

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de  
**DOCTORAT D'ETAT EN CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Analytique**  
**Option : Environnement**

Par

**Chahrazed Boukhalfa**

**Fixation des Ions Sulfate et Cuivre (II)  
sur des Surfaces de type Oxy-hydroxyde  
cas du Ferrihydrite**

|              |                 |  |
|--------------|-----------------|--|
| Président :  | Mr. A.Haouam    | Professeur, Université de Constantine            |
| Rapporteur : | Mr. A. Mennour  | Maître de Conférences, Université de Constantine |
| Examineur :  | Mr. A.A. Bebba  | Maître de Conférences, Université de Ouargla     |
|              | Mr. K. Belmokre | Professeur, Université de Skikda                 |
|              | Mr. T. Lanez    | Professeur, Université de Ouargla                |
|              | Mr. A. Mousser  | Professeur, Université de Constantine            |

Décembre 2006

*A mon père*

## AVANT-PROPOS

Cette étude a été réalisée au laboratoire de pollution et traitement des eaux de l'Université Mentouri de Constantine.

Des stages de courtes durées ont été réalisés à l'Université de Savoie.

A cet égard, je tiens à adresser mes vifs remerciements à Madame Sylvie Guittouno et Monsieur Christian Pétrier, Professeurs au LCME de l'Université de Savoie ainsi qu'à Monsieur Gérard Blake Professeur au laboratoire LOCIE à l'Université de Savoie pour m'avoir accepté dans leurs laboratoires.

Au moment de conclure ce travail, j'exprime mes sincères remerciements :

A Monsieur Ammar Mennour, Maître de Conférences à l'Université de Constantine, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

A Monsieur le Professeur Herve Fuzzellier pour m'avoir accepté dans son équipe et de m'avoir facilité l'accès aux différents appareils.

A Monsieur Laurent Duclaux, Professeur à l'Université de Savoie, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour son aide.

A Monsieur Abdelkrime Haouam, Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de présider le jury.

A Monsieur Abdelhamid Mousser, Professeur à l'Université de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury.

A Monsieur Ahmed Abdelhafid Bebbi et Monsieur Touhami Lanez, Professeurs à l'Université de Ouergla ainsi qu'à Monsieur Kamel Belmokre, Professeur à l'Université de Skikda, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

J'exprime mes sincères reconnaissances et remerciements à madame Laurence Reinert, Maître de Conférences à l'Université de Savoie pour son aide précieuse, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et les efforts qu'elle a fournis durant ma présence dans le laboratoire ; qu'elle trouve dans ce travail le témoignage de ma sincère gratitude.

Il me faut remercier également Madame Micheline Draye, Professeur à l'Université de Savoie et Madame Ait AHCÈNE Tounssia, Maître assistante chargée de cours à l'Université de Tizi ouzou pour leur aide.

Je ne peux oublier à ce propos, des membres du corps technique : Monsieur Addehmid Benhamoud au Département de Chimie et Monsieur Olivier Romeyer à l'Université de Savoie pour leur disponibilité.

Un merci particulier à Monsieur Kamel Djebbar et Madame Mekkiou Ratiba, Maîtres de Conférences au département de Chimie pour leurs encouragements.

## *Résumé*

Ce travail est une contribution à l'évaluation des propriétés adsorbantes de l'hydroxyde de fer (Ferrihydrite), dans des conditions qui se rapprochent des milieux naturels à travers l'adsorption des ions sulfate et cuivre(II).

Une série d'échantillons d'hydroxyde est préparée par précipitation homogène de  $\text{FeCl}_3$  en présence des ions sulfate dans une première partie et des ions cuivre(II) dans une deuxième partie. Des expériences macroscopiques et des analyses des échantillons solides sont réalisées.

La fixation des ions sulfate est fortement liée au pH. Elle est maximale à pH acide. L'effet de la présence des cations métalliques, se manifeste à partir de  $\text{pH} > 5.5$ . A l'exception des ions acétate, la présence des anions utilisés réduit fortement l'adsorption des ions sulfate.

Les résultats des analyses DRX, DSC et IR des échantillons solides, montrent la forte interaction des sulfates avec la surface de l'hydroxyde. La fixation se fait selon un mécanisme de sphère interne.

Seule la présence des ions phosphate parmi ceux étudiés, montre un effet sur l'interaction des ions sulfate avec l'hydroxyde. La formation de complexe de sphère externe paraît plus probable en leur présence.

La coprécipitation du cuivre avec l'hydroxyde de fer est fortement liée au pH. Elle est significative même à pH acide, où en présence des ions sulfate, elle est fortement augmentée. La présence des métaux Pb et Zn montre un effet modéré sur la coprécipitation du Cu. L'effet du zinc semble plus important.

Les résultats des essais de désorption et les spectres DRX et DSC des échantillons solides, montrent que l'interaction du cuivre avec l'hydroxyde est forte. Sa nature dépend du pH.

## **Liste des tableaux :**

### **Chapitre I :**

Tableau 1 : Méthodes et Laboratoires d'analyse

### **Chapitre II :**

Table 1: Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer les plus importants

Tableau 2 : Propriétés des oxydes et oxyhydroxydes de fer

Table 3 : Produits de solubilité des oxydes et oxyhydroxydes de fer

Tableau 4 : Constantes d'acidité des oxydes et oxyhydroxydes de fer

Tableau 5 : Valeurs de PZC des oxydes et oxyhydroxydes de fer

Tableau 6: Pertes de masse déterminées par ATG

### **Chapitre III :**

Tableau 1: Modes de Vibrations de  $\text{SO}_4$  actifs dans l'infrarouge

Tableau 2: Pertes de masse déterminées par ATG

### **Chapitre IV :**

Tableau 1: pertes de masse déterminées par analyse ATG (%)

## Liste des figures :

### Chapitre I :

Figure 1 : Appareil de l'analyse thermogravimétrique

### Chapitre II :

Figure 1 : Diffractogrammes X-ray de 6-line et 2-line ferrihydrite

Figure 2: Présentation schématique des voies de formation et de transformation des oxydes de fer

Figure 3: Distribution des groupes positifs, négatifs et neutres sur la surface d'un oxyde de fer

Figure 4 : Photos MEB des échantillons d'hydroxyde de fer

Figure 5 : Spectres de diffraction X des échantillons d'hydroxyde préparés à différents pH.

Figure 6: Spectres IR des échantillons d'hydroxyde de fer préparés à différents pH

Figure 7 . Evolution de la perte de masse à pH=4

Figure 8 : Courbes DSC des échantillons obtenus à différents pH

### Chapitre III :

Figure 1 : Adsorption des ions  $F^-$  sur  $\gamma-Al(OH)_3$

Figure 2 : Evolution typique de l'adsorption des anions en fonction du rapport adsorbat/adsorbant

Figure 3 : Modes de coordination des ions sulfate

Figure 4 : Evolution de la fixation des ions sulfate ( $Fe^{3+}$ :  $5.10^{-2}M$ ,  $SO_4^{2-}$ :  $5.10^{-3}M$ )

Figure 5 : Effet du rapport molaire ( $[SO_4^{2-}]/[Fe^{3+}]$ )

Figure 6 : Effet de la nature du cation associé

Figure 7 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence des métaux Cu, Zn et Cd à pH=4

Figure 8 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence du cadmium

Figure 9 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence du cuivre

Figure 10 : Evolution de la fixation des ions sulfate dans le système binaire  $CuSO_4$

Figure 11 : Evolution de la fixation des ions sulfate dans le système binaire  $ZnSO_4$

Figure 12 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence des ions oxalate

Figure 13 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence des ions acétate

Figure 14 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence des ions phosphate

Figure 15 : Spectre de l'analyse X de l'échantillon solide obtenu en présence de sulfates à pH=4.

Figure 16 : Spectres DRX des échantillons solides en présence des sulfate

Figure 17 : Courbes DSC des échantillons solides obtenus en présence des ions sulfate

Figure 18a : Spectre IR de l'échantillon d'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate à pH=3.10

Figure 18b : Evolution des spectres IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate

Figure 19 : Spectres IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate associés à : a:  $K^+$ ; b:  $Li^+$ ; c:  $Mg^{2+}$

Figure 20: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et des ions  $Cu^{2+}$  ( $10^{-2}M$ )

Figure 21: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et des ions  $Cu^{2+}$  ( $10^{-1}M$ ), pH=5.69

Figure 22: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence de  $CuSO_4$ , pH=4.03

Figure 23: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence de  $ZuSO_4$ , pH=5.22

Figure 24: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence de  $Cd(NO_3)_2$  ( $10^{-1}M$ ) pH=5.85

Figure 25: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et oxalate (10mM, pH=3.48)

Figure 26: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et acétate (10mM, pH=3.48 )

Figure 27: Spectres IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et phosphate

#### **Chapitre IV:**

Figure 1: Courbes d'adsorption des cations métalliques sur les surfaces de a) SiO<sub>2</sub> amorphe ; b) gel d'ox-hydroxyde de Fe(III) ; c) gel d'oxy-hydroxyde de Al(III)

Figure 2 : Evolution de l'adsorption des cations en fonction du rapport adsorbat/adsorbant

Figure 3. Coprécipitation de  $5.10^{-3}$ M Cu(II) avec  $5.10^{-2}$ M Fe<sup>3+</sup> ; précipitation de  $5.10^{-3}$ M

Figure 4 : Evolution de la coprécipitation du cuivre en fonctions des concentrations

Figure 5. Coprécipitation de Cu(II) à différents rapports molaire

Figure 6 : Distribution des espèces du cuivre en fonction du pH calculée par Chess 2.5

Figure 7. Evolution de la coprécipitation de  $5.10^{-5}$ M Cu(II) en présence de Pb(II)

Figure 8. Evolution de la coprécipitation de  $5.10^{-5}$ M Cu(II) en présence de Zn(II)

Figure 9. Evolution de la coprécipitation de  $5.10^{-5}$ M Cu(II) en présence de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Figure 10 : Evolution de la désorption de Cu et de la dissolution de Fe par l'EDTA

Figure 11: Photographie MEB. de l'échantillon obtenu en présence du cuivre (pH=6)

Figure 12: Spectres de l'analyse X des solides obtenus en présence du cuivre

Figure 13: Spectres DRX des solides préparés en présence du cuivre

Figure 14: Courbes ATG des solides obtenus en présence du cuivre

Figure 15 : Courbes DSC des échantillons solides obtenus en présence du cuivre.

Figure 16 : Diagrammes DRX des solides préparés en présence du cuivre après ATG.

## SOMMAIRE

|   |     |
|---|-----|
| Introduction.....   | 9   |
| Chapitre I : Méthodes Analytiques.....                              | 14  |
| Chapitre II : Oxydes et Oxyhydroxydes de fer.....                   | 21  |
| Chapitre III : Adsorption des anions - cas des ions sulfate.....    | 47  |
| Chapitre IV : Adsorption des cations - cas des ions cuivre(II)..... | 96  |
| Conclusion Générale.....  | 128 |
| Table des Matières.....   | 129 |



La surface des particules des oxydes en dispersion dans l'eau, est une zone réactionnelle privilégiée des espèces dissoutes, telles que les cations métalliques, les anions et les molécules neutres polymères qui sont susceptibles de s'y fixer et de s'adsorber.

Les groupes hydroxyles qui sont responsables du développement de la charge électrostatique de la surface des oxydes, peuvent constituer des sites de coordination pour des cations en solution ou être substitués par des anions. Ils sont parfois des sites de nucléations de phases solides.

La fixation de certains ions sur les oxydes dans les sols et les sédiments, est d'une grande importance. Elle affecte leurs mobilités et leurs disponibilités biologique.

Les capacités fortes de sorption de ces oxydes peuvent également être utilisées pour traiter les eaux usées.

Les oxydes de fer sont des composés omniprésents dans l'environnement. Ils ont un intérêt pour beaucoup de disciplines scientifiques. Formés dans la nature en grande partie dans la fraction colloïdale, leur nature chimique et leurs surfaces spécifique élevées régissent leurs comportements. Elles leur confèrent particulièrement la propriété d'être des pièges efficaces pour beaucoup de contaminants. Ils peuvent donc contrôler la disponibilité et la mobilité de ces contaminants dans l'environnement.

L'oxyde de fer « amorphe » également connu sous le nom d'hydroxyde ferrique et ferrihydrite, est d'un intérêt particulier. C'est la forme initiale qui se produit typiquement dans les environnements naturels aqueux. C'est aussi la forme qui se produit dans les systèmes de traitement des eaux, quand les sels ferriques sont hydrolysés sous des conditions de pH neutres et alcalines (Lo et Waite, 2000).

Un des systèmes géochimiques où l'adsorption des anions et des cations métalliques peut être d'une importance particulière, se trouve dans les dépôts de sulfures contenant des sédiments qui sont le siège de réactions d'oxydation (Winland et al., 1991), spécialement en présence du disulfure de fer  $\text{FeS}_2$ .

L'oxydation de la pyrite produit de l'acidité sous forme d'acide sulfurique. Elle mène à la libération des ions sulfate et la formation des minerais d'(hydr)oxydes de Fe(III) (Gissinger et al., 1998). Certains éléments traces tels que Cu (II), Cd(II) et Pb(II) associés à la pyrite sont libérés pendant l'oxydation. L'acidité élevée du lixiviat, peut dissoudre et mobiliser les métaux traces des sols et des sédiments rencontrés.

Dans les systèmes aquatiques, les ions sulfate sont considérés comme des anions majeurs. Dans les eaux polluées, ils proviennent des industries de tannerie, de textile, de production d'acide sulfurique et des déchets miniers. Ils atteignent des concentrations de 1000mg/l dans les effluents industriels (Weiner, 2000), et s'élèvent jusqu'à 1M dans le cas du drainage acide des mines (Ostergren et al., 2000).

L'adsorption des ions sulfate par les oxyhydroxydes des métaux dans les sols et les sédiments, affecte leur mobilité biologique et la mobilité des autres ions. Plusieurs études ont montré que différents types de sols retiennent les ions sulfate; particulièrement ceux qui contiennent des quantités importantes d'aluminium et de fer (Freney et al., 1962 ; Neary et al., 1987)

La totalité des études expérimentales réalisées sur l'adsorption des ions sulfate, se sont intéressées aux oxyhydroxydes âgés. Aucune référence n'est citée dans la littérature concernant leur adsorption durant la formation des oxyhydroxydes de fer, comme c'est le cas dans le drainage acide des mines, où de fortes concentrations d'ions sulfate rejoignent les cours d'eau naturels (Boukhalfa, 1993).

Le cuivre existe naturellement dans les sols, les sédiments et les eaux. Les concentrations élevées peuvent résulter d'apports anthropogéniques. C'est un polluant industriel, qui peut contaminer l'environnement aquatique à travers les eaux usées à partir des travaux d'exploitation minière, des bains de nettoyage et d'électrodéposition des métaux, des industries de céramique et d'engrais ...etc (Subramaniam et al., 2003). Les concentrations du cuivre dans le drainage acide des mines, peuvent atteindre des centaines de mg/l (Weiner, 2000).

Bien que l'adsorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer ait été étudiée précédemment, les données existent principalement pour les oxydes âgés dans des systèmes simples, en présence du métal seul à de faibles concentrations, et avec une faible considération du processus de coprécipitation. Cependant, la sorption dans les eaux naturelles, implique beaucoup d'interactions avec une surface mal définie et probablement en grande partie amorphe. En général, dans les systèmes aquatiques, la présence de plusieurs ions compétiteurs est plus fréquent que l'existence d'un seul contaminant, et des effluents industriels peuvent contenir de fortes concentrations en cuivre.

Afin de comprendre les processus chimiques dans les systèmes naturels, l'étude des interactions entre différents cations et anions pour l'adsorption sur les surfaces de ces oxydes est indispensable.

La rétention des éléments traces dans les sites géochimiques, aussi bien dans les sols et les sédiments en aval, peut être affectée par la coadsorption des ions sulfate. Alternativement, la rétention de ces derniers est probablement affectée par la co-adsorption des éléments traces. Une compréhension des mécanismes impliqués, et la spéciation résultante de ces espèces, peuvent aider pour évaluer et prévoir leurs mobilités et leur disponibilités biologique dans de tels systèmes.

L'objectif de ce travail, est d'étudier les propriétés d'adsorption du ferrihydrite (l'hydroxyde de fer, HFO), en employant le cuivre et les sulfates en tant que modèles d'adsorbats, dans des systèmes de laboratoire imitant la complexité des eaux naturelles.

Des expériences macroscopiques ont été réalisées, dans l'objectif de déterminer les effets des différents paramètres sur l'interaction des ions avec la surface de l'hydroxyde. Des analyses d'échantillons solides ont été également entreprises, afin d'obtenir des informations sur les mécanismes des réactions impliquées.

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, Nous présentons les différentes méthodes analytiques utilisées dans les études de fixation des éléments minéraux sur des surface solides. Comme application, on trouve les méthodes utilisées dans notre étude.

Dans le deuxième chapitre, une revue bibliographique concernant les oxydes et les oxyhydroxydes de fer est présentée en premier ; suivie du détail de la préparation des échantillons de l'hydroxyde de fer en absence d'adsorbats ainsi que les résultats de leur caractérisation.

Les résultats des expériences de fixations des ions sulfate et cuivre(II), sont présentés dans le troisième et le quatrième chapitre successivement; précédés d'une revue bibliographique concernant l'adsorption des anions sur les surfaces des oxydes dans le premier cas et celle des cations dans le deuxième cas. On y trouve aussi une synthèse bibliographique des mécanismes de fixation de chaque ion.

Boukhalfa C. 1993

Contribution à l'évaluation du taux de contamination des eaux du barrage de Guénitra par les métaux Fe, Mn, Zn, Cd et Pb.

Thèse de Magister, Chimie Analytique, Université Mentouri de Constantine

Freney W.J., Barrow K., and Spencer. 1962

Review of certain aspects of sulfur as soil constituent and plant nutrient.

Plant Soil 17: 295-306

Gissinger P. B., Aluot M., Ehrhardt J. J., and Behra P. 1998

Surface oxidation of pyrite as a function of pH

Environ. Sci. Technol. 32: 2839-2845

Lo B., and Waite T.D. 2000

Structure of hydrous ferric oxide aggregates

J. Colloid and Interface Sci. 222: 83-89

Neary A.J., Mistry E., and Vanderstar L. 1987

Sulphate relationship in some central Ontario forest soils

Can. J. Soil Sci. 67: 341-352

Ostergren J. D., Brown G. E. Parks Jr .G. A., and Person P. 2000

Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite ( $\alpha$ -FeOOH) II. Sulfate

J. Colloids Interface Sci. 225: 483-493

Subramaniam K., Vithayaveroj V., Yiacomou S., and Tsouri C. 2003

Copper uptake by silica and iron oxide under high surface coverage conditions: surface charge and sorption equilibrium modelling

J. Colloid Interface Sci. 268: 12-22

Weiner E. R.2000

Application of environmental chemistry- A practical guide for environmental professionals  
CRC press LLC.

Winland R.M.L., Traina S.J., and Bigham J.M. 1991

Chemical composition of ochreous precipitates from ohio coal mine drainage.  
J. Environ. Qual. 20: 452-460

**1-Synthèse bibliographique** (Karthikiyan1997 ; Lefèvre ,2004 ; F. Rouessac et A. Rouessac, 2000 ; Schwedt, 1997; Yong, 1998)

### **1-1 Méthodes Spectroscopiques**

#### **1-1-1 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)**

La spectroscopie d'absorption atomique est la mesure de l'énergie électromagnétique absorbée par les atomes libres. Le processus implique d'abord la conversion des molécules ou des ions en atomes libres, puis la mesure de l'absorption du rayonnement par ces atomes.

C'est une méthode qui utilise la propriété des atomes d'être excités par apport d'énergie extérieure sous forme de photons de fréquences bien définies.

Si un faisceau de lumière polychromatique est transmis par un gaz dans un état atomique, le rayonnement des longueurs d'onde très spécifiques de cette lumière est absorbé. Une lampe à cathode creuse avec l'élément à déterminer, produit le spectre d'émission de l'élément. L'intensité de l'absorption de résonance est directement corrélée au nombre de particules N à absorber.

#### **1-1-2 Spectroscopie d'Absorption X (XAS)**

La spectroscopie d'absorption X, utilise une source d'intensité élevée de rayons X, qui sont produits par accélération des électrons/positrons à une vitesse proche de celle de la lumière, en utilisant une source magnétique puissante.

XAS est une méthode qui fournit des informations spécifiques au sujet de l'environnement de coordination d'un atome. Spécifiquement, son nombre de coordination et la distance de ses voisins les plus proches.

Le spectre d'XAS, est le tracé de l'absorption en fonction de l'énergie incidente du faisceau de rayon X.

Chaque élément a un domaine particulier d'énergie incidente, où il y'a une importante augmentation de l'absorption des rayons X. Les spectres XAS sont enregistrés dans cette région. Ils sont divisés en XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), dans la gamme d'énergie inférieure à 70eV au-dessus de la limite d'absorption, et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) pour des énergies plus élevées jusqu'à 800eV.

XAS est la technique la plus employée pour étudier la géométrie des complexes de surface dans le cas des échantillons humides. Elle consiste en la détermination des nombres de coordination de l'ion adsorbé et de la distance radiale des sphères qui l'entourent.

### **1-1-3 Spectroscopie de Photoélectron X (XPS)**

Cette méthode apporte des informations sur l'état d'oxydation des ions. Elle peut être utilisée pour distinguer différents complexes de surface, par le déplacement de l'énergie de liaison des ions. Cependant, elle n'est pas efficace pour la majorité des éléments à cause de la faible variation de l'environnement chimique induite par la complexation de surface.

### **1-1-4 Méthodes Spectroscopiques Moléculaires**

Les méthodes d'analyse spectroscopiques moléculaires, se basent sur des interactions entre les molécules et les quantum de lumière avec différents niveau d'énergie.

#### **1-1-4-1 Spectroscopie UV-Visible**

L'UV /visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer – Lambert, qui relie dans certaines conditions l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Elle est utilisable dans le cas des molécules possédant des liaisons multiples ou des paires d'électrons libres. Les spectres dans cette région sont dûs aux transitions électroniques. Ils correspondent à des raies d'émission ou d'absorption.

#### **1-1-4-2 La Spectroscopie Infrarouge (IR)**

La spectroscopie IR, se base sur l'absorption de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour l'excitation des vibrations moléculaires.

Avec l'absorption d'une faible énergie dans le domaine de 0.8 à 500  $\mu$  m, différentes vibrations mécaniques des atomes ou groupes fonctionnels sont excitées dans une molécule.

La source lumineuse d'un spectromètre IR se compose d'une tige de Nernst (matériel en céramique), qui produit le rayonnement IR par chauffage électrique à 1600°C approximativement.

### **1-2 Microscopie électronique à balayage et microanalyse X (M.E.B, EDS)**

Le couplage de ces deux méthodes permet d'effectuer l'analyse élémentaire des particules solides observées visuellement.

Le canon à électrons du microscope à balayage produit un faisceau d'électrons (électrons primaires) que l'on focalise sur l'objet à étudier. Lorsque la cible est bombardée par le faisceau d'électrons, il se produit à l'impact du faisceau des interactions électrons incidents/électrons des atomes cibles, produisant différentes émissions.

Les électrons primaires, au cours de leur pénétration dans la cible excitent les électrons des atomes de la cible en perdant une partie de leur énergie. Ces électrons ainsi excités, peuvent revenir vers la surface après avoir subi des collisions élastiques et/ou inélastique, et constituent l'émission des électrons secondaires. Le traitement de l'émission secondaire permet d'obtenir un contraste topographique de la surface de l'échantillon.

Le faisceau d'électrons primaires provoque également l'excitation de nombreux atomes cibles. Pour revenir à leur état d'équilibre, les atomes excités amorcent un processus de désexcitation par des transitions des niveaux d'énergie les plus externes sur les niveaux ionisés. Le changement d'état se traduit sous forme d'une émission X. L'analyse de cette émission X par spectrométrie EDS (à sélection d'énergie) permet d'identifier les éléments chimiques de l'échantillon bombardé.

### **1-3 La Diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse par diffraction X, permet de caractériser la nature des phases solides cristallisées. La diffraction X par les plans réticulaires d'un solide cristallisé, permet d'obtenir un diagramme de diffraction caractéristique de ce solide et de l'identifier par référence au fichier J.C.P.D.S.



## **1-4 Méthodes Analytiques Thermiques**

### **1-4-1 Analyse Thermogravimétrique (ATG)**

En thermogravimétrie, la variation de la masse d'un échantillon est mesurée au cours d'un programme préréglé de température - temps.

Un changement de la masse se produit quand des substances volatiles sont formées dans les réactions thermiques, telles que la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique. En plus de la décomposition, l'oxydation peut également se produire selon l'atmosphère. Les mesures sont faites en utilisant une thermo-balance. Chaque étape dans le thermogramme correspond à une réaction particulière et peut être attribuée à l'apparition d'une substance particulière.

### **1-4-2 Calorimétrie à Balayage Différentiel (DSC)**

La DSC, est une méthode dans laquelle la différence de l'addition d'énergie à une substance et une référence est mesurée en fonction de la température au moment où elles sont soumises à un programme réglé de température.

La substance et la référence sont maintenues à la même température par ajout de chaleur, le taux de chauffage ( $dH/dT$ ) exigé est mesuré en fonction de la température ou du temps.

## **2- Application**

Afin de pouvoir caractériser les solides (séchés à l'air libre) formés dans les différents essais réalisés dans la présente étude, plusieurs méthodes analytiques sont utilisées:

### **2-1 Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et analyse X**

La morphologie des particules et la composition des solides, sont examinées à l'aide d'un microscope électronique LEICA STEREO SCAN 440 équipé d'un système d'analyse EDS KEVEX SIGMA. Les échantillons sont placés sur la silice de carbone adhésive.

## **2-2 Analyse par Diffraction X (DRX )**

Les échantillons sont finement broyés dans un mortier d'agate, une petite quantité de chaque échantillon est placée sur une plaque en verre.

Les spectres de poudre de diffraction X sont enregistrés à l'aide des diffractomètres : Siemens D8 et INRL XRG 3000, en utilisant un rayonnement Cu-K $\alpha$  de 5 à 80° 2  $\theta$  avec un pas de 0,02° 2 $\theta$ /s.

## **2-3 Analyse IR**

Dès que les échantillons sont suffisamment secs, ils sont mélangés au KBr en poudre dans un mortier d'agate et comprimés en disques. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> en utilisant un spectrophotomètre IR Hyper Shimadzu E.

## **2-4 Analyse Thermique**

Les méthodes analytiques thermiques utilisées, sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie à balayage différentielle (DSC). Toutes les analyses sont réalisées sous air, en utilisant des échantillons broyés.

Les analyses ATG sont réalisées à l'aide d'un appareil conçu au laboratoire (Figure.1) ; en utilisant des creusets en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et une vitesse de chauffage de 4°C.min<sup>-1</sup> dans un intervalle de température de 25 à 900°C pour certains échantillons et de 25 à 1000°C pour d'autres.

Les analyses DSC sont réalisées en utilisant un appareil DSC 2910 TA. Les courbes DSC sont obtenues avec une vitesse de chauffage de 4°C.min<sup>-1</sup>, en utilisant des creusets en aluminium de 25°C à 600°C. La référence utilisée est une cellule d'aluminium pur.

Les différentes méthodes utilisées et les laboratoires d'analyse sont résumés dans le Tableau 1.

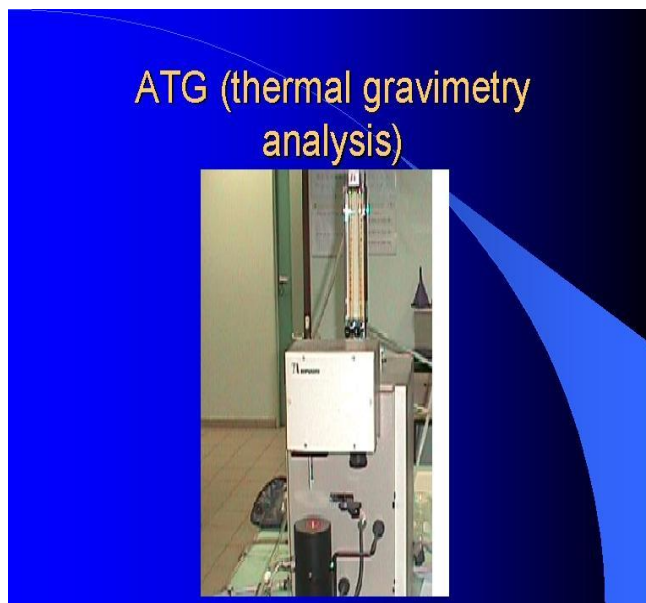


Figure 1 : Appareil de l'analyse thermogravimétrique

Tableau 1 : Méthodes et Laboratoires d'analyse

| Méthode d'analyse | Appareil                | Laboratoire   |
|-------------------|-------------------------|---|
| UV-Visible        | UV-1650PC Shimadzu      | LPTE Constantine                                      |
| S.A.A             | Perkin-Elmer 2380       | LPTE Constantine                                      |
| MEB et AnalyseX   | LEICA STEREO SCAN 440   | LCME Chambéry   |
| DRX               | Siemens D8              | Laboratoire des Matériaux et Electrochimie Tizi ousou |
|                   | INRL XRG 3000           | LCME Chambéry   |
| IR                | IR Hyper Schimatzu E    | Laboratoire IR Constantine                            |
| ATG               | Appareil de laboratoire | LCME Chambéry   |
| DSC               | DSC 2910 TA             | LCME Chambéry   |

## **Références :**

Karthikeyan K.G. 1997

Adsorption and coprecipitation of copper by the hydrous oxides of iron and aluminium: macroscopic, modelling, and spectroscopic analyses.

A thesis in agricultural and biological engineering Pennsylvania state University.

Lefèvre G. 2004

In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides.

Advances in Colloid and Interface Sci. 107: 109-123

Rouessac F., and Rouessac A. 2000

Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes cours et exercices résolus. 5<sup>e</sup> édition Dunod Paris

Schwedt G. 1997

The Essential Guide to Analytical Chemistry

John Wiley New York

Yong E. 1998

Etude de l'adsorption de métaux lourds sur les matières en suspension de la Leysse et sur quelques solides minéraux

Thèse de doctorat, Université de Savoie

## **1- Synthèse bibliographique**

### **1-1 Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer dans la nature**

Les oxydes de fer sont répandus dans la nature, ils sont omniprésents dans les sols, les roches et les fleuves. Ils sont importants dans plusieurs processus ayant lieu dans les écosystèmes. En raison de leurs couleurs saisissantes (s'étendant du rouge au jaune) (photo 1) et de leur superficie élevée ; de faibles concentrations en oxydes de fer colorent les sols et les roches dans lesquels ils sont mélangées (Schwertmann et Cornell, 2000).



Photo 1 : Précipité d'oxyhydroxydes de fer à proximité d'une fuite minière dans l'est algérien (Sidi Kamber )

La précipitation, la dissolution et la reprécipitation des divers oxydes de fer dans l'environnement, dépendent principalement des facteurs tels que le pH, le Eh (potentiel redox) et la température. Pour cette raison, les différents oxydes de fer peuvent servir d'indicateurs du type d'environnement dans lequel ils se sont formés (Schwertmann et Cornell, 2000).

A l'exception des cristaux massifs trouvés dans les roches, les oxydes de fer existent habituellement comme des particules colloïdales, avec des dimensions maximales ne dépassant pas 1 micron. De telles particules ont un rapport surface volume élevé, par conséquent, une proportion significative des atomes est située sur la surface des particules. C'est en grande partie

les propriétés de surface qui régissent le comportement de ces systèmes colloïdaux (Waychunas et al., 1993).

On énumère quinze oxydes et oxyhydroxydes de fer connus (Schwertmann et Cornell, 2000). Tous se composent d'atomes Fe, O et/ou OH. Ils diffèrent en composition, dans la valence de Fe et surtout dans la structure du cristal. Les plus importants sont résumés dans le Tableau 1 :

Table 1: Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer les plus importants  
(Schwertmann et Cornell, 2000)

| Oxydes                                      |              | Oxyhydroxydes        |               |
|---|--------------|----------------------|---------------|
| $\text{Fe}_5\text{HO}_8\text{4H}_2\text{O}$ | Ferrihydrite | $\alpha\text{FeOOH}$ | Goethite      |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$              | Hematite     | $\beta\text{FeOOH}$  | Akaganeite    |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$              | Maghemite    | $\gamma\text{FeOOH}$ | Lepidocrocite |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$                     | Magnetite    | $\delta\text{FeOOH}$ | Ferroxhyte    |

A l'exception du ferrihydrite et du ferroxhyte, ces composés peuvent être obtenus sous des formes bien cristallisées.

Il y a également un groupe de sels de Fe(III) - oxy-hydroxy qui sont étroitement liés aux oxydes purs. À ce groupe, appartiennent un sulfate oxyhydroxyde de Fe(III) et un nitrate oxyhydroxyde. La forme en chlorure est le minerai d'akaganeite (Schwertmann et Cornell, 2000).

En présence des ions sulfates, le minerai identifié est la schwertmannite (Waychunas et al., 1993), avec une structure de tunnel apparentée à celle de l'akaganeite. Les formules  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$  ou  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3$  ont été reportées (Bigham et al., 1996).

On connaît aussi un groupe de Fe(II, III) des sels hydroxylés ; la rouille verte, prénommé en raison de leur couleur vert-bleu, et de leur formation comme produits de corrosion (Schwertmann et Cornell, 2000).

Généralement, dans la nature, les oxydes de fer sont représentés par une variété de minerais qui s'étendent des cristallins aux amorphes. Des exemples des premiers incluent

l'hématite et la goethite, et les derniers incluent le ferrihydrite, la shwertmanite, le feroxyde, et "la rouille verte" (Majzlan et al., 2004).

Le tableau 2, résume les propriétés des principaux oxydes et oxyhydroxydes de fer.

Tableau 2 : Propriétés des oxydes et oxyhydroxydes de fer  
(Schwertmann et Cornell, 2000)

| Minera         | Couleur               | pics intenses XRD (nm)                    | DTA °C                    | bandes IR cm <sup>-1</sup>                       |
|----------------|-----------------------|---|---------------------------|--|
| Hematite       | Rouge                 | 0.270; 0.368; 0.252                       | aucun                     | 345 ; 470 ; 540                                  |
| Maghemite      | rouge-marron          | 0.252 ; 0.295                             | Ex 600-800                | 400 ; 450 ; 570 ; 590 ; 630                      |
| Magnetite      | noir                  | 0.253 ; 0.297                             |                           | 400 ; 590  |
| Goethite       | marron-rouge<br>jaune | 0.418; 0.245;<br>0.269                    | En 280-<br>400            | 890; 797   |
| Lepidocracite  | rouge-jaune           | 0.626; 0.329; 0.247<br>0.1937             | En 300-350<br>Ex 370-500  | 1026; 1161; 753                                  |
| Akaganeite     | Marron jaune          | 0.333 ; 0.255 ;<br>0.7467                 | Ex. 400                   | 1050 ; 820 ; 670 ; 410                           |
| Ferrihydrite   | Rouge maron<br>foncé  | 0.254 ; 0.224 ;<br>0.197<br>0.173 ; 0.147 | En 150-200<br>Ex 300-350  |  |
| Feroxyde       | Rouge maron<br>foncé  | 0.254 ; 0.222 ;<br>0.169 ; 0.147          | En 250                    | 1110 ; 920 ; 790 ;<br>670                        |
| Schwertmannite | Rouge jaune           | 0.255 ; 0.339 ;<br>0.486<br>0.151         | En 200 ;<br>700<br>Ex 560 | 1186 ; 1124 ; 1038 ;<br>976 ; 704 ; 608 ;<br>483 |

Ex : exothermique ; En : endothermique

Les oxydes de fer amorphes agissent en tant que précurseurs de ceux cristallins. L'hématite et la goethite sont des phases importantes dans les couches aquifères des sols et des eaux de surface (Bargar et al., 1997). Ils sont thermodynamiquement les oxydes de fer les plus stables dans des conditions aérobies (Schwertmann et Cornell, 2000).

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

Les résultats d'une étude d'EXAFS, ont montré l'absence des trimères et des tétramères (Rose et al., 1997). Par ailleurs, en se basant sur des études cinétiques, des auteurs ont suggéré la formation des espèces telles que  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ,  $\text{Fe}_9(\text{OH})_{12}\text{O}_7^+$  (Baes et Mesmer, 1976).

Selon Schwertmann et ses collaborateurs (1999), au fur et à mesure que le rapport OH/Fe augmente, la polymérisation devient plus rapide, et les espèces avec une faible nucléation existent seulement pendant une courte période.

Ce ci peut ne pas être le cas en présence des ligands inorganiques dont l'affinité pour le fer partiellement hydrolysé est élevée (Schneider, 1988).

En utilisant des analyse EXAFS, Bottero et ses coauteurs (1994), ont identifié des trimères dans une solution partiellement hydrolysée de 0.2 M  $\text{FeCl}_3$  (OH/Fe=1.5), puis la formation de la structure de tunnel de l'akaganéite après 1heure de temps.

D'autre part, il a été noté que les ions  $\text{NO}_3^-$  n'ont pas eu d'effet sur la structure des oligo-polymères dans ces conditions d'hydrolyse (Rose et al., 1997).

Deux types de produits complètement ou presque entièrement hydrolysés  $\text{Fe}_p\text{O}_r(\text{OH})_s$ , avec une charge positive de  $3p - (2r + s)$ , sont habituellement synthétisés selon le taux et les conditions de l'hydrolyse. Aucun d'eux n'a la stoechiométrie de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Schneider, 1984).

Ils se produisent largement dans l'environnement naturel (Schwertmann et al., 1973), et ils sont collectivement connus sous le nom minéral *ferrihydrite* (Chukhrov et al., 1973).

Le terme de ferrihydrite a été donné aux hydroxydes ferriques mal organisés, mais qui persistent en milieu naturel, où ils peuvent se transformer en phases bien cristallines telles que la goethite ou l'hématite.



Ils sont nommés en fonction du nombre des pics DRX, avec 6-8 larges pics pour le plus cristallin (6-line-ferrihydrite) et seulement 2 pour la forme la moins cristalline (2-line-ferrihydrite) (Figure 1). Ce dernier est généralement et incorrectement appelé “hydrous ferric oxide(HFO) ou “amorphous iron oxide”.

Le premier type est habituellement synthétisé par hydrolyse acide forcée d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à  $\text{OH}/\text{Fe}=0$  à température élevée (par exemple, 12min à  $80^\circ$ ), suivie de quelques jours de dialyse (Schwertmann et al., 1999). Il a été synthétisé la première fois en 1967 (Towe et bradley, 1967). On discute toujours sa formule. Trois formules sont proposées  $\text{Fe}_3\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$  (Towe et bradley, 1967),  $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$  (Chukhrov et al., 1973), et  $\text{FeO}_3.2\text{FeOOH}.2.6\text{H}_2\text{O}$  (Russell, 1979).

Le deuxième, est habituellement formé par hydrolyse rapide près de  $\text{pH}=7$  ( $\text{OH}/\text{Fe} = 3$ ) ( Schwertmann et al., 1999).

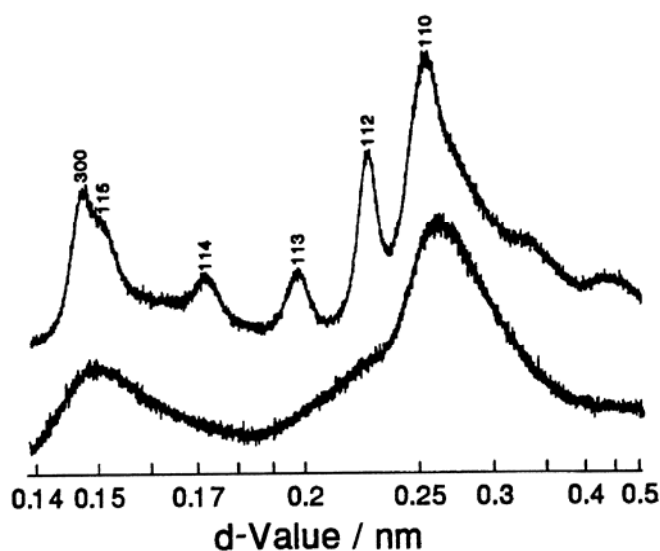


Figure 1 : Diffractogrammes X-ray de 6-line et 2-line ferrihydrite  
(Schwertmann et Cornell, 2000)

Dans la nature, le ferrihydrite est un produit des processus géochimiques à basse température. Il a été identifié dans les colonnes d'eau des lacs (Tipping et al., 1982), dans les sédiments (Schwertmann et al., 1982) et dans divers horizons de sol (Adams et Kassim, 1984). Toutes les formes du ferrihydrite sont répandues habituellement comme des jeunes oxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000). Ils jouent un rôle important comme adsorbants actifs, à cause de leur surface spécifique très élevée (Waychunas et al., 1993). Ils sont riches en défauts, et contiennent des impuretés à cause de leur formation à basse température et dans les environnements contaminés.

En vieillissant, le ferrihydrite peut potentiellement former une multitude de différents oxyhydroxydes et oxydes de fer (III) dans différentes conditions. Cependant, la formation de la goethite et l'hématite prédomine dans l'environnement naturel (Baltpurvins et al., 1996).

Le ferrihydrite est métastable par rapport à la goethite et à l'hématite avec des valeurs de  $pK_{sp}$  ( $pFe + 3pOH$ ) variant entre 37 et 39 (Tableau 3).

Table3 : Produits de solubilité des oxydes et oxyhydroxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 1996)

| Oxide         | -Log $K_{so}$ (25°C) |
|---------------|----------------------|
| Hematite      | 42.75                |
| Maghmite      | 40.41                |
| Goethite      | 40.83-39.80          |
| Lepidocrocite | 42.48- 39.5          |
| Ferrihydrite  | 39.5                 |

Le processus commun de déhydroxylation de tous les oxyhydroxydes de fer, est le développement initial de la microporosité due à l'élimination des eaux ; suivi aux températures élevées, de la coalescence de ces micropores. La formation de pores est accompagnée d'une

augmentation de la surface spécifique de l'échantillon. A des températures supérieures à 600°C, les produits s'agglomèrent et les surfaces spécifiques diminuent considérablement. Les liaisons hydroxyles sont remplacées par des liaisons oxo, développant une structure plus dense (Cornell et Schwertmann, 1996).

Le produit final de la déhydroxylation des phases pures, est dans tous les cas l'hématite. La lepidocrocite et la maghémite se produisent comme phases intermédiaires. Les réactions thermiques de déhydroxylation des différentes formes (suivi par DTA ou TGA) ont lieu à des températures considérablement variables (140-500°C) (Tableau 2, Figure2), selon la nature du composé, de sa cristallinité et de l'importance de la substitution isomorphe et de toutes les impuretés chimiques (Cornell et Schwertmann, 1996).

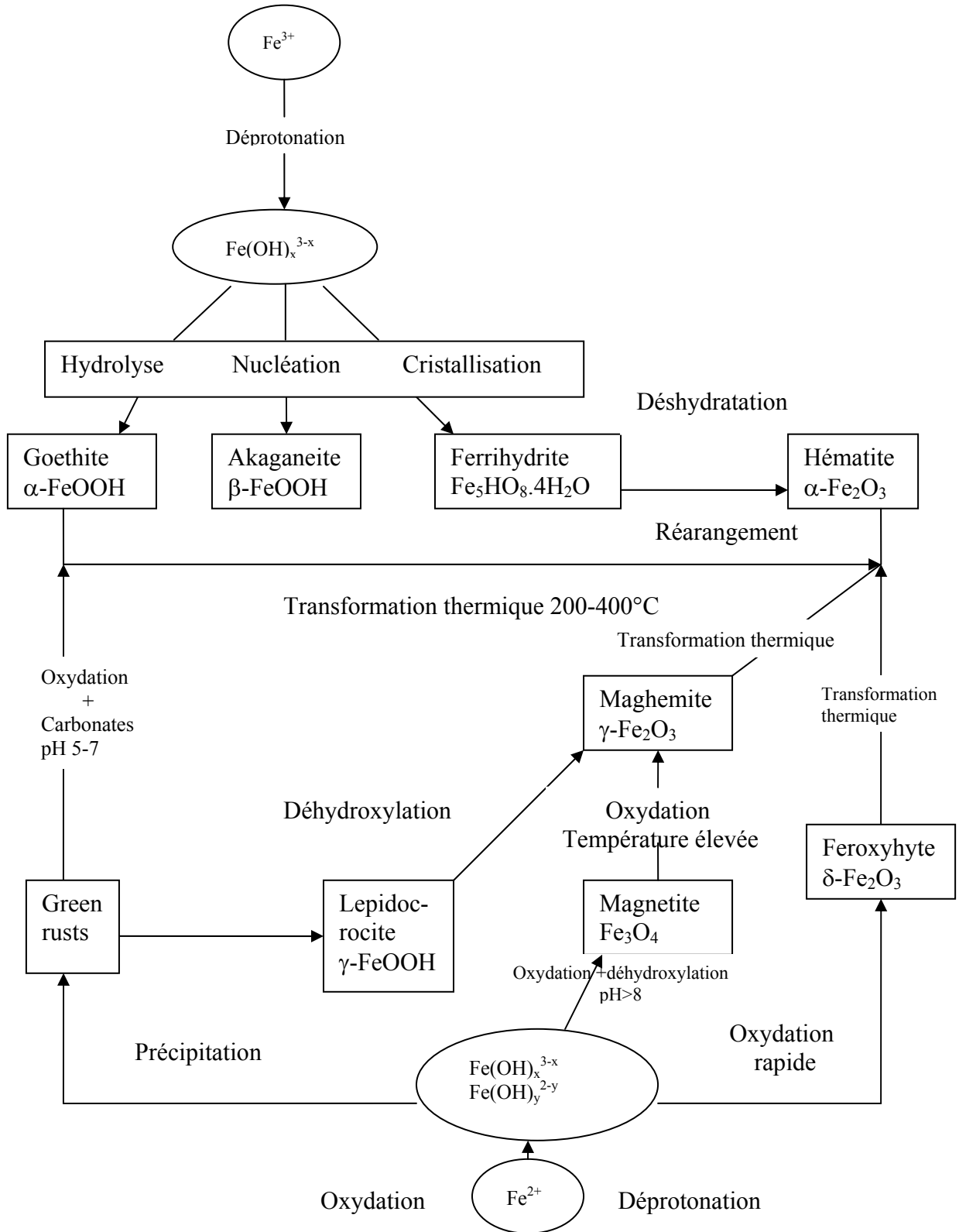


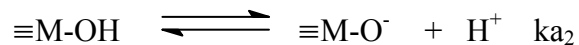
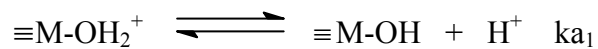
Figure 2: Présentation schématique des voies de formation et de transformation des oxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000)

## 1-2 Propriétés de surfaces des oxydes

Les groupes hydroxyle de surface (résultant de l'adsorption de l'eau ou de l'OH structural), sont les groupes fonctionnels des oxydes de fer. Ils sont des entités chimiquement réactives sur la surface du solide dans un environnement aqueux. Ils possèdent une double paire d'électrons ainsi qu'un atome d'hydrogène dissociable, qui leur permettent de réagir avec les acides et les bases. Les oxydes de fer sont donc amphotères (Cornell et Schwertmann, 1996).

En général, la surface des particules des oxydes métalliques est électriquement chargée et fortement hydratée (Jolivet, 1994). Ces caractéristiques sont à l'origine des propriétés physico-chimiques de ces oxydes.

La charge des surfaces des oxydes est établie par la dissociation (ionisation) des groupes hydroxyle de surface. La situation correspond à l'adsorption ou à la désorption des protons, selon le pH des solutions. Ces réactions, peuvent être traitées en tant qu'équilibres acide-base. Les groupes  $\equiv\text{M-OH}$  peuvent donner et accepter un proton comme le montrent les réactions de dissociation suivantes (Cornell et Schwertmann, 1996) :



( $\equiv$  dénote les groupes de surface)

$k_{a1}$  et  $k_{a2}$  sont les constantes d'acidité de surface des deux systèmes.

La distribution des charges à la surface n'est en général pas homogène en signe et en densité (Jolivet, 1994).

Dans le cas où  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont les seules espèces ioniques déterminant la charge de surface, la densité de charge protonique  $\sigma_H$  ( $\text{C.m}^{-2}$ ) est donnée par la relation :

$$\sigma_H = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) = \frac{F}{a \cdot S} ([-\text{M} - \text{OH}_2^+] - [-\text{M} - \text{O}^-])$$

F : 96485 C.mol<sup>-1</sup>, a : concentration du solide (g.mol<sup>-1</sup>), S : surface spécifique du solide,  $\Gamma_{\text{H}^+}$  et  $\Gamma_{\text{OH}^-}$  densités surfaciques de  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  (mol.m<sup>-2</sup>).

En présence d'autres cations et anions susceptibles de s'adsorber spécifiquement à la surface de l'oxyde, les espèces  $H^+$  et  $OH^-$  ne sont plus les seuls ions déterminant la charge de la surface du solide. La charge produite par l'adsorption spécifique des cations et des anions, vient s'ajouter à la charge protonique.

D'une façon générale, la densité de charge totale de la surface d'un solide est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = F(\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \sum_{ij} Z_j \Gamma_{M_i^{Z^+}} + \sum_{ij} Z_j \Gamma_{A_i^{2^-}}) + \sigma_s$$

$\Gamma_{M_i^{Z^+}}$  et  $\Gamma_{A_i^{Z^-}}$  sont respectivement les densités surfaciques de sorption ( $\text{mol.m}^{-2}$ ) du cation  $M^{Z^+}$  et de l'anion  $A^{Z^-}$ , et  $\sigma_s$  ( $\text{C.m}^{-2}$ ) est la charge intrinsèque structurelle due à l'existence de défauts dans la structure du solide (Benyahya, 1996).

En appliquant la loi d'action de masse aux équilibres précédents, avec  $\{H^+\}$  l'activité des protons en solution (les coefficients d'activité de toutes les espèces de surface étant égaux) on obtient :

$$ka_1^{app} = \frac{[\equiv M - OH]\{H^+\}}{[\equiv M - OH_2^+]} ; \quad ka_2^{app} = \frac{[\equiv M - O^-]\{H^+\}}{[\equiv M - OH]}$$

Les constantes d'acidité de surface  $ka_1^{app}$  et  $ka_2^{app}$  sont des constantes apparentes qui dépendent de la charge de surface globale. En effet, plus la charge de surface est positive et moins les hydroxyles de surface ont le pouvoir de capter des protons de la solution. A l'inverse, les hydroxyles surfaciques relèguent vers la solution moins de protons dans le cas d'une surface chargée négativement.

L'activité des protons figurant dans ces deux expressions, est celle qui est mesurée dans la solution ; par conséquent, celle ci est soumise à ces effets de charge.

Ainsi les constantes  $ka_1^{app}$  et  $ka_2^{app}$  ne représentent réellement les constantes d'acidité des groupes hydroxyles de surface que dans le cas où la charge de surface est nulle; c'est à dire en l'absence des effets de charge (Georgeand, 1999).

A la charge de surface  $\sigma_0$  est associée un potentiel électrique  $\Psi_0$ , qui est défini de manière à ce que la fonction  $-ZF\Psi_{0(x)}$  représente l'énergie requise pour amener un ion  $i$  de valence  $Z_i$  de l'infini à la distance  $x$  de la surface du solide. Ainsi l'activité de l'ion  $i$  au voisinage de la surface (noté  $\{i\}_s$ ) est reliée à son activité en solution  $\{i\}$  par la relation de Boltzmann :

$$\{i\}_s = \{i\} \cdot \exp\left(\frac{-Z_i F \Psi_0}{RT}\right) = \{i\} P Z_i$$

R constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$ ), T= température absolue(k),

$P = \exp\left(\frac{-F\Psi_0}{RT}\right)$  facteur électrostatique qui permet d'effectuer une correction pour l'activité d'une espèce à la surface, à partir de son activité mesurée dans la solution.

$$ka_1^{app} = k_1^{int} \cdot \exp\left(\frac{F\Psi_0}{RT}\right), \quad ka_2^{app} = k_2^{int} \cdot \exp\left(\frac{F\Psi_0}{RT}\right)$$

$$k_1^{int} = \frac{[\equiv M - OH]\{H^+\}_s}{[\equiv M - OH_2^+]}, \quad k_2^{int} = \frac{[\equiv M - O^-]\{H^+\}_s}{[\equiv M - OH]}$$

Avec  $\{H^+\}_s$  l'activité des protons à proximité de la surface,  $K_1^{int}$  et  $K_2^{int}$  sont des constantes intrinsèques indépendantes de la charge de surface. Leurs valeurs n'incluent pas les effets de charge, contrairement aux constantes apparentes (Georgeand, 1999).

Concernant les oxydes de fer, les valeurs de pKa varient habituellement de 5 à 10. Des différences considérables sont observées dans les valeurs reportées pour différents échantillons d'un oxyde particulier (Tableau 4). La figure 3, représente la distribution des groupes hydroxyles sur la surface d'un oxyde de fer.

Tableau 4 : Constantes d'acidité des oxydes et oxyhydroxydes de fer  
(Cornell et Schwertmann, 2000)

| Oxyde         | pKa <sub>1</sub> | pKa <sub>2</sub> |
|---------------|------------------|------------------|
| Hematite      | 5.8 – 8.86       | 10.1-11.1        |
| Magnetite     | 5,6              | -                |
| Goethite      | 4.2 – 7.47       | 9 -11.11         |
| Lepidocrocite | 5.7 – 6.45       | 7.7 – 8.3        |
| Ferrihydrite  | 6.6 – 7.29       | 8.12 – 9.1       |

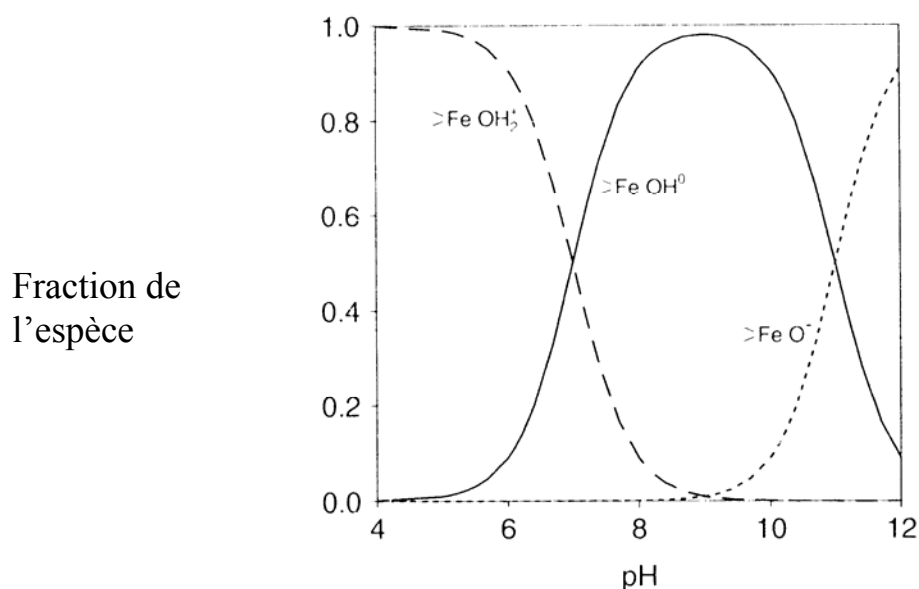


Figure 3: Distribution des groupes positifs, négatifs et neutres sur la surface d'un oxyde de fer (pKa<sub>1</sub> = 7.09 ; pKa<sub>2</sub> = 11.11) (Cornell et Schwertmann, 1996)

Le pH qui correspond à une valeur nulle de la charge protonique  $\sigma_H$ , est appelé pH de charge protonique nette nulle. Il est désigné par pH<sub>ZNPC</sub> (zero net proton charge).

Le pH pour lequel la charge totale  $\sigma_0$  est nulle, c'est à dire en présence d'autres espèces ioniques spécifiquement adsorbées en complément des protons, est appelé point de charge nulle. Il est désigné par pH<sub>ZPC</sub> (zero point charge) (Georgeand, 1999).



En considérant la relation de  $\sigma_H$ , elle s'annule pour une concentration des sites positifs égale à celle des sites négatifs. Il en découle la relation  $pH_{Znpc} = \frac{1}{2}(pk_1^{int} + pk_2^{int})$ . Cette relation n'est pas vraie pour la valeur de  $pH_{ZPC}$  (Cornell et Schwertman, 1996).

Les termes point de charge nulle ou point isoélectrique sont couramment utilisés dans la littérature, assez souvent instinctivement pour désigner les conditions de charge globale nulle sur des particules colloïdales. Ce sont cependant des notions distinctes (Jolivet, 1994).

La charge superficielle de l'oxyde peut s'annuler de deux façons :

Par l'absence des charges positives ou négatives. La surface est caractérisée par un PCN ;

Par la présence d'un nombre égal de charges positives et négatives. Le point isoélectrique représente le pH pour lequel les charges positives et négatives de la surface se compensent exactement.

La différence entre PCN et PIE réside dans la fraction des sites ionisés lorsque la charge nette est nulle. Cette fraction dépend des forces relatives des acides  $MOH_2^+$  et  $MOH$  et de celles des bases  $MOH$  et  $MO^-$ .

Si  $\Delta pk$  est élevé, ( $\Delta pk > 4$ ).  $[MOH] \gg [MOH_2^+] = [MO^-]$ , l'acide  $MOH_2^+$  est beaucoup plus fort que l'acide  $MOH$  et la base  $MO^-$  est beaucoup plus forte que la base  $MOH$ . L'espèce majoritaire est  $MOH$ , et le nombre de groupes ionisés tend vers 0 ; on parle alors de PCN.

Si  $\Delta pk$  est faible, les acides  $MOH_2^+$  et  $MOH$  sont de forces comparables. Il en est de même pour les bases  $MO^-$  et  $MOH$ . Le nombre de groupes chargés  $MOH_2^+$  et  $MO^-$  est important ; l'oxyde est caractérisé par un PIE (Jolivet, 1994).

En général,  $\Delta pk$  des oxydes est le plus souvent  $> 2$  à  $3$ , la fraction des sites ionisés est faible quand la charge est nulle ; c'est la notion de PCN qui doit être utilisée.

Au PCN de l'oxyde,  $[MO^-] = [MOH_2^+]$ . Il est alors défini par :  $PCN = \frac{1}{2}(pk^+ + pk^-)$ . Sa valeur est directement liée à la nature de l'oxyde, elle dépend de plusieurs facteurs (Jolivet, 1994) :

\*La polarisation des groupes de surface par le cation. Elle est liée à la taille et à la charge du cation ; plus il est petit et chargé plus le transfert électronique  $M \leftarrow O$  est important et la basicité des atomes d'oxygène superficiels est faible. Les groupes de surface se comportent en acide d'autant plus forts.

\*La structure cristalline et la morphologie des particules, imposent les proportions des différents groupes hydroxyles de surface mono-di-ou tricoordinés. Chaque type de groupe possède des propriétés acido-basiques distinctes.

La présence des espèces adsorbées peut être la cause de la diversité des valeurs du PCN rapportées dans la littérature.

Les valeurs du PZC/IEP des oxydes de fer sont influencées par plusieurs facteurs. Les plus importants sont la température et la présence des ions étrangers dans le système. En général, les oxydes de fer ont leurs PZC dans la gamme de pH 6-10 (Tableau 5) (Cornell et Schwertmann, 1996).

Tableau5 : Valeurs de PZC des oxydes et oxyhydroxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 1996)

| Oxyde         | pzc       |
|---------------|-----------|
| Goethite      | 7.5 -9.38 |
| Lepidocrocite | 6.7 -7.45 |
| Akaganeite    | 7.2       |
| Ferrihydrite  | 7.8- 7.9  |
| Hematite      | 7.5- 9.5  |
| Magnetite     | 6.4-7.1   |

## 2- Matériel et Méthodes

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont d'une qualité analytique et aucune purification n'a été utilisée. Toute la verrerie expérimentale est en verre Pyrex.

Les solutions standard et les solutions mères sont maintenues à 4°C une fois non utilisées.

Les mesures de pH sont réalisées en utilisant un pH mètre pH M210 équipé d'une électrode de verre combiné, étalonné à 0.01 unité pH, en utilisant des solutions tampons analytiques.

Toutes les expériences sont réalisées à la température ambiante (22-25°C) sous air dans des béchers de 100ml. Le risque de contamination par le silicium ne pose pas de problème du moment que l'hydroxyde est préparé à faible température.

Dans toutes les expériences, une solution de NaOH (1N) est utilisée pour ajuster le pH.

### **Préparation et caractérisation de l'hydroxyde ferrique (HFO)**

La solution mère de fer (0,1M), est préparée en dissolvant le chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans HCl (0,1M), qui est suffisamment acide pour empêcher l'hydrolyse de Fe (III).

Les échantillons d'hydroxyde sont préparés par précipitation, en utilisant la solution de NaOH ajoutée graduellement sous agitation magnétique jusqu'au pH désiré. La suspension formée est agitée pendant une heure de temps, le pH final est mesuré et le mélange est filtré afin de séparer les deux phases.

Les solides récupérés après chaque essai, sont séchés à température ambiante afin d'éviter toute transformation pouvant altérer leur nature.

Afin de pouvoir caractériser les solides formés, plusieurs méthodes analytiques sont utilisées : MEB, DRX, IR, ATG, DSC (voir chapitre I)

## **3- Caractérisation de l'hydroxyde**

### **3-1 MEB et DRX**

Les photographies de MEB sont prises à un rapport optique 10000X pour observer la morphologie extérieure. Les précipités formés à pH = 4, pH=6 et pH=8, présentent la même morphologie. Leurs photographies, montrent qu'ils sont des phases amorphes d'oxyhydroxydes de fer (HFO) (Figure 4).

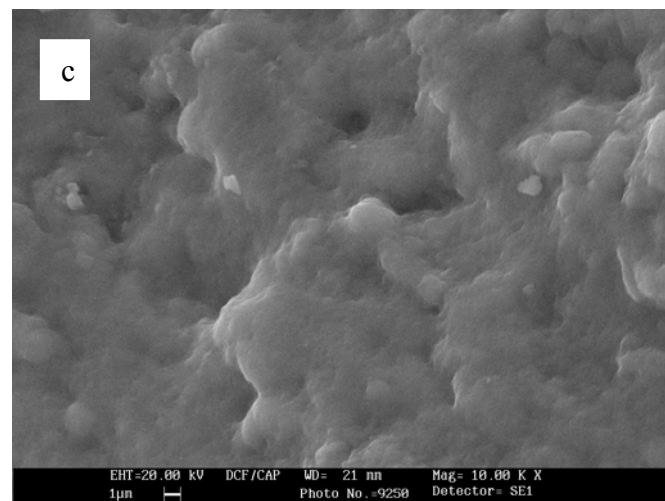
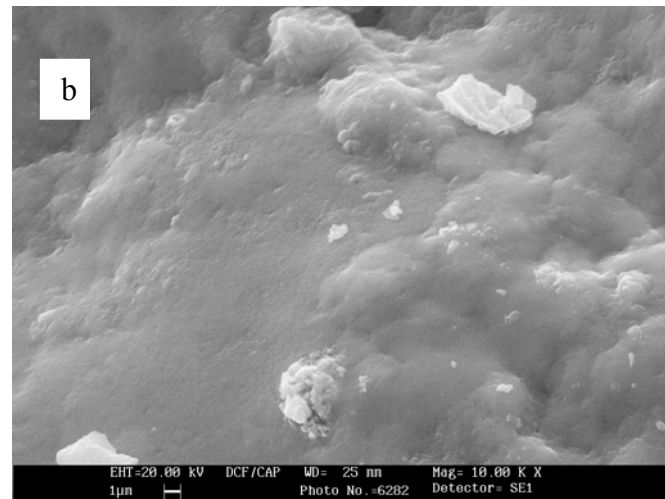
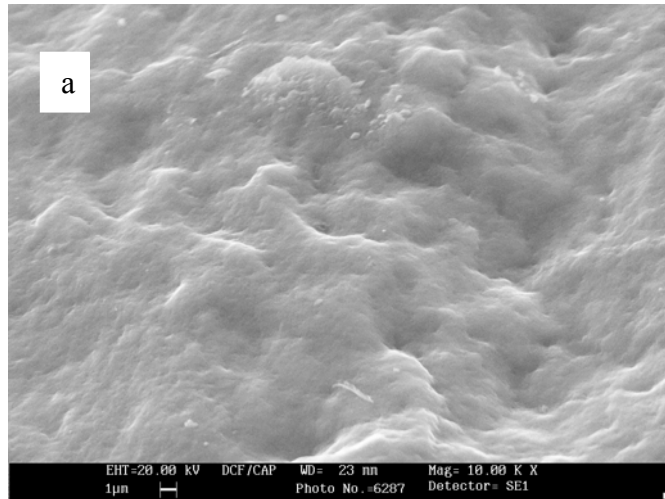


Figure 4 : Photos MEB des échantillons d'hydroxyde de fer préparés à : a-pH = 4, b-pH=6, c-pH=8

Les spectres DRX obtenus pour les deux premiers échantillons, montrent la présence des deux larges pics du 2-line ferrihydrite (Figure 5). Cependant, des pics additionnels sont observés pour le spectre de l'échantillon préparé à pH 8 ; montrant la formation de phases plus cristallines. Ce dernier ne peut être expliqué par l'existence d'une simple phase; une combinaison de plus d'une phase est probable.

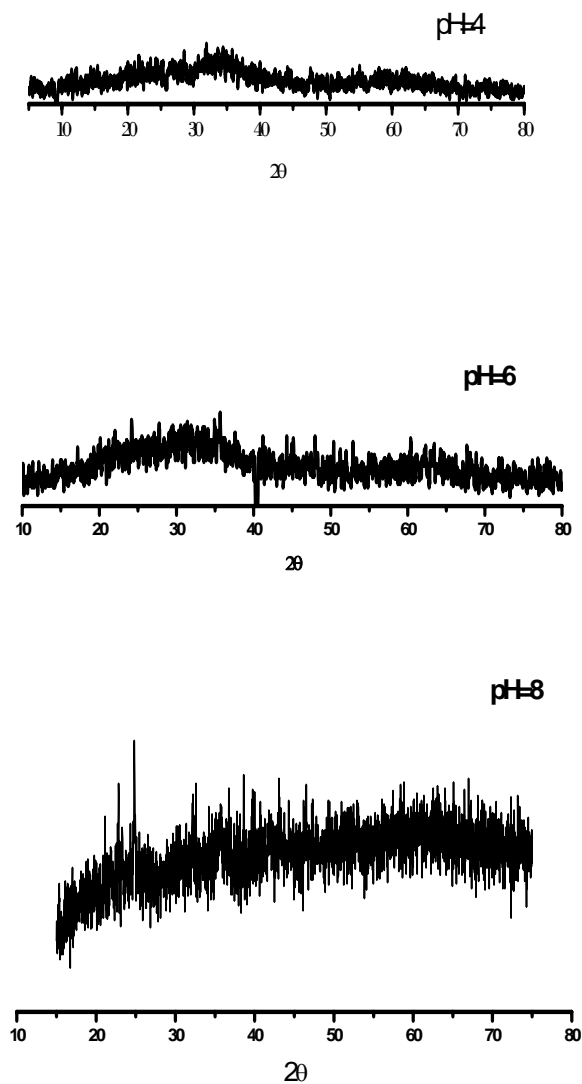


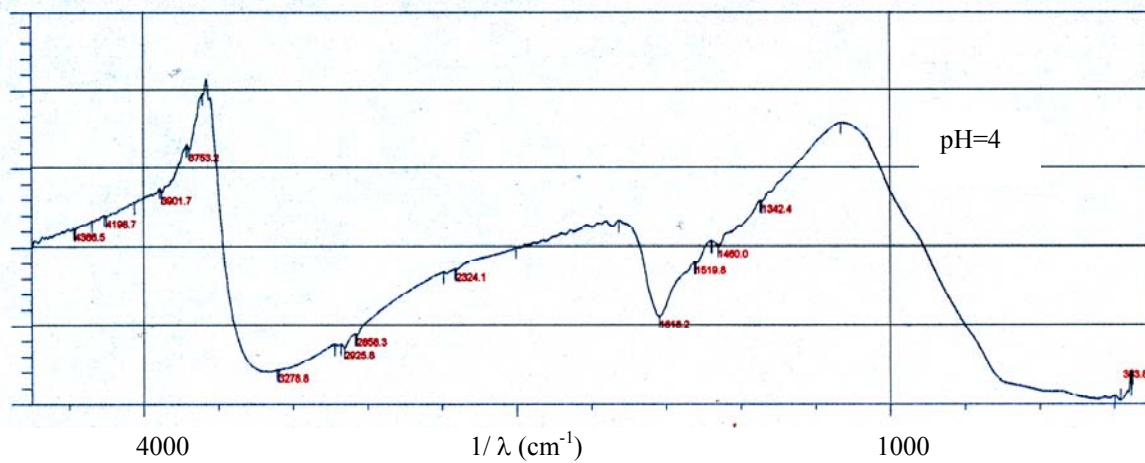
Fig. 5 : Spectres de diffraction X des échantillons d'hydroxyde préparés à différents pH.

### **3-2 IR**

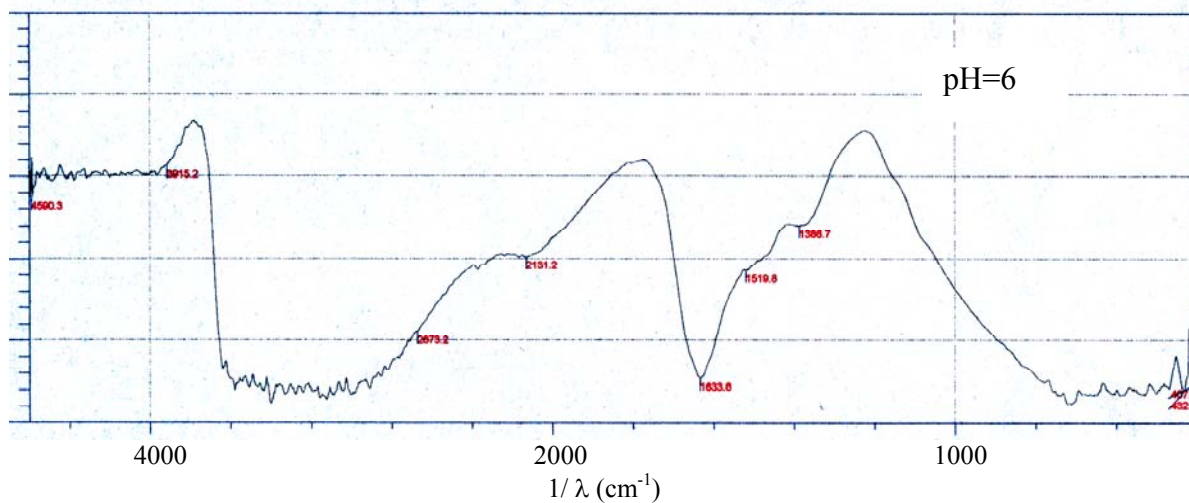
Les spectres IR des solides préparés à différents pH, montrent une large bande de vibration attribuée à ( $\nu_s\text{H}_2\text{O}$ ) à des longueurs d'onde autour de  $3400\text{cm}^{-1}$ , et une bande de vibration de liaison à  $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  attribuée à ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) (Nakamoto, 1997).

Selon Karthikeyan (1997), les variations avec le pH des absorbances dans les spectres IR dans l'intervalle de longueurs d'onde  $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ , sont liées aux propriétés acide-base des groupes fonctionnels de surface et à l'eau adsorbée.

%T



%T



%T

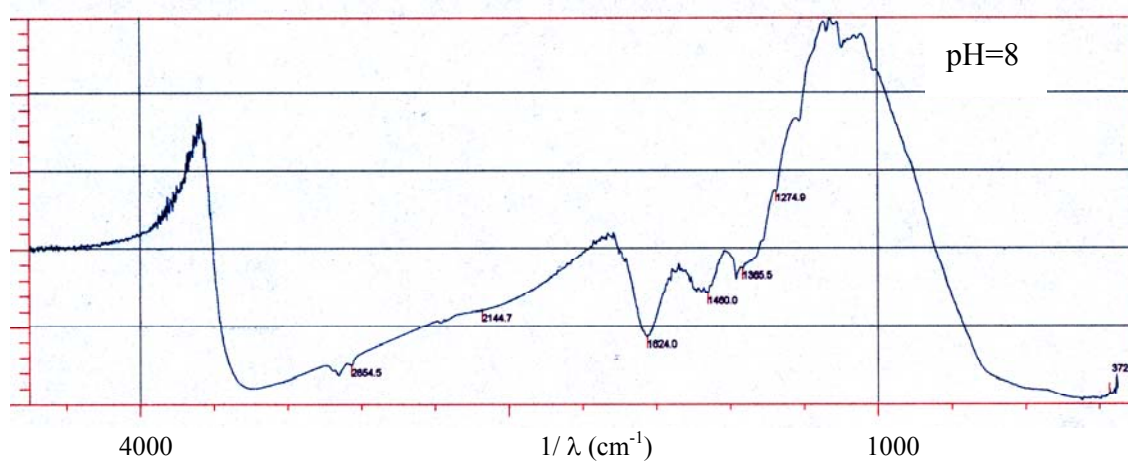


Figure 6: Spectres IR des échantillons d'hydroxyde de fer préparés à différents pH

### 3-3 Analyse thermique

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG), sont résumés dans le Tableau 6. Les courbes ATG montrent trois types de perte de masse : le premier se produit à température inférieure à 200°C, il est attribué à la perte de l'eau. Le deuxième correspond aux pertes de masse observées à température inférieure à 350°C. La troisième étape de perte de masse qui continue au de là de ces températures, peut être en relation avec la perte continue d'oxygène (Vallet, 1972).

Tableau 6: Pertes de masse déterminées par ATG

| Échantillon | Température (°C) | $\Delta m$ (%) |
|-------------|------------------|----------------|
| HFO pH=4    | 200              | 5.0            |
|             | 350              | 15.3           |
|             | 900              | 26.1           |
| HFO pH=6    | 200              | 13.0           |
|             | 350              | 24.3           |
|             | 900              | 33.5           |
| HFO pH=8    | 200              | 26.2           |
|             | 350              | 26.7           |
|             | 900              | 29.5           |

La courbe d'ATG obtenue à pH = 4, est représentée dans la figure 7, montre que la perte de masse commence au environ de  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Ce qui est attribué à la désorption de l'eau physiquement adsorbée. Elle est accompagnée du pic endothermique observé dans le spectre de DSC se produisant à  $\sim 116^\circ\text{C}$  (Figure 8).



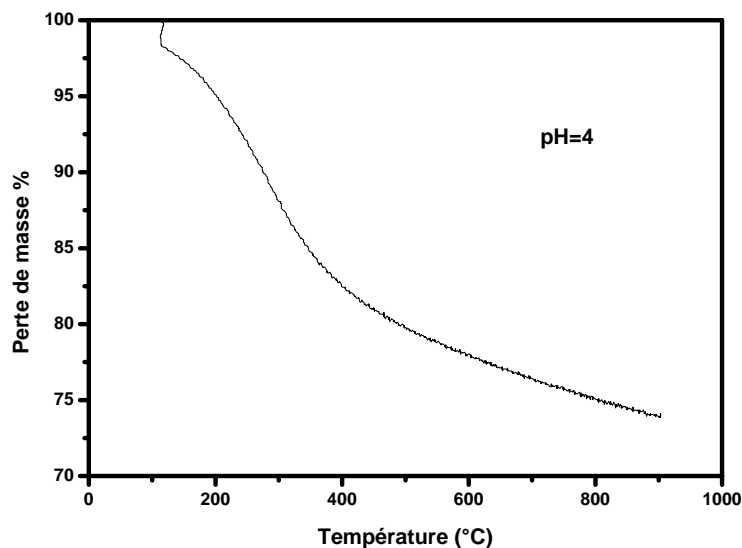


Figure 7 . Evolution de la perte de masse à pH=4

La perte de masse enregistrée entre 200°C et 400°C est en relation avec la transformation de l'hydroxyde. Elle correspond aux pics exothermiques observés par DSC (Figure 8).

Le premier pic se produisant à ~299 - 300°C dans la courbe de DSC, correspond à la décomposition thermique de l'hydroxyde en  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  dégageant de la chaleur et traduisant l'irréversible transformation. Le deuxième pic faible observé à température supérieure à 300°C, est dû à la transformation de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  à l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Jin et al., 2005).

Les courbes DSC des deux autres échantillons, montrent également un pic endothermique autour de 100°C dû à l'élimination de l'eau. Les températures où se produisent les pics exothermiques étroits représentant la transformation du ferrihydrite, semblent avoir une relation avec le pH. Elles augmentent avec l'augmentation du pH, suggérant l'augmentation de la stabilité.

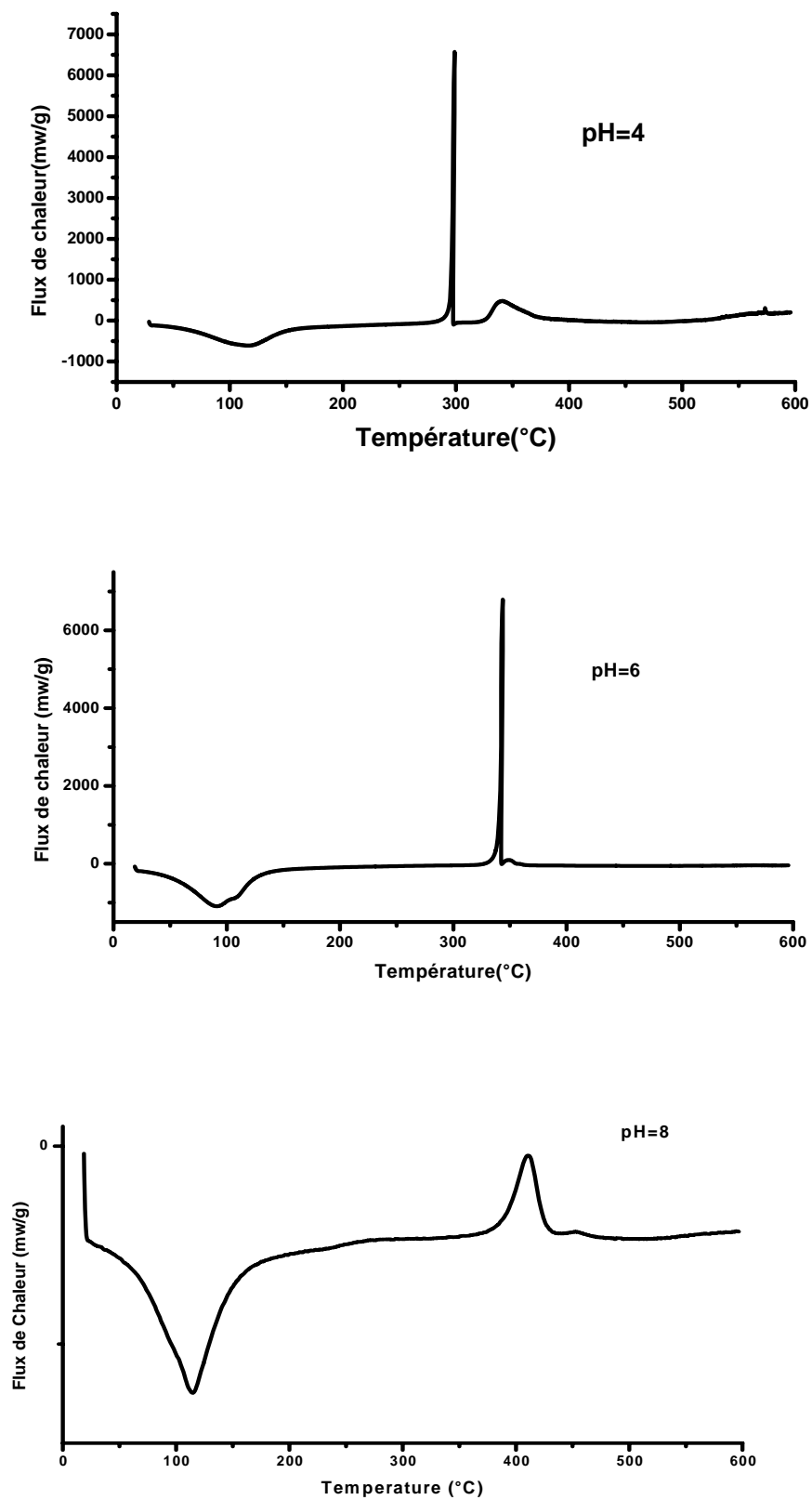


Figure 8 : Courbe DSC des échantillons obtenus à différents pH.

Les résultats obtenus par ATG , montrent que le troisième échantillon contient plus d'eau que les deux autres. Son pic exothermique observé en DSC, est plus large que ceux des deux autres échantillons, suggérant que la transformation est plus lente. Il se produit à une température plus élevée, traduisant une stabilité plus importante.

Le chauffage des solides à des températures plus élevées que 450°C, n'induit pas de changement de phase.

### **Conclusion**

En absence de cations et d'anions, les précipités d'hydroxyde de fer formés par hydrolyse rapide des solutions de chlorure ferrique à température ambiante, ont un caractère amorphe.

Leur nature et leur stabilité dépendent du pH de précipitation. Les solides formés à pH=4 et 6 ont les caractéristiques du 2-line ferrihydrite.

## Références :

- Adams W.A., and Kassim J.K. 1984  
Iron oxyhydroxides in soils developed from lower paleozoic sedimentary rocks in mid wales and implications for some pedagenetic processes.  
J.soil.sci.35: 117-126
- Baes C.F., and Mesmer R.E. 1976  
The hydrolysis of cations wiley , New York
- Baltpurvins K.A., Burns R.C., and Lawrance G.A. 1996  
Effect of pH and anion type on the aging of freshly precipitated iron (III) hydroxide sludges.  
Environ. Sci. Technol. 30: 939-944
- Bargar J.R, Brown G.E.Jr., and Parks G.A. 1997  
Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bound-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides.  
Geochim. Cosmochim. Acta 61: 2639-2652
- Benyahya L. 1996  
Complexation de ligands organiques et de métaux-trace à la surface de la silice, de l'alumine et de la kaolinite : expérimentation et modélisation  
Thèse doctorat es science université de Paris VI
- Bigham J.M., Schwertmann U., Traina S.J., Winland R.L., and Wolf M. 1996  
Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters  
Geochim. Cosmochim. Acta 60: 185-195
- Bottero J.Y., Manceau A., Villieras F., and Tchoubar D. 1994  
Structure and mechanisms of formation of iron oxide hydroxyde (chloride) polymers  
Langmuir 10: 316-319
- Chukhrov F.V, Zvyagin B.B., Gorshkov A.I., Ermilova L.P., and Balashova, V.V.I. 1973  
New data on iron oxides in the weathering zone  
Akad. Nauk SSSR, ser.geol.4: 23
- Cornell R.M., and Schwertmann U. 1996  
The iron oxides. VCH Verlag, Weinheim
- Georgeant V. 1999  
Adsorption des métaux lourds sur les oxydes magnétiques vers les procédés magnétiques de décontamination et d'expertise des sites pollués.  
Thèse de doctorat université de droit d'économie et des sciences d'Aix Marseille III
- Jolivet J .P. 1994  
De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes, Inter Edition 7, CNRS Edition, Paris

- Jin Qui, Ru Yang, Min Li, and Nan Jiang 2005  
Preparation and characterization of porous ultrafine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles  
Materials Research Bulletin 40: 1968-1975
- Karthikeyan 1997  
Adsorption and coprecipitation of copper by the hydrous oxides of iron and aluminium: macroscopic, modelling, and spectroscopic analyses.  
A thesis in agricultural and biological engineering-Pennsylvania state University
- Majzlan J., Navrotsky A., and Schwertmann U. 2004  
Thermodynamics of iron oxides: part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (~Fe(OH)<sub>3</sub>), Schwertmannite (~FeO(OH)<sub>3/4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1/8</sub>), and ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Geochim. Cosmochim 68: 1049-1059
- Nakamoto K. 1997  
Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A theory and Application in inorganic chemistry  
A Wiley -Interscience publication John Wiley New York
- Rose J., Manceau, A., Masion A., and Bottero J. Y. 1997  
Structure and mechanisms of formation of FeOOH(NO<sub>3</sub>) oligomers in the early stages of hydrolysis  
Langmuir 13: 3240-3246
- Russell J.D. 1979  
Clay Miner. 14: 109
- Schneider W. 1988  
Chimica 42: 9
- Schneider W. 1984  
Comments inorg. Chem.4: 205
- Schwertmann U., and Cornell R.M. 2000  
Iron oxides in the laboratory preparation and characterization  
Second, Edition Germany Wiley-VCH
- Schwertmann U., and Fischer W.R. 1973  
Geoderma 10: 237
- Schwertmann U., Friedl J. and Stanjek H. 1999  
From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite  
J. colloid Interface Sci. 209: 215-223
- Schwertmann U., Schulze D.G., and Murad E. 1982  
Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy.

Soil. Sci. Soc. Am. J. 46: 869-875  
Tipping E., Woof C., and Cooke D. 1981  
Hydrous iron oxide from a seasonally anoxic lake.  
Geochim. Cosmochim. Acta 45: 1411-1420

Tower K.M., and Bradley W.F. 1967  
Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxide"  
J. Colloid Interface Sci. 24: 384-392

Vallet P. 1972  
Thermogravimétrie, Etude cinétique et théorique, utilisation principaux usages, Gauthier-Villars, Paris

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C. and Davis J.A. 1993  
Surface chemistry of ferrihydrite : Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate.  
Geochim. Cosmochim. Acta 57: 2251-2269

## **1- Synthèse bibliographique**

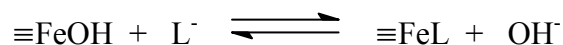
### **1-1 Adsorption des Anions sur les surfaces des oxydes**

La nature de l'adsorption des anions peut être classée comme spécifique ou non spécifique.

L'adsorption spécifique est caractérisée par la formation des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat, tandis que, l'adsorption non spécifique est d'origine purement électrostatique.

L'adsorption non spécifique, appelée également adsorption à sphère externe ou formation de paire d'ion, est dominée par la contribution des liaisons électrostatiques. Par conséquent, elle est influencée par la force ionique du système. L'espèce adsorbante maintient son hydratation primaire ; au moins une molécule d'eau existe entre l'anion et la surface (Cornell et Schwertmann, 1996).

L'adsorption spécifique implique le remplacement des groupes hydroxyle de surface par le ligand adsorbé :



On l'appelle également sorption chimique, adsorption à sphère interne et dans le cas du ligand, échange de ligand.

Comme c'est illustré dans l'équation ci-dessus; l'adsorption spécifique implique la coordination directe de l'espèce adsorbée à l'atome de surface du métal du solide. Il n'y a aucune molécule du solvant entre l'espèce adsorbée et la surface. Ainsi, la liaison a une grande proportion de caractère covalent (Cornell and Schwertmann, 1996).

L'adsorption spécifique des anions est une réaction de complexation de surface. De façon générale, les anions s'adsorbent d'autant plus efficacement que leur pouvoir complexant en solution est grand. Celui ci, dépend largement de la structure et de la géométrie de l'anion, qui définissent le mode de coordination (Jolivet, 1994).

En général, l'adsorption des anions ou des molécules neutres sur les oxydes, est contrôlée par les paramètres tel que le pH, la concentration et la température. Le pH de la suspension impose

à la fois le taux de protonation de l'anion en solution et la charge de surface de l'oxyde. Il existe un pH optimum pour l'adsorption des anions (Jolivet, 1994).

Cette adsorption, est accompagnée de consommation de protons (Dzombak et Morel, 1990). Elle diminue généralement avec l'augmentation du pH. Elle est marquée par un changement progressif du taux d'adsorption avec le pH (Sigg et Stumm, 1980). La Figure 1, représente un exemple de l'évolution de l'adsorption d'un anion sur la surface d'un hydroxyde en fonction du pH.

Les isothermes de sorption des anions sont typiquement pseudo-langmuirien pour tous les rapports adsorbat/adsorbant ; indiquant un type de liaison dominant (échange de ligand) (Dzombak et Morel, 1990). L'effet de la variation du rapport adsorbat/adsorbant est représenté dans la Figure 2.

L'adsorption des anions est habituellement un processus qui se déroule en deux étapes : une étape initiale rapide (des minutes ou des heures), limitée principalement par la diffusion des espèces aux sites facilement accessibles ; une deuxième étape plus lente, qui peut prendre des jours. Elle est attribuée à divers facteurs, comprenant la diffusion dans l'agrégat des particules ou des micropores du cristal, et au réarrangement structurale des complexes de surface (Cornell et Schwertmann, 1996).

Il a été noté que la précipitation de surface peut être également impliquée dans la sorption des anions (Dzombak et Morel, 1990).

Des titrations expérimentales indiquent des différences importantes dans le comportement de sorption entre différents anions sur le même adsorbant (Collins et al., 1999).

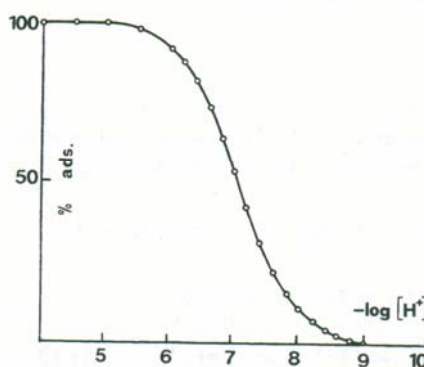


Figure 1 : Adsorption des ions  $F^-$  sur  $\gamma-Al(OH)_3$   
(courbe calculée) (Stumm, 1987)



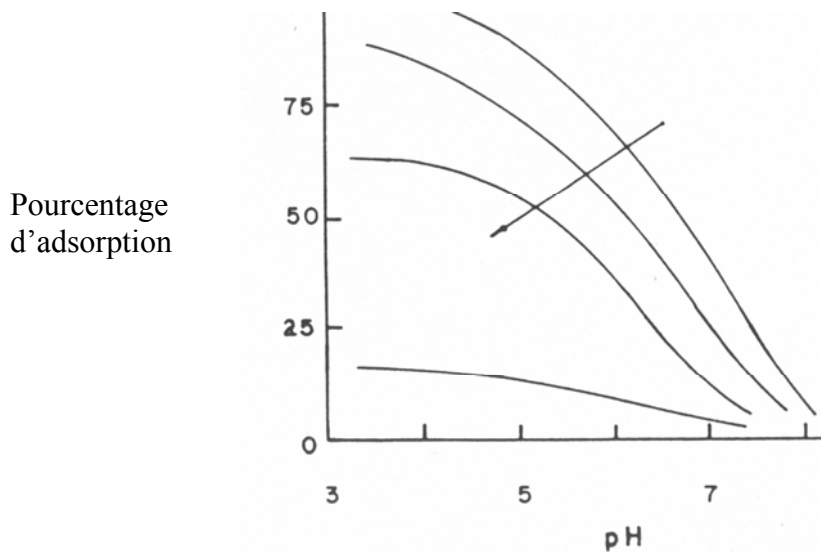


Figure 2 : Evolution typique de l'adsorption des anions en fonction du rapport adsorbat/adsorbant (la flèche indique le sens de l'augmentation du rapport) (Dzombak et Morel, 1990).

### 1-2 Mécanismes de fixation des ions sulfate sur les surfaces des oxydes

Dans les études de la structure et de la liaison des anions à une interface oxyde-eau, l'objectif principal est de déterminer si l'anion est adsorbé en particulier en mode de sphère interne ou sphère externe; afin de pouvoir prévoir leurs comportements chimiques à l'interface. Ainsi, la connaissance de la structure moléculaire des complexes de surface, est essentielle pour comprendre les mécanismes qui contrôlent les processus à la surface.

La question de la formation de complexe de sphère interne monodentate ou bidentate, est importante pour comprendre l'effet du pH sur l'adsorption des ions sulfate.

Dans le cas de la formation de complexe monodentate, l'interaction des ions sulfate avec l'oxyde est limitée, puisque seulement un ligand est incorporé dans la surface et les autres ligands demeurent à une certaine distance. En revanche, la formation de complexe bidentate, induit une importante interaction car dans ce cas, 2 ligands avec la charge négative correspondante sont présents dans le plan de surface.

### 1-2-1 Etudes macroscopiques

En se basant sur des expériences macroscopiques d'adsorption des ions sulfates, plusieurs études ont proposé un mécanisme d'adsorption de sphère externe sur les sols et les minerais de référence.

Cette conclusion est soutenue principalement par deux observations :

- (i) la force ionique a un grand effet sur la quantité de sulfate adsorbé, avec augmentation de l'adsorption quand la force ionique diminue.
- (ii) aucune adsorption des sulfates n'est observée au-dessus du point de charge zéro (PZC) du minéral.

Ainsi, il a été observé que les ions sulfate s'adsorbent sur la goethite principalement au  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  (Sigg et Stumm, 1980) ; impliquant une attraction électrostatique. Zhang et Sparks (1990), ont conclu que la cinétique de réaction de l'adsorption des ions sulfate sur la goethite pourrait être décrite par une complexation à sphère externe, accompagnée de protonation simultanée des sites de surface.

Juang et Wu (2002), n'ont pas observé un changement du  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  de la goethite par adsorption des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , impliquant la présence des groupes hydroxyle de surface initiales qui n'ont pas été remplacés par  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbé. Contrairement aux anions tels que les phosphate et l'arséniate, qui se lient fortement, et qui décalent le  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  à des valeurs plus acides.

Dans une étude d'adsorption des ions sulfate sur  $\alpha\text{-FeOOH}$  et  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , Yates et Healy (1975), ont observé des taux d'adsorption semblables, bien que les taux d'échange d'hydroxyle des deux solides soient nettement différents. Ce qui implique un mécanisme de complexation de sphère externe. Cependant, dans cette même étude, il a été observé que l'adsorption des ions sulfate déplace le point de charge zéro vers des valeurs plus élevées sur les deux solides  $\alpha\text{-FeOOH}$  et  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , ce qui est en accord avec une complexation de sphère interne.

Sposito (1984), a suggéré que les anions avec une affinité de sorption modérée, tels que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , s'adsorbent parfois comme complexe de sphère externe et parfois comme complexe de sphère interne par un mécanisme d'échange de ligand.

Il est important de se rendre compte, que les mécanismes de sorption ne peuvent pas être déterminés d'une manière concluante à l'aide d'expériences macroscopiques seulement. L'ambiguïté de ces résultats macroscopiques, accentue le besoin des analyses structurales directes pour déterminer les modes de liaison des ions sulfate.

### **1-2-2 Etudes Spectroscopiques**

Les mesures spectroscopiques et idéalement la combinaison de différentes méthodes spectroscopiques, donnent plus d'informations directes sur les structures de surface. Cependant, des contradictions entre les résultats obtenus avec des méthodes spectroscopiques et ceux obtenus à partir de la chimie de solution ont été enregistrées.

Les différentes études spectroscopiques qui se sont intéressés aux mécanismes d'adsorption des anions, suggèrent que la majorité d'entre eux forment un ou plusieurs types de complexes de surface.

#### **1-2-2-1 Spectroscopie IR**

Les études spectroscopiques d'infrarouge, ont été largement utilisées pour déterminer le mécanisme d'adsorption des ions sulfate sur les surfaces des oxydes de fer.

##### **1-2-2-1-1 Modes de vibration de $\text{SO}_4$**

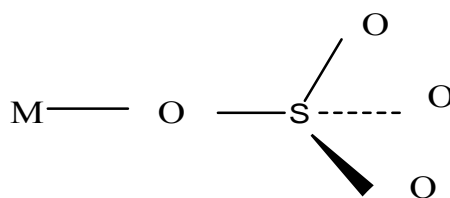
L'ion sulfate dans l'état libre appartient au groupe ponctuel moléculaire de symétrie élevée  $T_d$ . Ce groupe représente les molécules tétraédriques régulières (Nakamoto, 1997), possédant trois axes perpendiculaires  $C_2$ , quatre axes  $C_3$  et  $\sigma_d$  à travers chaque paire d'axes  $C_3$ .

Des quatre fondamentaux modes de vibration, seulement  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont actifs dans l'infrarouge. En cas de diminution de la symétrie de l'ion par la formation de complexes, les modes actifs en Raman apparaissent dans le spectre infrarouge, et un dédoublement des bandes de vibrations se

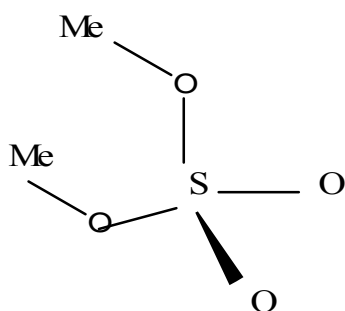
produit. L'ampleur de ce dédoublement dépendra alors de la symétrie du groupe ponctuel de l'ion dans son état lié. Il est différent pour les complexes monodentate et bidentate.

Un dédoublement de  $\nu_3$  se produit pour un complexe monodentate de symétrie  $C_{3v}$ , deux bandes apparaissent. Pour un complexe bidentate de symétrie  $C_{2v}$ , il y'a l'apparition de trois bandes. La distinction entre un complexe chélate bidentate et un complexe bridging bidentate, peut être faite par comparaison avec des complexes connus ( Harrison et Berkheiser, 1982).

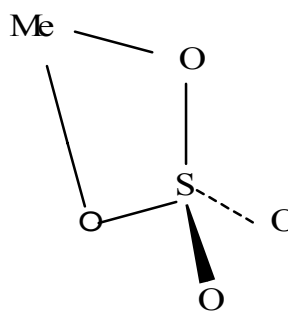
Les caractéristiques infrarouge de  $SO_4$  libre et complexé, ont été décrites par beaucoup d'auteurs (Hug, 1997 ; Peak, 1999 ; Wijnja, 2000). Le tableau 1 résume les plus importants. Les modes de coordination des ions sulfate sont schématisés dans la Figure 3.



complexe monodentate (M : métal ou proton)



Complexe bidentate binucléaire



complexe bidentate mononucléaire

(Me : métal)

Figure 3 : Modes de coordination des ions sulfate

Table 1: Modes de Vibrations de SO<sub>4</sub> actifs dans l'infrarouge  
(Wijnja et al., 2000 ; Hug, 1997)

| Espèce/état de coordination                                | symétrie        | fréquence      |                |      |      |
|--|-----------------|----------------|----------------|------|------|
|  |                 | v <sub>1</sub> | v <sub>3</sub> |      |      |
| SO <sub>4</sub> libre                                      |                 |                |                |      |      |
| En solution aqueuse (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )       | Td              | -              | 1100           |      |      |
|  |                 | 980            | 1104           |      |      |
|  |                 | 980            | 1105           |      |      |
| HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                              | C <sub>3v</sub> | 891            | 1051           | 1194 |      |
|  |                 | 910            | 1040           | 1200 |      |
| Fe -SO <sub>4</sub> complexes en solution                  |                 |                |                |      |      |
| Complexes Fe-SO <sub>4</sub><br>Sphere interne/monodentate |                 | 980            | 1064           |      |      |
| Complexes de sulfate de cobalt                             |                 |                |                |      |      |
| Monodentate  | C <sub>3v</sub> | 970            | 1038           | 1130 |      |
| Bidentate/binucleaire                                      | C <sub>2v</sub> | 995            | 1055           | 1155 | 1170 |
| Bidentate/mononucleaire                                    | C <sub>2v</sub> |                | 1075           | 1176 | 1211 |
| Complexes de sulfate à la surface des oxydes de fer        |                 |                |                |      |      |
| Goethite déshydratée<br>Sphere interne/bidentate           |                 | 955            | 1040           | 1150 | 1282 |
| Goethie, séchée à l'air<br>Sphere interne/bidentate        |                 | 965            | 1040           | 1150 | 1254 |
| Sphere interne/monodentate                                 |                 | 995            | 1070           | 1130 |      |
| Goethite aqueuse<br>Sphere interne/monodentate             |                 | 976            | 1055           | 1133 |      |
|  |                 | 975            | 1060           | 1130 |      |
| Sphere externe   |                 | 976            | 1105           |      |      |
|  |                 |                | 1104           |      |      |
| Hematite-sulfate aqueuse                                   |                 | 976            | 1060           | 1128 |      |
| Hematite-SO <sub>4</sub> séché                             |                 | 970            | 1047           | 1135 | 1195 |
|  |                 | 970            | 1040           | 1128 | 1200 |
|  |                 |                | 1020           | 1180 | 1270 |

### 1-2-2-1-2 Mécanismes de fixation des ions sulfate sur les surfaces des oxydes de fer

Concernant l'adsorption des ions sulfate sur les surfaces des oxydes et oxyhydroxydes de fer, les discussions de la formation de complexes de sphère interne ou externe, continuent même dans des études récentes. Des résultats contradictoires sont observés dans la littérature.

Certaines études, ont montré la formation de complexe de sphère interne. Dans d'autres, il a été conclu la formation de complexe de sphère externe, par contre, certains auteurs ont suggéré la combinaison des deux mécanismes.

Dans leur étude d'adsorption des ions sulfate sur la goethite par potentiométrie et FTIR, Person et Lovgren (1996), concluent qu'il y'a formation de complexe de sphère externe.

La formation de complexe de sphère interne bidentate binucléaire, a été montré concernant l'adsorption des ions sulfate sur la goethite, l'hydroxyde de fer et l'hématite (Parffit et al., 1977 ; Turner et Kramer, 1991).

En utilisant FTIR en solution aqueuse entre pH 3 et 5, Hug (1997), montre que les ions sulfate forment des complexes monodentate de sphère interne sur la surface de l'hématite. Un résultat similaire a été obtenu par ATR-FTIR (Eggleston et al., 1998).

Par ailleurs, il a été suggéré dans des travaux d'infrarouge, que les ions sulfate sont adsorbés sur les surfaces de la goethite et le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  comme des complexes de sphère interne bridging bidentate (Harrison et Berkheiser, 1982).

Les contradictions apparentes dans les résultats de ces investigations, peuvent être attribuées aux différentes techniques analytiques utilisées, et aussi aux différences dans l'identification des pics. Cependant, elles suggèrent la possibilité de formation de plusieurs espèces et la variation de la nature des complexes de surface avec les conditions de la solution.

### **1-2-2-2 Spectroscopie X**

Le modèle d'adsorption de sphère interne par formation de complexe bridging bidentate, a été soutenu par des analyses XPS (Martin et Smart, 1987).

En considérant que les ions sulfate s'adsorbent de la même manière que les ions sélénate ( $\text{SeO}_4$ ), des mesures de spectroscopie EXAFS in situ, ont montré que  $\text{SeO}_4$  forme des complexes de sphère externe à l'interface goethite/eau (Hayes et al., 1987). Ces résultats ont été défiés par Manceau et Charlet (1994), qui ont conclu que  $\text{SeO}_4$  forme des complexes de surface de sphère interne bidentate binucléaire sur la goethite et l'hydroxyde ferrique, en se basant également sur des spectres d'EXAFS.

### **1-2-3 Modélisation**

Les modélisations apparaissent davantage comme des exercices d'ajustement de données plutôt que comme des moyens de compréhension des phénomènes de l'interface. En effet, les mêmes données sont remarquablement ajustées avec des paramètres différents. La signification physique de ces modèles est par conséquent contestée.

De nombreux modèles sont présentés dans la littérature, tous décrivent les réactions de surface par les lois d'action de masse et les bilans de matière (Jolivet, 1994).

Plusieurs études de modélisation ont assimilé des données d'adsorption des ions sulfate selon différents modèles. Cependant, ces modèles de complexation de surface (SCM) ne peuvent fournir une information structurale unique.

Les données expérimentales de l'adsorption des ions sulfate sur les hydroxydes ferriques, ont été adaptées en utilisant le modèle de double couche diffuse par formulation de complexe de sphère interne mononucléaire et de complexe de sphère externe (Dzombak et Morel, 1990).

Hoins et ces collaborateurs (1993), ont utilisé le modèle de triple couches (TLM) pour identifier deux réactions d'adsorption de sphère interne et deux autres de sphère externe.

De leur côté, en employant le modèle de capacité constante (CCM), Person et Iovgren (1996), ont identifié 2 constantes d'adsorption de sphère externe.

## **2- Matériel et Méthodes**

### **2-1 Étude macroscopique**

Toutes les expériences sont réalisées en batch à la température ambiante (22-25°C) sous air dans des béchers de 100ml.

#### **2-1-1 Essais de Fixation**

Les solutions de sulfate sont préparées à partir de sulfate de sodium dans toutes les expériences, excepté dans le cas de l'étude de l'effet de la nature du cation associé.

Les solutions mélanges sont préparées par la combinaison de la solution de chlorure de fer et la solution de sulfate dans un rapport 1/1.

Dans tous les essais, les floccs d'hydroxyde ferrique, sont préparés par augmentation du pH d'une prise d'essais de 50 ml des solutions mélanges jusqu'à la valeur désirée ; en utilisant une solution de NaOH 1N sous les conditions atmosphériques, afin de simuler les conditions naturelles .

Des tests préliminaires, ont montré qu'on peut atteindre le maximum de fixation des ions sulfate au bout de 5 minutes. Par conséquent, les suspensions formées sont agitées pendant 60 minutes, en utilisant des agitateurs magnétiques opérant à 60 t/mn pour faciliter la formation des floccs d'hydroxyde. Les pH d'équilibre, sont mesurés et employés pour l'évaluation des données. Les suspensions sont centrifugées à une vitesse de 2000 rpm pendant 15 minutes, et les surnageants sont récupérés.

##### **2-1-1-1 Effet du pH, de la nature du cation associé et du rapport $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}^{3+}]$**

Dans les essais d'évaluation de l'effet de la nature du cation associé, le sulfate de chaque cation ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) est utilisé.

Concernant l'évaluation de l'effet de la variation du rapport  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}^{3+}]$ , la concentration du fer est maintenue constante pendant que celle des ions sulfate varie.



### **2-1-1- 2 Effet de l'ordre des réactifs**

Afin d'examiner l'effet de l'ordre de l'ajout des réactifs, des expériences d'adsorption sont réalisées par ajout de 25ml de la solution de sulfate aux échantillons des suspensions de l'hydroxyde ferrique fraîchement formées par augmentation du pH de 25 ml de la solution de fer aux valeurs désirées.

### **2-1-1-3 Effet de la présence des cations métalliques**

Deux types de sels sont utilisés  $M(NO_3)_2$ ,  $MSO_4$ . Des solutions mélanges sont préparées en combinant la solution du chlorure ferrique dans HCl avec la solution de sulfate en présence des cations métalliques sous forme nitrates, ou avec les solutions de sulfates de métaux.

### **2-1-1-4 Effet de la présence des anions**

Les ions oxalate et acétate proviennent de leurs sels de sodium. Les ions phosphate sont obtenus par dissolution du dihydrogène phosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) et du hydrogène phosphate de sodium ( $Na_2HPO_4$ ). Des solutions mélanges, sont préparées en combinant la solution du chlorure ferrique dans HCl avec la solution de sulfate en présence des anions.

### **2-1-2 Dosage**

Dans les surnageants, les concentrations résiduelles des ions sulfate sont déterminées par méthode néphélométrique. Dans cette méthode, les ions  $Ba^{2+}$  font précipiter les ions sulfate en présence de HCl. Après un temps d'équilibre, l'absorbance est mesurée à 650nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1650PC Shimadzu et comparée à une courbe d'étalonnage obtenue préalablement.

La différence entre la concentration initiale et la concentration résiduelle, est considérée comme adsorbée sur l'hydroxyde formé, et donne le pourcentage d'élimination.

Il était nécessaire de prendre en considération les changements de volume dus à l'ajout de NaOH dans certaines expériences.

### **2-2 Analyse des solides**

Les échantillons solides récupérés après filtration, sont séchés à l'air libre, afin d'éviter toute transformation pouvant altérer leur nature ; puis analysés par les méthodes analytiques : MEB, DRX, ATG, DSC et IR (voir chapitre I).

### **3- Résultats et Discussion**

#### **3-1 Analyse Macroscopique**

##### **3-1-1 Effet du pH**

Le pH de la solution a un effet important sur l'adsorption des anions à l'interface solide - liquide. L'effet du pH sur la fixation des ions sulfate sur la surface de l'hydroxyde de fer est présenté dans la figure 4(courbe a), qui montre la variation de la quantité d'ions sulfate adsorbée en fonction du pH d'équilibre de la solution.

L'adsorption commence à  $\text{pH} > 2$  et augmente jusqu'à  $\text{pH} \sim 4$ , puis elle diminue avec l'augmentation du pH d'équilibre de la solution. Cette tendance de variation est en accord avec les observations faites dans d'autres études (Juang et Wu, 2002).

Le maximum d'adsorption se produit à des valeurs de pH acide dans l'intervalle [3-4], qui est aussi en accord avec ce qui a été noté dans d'autres études d'adsorption (Davis et Leckie, 1979 ; Ajmal et al., 1993)

la charge de la surface des oxydes hydratés comme l'hydroxyde de fer, est fortement liée au pH. Les groupes  $-\text{OH}$  attirent ou libèrent des protons en fonction du pH de la solution.

Par conséquent, afin de pouvoir expliquer l'évolution de l'adsorption en fonction du pH, on doit prendre en considération le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ). Les groupes Fe-OH dans les oxydes, sont faiblement polarisés et donc leurs valeurs de  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  sont élevées (Ghanem et Mikkelsen, 1988).

Selon Parks (1966), le point de charge zéro de l'hydroxyde ferrique colloïdale est au environ de 8.5. Ajmal et ces coauteurs (1993), reportent une valeur de 8.1 pour l'hydroxyde ferrique fraîchement préparé comme c'est le cas dans cette étude. Par conséquent, la surface est positivement chargée à  $\text{pH} < 8.1$  ; elle est favorable pour l'adsorption non spécifique des anions à travers les attractions coulombiennes.

Par ailleurs, selon la distribution des groupes sur la surface d'un hydroxyde de fer (Figure 2, chapitre II), on peut noter que, quand le pH diminue, il y'a protonation des hydroxyles singuliers coordonnés (Fe-OH) pour produire les groupes fonctionnels  $\text{Fe-OH}_2^+$ , et les ions sulfate peuvent déplacer l'eau attachée au fer (III), formant ainsi un complexe de sphère interne. Dans les conditions de pH basique, l'échange de ligands est moins favorable du moment que les

groupes hydroxyles singuliers coordonnés de surface existent sous la forme  $\text{Fe-O}^-$ , et les liaisons entre les ligands oxygène et le fer tendent à être fortes (Peak et al., 1999).

Cependant, il est important de noter qu'à  $\text{pH} < \text{pH}_{(\text{ZPC})}$ , la surface de l'oxyde a en général une charge positive, mais quelques groupes  $\text{Fe-OH}$  et  $\text{FeO}^-$  sont présents (Cornell et Schwertmann 1996). Ce qui implique que la diminution de la fixation des ions sulfate avec l'augmentation du  $\text{pH}$ , reflète la diminution du nombre de groupes de surface  $\text{Fe(OH)}_2^+$  et l'augmentation du nombre des autres groupes de surface. Ce ci peut expliquer l'évolution de l'adsorption des ions sulfate, qui atteint un maximum puis diminue.

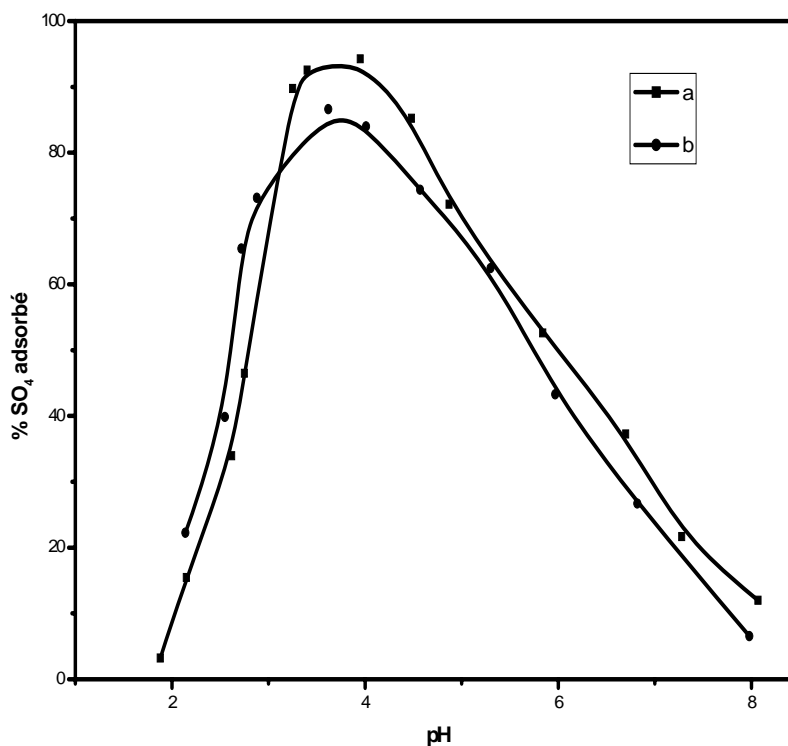


Figure 4 : Evolution de la fixation des ions sulfate ( $\text{Fe}^{3+}$ :  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ).

- (a)  $\text{SO}_4^{2-}$  ajouté avant précipitation,
- (b)  $\text{SO}_4^{2-}$  ajouté après précipitation.

Concernant l'effet de l'ordre de l'ajout des réactifs, on peut voir à travers la Figure 4(courbe b), que la courbe présente la même allure. Quantitativement, à l'exception de l'intervalle de pH du maximum d'adsorption, la différence entre les deux systèmes n'est pas importante.

A pH très acide, la fixation des ions sulfate est légèrement moins importante quand ils sont présents durant la précipitation de l'hydroxyde. Ce qui peut être dû à la formation du complexe  $\text{FeSO}_4^+$ ; qui peut contribuer à supprimer la formation des polymères hydroxydes du fer et par conséquent la formation de l'oxyhydroxyde de fer (Parida et Das, 1996).

À pH supérieur à 3, l'élimination des ions sulfate est plus importante quand ils sont présents durant la précipitation. Ce qui reflète une surface d'adsorption plus élevée, spécialement au environ de  $\text{pH} = 4$ .

### **3-1-2 Effet du rapport adsorbat/adsorbant**

L'effet du pH sur l'adsorption des ions sulfate à différents rapports molaires  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ , est montré dans la Figure 5. Quelque soit le rapport molaire, l'adsorption des ions sulfate diminue avec l'augmentation du pH au delà de  $\text{pH} = 4$ . Quand il augmente, le pourcentage de fixation diminue et le pH du maximum d'adsorption se déplace vers les faibles pH. A un pH donné, le pourcentage d'adsorption est réduit quand la concentration des ions sulfate augmente. Ces résultats, peuvent avoir une relation d'une part, avec le nombre fini des sites de surface et d'autre part, avec l'augmentation relative de la concentration du complexe  $\text{FeSO}_4^+$  en présence d'une concentration élevée en sulfate. Ce qui est confirmé par la distribution des espèces de sulfate calculée par le programme MINTEQA2.

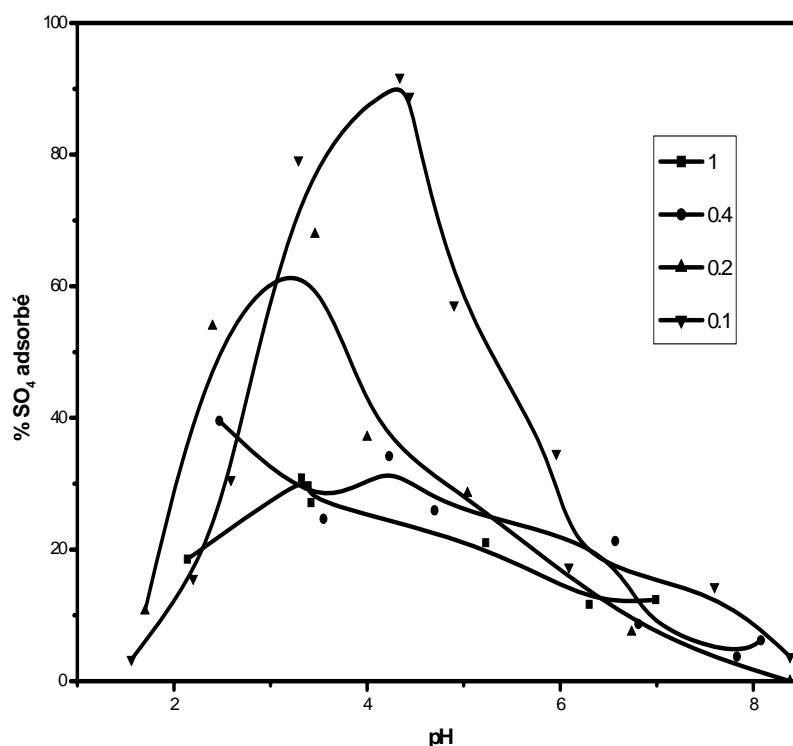


Figure 5: Effet du rapport molaire ( $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}^{3+}]$ )

### 3-1-3 Effet de la nature du cation associé

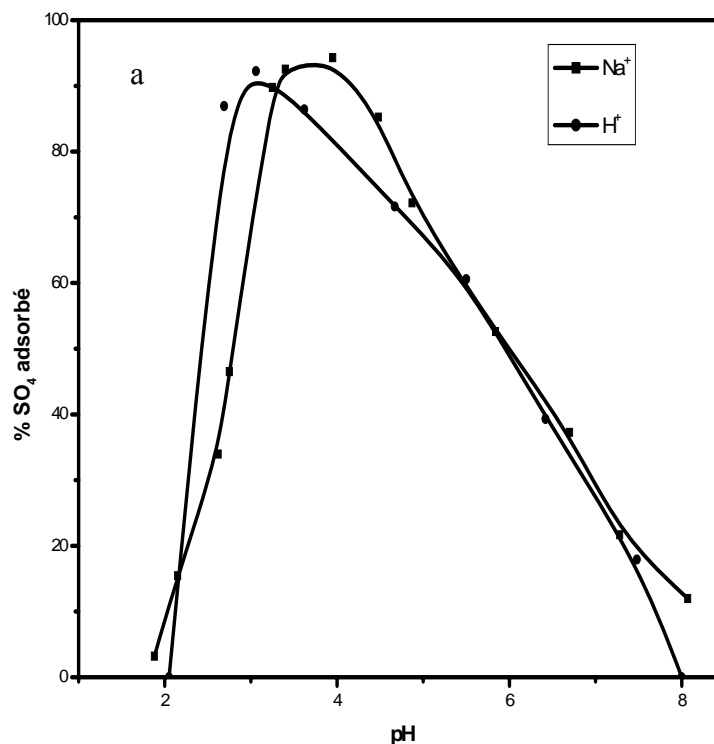
Afin d'évaluer l'importance du cation associé dans l'adsorption des ions sulfate, des expériences ont été réalisées en présence de  $\text{H}^+$  seulement. D'autres, ont été réalisées en présence de divers cations qui peuvent être présents dans de tels systèmes ; dans l'objectif d'étudier l'effet de la charge du cation et de sa dimension.

A partir de la Figure 6 (a), on peut noter que la différence entre la sorption en présence de  $\text{Na}^+$  et en son absence, concerne le pH du maximum d'adsorption et la valeur du pH à laquelle la sorption commence à diminuer. Ils sont moins importants dans le deuxième cas. En absence de  $\text{Na}^+$ , la diminution de la sorption à  $\text{pH} > 7$  est plus rapide, impliquant un effet de la présence de  $\text{Na}^+$  dans ce domaine de pH.

Dans l'intervalle de pH [3.5-5.5], la sorption est aussi moins importante. A pH entre [5.5-6.5], les deux courbes se superposent, impliquant que la présence de  $\text{Na}^+$  n'a pas d'effet dans ce domaine de pH.

A partir des Figures 6(b) et 6(c), on remarque qu'il n'y a pas de différence significative dans la forme des courbes. Pour tous les cations utilisés, la fixation est plus importante dans le domaine de pH [3-4], puis elle diminue avec l'augmentation du pH d'équilibre de la solution.

Concernant les cations monovalents, l'adsorption maximale des ions sulfate est obtenue en présence de  $\text{K}^+$  à pH au environ de 3. A  $\text{pH} > 5.5$ , l'adsorption des ions sulfate augmente avec la diminution du rayon ionique du cation associé suivant l'ordre  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ . D'après Jolivet (1994), cet ordre est celui de l'affinité de ces mêmes cations pour les oxydes de fer. Il attribue ce comportement d'adsorption au rayon ionique de la forme hydratée, et à l'habilité des petits ions à s'approcher plus de la surface de l'hydroxyde de fer.



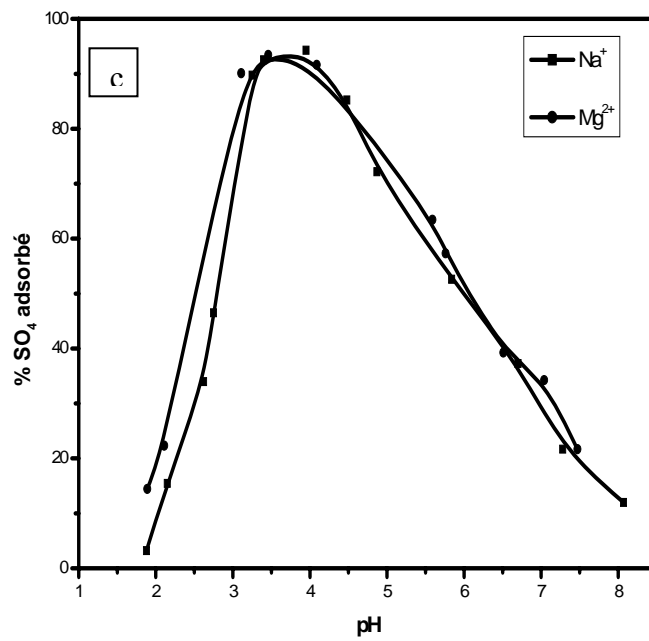
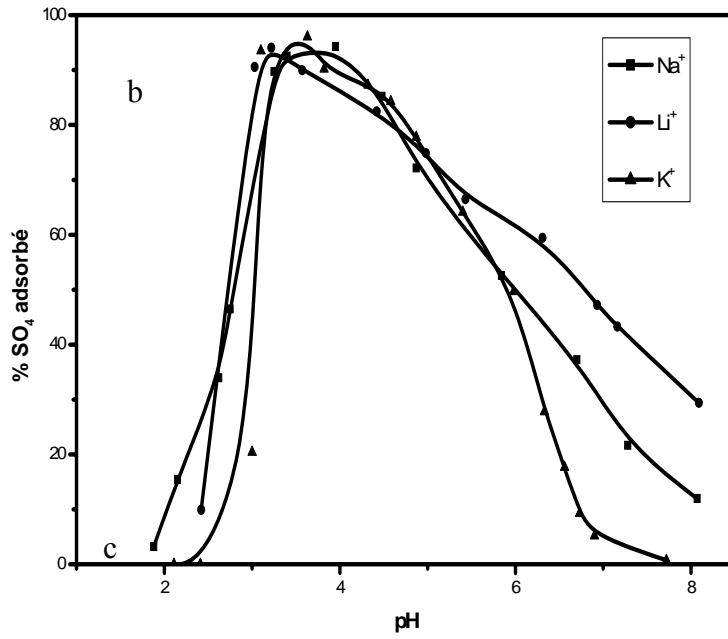


Figure 6: Effet de la nature du cation associé ( $\text{Fe}^{3+}$ :  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ).

En présence de  $Mg^{2+}$ , la même forme d'évolution de l'adsorption est observée, mais, au delà de  $pH = 4$ , la quantité de sulfate adsorbée est légèrement supérieure. Cette observation peut refléter un certain effet de la charge du cation associé.

Il a été noté, que les cations avec des valences élevées ont une habilité à former des ponts entre les ions sulfate et les surfaces ou les colloïdes des sols ; induisant l'augmentation de l'adsorption des sulfates (Chao et al., 1963).

Par ailleurs, il a été suggéré, que les ions sulfate s'approchent plus de la surface du sol en présence des ions  $Ca^{2+}$  qu'en présence des ions  $Na^+$ , à cause de la diminution de l'épaisseur de la double couche diffuse, qui réduit la répulsion de l'anion (Marsh et al., 1987).

Dans une autre étude, il a été reporté, que l'adsorption des métaux divalents et trivalents sur les sols, augmente avec l'augmentation de l'adsorption des sulfate. Mais, celle des métaux monovalents n'est pas affectée. Les auteurs ont suggéré la formation de paires d'ions comme mécanisme d'adsorption ; du moment que les sulfates des métaux monovalents ne forment pas de paires d'ions (Ajwa et Tabatabai, 1995).

Dans la présente étude, l'augmentation de la fixation des ions sulfate en présence des cations sélectionnés, montre que l'effet de la taille du cation est plus significative. La quantité de sulfate adsorbée en présence des différents cations étudiés à  $pH \geq 5.5$ , suit l'ordre  $Li^+ > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$  ; qui est l'ordre inverse du rayon ionique.

L'effet de la nature du cation associé dans ce domaine de  $pH$ , peut impliquer que les ions sulfate sont adsorbés par un mécanisme où le cation associé est retenu et donc contribue à l'adsorption.

En général, dans l'intervalle de  $pH [3-4]$ , l'adsorption des ions sulfate n'est pas affectée par le type et la valence de l'ion métallique associé, suggérant qu'à ce domaine de  $pH$ , l'ion métallique n'a aucun rôle dans ce processus. A  $pH > 5.5$  où l'espèce prédominante des sulfate est  $SO_4^{2-}$ , l'effet du cation associé est plus prononcé.

### **3-1-4 Effet de la présence des métaux lourds**

L'évolution de la fixation des ions sulfate en présence des métaux Cu, Zn et Cd à  $pH=4$ , est illustrée dans la Figure 7. Cette valeur de  $pH$ , appartient au domaine de  $pH$  du maximum d'adsorption.



La première observation, est que la diminution de l'adsorption des ions sulfate en présence du cadmium est la plus importante pour des concentrations inférieures à 0,1M. A l'inverse des deux autres métaux, son effet ne présente aucune évolution avec l'augmentation de la concentration. Ce qui montre que l'interaction avec les ions sulfate peut ne pas être en surface de l'hydroxyde mais en solution, par formation de complexes (Benjamin et Leckie, 1982).

Par ailleurs, il a été noté qu'en raison de sa faible tendance à la polymérisation et à la précipitation, le cadmium a particulièrement un effet sur la nature des sites de surface (Spadini et al., 1994).

Notons que, dans une étude d'adsorption du cadmium sur la goethite en présence de plusieurs anions par EXAFS, il a été montré que les ions sulfates occupent des sites différents de ceux occupés par le cadmium (Collins et al., 1999).

L'évolution des effets de la présence du cuivre et du zinc au pH étudié, n'est importante que pour les fortes concentrations, où la diminution de la fixation des ions sulfate est plus importante en présence du cuivre par rapport au zinc.

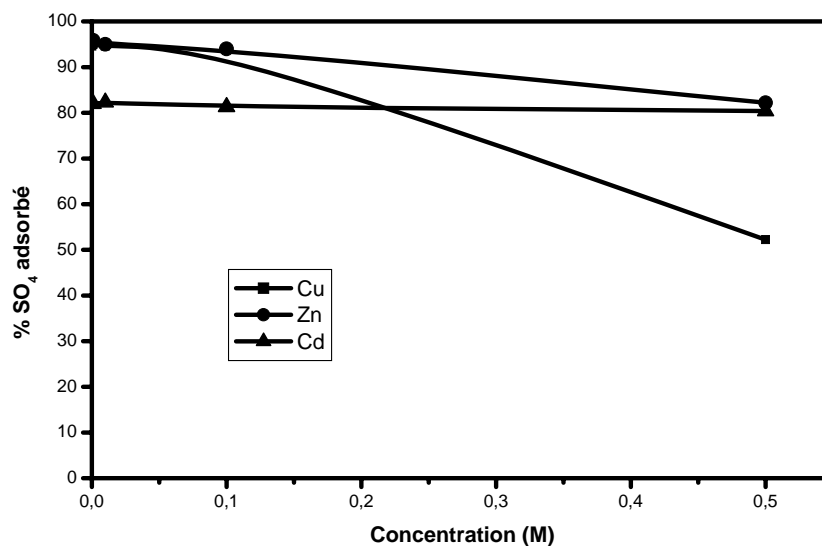


Figure 7 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence des métaux Cu, Zn et Cd à pH=4

Les résultats des essais d'adsorption des ions sulfate en présence du cadmium sous forme nitrate, avec une concentrations 10 fois supérieure à celle des ions sulfate, montrent à partir de la Figure 8, une diminution significative de l'adsorption.

Ceux en présence du cuivre, montrent à partir de la Figure 9, une augmentation de l'adsorption dans l'intervalle de pH 4,5-7,5.

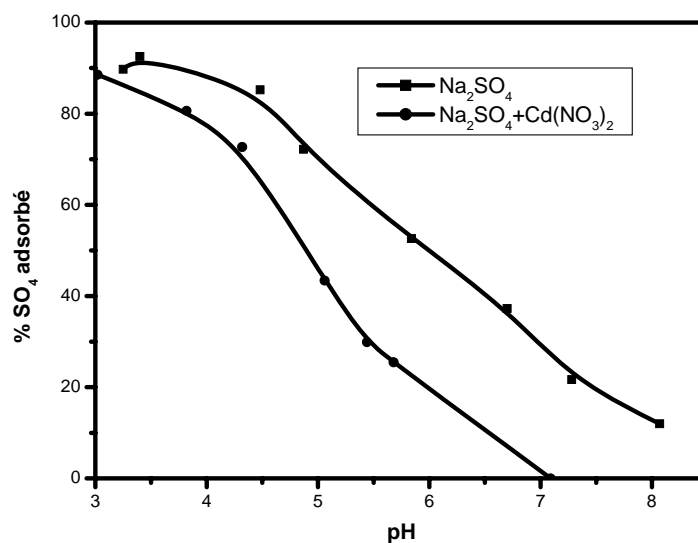


Figure 8: Evolution de la fixation des ions sulfate en présence du cadmium

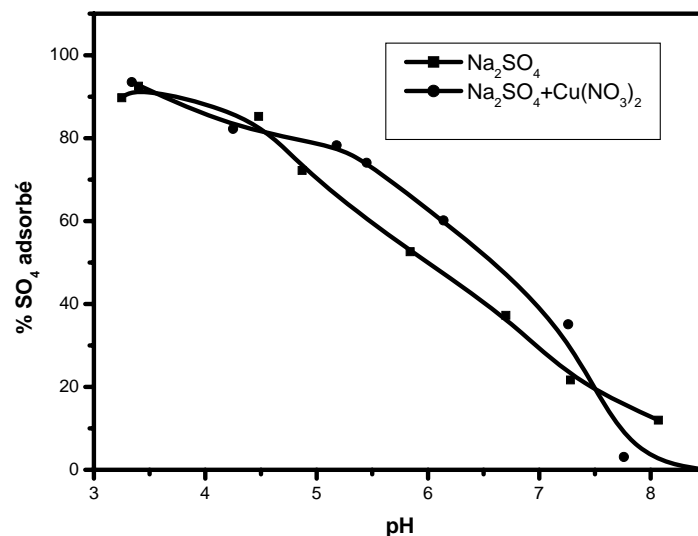


Figure 9: Evolution de la fixation des ions sulfate en présence du cuivre

La présence des ions nitrates, semble ne pas avoir d'effet sur l'adsorption des ions sulfate. Il a été noté que pour des concentration en nitrates 10 fois supérieure à celles des ions sulfate, l'augmentation de l'attraction due à la charge divalente des ions sulfates compense la différence de concentrations (Juang et Wu, 2002).

La comparaison de l'évolution des taux d'adsorption des ions sulfate en absence et en présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans les systèmes binaires (Figure 10, 11), montre l'importance de l'effet du pH. Dans le cas du cuivre, l'adsorption augmente légèrement dans le domaine de pH [4.3-5.8]. A  $\text{pH} < 5.5$ , l'augmentation est significative dans le cas du zinc. Ces résultats sont en partie en accord avec ceux obtenus dans d'autres études. Cependant, les concentrations en sulfates utilisées dans ces études sont inférieures à celle utilisée dans ce travail.

Ali et Dzombak (1996), ont observé une légère augmentation de l'adsorption des ions sulfate sur la surface de la goethite en présence du cuivre dans la gamme de  $\text{pH} 4 < \text{pH} < 6$ . Par ailleurs, il a été noté que cette adsorption est inhibée dans le système binaire  $\text{Cu-SO}_4$  (Juang et Wu, 2002).

Elzinga et ses collaborateurs (2001), ont expliqué l'augmentation de l'adsorption des ions sulfate sur la goethite en présence du plomb, par la formation des complexes ternaires et la formation additionnelle des complexes électrostatiques.

L'adsorption quantitative du zinc sur les oxyhydroxydes de fer, n'a été observée qu'à pH élevé (Lehmann et al., 1999). Ce qui suggère que son effet observé à pH acide, peut être attribué à la formation de complexe ternaire.

L'augmentation de l'adsorption des ions sulfate en présence du cuivre sous forme nitrate, est plus importante que celle observée dans le système binaire ( $\text{CuSO}_4$ ). En prenant en considération le fait que l'adsorption du cuivre à partir d'une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a un faible effet sur le potentiel zéta de la suspension de la goethite (Juang et Wu, 2002), on peut aussi suggérer la possibilité de formation de complexe ternaire.

Dans les systèmes binaires, l'effet inhibiteur des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , est manifesté à pH supérieur à 5.5.

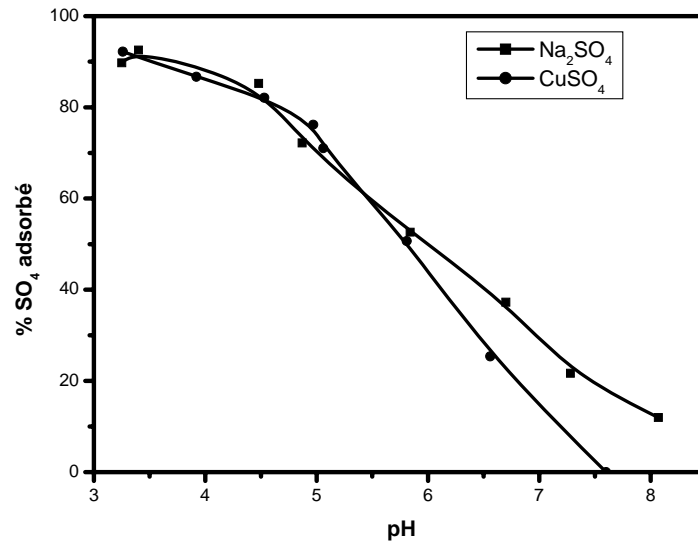


Figure 10 : Evolution de la fixation des ions sulfate dans le système binaire CuSO<sub>4</sub>

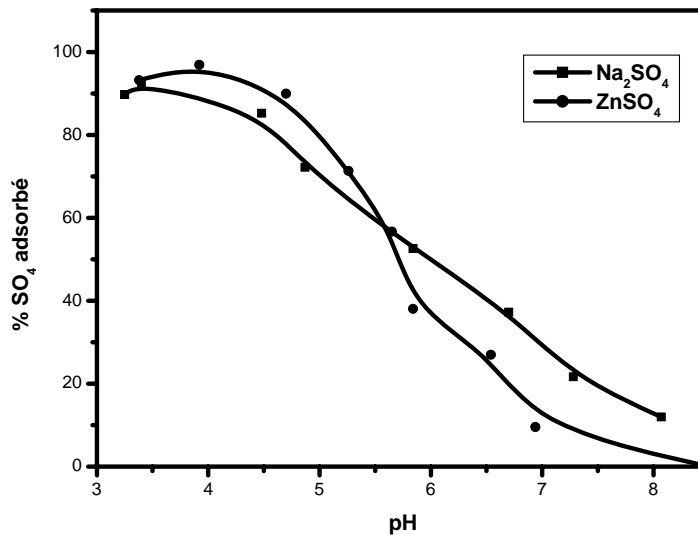


Figure 11 : Evolution de la fixation des ions sulfate dans le système binaire ZnSO<sub>4</sub>

### 3-1-5 Effet de la présence des anions

#### 3-1-5-1 Effet de la présence des ions Oxalate

En général, l'adsorption des ligands organiques, est principalement dominée par les effets électrostatiques (Cornell et Schwertmann, 1996).

Comme c'est illustré dans la Figure 12, l'effet de la présence des ions oxalate à une concentration inférieure à celle des ions sulfate, est observé dans le domaine de pH 3.5 -5 qui

est proche du  $pK_2$  de l'acide oxalique. Ce ci peut être expliqué par l'importance de la fixation des ions oxalate. Les anions des acides qui se dissocient partiellement (comme l'acide oxalique), sont plus adsorbés à pH proche de leurs pK (Liu et al., 1999). En plus, il a été noté que l'adsorption des ions oxalate sur les oxydes de fer est rapide (Cornell et Schwertmann, 1996).

Au delà de ce domaine de pH, aucun effet n'est observé pour la faible concentration (2,5mM). Pour les deux autres concentrations, une diminution importante de la fixation est observée. Aucune adsorption n'est observée au delà de pH 5 et 4,5 respectivement. Ce qui montre que la concentration des ions oxalate est un paramètre important dans l'inhibition de l'adsorption des ions sulfate par l'hydroxyde de fer.

Ces résultats, sont en accord avec les résultats d'une étude sur l'adsorption des ions sulfate sur la goethite en présence des ions oxalate. Les auteurs ont trouvé que les ions oxalate inhibent fortement l'adsorption des ions sulfate dans un environnement légèrement acide entre pH4,0 et 5 (Liu et al., 1999).

Cependant, la formation des complexes d'oxalate de fer, peut être responsable de la formation limitée de l'hydroxyde, puisque l'anion est présent quand l'oxyde précipite.

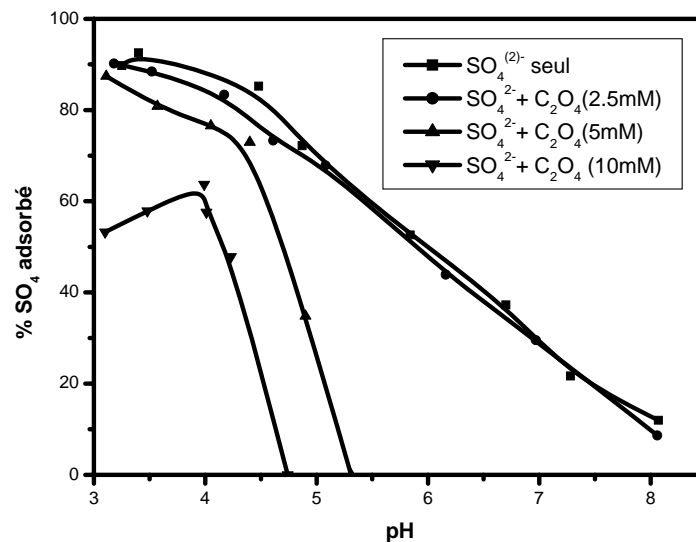


Figure 12 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence des ions C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

### 3-1-5-2 Effet de la présence des ions acétate

Pour toutes les concentrations en ions acétate, la rétention des ions sulfate diminue dans le domaine de pH 3.4-5.6. L'effet le plus important est observé à pH ~ 4.3 qui est proche du pk de l'acide acétique. L'adsorption maximale des ions acétate sur  $\gamma$ -alumina a été observée à pH=pka. Elle a été attribuée à la sorption préférentiel de la forme déprotonée (Alliot et al., 2005).

L'augmentation de la concentration des ions acétate, n'a pas un effet important sur l'adsorption des ions sulfate ; suggérant l'absence de compétition des deux ions pour les mêmes sites de surface.

En général, la compétition entre les anions inorganiques et les acides organiques, a été observée dans plusieurs études d'adsorption. Nagarayah et ses collaborateurs (1970), ont montré que les anions organiques tels que les ions oxalate, sont très efficaces dans la réduction de l'adsorption des ions phosphate sur la kaolinite et la goéthite. Par ailleurs, il a été noté que les acides organiques contenant les groupes carboxyliques, réduisent le nombre des sites de surface disponibles pour l'adsorption des anions inorganiques (Inspeck, 1989).

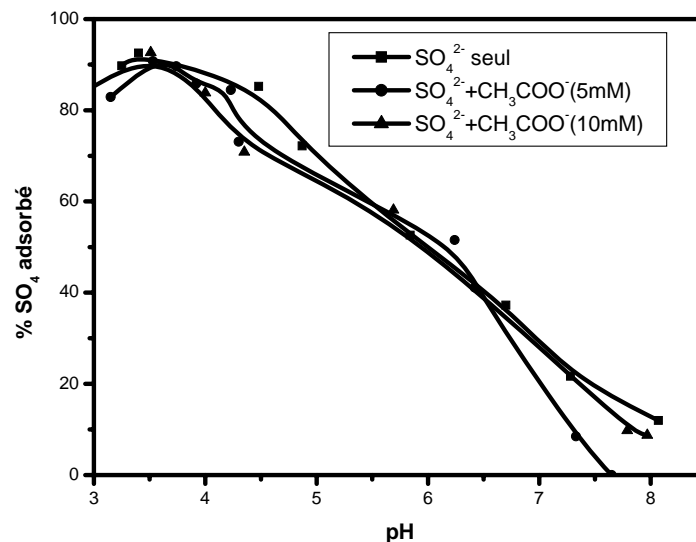


Figure 13 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence des ions CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

### 3-1-5-3 Effet de la présence des ions phosphate

L'adsorption des ions sulfate est inhibée le long du domaine de pH étudié pour toutes les concentrations. L'effet des ions phosphate paraît plus important que ceux des autres ligands (Figure 13). Il est plus important à pH supérieur à 4. Quand la concentration des ions phosphate augmente, le taux d'adsorption des ions sulfate diminue fortement. L'adsorption est totalement inhibée à pH supérieur à 6, où aucune adsorption n'est enregistrée pour la concentration de 10mM.

Un effet de concentration similaire a été observé dans plusieurs études. Ainsi, Liu et ses coauteurs (1999), ont remarqué que quand les ions sulfate et phosphate sont ajoutés à la goethite à des concentrations totales égales, l'adsorption des ions sulfate est largement diminuée.

A des concentrations différentes, il a été observé que les ions phosphate entraînent une importante diminution de l'adsorption des ions sulfate. Ainsi, à un rapport molaire  $PO_4/SO_4$  compris entre 0,17 et 1, l'adsorption des ions sulfate diminue de 70% à 90% ; pour un rapport molaire  $>1$ , des quantités négligeables de sulfate sont adsorbées sur la goethite (Geelhoed et al. 1997).

Horany (2004), a noté dans son étude d'adsorption des ions sulfate et phosphate sur nano- $Fe_2O_3$ , qu'à des valeurs de pH pas très faibles ( $pH \geq 2$ ) et à un rapport de concentrations phosphate /sulfate élevé, les ions phosphate déplacent les ions sulfate marqués.

Par ailleurs, il a été noté que le caractère polyprotique du ligand phosphate, implique que son adsorption se produit le long d'un important domaine de pH. Elle est maximale à faible pH et diminue graduellement avec l'augmentation du pH. La pente de l'enveloppe de l'adsorption change à chaque valeur de  $pK_a$  de l'acide (Cornell et Schwertmann, 1996). Ce qui explique son important effet à pH supérieur à 6 même à faible concentration.

Comme il a été montré que les ions phosphate s'adsorbent mieux que les ions sulfate (Liu et al., 1999), on peut justifier leur important effet, par la liaison forte à la surface de l'hydroxyde relativement au sulfate. Surtout que, l'interaction des anions pour l'adsorption peut être due aussi à l'effet de l'adsorption sur la charge de la surface, en plus de la compétition directe pour les sites de sorption.

Cependant, nous devons prendre en considération le fait que les ions phosphate à des quantités suffisantes, limitent l'hydrolyse des cations  $Fe^{3+}$  (Rose et al., 1996 ; Rose et al., 1997).

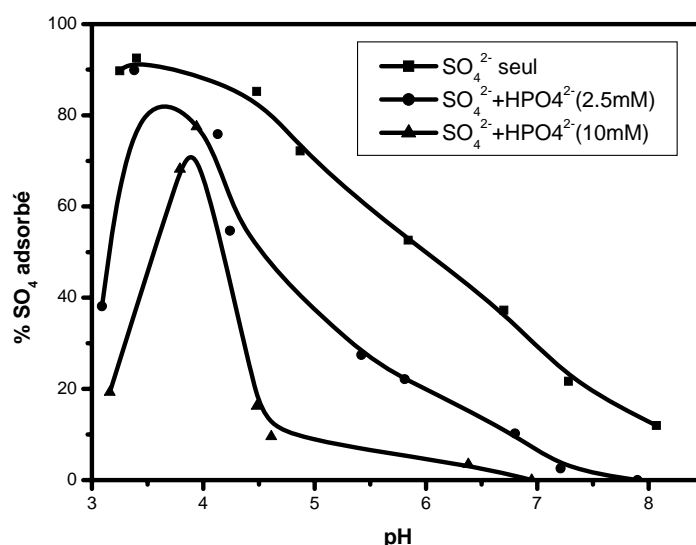


Figure 14 : Evolution de la fixation des ions sulfate en présence des ions phosphate

## Conclusion

Les résultats macroscopiques, montrent que la fixation des ions sulfate est fortement liée au pH. Son maximum est enregistré dans l'intervalle de pH [3-4]. L'effet de la nature du cation associé est important à pH  $\geq 5.5$ . Il est essentiellement en relation avec la taille du cation.

Les effets de la présence des métaux lourds, dépendent du métal et du pH. L'effet de la présence du cadmium semble être le plus important. Il provoque la diminution de la fixation des ions sulfate de manière significative.

L'inhibition de l'adsorption des ions sulfate sur la surface de l'hydroxyde en présence du cuivre et du zinc est observée surtout à pH  $> 5.5$ .

Les ions oxalate et phosphate inhibent fortement la fixation des ions sulfate, à l'inverse des ions acétate qui ne montrent pas d'effet significatif.



### 3-2. Analyse des échantillons solides

#### Evaluation du mécanisme de fixation

Des expériences ont été réalisées sur une gamme de valeurs de pH. Des études d'adsorption des ions sulfate sur la goéthite ont montré que leur mécanisme de sorption dépend du pH (Peak et al., 1999 ; Ostergren et al., 2000 ; Wijnja et Schulthess, 2000).

#### 3-2-1. Analyse DRX et EDS :

La fixation des ions sulfate sur la surface de l'hydroxyde est confirmée par analyse EDS (Figure 15). La présence de Cl est en relation avec le pH acide, où la surface est caractérisée par une charge positive.

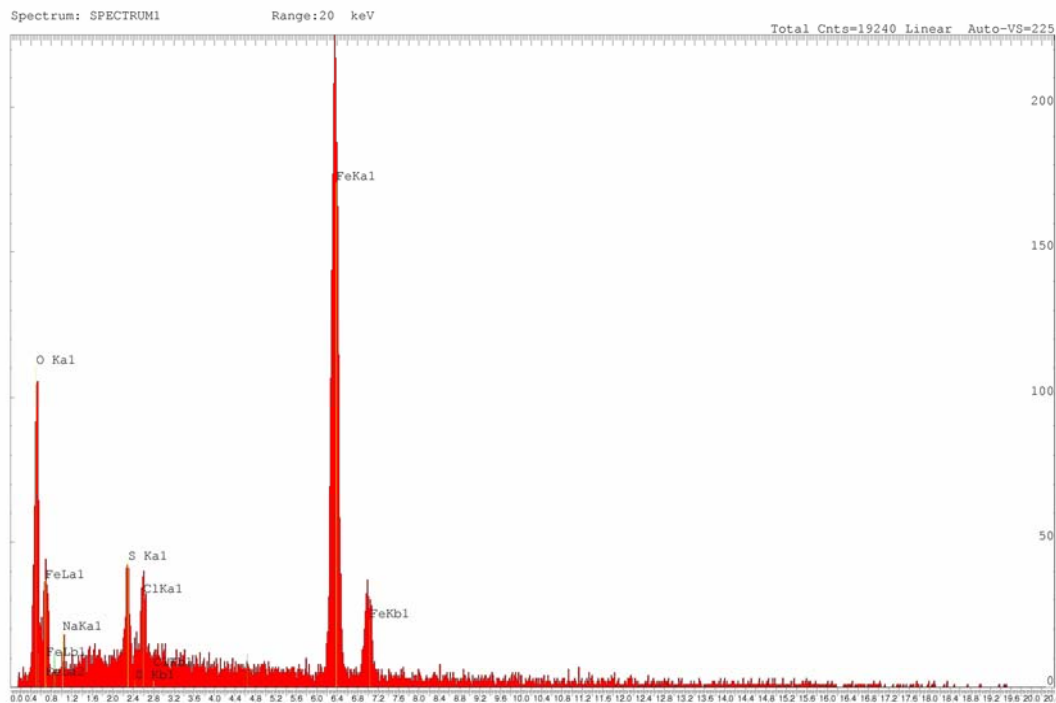


Figure 15 : Spectre de l'analyse X de l'échantillon solide obtenu en présence de  $\text{SO}_4^{2-}$  à pH=4.

La présence des sulfates à la surface de l'hydroxyde, provoque un changement dans les diagrammes DRX par rapport à ceux enregistrés pour l'hydroxyde seul (Figure 16). Ce qui reflète une forte interaction des ions avec la surface de l'hydroxyde.

Concernant le spectre de l'échantillon préparé à pH=4, on observe un déplacement de la première large bande vers des valeurs  $2\theta$  plus faibles et la disparition de la deuxième large bande.

Dans une étude sur l'élimination de l'arsenic par coprécipitation avec le ferrihydrite, il a été noté que l'adsorption rapide de l'arséniate sur les cristallites primaires du ferrihydrite, retarde la croissance des cristaux. Elle mène à une déformation de la structure de surface des cristallites du ferrihydrite (Richmond et al., 2004).

Dans le diagramme de l'échantillon préparé à pH=6, on observe les deux bandes du 2-line ferrihydrite, en plus d'un pic à une valeur  $2\theta$  plus faible, qui peut être attribué à la formation d'une phase de sulfate d'hydroxyde.

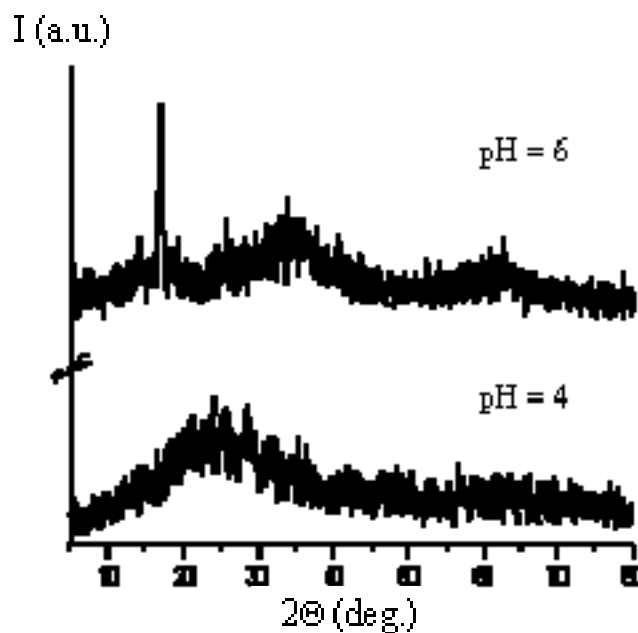


Figure 16 : Spectres DRX des échantillons solides en présence des sulfates

### 3-2-2. Analyses thermiques:

Les résultats des analyses thermogravimétriques (ATG), sont présentés dans le Tableau 2.

Les pertes de masse se produisant à température inférieure à 200°C, sont attribuées à la perte de l'eau.

Par comparaison avec les résultats obtenus pour les échantillons de l'hydroxyde seul (Tableau 6, chapitre II), on remarque qu'en présence des ions sulfate, les échantillons perdent moins de masse, impliquant que les ions sulfate ont remplacé les ions hydroxyle. Ce ci est confirmé par les analyses DSC, où les pics correspondants sont d'une intensité moins importante (Figure 17).

Tableau 2: Pertes de masse déterminées par ATG

| Echantillon              | pH | Température (°C) | $\Delta m$ (%) |
|--------------------------|----|------------------|----------------|
| HFO + $\text{SO}_4^{2-}$ | 4  | 200              | 2.0            |
|                          |    | 400              | 11.0           |
|                          |    | 900              | 20.0           |
| HFO + $\text{SO}_4^{2-}$ | 6  | 200              | 2.8            |
|                          |    | 400              | 13.5           |
|                          |    | 900              | 21.7           |

Les pics de DSC observés pour les échantillons de l'hydroxyde seul, disparaissent en présence des ions sulfate. Ils sont remplacés par des pics se produisant à des température plus élevées. Ce qui implique une forte interaction, et donc formation de complexes de sphère interne qui immobilisent la structure de l'hydroxyde.

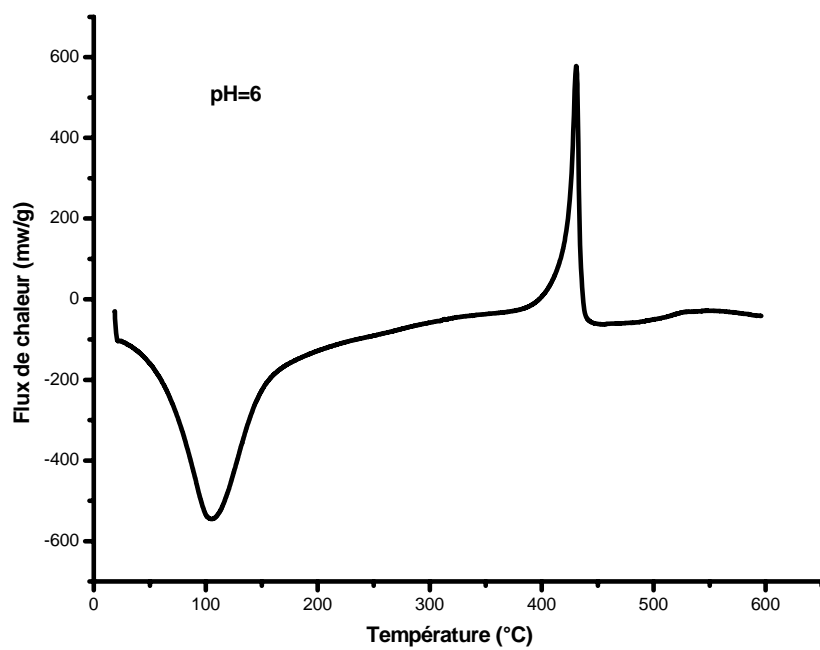
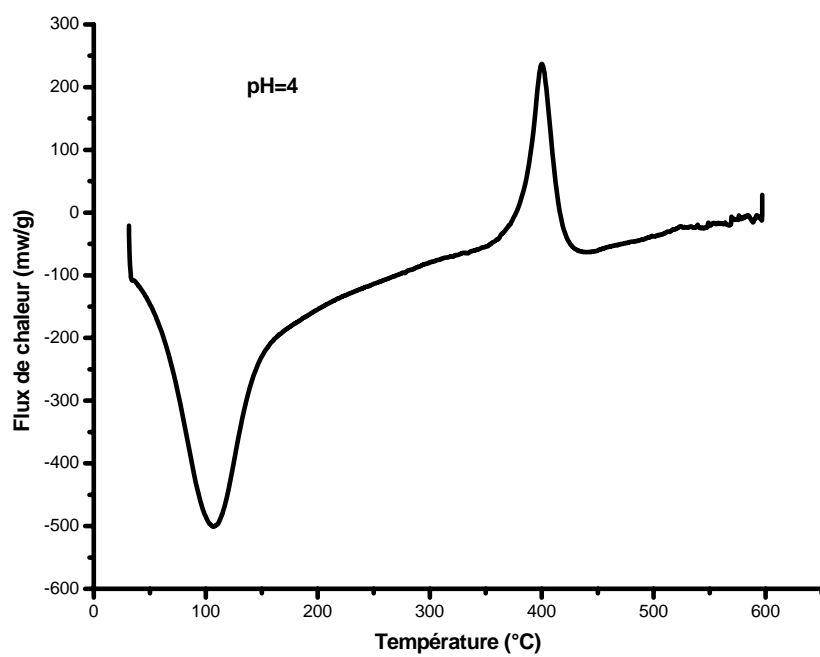


Figure 17 : Courbes DSC des échantillons solides obtenus en présence des ions sulfate

### 3-2-3. IR:

#### 3-2-3-1 Effet du pH

L'interprétation des spectres est basée sur le nombre des bandes observées dans l'intervalle de longueurs d'onde (900 à 1300  $\text{cm}^{-1}$ ). En prenant en considération que les localisations exactes des pics, dépendent de la quantité de sulfate présente et de la quantité d'eau de surface (Turner et Kramer, 1991).

La procédure de séchage utilisée dans notre étude, laisse une quantité non négligeable d'eau sur les surfaces des solides. Ce ci est montré dans les spectres IR par la présence des bandes qui proviennent des vibrations des molécules d'eau aux longueurs d'onde au environ de 1624-1635  $\text{cm}^{-1}$  (Zhang et al., 2003).

Dans le domaine de pH étudié, on peut envisager la possibilité d'existence de plus d'un mécanisme d'adsorption, en fonction du pH qui affecte la spéciation des sulfate.

Il a été montré que les ions sulfate sont protonés à l'interface goethite/eau à pH inférieur à 5 (Peak et al., 1999). Par ailleurs, il a été suggéré par des calculs de modélisation, qu'à pH inférieur à 5.5, la protonation de sulfate adsorbé sur l'oxyhydroxyde de fer amorphe devient significative, et les espèces  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HSO}_4^-$  sont adsorbées (Herlihy et Mills, 1989).

La figure 18, représente les spectres IR des solides préparés en présence des ions sulfate et obtenus à différents pH d'équilibre. L'apparition de nouvelles bandes dans le domaine 900 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ , indique la coordination des sulfates avec les sites de surface de l'hydroxyde.

Quelque soit le pH, la symétrie des ions sulfate est diminuée, la bande  $\nu_1$  autour de 980  $\text{cm}^{-1}$  devient active dans l'infrarouge, et montre que la symétrie tétraédrique de l'ion sulfate libre est détruite. La bande  $\nu_3$  se divise en deux bandes distinctes (1055.0  $\text{cm}^{-1}$ , 1124.4  $\text{cm}^{-1}$ ) à pH 5.75, reflétant la symétrie  $\text{C}_{3v}$  (Borda et al., 2004). Ce qui est en accord avec la formation de complexe de surface de sphère interne monodentate.

Quand le pH diminue, le spectre montre un épaulement qui devient distinct à pH 3.10 à une longueur d'onde supérieure à 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Cet épaulement peut refléter la division de la bande  $\nu_3$  en trois bandes ; ce qui est en accord avec la formation de complexe de surface de sphère interne bidentate.

Hug (1997), a noté que l'effet du séchage des échantillons est reflété par l'apparition d'un quatrième pic au environ de  $1200\text{cm}^{-1}$ , induisant un changement de coordination monodentate à bidentate. Dans la même étude, l'auteur a reporté que ce ci a été observé quand l'échantillon est séché à  $120^{\circ}\text{C}$ .

Dans la présente étude, les échantillons sont séchés à l'air à température plus faible. L'apparition de l'épaule est apparemment en relation avec la diminution du pH ; surtout que les échantillons sont traités de la même manière .

Par comparaison des positions des pics avec celles données dans la littérature (Hug 1997, Peak et al., 1999), on peut suggérer la formation de complexe monodentate avec interaction avec les protons (ponts d'hydrogène) ou bien formation de complexe fer (III) bisulfate  $\text{Fe-HSO}_4^{2-}$  (Hug, 1997). Mais, comme l'épaule est observé aussi pour les échantillon préparés à  $\text{pH} > 5$ , on favorise le premier mécanisme.

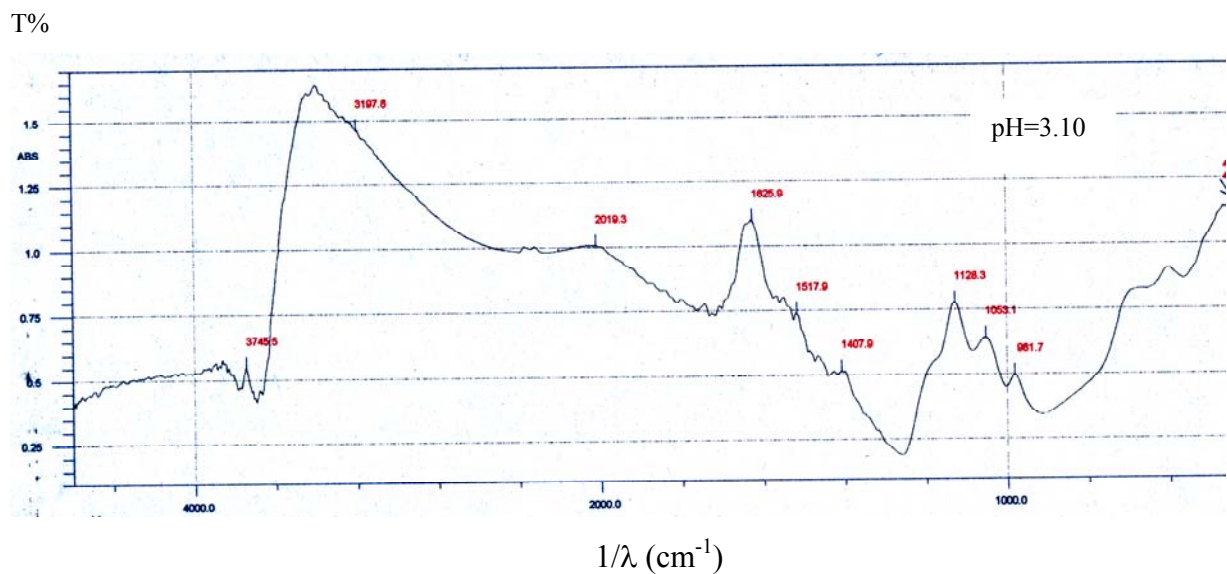


Figure 18a : Spectre IR de l'échantillon d'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate à  $\text{pH}=3.10$

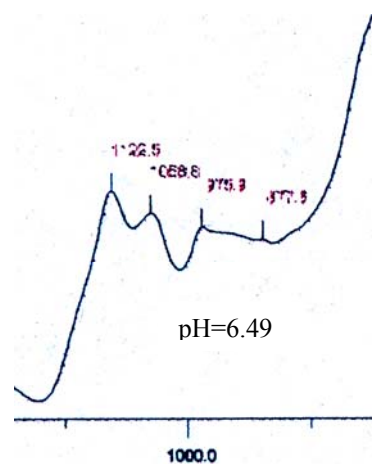
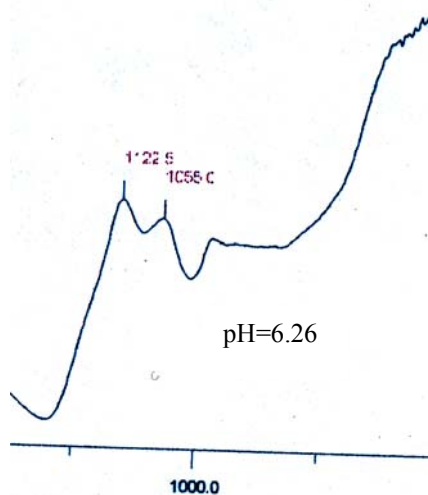
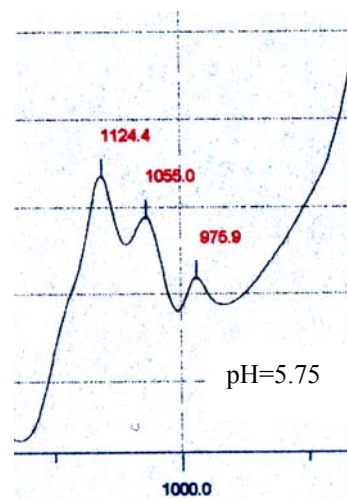
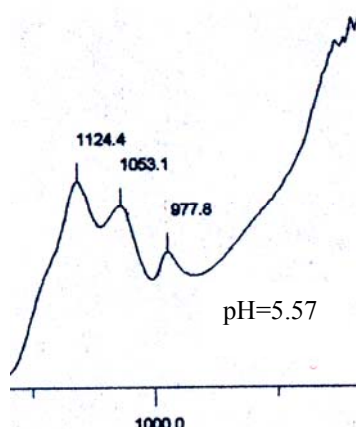
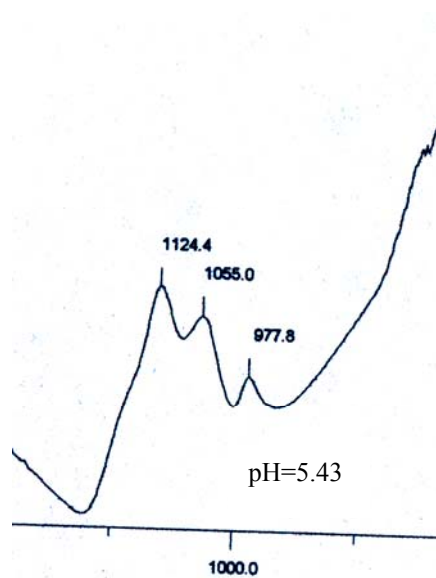
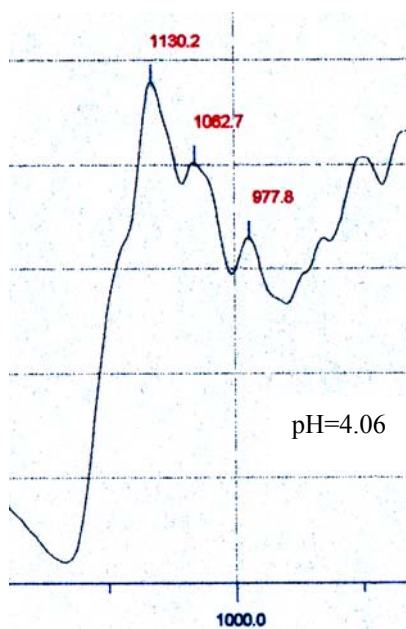


Figure 18b : Evolution des spectres IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate

### 3-2-3-2 Effet de la nature du cation associé

Les spectres IR enregistrés en présence des différents cations associés pour des valeurs de pH variant de 4.64 à 5.31(Figure 19), ne montrent aucune différence par rapport à ceux présentés dans la Figure 18. Ce qui indique que la nature du cation associé n'a aucun effet sur l'interaction des sulfates avec la surface de l'hydroxyde dans ce domaine de pH.

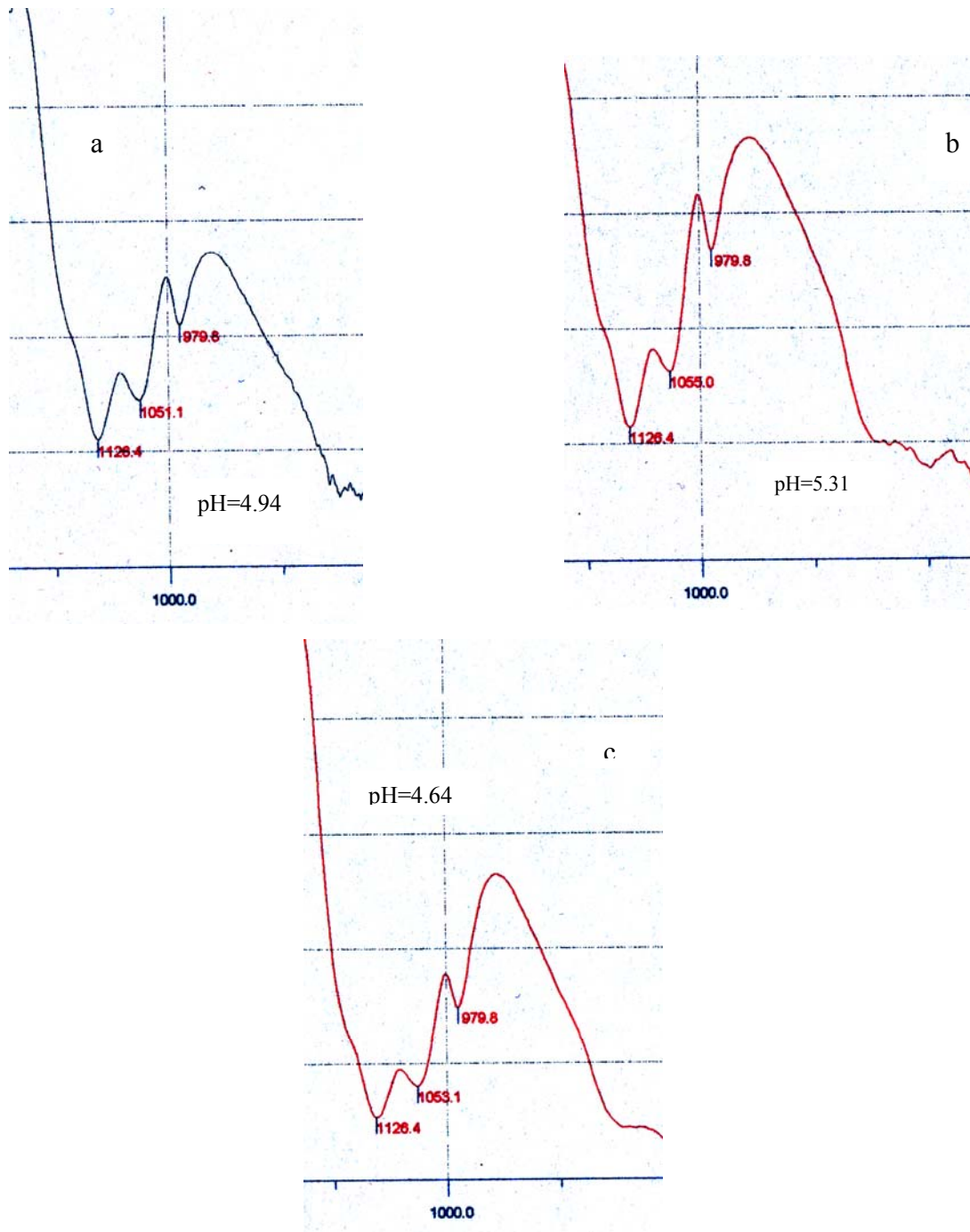


Figure 19 : Spectres IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate associés à :  
a: K<sup>+</sup>; b: Li<sup>+</sup>; c: Mg<sup>2+</sup>.



### 3-2-3-3 Effet de la présence des métaux lourds

Les spectres IR des solides préparés en présence du cuivre ( $10^{-2}\text{M}$ ), sont présentés dans la Figure 20. On remarque une même évolution en fonction du pH que celle observée dans la Figure 18, sauf que pour l'échantillon préparé à  $\text{pH} = 5.4$ , l'épaule observé à une longueur d'onde supérieure à  $1100\text{cm}^{-1}$  est moins important, reflétant un certain effet.

Concernant la concentration de  $10^{-1}\text{M}$ , l'effet de la présence du cuivre paraît plus important. Les bandes enregistrées sont déplacées par rapport aux autres échantillons. La bande observée à  $1066\text{cm}^{-1}$  est faible par rapport à celle observée à  $1118\text{cm}^{-1}$ ; ce qui peut indiquer la formation de complexe de sphère externe. L'épaule enregistré pour les échantillons préparés pour l'évaluation de l'effet du pH disparaît.

L'effet de la présence du zinc est observé à travers le spectre de l'échantillon préparé en utilisant  $\text{ZnSO}_4$  à  $\text{pH} = 5.22$ . Les fréquences des bandes montrent l'existence de complexe de sphère interne. La même observation est enregistrée en présence du cadmium.

Les pics enregistrés au environ de  $1384\text{cm}^{-1}$  pour les concentrations métalliques élevées, montrent la fixation des ions nitrate (Harrison et Berkheiser, 1982). Ils n'ont pas été observés pour les faibles concentrations. Ce qui confirme l'effet de la charge des ions sulfate par rapport à la concentration des ions nitrate noté dans l'étude macroscopique.

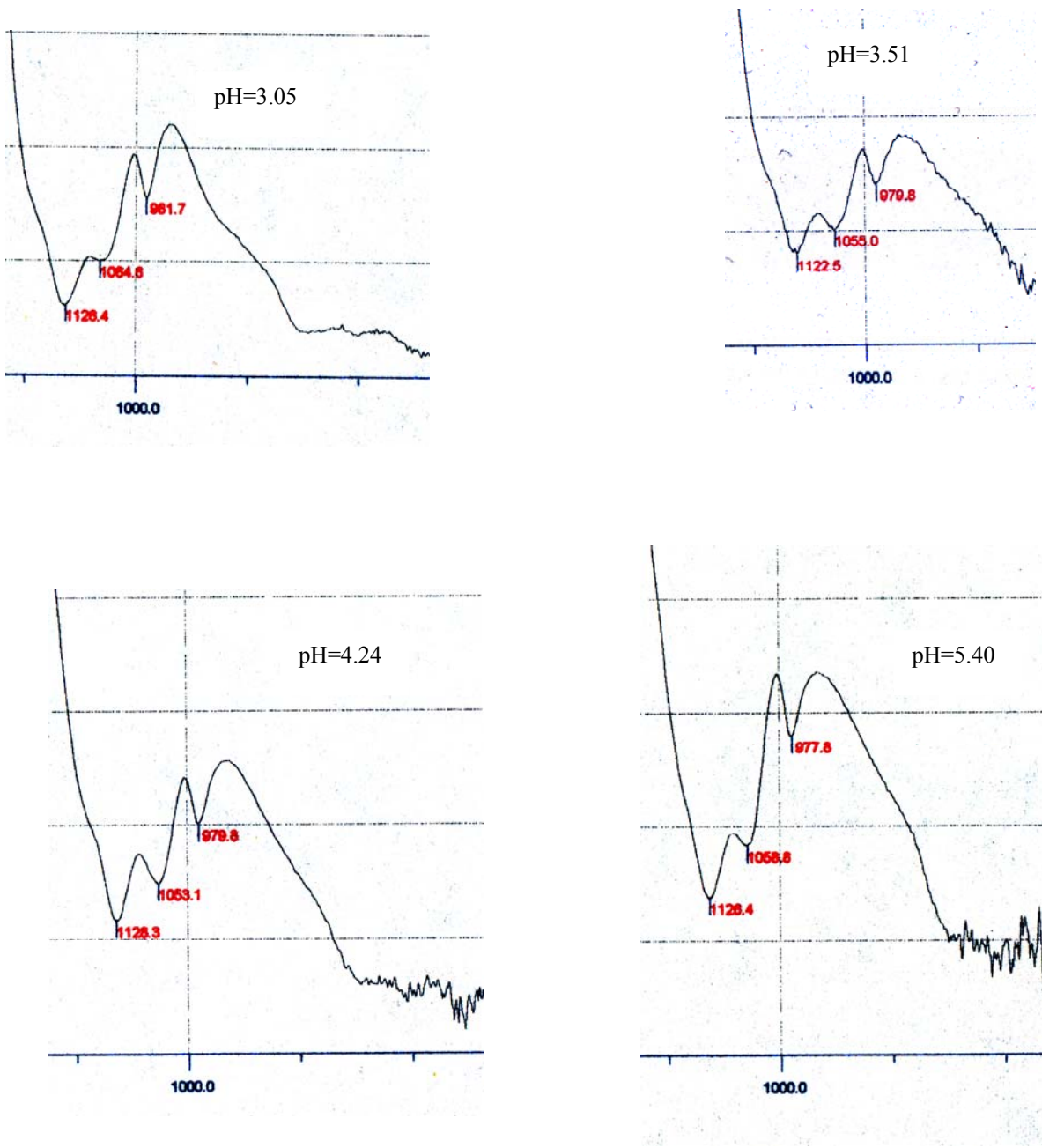


Figure 20: Spectres IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $10^{-2}\text{M}$ )

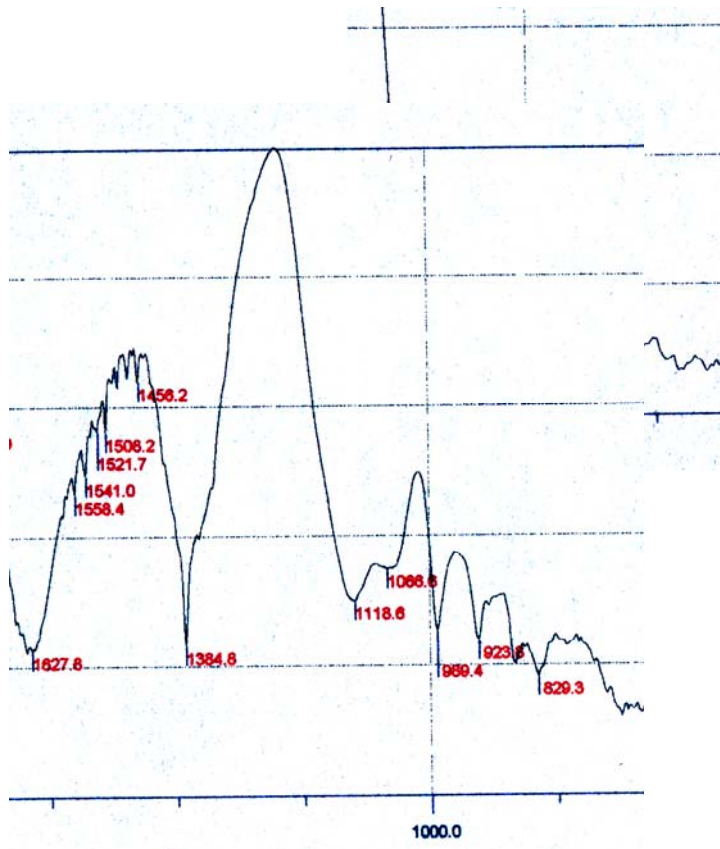


Figure 21: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $10^{-1}\text{M}$ ),  $\text{pH}=5.69$

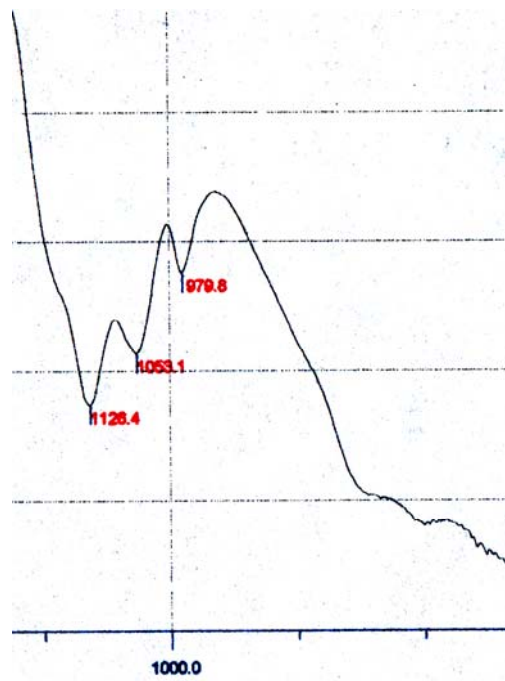


Figure 22: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence de  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{pH}=4.03$

Figure 23: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence de  $\text{ZuSO}_4$ , pH=5.22

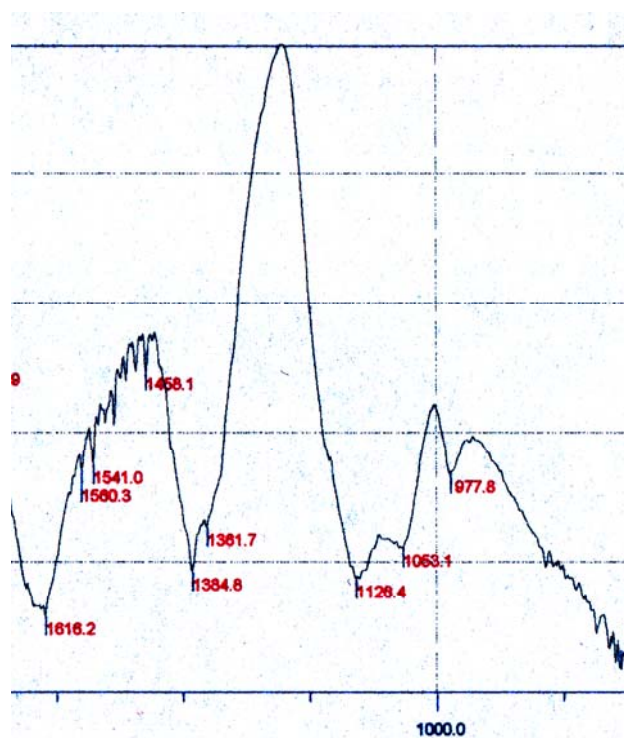


Figure 24: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) pH=5.85

### 3-2-3-4 Effet de la présence des anions.

Quand deux ligands ou plus sont ajoutés comme un mélange à un minéral de charge variable, les formes chimiques de chaque ligand adsorbé (complexes binucléaire et mononucléaire) et leurs distributions relatives, peuvent être différentes de celles présentes quand le ligand est ajouté seul (Liu et al., 1999).

#### 3-2-3-4-1 Effet de la présence des ions oxalate

Le spectre IR obtenu en présence des ions oxalate à pH 3.48 (Figure 25), montre que les ions sulfate sont liés à la surface de l'hydroxyde par la formation de complexe de sphère interne. L'apparition des pics à 1272.9 et 1404.1 qui sont différents de ceux des ions oxalate aqueux, montre que l'oxalate est lié à la surface de l'hydroxyde.

Dans la gamme de pH utilisée, les ions oxalate peuvent s'adsorber sous les formes  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  et  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (Janusz et Matysek, 2006).

Selon Jolivet (1994), les anions polycarboxylate tel que l'oxalate, exercent un rôle pontant. Ils sont susceptibles de s'adsorber en mettant en jeu en plus de la liaison par les groupes carboxylates, la fonction alcool qui peut être déprotonée et coordonnée en surface.

Par comparaison avec les résultats d'une étude sur l'adsorption des ions oxalate sur  $\text{TiO}_2$  (Hug et Sulzberger, 1994), on peut attribuer les pics observés, à la formation de complexe de coordination de sphère interne d'oxalate avec l'hydroxyde de fer. Dans cette même étude, il a été noté que les pics observés à 1725 et à 1738  $\text{cm}^{-1}$  surgissent des vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en accord avec la position de ces vibrations dans  $\text{Me}(\text{Ox})_{1-3}$  (Nakamoto, 1997).

Les pics à 1230 et 1240  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être comparés à  $\nu_s(\text{CO}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$  et les pics à 1409  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu_s(\text{C}-\text{C})$  dans les composés  $[\text{Me}(\text{Ox})_y]_z$ .

Janusz et Matysek (2006), citent des études réalisées par ATR-FTIR, où les auteurs observent les liaisons  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à 1712 et 1692  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$   $\nu(\text{C}-\text{C})$  à 1415  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$  à 1268  $\text{cm}^{-1}$  (Weisz et al. 2000; 2001). Alors qu'il ont enregistré à pH = 3.4 par DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy), les bandes  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à 1717.15 et 1697.52,  $\nu(\text{C}-\text{O})$   $\nu(\text{C}-\text{C})$  à 1408.26 ;  $\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$  à 1255.98  $\text{cm}^{-1}$ .

La forte liaison des ions oxalate, explique l'effet quantitative observé dans l'étude macroscopique.

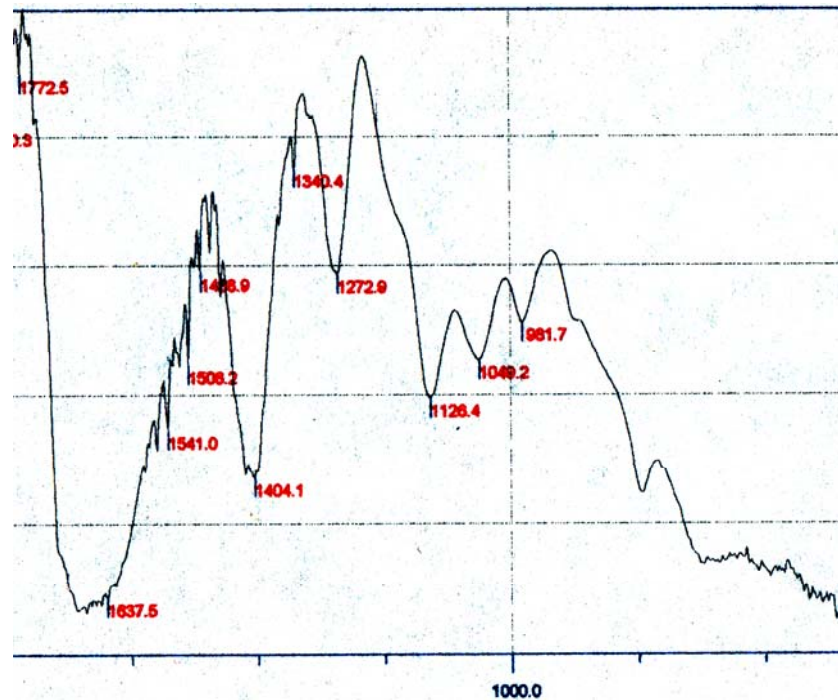


Figure 25: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et oxalate (10mM pH=3.48)

### 3-2-3-4-2 Effet de la présence des ions acétate

Aucun effet n'est observé en présence des ions acétate concernant la coordination des sulfates. La formation de complexe de sphère interne est montrée par les pics obtenus à 977.6 ; 1049.2 ; 1125.4  $\text{cm}^{-1}$ . Des nouveaux pics sont observés à 1429.2 et 1541.0, avec un épaulement au environ de 1370  $\text{cm}^{-1}$  à pH 4.35. Ils sont attribués aux ions acétate (Rodes et al., 1994). L'absence des pics à 1277 et 1710 relatifs à  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , montre qu'il s'agit de la forme déprotonée de l'acétate.

Il a été indiqué, par comparaison des spectres IR d'une poudre de  $\text{TiO}_2$  traitée par des acides organiques avec ceux des acides pures, que les acides organiques interagissent avec la surface de l'oxyde via le group carboxylique. Les vibrations  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , ont été observées à 1416 et 1509  $\text{cm}^{-1}$  respectivement (Ojamä et al 2006). Rodes et ses collaborateurs (1994), ont observé dans leur étude d'adsorption des acétates sur des électrodes de platine (Pt) par spectroscopie FTIR in situ, la bande caractéristique associée à l'espèce acétate adsorbée au environ de 1420  $\text{cm}^{-1}$ .

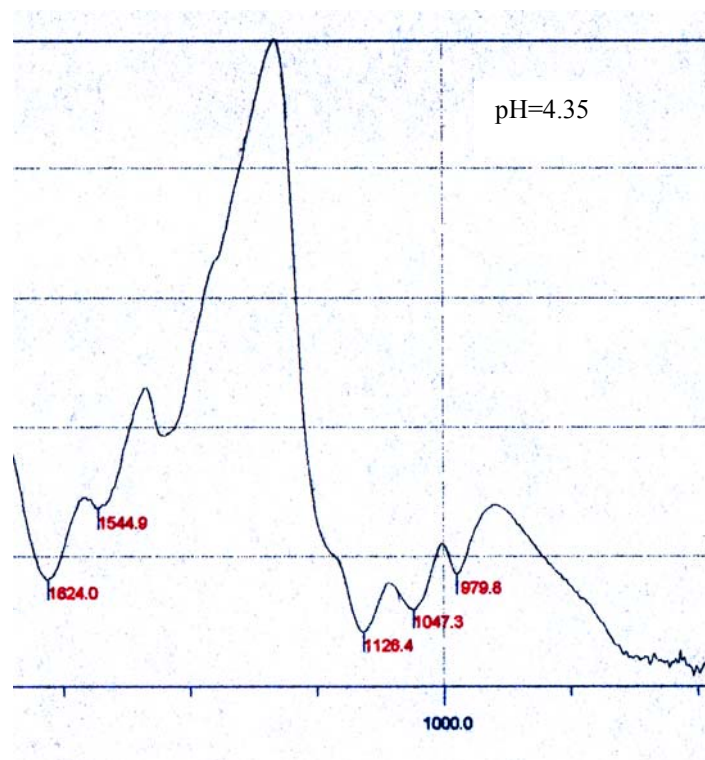


Figure 26: Spectre IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et acétate (10mM )

### 3-2-3-4-3 Effet de la présence des ions phosphate

L'ion libre  $\text{PO}_4^{3-}$  a une symétrie tétragonale ( $T_d$ ), similaire à l'ions sulfate. La majorité des auteurs, suggèrent que les mécanismes d'adsorption des ions sulfate et phosphate sont identiques. Il est nécessaire de noter qu'il est difficile de différencier les bandes attribuées aux ions sulfates de celles attribuées aux ions phosphate.

Persson et ses coauteurs (1996), ont observé dans leur étude d'adsorption des ions phosphate sur la goethite à faible pH, deux bandes prédominantes à  $1001$  et  $1178 \text{ cm}^{-1}$  et une troisième faible à  $876 \text{ cm}^{-1}$ . Par augmentation du pH, deux fortes bandes apparaissent à  $1049$  et  $1122 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir de la Figure 26, on peut noter que pour les concentrations de phosphate de  $2.5\text{mM}$  et  $5\text{mM}$ , le dédoublement de la bande est moins important, aucun nouveau pic n'est observé. L'interférence entre les pics attribués aux ions sulfate et ceux attribués aux ions phosphate est possible.

Pour les fortes concentrations, la bande observée dans le domaine  $900 - 1200\text{cm}^{-1}$  est large. Elle n'est pas bien résolue, rendant l'interprétation difficile. Cependant, la disparition des bandes de

sphère interne (par l'absence de la division de la bande), montre que l'effet de la présence des ions phosphate sur le mécanisme de fixation des ions sulfate est important. Dans ce cas, la formation de complexe de sphère externe est plus probable. Par ailleurs, la prédominance des espèces de surface de phosphate peut être aussi à l'origine de la bande large observée (Person et al., 1996).



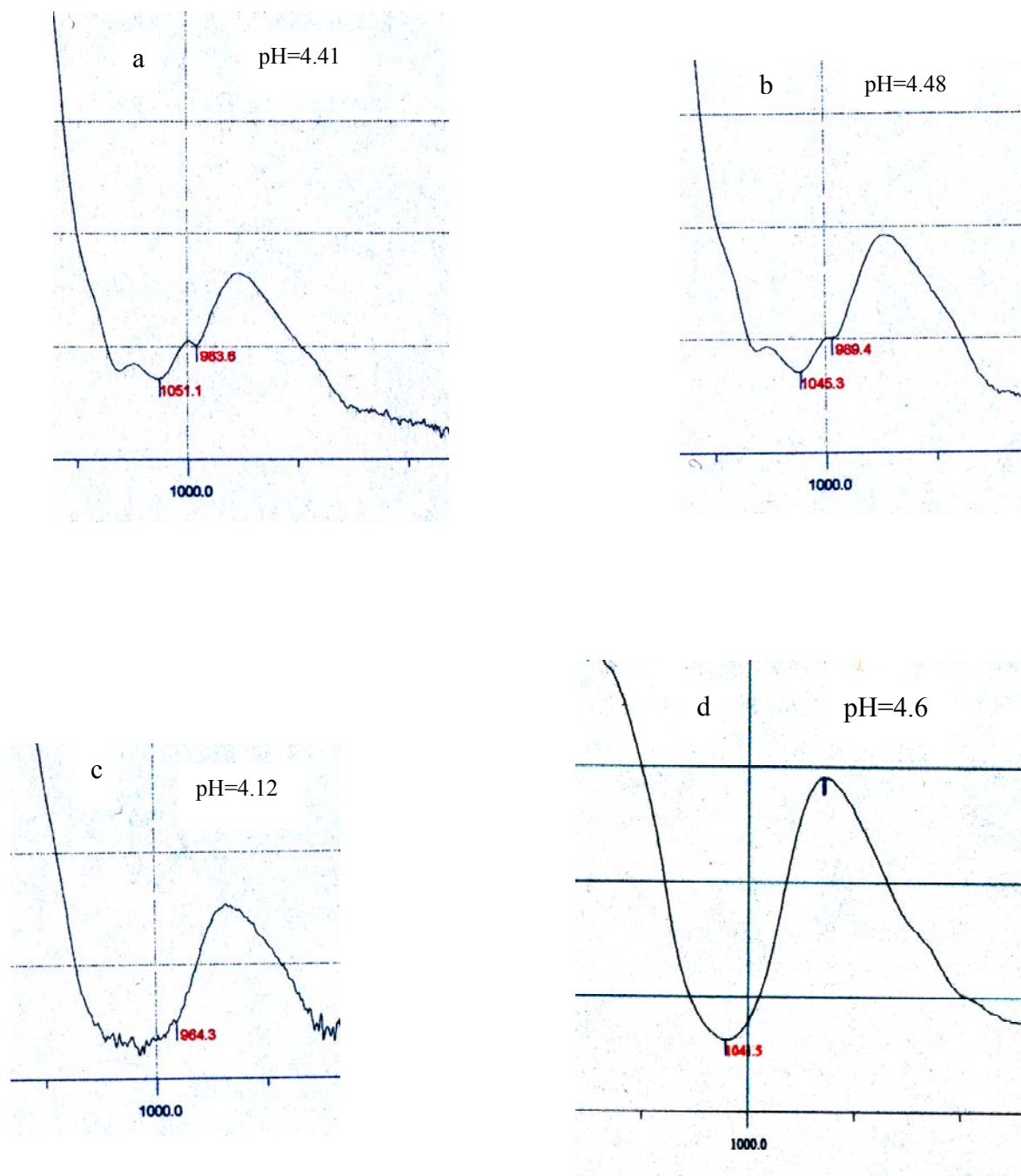


Figure 27: Spectres IR de l'hydroxyde de fer en présence des ions sulfate et phosphate (a : 2.5mM ; b :5mM ; c :10mM ; d :20mM)

## **Conclusion**

Les résultats des analyses des échantillons solides, montrent que les ions sulfate sont fortement liés à la surface de l'hydroxyde. Les spectres infrarouge, montrent la formation de complexe monodentate de sphère interne.

l'évolution des spectres IR en présence des différents cations et anions étudiés, montre que l'effet de la présence des ions phosphate est le plus important. La formation de complexe de sphère externe en leur présence est plus probable.

## Références :

- Ajmal M., Afsarm S., and Akhtar H. K 1993  
Surface entrapment of toxic metals from electroplating waste and their possible recovery.  
*Water Air and soil pollution* 68: 485-492
- Ajwa H.A., and Tabatabai M.A. 1995  
Metal-induced sulfate adsorption by soils II- effect of metal type, valence, and concentration.  
*Soil Sci.* 160: 281-290
- Ali M. A., and Dzombak D. A. 1996  
Competitive sorption of simple organic acids and sulphate on goethite  
*Envir. Sci. Technol.* 30: 1061-1071
- Alliot C., Bion L., Mercier F., and Toulhoat P. 2005  
Sorption of aqueous carbonic, acetic, and oxalic acids onto  $\alpha$ -alumina  
*J. Colloid Interface Sci.* 287:444-451
- Benjamin M.M., Hayes K.F., and Leckie J.O. 1982  
Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation.  
*J.W.P.C.F* 54: 1472-1481
- Borda M. J., Stronger D. R., and Scoonen M. A . 2004  
A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen  
*Geochim. Cosmochim. Acta.* 68: 1807-1813
- Chao M. E., Harward, and Fang S. C. 1963  
Cations effects on sulfate adsorption by soils.  
*Soil Sci Soc Am Proc* 27: 35-38
- Cornell R.M., Schwertmann U.1996  
The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. VCH Verlag, Weinheim
- Collins C.R., Ragnarsdottir K.V., and Sherman D.M.1999  
Effect of inorganic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite.  
*Geochim. Cosmochim. Acta* 63: 2989-3002
- Davis J.A. and Leckie J.O. 1979. in Alan T. Herlihy, and Aaron L. Mills 1989  
Factors controlling the removal of sulfate and acidity from the waters of an acidified lake  
*Water Air and Soil Pollution* 45: 135-155
- Dzombak D.A. and Morel F.M.M. 1990  
Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide Wiley, New York.
- Eggleston C.M., Hug S., Stumm W., Sulzberger B., and Afonso M.D. S. 1998  
Surface complexation of sulphate by hematite surfaces: FTIR and SEM observations  
*Geochim. Cosmochim. Acta.* 62: 585-593

- Elzinga, E.J., Peak, D., and Sparks, D.L. 2001  
Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interaction at the goethite-water interface  
*Geochim. Cosmochim. Acta* 14: 2219-2230
- Geelhoed J.S. Hiemstra T., and Van Riemsdujk W.H. 1997  
Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption  
*Geochim. Cosmochim. Acta.* 61: 2389-2396
- Ghanem S.A., and Mikkelsen D.S 1988  
Sorption of zinc on iron hydrous oxide  
*Soil Sci.* 146 1: 15-21
- Harrison, J.B., and Berkheiser, V.E. 1982  
Anion interactions with freshly prepared hydrous iron oxides.  
*Clays Clay Miner.* 30: 97-102
- Hayes K.F., Roe A.L., Brown G.E., Hodgen K.O., Leckie J.O., and Parcks G.A. 1987  
*Science* 238: 783
- Herlihy A.T., and Mills A. L. 1989  
Factors controlling the removal of sulfate and acidity from the waters of an acidified lake.  
*Water Air and Soil Pollution* 45: 135-155
- Hoins U. Charlet L. and Sticher H. 1993  
Ligand effect on the adsorption of heavy metals: the sulphate-cadmium-goethite case. *Water Air soil poll.* 68: 241-255
- Horanyi G., and Kalman E. 2004  
Anions specific adsorption on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlOOH nanoparticles in aqueous solutions: comparison with hematite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
*J. colloid interface Sci.* 269: 315-319
- Hug S. J., and Sulzberger B.1994  
In situ Fourier Transform infrared spectroscopic Evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO<sub>2</sub> in the aqueous phase  
*Langmuir* 10: 3587-3597
- Hug S.J. 1997  
In situ Fourier Transform infrared Measurements of sulfate adsorption on hematite in Aqueous solution.  
*J. colloid interface Sci.* 188: 415-422
- Inskeep W. P. 1989  
Adsorption of sulphate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic ligands  
*J. Environ. Qual.* 18: 379-385

- Janusz W., Matysek M. 2006  
Coadsorption of Cd(II) and oxalate ions at the TiO<sub>2</sub>/electrolyte solution interface  
J. Colloid Interface Sci. 296: 22-29
- Jolivet J.P. 1994  
De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes, Inter Edition 7, CNRS Edition, Paris.
- Juang R-S., and Wu W-L. 2002  
Adsorption of sulphate and copper (II) on goethite in relation to the changes of zeta potentials  
J. Colloid Interface Sci. 249: 22-29
- Lehmann, M., Zouboulis, A.L., and Matis K.A. 1999  
Removal of metal ions from dilute aqueous solutions a comparative study of inorganic sorbent materials.  
Chemosphere 39: 881-892
- Liu F., He J., Colombo C., and violante A.1999  
Competitive adsorption of sulphate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate  
Soil science 164: 180-189
- Manceau A., and Charlet L. 1994  
The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide.  
J. Colloid Interface Sci. 168: 87-93
- Martin R. R., and Smart R. S. C. 1987  
X-ray photoelectron studies of anion adsorption on goethite  
Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 54-56
- Marsh K. B. Tillman R. W., and Syers J. K. 1987  
Charge relationships of sulfate sorption by soils.  
Soil Sci Soc Am J 51: 318-323
- Nagarajah S. Posner A.M. and Quirk J.P.1970  
Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces.  
Nature 228: 83-85
- Nakamoto K. 1997  
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B Application in coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Ojamä L., Aulin C., Pedersen H., and käll P-O. 2006  
IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles  
J. colloid Interface Sci. 296: 71-78

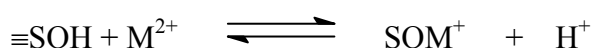
- Ostergren J. D., Brown G. E. Parks Jr .G. A., and Person P. 2000  
Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite ( $\alpha$ -FeOOH) II. Sulfate  
J. Colloids Interface Sci. 225: 483-493
- Parffit R.L., Smart R.St-C. 1977  
J. Chem. Soc. Faraday Trans 73: 796-802
- Parida K., and Das J. 1996  
Studies on ferric oxide hydroxides II. Structural properties of goethite samples ( $\alpha$ -FeOOH) prepared by homogeneous precipitation from Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution in the presence of sulphate ions.  
J. Colloid Interface Sci. 178: 586-593
- Parks G.A. 1966  
The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems.  
Chem Rev 65: 177-195
- Peak D., Ford R.G. and Sparks D. L. 1999  
An in situ ATR-FTTR investigation of sulfate bonding Mechanism on goethite.  
J. Colloid Interface Scie. 218: 289-299
- Persson P., and Lövgren L.1996  
Potentiometric and Spectroscopic Studies of sulfate complexation at the goethite-water interface.  
Geochim. Cosmochim. Acta. 60: 2789-2799
- Person P., Nilsson N., and Sioburg S. 1996  
Structure and Bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface  
J. Colloid Interface Sci. 177: 263-275
- Richmond W.R., Loan M., Morton J., and Parkinson G. M. 2004  
Arsenic Removal from Aqueous solution via ferrihydrite crystallization control  
Environ. Sci. Technol. 38: 2368-2372
- Rodes A. Pastor F., and Iuasita T. 1994  
An FTIR study on the adsorption of acetate at the basal planes of plutonium single-crystal electrodes  
Langmuir 376: 109-118
- Rose J., Manceau A., Bottero J. Y., Masion A., and Garcia F. 1996  
Nucleation and growth mechanisms of the Fe oxyhydroxide in the presence of PO<sub>4</sub> ions 1. Fe K-edge EXAFS study.  
Langmuir 12: 6701-6707
- Rose J., Flank A. M., Masion A., Bottero J. Y., and Elmerich P. 1997  
Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxyde in the presence of PO<sub>4</sub> ions . 2. P K-edge EXAFS study.  
Langmuir 13: 1827-1834

- Sigg L., and Stum W. 1980  
The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ( $\alpha$ -FeOOH).  
Surface Colloids Surf. 2: 101-117
- Spadini L., Manceau A., Schurdler P.W, and Charlet L. 1994  
Structure and stability of  $\text{Cd}^{2+}$  surface complexes on ferric oxide  
J. Colloid Interface Sci. 168: 73-86
- Sposito G. 1984  
The surface chemistry of soils.  
Oxford Univ. Press New York
- Stumm W. 1987  
Aquatic surface chemistry chemical processes at the particle-water interface.  
A Wiley Interscience Publication New York
- Turner L.J., and Kramer J.R. 1991  
Sulfate ion binding on goethite and hematite.  
Soil Science 161:226-230
- Weisz A.D., Regazzoni A.E., and Blesa M.A. 2001  
ATIR-FTIR study of the stability trends of carboxylate complexes formed on the surface of titanium dioxide particles immersed in water  
Solid State Ionics 143: 125-130
- Weisz A.D., García Rodenas L., Morando P.J., Regazzoni A.E., and Blesa M.A. 2002  
FTIR study of the adsorption of single pollutants and mixture of pollutants onto titanium dioxide in water oxalic and salicylic acids.  
Catal. Today 76 : 103-112
- Wijnja H., and Schulthess C.P. 2000  
Vibrational Spectroscopy Study of selenate and sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide surface.  
J. Colloid Interface Sci. 229: 286-297
- Yates D.E., and Healy T.W. 1975  
Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces.  
J. Colloid Interface Sci. 52: 222-228
- Zhang P.C., and Sparks D.L., 1990  
Kinetics and mechanisms of sulphate adsorption/desorption on goethite using pressur-jump relaxation  
Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 1266-1273
- Zhang Y., Yang M., and Huang X. 2003  
Arsenic (V) removal with a Ce(IV)- doped iron oxide adsorbent.  
Chemosphere 51: 945-952

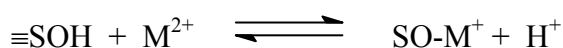
## 1 Synthèse Bibliographique

### 1-1- Adsorption des Cations sur les surfaces des oxydes

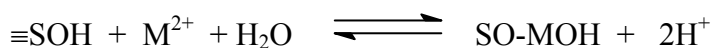
Les cations des métaux lourds peuvent former des complexes de sphère interne, où il n'y a aucune molécule d'eau interposée entre le groupe fonctionnel de surface et l'ion métallique qui lui est lié :



ou des complexes de sphère externe :



ou bien, des complexes de sphère externe monohydratés :



( $\equiv\text{S-OH}$  représente un groupe fonctionnel de surface) (Christ et Kretzschmar, 1999).

Les complexes de sphère interne induisent des liaisons de coordination. Ils sont en général plus stables que les complexes de sphère externe, où les liaisons sont de type électrostatique.

La notion d'adsorption spécifique, introduit l'existence d'une ou de plusieurs liaisons chimiques entre l'ion métallique de la solution et un (des) anion(s) appartenant à la surface du solide.

Les oxydes amorphes peuvent former des complexes de sphère interne ou externe avec différents ions métalliques (Kim et al., 2004) .

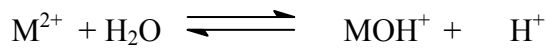
Les cations non hydrolysables et structurants tels que  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , s'adsorbent sur des oxydes lorsque la surface est négativement chargée ( $\text{pH} > \text{PCN}$ ). Les ions sont attirés vers la surface par des forces non spécifiques.

En terme de chimie de coordination, les ions forment avec la surface des paires d'ions ou des complexes à sphère externe (Jolivet, 1994).

Les cations aisément hydrolysables tels que,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$  et les éléments de transition, ont une très forte affinité pour les surfaces des oxydes. Leur adsorption peut s'effectuer contre les forces répulsives électrostatiques à des pH inférieurs au PCN de l'oxyde (Jolivet, 1994). Elle implique une certaine interaction covalente entre l'ion métallique et les atomes d'oxygène donneurs d'électron à la surface (Stumm, 1992).



En général, les métaux susceptibles de former naturellement des complexes hydroxy, sont plus facilement spécifiquement adsorbés. La valeur de la constante d'équilibre (pk) de la réaction :



détermine les propriétés d'adsorption de chaque cation métallique ; dans le sens où une diminution de la valeur du pk correspond à une augmentation de la faculté du cation métallique à être adsorbé (Georgeand, 1999).

Il a été noté, qu'il existe une corrélation modérément bonne entre l'adsorption d'un ion métallique et ses propriétés d'hydrolyse (Kinniburgh et al., 1976), et que les espèces hydrolysées sont importantes dans l'adsorption de la plupart des métaux (Sparks et al., 1995).

L'adsorption des cations dépend fortement du pH. Elle augmente avec l'augmentation du pH. La représentation de l'évolution de l'adsorption des cations en fonction du pH est sigmoïdale ; l'adsorption augmente de 0 à 100 % de la quantité ajoutée dans un intervalle étroit de 1-2 unités de pH. Les données sont généralement présentées sous forme de pourcentage adsorbé en fonction du pH (Figure 1) (Cornell et Schwertmann, 1996 ; Dzombak et Morel, 1990).

Le pH où le phénomène d'adsorption intervient, ou tout au moins débute est toujours inférieur à celui où les cations seuls en solution sont hydrolysés ou précipitent (Jolivet, 1994).

L'adsorption des cations est accompagnée de libération des protons. Le nombre de protons libérés par cation adsorbé peut être un pour les complexes de surface mononucléaire ou deux pour les complexes binucléaire.

La situation n'est souvent pas aussi simple, la valeur du nombre de protons libérés est fréquemment entre un et deux. Ces valeurs intermédiaires, ont été attribuées à la formation de deux types d'espèces de surface, et à la présence de différents sites de surface (Cornell et Schwertmann, 1996).

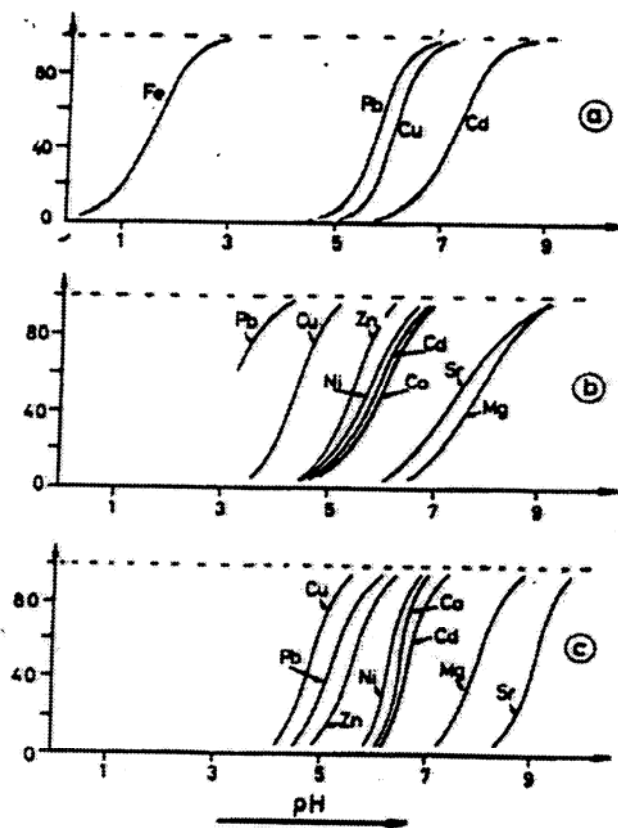


Figure 1: Courbes d'adsorption des cations métalliques sur les surfaces de a) SiO<sub>2</sub> amorphe ; b) gel d'ox-hydroxyde de Fe(III) ; c) gel d'oxy-hydroxyde de Al(III) (Yong, 1998).

De nombreuses études ont montré que l'adsorption des métaux lourds sur les surfaces des oxydes hydratés, est un processus à deux étapes.

Ainsi, Benjamin et Leckie (1981), ont montré que l'adsorption du Cd, Zn, Cu, et Pb sur l'oxyhydroxyde de fer amorphe est caractérisée par une première étape rapide suivie d'une deuxième beaucoup plus lente.

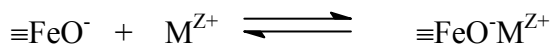
Il a été montré que la diffusion intraparticulaire des métaux lourds dans les hydroxydes, est une étape critique dans la sorption. Elle joue un rôle important dans leur devenir et leur transport dans l'environnement.

En étudiant l'adsorption du cadmium sur des hydroxydes d'aluminium, Papelis et ses collaborateurs (1995), ont suggéré que sa fixation est contrôlée par la diffusion interparticulaire.

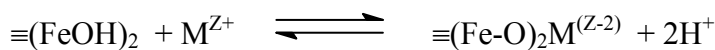
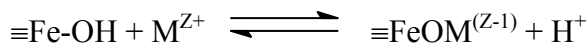
## 1-2 Adsorption des métaux sur les oxydes de fer

L'adsorption des cations sur les oxydes de fer peut être spécifique ou non spécifique.

L'adsorption non spécifique des cations dépend fortement de la force ionique. Elle implique la formation de paire d'ion (Cornell et Schwertmann, 1996) :

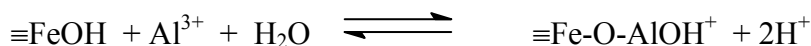


L'adsorption spécifique implique l'interaction avec les groupes hydroxyle déprotonés de la surface, pour former des complexes de sphère interne mono et binucléaire.



$$k_1^s = \frac{\{\equiv \text{FeOM}^{(\text{Z}-1)}\} [\text{H}^+]}{\{\equiv \text{FeOH}\} [\text{M}^{\text{Z}^+}]}, \quad \beta_1^* = \frac{\{(\text{FeO})_2\text{M}^{\text{Z}-2}\} [\text{H}^+]^2}{\{\text{FeOH}\}^2 [\text{M}^{\text{Z}^+}]}$$

Les cations trivalents semblent s'adsorber en tant qu'espèce hydroxo de surface :



Les oxydes de fer adsorbent facilement les métaux lourds. Par conséquent, ils influencent leur mobilité dans l'écosystème. Habituellement, l'adsorption de ces cations métalliques, est formation rapide des complexes de sphère interne ; exigeant la dissociation d'une molécule d'eau de la sphère d'hydratation du fer (Cornell et Schwertmann, 1996).

De nombreuses études sur l'adsorption des métaux traces sur les oxydes de fer peuvent être trouvées dans la littérature (Benjamin et Lekie, 1981; Crawford et Harding, 1993 ; Spadini et al, 1994).

Les facteurs les plus importants affectant l'adsorption des métaux sur les oxydes de fer, sont le pH (variable principale), le rapport adsorbat/adsorbant et la température.

Avec l'augmentation du pH, la charge positive de la surface de l'oxyde diminue, diminuant de ce fait la force coulombienne répulsive imposée au cation adsorbé.

Il a été observé que l'adsorption du cuivre sur la goethite, augmente linéairement avec sa concentration en solution. Une augmentation d'une unité pH (par exemple., de pH 7 à pH 8), donne une diminution de deux unités logarithmiques de la concentration libre en Cu (Buerge-  
weirich et al., 2002).

L'augmentation de la température du système, favorise la fixation des cations. Il a été noté que quand la température s'élève de 10 à 70°C, les maximum d'adsorption de Zn, Cu, Pb et Cd sur la goethite se déplacent vers les faibles pH (Cornell et Schwertmann, 1996).

La Figure 2, représente l'évolution de l'adsorption des cations en fonction du rapport sorbat/adsorbant.

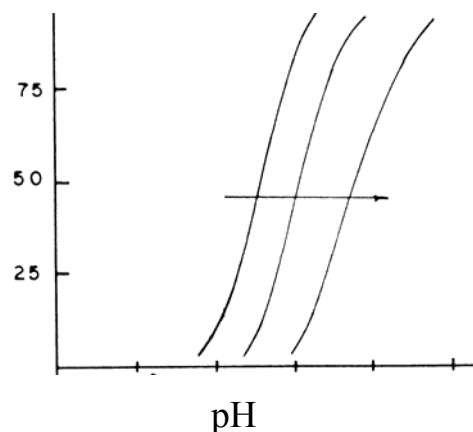


Figure 2 : Evolution de l'adsorption des cations en fonction du rapport sorbat/sorbent (la flèche indique l'augmentation du rapport) (Dzombak et Morel, 1990)

### 1-3 Mécanismes d'adsorption

En fonction de la nature de l'interaction, les métaux peuvent avoir des différentes solubilités qui peuvent affecter leur disponibilité et mobilité environnementales d'une part, et l'efficacité de leur élimination pendant le traitement des eaux usées quand ces oxydes sont utilisés d'autre part.

Macroscopiquement, l'adsorption de sphère interne est suggérée par le fait que la force ionique n'a pas d'effet sur la fixation. Elle se produit aussi à des pH inférieurs au pH<sub>Hpzc</sub>, où la surface minérale est positivement chargée.

Selon les concentrations relatives des métaux et des hydroxydes, les interactions de surfaces entre eux incluent (Karthikeyan, 1997) :

- a) Adsorption : formation d'un complexe de surface de l'oxyde et du métal (sphère interne ou externe) qui peut être mono-ou multidentate ;
- b) Précipitation de surface: formation d'une phase solide tridimensionnelle, formée par la nucléation hétérogène sur la surface de l'oxyde (Lutzenkirchen et Behra, 1996) ;
- c) Coprecipitation ou formation de solution solide.

Ces trois processus peuvent agir simultanément, et il est difficile de les distinguer sans utiliser des méthodes analytiques moléculaires microscopiques avancées (Xu et al., 1994). Ils diffèrent du fait que la précipitation de surface implique l'ordre tridimensionnelle de l'espèce adsorbée, cependant, l'adsorption est un processus bidimensionnel.

Concernant la coprecipitation durant la formation des précipités primaires d'hydroxyde de fer, son mécanisme peut inclure :

- a) l'adsorption du cation sur les colloïdes de l'hydroxyde fraîchement préparé ;
- b) la formation d'une solution solide par incorporation du cation dans la matrice de l'hydroxyde ;
- c) l'occlusion mécanique du cation de la solution par le précipité
- d) une combinaison de ces processus (Karthikeyan, 1997).

La formation d'un hydroxyde mélange pendant la coprecipitation des métaux lourds avec l'hydroxyde de fer, a été montrée en utilisant la spectroscopie EXAFS.

Charlet et Manceau (1993), ont trouvé qu'une solution solide  $(\text{Fe}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{OOH})(\text{s})$  est formée avec une structure et une solubilité différentes de celles de  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  pure ou Cr adsorbé sur l'hydroxyde durant la coprecipitation de Cr.

À partir des spectre d' EXAFS, Spadini et ses coauteurs (1994), ont indiqué que quand  $\text{Cd}^{2+}$  coprecipite avec la goethite ( $\alpha\text{-Fe-OOH}$ ), les atomes de cadmium se substituent au atomes de fer, donnant la formation d'une phase mélange  $[\alpha(\text{Cd}_{0.005}\text{Fe}_{0.995})\text{OOH}]$ .

Il a été reporté que Cu peut remplacer Fe jusqu'à 9 mol% dans l'hématite. En considérant que la différence des rayon ioniques de  $\text{Cu}^{2+}$  (0.073nm) et  $\text{Fe}^{3+}$ (0.065nm), est dans les limites de tolérance pour la substitution isomorphe (Cornell, 1988).

Karthikeyan (1997), cite une ancienne étude de coprécipitation de  $\text{Cu}^{2+}$  avec l'hydroxyde de fer (Kolthoff et Moskovitz, 1937), où à partir de l'observation que l'augmentation de la température n'a pas d'effet sur la quantité coprécipitée, il a été suggéré l'adsorption du cuivre durant la croissance de l'hydroxyde ou la formation d'un oxyde mélange. Les auteurs mentionnent également la formation lente du ferrite de cuivre pendant la coprecipitation.

## **2- Matériel et méthodes**

### **2-1 Étude macroscopique**

Le nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), est utilisé comme source des ions cuivrique. Une solution mère de concentration  $10^{-2}\text{M}$  dans l'eau distillée est préparée. Les autres solutions de cuivre utilisées sont préparées par dilution de cette solution avant chaque essai.

Toutes les expériences sont réalisées en batch, à la température ambiante (22-25°C), sous air dans des béchers de 100ml.

Afin de réaliser la coprecipitation, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont ajoutés avant la précipitation de l'hydroxyde. Pour cela, des solutions mélanges sont préparées par la combinaison de la solution de fer et la solution de cuivre dans un rapport 1/1.

Dans tous les essais, les floccs d'hydroxyde ferrique sont préparés par augmentation du pH d'une prise d'essais de 50 ml des solutions mélanges jusqu'à la valeur désirée, en utilisant une solution de NaOH 1N sous les conditions atmosphériques, afin de simuler les conditions naturelles .

Les suspensions formées, sont agitées pendant 60 minutes, en utilisant des agitateurs magnétiques, opérant à 60 t/mn pour faciliter la formation des floccs d'hydroxyde. Après agitation, les pH d'équilibre sont mesurés, et les suspensions sont centrifugées à une vitesse de 2000 rpm pendant 15 minutes.

#### **2-1-1 Effets du pH et des concentrations**

L'évolution de la fixation du cuivre par coprécipitation avec les ions  $\text{Fe}^{3+}$ , a été suivie en fonction du pH pour différentes concentrations de fer et de cuivre.

### **2-1-2 Effets de la présence des ions compétiteurs**

La compétition entre le cuivre et d'autres cations ou anions souvent présents dans les milieux aquatiques, est étudiée par introduction des ions cuivre et des anions ou des cations simultanément. En maintenant constante la concentration des ions cuivriques ( $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) et en variant celles des autres ions.

Les cations métalliques (Pb et Zn) sont utilisés sous forme nitrate. Concernant l'effet de la présence des ions sulfate, deux types de sels sont utilisés: sulfate de sodium et sulfate de cuivre.

Des solutions mélanges sont préparées en combinant la solution du chlorure ferrique dans HCl avec la solution de cuivre, en présence des cations métalliques ou des ions sulfate.

Les essais sont réalisés de la même manière que précédemment

### **2-1-3 Expériences de Désorption**

Les expériences de désorption, sont réalisées en utilisant les solides récupérés par filtration à partir des essais de coprecipitation à concentration élevée. En remplaçant les surnageants par  $\text{MgCl}_2$  ( $10^{-2} \text{M}$ ) dans un cas et l'EDTA ( $10^{-2} \text{M}$ ) dans l'autre cas.

Les suspensions sont agitées pendant 1heure de temps, et les surnageants sont récupérés. Le cuivre est dosé afin de déterminer les quantités désorbées.

### **2-1-4 Dosage**

Les solutions standard de cuivre, sont préparées par dilution d'une solution mère commerciale de concentration  $1 \text{ g.l}^{-1}$ . Elles sont utilisées le même jour.

Le dosage du cuivre est réalisé par absorption atomique à flamme, en utilisant un spectrophotomètre Perkin Elmer 2380 à une longueur d'onde de  $324 \text{ nm}$ .

Pour chaque étalon, 3 mesures successives sont réalisées et la moyenne est utilisée pour tracer la courbe d'étalonnage.

Pour chaque solution des surnageants récupérés, trois mesures d'absorbance sont réalisées, les valeurs moyennes sont employées pour le calcul des concentrations. Les solutions dont les absorbances dépassent celle de la solution standard la plus élevée, sont diluées.

Les quantités de  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbé, sont calculées à partir des concentrations initiales et finales des ions du métal en solution. La différence entre la concentration initiale et la concentration résiduelle est considérée comme adsorbée sur l'hydroxyde formé et donne le pourcentage de fixation.

Dans le cas des expériences de désorption, les concentrations déterminées dans les surnageants, représentent celles désorbées à partir des échantillons solides.

## **2-2 Analyse des solides**

Les expériences de préparation des échantillons solides sont conduites à un rapport 1:1 avec les concentrations élevées, afin de faciliter la formation de quantités suffisantes de solides pour pouvoir faire les analyses.

Les échantillons solides récupérés après filtration, sont séchés à l'air libre, afin d'éviter toute transformation pouvant altérer leur nature ; puis analysés par les méthodes analytiques : MEB, DRX, ATG, DSC et IR (voir chapitre I).



### 3- Résultats et Discussion

#### 3-1- Etude Macroscopique

##### 3-1-1 Effets du pH et des concentrations des ions

La coprécipitation du cuivre avec l'hydroxyde de fer peut être contrôlée par deux propriétés spécifiques ; la nature chimique de la surface de l'hydroxyde, et les caractéristiques physico-chimiques du cuivre en solution.

Le pH est un facteur important dans le contrôle de cette coprécipitation, du moment qu'il affecte la charge de la surface de l'oxyde et la spéciation du métal.

Comme c'est illustré dans la Figure3, l'importance de la présence des ions Fe(III) à pH acide est observée. Aucune élimination du cuivre de la solution pour la forte concentration n'est observée à  $\text{pH} < 4.5$  (probablement par précipitation comme hydroxyde de cuivre) quand le cation est seul.

Pour toutes les courbes de coprécipitation, le pourcentage de fixation du cuivre augmente avec l'augmentation du pH d'équilibre ; montrant un comportement d'adsorption typiquement cationique (Swallow et al., 1980).

L'excès de la charge positive de la surface de l'hydroxyde diminue avec l'augmentation du pH, favorisant l'augmentation de la fixation des cations (Figure2, ChapitreII).

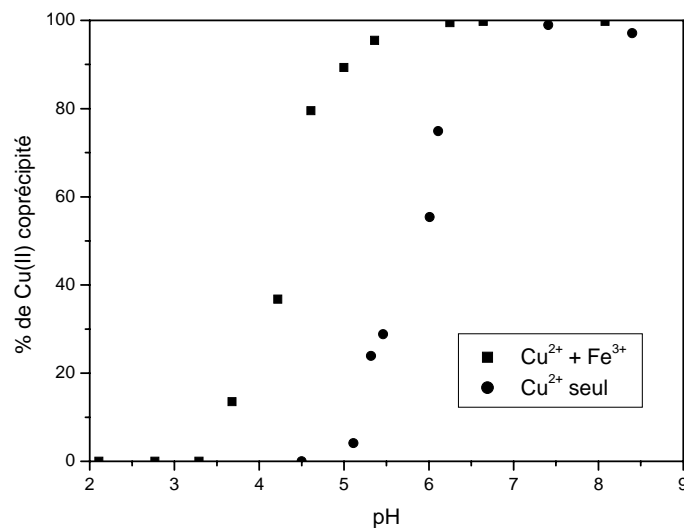


Figure 3 : Coprécipitation de  $5.10^{-3}\text{M}$  Cu(II) avec  $5.10^{-2}\text{M}$   $\text{Fe}^{3+}$  ;  
précipitation de  $5.10^{-3}\text{M}$

La quantité faible de Cu(II) éliminée à faible pH, reflète la compétition des protons et le potentiel zêta positif de l'hydroxyde de fer.

Dans d'autres études d'élimination du cuivre par adsorption sur différentes surfaces, divers auteurs ont reporté différents résultats, en relation avec la concentration du cuivre et la quantité de l'adsorbant utilisées dans chaque étude. La majorité d'entre eux, considèrent que le domaine de pH(5-6), est l'intervalle du maximum d'adsorption, où les espèces prédominantes du cuivre sont  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{CuOH}^+$  (Chakravarty et al., 1998).

Al-Sewailem et ses collègues (1999), attribuent la forte dépendance du pH de l'adsorption du cuivre sur le sable enduit d'hydroxyde ferrique, à la préférence d'adsorption de  $\text{CuOH}^+$  par rapport à  $\text{Cu}^{2+}$ .

Pour le même rapport molaire et avec différentes concentrations de fer et de cuivre (Figure 4), l'adsorption du cuivre se déplace vers les pH élevés quand les concentrations des deux ions diminuent.

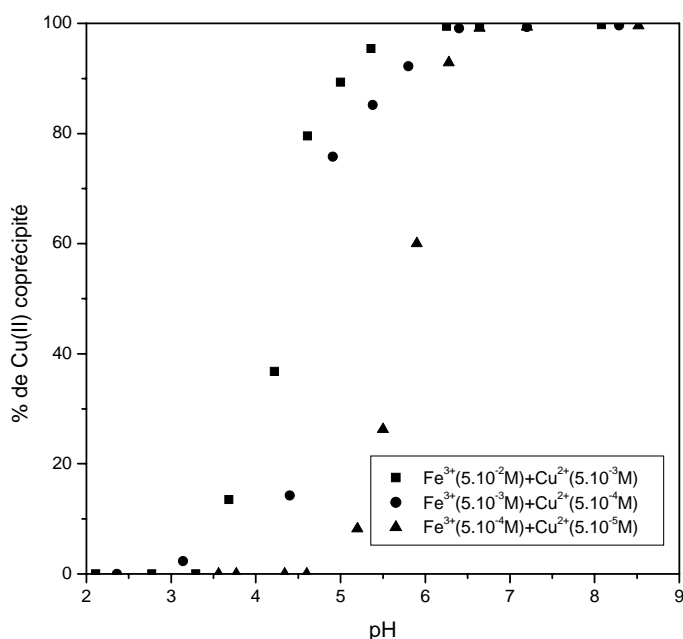


Figure 4 : Evolution de la coprécipitation du cuivre en fonction des concentrations

L'effet de la variation du rapport  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  avec la même concentration de fer sur la fixation du cuivre, dépend de la concentration du cuivre (Figure 5). Il n'y a pas de

changement significatif dans la position des maximum d'adsorption quand le rapport molaire  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  diminue de 1 à 0,1 pour les faibles concentrations (Figure 5a).

Pour les fortes concentrations, une variation est observée (Figure 5b). Pour un pH donné, le pourcentage de fixation du cuivre diminue quand le rapport  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  diminue.

Ce résultat est en contradiction avec la tendance générale de l'adsorption des cations. Par exemple, il a été observé que la sorption du plomb diminue avec l'augmentation du rapport Pb/ferrihydrate ; reflétant une saturation des sites disponibles en surface (Triveti et al, 2003).

Cependant, ce comportement anormal a été observé dans d'autres études (Angove et al., 1999 ; Rodda et al., 1996). Les auteurs l'ont expliqué par la compétition des espèces  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  et  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  pour les sites de surface. Il ont noté, qu'à faible concentration, la proportion du dimère est extrêmement faible mais à forte concentration, sa proportion est plus importante, augmentant la sorption.

La distribution des espèces du cuivre, calculée par le programme Chess 2.5\* (Figure 6), montre que pour la forte concentration, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est l'espèce prédominante jusqu'à pH 5, au de là, la précipitation se produit. Pour la faible concentration, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont prédominants jusqu'à pH=5 où  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  apparaît, le début de précipitation n'est observé qu'à pH 6.

\*Chess: A Geochemical model for hydrogeologists and geochemists version 2.5.

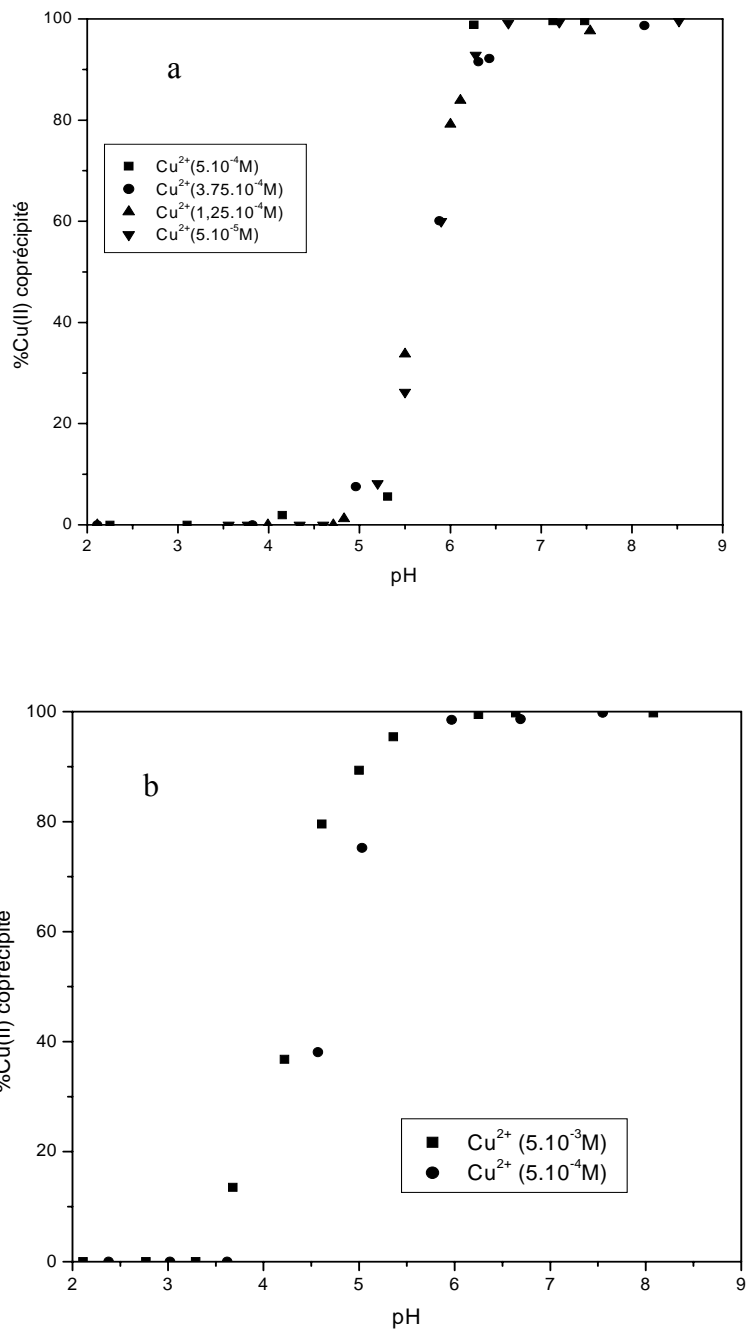


Figure 5 : Coprécipitation de Cu(II) à différents rapport molaire  
 a- Fe<sup>3+</sup> (5.10<sup>-4</sup>M) b- Fe<sup>3+</sup> (5.10<sup>-2</sup>M)

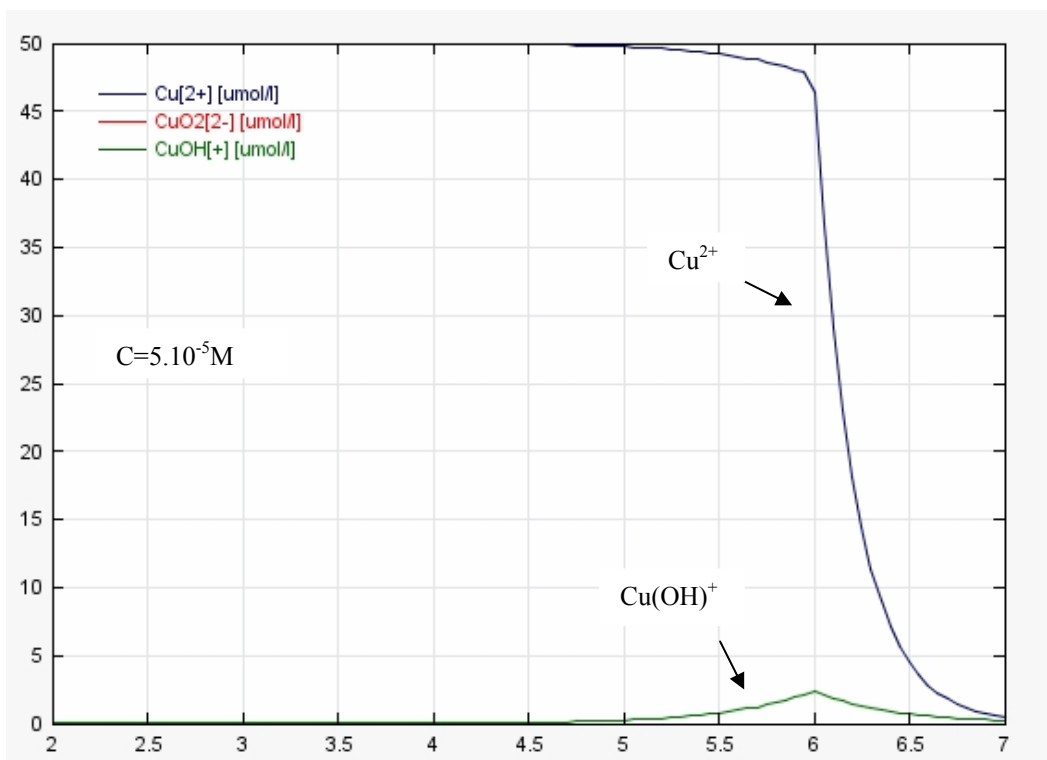
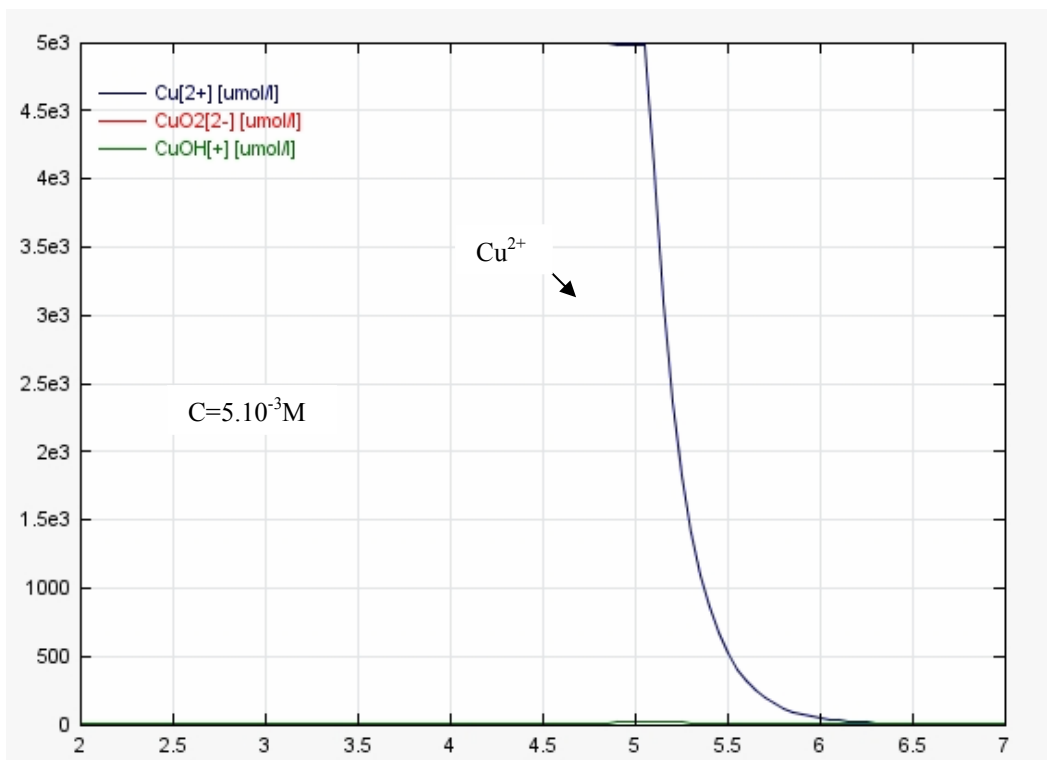


Figure 6 : Distribution des espèces du cuivre en fonction du pH calculée par Chess 2.5

### 3-1-2 Effet des ions compétiteurs

La compréhension des processus de fixation qui contrôlent la mobilité et la biodisponibilité du cuivre dans l'environnement, exige une compréhension des effets des ions compétiteurs, tels que les métaux et les ligands inorganiques souvent présents.

Dans cet objectif, nous avons examiné la coprécipitation du cuivre, d'une part, en présence des métaux Pb et Zn et d'autre part, en présence des ions sulfate, dont les effets sont particulièrement importants à évaluer à cause de leur forte concentration dans les environnements pollués par les déchets miniers.

#### 3-1-2-1 Effets de la présence du plomb et du zinc

Pour une même concentration des cations métalliques, la fixation des ions du cuivre semble diminuer en présence du plomb dans le domaine de pH (5-6). À pH élevé, il est difficile de distinguer cet effet ; du moment que les données d'expériences macroscopiques de la sorption du métal seul et en présence des métaux compétiteurs se rejoignent, à cause de la précipitation de la phase de l'hydroxyde de cuivre.

Une certaine augmentation de l'effet du plomb, est observée quand sa concentration augmente, montrant une possibilité de compétition entre les deux métaux pour les sites de surface.

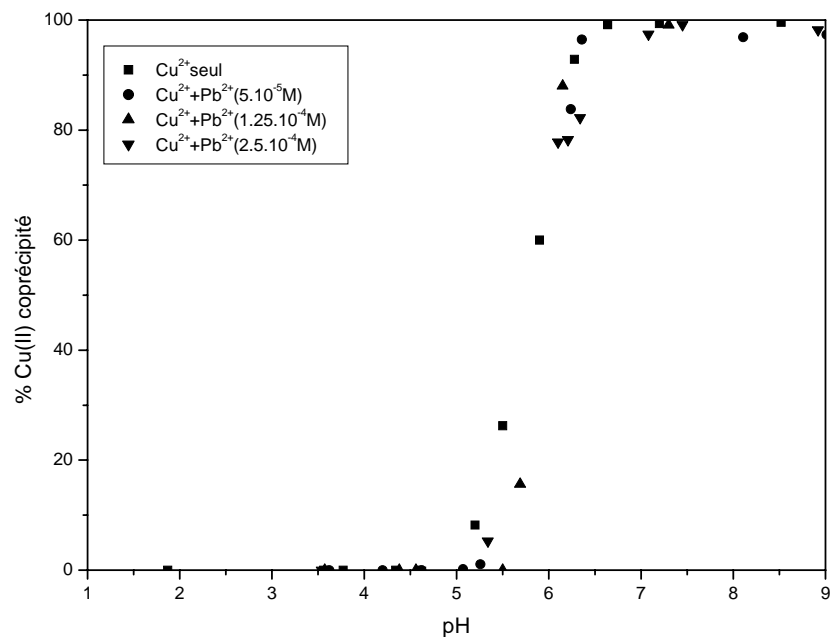


Figure 7 : Evolution de la coprécipitation de  $5.10^{-5}$ M Cu(II) en présence de Pb(II).

Différents résultats sont cités dans la littérature concernant la compétition du plomb et du cuivre. Ainsi, dans une étude de sorption sur l'hématite, les effets compétiteurs entre les deux ions, ont été seulement observés dans un domaine étroit de pH (4.5 - 6.3) (Christl et Kretzschmar, 2000).

L'effet de la présence des ions  $Zn^{2+}$ , est plus important dans la réduction de la fixation des ions  $Cu^{2+}$ . Un déplacement du maximum d'adsorption vers les pH élevés est observé. A pH supérieur à 6 et à l'inverse du plomb, la présence du zinc fait diminuer la fixation du cuivre. Cet effet est plus prononcé quand la concentration augmente.

Habituellement, la fixation du zinc se produit à pH élevé, ce qui laisse supposer que son effet peut avoir une relation avec la spéciation du cuivre dans de tel système.

L'effet de la présence d'un métal compétiteur sur la fixation d'un autre, peut être au niveau de la surface de l'adsorbant ou en solution; de façon que la distribution des espèces dans les systèmes contenant plusieurs métaux, peut être différente de celle en présence du métal seul (Benjamin et al., 1982).

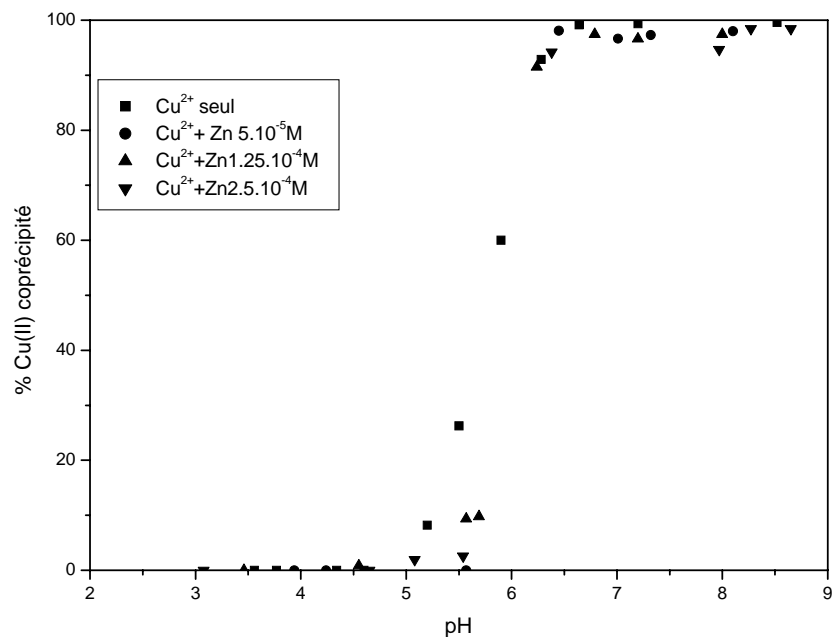


Figure 8 : Evolution de la coprécipitation de  $5.10^{-5}M$  Cu(II) en présence de Zn(II).

### 3-1-2-2 Effet de la présence des ions sulfate

Les résultats obtenus concernant l'effet de la présence des ions sulfate, montrent que l'interaction du cuivre avec l'anion fait augmenter la fixation du métal dans le domaine de pH (4.5 - 6).

La coprécipitation des ions cuivre, commence à pH plus acide, son maximum est atteint à pH plus faible. Un déplacement du pH du maximum de fixation vers les valeurs acides est observé. Ce ci peut être attribué à l'adsorption importante des ions sulfate dans ce domaine de pH, qui induit une diminution de la charge positive de la surface et par conséquent favorise la fixation des espèces positivement chargées.

La même observation a été notée dans plusieurs cas d'adsorption d'ions métalliques en présence des ions sulfate (Aualiitia et Pickering, 1987 ; Juang et Wu, 2002). Dans le cas de la goethite, la formation des complexes ternaires a été proposée pour le cuivre (Ali et Dzombak, 1996), le plomb (Elzinga et al., 2001) et le cadmium (Hoins et al., 1993).

Dans des études spectroscopiques, il a été suggéré que les effets électrostatiques et la formation des complexes ternaires, peuvent être à l'origine de l'augmentation de l'adsorption des métaux traces en présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  (Ostergren et al., 2000; Collins et al., 1999).

Par ailleurs, l'augmentation de l'adsorption du cuivre en présence des ions sulfate, a été attribuée à l'existence d'une structure ouverte quand l'ion sulfate est utilisé comme contreion (Karthikeyan, 1997).

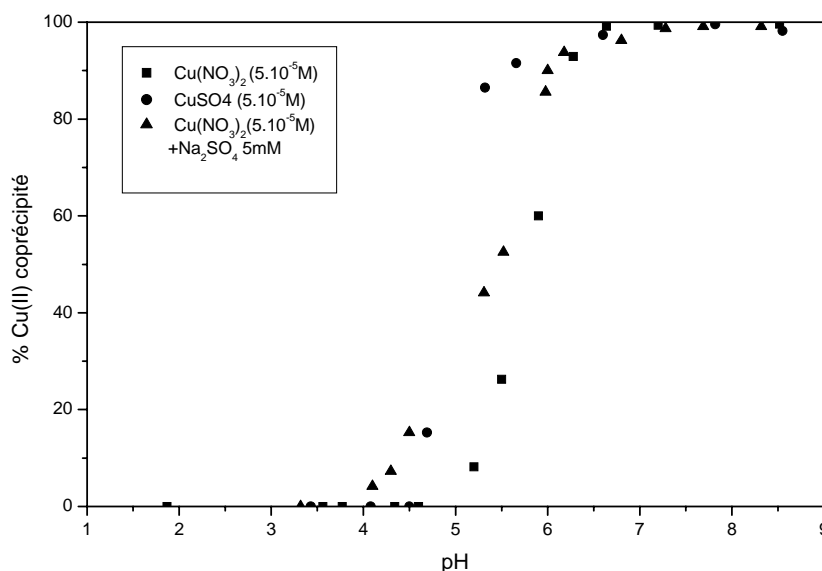


Figure 9 : Evolution de la coprécipitation de  $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  Cu(II) en présence de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



### 3-1-3 Désorption

Les résultats de la désorption en présence de  $MgCl_2$ , montrent qu'une faible fraction du cuivre est liée aux sites d'échange externes de la surface. Le pourcentage de désorption ne dépassant pas 6%, suggère une forte attraction des ions cuivre avec la surface de l'hydroxyde, et par conséquent, la formation de complexe de sphère interne.

La quantité du cuivre désorbée par l'EDTA, diminue avec l'augmentation du pH. La variation du taux de désorption de Cu et celle de la dissolution de l'hydroxyde, montrent la même évolution en fonction du pH (Figure 10). Le pourcentage de désorption de 69.97 enregistré à pH = 5.45 et accompagné d'une dissolution de 11.92% de fer ; montrant ainsi que le cuivre est majoritairement lié en surface. Mais, la fraction incorporée dans l'oxyde n'est pas négligeable.

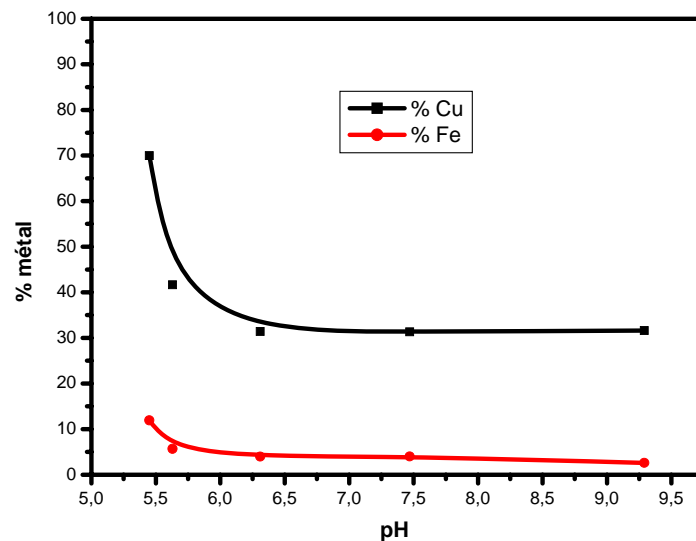


Figure 10 : Evolution de la désorption de Cu et de la dissolution de Fe par l'EDTA

### 3- 2 Analyse des solides

#### 3-2-1 Analyses MEB et EDS

Le caractère amorphe des solides préparés en présence du cuivre, est observé à partir de la morphologie de surface, exprimée par les photographies du MEB (Figure 11).

La présence du cuivre dans les précipités obtenus est confirmée par les analyses EDS, présentées dans la Figure 12. La quantité du cuivre fixé est plus faible à pH 4.4. La présence des ions chlorures à ce pH, montre la charge positive de la surface, encourageant les liaisons électrostatiques avec les anions.

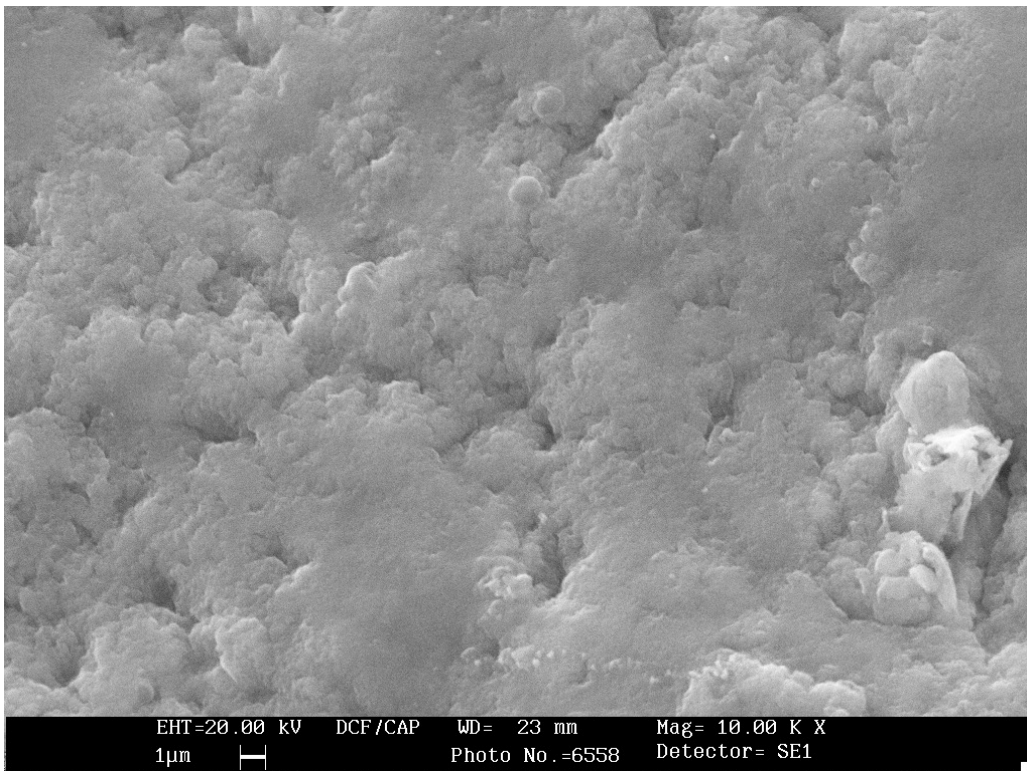


Figure 11: Photographie M.EB. de l'échantillon obtenu en présence du cuivre (pH=6).

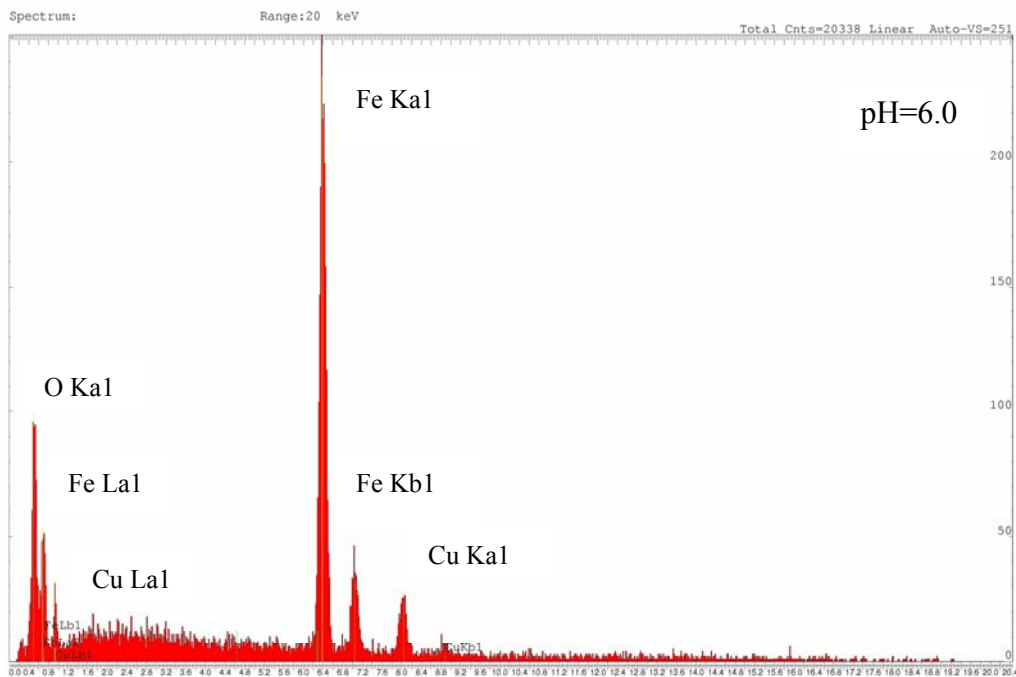
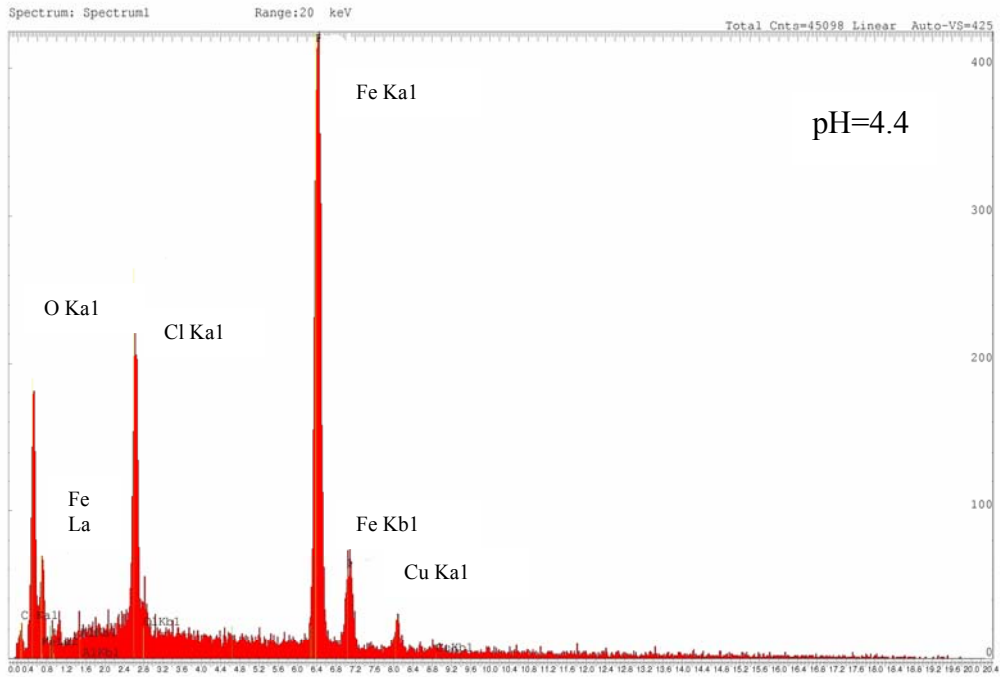


Figure 12: Spectres de l'analyse X des solides obtenus en présence du cuivre

### 3-2-2 Analyse DRX

Le caractère amorphe des solides, ne permet pas de bien distinguer les différences. La présence de la phase mélange du ferrite de cuivre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) ne peut être vérifiée, du moment que ses pics les plus intenses ( $35.54$ ,  $62.74$  et  $30.17^\circ 2\theta$ ) peuvent être masqués par les larges bandes de l'hydroxyde de fer.

Par comparaison des spectres des échantillons solides obtenus en absence et en présence du cuivre, on observe un certain changement.

Le diagramme DRX de l'échantillon préparé à  $\text{pH} = 5.8$  (Figure 13), ressemble à celui du ferrihydrite (Figure 5, chapitre II) ; montrant qu'à ce  $\text{pH}$ , la fixation du cuivre n'est pas due à une précipitation de surface.

Avec l'augmentation du  $\text{pH}$ , et à partir du spectre de l'échantillon préparé à  $\text{pH} 6.8$ , on remarque l'apparition d'une bande au environ de  $2\theta=25^\circ$  et d'une deuxième au environ de  $15^\circ 2\theta$  pour les échantillons préparés à  $\text{pH}=8.28$  et  $9.2$ . Ces bandes peuvent être attribuées à la formation de l'hydroxyde de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ ), considéré comme la phase solide qui limite la solubilité dans l'intervalle de  $\text{pH} 3-12$  (Stumm et Morgan, 1995)

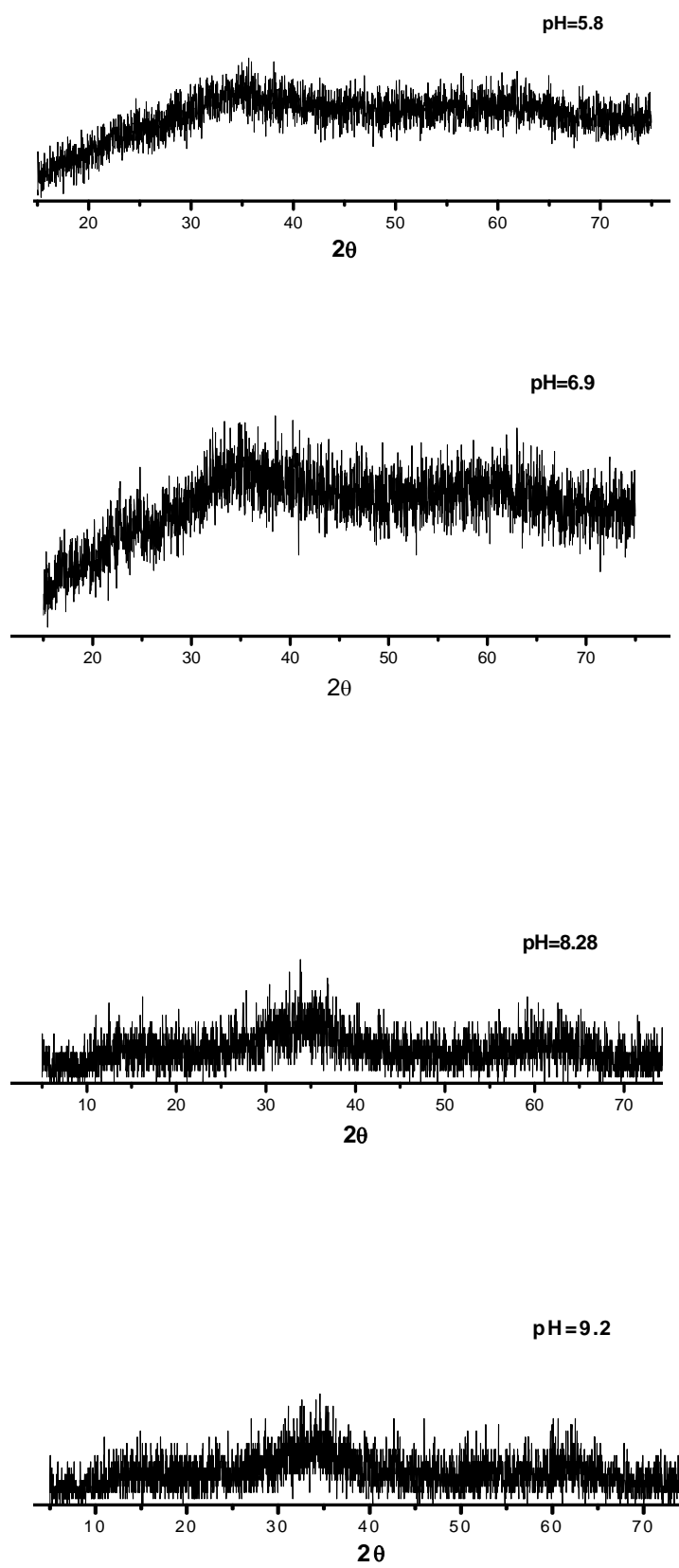


Figure 13: Spectres DRX des solides préparés en présence du cuivre

### 3-2-3 Analyse thermique

#### 3-2-3-1 Analyse ATG

Les courbes ATG, montrent plusieurs processus. La perte de masse graduelle observée, peut être difficilement reliée à l'évolution des précipités formés dans chaque cas ; du moment que les analyses DSC ont été opérées jusqu'à 600°C seulement.

Selon l'évolution de la perte de masse à différents pH (Figure 14), l'échantillon préparé à pH=9.2 paraît un peu différent des autres.

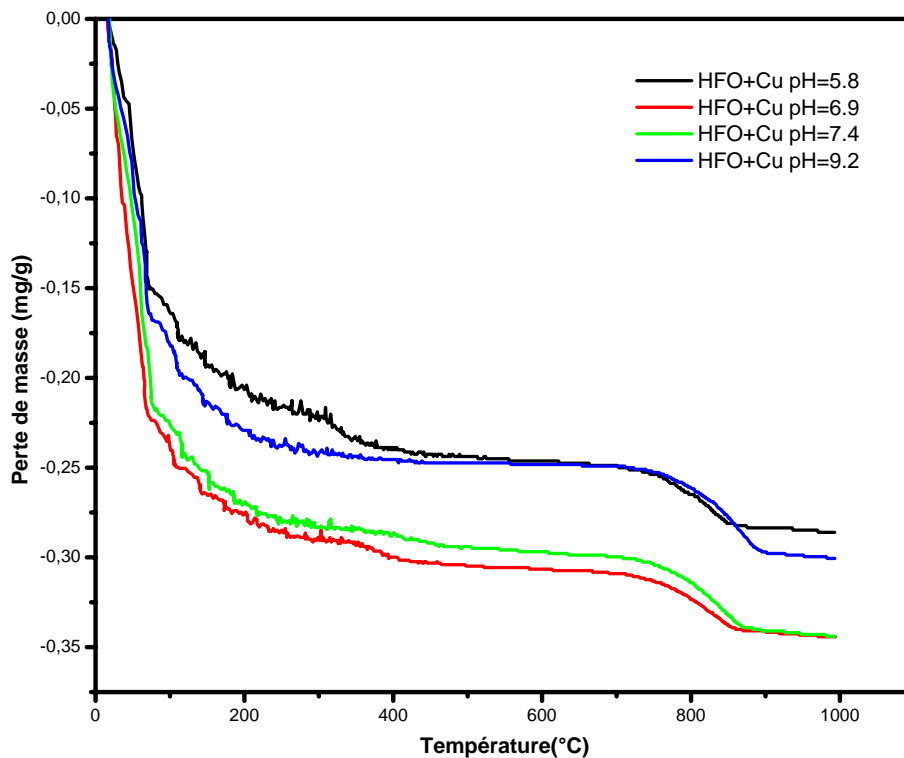


Figure 14: Courbes ATG des solides obtenus en présence du cuivre

Les pertes de masse observées dans l'intervalle de température (100°C-200°C), sont associées à la perte de l'eau. Celles observées au environ de 350-400°C sont attribuées à la transformation ferrihydrite - hématite. Les pertes de masse se produisant au environ de 800°C et qui n'ont pas été observées en absence des ions cuivriques, peuvent être en relation avec la réduction de Cu(II) à Cu(I). Il a été noté que cette réduction commence au environ de 900°C (Gunter et Ostwal, 1970).

Tableau1: pertes de masse déterminées par analyse ATG (%)

| pH  | 200°C | 300°C | 400°C | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | 1000°C |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 4.4 | 10.69 | 14.95 | 17.62 | 18.22 | 19.20 | 20.90 | 22.77 | 27.62 | -      |
| 5.8 | 20.65 | 22.39 | 24.01 | 24.38 | 24.63 | 24.87 | 26.49 | 28.36 | 28.61  |
| 6.9 | 27.55 | 28.89 | 29.98 | 30.49 | 30.65 | 30.90 | 32.33 | 34.17 | 34.42  |
| 7.4 | 27.09 | 28.34 | 28.72 | 29.40 | 29.68 | 29.97 | 31.41 | 34.10 | 34.39  |
| 9.2 | 22.92 | 24.19 | 24.55 | 24.73 | 24.82 | 24.91 | 26.08 | 29.69 | 30.05  |

L'échantillon préparé à pH=4.4, contient moins d'eau que les autres échantillons. Une faible variation des pertes de masse est observée pour le domaine de température 500°C-700°C.

Les pertes de masse totales, suggèrent que les précipités formés à pH 6.9 et 7.4 sont identiques.

### 3-2-3-2 DSC

Toutes les courbes DSC, montrent le pic endothermique au environ de 100°C, attribué à l'élimination de l'eau adsorbée en surface, et le pic exothermique attribué à la transformation des solides.

La coprécipitation des ions cuivre avec Fe(III), retarde la transformation du ferrihydrite. Le pic exothermique se déplace vers les températures élevées quand le pH augmente. Le deuxième pic exothermique observé pour l'hydroxyde de fer préparé en absence du cuivre disparaît ; montrant que les solides obtenus sont plus stables et que la transformation à l'hématite est directe. Ces observations, indiquent l'importance de l'interaction du cuivre avec l'hydroxyde.

En constatant que le cuivre coprécipité stabilise plus le ferrihydrite par rapport à la dissolution et à la reprécipitation sous forme de goethite, Cornell et Gionvanoli (1988), ont suggéré que durant la coprecipitation, il s'incorpore dans la structure du ferrihydrite.

Les pics exothermiques obtenus à  $\text{pH} \geq 7.4$ , sont plus larges, indiquant que la transformation est plus lente. Aucun déplacement de la température du pic exothermique n'est observé au delà de  $\text{pH} = 8$ , les pics se produisent à la même température ; suggérant que la présence du cuivre dans ce domaine de pH n'a aucun effet sur la transformation de l'hydroxyde.

A l'inverse de ce qui a été observé à partir des spectres de rayons X, aucun pic caractéristique de l'hydroxyde de cuivre n'a été observé.

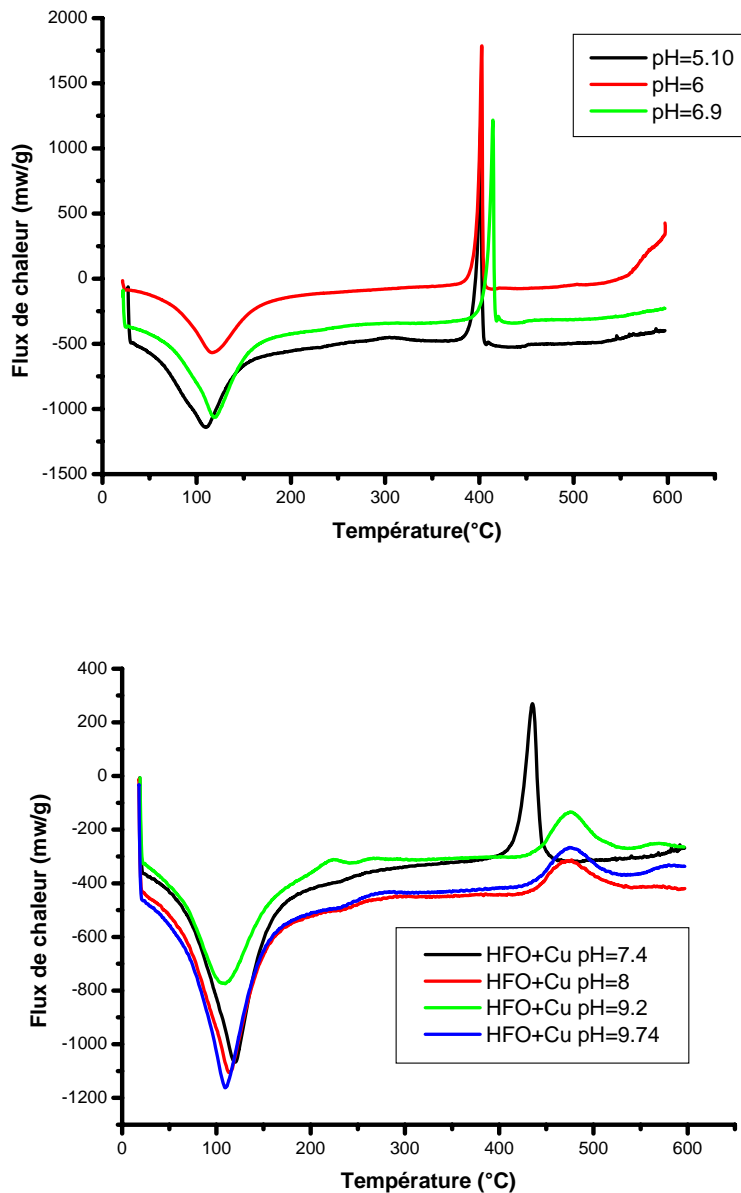


Figure 15 : Courbes DSC des échantillons solides obtenus en présence du cuivre à différents pH.

### Analyses DRX des échantillons chauffés

Les diagrammes DRX des échantillons obtenus après chauffage pour les analyses ATG (Figure 16), montrent effectivement des structures plus cristallines.

Les pics observés au environ de 33 et 35 °2θ dans les trois spectres, sont attribués à la présence de l'hématite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et du ferrite de cuivre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ).



Les pics additionnels observés dans le spectre de l'échantillon préparé à pH=9.2, peuvent être attribués à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux d'une étude réalisée pour évaluer l'interaction solide-solide de  $\text{CuO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Il a été observé la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  seulement. Les auteurs ont conclu qu'en présence de  $\text{CuO}$ , l'hydroxyde de fer se transforme sans cristallisation (Slim et al., 1990).

Par ailleurs, une ancienne étude citée dans la littérature (Karthikyary, 1997 ; Schallow 1980), note l'évidence de la formation d'une seule phase solide hétérogène, en examinant le solide formé à partir de la coprécipitation du cuivre avec l'hydroxyde de fer par diffraction X et thermogravimétrie. Le chauffage du solide, produit un composé dont le spectre DRX suggère la formation du ferrite de cuivre (Adamovich, 1964).

Les résultats de la présente étude, montrent la formation d'un mélange d'hématite, d'oxyde de cuivre et de ferrite de cuivre. Ce qui indique l'existence de plus d'un mécanisme de fixation du cuivre sur l'hydroxyde en fonction du pH.

A faible pH, l'incorporation du cuivre à l'intérieur de l'hydroxyde est favorisée. Quand le pH augmente, c'est plutôt la précipitation de surface qui prédomine.

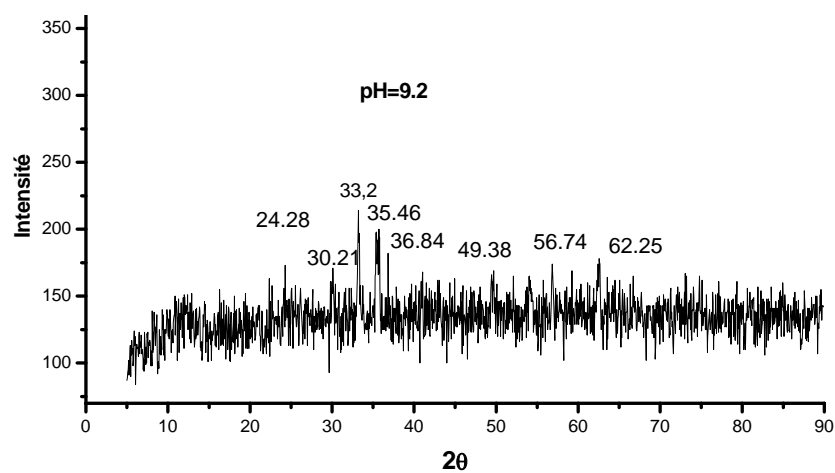
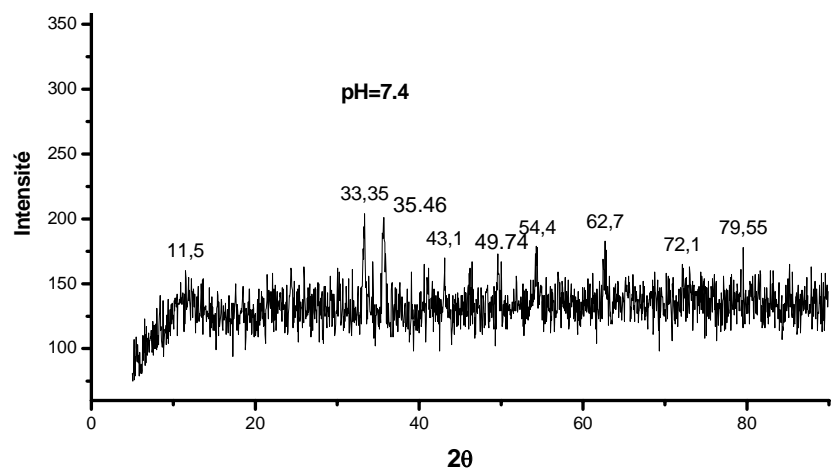
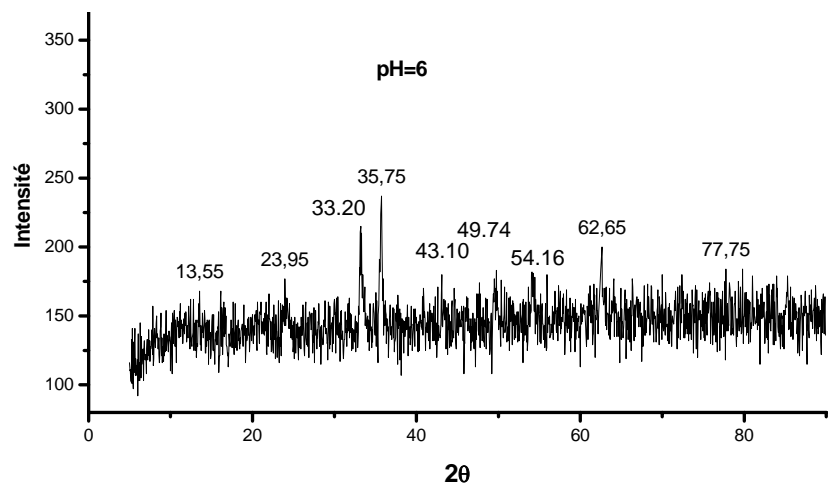


Figure 16 : Diagrammes DRX des solides préparés en présence du cuivre après ATG

## **Conclusion**

La coprécipitation du cuivre avec l'hydroxyde ferrique est fortement liée au pH. Elle augmente avec l'augmentation du pH dans un domaine étroit. Elle est significative même à pH acide. L'évolution de la fixation en fonction du rapport molaire, présente une anomalie par rapport au comportement des cations métalliques pour les fortes concentrations.

L'effet de la présence du zinc sur la coprécipitation du cuivre, est plus important que celui de la présence du plomb. Dans les deux cas, une certaine diminution de la coprécipitation est enregistrée quand la concentration du métal compétiteur augmente. En présence des ions sulfates, la fixation est fortement augmentée à pH acide.

Les essais de désorption, montrent une forte interaction du cuivre avec la surface de l'hydroxyde. Ses résultats, indiquent que la fixation est caractérisée par une adsorption de sphère interne et une incorporation à l'intérieur de la matrice de l'hydroxyde.

Les résultats des analyses des échantillons solides, montrent que la coprécipitation des ions cuivrique se fait selon plusieurs mécanismes en fonction du pH. A faible pH, l'incorporation à l'intérieur de l'hydroxyde est favorisée. Quand le pH augmente, c'est plutôt la précipitation de surface qui prédomine.

## **Références:**

- Al-Sewailem M.S. Khaled E.M., and Mashhady A.S. 1999  
Retention of copper by desert sands coated with  
ferric hydroxides  
*Geoderma* 89: 249-258
- Aualiitia T.U., and Pickering W.F. 1987  
The specific sorption of trace amounts of Cu, Pb, and Cd by inorganic particulates.  
*Water Air and Soil Pollution*. 35: 171-185
- Ali M.A., and Dzombak D.A. 1996  
Interaction of copper, organic acids, and sulphate in goethite suspension.  
*Geochim. Cosmochim. Acta*. 60: 5045-5053
- Angove M. J., Wells J. D, and Johnson B.B. 1999  
The influence of temperature on the adsorption of Cd(II) and Co(II) on goethite  
*J. Colloid Interface Sci*. 211: 281-290
- Adamovich T.P., Sviridov V.V., and Lobanok A.D. 1964  
*Dokl. Akad. Nauk. BSSR* 8: 312
- Benjamin, M.M., J.O. Leckie. 1981  
Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous iron oxyhydroxide.  
*J. Colloid Interface Sci*. 79 1:209-221
- Benjamin M.M., Hayes K.F., and Leckie J.O. 1982  
Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and  
coprecipitation.  
*J.W.P.C.F.* 54: 1472-1481
- Buerge-weirich D., Hari R., Xue H., Behra P., and Sigg L. 2002  
Adsorption of Cu, Cd, and Ni on Goethite in the presence of natural groundwater ligands.  
*Environ. Sci. Technol.* 36: 328-336
- Charlet, L., and Manceau A. 1993  
Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particles: Insights from X-ray absorption  
spectroscopy. In J. Buffle and H.P. van Leeuwen  
*Environmental Particles*, 2: 117-174
- Chakravarty R., Prasad G., and Raupainwar D.C. 1998  
Static removal of copper (II) from aqueous solutions by hematite.  
*Environmental Technology* 19: 315-322
- Christl I., and Kretzschmar R. 1999  
Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: implication for surface  
site density.  
*Geochim. Cosmochim. Acta*. 63 19/20 : 2929-2938

- Collins C.L., Ragnarsdóttir K.V., and Scherman D.M. 1999  
Effect of inorganic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite.  
Geochim. Cosmochim. Acta 63 19/20 : 2989-3002
- Cornell R.M. 1988.  
The influence of some divalent cations on the transformation of ferrihydrite to more crystalline products.  
Clay Minerals. 23: 329-332
- Cornell R.M., and Schwertmann U. 1996  
The iron oxides. VCH Verlag, Weinheim
- Cornell R.M., and Giovanoli R. 1988  
The influence of copper on the transformation of ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) into crystalline products in alkaline media.  
Polyhedron. 7 5: 385-391
- Crawford R.J., Harding I.H., Mainwaring D.E. 1993  
Adsorption and coprecipitation of single heavy metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium.  
Langmuir 9: 3050-3056.
- Dzombak D.A. and Morel F.M.M. 1990  
Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide Wiley, New York.
- Elzinga, E.J., Peak D., and Sparks D.L. 2001  
Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interaction at the goethite-water interface  
Geochim. Cosmochim. Acta 14: 2219-2230
- Gunter J.R., and Ostwal H.R. 1970  
J.Appl.Crystallogr.3: 21-26
- Hoins U., Charlet L., and H. Sticher 1993  
Ligand effect on the adsorption of heavy metals: The sulphate-cadmium-goethite case.  
Water Air Soil Poll. 68: 241-255
- Jolivet J. P. 1994  
De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes, Inter Edition 7, CNRS Edition, Paris.
- Juang R.S., and Wu W.L. 2002  
Adsorption of sulphate and copper (II) on goethite in relation to the changes of zeta potentials  
J. Colloid Interface Sci. 249: 22-29
- Karthikeyan 1997  
Adsorption and coprecipitation of copper by the hydrous oxides of iron and aluminium: macroscopic, modelling, and spectroscopic analyses.  
A thesis in agricultural and biological engineering-Pennsylvania state University

- Kim C. S., Rytuba J. J., and Brown Jr G. E. 2004  
EXAFS study of mercury (II) sorption to Fe-and Al-(Hydr)oxides II. Effect of chloride and sulphate.  
J. Colloid Interface Sci. 270: 9-20
- Kinniburgh D.G., Jackson M.L., and Syers J.K. 1976  
Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxides gels of iron and aluminium.  
Soil Sci. Soc. Am. J. 40: 796-799
- Kolthoff I.M., and Moskovitz B. 1937  
Studies on coprecipitation and aging. XI Adsorption of ammonio copper ion on and coprecipitation with hydrous ferric oxide. Aging of the precipitate.  
J. phys. Chem. 41: 629-644
- Lutzenkirchen J., and Behra P.H. 1996  
On the surface precipitation model for cation sorption at the (hydr)oxide water interface.  
Aquatic geochemistry. 1: 375-397
- Ostergren J. D., Brown G E Jr. Parks G. A., and Per person 2000  
Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite ( $\alpha$ -FeOOH) II. Sulfate  
J. Colloid Interface Sci. 225: 483-493
- Papelis C., Roberts P.V., and Lekie J.O. 1995  
Modelling the rate of cadmium and selenite adsorption on micro and mesoporous transition aluminas  
Environ. Sci. Technol. 29: 1099-1108
- Rodda D.P., Wells J.D., and Johnson B.B. 1996  
Anomalous adsorption of copper(II) on goethite  
J. Colloid Interface Sci. 184: 564-569
- Slim M.M., Saber T.M.H., and Youssef N.A. 1990  
Thermal and spectroscopic study on the solid-solid interaction between CuO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of sodium ions  
Reactivity of solids 8: 189-196
- Spadini, L., A. Manceau, Schindler P.W., and Charlet L. 1994  
Structure and stability of Cd<sup>2+</sup> surface complexes on ferric oxides 1. Results from EXAFS spectroscopy.  
J. Colloid Interface Sci. 168: 73-86
- Stumm W. 1992  
Chemistry of the solid-water interface-Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Stumm W., Morgan J.J. 1995  
Aquatic Chemistry. 3<sup>rd</sup> ed Wiley-Interscience: New York

Swallow K.C., Hume D.N., and More F.M.M. 1980  
Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide.  
Environ. Sci. Technol. 14 : 1326-1331

Triveti P. Dyer J.A., and Sparks D.L. 2003  
Lead sorption onto ferrihydrite 1. A macroscopic and spectroscopic Assessment  
Environ. Sci. Technol. 37: 908-914

Xu, Y., Schwartz, F.W., and Traina S.J. 1994  
Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on hydroxyapatite surfaces.  
Environ. Sci. Technol. 28: 1472-148

Yong E. 1998  
Etude de l'adsorption de métaux lourds sur les matières en suspension de la Leysse et sur  
quelques solides minéraux  
Thèse de doctorat, Université de Savoie

## Conclusion générale

Ce travail est consacré à l'étude de la fixation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  durant la formation de l'hydroxyde de fer (III).

Des expériences macroscopiques ont été réalisées, afin d'évaluer les effets des différents paramètres. Des analyses d'échantillons solides ont été utilisées pour essayer de déterminer les mécanismes de fixation de chaque ion sur la surface de l'hydroxyde.

Les résultats macroscopiques, montrent que la fixation des deux ions est contrôlée par le pH et les concentrations des ions.

Les effets de la présence des différents cations étudiés sur la fixation des ions sulfate se manifestent à  $\text{pH} \geq 5.5$ . Ceux de la présence des anions dépendent fortement de leurs concentrations. Une diminution importante de la fixation des ions sulfate est observée en présence des ions oxalate et des ions phosphate.

L'interaction du cuivre avec les ions sulfate, induit une augmentation significative de sa fixation à pH acide. Par conséquent, la présence de ces ions va limiter la mobilité des ions  $\text{Cu}(\text{II})$  dans les sites pollués, où les concentrations de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont importantes.

Les analyses des échantillons solides, révèlent que les interactions des deux ions avec l'hydroxyde est forte. Ce qui entraîne la diminution de leurs mobilités et biodisponibilités dans les systèmes où la formation de l'hydroxyde de fer est favorisée.

L'hydroxyde de fer, montre des propriétés adsorbantes importantes pour les ions sulfate et cuivre(II). Les taux d'élimination importants observés pour les deux ions dans différentes conditions, rend intéressante son utilisation dans le domaine du traitement des eaux usées chargées.



## Table des Matières

|  |    |
|--|----|
| Introduction.....  | 9  |
| Chapitre I : Méthodes Analytiques.....                       | 14 |
| 1- Synthèse bibliographique.....                             | 14 |
| 1-1 Méthodes Spectrométrie.....                              | 14 |
| 1-1-1 Spectrométrie d'absorption atomique.....               | 14 |
| 1-1-2 Spectroscopie d'Absorption X-ray (XAS).....            | 14 |
| 1-1-3 Spectroscopie XPS.....                                 | 15 |
| 1-1-4 Méthodes Spectroscopiques Moléculaires .....           | 15 |
| 1-1-4-1 Spectroscopie UV-Visible.....                        | 15 |
| 1-1-4-2 Spectroscopie Infrarouge.....                        | 15 |
| 1-2 Microscopie électronique à balayage et analyse X.....    | 16 |
| 1-3 La Diffraction des rayons X.....                         | 16 |
| 1-3 Les Méthodes Analytiques Thermiques.....                 | 17 |
| 1-3-1 Thermogravimétrie .....                                | 17 |
| 1-3-2 Calorimétrie à Balayage Différentiel (DSC).....        | 17 |
| 2- Application.....  | 17 |
| 2-1 Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB)..... | 17 |
| 2-2 Analyse par Diffraction X (DRX ).....                    | 18 |
| 2-3 Analyse IR.....  | 18 |
| 2-4 Analyse Thermique.....                                   | 18 |
| Références .....   | 20 |
| Chapitre II : Oxydes et Oxyhydroxydes de fer.....            | 21 |
| 1- Synthèse bibliographique.....                             | 21 |
| 1-1 Les oxyhydroxydes de fer dans la nature.....             | 21 |
| 1-2 Propriétés de surfaces des oxydes.....                   | 29 |
| 2- Matériel et Méthodes.....                                 | 34 |
| 3- Caractérisation de l'hydroxyde.....                       | 35 |
| 3-1 MEB et DRX.....  | 35 |
| 3-2 IR.....  | 37 |
| 3-3 Analyse thermique.....                                   | 40 |
| Conclusion.....  | 43 |



|   |     |
|---|-----|
| Conclusion.....   | 72  |
| 3-2. Analyse des échantillons solides.....  | 73  |
| 3-2-1. Analyse XRD et EDS.....  | 73  |
| 3-2-2. Analyses thermiques.....   | 74  |
| 3-2-3. IR.....  | 77  |
| 3-2-3-1 Effet du pH.....  | 77  |
| 3-2-3-2 Effet de la nature du cation associé.....   | 80  |
| 3-2-3-3 Effet de la présence des métaux lourds.....                                       | 81  |
| 3-2-3-4 Effet de la présence des anions.....  | 85  |
| 3-2-3-4-1 Effet de la présence des ions oxalate.....                                      | 85  |
| 3-2-3-4-2 Effet de la présence des ions acétate.....                                      | 86  |
| 3-2-3-4-3 Effet de la présence des ions phosphate.....                                    | 87  |
| Conclusion.....   | 89  |
| Références .....  | 90  |
| <br>  |     |
| Chapitre IV: Adsorption des cations sur les surfaces des oxydes - cas du cuivre (II)..... | 96  |
| 1- Synthèse Bibliographique.....  | 96  |
| 1-1- Adsorption des Cations.....  | 96  |
| 1-2 Adsorption des métaux sur les oxydes de fer.....                                      | 99  |
| 1-3 Mécanismes d'adsorption.....  | 101 |
| 2- Matériel et Méthodes.....  | 103 |
| 2-1 Étude macroscopique .....   | 103 |
| 2-1-1 Effets du pH et des concentrations.....   | 103 |
| 2-1-2 Effets de la présence des ions compétiteurs.....                                    | 104 |
| 2-1-3 Expériences de Désorption.....  | 104 |
| 2-1-4 Dosage.....   | 104 |
| 2-2 Analyse des solides .....   | 104 |
| 3- Résultats et Discussion.....   | 105 |
| 3-1 Etude Macroscopique .....   | 105 |
| 3-1-1 Effets du pH et des concentrations des ions.....                                    | 105 |
| 3-1-2 Effet des ions compétiteurs.....  | 109 |
| 3-1-2-1 Effets de la présence du zinc et du plomb.....                                    | 109 |
| 3-1-2-2 Effet de la présence des ions sulfate.....  | 111 |
| 3-1-3 Désorption.....   | 112 |

|  |     |
|--|-----|
| 3-2- Analyse des solides .....               | 113 |
| 3-2-1 Analyses MEB et EDS .....              | 113 |
| 3-2-2 Analyse DRX.....                       | 116 |
| 3-2-3 Analyse thermique.....                 | 118 |
| 3-2-3-1 ATG .....                            | 118 |
| 3-2-3-2 DSC.....                             | 120 |
| Analyses DRX des échantillons chauffés ..... | 121 |
| Conclusion.....                              | 123 |
| Références .....                             | 124 |
| Conclusion Générale.....                     | 128 |
| Table des matières.....                      | 129 |