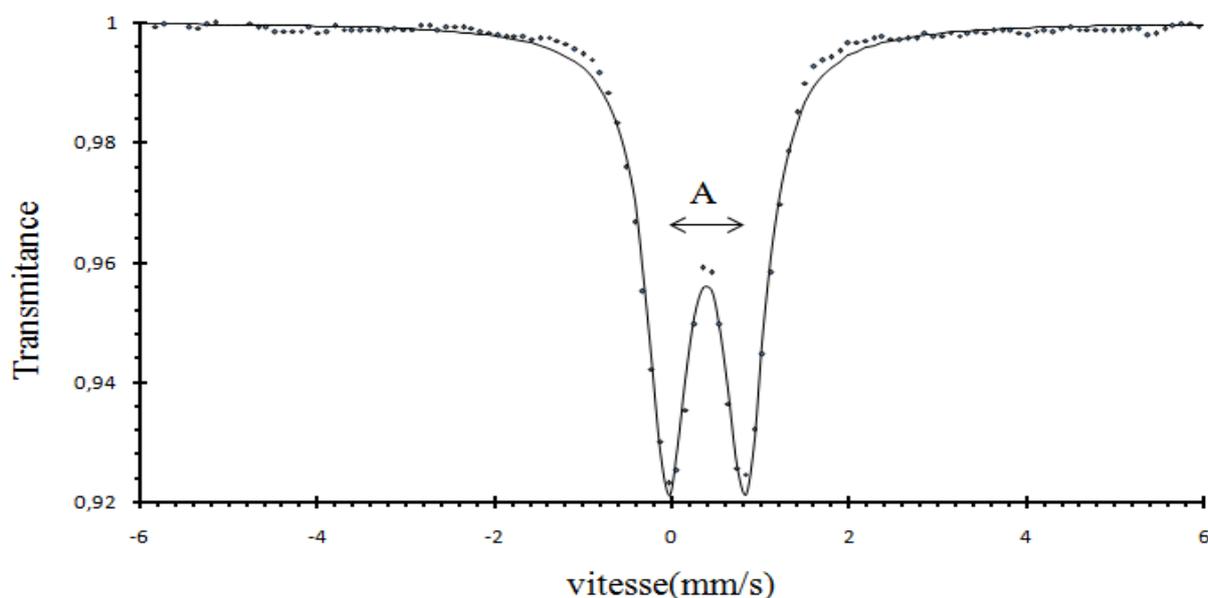


Figure 3: Le spectre Mössbauer de M 250

Pour ce matériau M 250, les paramètres Mössbauer obtenus montrent que tous le fer est présent en espèces Fe^{3+} dans un environnement octaédrique [1]. Ces paramètres sont comparables à ceux obtenues pour la phase akaganéite par E. Murad [6] qui propose une valeur de $0,39 \pm 0,1$ pour le déplacement isomérique et $0,95 \pm 0,1$ pour l'éclatement quadrupolaire.

III.2.2. Diffraction des rayons X du M 250 :

Le diffractogramme obtenu pour M 250 est présenté sur la figure 4.

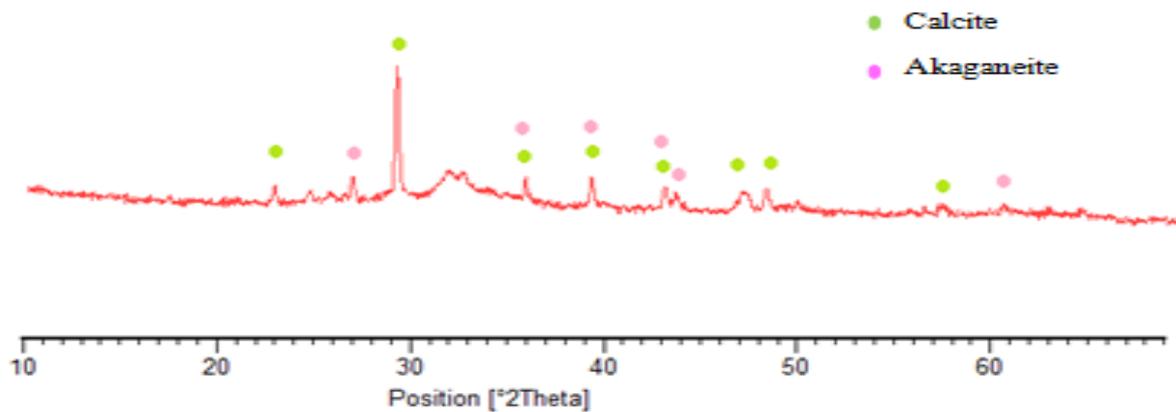


Figure 4 : Diagramme de diffraction du M 250

La comparaison du diagramme avec celui de Hanawalt. et al [3] montre que la phase calcite est toujours présente. De plus, nous notons une augmentation de l'intensité des réflexions caractéristiques ce qui indique que la calcite est bien cristallisée dans le groupe d'espace R-3c du système Rhomboédrique.

Le diagramme de diffraction indique également l'apparition de nouveaux pics à $27,02^\circ$; $43,80^\circ$; $60,91^\circ$ en 2θ indiquant la présence de nouvelles phases. Une comparaison avec la base de donnée montre la nouvelle phase ferrique est l'akaganéite [7] qui s'indexent dans le groupe d'espace I4/m du système orthorhombique.

III.3. Caractérisation du solide M 500 :

III.3.1. Spectre Mössbauer du M 500 :

Le spectre Mössbauer enregistré pour le solide M 500, est représenté sur la figure 5. Le spectre obtenu pour cette structure et affiné en deux sous spectre A et B constitué de deux doublets caractérisant deux phases différentes. Les paramètres obtenus par affinement de ce spectre sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètre Mössbauer du M 500

A	Sous-spectre	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	2Γ (mm/s)	H	A (%)
M 500	A	0,332	0,737	0,517	0,0	65,21
	B	0,317	1,370	0,517	0,0	34,79

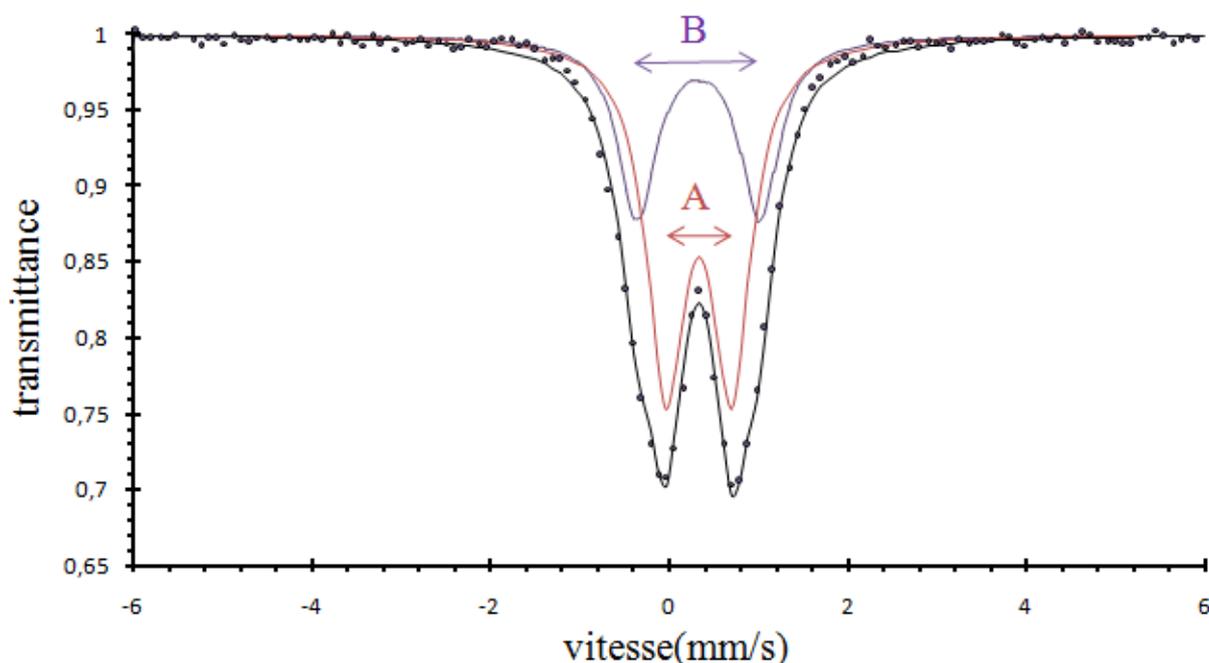


Figure 5 : Le spectre Mössbauer du solide M500

Le doublet A est caractérisé par un déplacement isomérique $\delta=0.332$ mm/s, et une séparation quadripolaire de $\Delta= 0,737$ mm/s, Caractéristique d'un environnement octaédrique de espèces Fe^{3+} [1]. Ces paramètres sont comparables à ceux obtenues, pour la phase goéthite (α -FeOOH), par H. Zhang et all [8] qui propose une valeur de $0,33 \pm 0,05$ pour le déplacement isomérique et $0,69 \pm 0,05$ pour l'éclatement quadripolaire.

Le doublet B, possède un déplacement isomérique de 0,317 mm/s et une séparation quadripolaire de 1,37 mm/s. Ces paramètres sont comparables à ceux obtenues pour la phase pyrite (FeS_2) par R.Y.Hong et al. [9], qui propose une valeur de $0,31. \pm 0,5$ pour le déplacement isomérique et $0,61 \pm 0,5$ pour l'éclatement quadripolaire. La grande valeur de

séparation quadrupolaire indique une grande distorsion de la symétrie octaédrique autour des espèces ferriques [3].

III.3.2. Diffraction des rayons X du M 500 :

Le diagramme de diffraction des rayons X pour le M 500 est présenté sur la figure 6.

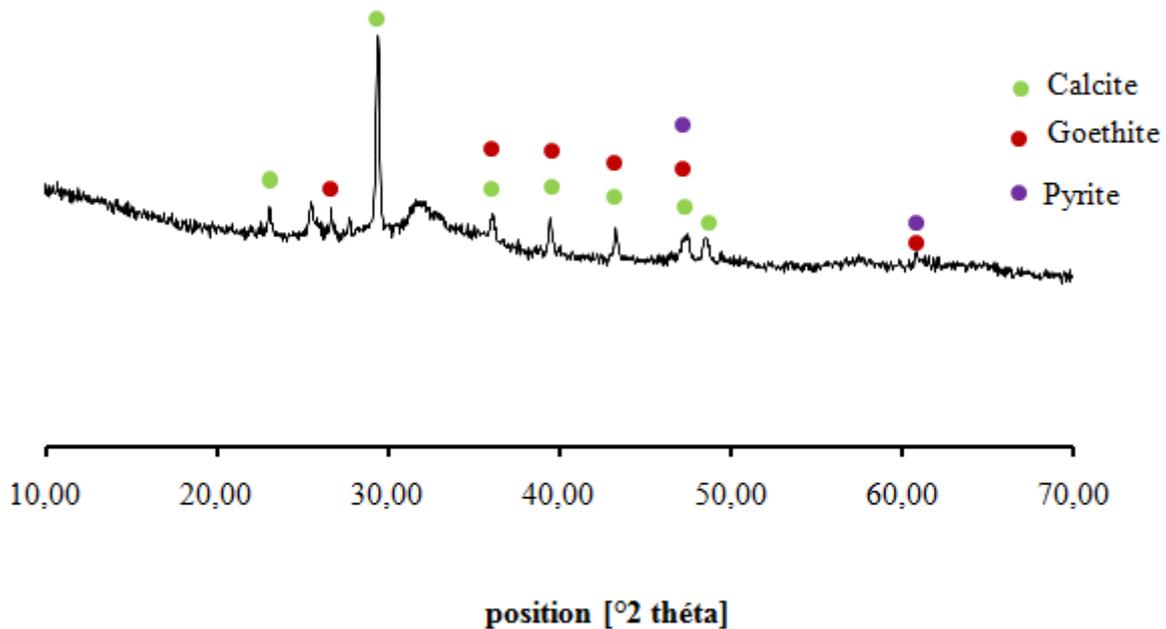


Figure 6 : La diffractogrammes de M 500

En comparant la structure avec celle de Hanawalt. et al. [3] on déduit que la phase calcite est toujours présente avec diminution de l'intensité des réflexions ce qui indique qu'elle commence à disparaître.

Une autre phase est présente avec des réflexions communes à la calcite et d'autres comme celle qui apparaît à 26,69° en 2 théta. Cette phase serait d'après Hazemann et al. [10] de la goethite qui s'indexent dans le groupe d'espace Pbm_n du système orthorhombique. Cette phase apparaît au détriment de la phase akaganéite qui était présente dans le matériau M 250.

Une troisième phase est détectée par la présence de nouvelles réflexions. Une comparaison avec les travaux de G. Harcourt [11] nous permet de déduire que cette structure est la pyrite de groupe d'espace Pa₃ du système cubique.

III.4. Caractérisation du solide M 800 :

III.4.1. Spectre Mössbauer du M 800 :

Le spectre Mössbauer obtenu pour le matériau M 800 est représenté sur la figure 8. Ce spectre est affiné en trois sous spectre A, B et C constitués d'un doublet et deux sextets respectivement.

Les paramètres Mössbauer caractéristiques sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres Mössbauer de M 800

	Sous-spectre	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	2Γ (mm/s)	H	A (%)
M 800	A	0,319	0,996	1,022	00,0	27,89
	B	0,373	- 0,109	0,400	51,1	56,44
	C	0,334	- 0,021	1,491	42,8	15,67

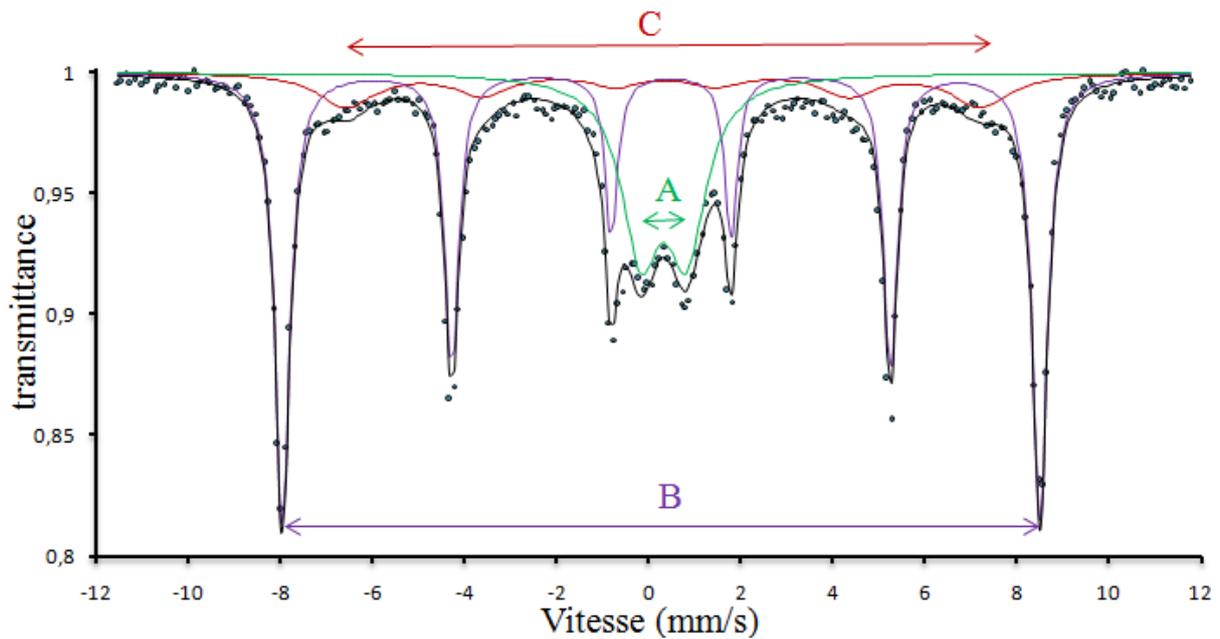


Figure 7 : Spectre Mössbauer de M 800

Pour le sous spectre A, les paramètres obtenus montrent que cette phase est la pyrite (FeS_2) [9]. La grande valeur de séparation quadrupolaire indique une grande distorsion de la symétrie octaédrique de du fer dans cette structure [3].

De plus, les sextets B et C caractérisent des espèces magnétiques. Le sous-spectre B, correspondant à 56,44% du spectre total, caractérise des espèces Fe^{3+} en coordination

octaédrique [1] avec une valeur de champ magnétique interne est de 51,1 T. Les paramètres sont comparables à ceux obtenues pour l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par P.G. Manning et al. [12], qui propose une valeur de $0,37 \pm 0,05$ pour le déplacement isomérique et $-0,11 \pm 0,05$ pour l'éclatement quadrupolaire et $51,8 \pm 0,5$ pour le champ magnétique.

Le sous-spectre C représente une phase Fe^{3+} [1] magnétique caractérisée par une valeur de champ magnétique interne plus faible (42,8 T). Ces espèces, sont en coordination octaédrique [1] avec une séparation quadrupolaire de $-0,021$ mm/s et une largeur de raies relativement importante. Les paramètres de cette phase sont comparables à ceux obtenues pour la phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par P.G. Manning et al. [12], cependant le champ magnétique obtenu est plus faible pour conclure qu'il s'agisse d'une phase hématite ($H=51,1$ T pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [12] mais on pourrait supposer qu'il s'agisse d'une phase d'oxyde ferrique de même structure où le fer est substitué par un autre élément capable d'atténuer le champ magnétique. En effet, il est établi que la présence d'un élément diamagnétique tel que l'aluminium par exemple, dans la phase hématite diminue le champ magnétique interne [13]. Cette diminution est proportionnel au taux de substituant présent et elle est due à la nature diamagnétique de cette espèce [14,15].

III.4.2. Diffraction X du M 800 :

Le diffractogramme obtenu pour le M 800 est présente sur la figure 8.

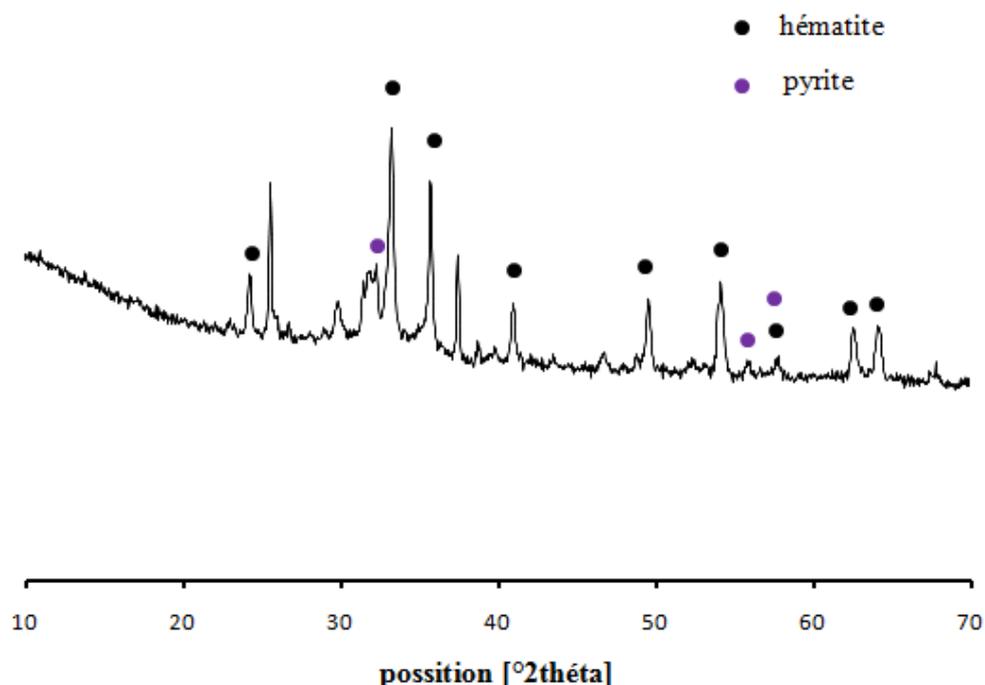


Figure 8 : Diagramme de diffraction X du M 800

Pour le matériau M 800, le diagramme de diffraction des rayons X met en évidence un composé bien cristallisé du fait de la présence de pics fins et intenses, ainsi que l'apparition de nouveaux pics supplémentaires par rapport au M 500. Certains pics caractérisent la phase hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [16], de groupe d'espace R-3c.

L'autre phase présentant des réflexions déjà obtenues dans le solide M 500 caractérise la pyrite [11] de groupe d'espace Pa3 du système cubique.

III.5. Caractérisation du solide M 1000 :

III.5.1 Spectre Mössbauer du M 1000 :

Le spectre Mössbauer du solide M 1000 est représenté sur la figure 9. Le spectre obtenu pour ce solide est affiné en 3 sous spectres. Un doublet A et deux sextets B et C. Les paramètres hyperfins sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Paramètre Mössbauer de M 1000

A	Sous-spectre	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	2Γ (mm/s)	H	A (%)
M 1000	A	0,409	0,685	0,347	0,0	10,76
	B	0,373	- 0,105	0,347	51,6	72,10
	C	0,331	- 0,011	0,991	44,7	17,14

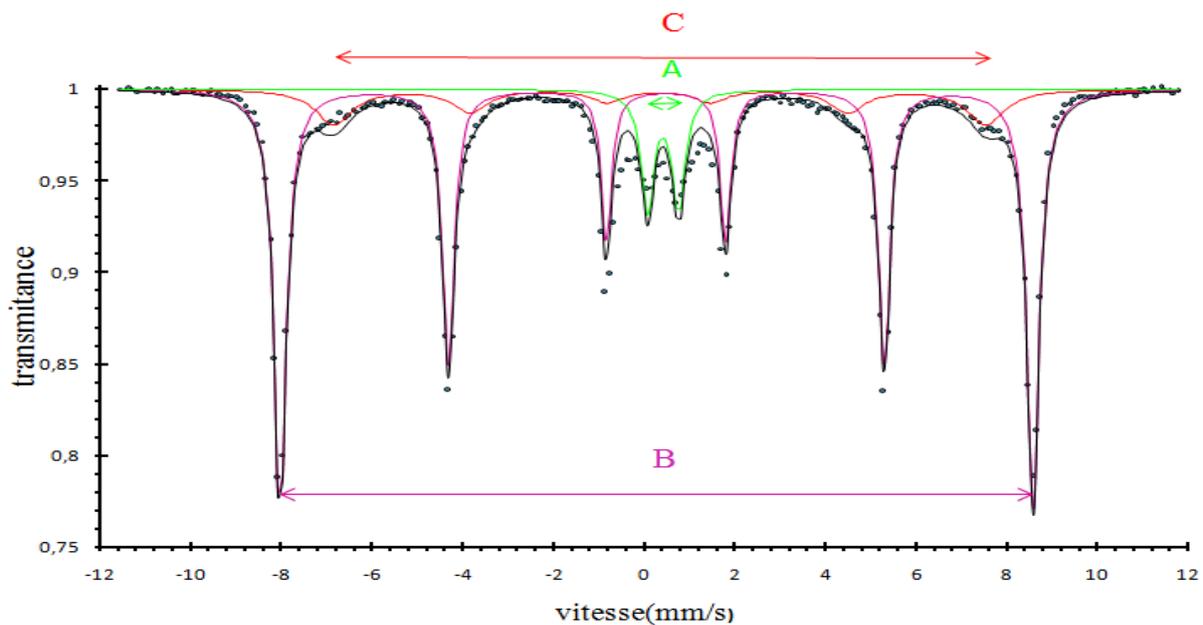


Figure 9 : Spectre Mössbauer du solide M 1000

Les paramètres Mössbauer obtenus montrent que tous le fer est présent en espèces Fe^{3+} dans un environnement octaédrique [1].

Les paramètres du sous-spectre A sont comparables à ceux obtenues pour la phase pyrite par N.A. Eissa et all. [17] qui propose une valeur de $0,40 \pm 0,04$ pour le déplacement isomérique et $0,64 \pm 0,04$ pour l'éclatement quadrupolaire.

De plus, des espèces magnétiques caractérisées par les sextets B et C sont présentes. Le sextet B correspondant à 72.10% du spectre total caractérise une phase magnétique ayant une valeur de champ magnétique interne est de 51.6 T Ces et une séparation quadrupolaire de -0.105 mm/s. Ces paramètres sont caractéristiques de la phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12].

Le sous-spectre C correspondant à 17.14 % du spectre total caractérise une phase ferrique magnétique présentant une valeur de champ magnétique interne de 44 T. Cette phase de séparation quadrupolaire de -0.105 mm/s semble être de même nature que celle détectées pour le M 800 caractérisée par une structure hématite où le fer est substitué par un élément de nature diamagnétique [14,15].

III.5.2. Diffraction des rayons X du M 1000 :

Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X pour le M 1000 est présenté sur la figure 4.

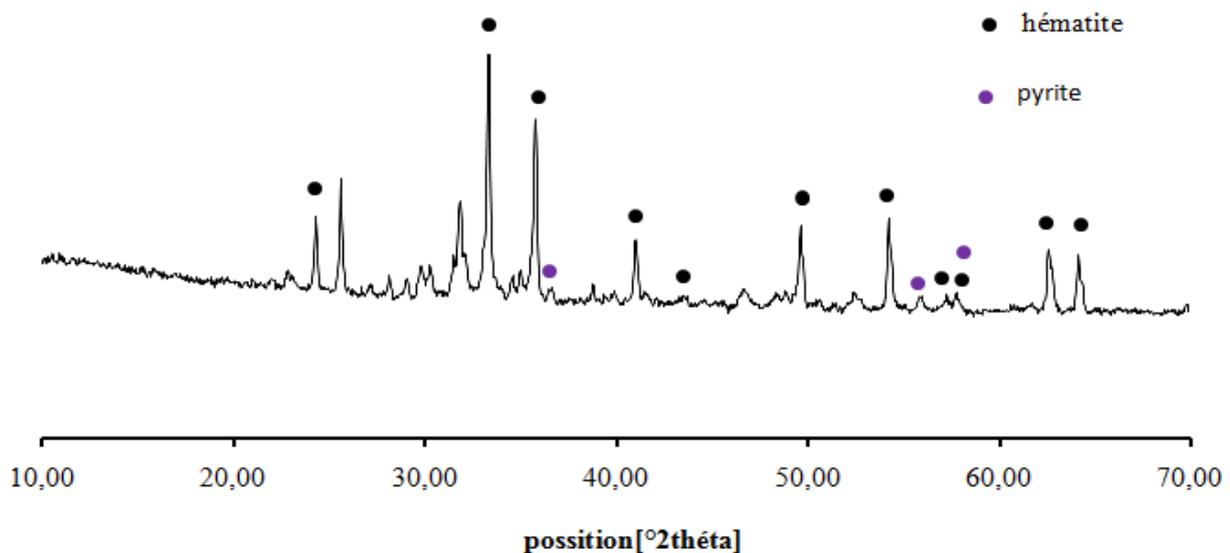


Figure 10 : Diagramme de diffraction du M 1000

En comparant la structure avec celle de G. Harcourt [11], on déduit que la phase pyrite est toujours présente.

Sur le diffractogramme obtenu on remarque on constate la disparition de raies relatives à la calcite et on note l'augmentation de l'intensité des réflexions qui caractérisent la phase hématite [16].

IV. Synthèse et conclusions :

La spectroscopie Mössbauer complétée est enrichie par la diffraction des rayons X, nous a permis de définir des phases de fer présentes dans le matériau au cours de son traitement thermique. Le tableau 7 regroupe les phases présentes pour chaque température de traitement.

Tableau 7 : Phase ferriques présentes à différentes températures de traitement du matériau étudié.

Température de traitement	100	250	500	800	1000
Phases ferriques présentes dans le matériau	nontronite	akaganéite	Goethite Pyrite	Pyrite Hématite Hématite substituée	Pyrite Hématite Hématite substituée

Toutes ces phases sont bien cristallisées et chacune d'elles peut trouver une application donnée (adsorption, catalyse,..). Dans ce travail nous allons tester ces matériaux dans l'élimination d'un colorant. Nous pourrons ainsi définir la phase la plus efficace et le traitement thermique adéquat pour l'obtenir.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W. Kunding , Nucl . Instrum . Methods , 75 (1969) 336.
- [2] J.H.Johnston, C.M.Cardile, *Clays Miner*, 33 (1985) 21.
- [3] A. Bruckner, U. Lohse, H. Mehner, *Micropor. Mater*, 20 (1990) 207.
- [4] Hanawalt, *Anal. Chem.*, 10 (1938) 475.
- [5] Gruner., *Am. Mineral.*, 20 (1935) 478.
- [6] E. Murad, *Clay Miner*. 14, (1979) 273.
- [7] McKay, *Mineral. Mag*, 32 (1960) 545.
- [8] H.Zhang, Y.Han, and G.X.Xing, T. Xuebao , *Acta Pedalogica Sinica*, 26 (1990).
- [9] R.Y.Hong, N.Wang, Z.Q.Gan, Y.J.Gu, R.H. Xuebao , *J. Fuel Chem. Tech.* 3 (1985) 90.
- [10] J.L. Hazemann, J.F. Berar, A. Manceau, *Materials Science Forum*, 79 (1991) 821.
- [11] G. Harcourt, *Am. Mineral*, 27 (1942) 63.
- [12] P.G.Manning, K.R.Lum, T.Birchall, *Can. Mineral*. 21 (1983) 121.
- [13] A. M. Cardile, N. J. Tapp, N. B. Milstone, *Zeolites*, 10 (1990) 90.
- [14] B. A. Goodman , D.G. Lewis, *J. Soil. Sci*, 32 (1981) 351.
- [15] S. A. Fysh, P. E. Clark, *Phys. Chem. Minerals*, 8 (1982) 180.
- [16] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 18, 37, (1981).
- [17] N.A.Eissa, H.A.Sallam, M.M.El-Okr, S.S.Mahmoud, M.A.Salem, *J. Phys*, 37 (1976) 793.

CHAPITRE IV

**ADSORPTION DU COLORANT SRL-150 SUR
LES MATÉRIAUX**

I. Introduction :

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou nom : colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger, pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'humanité. Cette pollution est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels, leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation [1].

Parmi ces polluants, on trouve les colorants où toutes les gammes de nuance et de familles sont représentées dans l'industrie de textile [2], les molécules de ces colorants comportent deux groupements importants : chromophores qui sont responsables de produire la couleur et auxochromes qui permettent sa fixation (augmentent l'affinité du colorant vers les fibres) [3].

Dans cette partie de notre travail, nous avons testé l'efficacité d'adsorption de matériaux traités thermiquement à différentes températures (100°C, 250°C, 500°C, 800°C et 1000°C), dans l'élimination d'un colorant utilisé dans l'industrie textile algérienne particulièrement SOITEXHAM située à El Kerma-Oran : SRL-150.

Les matériaux utilisés sont notés : M100, M 250, M 500, M 800 et M1000.

II. Généralités sur l'adsorption :

Parmi les différentes techniques utilisées dans les traitements des eaux usées, on cite l'adsorption qui est une technique simple et performante pour éliminer les différents polluants organique et/ou inorganiques. Son efficacité dépend de la nature du support utilisé comme adsorbat, particulièrement ce qui concerne son coût, sa disponibilité et sa régénération. Ces facteurs ont poussés beaucoup de chercheurs à étudier les différents supports utilisés comme adsorbat pour améliorer les capacités d'adsorption [4].

II.1. Définition :

L'adsorption qui est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux où le solide, qui est le siège de cette adsorption, est appelé substrat ou adsorbant et le composé gazeux ou liquide, qui subit l'adsorption, est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la

surface de l'adsorbant, sa capacité est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [5]. La nature des forces d'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat conduit à déterminer deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

II.1.2. Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [6]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles de liaison hydrogène ou de van der waals [7]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

II.1.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [6]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [8]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [9].

II.2. Caractéristiques des adsorbants :

II.2.1. Structure poreuse :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure 1).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [5] :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

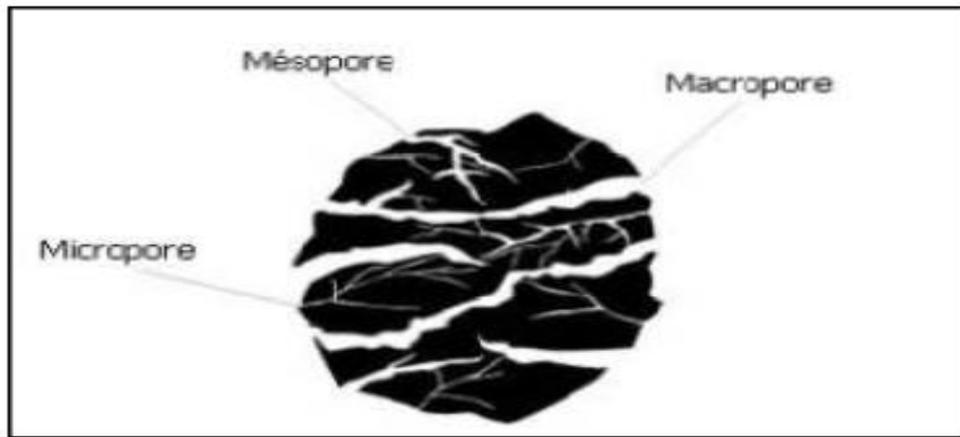


Figure 1 : Représentation schématique des différents types de pores

II.2.2. Surface spécifique :

La surface spécifique ou aire massique ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure 2) [10].

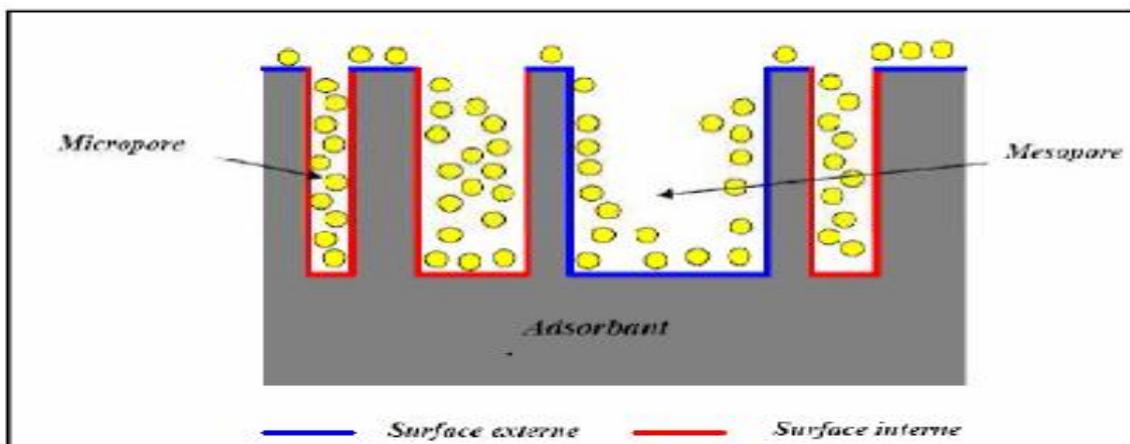


Figure 2 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [11].

11.3. Cinétiques d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable. Elle permet de donner des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant).

11.3.1. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes des isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [12].

➤ Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) [13] ont proposé les modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. Ces classes sont représentées sur la Figure 3.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [14] :

1. La forme de l'isotherme.
2. L'existence de paliers sur les isothermes.
3. Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
4. L'orientation des molécules adsorbées.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **C** (partition Constante), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **S** (Sigmoide). La figure 3 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

❖ **Les isothermes de types C ($n = 1$)**

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.kg^{-1}$). Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [14].

❖ **Les isothermes de types L ($n > 1$)**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles [15]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [13].

❖ **Les isothermes de types H ($n \gg 1$)**

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [13].

❖ **Les isothermes de type S ($n < 1$)**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [13].

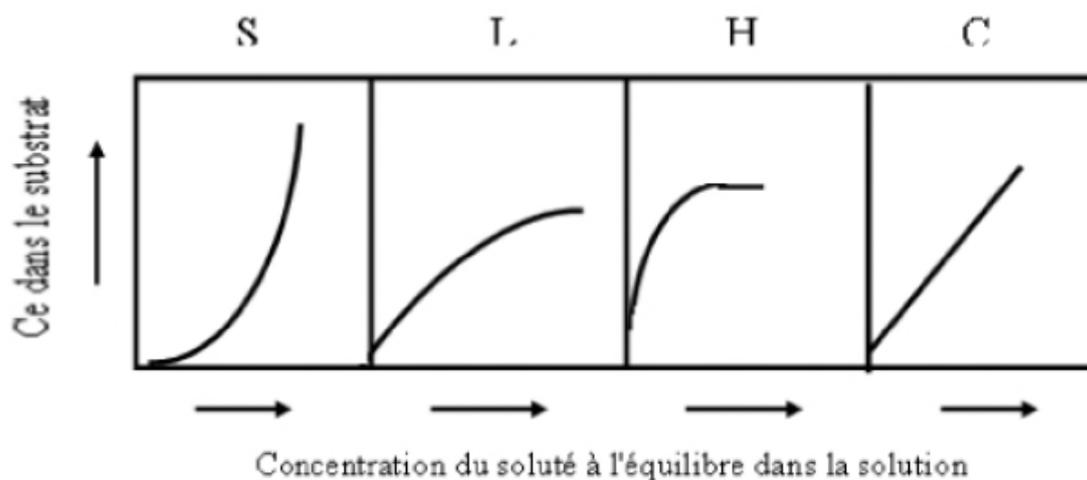


Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al. [14]

➤ Modèles d'adsorption

De nombreuses modélisations initialement appliquées à l'adsorption de gaz sur des solides sont utilisées pour l'adsorption à l'interface solide/solution. Les courbes d'adsorption obtenues expérimentalement peuvent être modélisées par les équations de Langmuir et Freundlich.

1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Les hypothèses de base de ce modèle sont les suivantes [16]:

- La surface de l'adsorbant est uniforme, tous les emplacements d'adsorption sont égaux (énergétiquement homogène).
- Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre (il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées).
- Tous le processus d'adsorption a lieu par le même mécanisme.
- A l'adsorption maximale, seulement une monocouche est formée. Les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées.
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La réaction d'adsorption est réversible.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

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

$$\frac{x}{m} = Q_0 \left(\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right) \quad (1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation

$$\frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (2)$$

x/m : représente la quantité d'adsorbant nécessaire pour la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant (mg/g),

Q_0 : représente la quantité d'adsorbant maximale (mg/g),

K_L : constante empirique qui représente l'affinité adsorbant/adsorbant,

C_e : représente la concentration du polluant à l'équilibre (mg/L).

L'utilisation de ce modèle est limitée car l'ajustement des données expérimentales par ces modèles peut être parfait sans que les complexes de surface ne soient identifiés. D'autre part, étant donné l'hétérogénéité des sites d'adsorption, il est rare qu'un modèle puisse rendre compte des phénomènes sur un large domaine de concentration en solution. Des isothermes composites doivent alors être utilisées [17].

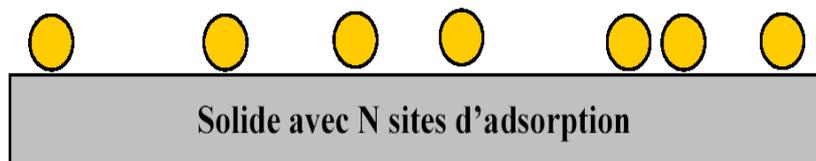


Figure 4 : Modélisation de l'adsorption selon Langmuir

2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité. Sa formule empirique est [18, 19] :

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec :

x/m = quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide,

C_e = concentration résiduelle du soluté,

K_f et n = constantes de Freundlich indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. à une température donnée.

Ces constantes sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques :

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \left(\frac{1}{n}\right)\log(C_e) + \log K_F \quad (4)$$

La constante "n" donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption [20] alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée, ($0,5 < n < 1$), cette constante est très souvent remplacée par $1/n$ (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire.

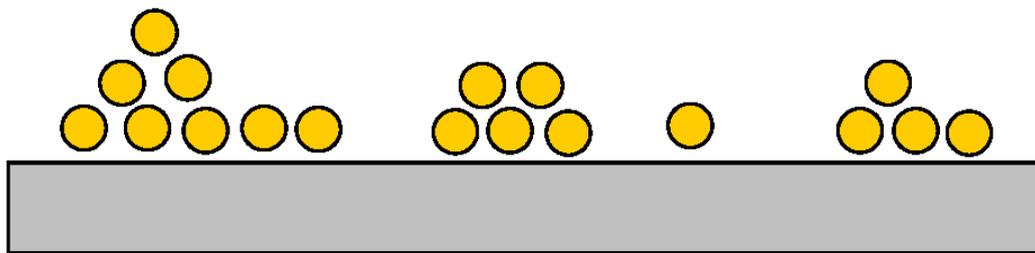


Figure 5 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

III. Matériels et Méthodes :

III.1. Matériels :

Le matériel utilisé dans cette étude est le matériel usuel dans le laboratoire (fioles, agitateur, pH mètre, balance ..). Un spectrophotomètre de marque Optizen a été utilisé pour les études quantitatives.

III.2. Méthodes :

III.2.1. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption a été étudiée à pH de la suspension (pH= 6), en prenant des volumes de 50 mL d'une solution du colorant à 50 mg/L, qu'on place dans des flacons et on additionne des masses de 100 mg de différents matériaux étudiés (M100, M 250, M 500, M 800 et M 1000). Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur magnétique réglé à une vitesse de 400 tr.min⁻¹; pendant des temps variant de 5 minutes à 180 minutes. Les échantillons sont ensuite filtrés et les filtrats sont analysés au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'ondes adéquate ($\lambda= 490$ nm).

III.2.2. Paramètres influençant l'adsorption

- ***L'efficacité de matériaux étudiés***

Dans cette partie, nous avons voulu connaître l'efficacité des matériaux étudiés sur l'élimination du colorant SRL-150. Dans des flacons, on a mis des volumes de 50 mL d'une solution à 50mg/L, des masses de 100 mg de différents matériaux (M100, M250, M500, M800 et M1000) sont additionnées aux solutions. Ces dernières sont ensuite agitées pendant un temps déterminé par la cinétique, puis filtrés et analysés par le spectrophotomètre UV-Visible à 490 nm.

Dans la suite du travail nous avons choisi le matériau qui a donné la meilleure élimination, pour étudier les autres paramètres.

- ***pH***

Le pH de la solution a un effet primordial sur le processus d'adsorption. Il peut affecter la charge superficielle du support et les structures moléculaires des adsorbats ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention indispensable.

Pour cette étude nous avons pris des volumes de 50 ml de solution à 50 mg/L qu'on a ajusté à différentes pH (3, 5, 7, 9) avec les solutions d'acide nitrique (0,1N) et d'hydroxyde de sodium (0,1N) selon le cas. Des masses de 100 mg de matériau adéquat sont ajoutées aux solutions et sont agitées pendant un temps déterminé. Les surnageant sont récupérés par filtrations et sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

- **Effet du rapport m/V**

Le but de cette manipulation est de connaître l'effet du rapport ($R=m/V$) sur l'élimination du colorant SRL-150. Dans des flacons contenant 50 mL de solution à 50 mg/L et à un pH adéquat, nous avons introduit des masses croissantes de matériau de 25 à 200 mg. Les solutions sont mises en agitation. Par la suite les surnageant ont été analysés pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant ajouté.

III.2.3. Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [21] puisqu'il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption. Il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche [22].

L'isotherme d'adsorption du colorant SRL-150 a été réalisée dans des flacons. Un volume de 50 ml des différentes solutions du colorant à différentes concentrations comprise entre 10 et 400 mg/L à pH adéquat, sont mis en agitation avec une masse adéquate de matériau adsorbant à température ambiante (25°C).

Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité de produit fixé. La quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = (C_i - C_e) \times \frac{v}{m} \quad (5)$$

Avec :

x/m : la quantité du colorant par unité de masse de solide en (mg/g),

C_i : la concentration initiale en (mg/L),

C_e : la concentration résiduelle du colorant à l'équilibre (mg/L),

V : le volume d'adsorbant en (L),

m : la masse de l'adsorbat en (g).

IV. Résultats et discussions :

IV.1. Détermination de la longueur d'onde maximale :

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du colorant par spectrophotomètre, un balayage est nécessaire afin de déterminer le point isobistique et la longueur d'onde maximale du colorant d'absorption. Pour ce faire, nous avons préparés une solution à 50 mg/L de colorant et à différentes pH (acide, neutre et basique). La figure 6 représente les courbes d'absorbance du colorant SRL-150.

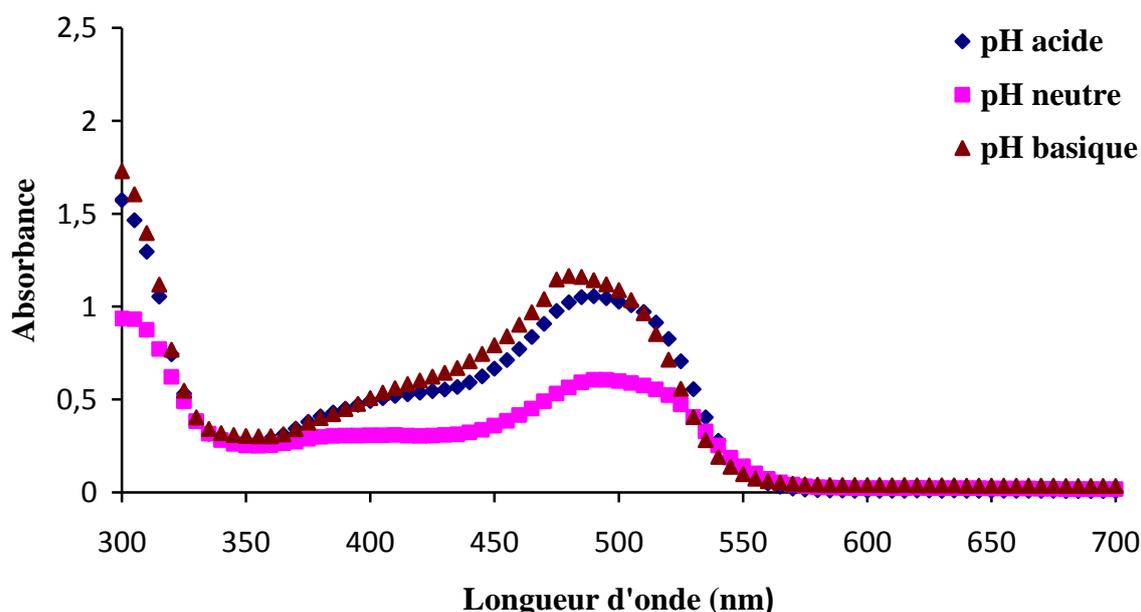


Figure 6 : Spectres d'absorption de chaque colorant dans le Visible

Sur la figure 6 nous constatons que la valeur maximale de la longueur d'onde est estimée à 490 nm.

IV.2. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage nous avons préparés tous d'abord une solution mère, de concentration de 1g/L, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations variables de 10 à 50 mg/L à pH naturel de la suspension. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la concentration des solutions aqueuses du colorant SRL-150 par en fonction de la densité optique (ou absorbance) relative au

maximum d'absorption. Obéissant à la loi de Beer-Lambert cette droite servira ainsi à déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque expérience d'adsorption.

La courbe d'étalonnage du colorant est représentée sur la figure 7.

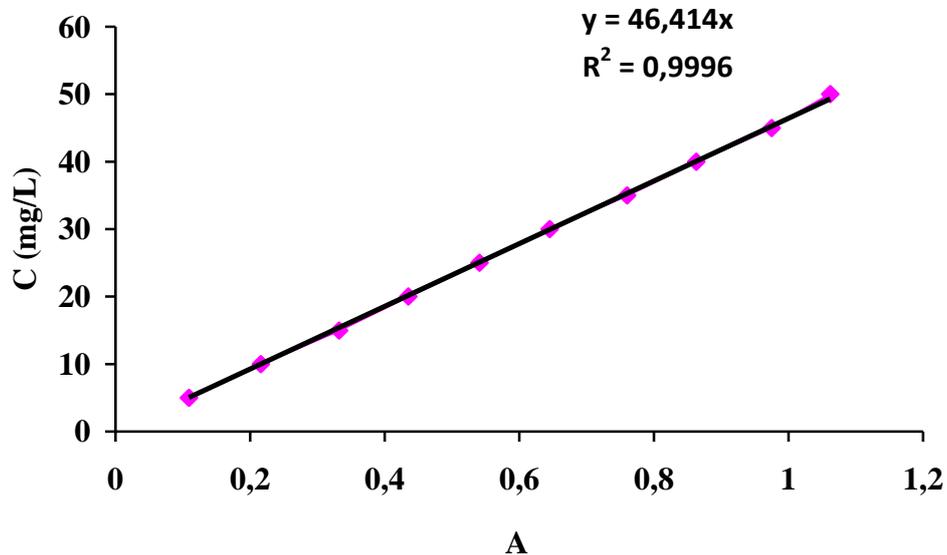


Figure 7 : Courbe d'étalonnage du colorant SRL-150

IV.3. Cinétique de sorption :

Les résultats, illustrés dans la figure 8, montrent clairement que, quel que soit le matériau utilisé, les courbes de cinétique obtenues ont la même forme caractérisée par une forte sorption du colorant dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbat et qui s'atténue pour atteindre un état d'équilibre vers environ 40 minutes. Ces résultats indiquent une influence de matériau utilisé sur l'élimination du colorant, les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant le matériau M 500 avec un taux d'élimination de 18 mg/g à pH naturel de la suspension. Diverses études réalisées sur l'élimination de différents polluants par les hydroxydes de fer, confirment la rapidité des réactions de rétention de polluants sur ces matériaux. [23-25].

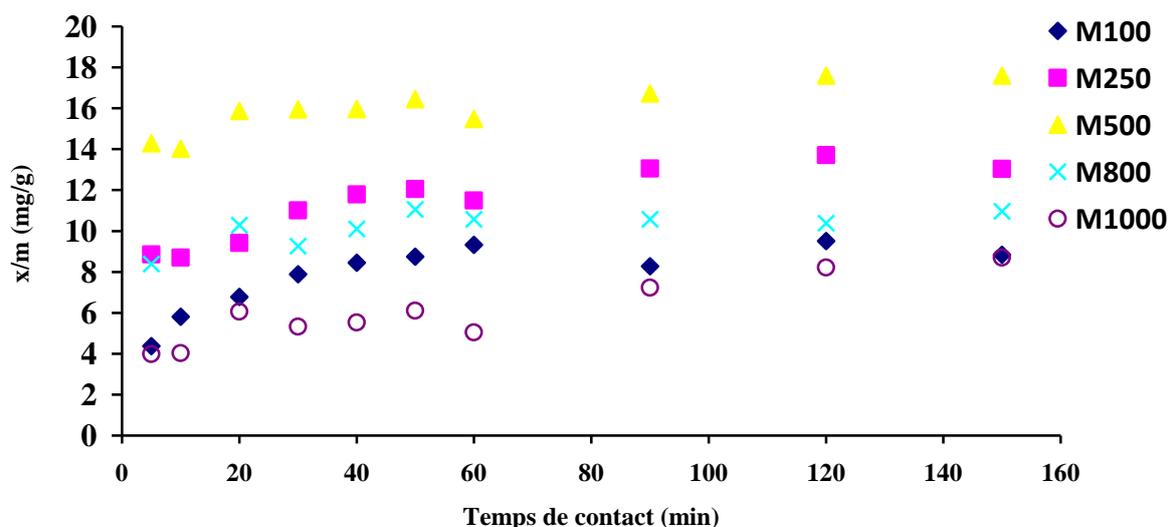


Figure 8 : Cinétique d'adsorption du SRL-150 par les matériaux

IV.4.L'influence du type d'adsorbant :

Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'histogrammes (Figure 9). D'après la figure nous remarquons que, quel que soit le milieu de la suspension (acide ou naturel), l'élimination du colorant SRL-150 est favorable pour le matériau traité à 500°C, dont le pourcentage d'élimination est aux alentours de 75%. Ce résultat explique par sa grande surface BET qui est égale à 72,497 m²/g, par rapport aux autres matériaux traités à différentes températures.

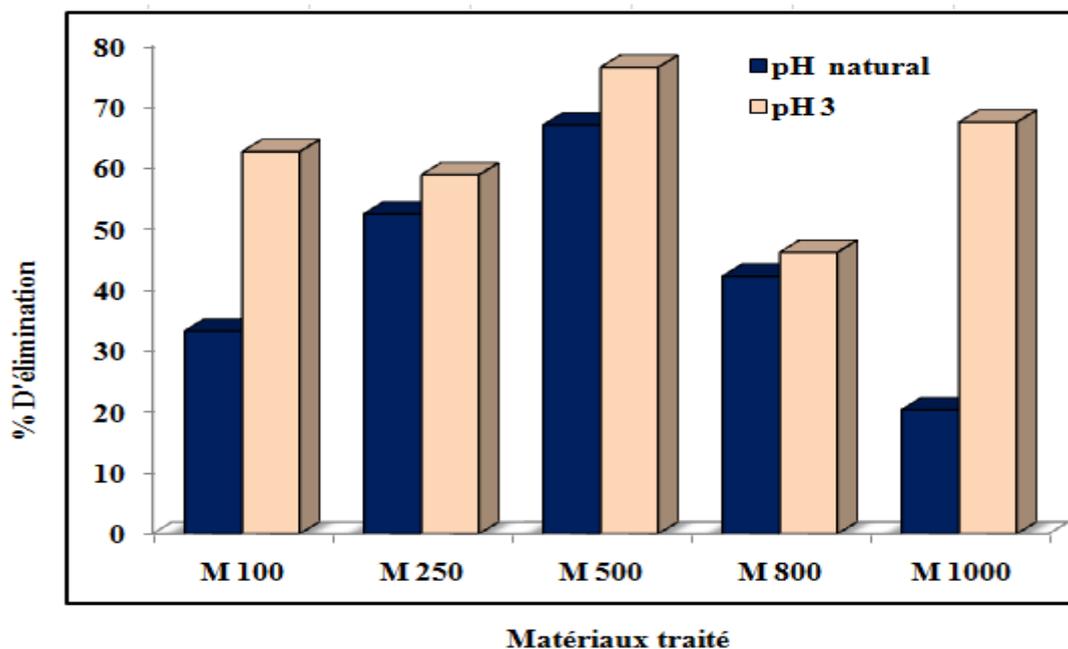


Figure 9 : Influence des adsorbants sur l'élimination du colorant SRL-150

Dans la suite du travail, nous avons choisi le M 500 comme adsorbant, pour étudier l'effet du pH, le rapport adsorbant/adsorbat et l'isotherme d'adsorption.

IV.5. Effet du pH :

Pour mieux comprendre l'étude d'adsorption du matériau M500, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du colorant SRL-150.

D'après la figure 10, on constate que l'élimination du colorant est mieux adaptée dans un milieu acide (pH =3) avec une fixation de 20 mg/g. Quand le pH augmente de 3 à 9 nous remarquons une diminution de la quantité adsorbée jusqu'à atteindre une valeur de 14mg/g.

Ce comportement s'explique par le fait qu'il y a une attraction entre la surface des hydroxydes et le colorant SRL-150, ce qui montre aussi que le colorant industriel que nous avons utilisé est un colorant acide. En effet, lorsque le milieu est acide, les groupements fonctionnels de surface des hydroxydes seront protonés par un excès de protons H^+ (formule 6) [26], donc la surface acquiert une charge positive, c'est pour cela que l'adsorption du colorant SRL-150 sur la surface des hydroxydes de fer est favorable dans ce milieu.

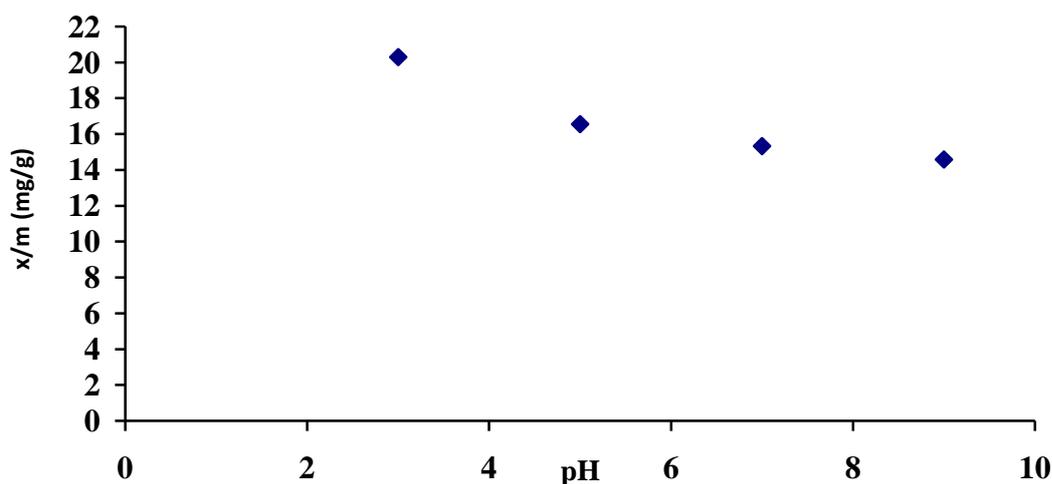


Figure 10 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant SRL-150

IV.6. Effet du rapport m/V :

Nous présentons sur la figure 11 la variation des quantités de colorant adsorbées par gramme de SRL en fonction du rapport de la masse du matériau M500 sur le volume de la solution. La courbe montre clairement qu'il y a un grand effet du rapport R sur l'élimination du colorant SRL-150 par le matériau. Les quantités retenues sont maximales pour un rapport de 0,5 (50mg/g) ; et elles diminuent jusqu'à atteindre les 10 mg/g.

Ce phénomène peut être expliqué du fait qu'à faible masse de l'adsorbant, le nombre des sites disponibles croit, ce qui mène à une bonne fixation du colorant [27].

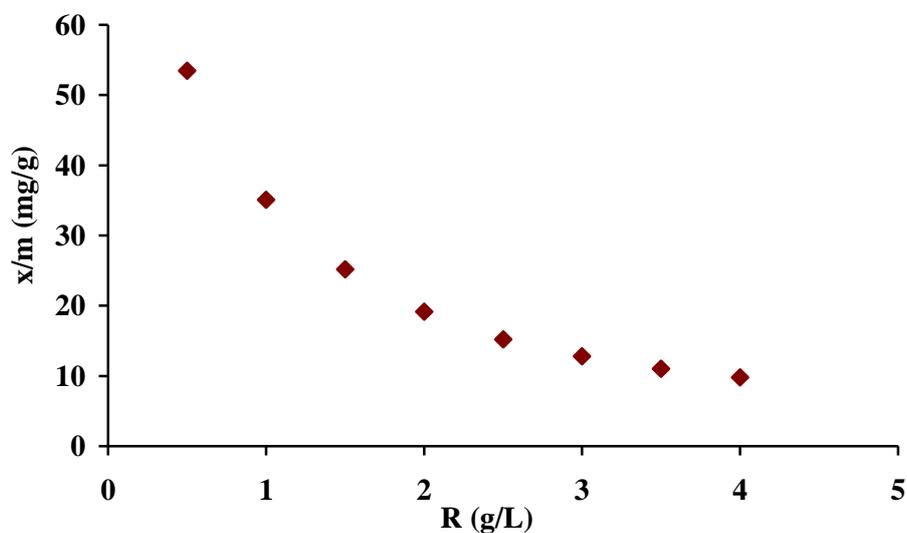


Figure 11 : Effet du R sur l'élimination du colorant SRL-150 par M500

IV.7. Isotherme d'adsorption :

Le résultat de l'étude de l'adsorption du colorant SRL-150 à l'équilibre sur le M500 est représenté sur la figure 12.

Le résultat, illustrés dans la figure 12, montrent que l'isotherme d'adsorption du colorant SRL-150 est de type Langmuir selon la classification de Brunauer [28] et de type L ($n > 1$) selon la classification de Giles [29]. Sur le même graphe on remarque une augmentation de la quantité du colorant adsorbée jusqu'à la valeur maximale de 138 mg/g.

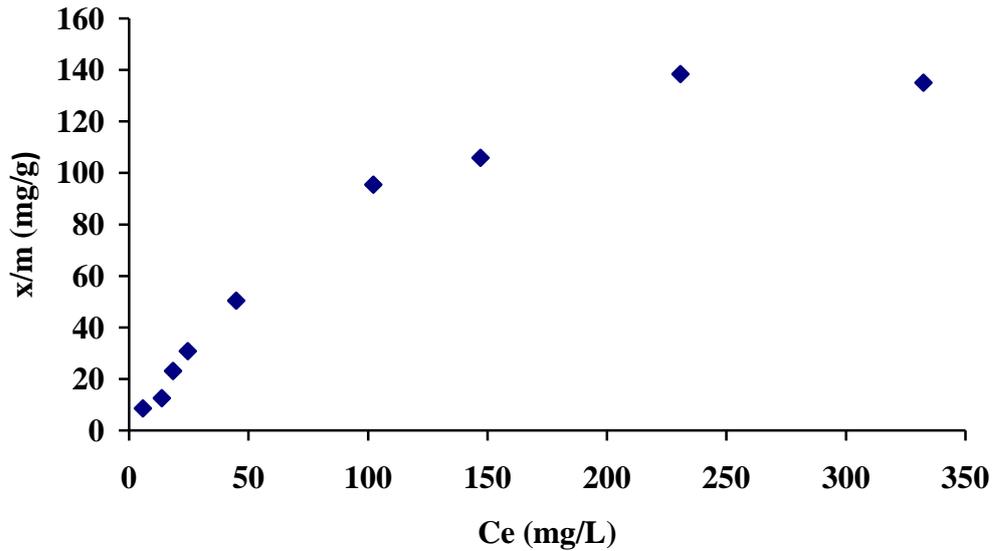


Figure 12 : Isotherme d'adsorption du colorant SRL-150 sur M500

IV.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Pour modéliser nos résultats expérimentaux d'adsorption, nous nous sommes basés sur les deux modèles de Langmuir et Freundlich.

Les paramètres de deux modèles sont récapitulés dans le tableau 1.

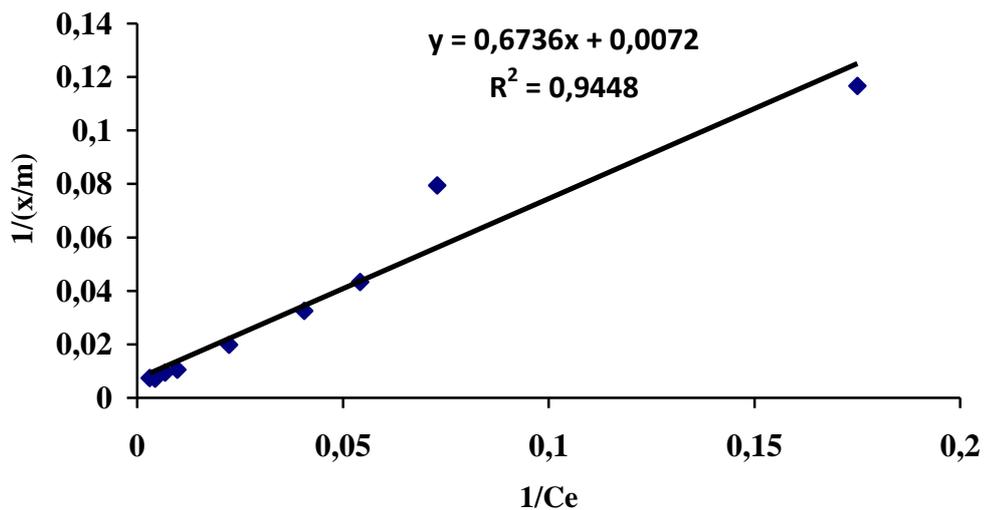


Figure 13 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption selon Langmuir

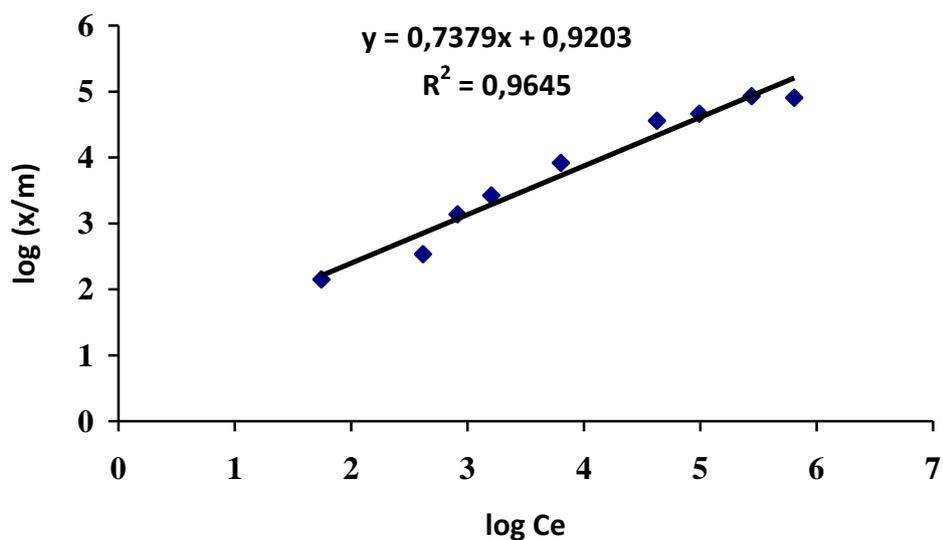


Figure 14 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption selon Freundlich

Tableau 1 : Les paramètres de l'isotherme d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich

Adsorbant	Langmuir				Freundlich		
	$q_{exp}(mg/g)$	$q_m(mg/g)$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
M500	138,43	138,88	0,01	0.9448	2,51	1,35	0.9645

D'après les résultats récapitulés dans le tableau 1, de la modélisation de l'isotherme selon les deux modèles de Langmuir et de Freundlich, nous constatons une meilleure corrélation par le modèle de Langmuir, avec un coefficient de régression $R^2=0,9448$ et la quantité d'adsorption maximale enregistrée est proche à la valeur expérimentale ; indiquant une bonne adéquation de ce modèle. La valeur de n qui est égale à 1,35 ($n > 1$), confirme que notre isotherme est de type L.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIER Paris 1982.
- [2] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, Paris, 1982.
- [3] V.K. Gupta Suhas, J. Environ. Manage, 90 (2009) 2313.
- [4] G Derafa, Mémoire de magister en génie des procédés, Université de Ferhat Abbas, Setif.
- [5] D. Michel, 2003(Annuaire des mineral du Canada).
- [6] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385.
- [7] N. Senesi, Y. Chen, Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springer-Verlag, Berlin; (1989) 37.
- [8] A. Benaissa, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, 2012.
- [9] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880.
- [10] F. Benamraoui , Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas Sétif , 2014.
- [11] C.C. Manole. Thèse de Doctorat, École Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [12] N. Nait Merzoug, Mémoire Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras , 2014.
- [13] C. Cardot, Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, Ed. Ellipses, 1999.
- [14] R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla, Microporous and Mesoporous Materials, 92 (2006) 64.
- [15] E. Koller, aide mémoire « Génie chimique », 2004.
- [16] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
- [17] G. Limousin, J.-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, Applied Geochemistry, 22 (2007) 294.
- [18] H.M.F. Freundlich « Coloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, uk »,1926.
- [19] H.M.F. Freundlich . Journal of Physical Chemistry, 57 (1906) 385.
- [20] O. Hamdaoui. , Naffrechoux, Hazardous Materials, 147 (2007) 381.
- [21] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Junfang Liu. Water Research, 44 (2010) 1489.
- [22] M-Q. Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen, Hazardous Materials, 170 (2009) 332.
- [23] M. Larakeb, L. Youcef, S. Achour, *Larhyss Journal*, 19 (2014) 87.

[24] N Abbas-Salam, F. A ADEKOLA, African journal of science and technology, science and engineering series, 6 p 55-66.

[25] H. Phuc Vu, J. W. Moreau, Chemosphere 119 (2015) 987.

[26] P. Lakshmi pathiraj, B.R.V. Narasimhan, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju, Journal of Colloid and Interface Science 304 (2006) 317.

[27] N. Oubagha, Mémoire Magister, Université mouloud mammeri Tizi ousou (2011).

[28] S. Brunauer The adsorption of gases and vapors. Princeton University Press, Princeton, NY. 1945.

[29] C.H. Gilles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, & D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 3973, 1960.

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Le but de ce travail était de définir les phases ferriques présentes dans un matériau enrichi en fer et traité à des températures différentes (de 100 à 1000°C), en employant la spectroscopie par résonance gamma nucléaire (spectroscopie Mössbauer). Les résultats issus de cette technique devaient être confirmés et enrichis par une analyse par diffractions des rayons X.

Après connaissance des phases de fer présentes, suite aux différents traitements thermiques du matériau, on s'est proposé de le valoriser en testant son efficacité dans l'élimination d'un colorant SRL-150 pour définir par la suite, la phase la plus efficace et le traitement adéquat.

L'étude par spectroscopie Mössbauer de chaque matériau, nous permet de déterminer des paramètres hyperfins qui renseignent sur l'environnement des espèces ferriques et une comparaison avec la littérature permet de définir la phase présente.

Les deux techniques, spectroscopie Mössbauer et diffraction des rayons X ont montré qu'une phase nontronite est présente à un traitement thermique de 100°C. À un traitement à 250°C un hydroxyde de fer apparaît dans la phase akaganeite qui se transforme en goethite suite à un traitement à 500°C avec apparition de la phase pyrite. Après un traitement du matériau à 800°C la pyrite est toujours présente et la phase goethite s'est transformée en hématite. Pour un traitement à 1000°C, les phases présentes dans le matériau traité à 800°C sont toujours là.

L'étude de l'adsorption du colorant SRL -150 sur les matériaux traités M 100, M 250, M 500, M 800 et M 1000 a donné des résultats suivants :

- L'efficacité d'adsorption du colorant SRL-150 est variable selon le matériau adsorbant testé.
- Le M 500 s'est avéré le meilleur adsorbant dans la série des matériaux testés avec un taux d'élimination de 18 mg/g à pH naturel.
- L'élimination du colorant est mieux adaptée dans un milieu acide (pH =3).
- L'isotherme d'adsorption du colorant SRL-150 sur le matériau M 500 est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et la capacité d'adsorption

maximale, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir, est égale à 138,88 mg/g.

Ce travail est loin d'arriver à sa fin. En effet, des caractérisations complémentaires pourraient renseigner sur la texture du matériau et la structures des phases présentes. Par ailleurs, diverses applications peuvent être proposées pour valoriser ce matériau (adsorption, catalyse ou autre) et ce, selon la température de son traitement et les phases présentes.