

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

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE FACULTE DES  
SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre.....

Série.....

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCE**

**Spécialité: Chimie Analytique**

**Option: Environnement**

**Par**

**Lamia Boukemara**

**Etude Macroscopique et Spectroscopique de la  
Fixation des Ions Phosphate sur les Oxyhydroxydes de  
Fer -Application aux Sédiments Aquatiques-**

Président: Pr. A. MENNOUR

Université Mentouri-Constantine-

Rapporteur: Pr. C. BOUKHALFA-DJEBBAR

Université Mentouri-Constantine-

Examineur: Pr. K. DJEBBAR

Université Mentouri-Constantine-

Examineur: Pr. A. CHAREF

Université Tunisie (C. E. R. T. E)

Examineur: Pr. M. BOUFATIT

Université USTHB-Alger-

Examineur: Dr. S. CHELLAT

Université Kasdi Merbah-Ouargla-

**Soutenue le: 05 / 03 / 2017**

*A mes parents ;  
A ma fille Malek ;  
A mes frères et ma sœur.*

## *Remerciements*

Au terme de la rédaction de cette thèse, il m'est vraiment agréable de remercier toutes celles et ceux qui ont participé à sa réalisation.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués aux laboratoires de pollution et traitement des eaux de l'Université Mentouri de Constantine. Un stage de courte durée a été réalisé à l'Université de Savoie (France).

Je tiens à remercier Madame **Chahrazed Boukhalfa-Djebbar**, Professeur au Département de chimie de l'Université Mentouri de Constantine, de m'avoir encadrée et dirigée tout au long de ma thèse pour ses conseils précieux qu'elle m'a apportés et pour sa disponibilité, sa noblesse et sa grande gentillesse. Je tiens à la remercier pour son comportement humain naturel avec tout le monde et plus particulièrement à mon égard dans une période dure de ma vie.

Je tiens à remercier Monsieur **Ammar Mennour**, Professeur au Département de Chimie de l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

J'adresse mes respectueux remerciements aux professeurs, Mr. **Djebbar Kamel Ezzine** Professeur à l'Université Mentouri de Constantine pour ses encouragements, Mr **Boufatit Makhlof** Professeur à l'Université de Bab Ezzour (USTHB), Mr. **Abdelkrim Charef** Professeur au Centre des Recherches (CERTe) à Tunisie et Mr. **Smain Chellat**, Maître de conférences à l'Université de Ouargla, pour m'avoir fait l'honneur d'être membres du jury et de bien vouloir examiner ce travail.

Je tiens à remercier Mr. **Laurent Duclaux**, Professeur à l'Université de Savoie et Madame **Laurence Reinert**, Maître de Conférences à l'Université de Savoie, pour leur aide précieuse et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

**Un grand merci** à l'ensemble des membres de l'équipe de notre laboratoire B3.

## *Résumé*

La présente étude est une contribution à l'évaluation des propriétés adsorbantes des oxyhydroxydes de fer (Ferrihydrite, Goethite, Hématite) vis-à-vis des ions phosphate. Comme application, l'évaluation de la rétention des ions phosphate au niveau des sédiments miniers est étudiée.

La ferrihydrite, la goethite et l'hématite ont été préparées au laboratoire. Les sédiments utilisés proviennent d'un site minier situé dans le Nord Est Algérien dans la région d'Oum Toub.

Les oxyhydroxydes de fer préparés et les sédiments prélevés ont été caractérisés par DRX, DRIFT, MEB, analyse granulométrique, BET, PZC, ATG et DSC. Les résultats obtenus montrent que la ferrihydrite possède la surface spécifique et la taille des particules les plus élevées avec la prédominance des micropores. La goethite et l'hématite sont caractérisées par la présence de mésopores. Les sédiments sont essentiellement constitués de quartz, jarosite, kaolinite, schwertmannite et goethite.

La fixation des ions phosphate a été étudiée à travers des essais macroscopiques et des analyses spectroscopiques. Les essais macroscopiques ont été réalisés en batch afin de déterminer les effets des différents paramètres. Des études d'équilibre et thermodynamique ont été réalisées.

Les résultats macroscopiques obtenus montrent que la fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer préparés est fortement liée au pH; elle est significative aux pH acides ( $\text{pH} < 5$ ). Les capacités de fixation des ions phosphate par les oxyhydroxydes de fer suivent l'ordre: Ferrihydrite > Goethite > Hématite. Les paramètres thermodynamiques calculés montrent que le processus d'adsorption est endothermique dans le cas de la ferrihydrite et exothermique dans les cas de la goethite et de l'hématite. Les effets de la présence des ions compétiteurs dépendent de la nature de l'ion et de l'oxyhydroxyde de fer. La présence des ions oxalate a un effet sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite et la goethite. La présence des ions chromate implique un effet significatif dans le cas de la ferrihydrite et de l'hématite. Cependant, la présence des ions sulfate ne montre d'effet que dans le cas de l'hématite. A  $\text{pH} < 7$ , une diminution de la fixation des ions phosphate est enregistrée en présence des ions Cd (II) dans le cas de la goethite et de l'hématite. En présence des cations Cu(II), Pb(II) et Cd (II) une nette amélioration de la fixation est enregistrée dans le cas de la ferrihydrite à  $\text{pH} > 7$ . Dans l'environnement aquatique, la capacité de fixation des ions phosphate par les sédiments miniers est en relation avec leur composition. La prédominance des oxyhydroxydes de fer amorphes implique une meilleure adsorption. Cependant, celle du quartz entraîne une diminution du taux de fixation.

Les analyses spectroscopiques (DRIFT) montrent qu'en absence des ions compétiteurs, les ions phosphate forment des complexes de sphère interne de symétrie  $C_{3v}$  dans le cas de la ferrihydrite et des complexes de sphère interne de symétrie  $C_{2v}$  dans le cas de la goethite et de l'hématite. Les effets de la présence des ions compétiteurs sur le mécanisme de fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer, dépendent de la nature de l'ion et du pH. En présence de la schwertmannite dans les sédiments aquatiques, les ions phosphate s'échangent avec les ions sulfate.

**Mots clés:** *Phosphate, Adsorption, Ferrihydrite, Goethite, Hématite, Sédiments, Analyse spectroscopique DRIFT*

# *Abstract*

The present study is a contribution to the evaluation of the adsorbing properties of iron oxyhydroxides (Ferrihydrite, Goethite and Hematite) towards phosphate ions. As application, the evaluation of the retention of phosphate by mining sediments was evaluated. Ferrihydrite, goethite and hematite were prepared in laboratory. The used sediments came from a mining site located in the North-eastern of Algeria in the region of Oum Toub.

The prepared iron oxyhydroxides and sediment samples were characterized by DRX, DRIFT, SEM, BET, PZC, TGA, DSC and particles size analysis,. The obtained results show that ferrihydrite has the highest surface area and particles size with the predominance of micropores. Goethite and hematite are characterized by the presence of mesopores. The sampled sediments consist essentially of quartz, jarosite, kaolinite, schwertmannite and goethite.

Phosphate sorption was studied through macroscopics and spectroscopics analysis. The macroscopic experiments were carried out in batch in order to determine the effects of various parameters. Equilibrium and thermodynamic studies were performed.

The macroscopic results show that the phosphate ions fixation on the prepared iron oxyhydroxides is strongly related to the pH; it is significant at acidic pH ( $\text{pH} < 5$ ). The phosphate adsorption capacities of the iron oxyhydroxides follow the order: Ferrihydrite > Goethite > Hematite. The calculated thermodynamic parameters show that the adsorption process is endothermic in the case of ferrihydrite and exothermic in the cases of goethite and hematite. The effects of the presence of foreign ions depend on the nature of the ion and the iron oxyhydroxide. At  $\text{pH} < 7$ , a decrease in the binding of phosphate ions is recorded in the presence of Cd (II) ions in the case of goethite and hematite. In the presence of Cu (II), Pb (II) and Cd (II), a clear improvement in the binding is recorded in the case of ferrihydrite at  $\text{pH} > 7$ . In aquatic environment, the phosphate uptake by the mining sediments is related to their composition. The predominance of amorphous iron oxyhydroxides implies better adsorption. However, that of quartz causes a decrease in the fixing rate.

The spectroscopic analysis (DRIFT) show that in the absence of competitive ions, phosphates form inner sphere complexes with the symmetry  $C_{3v}$  in the case of ferrihydrite and the symmetry  $C_{2v}$  in the case of goethite and hematite. The presence of chromate and oxalate ions involves a modification of the mechanism of phosphate ions retention. In the presence of cations, the formation of ternary complexes is shown in the case of ferrihydrite. In mining sediments, phosphate replaces sulphate in shwertmannite.

**Keywords:** *Phosphorus, Adsorption, Ferrihydrite, Goethite, Hematite, Sediment, Spectroscopic analysis DRIFT*

## ملخص

تعتبر هذه الدراسة مساهمة في تقييم خصائص الإدمصاص لأوكسيهيدروكسيدات الحديد بالنسبة لأيونات الفوسفات. كتطبيق لعملية التثبيت في البيئة، تم تقييم تثبيت أيونات الفوسفات على الرواسب المنجمية. تم تحضير أكسيهيدروكسيدات الحديد (فيريهيدريت، جيوتيث و إيماتيث) في المخبر و أخذت الرواسب من منطقة سيدي قنبر في الشمال الشرقي للجزائر.

لمعرفة صفات ومميزات أكسيهيدروكسيدات الحديد المحضرة و الرواسب المنجمية أجريت تحاليل MEB, DRIFT, DRX, BET, PZC, DSC, ATG وتحليل حجم الجسيمات، النتائج المحصل عليها تبين أنه من بين الأوكسيهيدروكسيدات، الفيريهيدريت يملك أكبر مساحة كتلية و أكبر جسيمات تمتلك تجويفات من نوع micropores. بينما تتميز الجيوتيث و الإيماتيث بوجود تجويفات من نوع mesopores. أما الرواسب المنجمية فتتكون أساسا من الكوارتز، الجاروسيث، الكاولينيت، شوريمانيت و الجيوتيث.

تمت دراسة إدمصاص أيونات الفوسفات باستعمال تحاليل عيانية و أخرى طيفية. أنجزت التجارب العيانية لدراسة تأثير مختلف العوامل، إضافة الى إجراء دراسات التوازن و الديناميكا الحرارية.

تبين نتائج التجارب العيانية أن إدمصاص أيونات الفوسفات يرتبط ارتباطا قويا بدرجة الحموضة في كل الحالات حيث يكون اقوى عند  $pH < 5$ . قدرات إدمصاص الأوكسيهيدروكسيدات الحديد تتبع الترتيب التالي: فيريهيدريت < جيوتيث < إيماتيث. عوامل الديناميكا الحرارية تبين أن عملية الإدمصاص تكون ماصة للحرارة في حالة الفيريهيدريت و ناشرة للحرارة في حالة كل من الجيوتيث و الإيماتيث. تأثير وجود الأيونات المنافسة يتعلق بنوع الأيونات و نوع الأوكسيهيدروكسيد. وجود أيونات الكرومات يؤدي الى انخفاض نسبة إدمصاص أيونات الفوسفات على الفيريهيدريت و الإيماتيث، في حين وجود أيونات الأكرالات يؤدي الى الانخفاض في حالة الفيريهيدريت و الجيوتيث. بينما تأثير أيونات الكبريتات يلاحظ فقط في حالة الإيماتيث. عند  $pH > 7$ ، يلاحظ تحسن في نسبة إدمصاص الفوسفات على الفيريهيدريت بوجود أيونات  $Cu(II)$ ,  $Pb(II)$  و  $Cd(II)$ .

في البيئة المائية، تتعلق قدرة تثبيت أيونات الفوسفات على الرواسب المنجمية بمكونات هذه الاخيرة، حيث وجود اوكسيهيدروكسيدات الحديد الغير متبلورة في الرواسب يؤدي الى ارتفاع قدرة الإدمصاص من جهة، و من جهة أخرى وجود الكوارتز بكمية كبيرة يؤدي إلى انخفاض في نسبة التثبيت.

نتائج تحاليل الأشعة تحت الحمراء (DRIFT) تبين أن آلية تثبيت الفوسفات على أكسيهيدروكسيدات الحديد في غياب الأيونات المنافسة تتم بتكون معقدات *sphère interne* مع التماثل  $C_{3v}$  في حالة الفيريهيدريت و  $C_{2v}$  في حالة الجيوتيث و الإيماتيث. وجود أيونات الكرومات و الأكرالات يؤدي الى تغيير آلية التثبيت. في وجود الكاتيونات تتشكل معقدات ثلاثية مع الفوسفات في حالة الفيريهيدريت. في الرواسب وبوجود الشوريمانيت، يحدث تبادل أيونات الفوسفات مع أيونات الكبريتات.

**الكلمات المفتاحية:** إدمصاص، أيونات الفوسفات، اوكسيهيدروكسيدات الحديد، الرواسب المنجمية، الأشعة تحت الحمراء

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction</b> .....	1
 <b>CHAPITRE I: Oxydes et Oxyhydroxydes de fer</b>	
<b>I. 1. Synthèse bibliographique</b> .....	3
<b>I. 1. 1. Généralités sur les oxydes et les oxyhydroxydes de fer</b> .....	3
<b>I. 1.2. Présence des oxyhydroxydes de fer dans l'environnement</b> .....	6
I. 1. 2. 1. La Ferrihydrite .....	7
I. 1. 2. 2. La Goethite.....	9
I. 1. 2. 3. L'Hématite .....	11
<b>I. 2. Matériel et Méthodes</b> .....	13
<b>I. 2. 1. Préparation des oxyhydroxydes de fer</b> .....	13
I. 2. 1. 1. Préparation de la ferrihydrite.....	13
I. 2. 1. 2. Préparation de la goethite.....	14
I. 2. 1. 3. Préparation de l'hématite.....	14
<b>I. 2. 2. Caractérisation des oxyhydroxydes de fer préparés</b> .....	15
I. 2. 2. 1. Caractérisation minéralogique.....	15
I. 2. 2. 2. Caractérisation texturale.....	17
I. 2. 2. 3. Analyses thermiques.....	20
<b>I. 3. Résultats et Discussion</b> .....	22
<b>I. 3. 1. Caractérisation de la ferrihydrite préparée</b> .....	22
I. 3. 1. 1. Caractérisation minéralogique.....	22
I. 3. 1. 2. Caractérisation texturale.....	24
I. 3. 1. 3. Analyses thermiques.....	28
<b>I. 3. 2. Caractérisation de la goethite préparée</b> .....	29
I. 3. 2. 1. Caractérisation minéralogique.....	29
I. 3. 2. 2. Caractérisation texturale.....	31
I. 3. 2. 3. Analyses thermiques.....	34
<b>I. 3. 3. Caractérisation de l'hématite préparée</b> .....	36
I. 3. 3. 1. Caractérisation minéralogique.....	36
I. 3. 3. 2. Caractérisation texturale.....	37

I. 3. 3. 3. Analyse thermogravimétrique.....	41
<b>Conclusion.....</b>	<b>42</b>

## **CHAPITRE II: Fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer préparés**

<b>II. 1. Synthèse bibliographique.....</b>	<b>43</b>
<b>II. 1. 1. Le Phosphore.....</b>	<b>43</b>
II. 1. 2. Les formes du phosphore dans l'environnement.....	44
II. 1. 3. Élimination du phosphore des eaux.....	46
II. 1. 3. 1. Elimination du phosphore par procédé chimique.....	47
II. 1. 3. 2. Elimination du phosphore par procédé biologique.....	49
<b>II. 2. Matériel et Méthodes.....</b>	<b>50</b>
II. 2. 1. Essais de Fixation des ions phosphates sur les oxyhydroxydes de fer.....	51
II. 2. 2. Dosage des ions phosphate.....	52
II. 2. 3. Analyse spectroscopique.....	52
<b>II. 3. Résultats et discussion.....</b>	<b>54</b>
<b>II. 3. 1. Etude Macroscopique.....</b>	<b>54</b>
<b>II. 3. 1. 1. Etude macroscopique de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée</b>	
II. 3. 1. 1. 1. Effet du pH.....	54
II. 3. 1. 1. 2. Effet de la présence des ions compétiteurs.....	58
II. 3. 1. 1. 3. Effet de la concentration initiale-Isotherme d'adsorption.....	61
II. 3. 1. 1. 4. Effet de la température.....	70
<b>II. 3. 2. 1. Etude macroscopique de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée</b>	
II. 3. 2. 1. 1. Effet du pH.....	73
II. 3. 2. 1. 2. Effet de la présence des ions compétiteurs.....	74
II. 3. 2. 1. 3. Effet de la concentration initiale - Isotherme d'adsorption.....	76
II. 3. 2. 1. 4. Effet de la température.....	79
<b>II. 3. 1. 3. Etude macroscopique de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée</b>	
II. 3. 1. 3. 1. Effet du pH.....	82
II. 3. 1. 3. 2. Effet de la présence des ions compétiteurs.....	83

II. 3. 1. 3. 3. Effet de la concentration initiale- Isotherme d'adsorption.....	85
II. 3. 1. 3. 4. Effet de la température.....	88
<b>Conclusion.....</b>	<b>90</b>
<b>II. 3. 2. Etude Spectroscopique.....</b>	<b>91</b>
<b>II. 3. 2. 1. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée</b>	
II. 3. 2. 1. 1. Effet du pH.....	93
II. 3. 2. 1. 2. Effet de la concentration initiale des ions phosphate.....	95
II. 3. 2. 1. 3. Effet des ions compétiteurs.....	96
<b>II. 3. 2. 2. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée</b>	
II. 3. 2. 2. 1. Effet du pH.....	105
II. 3. 2. 2. 2. Effet de la concentration initiale des ions phosphate.....	106
II. 3. 2. 2. 3. Effet des ions compétiteurs.....	107
<b>II. 3. 2. 3. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée</b>	
II. 3. 2. 3. 1. Effet du pH.....	113
II. 3. 2. 3. 2. Effet de la concentration initiale des ions phosphate.....	114
II. 3. 2. 3. 3. Effet des ions compétiteurs.....	115
<b>Conclusion.....</b>	<b>121</b>

## **CHAPITRE III: Application: Fixation des ions phosphate sur les sédiments miniers**

<b>III. 1. Synthèse bibliographique.....</b>	<b>122</b>
<b>III. 1. 1. Les sédiments.....</b>	<b>122</b>
<b>III. 1. 2. Le drainage minier acide.....</b>	<b>123</b>
<b>III. 2. Matériel et Méthodes.....</b>	<b>126</b>
<b>III. 2. 1. Prélèvement, prétraitement et caractérisation des sédiments.....</b>	<b>127</b>
III. 2. 1. 1. Site de prélèvement et localisation.....	127
III. 2. 1. 2. Prétraitement des sédiments.....	127
III. 2. 1. 3. Caractérisation des sédiments.....	128
III. 2. 1. 4. Fractionnement du phosphore.....	129
III. 2. 1. 5. Essais de fixation des ions phosphate.....	129

<b>III. 3. Résultats et Discussion</b> .....	130
<b>III. 3. 1. Caractérisation des Sédiments</b> .....	130
III. 3. 1. 1. Caractérisation minéralogique.....	130
III. 3. 1. 2. Caractérisation texturale.....	133
III. 3. 1. 3. Fractionnement du phosphore.....	135
<b>III. 3. 2. Etude de la fixation des ions phosphate sur les sédiments miniers</b> .....	136
<b>III. 3. 2. 1. Etude Macroscopique</b> .....	136
III. 3. 2. 1. 1. Effet du pH.....	136
III. 3. 2. 1. 2. Effet de la concentration initiale-Isotherme d'adsorption.....	137
<b>III. 3. 2. 2. Etude Spectroscopique</b> .....	142
<b>Conclusion</b> .....	143
<b>Conclusion générale</b> .....	144
<b>Références bibliographiques</b> .....	146
<b>Annexes</b> .....	168

# TABLE DES ILLUSTRATIONS

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

- Figure 1:** Représentation Schématique d'octaèdre Fe (O, OH)<sub>6</sub>  
**Figure 2:** Présentation schématique des voies de transformation dans la famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer  
**Figure 3:** Diagramme potentiel - pH du système fer-eau  
**Figure 4 :** Protocole expérimental de la préparation des oxyhydroxydes de fer  
**Figure 5:** Photographies des oxyhydroxydes de fer préparées (Ferrihydrite (a), Goethite (b), Hématite (c))  
**Figure 6:** Schéma de principe de la diffraction des rayons X  
**Figure 7:** Schéma de principe de la réflexion diffuse par transformée de Fourier  
**Figure 8:** Particules émises lors de l'interaction électron-matière  
**Figure 9:** Schéma de principe d'un granulomètre  
**Figure 10:** Schéma de principe des analyses thermique  
**Figure 11:** Spectre de diffraction X de la ferrihydrite préparée  
**Figure 12:** Spectre DRIFT de la ferrihydrite préparée  
**Figure 13:** Photo MEB de la ferrihydrite préparée  
**Figure 14:** Répartition granulométrique des particules de la ferrihydrite préparée  
**Figure 15:** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur la ferrihydrite préparée  
**Figure 16:** pHPZC de la ferrihydrite préparée  
**Figure 17:** Spectres ATG et DSC de la ferrihydrite préparée  
**Figure 18:** Spectre de diffraction X de la goethite préparée  
**Figure 19:** Spectre DRIFT de la goethite préparée  
**Figure 20:** Photo MEB de la goethite préparée  
**Figure 21:** Répartition granulométrique des particules de la goethite préparée  
**Figure 22:** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur la goethite préparée  
**Figure 23 :** pHPZC de la goethite préparée  
**Figure 24:** Spectre ATG de la goethite préparée  
**Figure 25:** Spectre de diffraction X de l'hématite préparée  
**Figure 26:** Spectre DRIFT de l'hématite préparée  
**Figure 27:** Photo MEB de l'hématite préparée  
**Figure 28:** Répartition granulométrique des particules de l'hématite préparée  
**Figure 29:** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur l'hématite préparée  
**Figure 30:** pHPZC de l'hématite préparée  
**Figure 31:** Spectre ATG de l'hématite préparée

### Chapitre II

- Figure 32:** Schéma simplifié des formes du phosphore  
**Figure 33.** Evolution du phosphore en fonction du pH dans les sols  
**Figure 34:** Schéma des étapes du traitement physico-chimique du phosphore  
**Figure 35:** Principe de la déphosphatation biologique  
**Figure 36:** Schéma de principe d'un Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau.

**Figure 37:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

**Figure 38:** Diagramme de Spéciation des phosphates en fonction du pH

**Figure 39:** Distribution des groupes positifs, négatifs et neutres sur la surface d'un oxyde de fer

**Figure 40:** Illustration schématique des mécanismes d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite

**Figure 41:** Effet de la présence des anions sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée.

**Figure 42:** Effet de la présence des cations sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée.

**Figure 43:** Evolution de la fixation des ions phosphate en fonction de la concentration initiale des ions phosphate.

**Figure 44:** Isotherme expérimentale d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée.

**Figure 45:** Isotherme de Langmuir de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée.

**Figure 46 :** Isotherme de Freundlich de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

**Figure 47:** Isotherme de Temkin de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

**Figure 48:** Modélisation des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

**Figure 49:** Effet de la température sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée.

**Figure 50:** Variation de la constante d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée en fonction de la température

**Figure 51:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

**Figure 52:** Effet de la présence des anions sur la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

**Figure 53:** Effet de la présence des cations sur la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

**Figure 54:** Isotherme expérimentale de l'adsorption des ions phosphate sur la goethite

**Figure 55:** Isotherme de Langmuir de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

**Figure 56:** Isotherme de Freundlich de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

**Figure 57:** Isotherme de Temkin de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

**Figure 58:** Modélisation des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur la goethite préparée

**Figure 59:** Effet de la température sur la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

**Figure 60:** Variation de la constante d'adsorption des ions phosphate sur la goethite préparée en fonction de la température

**Figure 61:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate sur l'hématite

**Figure 62:** Effet de la présence des anions sur la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Figure 63:** Effet de la présence des cations sur la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Figure 64:** Isotherme expérimentale de l'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Figure 65:** Isotherme de Langumir de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Figure 66:** Isotherme de Freundlich de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Figure 67:** Isotherme de Temkin de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Figure 68:** Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Figure 69:** Effet de la température sur la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Figure 70:** Variation de la constante d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée en fonction de la température

**Figure 71 :** Spectres ATR-FTIR des ions phosphate en solution à différents pH

**Figure 72:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate-Effet du pH

**Figure 73:** Configurations moléculaires du complexe de sphère interne monodentate des ions phosphate

**Figure 74:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate-Effet de la concentration des ions phosphate (pH 5).

**Figure 75:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions sulfate

**Figure 76:** Configuration moléculaire du complexe de sphère interne monodentate des ions sulfate sur la ferrihydrite en présence des ions phosphate

**Figure 77:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions chromate

**Figure 78:** Configurations moléculaires des complexes de sphère interne des ions chromate sur la ferrihydrite en présence des ions phosphate (a) bidentate binucléaire et (b) bidentate mononucléaire

**Figure 79:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalates ( $900-1200\text{cm}^{-1}$ )

**Figure 80:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalates ( $1200-1800\text{cm}^{-1}$ )

**Figure 81:** Structure du complexe d'oxalate  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$

**Figure 82:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cu (II)

**Figure 83:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions Pb (II)

**Figure 84:** Configuration moléculaires des complexes de sphère interne bidentate des phosphates. (a) bidentate binucléaire et (b) bidentate mononucléaire

**Figure 85:** Structures du complexe ternaire de surface phosphate-Pb-Ferrihydrite

**Figure 86:** Spectres DRIFT de ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cd (II)

**Figure 87:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate-Effet du pH

**Figure 88:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate-Effet de la concentration (pH-5)

**Figure 89:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions sulfate

**Figure 90:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions chromate

**Figure 91:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate (950-1200  $\text{cm}^{-1}$ )

**Figure 92:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate (1200-1700  $\text{cm}^{-1}$ )

**Figure 93:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cu (II)

**Figure 94:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions Pb (II)

**Figure 95:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cd (II)

**Figure 96:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate-Effet du pH

**Figure 97:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate-Effet de la concentration pH~5

**Figure 98:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions sulfate

**Figure 99:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions chromate

**Figure 100:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate (950-1250  $\text{cm}^{-1}$ )

**Figure 101:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate (1200-1750  $\text{cm}^{-1}$ )

**Figure 102:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cu(II)

**Figure 103:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions Pb(II)

**Figure 104:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cd(II)

### CHAPITRE III

**Figure 105:** Diagramme triangulaire de classement des sédiments selon leur texture

**Figure 106:** Schéma du processus de formation du drainage minier acide

**Figure 107:** Domaine de stabilité des oxydes de fer dans le système Fe-S-K-OH

**Figure 108:** Localisation des sites de prélèvements des sédiments

**Figure 109:** Photos des sites de prélèvements des échantillons de sédiments.

**Figure 110:** Photographies des sédiments après prétraitement.

**Figure 111:** Représentation des différentes couches liquides entourant une particule solide chargée

**Figure 112:** Protocole d'extractions séquentielles du phosphore des sédiments.

**Figure 113:** Spectres DRX des sédiments miniers de Sidi Kamber

**Figure 114:** Spectres DRIFT des sédiments miniers de Sidi Kamber

**Figure 115:** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur les sédiments miniers de Sidi Kamber

**Figure 116:** Evolution du potentiel Zêta des sédiments en fonction du pH

**Figure 117:** Distribution du phosphore dans les sédiments miniers de Sidi Kamber

**Figure 118:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate sur les sédiments miniers de Sidi Kamber.

**Figure 119:** Evolution de la fixation des ions phosphate en fonction de la concentration initiale sur les sédiments miniers de Sidi Kamber.

**Figure 120:** Isothermes expérimentales d'adsorption des ions phosphate sur les sédiments miniers de Sidi Kamber.

**Figure 121:** Isothermes de Langumir de la fixation des ions phosphate sur les sédiments

**Figure 122:** Isothermes de Freundlich de la fixation des ions phosphate sur les sédiments

**Figure 123:** Isothermes de Temkin de la fixation des ions phosphate sur les sédiments

**Figure 124:** Modélisation des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur les sédiments miniers de Sidi Kamber

**Figure 125:** Spectres DRIFT des sédiments miniers en présence des ions phosphate

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I

**Tableau 1:** Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer

**Tableau 2:** Transformation de la ferrihydrite

**Tableau 3:** Valeurs de la surface spécifique de la ferrihydrite dans la littérature

**Tableau 4:** Valeurs de  $pH_{pzc}$  de la ferrihydrite dans la littérature

**Tableau 5:** Valeurs de la surface spécifique de la goethite dans la littérature

**Tableau 6:** Valeurs de  $pH_{PZC}$  de la goethite préparée dans la littérature

**Tableau 7:** Valeurs de la surface spécifique de l'hématite dans la littérature

**Tableau 8 :** Valeurs de  $pH_{PZC}$  de l'hématite dans la littérature

### CHAPITRE II

**Tableau 9:** Essais de fixation des ions phosphate

**Tableau 10:** Diminution du rendement d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite en présence des anions compétiteurs

**Tableau 11:** Augmentation du rendement d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite en présence des cations à  $pH > 7$

**Tableau 12:** Paramètres des isothermes de fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

**Tableau 13:** Données thermodynamiques de l'adsorption des phosphates sur la ferrihydrite préparée

**Tableau 14:** Diminution du rendement d'adsorption des ions phosphate sur la goethite en présence des anions compétiteurs.

**Tableau 15:** Augmentation ou diminution du rendement de l'adsorption des ions phosphate sur la goethite préparée en présence des cations en fonction du pH.

**Tableau 16:** Paramètres des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur la goethite

**Tableau 17:** Données thermodynamiques de l'adsorption des phosphates sur la goethite préparée

**Tableau 18:** Diminution du rendement d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée en présence des anions compétiteurs.

**Tableau 19:** Augmentation ou diminution du rendement d'adsorption des phosphate sur l'hématite préparée en présence des cations

**Tableau 20:** Paramètres des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Tableau 21:** Données thermodynamiques de l'adsorption des ions phosphates sur l'hématite préparée

**Tableau 22:** Position des bandes actives en infrarouge des ions phosphate en solution aqueuse.

**Tableau 23:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfate adsorbés sur la ferrihydrite

**Tableau 24:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions chromate adsorbés sur la ferrihydrite

**Tableau 25:** Positions des bandes actives en infrarouge des complexes fer/oxalates en solution

**Tableau 26:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions phosphate adsorbés sur la goethite

**Tableau 27:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfate adsorbés sur la goethite

**Tableau 28:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions phosphate adsorbés sur l'hématite

**Tableau 29:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfates adsorbés sur l'hématite

### CHAPITRE III

**Tableau 30:** Classement granulométrique des sédiments

**Tableau 31:** Valeurs de  $pH_{PZC}$  des minéraux présents dans les sédiments de Sidi Kamber

**Tableau 32:** Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate sur les sédiments

# ***INTRODUCTION***

## Introduction

Le phosphore est considéré comme l'un des principaux éléments nutritifs pour la croissance des organismes dans la plupart des écosystèmes (Osalo et al., 2013). Il est introduit dans l'environnement aquatique par différentes sources ponctuelles, principalement par le traitement des eaux usées municipales et industrielles. En général, il provient du métabolisme humain, des produits lessiviels et de nettoyage et des rejets des industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées...etc. Le phosphore est présent naturellement dans le milieu aquatique à de faibles teneurs. Sa concentration naturelle dépasse rarement 0,01mg/L. Il est bien connu qu'il est l'un des principaux facteurs responsables de l'eutrophisation des eaux de surface (Dable et al., 2008). Ce phénomène a été défini comme un enrichissement de l'eau en nutriments. Ce qui a pour conséquence l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes et la détérioration de la qualité de l'eau. Le phénomène d'eutrophisation commence dans une eau lorsque la concentration en phosphore est supérieure à 0,1mg/L (Cabanès, 2006).

Le phosphore apporté aux milieux aquatiques peut, selon sa concentration et les caractéristiques du milieu, s'accumuler en quantités élevées dans les sédiments qui jouent un rôle important dans son bilan, son métabolisme et sa dynamique (Golterman, 1988; Klotz et al., 1988; Furumai et al., 1989; Faber, 1992). En zone oxique, les ions phosphates peuvent s'adsorber sur des minéraux argileux et sur les oxyhydroxydes de fer qui sont très répandus dans les sédiments. La disponibilité du phosphore dans les sols et les sédiments dépend de sa spéciation. Le retour des phosphates minéraux à l'eau s'effectue par l'intermédiaire de bioréducteurs.

Plusieurs travaux se sont intéressés à la fixation de l'ion phosphate sur les oxyhydroxydes de fer. Cependant, les études macroscopique (Chitrakar et al., 2006 ; Gao et Mucci, 2001) et spectroscopique (Arai et Sparks, 2001; Elzinga et Sparks, 2007 ; Kubicki et al., 2012) ont été réalisées séparément et dans différentes conditions; ce qui rend la comparaison difficile. En plus, la majorité d'entre eux concernent l'ion seul et aucune étude n'est citée dans la littérature combinant les deux approches d'analyse en présence d'autres ions.

L'objectif du présent travail, est l'étude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer synthétisés et naturels vis-à-vis des ions phosphate en absence et

en présence des ions compétiteurs à travers des analyses macroscopique et spectroscopique.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres, dans chaque chapitre, une synthèse bibliographique est présentée en premier, suivie par l'expérimentation puis les résultats et discussion. Le premier chapitre concerne les oxyhydroxydes de fer. Le deuxième chapitre concerne la fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer préparées et le troisième concerne l'évaluation de la rétention des ions phosphate par des sédiments prélevés au niveau d'une mine abandonnée située dans l'Est Algérien.

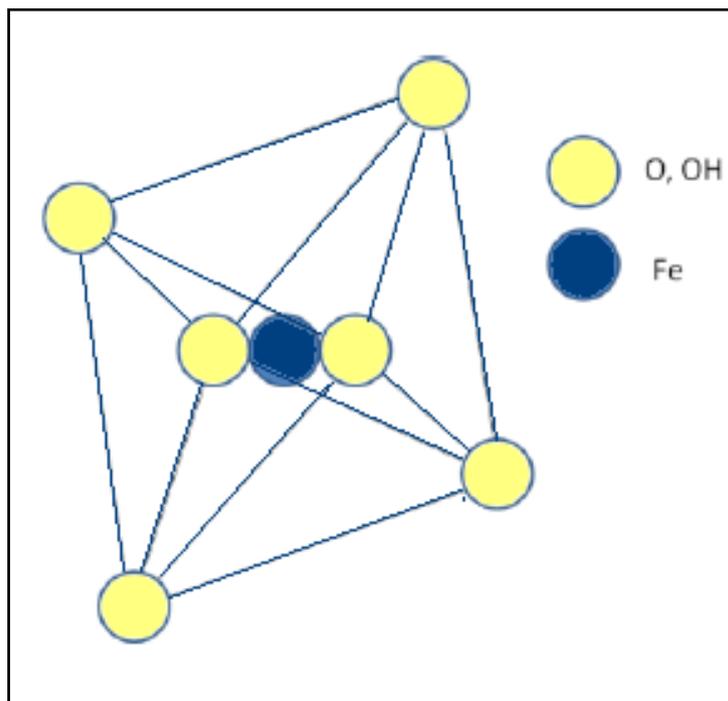
# ***CHAPITRE I***

## ***OXYDES ET OXYHYDROXYDES DE FER***

## I. 1. Synthèse bibliographique

### I. 1. 1. Généralités sur les oxydes et les oxyhydroxydes de fer

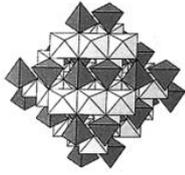
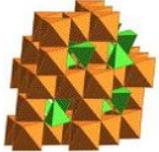
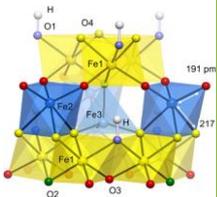
L'appellation oxyhydroxyde de fer regroupe une grande diversité de phases d'oxydes, et d'hydroxydes qu'ils soient cristallisés ou amorphes. La structure unitaire de base des oxyhydroxydes de fer est un octaèdre ( $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ ), où chaque atome de fer est entouré de 6 atomes d'oxygène et/ou de groupements OH (**Figure 1**).



**Figure 1:** Représentation Schématique d'octaèdre  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  (Fedora, 2010)

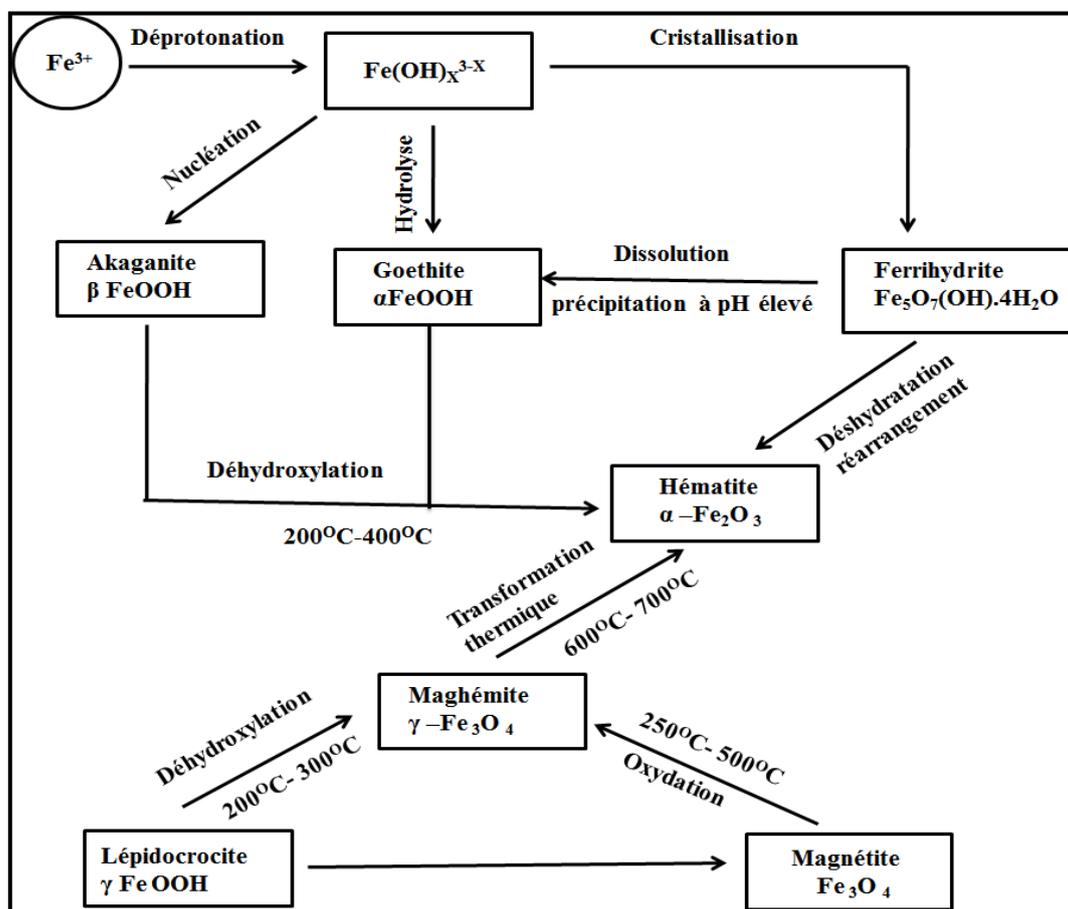
Les ions hydroxyle (OH) et/ou oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) sont compactés de façon hexagonale ou tétraédrique et forment des couches s'empilant les unes sur les autres. Les octaèdres peuvent être liés par leurs sommets, les arêtes ou les faces et les différentes structures se composent d'un ensemble structural d'un ou de plusieurs types de ces liens octaédriques (Cornell et Schwertmann, 2003 ; Fortin, 1992). Les différences entre les oxydes et les oxyhydroxydes résident dans le mode d'assemblage des unités octaédriques, et dans le degré d'oxydation du fer. Le **Tableau 1** présente les différents oxydes et oxyhydroxydes de fer.

**Tableau 1:** Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer (Jolivet et al., 2006; Schwertmann et Cornell, 2000; Cornell et Schwertmann, 2003).

Oxydes /Oxyhydroxydes	Formule	Couleur	Structure	Système cristallin
<b>Goethite</b>	$\alpha\text{-FeOOH}$	Marron-rouge jaune		Orthorhombique
<b>Lepidocracite</b>	$\gamma\text{-FeOOH}$	Rouge-jaune		Orthorhombique
<b>Akaganeite</b>	$\beta\text{-FeOOH}$	Marron jaune		Tétraédrique
<b>Ferroxyde</b>	$\delta\text{-FeOOH}$	Rouge marron foncé		Hexagonal
<b>Hématite</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rouge		Hexagonal ou Rhomboédrique
<b>Maghémite</b>	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rouge-marron		Cubique ou tétraédrique
<b>Magnétite</b>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Noir		Cubique
<b>Ferrihydrite</b>	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rouge maron foncé		Hexagonal

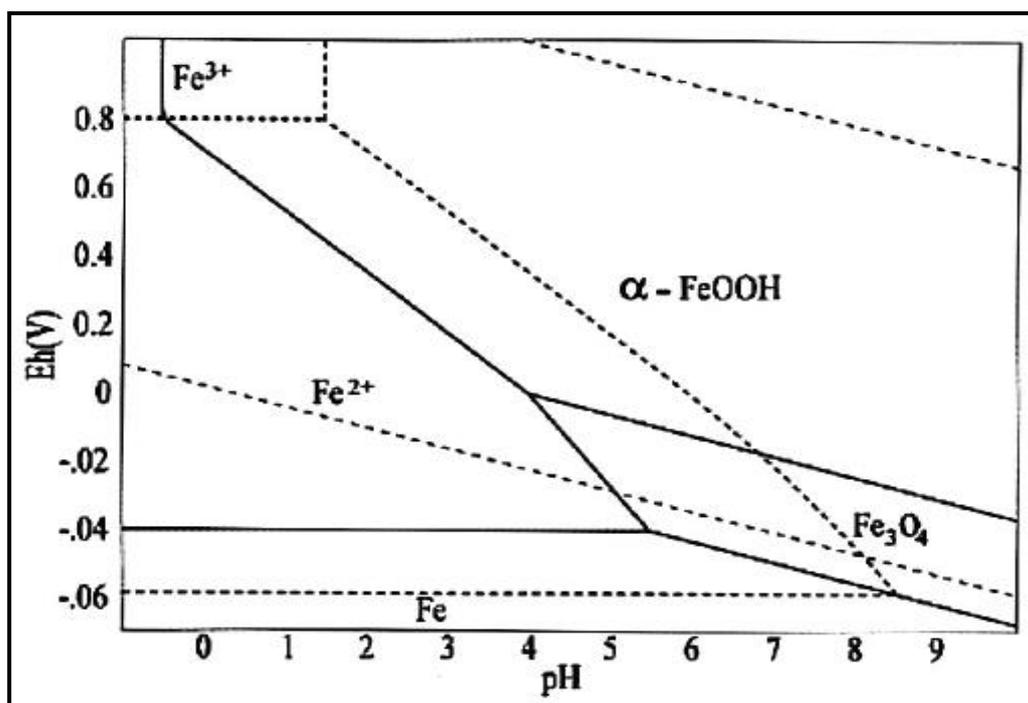
La famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer est caractérisée par la variété des interconversions possibles entre les différentes phases. Ces interconversions jouent un rôle important dans les transformations dans les environnements naturels (Cornell et Schwertmann, 1996).

Dans des conditions appropriées, chaque oxyde de fer peut se transformer au moins en deux autres. On trouve une grande variété d'oxydes de fer, formés à partir d'un hydroxyde précurseur commun ( $\text{Fe}(\text{OH})_3, x\text{H}_2\text{O}$ ) rapidement transformé dans la gamme de pH des eaux naturelles en ferrihydrite ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$ ), qui évolue par vieillissement vers des espèces plus cristallisées (Devallois, 2009). Le schéma présenté dans la **Figure 2** résume les principales méthodes de synthèse et de transformation des oxydes et oxyhydroxydes de fer.



**Figure 2:** Présentation schématique des voies de transformation dans la famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000; Cudennec et Lecerf, 2003; Weckler et Lutz, 1998).

La **Figure 3** représente le diagramme potentiel-pH du système fer-eau. Il traduit l'existence de deux composés solides stables dans l'eau, la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et la goéthite  $\text{FeOOH}$  qui sont couramment observées sur les matériaux ferreux enfouis. Généralement, dans les conditions des eaux naturelles, la goéthite reste la forme prédominante. L'hématite est plus stable thermodynamiquement que la goéthite, mais l'énergie de transformation de la goéthite en hématite est faible. Par conséquent on peut trouver, selon les conditions, soit l'un ou l'autre de ces composés (Duc, 2002).



**Figure 3:** Diagramme potentiel - pH du système fer-eau (Duc, 2002)

### I. 1.2. Présence des oxyhydroxydes de fer dans l'environnement

Les oxyhydroxydes de fer sont très répandus dans la nature. Dans les sols, ils contribuent à leur coloration. A température ambiante, la goéthite et l'hématite sont stables, l'une ou l'autre de ces formes apparaissant suivant le degré d'humidité, alors que la lépidocrocite et la ferrihydrite se retrouvent surtout dans les sols mal drainés, ou il y a présence des ions  $\text{Fe(II)}$  dissous (Duc, 2002; Birnie et Paterson, 1991). Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent être substitués par d'autres cations de rayons ioniques voisins. L'impureté la plus présente est l'ion  $\text{Al}^{3+}$  qui peut se substituer au cation  $\text{Fe}^{3+}$  jusqu'à un rapport d'un à trois sites octaédriques dans la structure (Paskiewicz, 2006).

Dans les sédiments, les oxyhydroxydes de fer sont généralement mal cristallisés, tels que la ferrihydrite qui se forme par précipitation à partir d'une solution riche en fer et la schwertmannite dans les sédiments contaminés par les effluents miniers (Chagner, 2013). En milieu marin, les oxyhydroxydes de fer sont principalement identifiés dans les nodules ou couches de ferromanganèse se formant à l'interface sédiment/eau, généralement suite à des processus diagénétiques (Fortin, 1992). Dans les milieux fluviaux, les oxyhydroxydes de fer sont amorphes ou peu ordonnés, comme la ferrihydrite et la ferroxyhite (Childs et al., 1982).

### I. 1. 2. 1. La Ferrihydrite

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III), de structure désordonnée, rencontré couramment dans le milieu naturel. Elle est thermodynamiquement instable par rapport à la goethite et à l'hématite. C'est un matériau nanocristallin intrinsèque. Elle est souvent un précurseur important pour la formation des oxyhydroxydes comme la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Cornell et Schwertmann, 2003). Les valeurs du produit de solubilité de la ferrihydrite (pK<sub>sp</sub>) sont dans le domaine de 37~39 (Namryong, 2007).

Deux principaux types de ferrihydrite connus dans la littérature sont nommés selon le nombre de raies de diffraction observé sur leur diffractogramme de rayons X: deux-line (Fh2) et six-line (Fh6). Ce dernier possède une structure cristalline ordonnée à plus longue distance que la Fh2 (Cornell et Schwertmann, 2003; Michel et al., 2007 dans Adra, 2014). La différence structurelle principale entre FH2 et FH6, est la taille des domaines de diffraction cohérente (Drits et al., 1993 dans Adra, 2014). La formule essentielle de la ferrihydrite (Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O) a été suggérée initialement par Towe et Bradley (1967). Cinq propositions alternatives des formules sont: 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Fe<sub>6</sub>(O<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Chukhrov et al., 1973), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2FeOOH<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Fe<sub>4</sub>(O,OH,H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> pour la variété de la ferrihydrite 2-line, et Fe<sub>4,6</sub>(O,OH,H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> pour la ferrihydrite de type 6-line (Eggleton et al., 1988). En générale la ferrihydrite se produit principalement dans les roches non consolidées, les sources contenant du fer, les drainages miniers acides, les minerais de marais et les eaux des lacs et des sols (Cornell et Schwertmann, 2003). En milieu aqueux, la ferrihydrite précipite lorsqu'il y a une oxydation des ions ferreux en

ions ferrique ou par neutralisation rapide d'un milieu acide contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Grâce à son abondance dans la nature, sa grande surface spécifique et sa réactivité de surface, elle joue un rôle important dans l'environnement pour la séquestration des polluants organiques et inorganiques par adsorption ou coprécipitation (Waychunas et al., 1993; Mikutta et al., 2010). Dans le milieu naturel, l'incorporation d'impuretés, telles que le silicium, l'aluminium, le manganèse ou les molécules organiques durant la précipitation tend à réduire la croissance des nanoparticules de ferrihydrite et à retarder sa conversion en oxydes plus cristallins (Cornell et Schwertmann, 2003; Jones et al., 2009). Ces impuretés peuvent potentiellement affecter sa structure, sa stabilité, la taille de ses particules, ses propriétés d'agrégation et sa réactivité de surface (Adra, 2014).

La Ferrihydrite est compatible avec une structure d'une seule phase avec un groupe d'espace  $P63mc$  ( $a=5.95\text{\AA}$ ,  $c=9.06\text{\AA}$ ) (Mikutta et al., 2010). Sa structure de base est vue comme un arrangement hexagonal d'atomes d'oxygène, soit une structure similaire à celle de l'hématite. Elle en diffère par la présence de molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  et de groupements OH occupant la position des atomes d'oxygène dans la structure de l'hématite (Namryong, 2007). La structure idéale de la Ferrihydrite est constituée de trois types de sites Fe ( $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$ ). Généralement tous les ions Fe (III) à l'intérieur des cristaux de la ferrihydrite sont octaédriquement coordonnés (Manceau et Gates, 1997 dans Adra, 2014). Cependant, la présence de certains ions Fe (III) avec une coordination inférieure à 6 a été suggérée (Namryong, 2007). Les deux premiers types d'ions Fe (respectivement 60% et 20%) sont hexa-coordonnés, les octaèdres  $\text{Fe}_1$  sont fixés ensemble par trois octaédriques  $\text{Fe}_2$ . Le dernier type  $\text{Fe}_3$  (20%) a une coordinence tétraédrique. Quatre types d'oxygènes peuvent être distingués ( $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{O}_4$ ). Seul  $\text{O}_1$  est lié à un proton  $\text{H}^+$ , les trois autres oxygènes sont liés aux atomes de fer (Pinney et al., 2009 dans Cismasu et al., 2012).

Il a été proposé un modèle qui décrit la ferrihydrite comme une seule phase contenant peu de lacunes et environ 20% de fer en coordinence tétraédrique (Michel et al., 2007, 2010) dans Cismasu et al., 2012). En utilisant une méthode d'analyse structurale appropriée aux composés très mal cristallisés (WAXS-PDF: Wide angle X-ray scattering–Pair distribution Function), ces mêmes auteurs ont montré que la différence entre ces deux variétés (FH2 et FH6) étant liée à la taille des particules et à des relaxations locales. D'autre part, il a été conclu que la structure de la ferrihydrite se

compose de chaînes dans lesquelles les octaèdres de Fe (III) sont reliés par des arêtes communes, formant de courtes chaînes doubles et qu'avec l'augmentation du temps de vieillissement, les chaînes dioctaédriques s'allongent et deviennent plus abondantes, et ce lient à d'autres chaînes par les sommets, impliquant la croissance des cristaux (Waychunas et al., 1993). Les résultats de la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) ont montré que FH6 apparaît comme un monocristal avec un contour hexagonal et un ordre interne appréciable, et que ces deux caractéristiques sont moins bien démontrées dans la variété de la ferrihydrite 2-line (Janney et al., 2000).

La transformation de la ferrihydrite à la goethite est une nucléation/cristallisation simple en solution. La goethite résulte de la dissolution de la ferrihydrite suivie par la nucléation et la précipitation de l'oxyhydroxyde cristallin. La formation de l'hématite s'effectue par une déshydratation et un réarrangement atomique interne de la ferrihydrite (Cornell et Schwertmann, 1996; Cornell et Schwertmann, 2003). Les principales transformations de la ferrihydrite sont résumées dans le **Tableau 2**.

**Tableau 2:** Transformation de la ferrihydrite (Cornell et Schwertmann, 2003).

Type de transformation	Produit	Milieu préféré
Déshydratation thermique déshydroxylation	Hématite / Maghémite	Gas/Vide
Dissolution/ reprécipitation	Goethite	Solution aqueuse (pH 4-11)
Dissolution/ reprécipitation	Akaganite	Milieu acide, présence de Chlorure
Dissolution/ reprécipitation	Lépidocrocite	Présence de Cystéine (pH6)
Agrégation /Cristallisation	Hématite	Solution Aqueuse (pH 6-8)

### I. 1. 2. 2. La Goethite

La goethite ( $\alpha$ -FeOOH) est le polymorphe  $\alpha$  de l'oxyhydroxyde de fer (III), elle est très rare en cristaux isolés, les cristaux séparés sont presque toujours réunis en agrégats aciculaires, fibreux, foliacés ou écailleux. Sa couleur est normalement jaune-brun dans les masses compactes, de brun jaunâtre à jaune-ocre dans les variétés terrestres. Au laboratoire, la goethite est une poudre sèche jaune ocre à brune, elle se forme directement dans des systèmes de Fe(III) par hydrolyse d'un sel ferrique et par oxydation et précipitation contrôlée de solutions aqueuses de fer (II). Indirectement, elle se forme via le vieillissement de la ferrihydrite. La goethite occupe une place importante dans la famille des oxydes et hydroxydes de fer. C'est un oxyhydroxyde de fer commun dans les sols, elle est prédominante dans les jeunes dépôts sédimentaires et abondante dans les sols terrestres, les sédiments, les minerais de fer et dans les produits d'altération de roches (Rusch, 2010). La genèse de la goethite peut emprunter plusieurs voies: elle se forme notamment dans les dépôts marins hydrothermaux, par recristallisation progressive de la ferrihydrite et par altération d'autres minéraux ferreux/ferriques (Krehula et al., 2005). Les goethites naturelles contiennent différents cations métallique et des impuretés incorporées dans la structure cristalline comme conséquence du processus géochimiques (Krehula et al., 2005). Elles contiennent souvent de l'aluminium (Norrish et Taylor, 1961; Torrent et al., 1980).

Les particules de  $\alpha$ -FeOOH synthétique sont utilisées comme un matériau de départ pour obtenir des particules aciculaire de la maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) via la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) comme phase de transition. En parallèle, il arrive souvent que l'hématite et la magnétite se forment en combinaison avec la goethite (Krehula et al., 2005).

La goethite ( $\alpha$ -FeOOH) cristallise dans le système orthorhombique, le plus souvent en prismes, parfois très allongés et striés verticalement, moins fréquemment en formes aplaties, constituées de fines tablettes. Elle appartient au groupe d'espace Pnma ((Z= 4),  $a = 9.95 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.01 \text{ \AA}$ , et  $c = 4.62 \text{ \AA}$ ) (Cornell et Schwertmann, 2003). Sa structure peut aussi être vue comme un arrangement hexagonal compact hc (ABA) légèrement déformé par un glissement relatif des plans successifs d'atomes d'oxygène et d'OH dans lequel les atomes de fer occupent une cavité octaédrique sur deux et avec tous les atomes localisés sur des plans miroirs. Par conséquent, on rencontre deux types

d'atomes d'oxygène,  $O_1$  et  $O_2$ ; liés à trois atomes de fer et également un atome d'hydrogène pour les  $O_2$  tandis que les  $O_1$  n'établissent qu'une liaison hydrogène (Yang et al., 2006; Schwertmann et Cornell, 1991 dans Rusch, 2010). La goethite montre une structure de base composée de doubles chaînes d'octaèdres où Fe occupe la position interne, parallèles à l'axe c et reliées entre elles par les sommets des octaèdres. La structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres légèrement distordus ( $FeO_3(OH)_3$ ) formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction (010) et où sont placés les atomes d'hydrogène. Chaque «octaèdre» est relié à huit octaèdres voisins par quatre arêtes et quatre sommets; les atomes d'oxygène se trouvent dans un environnement pseudo-tétraédrique avec liaison hydrogène entre O et H (Schwertmann et Cornell, 1991; Rusch, 2010).

La goethite est antiferromagnétique, sa température de Néel qui correspond au passage de l'antiferromagnétique est  $T_N = 400K$ . Sa masse volumique est  $4,26 \text{ g.cm}^{-3}$ , sa dureté sur l'échelle de Mohs est 5-5,5 et son pKsp est 41 (Rusch, 2010; Forsyth et al., 1968; Bocquet et Kennedy, 1992).

### **I. 1. 2. 3. L'Hématite**

L'hématite est un oxyde de fer (III) de formule ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). De couleur noir à reflets métalliques, Elle est rouge-orange. C'est un minerai dur, très abondant dans la nature, on la trouve aussi bien à l'état massif qu'à l'état de fine dispersion. Elle est souvent le produit de vieillissement de la ferrihydrite ou d'oxyhydroxydes de fer cristallins, comme la goethite (Schwertmann et Cornell, 1991; Delamare, 1987). L'hématite est le principal minerai de fer exploité dans le monde; elle se retrouve principalement dans les formations de fer métamorphisées, où elle remplace souvent la magnétite (Dupuis et Beaudoin, 2007). L'hématite est constituée uniquement d'ions oxygène  $O^{2-}$  et d'atomes de fer trivalent  $Fe^{3+}$ . Sa structure est de type corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que l'on peut décrire soit dans le système rhomboédrique, soit dans le système hexagonal consistant en des couches d'octaèdres  $[FeO_6]$  liées par des faces et des arêtes. Dans le système hexagonal, les ions oxygène sont arrangés en un assemblage hexagonal compact et deux tiers des sites octaédriques sont occupés par les ions fer trivalents (El Mendili, 2011); chaque atome de fer est entouré de 6 oxygènes et chaque atome d'oxygène est entouré de 4 ions ferriques. La mise en commun des électrons est faite

grâce à la petite distorsion des octaèdres causée par le déplacement régulier des ions de fer. La distorsion et l'absence de liaison hydrogène conduisent à une structure compacte (Benoit, 2007). L'hématite appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}c$  ; les paramètres de maille donnés dans une maille hexagonale sont:  $a$ : 5,0346 Å,  $c$ : 13,752 Å et  $Z$ : 6 (Cornell et Schwertmann, 2003).

L'hématite est conductrice de type n dans lequel la diffusion anionique est largement prédominante. C'est un oxyde stable jusqu'à 1500K puis réducteur selon l'équation (Hammoum, 2012):



Elle est antiferromagnétique, sa température de Néel est  $T_N=950\text{K}\sim 955\text{K}$  (Bødker et al., 2000; Meillon, 1996). La valeur de  $pK_{sp}$  de l'hématite est de 43 (Namryong, 2007). L'hématite est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement (Cornell et Schwertmann, 1996 ; Morrish, 1994). En raison de sa stabilité et de sa non-toxicité, elle a été intensivement utilisée pour différentes applications comme les fabrications des capteurs de gaz, les batteries rechargeables, les catalyseurs, les pigments et les dispositifs magnétiques et dans le domaine du traitement des eaux usées (El Mendili, 2011).

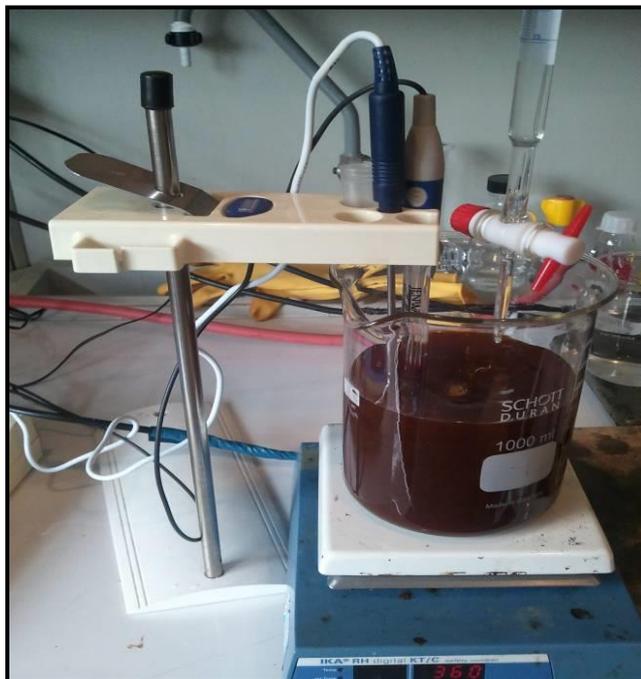
Le mécanisme de formation de l'hématite à partir de la ferrihydrite dans les systèmes aqueux est fondamentalement différent de celui de la transformation à l'état solide par le chauffage à sec (Cornell et Schwertmann, 2003 ; Cornell et Schwertmann, 1996 dans Namryong, 2007). La transformation de la ferrihydrite en hématite intervient dans les zones de pH correspondant à la solubilité minimale de l'oxyde, défavorisant ainsi les équilibres de dissolution-cristallisation. La cristallisation de l'oxyde résulte de la déshydratation du gel et des réarrangements structuraux. Ce mécanisme est clairement mis en évidence par des études EXAFS (Combes et al., 1990 dans Jolivet, 1994) de l'évolution de gels ferriques précipités à pH 6,5 à température ambiante et vieillissés à 92°C (Jolivet, 1994). La cristallisation des gels ferriques en hématite résulte ainsi d'une transformation à l'état solide initiée par le partage de faces d'octaèdres, lui-même favorisé par un processus d'agrégation et de déshydratation du solide (Fischer et Schwertmann, 1975 dans Jolivet, 1994). La désagrégation de l'hématite commence avec la croissance de cristaux aciculaires de la goethite le long des marches des faces (0001).

Quand ces cristaux deviennent plus nombreux, ils s'agrègent en sphères qui forment des rangées le long des directions cristallographiques (Bedarida et al., 1973).

## I. 2. Matériel et Méthodes

### I. 2. 1. Préparation des oxyhydroxydes de fer

Les oxyhydroxydes de fer sont synthétisés selon les méthodes de Schwertmanne et Cornell (2000). La **Figure 4** présente le protocole expérimental de la préparation des trois oxyhydroxydes de fer.



**Figure 4** : Protocole expérimental de la préparation des oxyhydroxydes de fer

#### I. 2. 1. 1. Préparation de la ferrihydrite

La ferrihydrite 2-Line est une phase métastable qui se forme dans des solutions fortement sursaturées en fer (III), et où la nucléation est favorisée vis-à-vis de la croissance et des processus de dissolution-recristallisation (Adra, 2014).

Dans la présente étude, la ferrihydrite est préparée en dissolvant 40g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dans 500ml d'eau distillée en présence de quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  puis en ajoutant 330ml de  $\text{NaOH}$  (1N) jusqu'à pH 7-8 sous agitation magnétique. La suspension formée est filtrée, le solide récupéré est lavé à l'eau distillée puis séché à l'air libre et à température ambiante afin d'éviter toute transformation pouvant altérer sa nature. L'oxyhydroxyde de fer formé est brun rouge (**Figure 5a**).

### I. 2. 1. 2. Préparation de la goethite

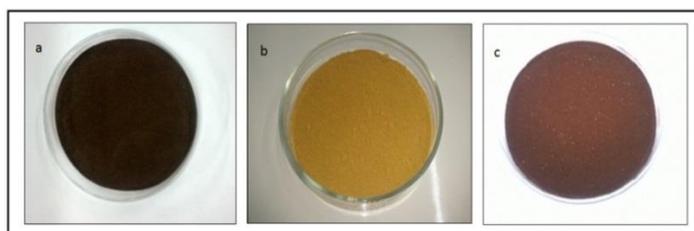
Le processus généralement utilisé au laboratoire pour préparer la goethite est celui qui transite par la ferrihydrite ou un précipité peu cristallisé d'oxyhydroxyde de fer (III). Des cristaux de goethite peuvent être obtenus par vieillissement suite à l'hydrolyse d'une solution de nitrate de fer (III) à partir de cristaux extrêmement petits qui se sont formés durant l'hydrolyse lente de la solution.

Dans notre étude nous avons préparé la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) à partir d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1M) par addition de NaOH (5M) dans une fiole en polyéthylène de 2L. La solution est vieillit pendant 60 heures à 70°C. Dans ce cas, la goethite précipite directement en solution par un processus de nucléation et croissance des cristaux. La suspension obtenue est filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée. La goethite préparée est séchée à l'air libre et à température ambiante, le solide formé est jaune foncé (**Figure 5b**).

### I. 2. 1. 3. Préparation de l'hématite

L'hématite peut être synthétisée de trois manières: la première méthode requiert la déshydratation thermique d'un oxy-hydroxyde précurseur, comme la goethite. La seconde méthode consiste à hydrolyser une solution acide de Fe(III) à pH 1-2, puis la porter à 100°C. La dernière méthode est une transformation thermique de la ferrihydrite en solution (Duc, 2002).

Dans notre cas, nous avons synthétisé l'hématite selon la troisième méthode. L'hématite est préparée à partir d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,2M) par ajout d'une solution de NaOH (1M) jusqu'à pH 8 sous agitation magnétique. La solution est vieillit à 98°C pendant 72 heures. La suspension formée est filtrée, puis le solide récupéré est lavé à l'eau distillée puis séché à l'aire libre, le solide formé est rouge (**Figure 5c**).



**Figure 5:** Photographies des oxyhydroxydes de fer préparées (Ferrihydrite (a), Goethite (b), Hématite (c))

## I. 2. 2. Caractérisation des oxyhydroxydes de fer préparés

### I. 2. 2. 1. Caractérisation minéralogique

#### Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

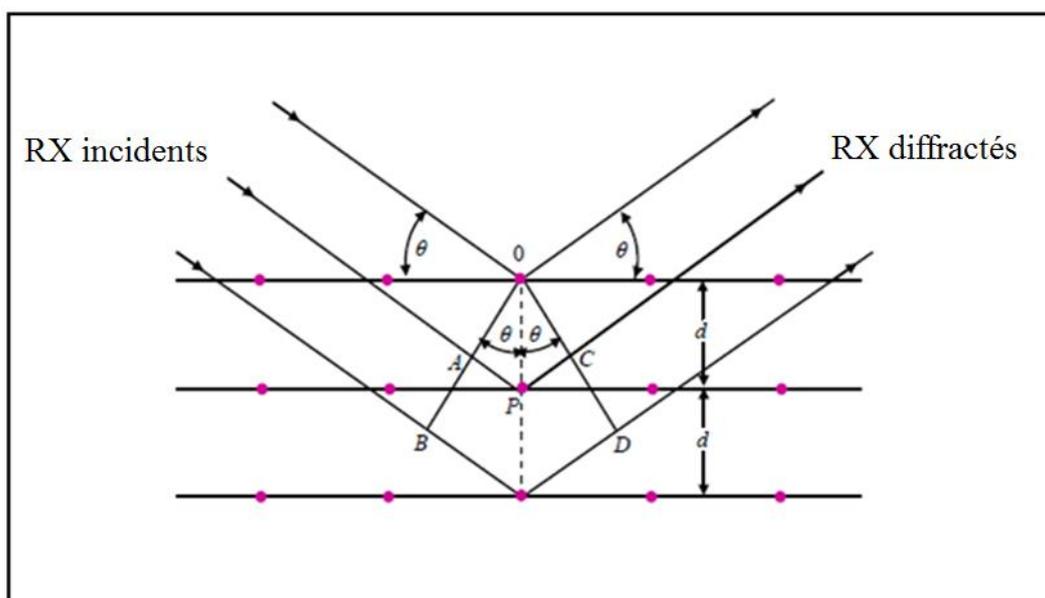
La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle  $\theta$  puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  (**Figure 6**).

Le principe de la diffraction des rayons X est basé sur la loi de Bragg dont l'équation est:  $2d_{hkl}\sin\theta = k\lambda$ .

$d_{hkl}$ : Distance inter-réticulaire, entre deux plans cristallins numérotés selon les indices  $hkl$  de Miller;

$\theta$ : Demi-angle de déviation;  $k$  est l'ordre de diffraction;

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X;



**Figure 6:** Schéma de principe de la diffraction des rayons X (Skoog et al., 2003)

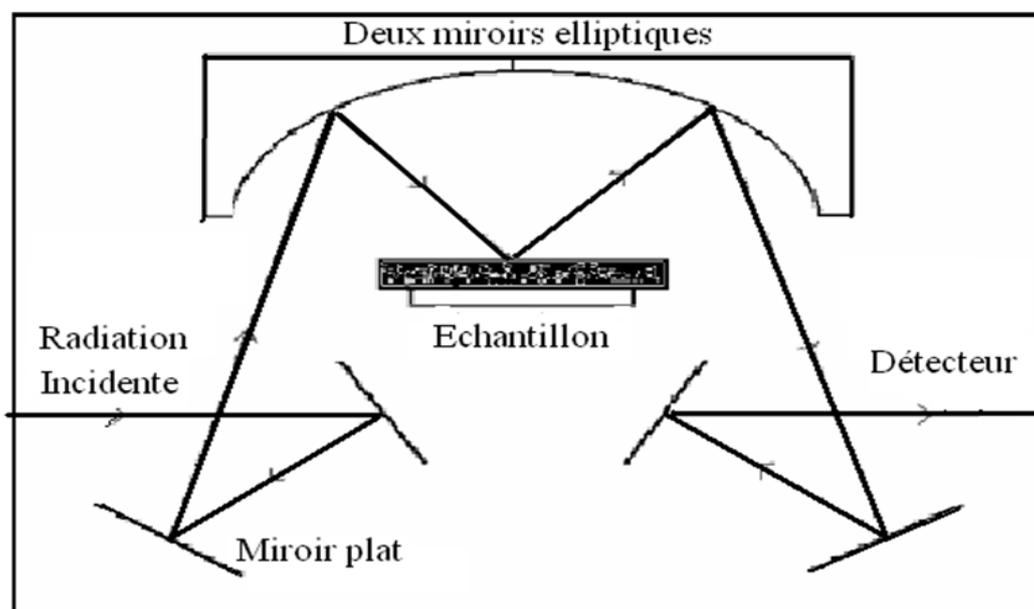
Les expériences de diffraction des rayons X sont effectuées sur un diffractomètre à poudre de type Thermo Electron ARL'XTRA. L'appareil est équipé d'une anticathode de cuivre (Radiation  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Afin d'obtenir une bonne résolution, des enregistrements lents sont réalisés à température ambiante avec un pas de  $0,05^\circ$  ( $2\theta$ ).

**Analyse spectroscopique infrarouge (DRIFT)**

La spectroscopie d'absorption (IR) est une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale. L'absorption des rayonnements infrarouges résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire. La radiation provenant d'une source infrarouge qui passe à travers un échantillon est absorbée selon la structure et la composition de l'échantillon. La présence de pics d'absorbance à certaines longueurs d'onde indique la présence de groupements fonctionnels dans le composé, tandis que l'intensité de l'absorbance dépend de la concentration de ces groupements (Niemantsverdriet, 1995).

Les spectres IR des trois oxyhydroxydes de fer étudiés sont enregistrés par la technique dite DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) dans un domaine de nombre d'ondes compris entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre de type Thermo scientific Nicolet iS10.

Le mode par réflexion diffuse permet de travailler directement sur la poudre qui est traversée par le flux réactionnel. La radiation incidente est collectée par un miroir elliptique et envoyée vers le détecteur (**Figure 7**).



**Figure 7** : Schéma de principe de la réflexion diffuse par transformée de Fourier (Niemantsverdriet, 1995)

Le spectre d'absorption infrarouge est décrit par la fonction de Kubelka-Munk :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}$$

*K*: Coefficient d'absorption (fonction de la fréquence  $\nu$ )

*S*: Coefficient de diffusion

$R_{\infty}$ : Réflectivité d'un échantillon d'épaisseur infinie, mesurée en fonction de la fréquence  $\nu$ .

Si le coefficient de diffusion ne dépend pas de la fréquence infrarouge, la fonction de Kubelka-Munk transforme le spectre  $R_{\infty}(\nu)$  en un spectre d'absorption  $K(\nu)$ .

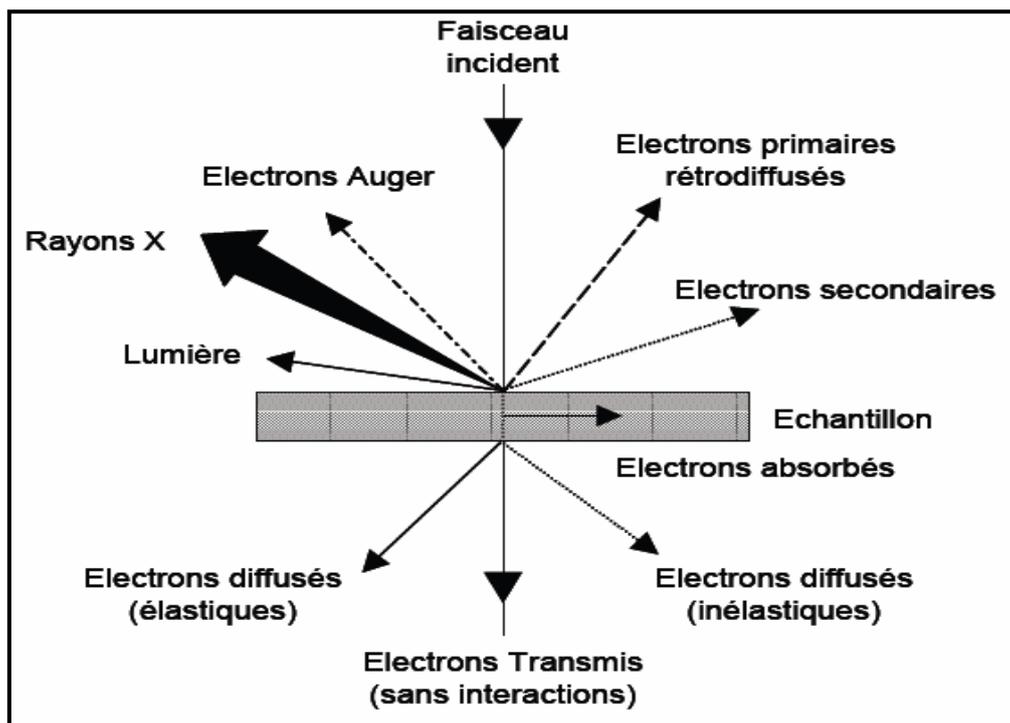
Dans la présente étude, les échantillons contenant les oxyhydroxydes de fer préparés et du KBr sont préparés. Les analyses sont réalisées à température ambiante en utilisant le KBr comme référence.

### I. 2. 2. 2. Caractérisation texturale

#### *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Cette technique permet d'accéder à l'aspect morphologique de la poudre analysée. Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon.

Le faisceau d'électrons est focalisé via un jeu de lentilles sur la surface de l'échantillon en un spot très fin. Un jeu de bobines permet de déplacer le faisceau de façon à balayer toute la surface de l'échantillon. Pour faire de l'imagerie électronique, l'échantillon est balayé ligne par ligne selon une matrice rectangulaire. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon produit trois types de signaux secondaires. Ces trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons, les électrons rétrodiffusés et les rayons X (Truffault, 2010) (**Figure 8**). Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ils permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon (Cazalet, 2012).



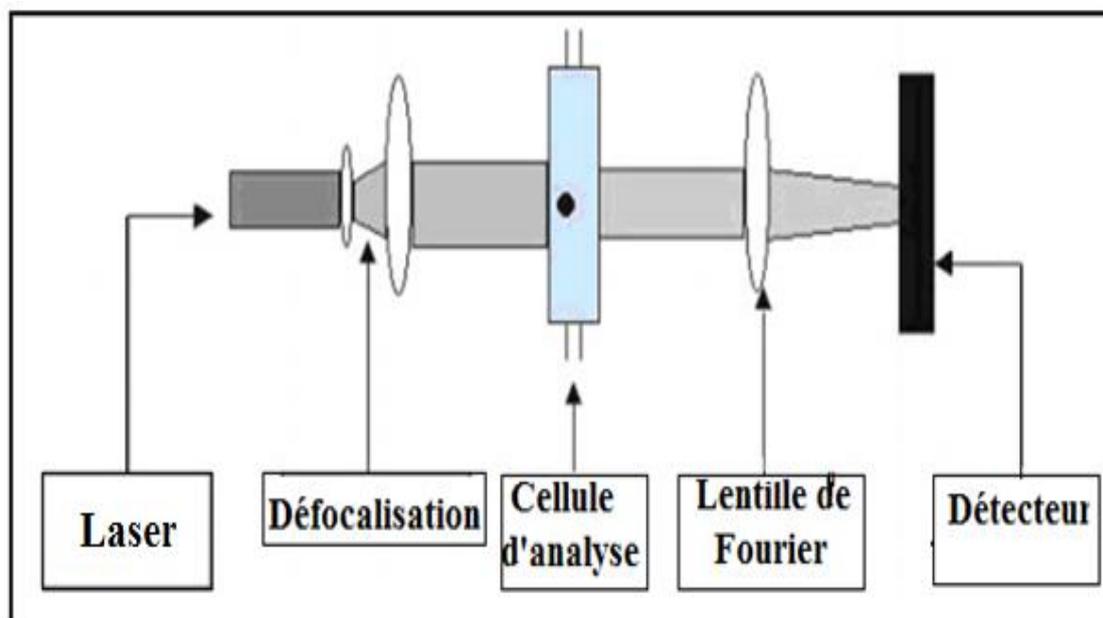
**Figure 8:** Particules émises lors de l'interaction électron-matière (Niemantsverdriet, 1995)

Dans cette étude, l'analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée avec un microscope haute résolution de type Zeiss Ultra plus. La poudre des oxyhydroxydes de fer préparés a été directement collée sur un scotch carbone double face.

### *Analyse granulométrique*

Les analyses granulométriques ont pour objectif de mesurer la distribution de la taille des particules d'un échantillon. L'identification des différentes familles granulométriques qui constituent un échantillon permet par ailleurs de définir sa texture (Cazalet, 2012). Les courbes de distribution granulométrique des particules des oxyhydroxydes de fer préparés sont obtenues à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type Mastersizer S de Malvern. Le principe de la granulométrie laser repose sur l'interaction entre un rayon laser incident et les particules en suspension dans un liquide analysé. L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont en fonction de la taille des particules. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur constitué

d'un ensemble de photodiodes (**Figure 9**). Le traitement mathématique et statistique de ces mesures fournit la répartition en volume des différentes fractions granulométriques de l'échantillon traduit sous la forme d'une courbe granulométrique exprimée soit en pourcentage cumulé soit en pourcentage volumique (Cazalet, 2012).



**Figure 9:** Schéma de principe d'un granulomètre

### *Mesure de la surface spécifique (BET)*

La surface spécifique est la surface par unité de masse de matériau ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Elle est en général proportionnelle à la taille des particules, dans le cas où la porosité est essentiellement intergranulaire (Adra, 2014).

Cette méthode consiste à mesurer l'isotherme de sorption d'un gaz. La quantité de molécules de gaz fixée en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique est calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz (Mansour, 2007).

La surface spécifique des oxyhydroxydes de fer préparés est déterminée grâce à un analyseur ASAP 2020 d'adsorption micrométrique par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET). Le gaz utilisé est l'azote. Afin d'éliminer les molécules d'eau

susceptibles d'être présentes à la surface des particules, un dégazage sous vide est effectué au préalable.

### ***Détermination du pH du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)***

Le point de charge zéro correspond au pH pour lequel la charge électrique de surface devient nulle, c'est à dire lorsque la concentration des sites positifs est égale à celle des sites négatifs.

Dans notre étude, nous avons déterminé le point de charge zéro (pH<sub>pzc</sub>) des échantillons d'oxyhydroxydes de fer préparés en utilisant la méthode de dérivé du pH (Méthode d'équilibre drift) qui consiste à suivre l'évolution du pH des suspensions des oxyhydroxydes de fer préparés dans une solution de NaCl (0,01 M) à différents pH (2-12). Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH<sub>pzc</sub> est le point où la courbe pH<sub>final</sub> en fonction du pH<sub>initial</sub> intercepte la ligne pH<sub>final</sub> = pH<sub>initial</sub>.

## **I. 2. 2. 3. Analyses thermiques**

### ***Analyse thermogravimétrique (ATG)***

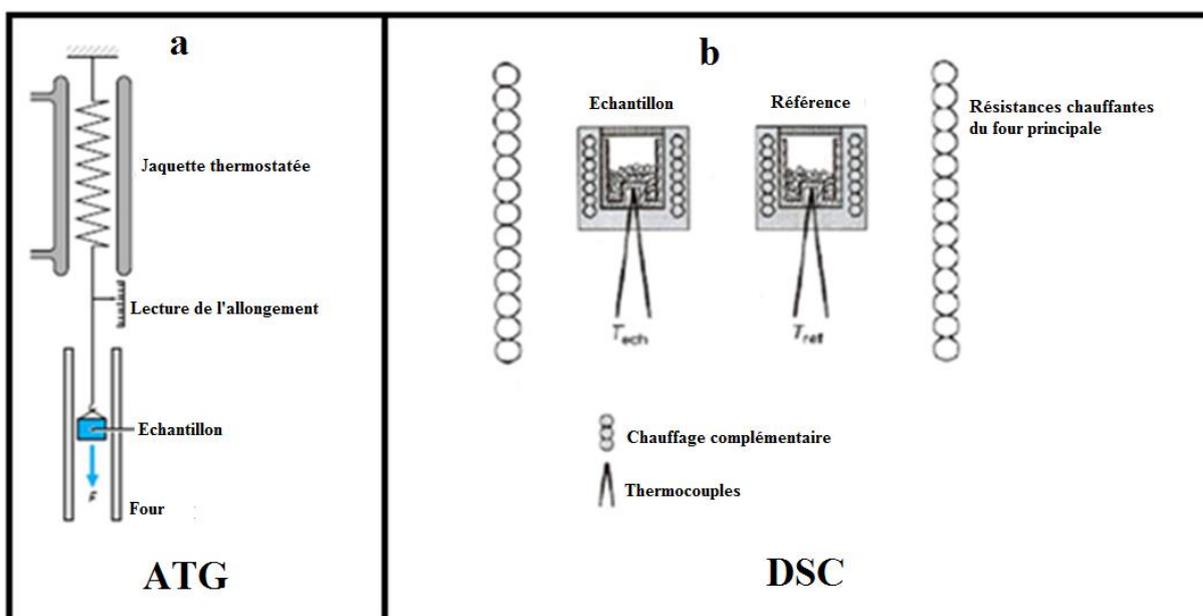
Cette méthode d'analyse permet de suivre la déshydratation et les transformations de phase d'un matériau avec l'augmentation de la température. Le principe consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température (**Figure 10a**). Les analyses ATG sont réalisées à l'aide d'un appareil conçu au laboratoire, l'échantillon, placé dans une nacelle en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) suspendue à la balance, se trouve dans un four à température contrôlée pour l'augmenter linéairement en fonction du temps. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage est enregistrée en fonction de la montée en température (4°C/min).

### ***Analyses calorimétriques différentielles (DSC)***

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique de mesure pour identifier le flux de chaleur associé à des phénomènes sur l'échantillon étudié par comparaison avec une référence. Dans cette méthode, on enregistre en fonction de la température, la différence d'énergie absorbée entre une substance et un corps de référence, tous les

deux étant soumis au même programme de température (Mendham, 2006) (**Figure 10b**). 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 (Boukhalifa, 2006).

Les analyses DSC sont réalisées en utilisant un appareil DSC 2910 TA avec une vitesse de chauffage de  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , en utilisant des creusets en aluminium de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $600^{\circ}\text{C}$ . La référence utilisée est une cellule d'aluminium pur.



**Figure 10** : Schémas de principe des analyses thermique

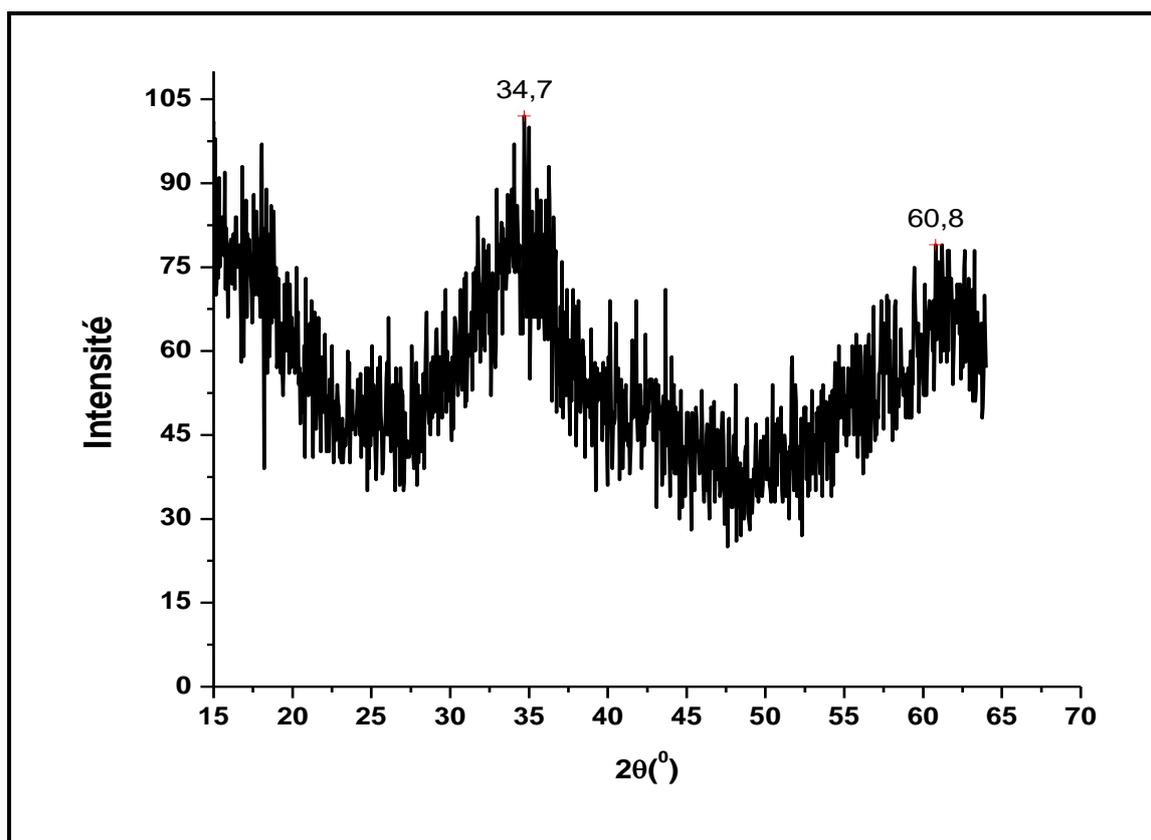
### I. 3. Résultats et Discussion

#### I. 3. 1. Caractérisation de la ferrihydrite préparée

##### I. 3. 1. 1. Caractérisation minéralogique

###### *Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)*

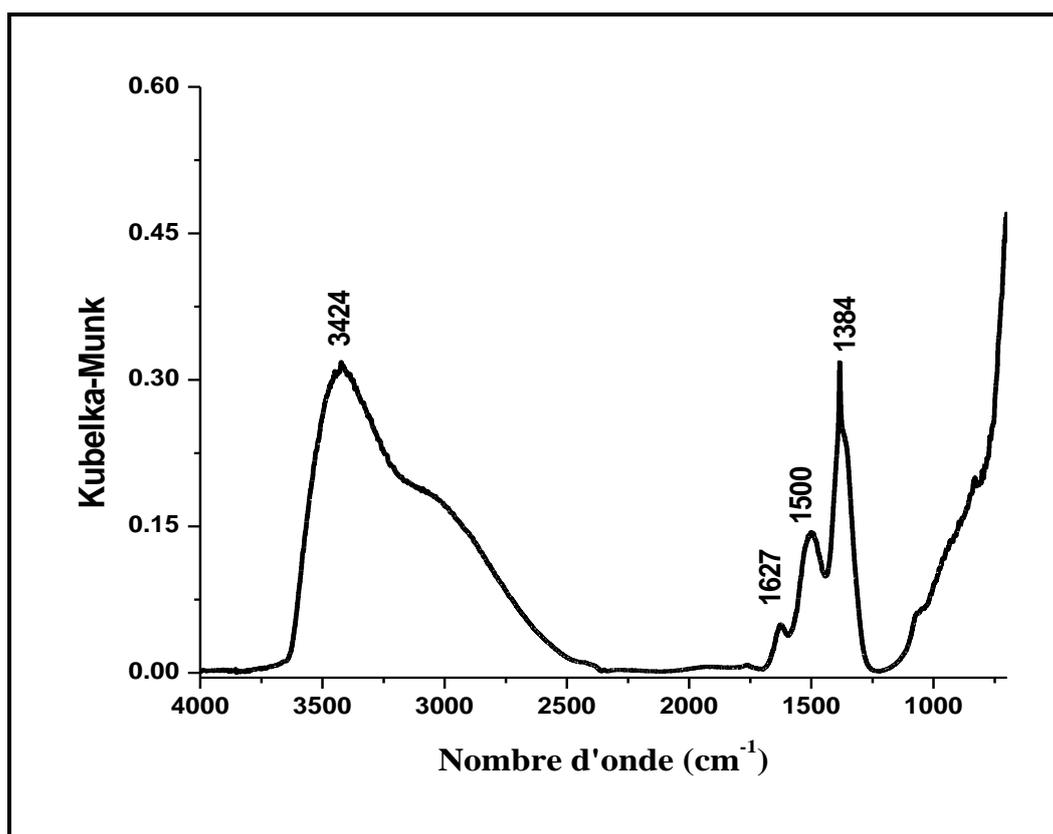
Le spectre DRX de la ferrihydrite préparée (**Figure 11**), montre la présence des deux larges pics ( $2\theta : 34,7^\circ$  et  $2\theta : 60,8^\circ$ ) caractéristiques de la ferrihydrite 2-line très mal cristallisée. Dans des études où les mêmes conditions de préparation de la ferrihydrite ont été utilisées (Wang et al., 2013a; Seehra et al., 2004; Wei et Xiang, 2012 et Zhu et al., 2011), il a été noté que les deux larges réflexions à  $2,5$  et  $1,5 \text{ \AA}$  sont caractéristiques d'arrangements plans de tétramères formés par des octaèdres liés par des arêtes. D'après Jolivet (1994), l'analyse de la ferrihydrite par EXAFS indique deux distances à  $1,92$  et  $2,08 \text{ \AA}$  correspondant aux liaisons Fe-O et Fe-OH respectivement.



**Figure 11:** Spectre de diffraction X de la ferrihydrite préparée

*Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse (DRIFT)*

Le spectre infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) de la ferrihydrite préparée est représenté dans la **Figure 12**. La bande large observée à  $3424\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration d'élongation des groupes hydroxyles de l'eau. La bande autour de  $1627\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence d'eau adsorbée sur la surface. L'absence de bandes aux nombre d'ondes inférieures à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , confirme la formation de la ferrihydrite (Boukhalfa, 2006). Le pic à  $1384\text{ cm}^{-1}$  est dû à la présence de nitrate qu'il n'a pas été possible d'éliminer malgré de nombreux lavages de la ferrihydrite. Zhu et ses coauteurs (2011), ont observé le même pic après avoir soigneusement lavé la ferrihydrite par dialyse. La bande observée aux environ de  $1500\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la présence des carbonates (Boukhalfa, 2010).

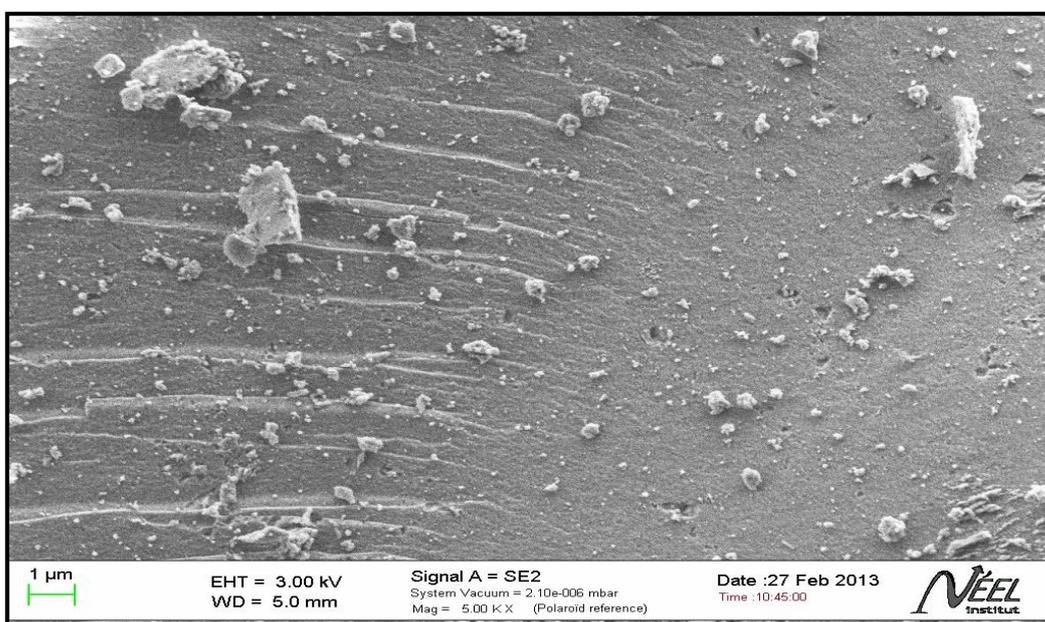


**Figure 12:** Spectre DRIFT de la ferrihydrite préparée

### I. 3. 1. 2. Caractérisation texturale

#### Analyse MEB

L'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de la ferrihydrite préparée est présentée dans la **Figure 13**. Elle montre un caractère amorphe confirmant la formation du 2-line ferrihydrite. D'après Jolivet (1994), ceci est dû à la petite taille des domaines de diffraction cohérente. Généralement, la ferrihydrite existe sous la forme de particules sphériques très fines, agglomérées (Wang et al., 2013a; Rout et al., 2012; Fedora, 2010).

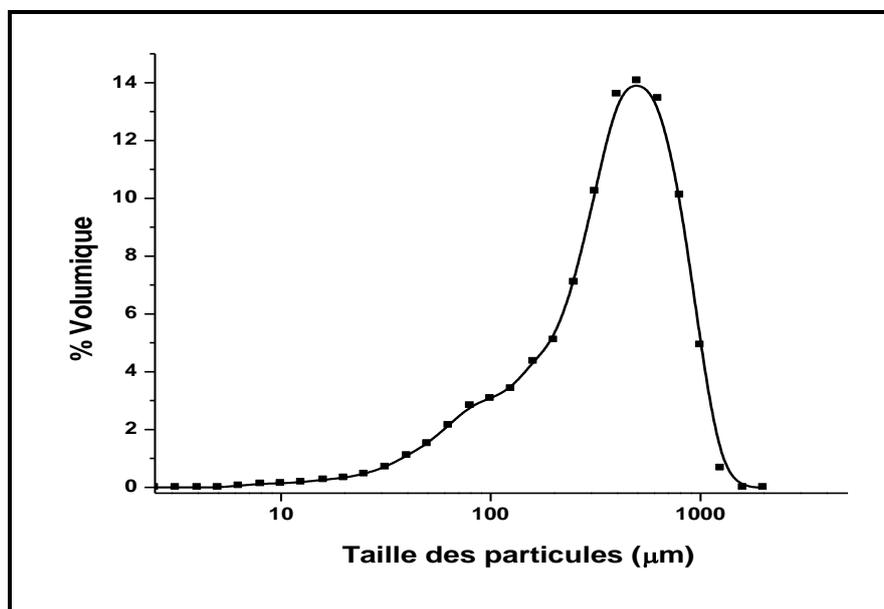


**Figure 13:** Photo MEB de la ferrihydrite préparée

#### Analyse Granulométrique

La représentation de la taille des grains en fonction du pourcentage volumique non cumulé permet une meilleure identification des fractions granulométriques qui constituent l'échantillon analysé. Le spectre granulométrique de la ferrihydrite est donné dans la **Figure 14**. L'analyse du fractionnement granulométrique volumique de la ferrihydrite brut montre que celui-ci se partage en deux fractions granulométriques distinctes: de 0 à 125µm et de 125µm à 1,65mm. La deuxième fraction représente un maximum de la taille moyenne des grains de la ferrihydrite à 500µm, représentant

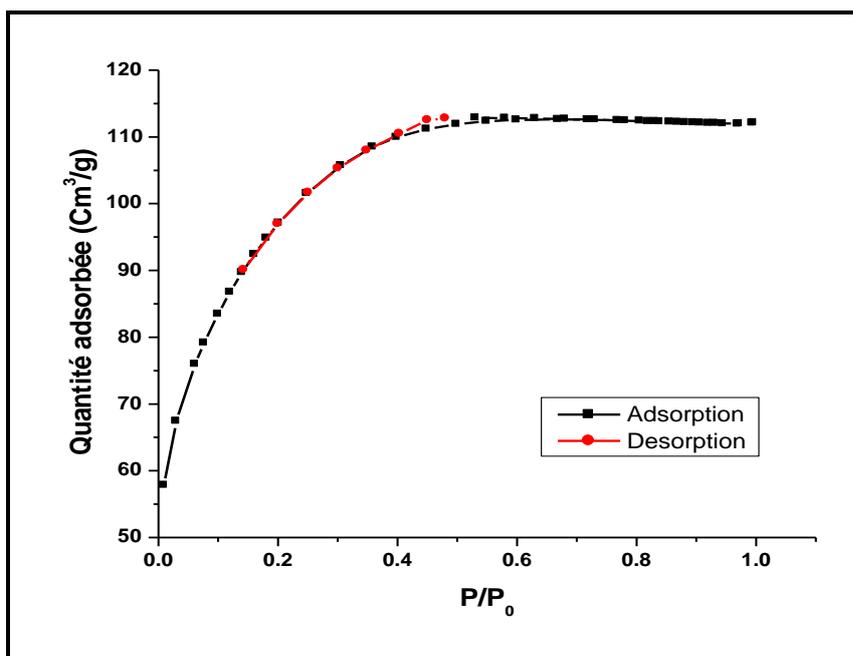
environ 14,05 % en volume, montrant ainsi que les particules de cette taille est majoritaire dans l'échantillon.



**Figure 14:** Répartition granulométrique des particules de la ferrihydrite préparée

### Analyse BET

La **Figure 15** représente les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote enregistrées pour la ferrihydrite préparée. Selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants (Fuller et al., 1993), l'isotherme d'adsorption de la ferrihydrite peut être assigné au type I, qui traduit une adsorption de type monocouche. D'après Hofmann et al (2004); Marrocchi et al (2005), l'isotherme adsorption-désorption de la ferrihydrite est caractéristique d'un solide présentant une distribution quasi continue de la taille des pores dans le domaine de transition entre les grands et les petits micropores et les mésopores avec une faible aire de surface spécifique. La valeur de la surface spécifique de la ferrihydrite préparée est de 349,9 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique de la ferrihydrite déterminée par diverses techniques varie de 100 à 700 m<sup>2</sup>/g; les valeurs de 200 ~400 m<sup>2</sup>/g semblent être typiques pour l'analyse BET-N<sub>2</sub> (Namryong, 2007). Le **Tableau 3**, résume les valeurs de la surface spécifique de la ferrihydrite données dans la littérature.



**Figure 15** : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur la ferrihydrite préparée

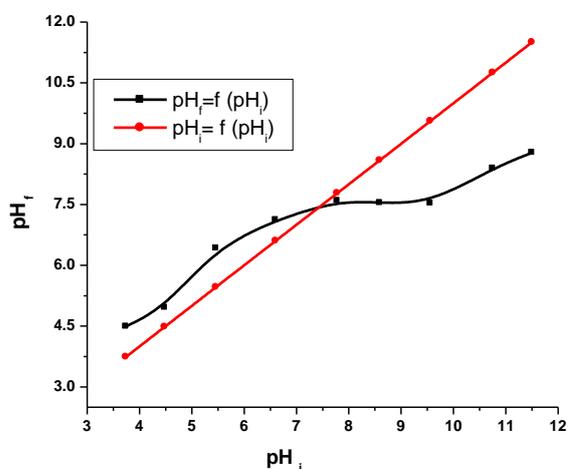
**Tableau 3** : Valeurs de la surface spécifique de la ferrihydrite dans la littérature

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
203	Stanjek et al., 1992
230	Axe et al., 1995
176~313	Weidler et al., 1997
206	Raven et al., 1998
215~301	Clausen et al., 2000
245 (± 10)	Scheinost et al., 2001
277	Leone et al., 2001
250– 380	Hofmann et Liang, 2007
~336	Debnath et al., 2010
180	Zhu et al., 2011
347,42	Wei et Xiang, 2012
293,73	Wei et Xiang, 2013
349,9	Cette étude

*pH du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)*

La charge d'une surface d'oxyde en milieu aqueux dépend à la fois de ses propriétés intrinsèques et des paramètres physico-chimiques de la solution. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption. La ferrihydrite préparée est caractérisé par un pH<sub>PZC</sub> neutre égal à 7,43 (**Figure 16**). Cette valeur se rapproche de celle donnée par Zhu et ces coauteurs (2011). D'après Puccia et ses collaborateurs (2015), la valeur la plus élevée est 8,7; elle est obtenue lorsque toutes les impuretés et CO<sub>2</sub> sont éliminées efficacement.

Selon le pH<sub>PZC</sub> mesuré dans notre étude, la surface de la ferrihydrite préparée est chargée négativement à pH>7,43 et positivement à pH<7,43. Les valeurs de pH<sub>PZC</sub> de la ferrihydrite synthétisée déterminées par différentes méthodes et données dans la littérature sont reportées dans le **Tableau 4**



**Figure 16:** pH<sub>PZC</sub> de la ferrihydrite préparée

**Tableau 4:** Valeurs de pH<sub>PZC</sub> de la ferrihydrite dans la littérature

pH <sub>PZC</sub>	Référence
8,3	Spandini et al., 2003
7	Smith et Ferris, 2003
7,9	Dyer et al., 2004
8,7	Antelo, et al., 2010
7,5	Zhu et al., 2011
7,8	Wei et Xiang, 2013
7,43	Cette étude

### I. 3. 1. 3. Analyses thermiques

La courbe ATG de la ferrihydrite préparée (**Figure 17**) se caractérise par quatre zones de perte de masse:

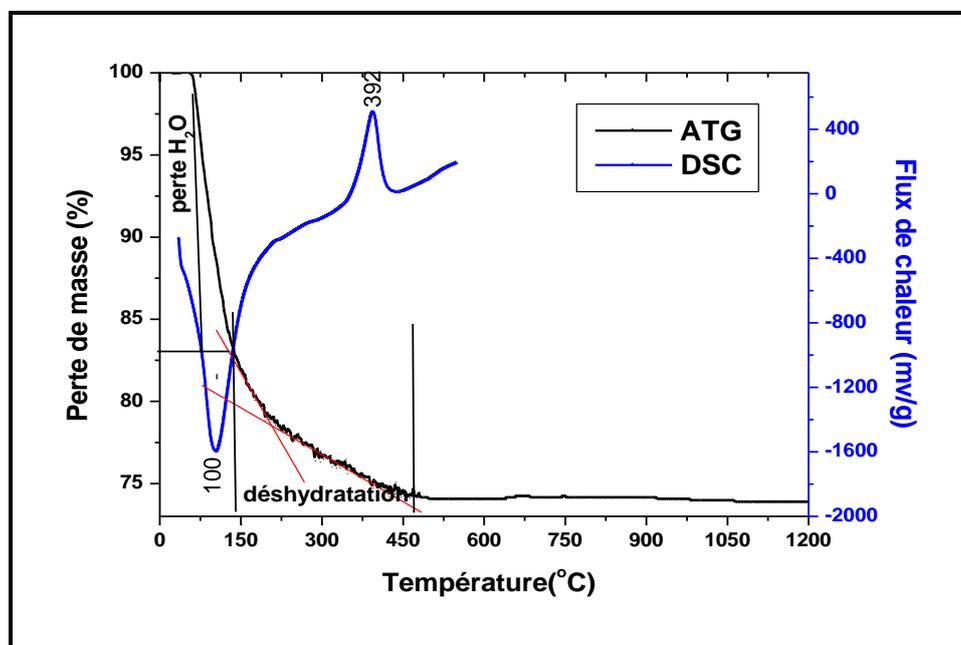
**La zone 1** (100°C): Correspond à une large déshydratation due à la perte en eau adsorbée. Elle est accompagnée du pic endothermique observé dans le spectre de DSC se produisant à ~100°C dû à l'élimination de l'eau (**Figure 17**).

**La zone 2** (100 à 200°C): Correspond à une perte de OH<sup>-</sup> de la structure de la ferrihydrite.

**La zone 3** (200 à 400°C): Correspond à la décomposition de la ferrihydrite. Les températures de décomposition de la ferrihydrite rapportées dans la littérature varient de 245 à 325°C (Ristic et al., 2007). Dans ce domaine de température, la courbe DSC de la ferrihydrite préparée, montre un pic exothermique autour de 392°C qui correspond à la formation de la prothohématite.

**La zone 4** (450 à 1200°C): Montre une stabilité, qui correspond à la formation de l'hématite et la cristallisation d'une phase amorphe (Pialy, 2009).

La perte de masse totale est de 21 %. Elle est comparables à celles observées dans plusieurs études (Boukhalfa et al., 2007 ; Wang et al., 2013a ; Rout et al., 2012).



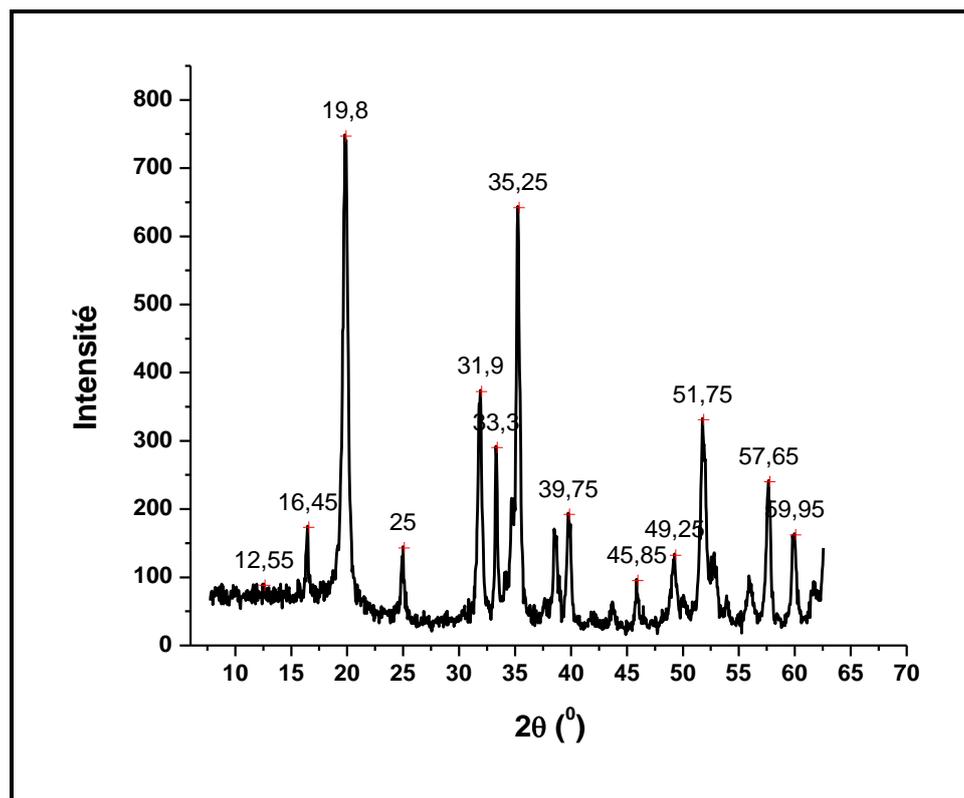
**Figure 17:** Spectres ATG et DSC de la ferrihydrite préparée.

### I. 3. 2. Caractérisation de la goethite préparée

#### I. 3. 2. 1. Caractérisation minéralogique

##### *Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)*

La qualité du diffractogramme obtenu (**Figure 18**) montre que la goethite préparée est bien cristallisée. Il met en évidence des pics intenses caractéristiques correspondant aux distances ( $d_{hkl}$ ) 0,448nm; 0,254nm; 0,177nm.



**Figure 18** : Spectre de diffraction X de la goethite préparée

##### *Analyse spectroscopique infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)*

Le spectre infrarouge en réflexion diffuse de la goethite préparée (**Figure 19**) montre une bande large à  $3127\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation des hydroxyles de la goethite ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) et qui peut être aussi attribuée à la vibration d'élongation du groupement OH des molécules d'eau de la surface (Mohapatra et al., 2010). Les bandes observées à  $893$  et  $797\text{ cm}^{-1}$  sont généralement considérées comme caractéristiques de la goethite. Elle sont attribuées à la vibration de déformation angulaire  $\delta\text{-OH}$  dans et hors plan de la goethite (Cornell et Schwertmann, 2003 ;

Mohapatra et al., 2010). La bande à  $639\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation Fe-O de la goethite (Pigna et al., 2006).

Le spectre expérimentale DRIFT est comparable à ceux des goethites préparées par différentes méthodes (Luengo et al., 2006; Pigna et al., 2006; Lakshmipathiraj et al., 2006; Mohapatra et al., 2010).

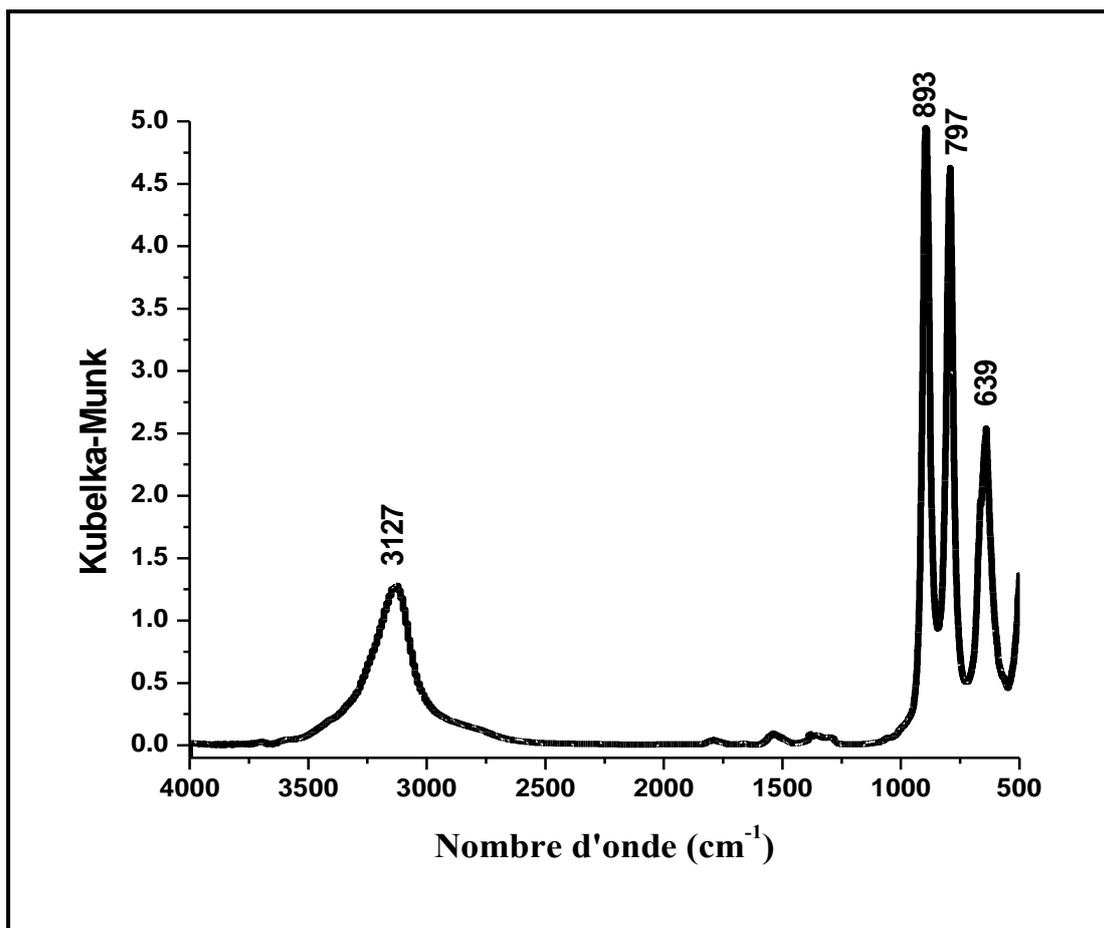
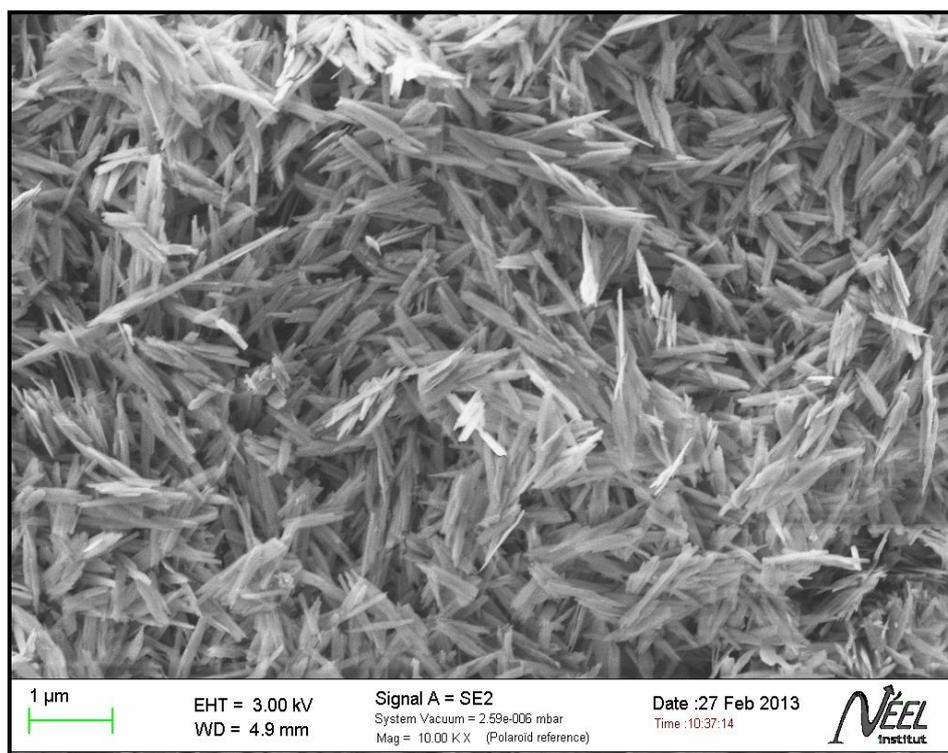


Figure 19: Spectre DRIFT de la goethite préparée

### I. 3. 2. 2. Caractérisation texturale

#### *Analyse MEB*

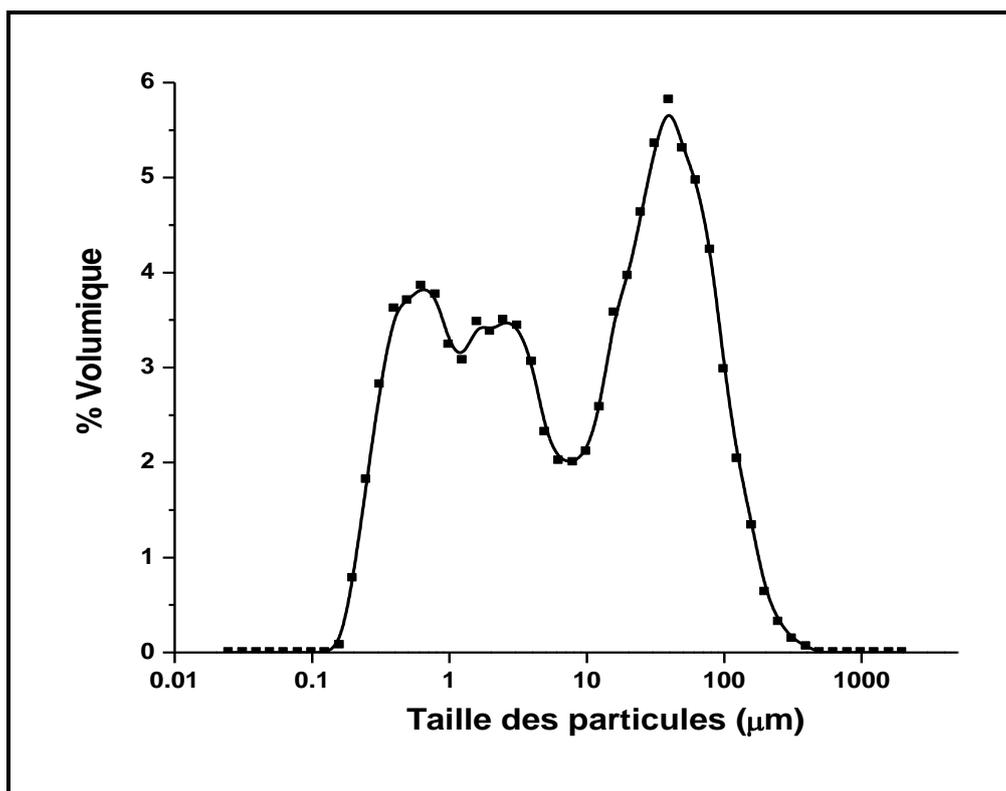
Le cliché obtenu en microscopie électronique à balayage de la goethite préparée (**Figure 20**) montre qu'elle est formée d'agrégats de cristaux fins sous forme aiguilles allongées (bâtons) uniformes de taille micrométrique qui correspond à la morphologie de la goethite (Ostergren et al., 2000; Swedlund et al., 2009). D'après Luengo et al (2006), les particules de la goethite ont une longueur d'environ 600 nm et une largeur d'environ 40 nm.



**Figure 20:** Photo MEB de la goethite préparée

#### *Analyse Granulométrique*

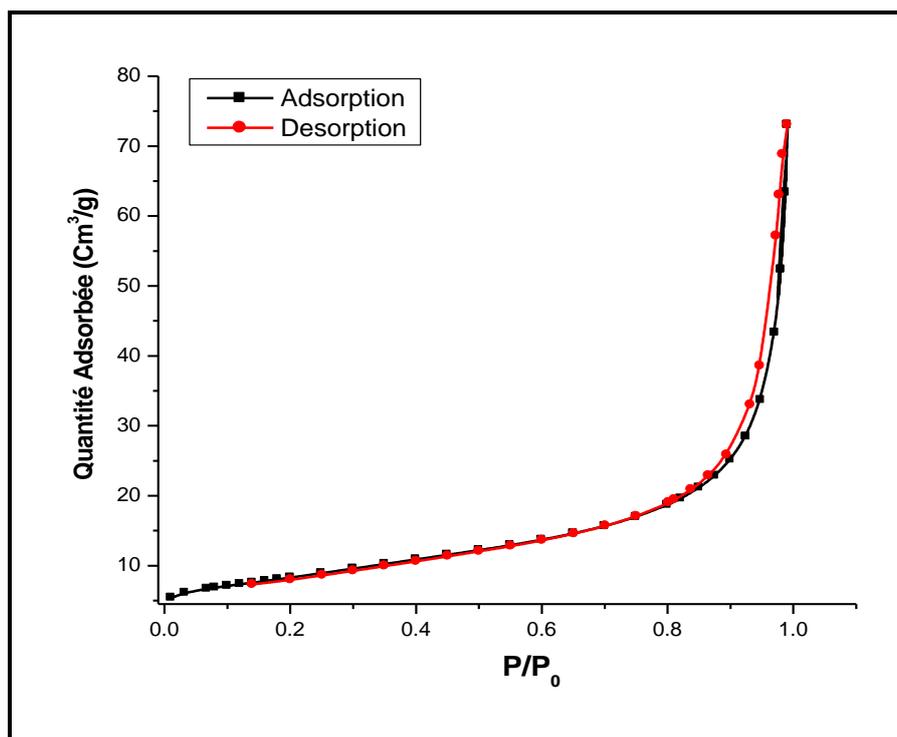
L'analyse granulométrique volumique de la goethite préparée (**Figure 21**) montre trois domaines granulométriques distinctes. Les deux premiers maxima sont attribués aux particules plus fines et le troisième aux particules de taille micronique.



**Figure 21:** Répartition granulométrique des particules de la goethite préparée

### *Analyse BET*

Les isothermes d'adsorption/désorption de la goethite préparée sont présentées dans la **Figure 22**. Une légère hystérèse est observée. Les branches d'adsorption et de désorption sont superposées jusqu'à une pression relative entre  $0,8 < P/P_0 < 1$ , indiquant la présence de mésopores. L'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sur la goethite préparée montre une isotherme de type II selon la classification de l'IUPAC. Cette isotherme est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre (Soubeyrand-Lenoir, 2012). L'absence de parallélisme des isothermes avec l'axe des ordonnées aux faibles pressions ( $P/P_0 < 0,02$ ) révèle qu'il n'y a pas de microporosité dans la goethite préparée.



**Figure 22:** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur la goethite préparée

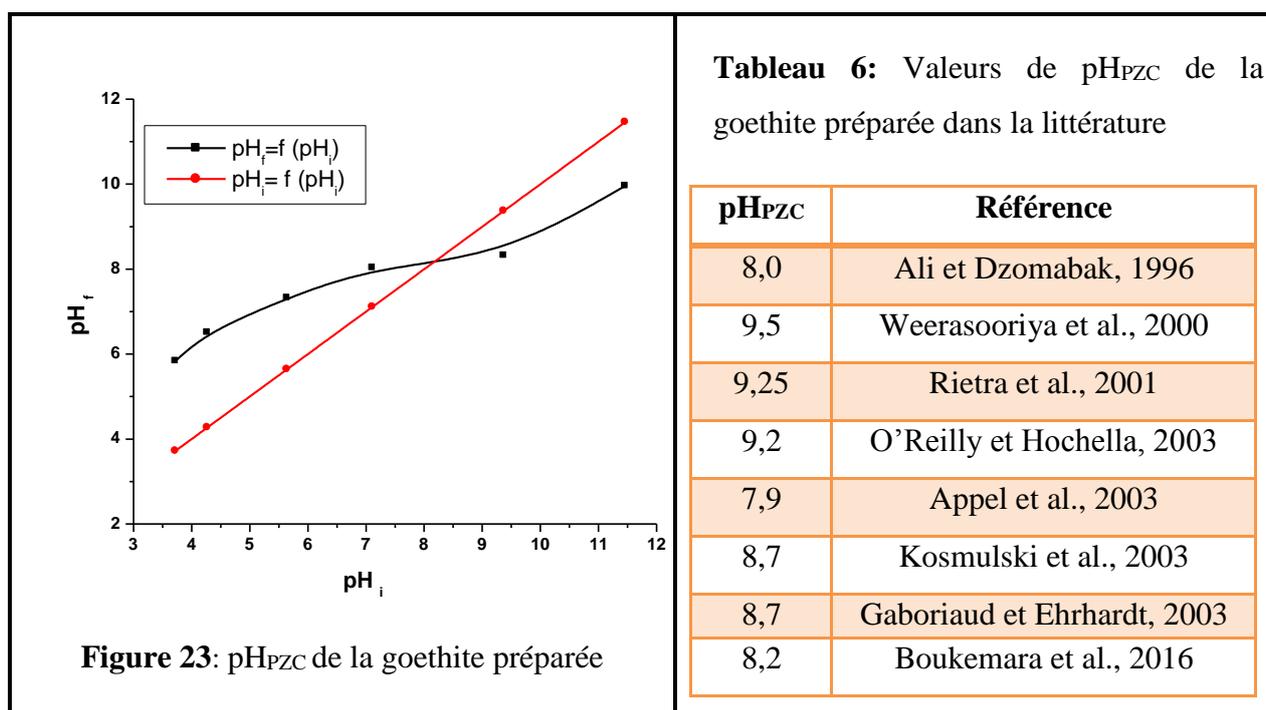
La surface spécifique mesurée de la goethite préparée dans la présente étude est de 29,6 m<sup>2</sup>/g. Une valeur de 33,5 a été rapportée par Gao et Mucci (2001). Cependant, des valeurs plus élevées ont été rapportées dans la littérature (**Tableau 5**). Il a été suggéré que la différence entre ces valeurs reflète les différents taux d'addition de la base dans la préparation de la goethite (Ostergren et al., 2003).

**Tableau 5:** Valeurs de la surface spécifique de la goethite dans la littérature

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
70	Cornell et Schindler, 1980
96.4	Geelhoed et al., 1997
33,5	Gao et Mucci, 2001
104	Lin et al., 2004
77,8	Pucciaa et al., 2009
63	Kim et al., 2011
45	Wang et al., 2013a
29,6	Boukemara et al., 2016

**pH du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)**

La valeur de pH<sub>PZC</sub> de la goethite préparée est de 8,2 (**Figure 23**). Dans la littérature, les valeurs de pH<sub>PZC</sub> de la goethite varient de 7,0 à 9,5. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003), il est difficile d'utiliser des titrages potentiométriques pour déterminer la valeur de pH<sub>PZC</sub> des goethites synthétiques parce que les échantillons synthétisés présentent une grande variété de formes et de tailles en fonction de la façon dont ils ont été synthétisés. Le **Tableau 6** regroupe les valeurs de pH<sub>PZC</sub> de la goethite données dans la littérature.

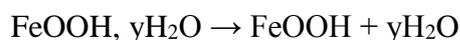


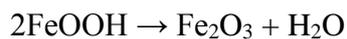
**Figure 23:** pH<sub>PZC</sub> de la goethite préparée

**I. 3. 2. 3. Analyse thermogravimétrique**

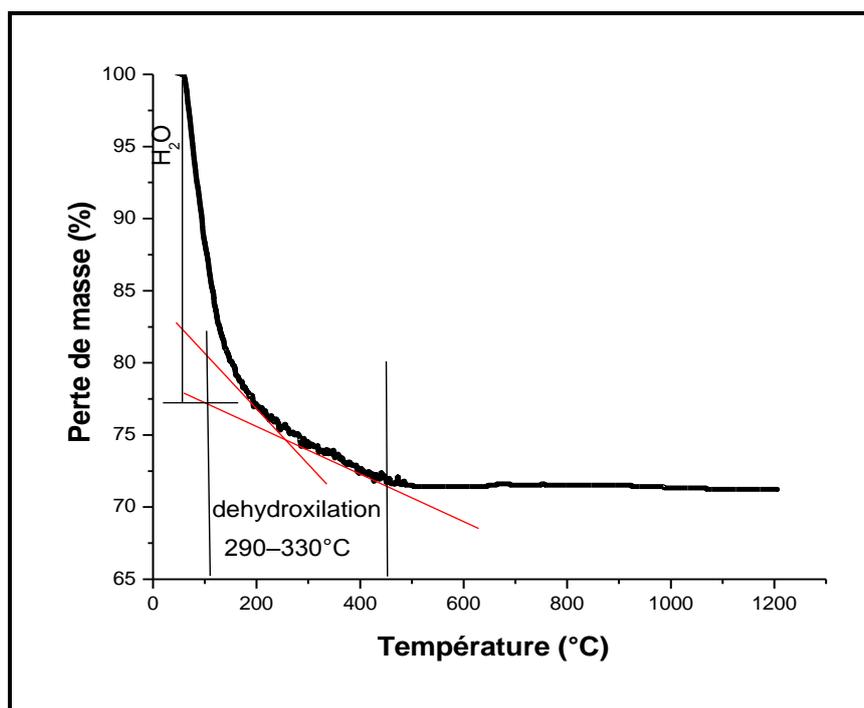
La **Figure 24** montre le thermogramme de la goethite préparée. Deux étapes de pertes de masse peuvent être observées:

La première étape (100°C et 250°C) correspond à la perte de l'eau d'hydratation, et la disparition des hydroxyles superficiels et structuraux. La perte de masse est au environ de 25%. Généralement la quantité totale d'eau perdue peut avoir deux origines: l'eau d'hydratation adsorbée à la surface et l'eau de structure selon les équations respectivement:





La deuxième étape (250°C et 450°C) correspond à la transformation en oxyde. La perte de masse correspond aux réarrangements de l'hématite formée et à la migration de molécules d'eau dans le réseau de pores créé par cette transition (Perlot, 2001). Il est rapporté que la goethite chauffée dans l'air au-dessus de 300°C se transforme en hématite et qu'à 400°C, les pics de DRX de la goethite ont presque disparu et ont été remplacés par ceux de l'hématite (Chitrakar et al., 2006).



**Figure 24:** Spectre ATG de la goethite préparée

La température exacte de la déshydroxylation de la goethite et la formation de l'hématite dépend principalement de la cristallinité, de la taille et de la morphologie des cristaux de la goethite. Il a été reporté, la formation d'une phase d'hydrohématite [ $\text{Fe}_{1.83}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$ ] pendant la déshydratation thermique de la goethite dans l'intervalle de température (180-250°C) (Prasad, 2006) et une transformation directe en hématite, à environ 220°C (Walter et al., 2001).

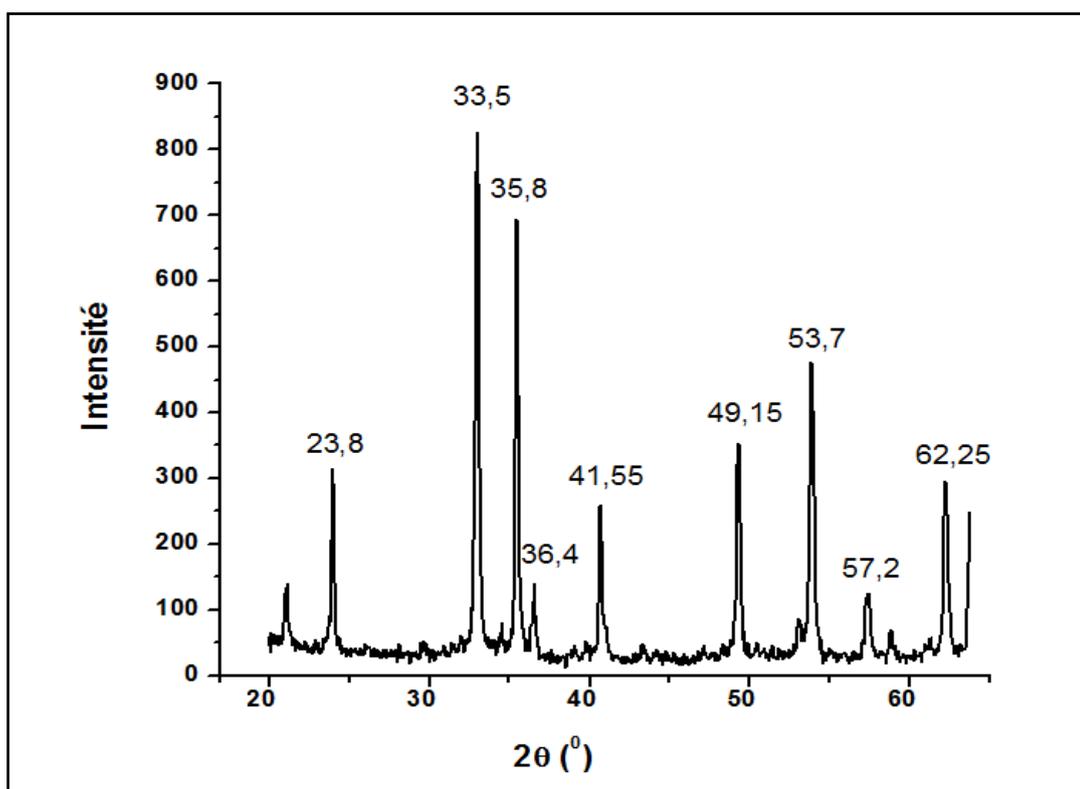
La perte de masse totale est de 28% ; elle est comparable à celles enregistrées dans plusieurs études (Wang et al., 2013a; Chitrakar et al., 2006).

### I. 3. 3. Caractérisation de l'hématite préparée

#### I. 3. 3. 1. Caractérisation minéralogique

##### *Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)*

Le spectre de diffraction des rayons X de l'hématite préparée (**Figure 25**), montre la présence des pics correspondants aux  $d_{hkl}$ . 0,373 ; 0,267 ; 0,251 ; 0,217 ; 0,217 ; 0,180 ; 0,160 ; 0,148nm. Ces raies ont été aussi observés dans d'autres études (Wang et al., 2013a; Dimirkou et Ioannou, 2002).



**Figure 25:** Spectre de diffraction X de l'hématite préparée

##### *Analyse spectroscopique infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)*

Dans le spectre DRIFT de l'hématite préparée (**Figure 26**), les bandes observées à 554 et 474  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration Fe-O des nanoparticules de ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Jarlbring et al., 2005). Celles observées à 801 et 898  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration

de (Fe-OH) (Adegoke et al., 2014); elles peuvent être en relation avec la présence de cristaux de la goethite.

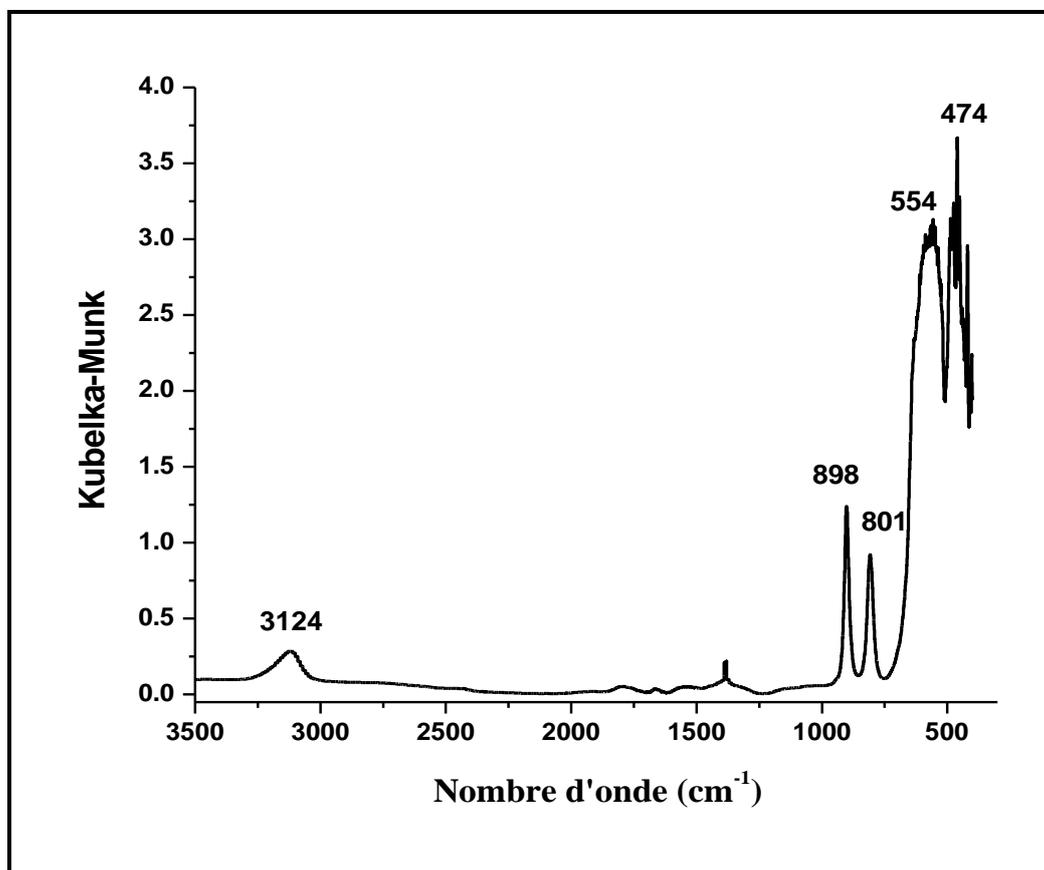
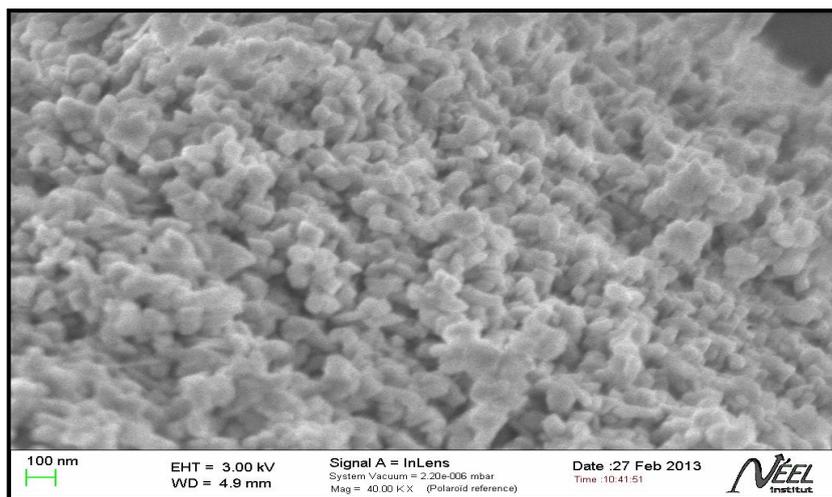


Figure 26: Spectre DRIFT de l'hématite préparée

### I. 3. 3. 2. Caractérisation texturale

#### Analyse MEB

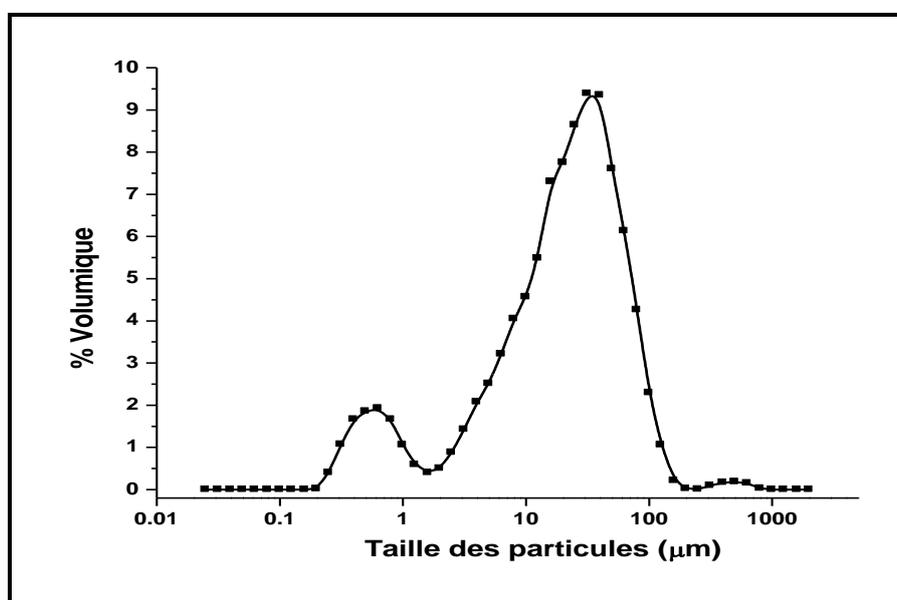
L'image de la microscopie électronique à balayage permet de voir que les grains de l'hématite préparée sont de forme sphérique et partiellement agrégés (Figure 27). Ce qui est en accord avec plusieurs études. L'utilisation de la Micrographies TEM a révélé que les cristaux unidimensionnels de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de rhomboïde à géométrie hexagonale et que la taille des particules est environ de 10-20nm (Parikh et Chorover, 2006).



**Figure 27:** Photo MEB de l'hématite préparée

### Analyse Granulométrique

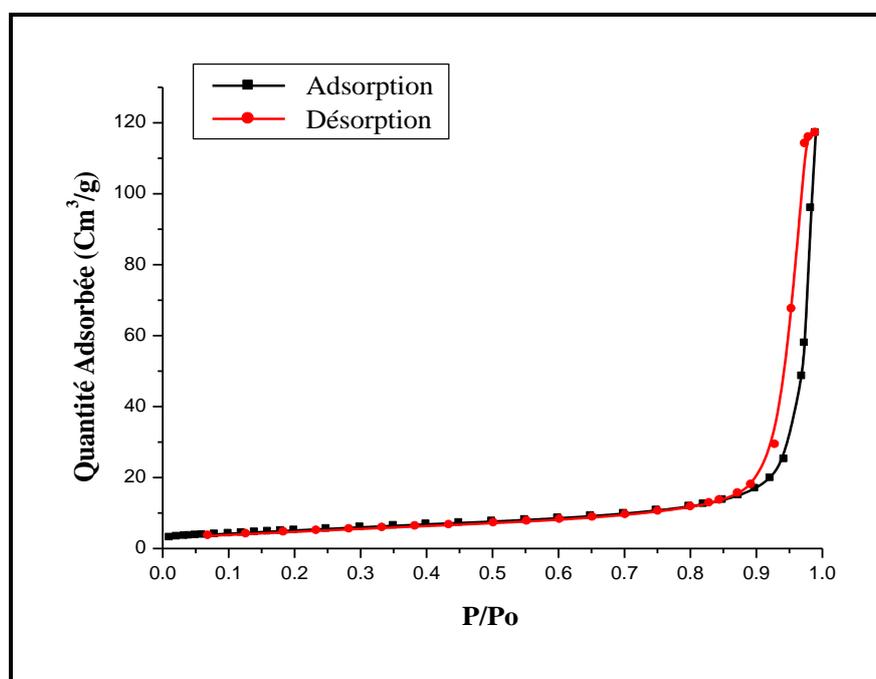
La **Figure 28** illustre la distribution de la taille des particules de l'hématite préparée. Deux maxima sont observés. Le plus important est obtenu dans le domaine (1,65-195 $\mu$ m), avec un pourcentage en volume de 9,29 %. D'après Wang et al., 2013a et Cuong et al., 2014, la taille moyenne des particules d'hématite rhomboédrique est environ 50nm -100 nm.



**Figure 28:** Répartition granulométrique des particules de l'hématite préparée

**Analyse BET**

La **Figure 29** illustre les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur l'hématite. Conformément à la classification de l'IUPAC, elle peut être considérée comme une isotherme de type IV. Elle présente une légère hystérésis caractéristique des solides mésoporeux (Cuong et al., 2014). L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses, mais pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur variable pouvant être parfois réduit à un point d'inflexion (Soubeyrand-Lenoir, 2012). Les résultats obtenus par Cuong et al (2014) montrent aussi une isotherme d'adsorption-désorption de type IV sur des nanoparticules d'hématite avec une légère hystérésis et la présence de la mésoporosité.



**Figure 29:** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur l'hématite préparée

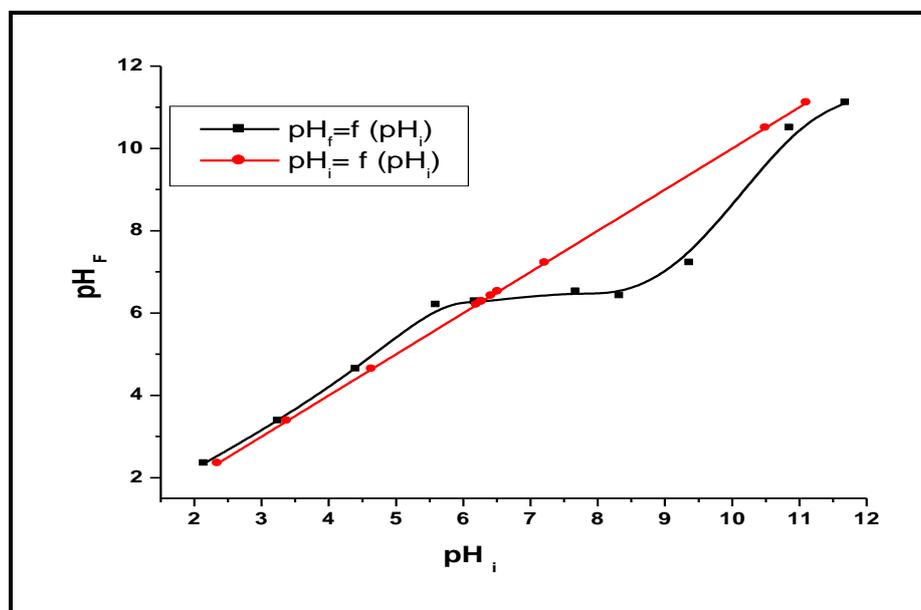
La surface spécifique de l'hématite préparée est de  $18 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette faible valeur indique qu'elle possède une faible porosité. Les valeurs de la surface spécifique de l'hématite préparée et commerciale données dans la littérature sont résumées dans le **Tableau 7**.

**Tableau 7:** Valeurs de la surface spécifique de l'hématite dans la littérature

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
47,01	Ioannou et Dimirkou, 1997
18,8	Dimirkoua et al., 2002
9,12	Huang, 2004 (Hematite commerciale)
56	Elzinga et Sparks, 2007
5,3	Huang et al., 2009 (Hematite commerciale)
18	Boukemara et al., 2014

***pH du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)***

Le pH du point de charge zéro de l'hématite préparée est de 6,35 (**Figure 30**). La charge de surface est négative à pH > 6,35 et positive à pH < 6,35. Cette valeur est très proche de celle rapportée par Préocanin, et ses coauteurs (2002). Les valeurs de pH<sub>PZC</sub> de l'hématite mesurées par la méthode drift et la méthode du point isoélectrique sont présentées dans le **Tableau 8**.

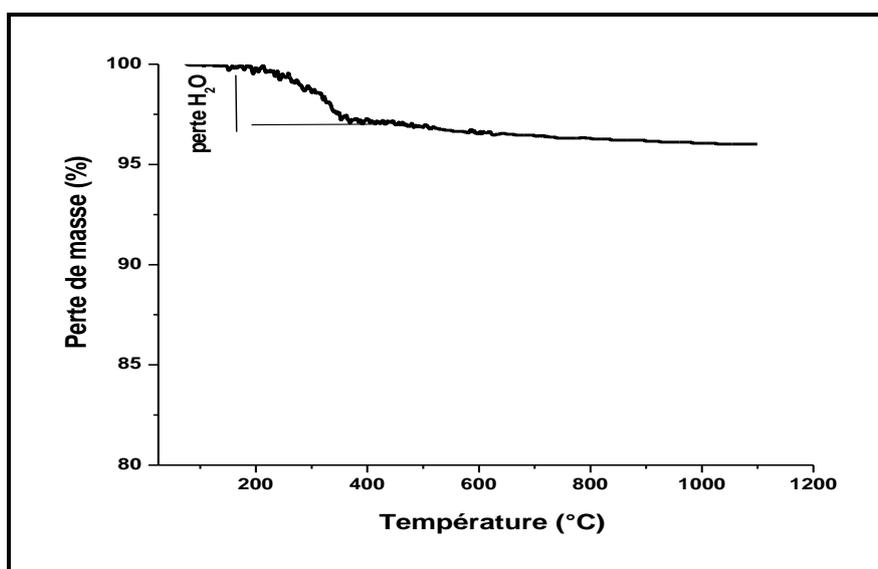
**Figure 30:** pH<sub>PZC</sub> de l'hématite préparée

**Tableau 8:** Valeurs de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de l'hématite dans la littérature

$\text{pH}_{\text{PZC}}$	Références
8,5	Liger et al., 1999
6,3	Preocanin et al., 2002
8,5	Pochard et al., 2002
6,8	Rao et al., 2003
7,3	O'Reilly et Hochella., 2003
8,8	Wang et al., 2013a
6,35	Boukemara et al., 2014

### I. 3. 3. 3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique de l'hématite préparée est représentée par la courbe de la **Figure 31**. La perte de masse totale au cours de l'analyse est faible. Elle est au environ de 3,5-4% et elle correspond à la perte de l'eau physisorbée et des hydroxyles de surface. Dans le domaine de température de 450°C à 1100°C la perte de masse est environ 1%. L'hématite ne subit aucune transformation.

**Figure 31:** Spectre ATG de l'hématite préparée

## **Conclusion**

La caractérisation des trois oxyhydroxydes de fer préparés montre que la ferrihydrite présente des micropores avec une grande surface spécifique. Cependant, la goethite et l'hématite sont caractérisées par des surfaces spécifiques plus faibles avec la présence de mésopores. La taille des particules des oxyhydroxydes de fer préparés augmente suivant l'ordre:

Hématite < Goethite < Ferrihydrite

Selon les  $pH_{pzc}$ , les interactions électrostatiques des anions avec les oxyhydroxydes de fer préparés sont favorisées à  $pH < 7,43$  pour la ferrihydrite, à  $pH < 8,2$  pour la goethite, et à  $pH < 6,35$  pour l'hématite.

# ***CHAPITRE II***

***FIXATION DES IONS  
PHOSPHATE SUR  
LES OXYHYDROXYDES DE FER***

## II. 1. Synthèse bibliographique

### II. 1. 1. Le Phosphore

Le phosphore, (P) est le 11<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur Terre où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux. Il fait partie des cinq éléments nutritifs essentiels (carbone, hydrogène, oxygène, azote et phosphore) à la croissance des végétaux. C'est un composant essentiel du vivant (nucléotides, ADN), il joue un rôle clé dans le transfert d'énergie (ATP). Il entre également dans la composition des protéines (Ramade, 1998). Le phosphore est présent naturellement dans le milieu aquatique à de faibles concentrations. La concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0,01mg/L (Durrant, 1999).

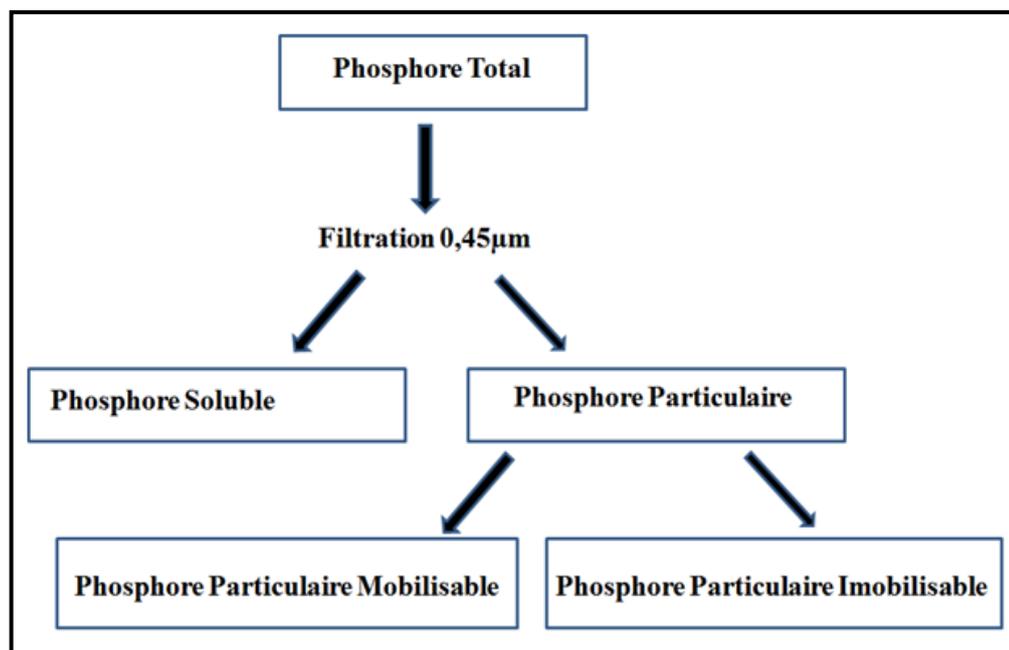
Le phosphore introduit dans les écosystèmes aquatiques est acheminé par les fleuves aux zones côtières et fertilise les eaux littorales qui, de ce fait, sont, généralement très productives en phytoplancton et algues marines (Némery, 2003). La majorité des apports de phosphore provient des sources ponctuelles et diffuses. Les sources ponctuelles sont les rejets de stations d'épuration des eaux usées urbaines et industrielles. Ils sont responsables de la plus grande part des rejets de phosphore dans les eaux de surface (Ademe, 2000). Les sources diffuses sont assez difficiles à quantifier et donc à contrôler. La pluie et les phénomènes de ruissellement qu'elle génère sur les différents types de sols, sont les principaux vecteurs de ces pertes d'origine diffuse (Némery, 2003). On estime à 10% la quantité totale de phosphore assimilée par les plantes, le reste est soit piégé dans le sol, soit se retrouve dans les cours d'eaux. L'excès de phosphore dans les eaux douces est responsable de ce qui est couramment appelé eutrophisation. Ce phénomène a été définie comme un enrichissement de l'eau en nutriments. Ce qui a pour conséquence l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes et la détérioration de la qualité de l'eau. Le phénomène d'eutrophisation commence dans une eau lorsque la concentration en phosphore est supérieure à 0,1 mg/L (Cabanès, 2006).

Le phosphore dans les eaux usées est essentiellement constitué de phosphore minéral et de phosphore organique (Rodier, 1996). Il est principalement sous forme d'orthophosphate en raison de l'hydrolyse des polyphosphates et du phosphore

organiques fixé par les bactéries (Dable et al., 2008). Les ions phosphate constituent la seule forme de phosphore assimilable par les végétaux).

### II. 1. 2. Les formes du phosphore dans l'environnement

Dans l'environnement aquatique, le phosphore est présent sous différentes formes. On distingue les formes dissoutes et les formes particulaires (**Figure 32**). Les formes organiques et inorganiques du phosphore sont présentes dans le milieu aquatique et dans la phase liquide des sédiments et subissent diverses transformations de natures biologique et chimique.



**Figure 32:** Schéma simplifié des formes du phosphore (Lemerrier, 2003)

Le phosphore dissous comprend les formes minérales d'ions orthophosphate, les polyphosphates et les formes organiques dissoutes. Il est constitué essentiellement d'ions phosphoriques ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), est considéré comme totalement biodisponible (Coulibaly, 2014 ; Azzouz, 2014). La forme du phosphore soluble dominante est l'orthophosphate résultant soit de l'activité biologique soit d'une libération de la phase solide, induite par une modification des caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, potentiel rédox) (Andrieux, 1991).

Les polyphosphates sont des groupements phosphates reliés entre eux par des liaisons P-O-P pour former des composés linéaires appelés pyrophosphates ou cycliques appelés métaphosphates. Bien que présents à l'état de traces dans les eaux naturelles, les cellules bactériennes les utilisent comme réservoirs et régulateurs énergétiques (Michalet, 1998). Les polyphosphates qui proviennent pour une grande majorité des détergents utilisés dans les lessives, sont des composés très instables. Ils sont rapidement hydrolysés en orthophosphates dans les milieux aquatiques (Nemery, 2003).

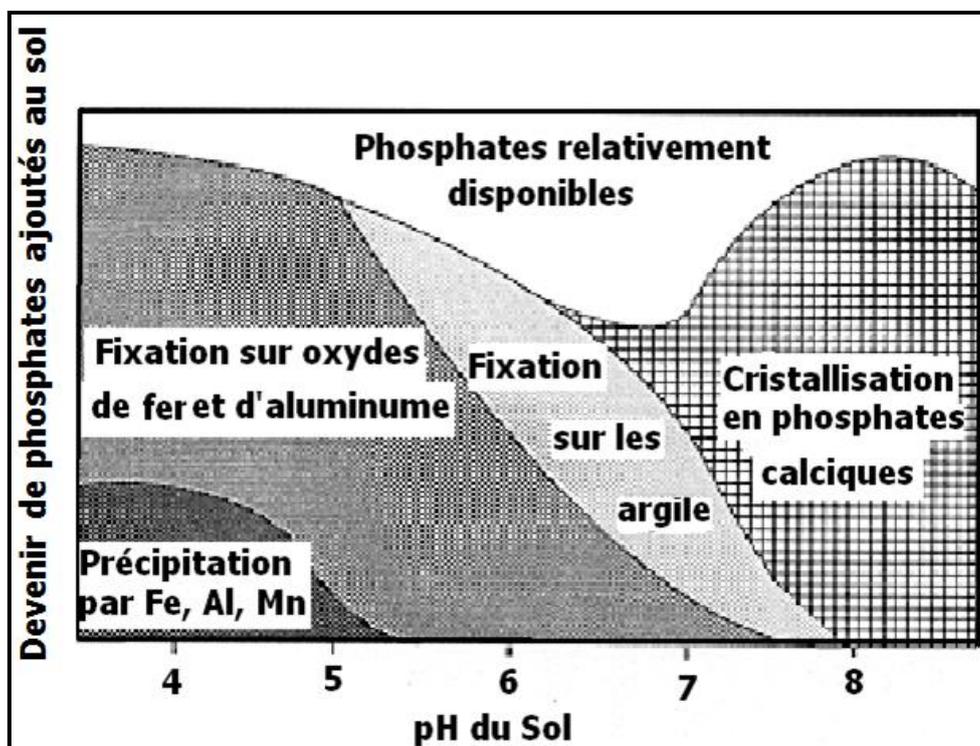
Le phosphore organique est constitué par les trioses phosphates, les acides nucléiques, les phospholipides, les acides phosphoriques de sucre et leurs formes dégradées (Azzouz, 2014; Némery, 2003; Lemerrier, 2003). Il s'agit, de produits provenant de l'activité biologique du sédiment soit par hydrolyse ou excrétion de cellules (Andrieux, 1991).

Le phosphore particulaire regroupe toutes les formes organiques qui peuvent être représentées par du matériel inerte tel que les débris végétaux ou animaux et les excréments animales ou par du matériel vivant tel que les bactéries et les protozoaires (Andrieux, 1991). Il intervient dans la transmission et le contrôle de l'énergie chimique dans les cellules par l'hydrolyse de la molécule d'Adénosine Triphosphate (ATP). Il apparaît également dans la biosynthèse des protéines par l'intermédiaire des acides nucléiques (Michalet, 1998 ; Azouz, 2014).

Le phosphore particulaire minéral peut être lié au calcium, au fer, à l'aluminium, ou aux argiles. Il peut former des sels très peu solubles. Sa minéralogie est extrêmement complexe. À l'exception de phosphate tricalcique dont la formule simplifiée est  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , les autres associations du phosphore sont très complexes (Lemerrier, 2003). De nombreuses formes cristallisées d'orthophosphates de Fe(III), hydratées ou anhydres, sont répertoriées. Certaines de ces variétés existent à l'état naturel (Delacourt, 2005).

Dans les sédiments, le phosphore ne peut être utilisable comme nutritif, mais il peut devenir biodisponible à la suite d'un certains nombres de processus biochimiques ou chimiques (Bonzongo, 1990) tels que la désorption et la remise en suspension des sédiments, la diffusion, la bioturbation, la dissolution, les échanges de ligands et le relargage à partir des cellules vivantes (Kouakou et al., 2014). Le phosphore biodisponible pour les plantes dans la solution du sol, est défini comme la somme du

phosphore immédiatement disponible et du phosphore qui peut être libéré de la phase particulière par des mécanismes physico-chimiques tels que la désorption et la dissolution ou par des processus biologiques (Azzouz, 2014). La **Figure 33** présente le comportement physico-chimique du phosphore et les complexes formés par précipitation dans les sols



**Figure 33.** Evolution du phosphore en fonction du pH dans les sols (Quemeneur, 1987 dans Lemerrier, 2003)

### II. 1. 3. Élimination du phosphore des eaux

L'objectif de l'élimination du phosphore est de réduire sa quantité dissoute dans les effluents rejetés. Les techniques d'élimination du phosphore se divisent en deux catégories :

Celles qui font intervenir un procédé chimique qui met en œuvre la précipitation d'un sel de phosphore très insoluble et celles qui font intervenir un procédé biologique qui met en œuvre des microorganismes assurant l'élimination du phosphore.

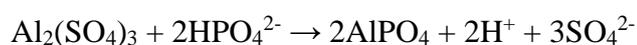
### II. 1. 3. 1. Elimination du phosphore par procédé chimique

L'élimination des composés phosphorés par traitement chimique comprend des opérations de précipitation et/ou coagulation-floculation. La précipitation consiste à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble qui est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation (Saad, 2008).

Les opérations de coagulation-floculation consistent en l'ajout d'un agent coagulant qui provoque l'agglomération des colloïdes en détruisant les forces physiques et électriques qui gardent ces particules séparées les unes des autres et leurs agglomérations en particules plus grosses. Le floculant est un polymère qui emprisonne la matière colloïdale agglomérée et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par gravité. Il est ajouté après la coagulation pour augmenter davantage la taille et la cohésion des flocons. Les agents chimiques servant de coagulants sont principalement des cations métalliques. Les sels de fer ou d'aluminium sont aujourd'hui les plus fréquemment utilisés (Saad, 2008; Vaillancourt, 2008).

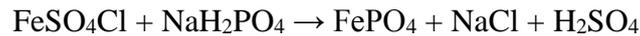
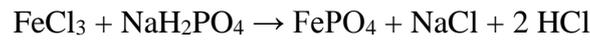
Le traitement du phosphore par précipitation chimiques peut être utilisé séparément ou en complément des techniques biologiques. Dans la chaîne de traitement des eaux usées, cette technique s'applique au niveau du traitement tertiaire (**Figure 34**).

L'alun réagit dans l'eau et donne de l'hydroxyde d'aluminium qui réagit avec le phosphore soluble. Ce procédé permet de réduire la teneur en phosphore en rendant le phosphore résiduel inaccessible, en le fixant et en le précipitant (Sigg et al., 2000). Le pH de l'effluent à traiter est d'une importance particulière pour la précipitation de l'aluminium. L'efficacité maximale du sulfate d'aluminium se situe aux alentours de pH 5,5-6,5 (Jenkins et al., 1971). Cependant, pour une élimination plus efficace, le pH de la solution doit être légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium. Selon Deronzier et Choubert (2004), plus le rapport molaire Al/P est élevé, meilleur est le rendement. Le sel d'aluminium le plus employé industriellement est le sulfate, qui en précipitant les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  donne la réaction suivante:



Le sel  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$  est parfois utilisé avec des effluents acides; sa réaction avec le phosphore libère des  $\text{OH}^-$  qui tamponnent le milieu (Cabanès, 2006 ; Coulibaly, 2014).

Les sels de fer généralement utilisés sont le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) et le chlorosulfate ferrique ( $\text{FeClSO}_4$  ou Clairtan) qui se présentent sous forme liquide. Les réactions chimiques dominantes entre les ions ferriques et les phosphates sont (Deronzier et Choubert, 2004):



Le cation métallique  $\text{Fe}^{3+}$  est ajouté sous forme de sel dissous. Lorsqu'il est mis en solution, il s'hydrate en  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  puis s'hydrolyse pour former différents complexes monomères, dimères ou trimères selon le pH de la solution  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  (Pallier, 2008 dans Merabet, 2016). L'augmentation du pH entraîne la formation d'un précipité amorphe d'hydroxyde de fer.

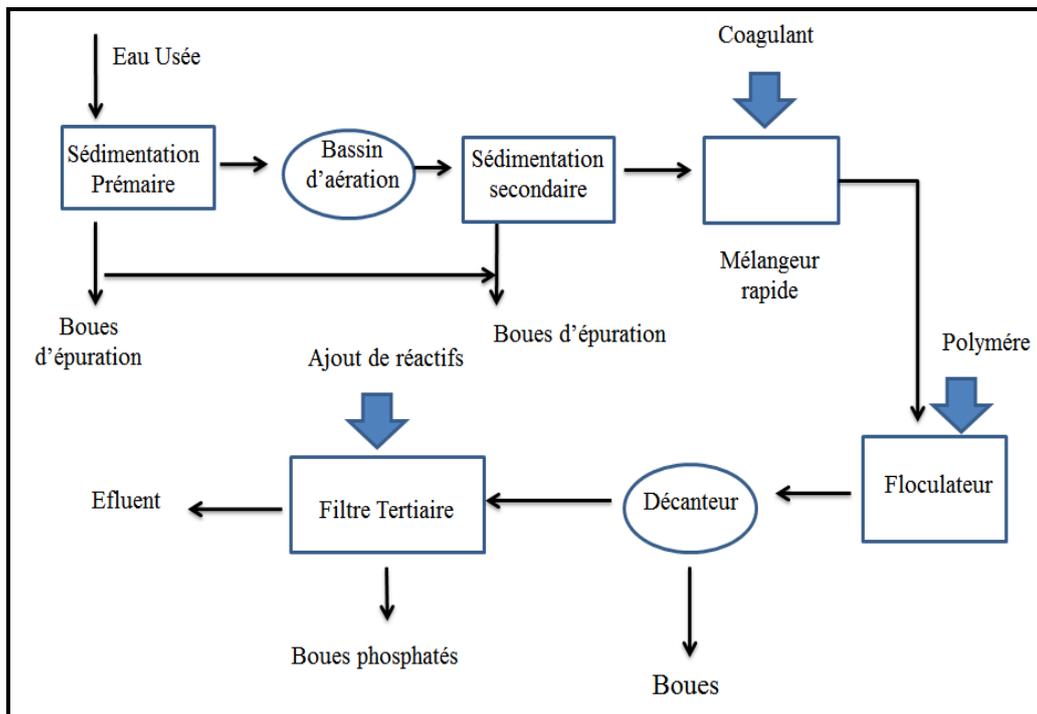
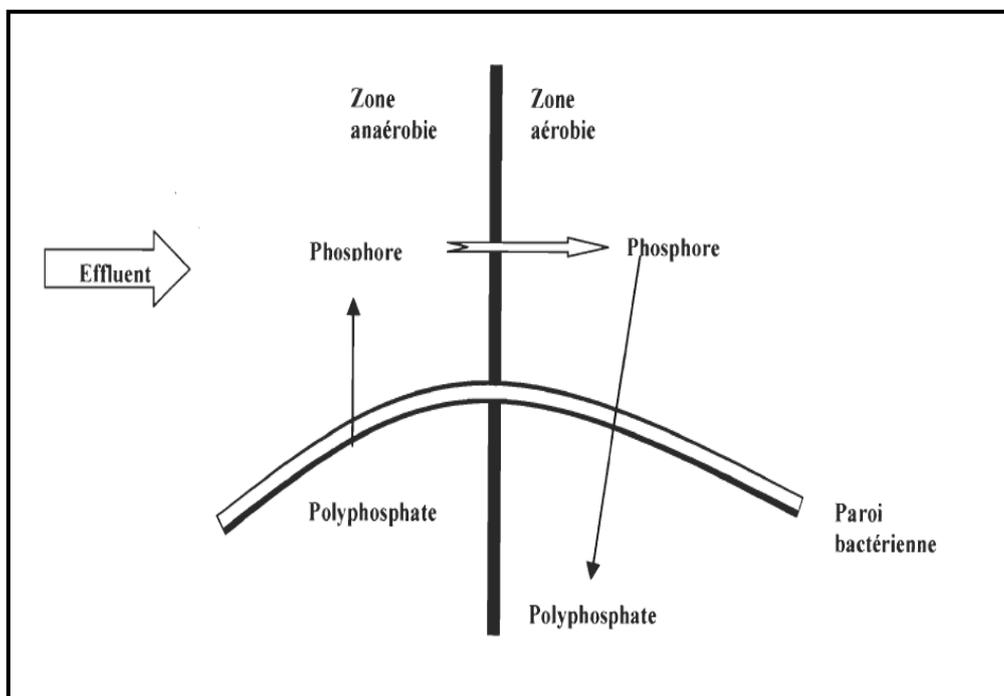


Figure 34: Schéma des étapes du traitement physico-chimique du phosphore

Les quantités de réactifs utilisés varient d'une station à l'autre. Ils dépendent des caractéristiques de l'effluent à traiter, de la concentration en phosphate de l'effluent mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu (pH, alcalinité, espèces organiques dissoutes, dureté de l'eau, etc), des conditions de brassage et des matières en suspension (Cabanès, 2006).

### II. 1. 3. 2. Elimination du phosphore par procédé biologique

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation de phosphore dans la biomasse. Le mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (Durrant et al., 1999) (**Figure 35**). En phase anaérobie, les bactéries relarguent des polyphosphates dans la solution, mais dès qu'elles sont replacées en phase aérobie, elles reconstituent leurs stocks en polyphosphates. Cette réabsorption est plus importante que ce qui avait été relargué en anaérobiose. Ainsi par succession de phases anaérobie-aérobie, le phosphore s'accumule progressivement dans ces micro-organismes jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 10% de leur poids sec (Cabanès, 2006; Saad, 2008).



**Figure 35:** Principe de la déphosphatation biologique (Saad, 2008)

Un des principaux avantages du procédé par traitement biologique est qu'aucune demande en réactif n'est nécessaire. Cependant, cette méthode exige de mettre en place un bassin d'anaérobiose et une gestion rigoureuse des boues afin d'éviter tout relargage intempestif de phosphore. Le rendement d'élimination du phosphore est très largement lié à la composition des eaux usées. Une forte concentration en DCO facilement assimilable étant favorable à la déphosphatation biologique. Lorsque les eaux brutes sont diluées, soit par des eaux parasites soit par les eaux de pluie, le rendement de déphosphatation diminue. Ce qui implique l'utilisation de réactifs chimiques pour la précipitation du phosphore non éliminé (Cabanès, 2006; Saad, 2008).

## II. 2. Matériel et Méthodes

### II. 2. 1. Essais de Fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer

Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique et aucune purification n'a été réalisée. Les solutions standards et les solutions mères sont maintenues à 4°C. Les solutions des ions phosphate sont préparées à partir de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Toutes les expériences sont réalisées en batch dans des béchers de 250 mL. Afin de pouvoir étudier les effets des différents paramètres résumés dans le **Tableau 9**, les solutions mélanges sont préparées par la combinaison de la solution des ions phosphate et une dose d'oxyhydroxyde. Le pH initial des mélanges est ajusté à l'aide des solutions de NaOH (0,1M ; 1M) et HCl (0,1M). Les mesures de pH sont réalisées en utilisant un pH mètre pH M210 équipé d'une électrode de verre combiné, en utilisant des solutions tampons analytiques.

**Tableau 9:** Essais de fixation des ions phosphate

Essais	Conditions Opératoires
Effet du pH (En absence des ions)	Concentration initiale des ions phosphate (1mM); temps de contact 60 minutes; Dose d'oxyhydroxydes de fer (2 g/L)
Effet du pH (En présence des ions compétiteurs)	Concentration initiale des ions phosphate (1mM); temps de contact 60 minutes; Dose d'oxyhydroxydes de fer (2 g/L); Concentrations des anions (1mM): $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{H}_2\text{O}$ ); $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ Concentrations des cations ( $10^{-5}\text{M}$ ): $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , $4\text{H}_2\text{O}$ ); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Effet de la concentration initiale des ions phosphate	Temps de contact 60 minutes ; pH ~ 5 ; Dose de l'oxyhydroxyde de fer (2 g/L)
Effet de la température	Concentration initiale des ions phosphate (1mM); temps de contact 30 minutes ; pH ~5 ; Dose de l'oxyhydroxyde de fer (2 g/L)

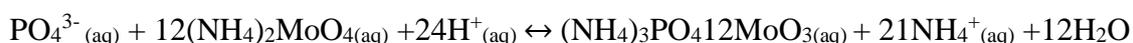
Les suspensions formées sont agitées pendant la période du temps désirée; les pH d'équilibre sont mesurés et les suspensions sont centrifugées à 3000 tours/minute durant 15 minutes. Les ions phosphate sont dosés dans les surnageant récupérés par spectrophotométrie UV-visible.

## II. 2. 2. Dosage des ions phosphate

Dans la présente étude, nous avons utilisé la méthode de dosage des orthophosphates par spectrophotométrie d'absorption moléculaire (Rodier, 2009).

La réaction de base consiste à combiner l'acide molybdique avec le phosphore ortho. La présence d'un composé réducteur conduira à la formation de complexes, véritables clusters d'atomes Mo et O<sub>2</sub> associés, à haut poids moléculaire et intensément colorés. Le choix du réducteur sera déterminant pour obtenir un composé présentant une absorption dans le visible reproductible et intense (Gautheyrou et Gautheyrou, 1989).

Dans notre étude, nous avons utilisé le molybdate d'ammonium. Les ions phosphate réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe phosphomolybdique.



Après réduction par l'acide ascorbique, une coloration bleue se développe. Le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur le tartrate double d'antimoine et de potassium.

Les mesures des absorbances sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux SHIMADZU 1650 PC (**Figure 36**) à la longueur d'onde de 700 nm en utilisant une cuve en quartz de 1cm.

Selon la relation de Beer-Lambert, à une longueur d'onde ( $\lambda$ ) donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution) :

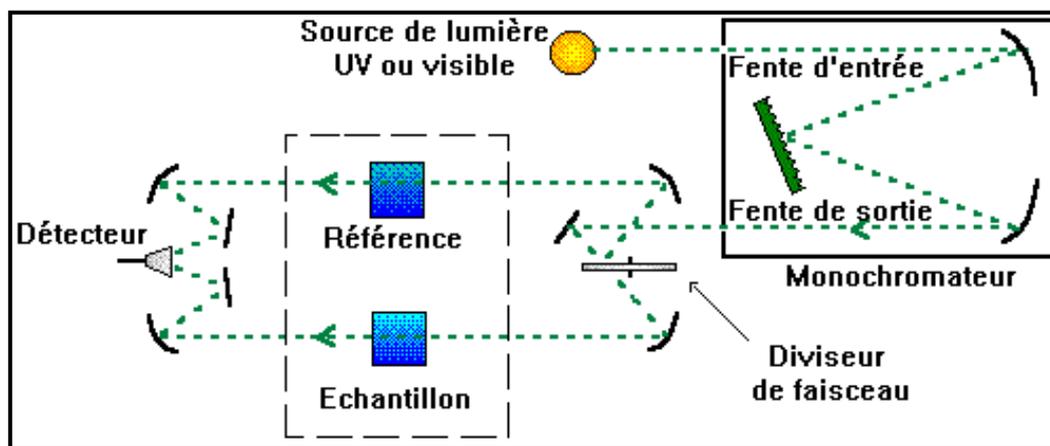
$$\log_{10} \left( \frac{I_0}{I_T} \right) = A_\lambda = \epsilon_\lambda l C,$$

$A_\lambda$ : l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité);

$C$ : la concentration de la substance dans la solution (en mol /L) ;

$l$ : la longueur du trajet optique (en cm);

$\epsilon$ : le coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption moléculaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ); Il rend compte de la capacité de l'espèce à absorber la lumière, à une longueur d'onde  $\lambda$  et il dépend de la température et de la nature du solvant.



**Figure 36:** Schéma de principe d'un Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau.

Une droite d'étalonnage est préalablement établie (**Annexe 1**).

### II. 2. 3. Analyse spectroscopique

Après fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer, les solides récupérés sont séchés puis caractérisés par la méthode DRIFT. Les mesures sont réalisées directement sur les poudres des échantillons solides mélangés avec du KBr. Les analyses spectroscopiques d'infrarouge sont réalisées de la même manière que les oxyhydroxydes bruts.

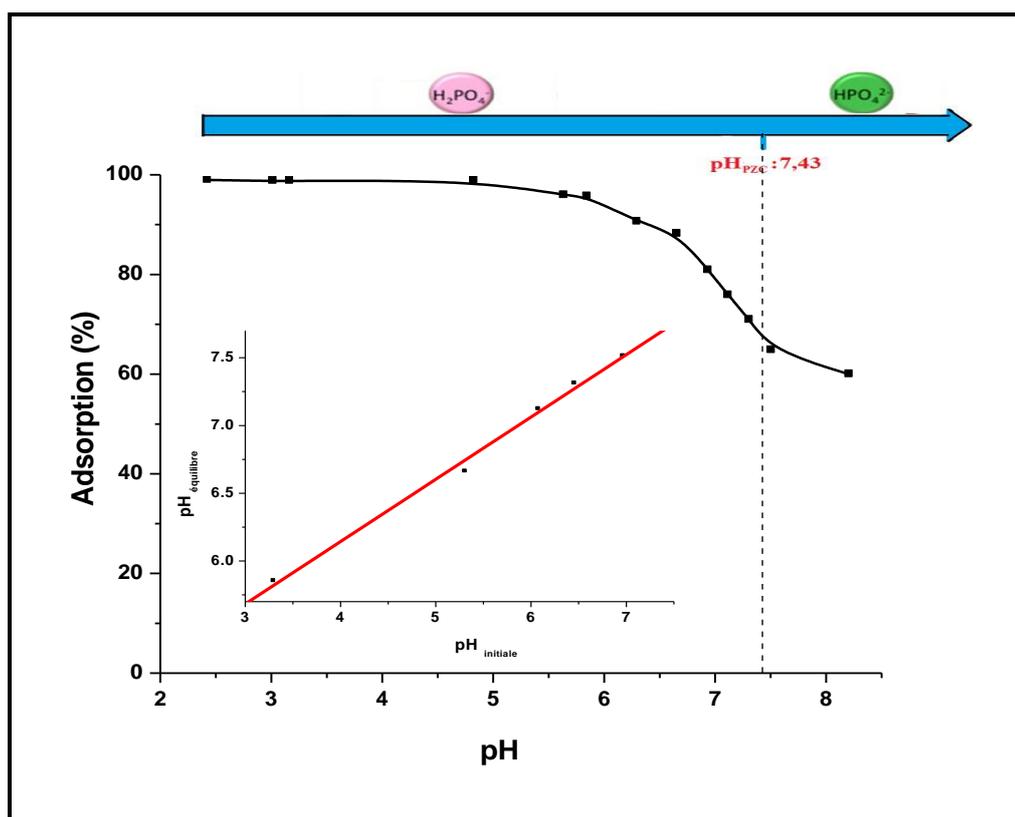
## II. 3. Résultats et Discussion

### II. 3. 1. Etude Macroscopique

#### II. 3. 1. 1. Etude macroscopique de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

##### II. 3. 1. 1. 1. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'évolution de la fixation des ions phosphate en fonction du pH par la ferrihydrite préparée est présentée dans la **Figure 37**. L'adsorption des ions phosphate par la ferrihydrite est plus favorable dans le domaine de pH acide. Le taux d'adsorption maximal atteint ~98% dans le domaine de pH 2,5 - 5, puis baisse graduellement avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre 56% à pH ~8.



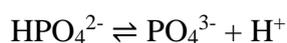
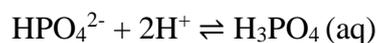
**Figure 37:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

( $C_0$  : 1mM; Dose de la ferrihydrite 2g/L; t: 1 h)

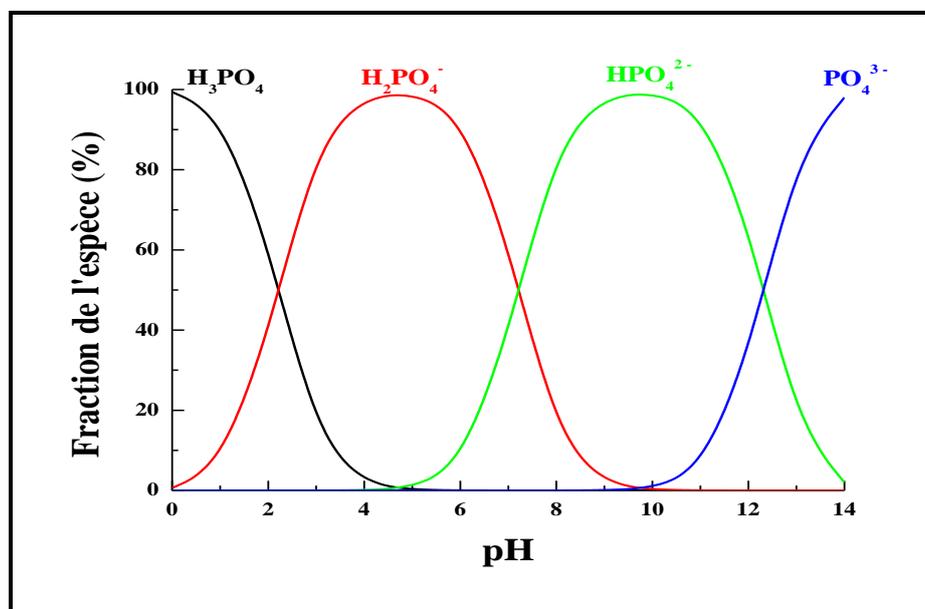
(En insertion: Evolution de  $\text{pH}_{\text{équilibre}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$ )

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 son augmentation (Boukhalfa, 2006). D'après Namryong (2007) l'adsorption maximale des anions se produit entre le pKa de l'acide et le PZC de l'oxyde de fer.

L'adsorption des ions phosphate en fonction du pH est dépendante de la spéciation aqueuse de l'ion phosphate et du degré de protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels surfaciques de la ferrihydrite. Selon le diagramme de spéciation des ions phosphate que nous avons tracé et présenté dans la **Figure 38**, les orthophosphates regroupent les formes oxydées du phosphore ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ); leur répartition dépend du pH du milieu. Elles sont caractérisées par les équilibres:



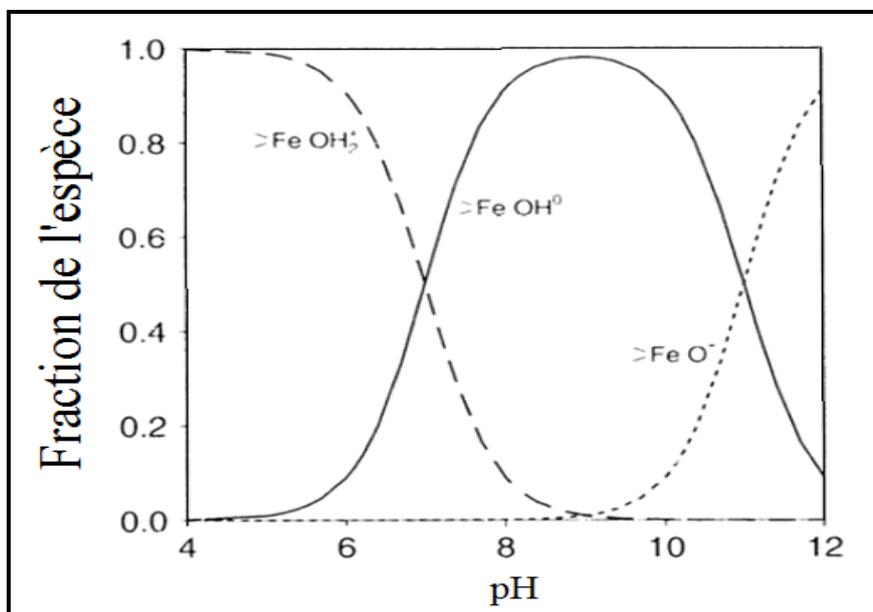
A  $\text{pH} < 5$ , l'espèce dominante est  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et la surface de la ferrihydrite est positivement chargée ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ), ce qui renforce les interactions électrostatiques.



**Figure 38:** Diagramme de spéciation des phosphates en fonction du pH

La charge de la surface des oxydes hydratés comme la ferrihydrite, est fortement liée au pH. Les groupes  $-OH$  attirent ou libèrent des protons en fonction du pH de la solution. Selon le diagramme de distribution des espèces de surface d'un oxyhydroxyde de fer (**Figure 39**), on peut noter que quand le pH diminue, il y'a protonation des hydroxyles singuliers coordonnés ( $Fe-OH$ ) et prédominance des groupes fonctionnels  $Fe-OH_2^+$ . Par conséquent, l'adsorption peut s'envisager comme une interaction électrostatique entre les ions phosphate et la charge positive de la ferrihydrite.

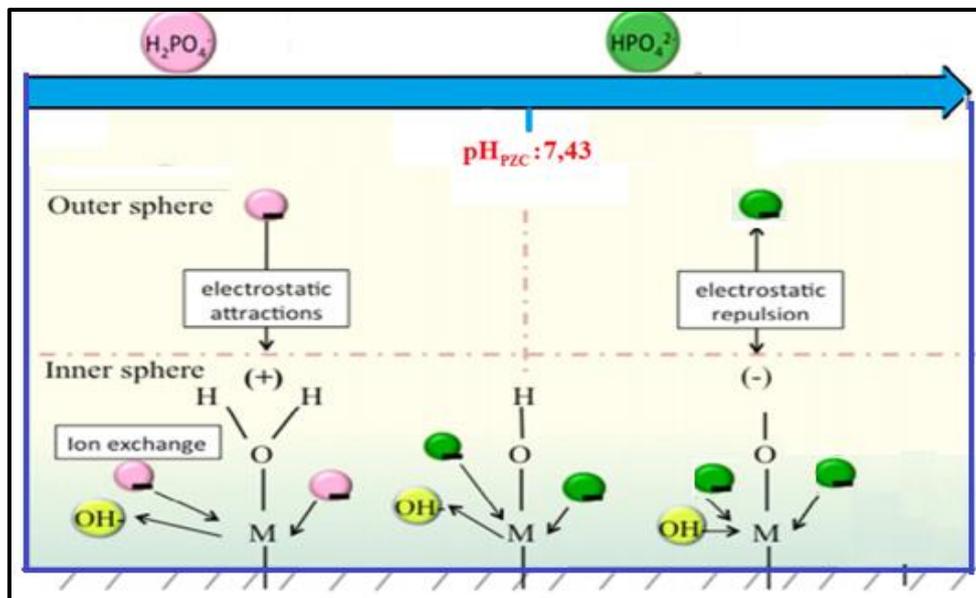
Dans le domaine de pH,  $6 < pH < 7$ , la diminution de l'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite s'explique d'une part par le fait que l'espèce aqueuse prédominante bascule de  $H_2PO_4^-$  vers  $HPO_4^{2-}$ , ce qui influe sur la formation des liaisons hydrogène puisqu'il y a un hydrogène de moins dans l'espèce  $HPO_4^{2-}$  (Chubar et al., 2005), et d'autre part, par la diminution des sites de surface protonés de la ferrihydrite. La spéciation de surface de la ferrihydrite change en passant de sites d'adsorption très réactifs chargés positivement à des sites neutres moins réactifs. Par conséquent, l'interaction entre les ions phosphate et la ferrihydrite diminue lorsque le pH augmente vers le  $pH_{pzc}$  de la ferrihydrite car la charge de surface de la ferrihydrite devient peu à peu nulle puis change de signe pour  $pH > 7,43$ .



**Figure 39:** Distribution des groupes positifs, négatifs et neutres sur la surface d'un oxyde de fer ( $pK_{a1} = 7,09$  ;  $pK_{a2} = 11,11$ ) (Cornell et Schwertmann, 1996)

À  $\text{pH} > 7$ , la diminution progressive de la fixation des ions phosphate est due à la déprotonation de la surface. Selon le diagramme de distribution (**Figure 39**), en milieu basique, la prédominance des espèces  $\text{Fe-OH}$ ,  $\text{Fe-O}^-$  est observée. La charge de surface est globalement négative pour les valeurs de  $\text{pH}$  supérieures au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (7,43). Ce qui implique que la diminution de la fixation des ions phosphate 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 favorisant la répulsion électrostatique. Cependant, l'échange de ligand ne nécessite pas la charge de surface positive et la présence des groupes  $\text{Fe-OH}$ . Ce qui explique les taux d'adsorption enregistrés à  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ . La compétition avec les ions  $\text{OH}^-$ , peut aussi contribuer à la diminution de l'adsorption des ions phosphate.

D'après la Figure insérée dans la **Figure 37**, A  $\text{pH} < 7,5$ , lorsque le  $\text{pH}$  initial augmente, le  $\text{pH}_{\text{équilibre}}$  augmente proportionnellement selon l'équation ( $\text{pH}_f = 1,187 \text{pH}_i$ ), ce qui peut être expliqué par la libération des  $\text{OH}^-$  de la surface lors de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite. Par conséquent, la fixation des ions phosphate sur la surface de la ferrihydrite peut être aussi due à un échange de ligand avec les ions hydroxyle. La **Figure 40** illustre les possibles mécanismes de fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite.



**Figure 40:** Illustration schématique des mécanismes d'adsorption des ions phosphate sur la Ferrihydrite (Adapté d'après Li et al., 2016)

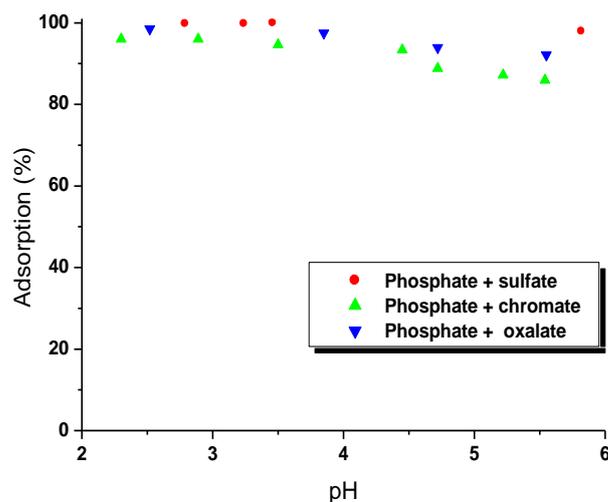
L'évolution de l'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite est en accord avec celles d'autres anions. Ainsi il a été reporté que le maximum d'adsorption des ions arséniate se produit dans le domaine de pH (4-9) (Raven et al., 1998), et celui des ions sulfate dans le domaine de pH (3-8) (Gu et al., 2016). Cette évolution a été aussi observée pour l'adsorption des ions phosphate sur le corindon (Halter, 2010).

### II. 3. 1. 1. 2. Effet de la présence des ions compétiteurs

#### *Effet de la présence des anions*

L'évolution de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite en présence des anions sulfate, oxalate et chromate est présentée dans la **Figure 41**. Nous pouvons remarquer que la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite est affectée par la présence des anions selon l'ordre: sulfate < oxalate < chromate. Généralement, l'influence des anions sur l'adsorption des ions phosphate est liée à l'affinité des anions vers l'adsorbant (Zhou et al., 2012). La présence des ions sulfate ne montre aucun effet sur la rétention des ions phosphate dans le domaine de pH (2,5-6). Ce qui est en accord avec l'étude de Zhang et ses coauteurs (2009), qui concerne l'adsorption des ions phosphate sur un adsorbant de type oxyde de (Fe-Mn). Cependant, un effet important a été observé dans le cas de l'oxyde de fer hydraté (Zhou et al., 2012).

Concernant l'effet de la présence des ions chromate, les résultats obtenus, montrent une diminution de la capacité d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite dans le domaine de pH (2-4), où le taux de diminution est environ 5%. Lorsque le pH augmente dans le domaine de pH (4-6), la présence des ions chromates implique une diminution du taux d'adsorption de 13% des ions phosphate sur la ferrihydrite. Cette diminution peut être expliquée par l'importance de l'adsorption des ions chromate aux pH proches du  $pK_{a2}$  (6,4) de l'acide chromique. Les ions chromates s'adsorbent fortement à faible pH sur la surface de l'hydroxyde de fer en absence des ions phosphate (Mustafa et al., 2001; Leckie et al., 1980). D'après Johnston et Chrysochoou, 2012, le chromate se lie aux surfaces minérales avec des forces intermédiaires à celles des ions phosphate et sulfate.



**Figure 41:** Effet de la présence des anions sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée. ( $C_0$ : 1mM ;  $C_{\text{anions}}$ : 1mM ; Dose de la ferrihydrite: 2g/L, t: 1 h)

**Tableau 10:** Diminution du rendement d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite en présence des anions compétiteurs.

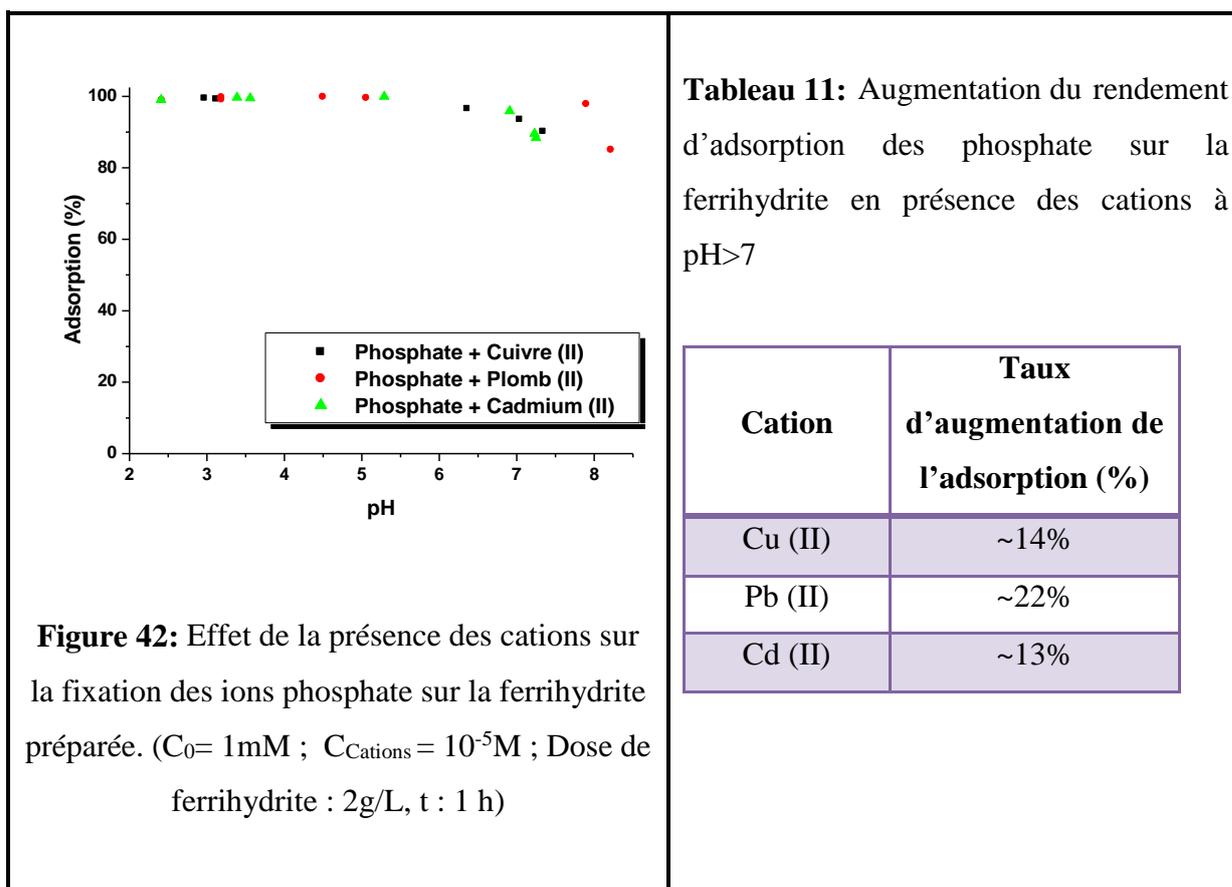
Anion	pH	Taux de diminution de l'adsorption (%)
Sulfate	[2-6]	Pas d'effet
Chromate	[2-4]	~5%
	[4-6]	~13%
Oxalate	[2-3]	Pas d'effet
	[3-6]	~5%

La présence des ions oxalates implique une légère diminution de l'adsorption des ions phosphate à  $\text{pH} \geq 4$ . Cette valeur est proche du  $\text{pK}_{a2}$  de l'acide oxalique (4,2). Les données du **Tableau 10** montrent que la présence des oxalates diminue légèrement le rendement de la rétention des ions phosphate; le taux de diminution est environ 5% dans le domaine de pH (3-6). Ce qui peut être expliqué par la fixation des ions oxalate. Une réduction maximale de l'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite synthétisée s'est produite lorsque les ions oxalate ont été introduit avant le phosphate (Violante et al., 2002). Les anions des acides qui se dissocient partiellement comme l'acide oxalique, sont plus adsorbés sur les surfaces des hydroxyde aux pH proches de leurs  $\text{pK}_a$  (Liu et al., 1999 dans Boukhalfa, 2006).

Les effets des anions étudiés sur la fixation des ions phosphate sur l'hydroxyde de fer fraîchement préparé (**Annexe 2**) suivent l'ordre: sulfate < chromate < oxalate. Ce qui implique que la diminution du taux de fixation des ions phosphate en présence des ions chromate est en relation avec l'augmentation de la charge négative de la surface.

## Effet de la présence des cations

Afin d'évaluer l'effet des cations, la fixation des ions phosphate a été examinée en présence des ions Pb(II) Cu(II) et Cd(II) (**Figure 42**). Les résultats obtenus montrent une augmentation de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite (**Tableau 11**). A  $\text{pH} > 7$ , les effets des métaux suivent l'ordre:  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ ; ce qui est en accord avec l'ordre de leur adsorption sur la ferrihydrite (Stephens, 2001). L'augmentation du taux de fixation des ions phosphate en présence des ions Cu (II) est de  $\sim 14\%$ . En solution, l'espèce  $\text{CuHPO}_4$  est prédominante à  $\text{pH} > 7$  (Serpaud et al., 1994). L'augmentation du taux d'adsorption en milieu basique peut être interprétée par la formation des complexes ternaires. Cependant, aucun effet de la présence des ions phosphate n'a été observé sur l'adsorption des ions cuivre (II) sur la ferrihydrite (Tiberg et ses co-auteurs, 2013). Par conséquent, l'élévation du taux de fixation des ions phosphate peut être expliquée par l'augmentation de la charge positive de surface due à l'adsorption et la précipitation des ions cuivre.



En présence des ions Pb (II), aucun effet n'est observé dans le domaine de pH (2-7). Lorsque le pH augmente (pH >7), le taux d'augmentation de la rétention des ions phosphate sur la ferrihydrite est au environ 22% (**Tableau 11**). Cette augmentation peut être expliquée par l'adsorption de Pb(II) sur la surface de l'hydroxyde de fer qui peut se produire dans ce domaine de pH (6,5-8) (Manceau et al., 1992). L'espèce  $\text{PbHPO}_4$  est prédominante dans ce domaine de pH (6-8) (Serpaud et al., 1994), impliquant l'augmentation de la charge positive de la surface. La formation des complexes ternaires peut aussi expliquer cette augmentation. D'autre part l'élévation du pH favorise la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes de métaux et par conséquent, l'adsorption des ions phosphate sur ces phases en suspension. Une augmentation de l'adsorption de Pb (II) par la ferrihydrite en présence des ions phosphate II a été aussi observé (Tiberg et al., 2013).

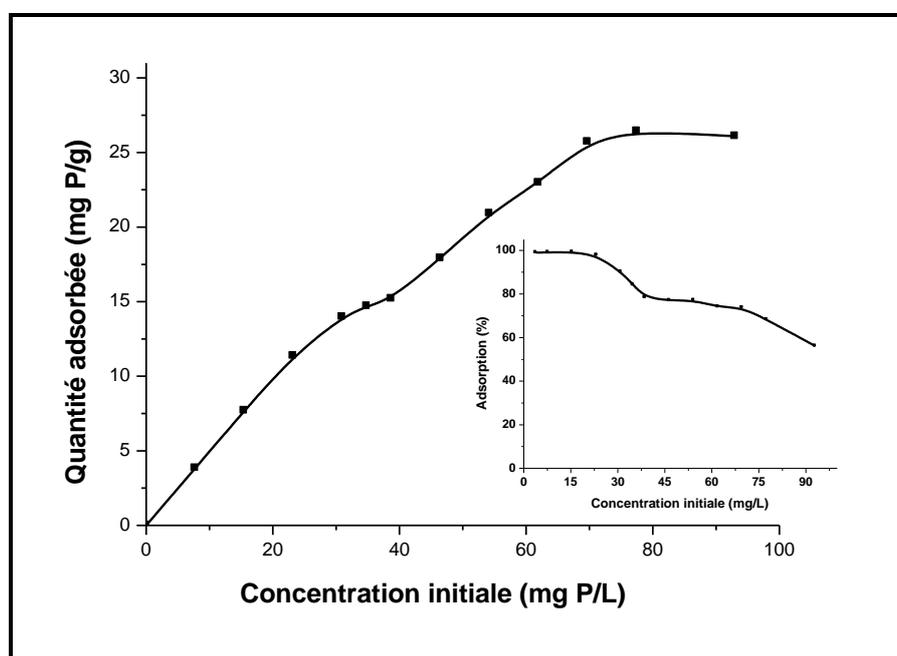
En présence des ions cadmium (II), la même forme d'évolution de l'adsorption des ions phosphate en présence des ions Cu(II) et Pb (II) est observée. Un déplacement du pH du maximum d'adsorption vers les pH élevés est aussi observé avec une augmentation du taux d'adsorption de ~13% à pH>7. D'après Serpaud et al (1994), en présence des ions phosphate, le cadmium existe essentiellement sous forme Cd(II). Ce qui implique que l'augmentation de la fixation des ions phosphate est liée à l'augmentation de la charge positive sur la surface de la ferrihydrite. Ce ci est confirmé par les résultats de la fixation des ions phosphate sur l'hydroxyde de fer fraîchement préparé en présence des ions Cd(II) où aucun effet n'a été enregistré. Par ailleurs, l'amélioration significative de l'adsorption des ions Cd(II) sur la ferrihydrite en présence des ions phosphate à pH>7 (Tiberg et Gustafsson, 2016) laisse supposer aussi la possibilité de formation de complexe ternaire.

### II. 3. 1. 1. 3. Effet de la concentration initiale-Isotherme d'adsorption

La concentration initiale fournit une force d'entraînement importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuses et les solides (Juang et al., 1997; Donmez et Aksu, 2002). La **Figure 43** présente l'évolution de l'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite en fonction de la concentration initiale des ions phosphate. L'accroissement de cette dernière engendre une élévation de la quantité adsorbée pour atteindre une valeur maximale à une concentration de 70 mgP/L. Ce qui implique que le nombre de sites disponibles

pour la sorption est un facteur limitant. Par ailleurs, le taux d'adsorption en % montre une diminution avec l'augmentation de la concentration initiale des ions phosphate (**Figure 43**), car le nombre de sites disponibles diminue. Le taux de sorption est donc relativement plus important pour les faibles concentrations.

L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption. On utilise le fait qu'à l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide. Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité adsorbée à l'équilibre sur un matériau en fonction de la concentration à l'équilibre.

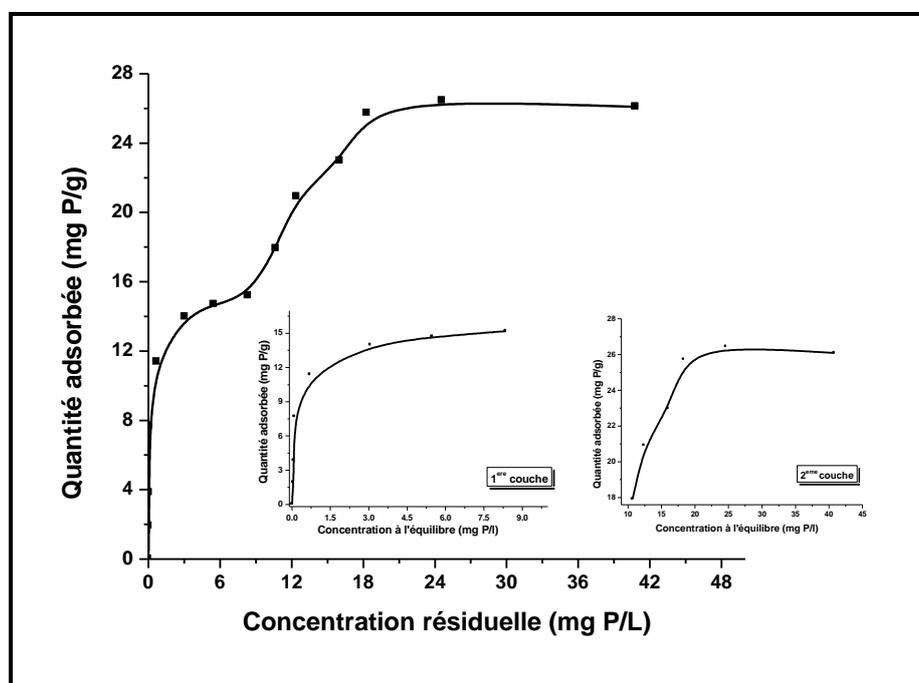


**Figure 43:** Evolution de la fixation des ions phosphate en fonction de la concentration initiale des ions phosphate. (Dose de la ferrihydrite: 2g/L, t: 1h ; pH~5)

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation et pour l'identification du type d'adsorption. D'après Parfitt et Rochester (1986), toutes les isothermes d'adsorption des ions phosphate sont ce qu'on appelle des isothermes de forte affinité. L'isotherme expérimentale d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée est présentée dans La **Figure 44**. Elle montre deux couches successives de type L selon la classification de Giles et al (1974). Ce qui est en accord avec les résultats de Pechenyuk et Semushina (2007) et Sherman et

Randall (2003), qui ont observé l'apparition d'une deuxième couche d'adsorption lors de l'adsorption des ions phosphate et des ions arséniate respectivement sur un gel d'oxyhydroxyde de fer. D'après Pechenyuk et Semushina (2007), la ferrihydrite présente une sélectivité élevée pour les ions phosphate, et la chimisorption des ions phosphate se produit probablement dans la zone d'un remplissage incomplet de la première couche d'adsorption.

Dans la gamme des concentrations utilisées dans notre étude, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre des ions phosphate jusqu'à atteindre une valeur maximale de 15,2 mg/g et 26,1 mg/g pour les deux couches respectivement, puis devient constante pour des concentrations d'équilibres plus élevés.



**Figure 44:** Isotherme expérimentale d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée (Dose de la ferrihydrite: 2g/L, t: 1h ; pH~5)

L'établissement d'une isotherme d'adsorption s'accompagne très souvent d'une modélisation. Les principales motivations pour décrire les isothermes d'adsorption à partir des modèles sont la volonté de disposer d'un nombre limité de paramètres permettant de décrire les caractéristiques d'adsorption d'un adsorbant, sans qu'il soit nécessaire de se référer à une courbe (Barrow, 1978 dans Coulibaly, 2014). La modélisation mathématique est basée sur des hypothèses non vérifiables ou empiriques,

mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction et la quantité maximale adsorbée. Il existe un nombre important de modèles disponibles dans la littérature. Les modèles les plus utilisés pour les systèmes mono-soluté dans la littérature sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les données expérimentales obtenues dans la présente étude sont testées à l'aide des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

Le modèle de Langmuir est un modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles (Langmuir, 1918). Dans ce modèle, le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée ( $Q_{\max}$ ) liée à un nombre limité de sites d'adsorption et formation d'une couche monomoléculaire. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes:

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule ;
- A l'adsorption maximale, seule une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées,
- La réaction d'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

L'isotherme de Langmuir présente l'avantage de prévoir l'existence d'une limite supérieure pour les fortes concentrations. Elle décrit les phénomènes sous une forme analytique simple de façon satisfaisante aux gammes de concentrations peu étendues (Coulibaly, 2014). L'expression de la constante de Langmuir  $k_L$  (L/mg) permet d'écrire:

$$K_L = Q_e / (C_e (Q_{\max} - Q_e))$$

Un réarrangement de l'équation précédente donne alors l'équation de Langmuir :

$$Q_e = Q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

$$(Q_e / C_e) = Q_{\max} K_L - K_L Q_e$$

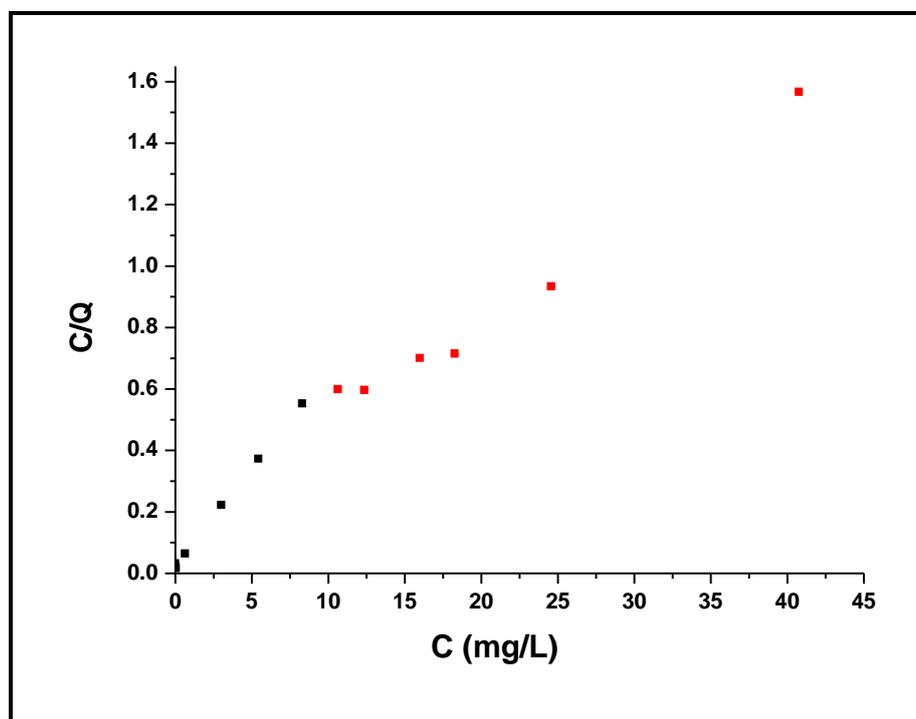
La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par l'équation:

$$C_e/Q_e = (C_e/Q_{max}) + 1/(Q_{max} \cdot K_L)$$

$$C_e/Q_e = (1/Q_{max})C_e + 1/(Q_{max} \cdot K_L)$$

$Q_e$ : La quantité de molécules fixée sur l'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant;  $C_e$ : Concentration en solution à l'équilibre (mg/L);  $Q_{max}$ : Capacité d'adsorption maximale (mg/g).

L'application du modèle de Langmuir aux données expérimentales issues de l'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée n'a comme objectif que la détermination des capacités maximales pour les deux couches.



**Figure 45:** Isotherme de Langmuir de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée.

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique (Freundlich, 1909). Il est applicable aux surfaces hétérogènes et ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré. Ainsi, l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples avec interaction entre molécules adsorbées. L'isotherme de Freundlich est purement mathématique, ses constantes ne présentent aucune correspondance physique. Ce modèle est décrit par les équations suivantes:

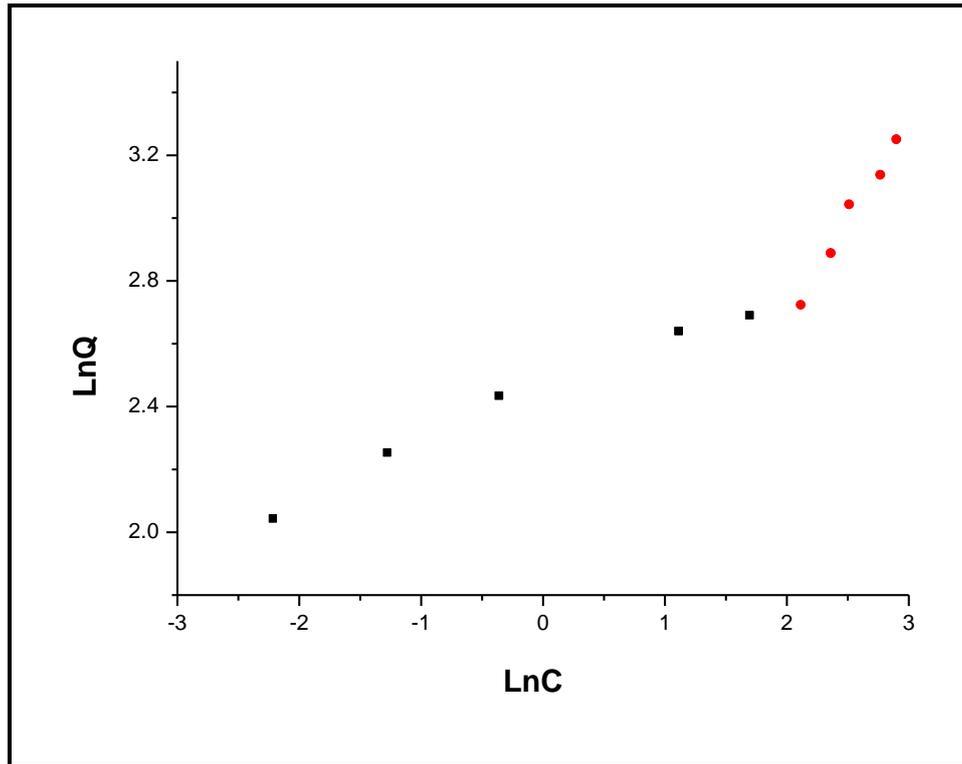
$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

$k_f$ : Constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du matériau

$1/n_f$ : Facteur d'hétérogénéité.

Des études ont montré qu'il est possible de relier l'exposant de l'équation de Freundlich (n) à l'affinité des matériaux adsorbants pour la molécule considérée. En générale, si  $(1/n)$  est égal à l'unité, l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes comme dans le modèle de Langmuir du point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si la valeur de  $1/n$  est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas et de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent. Quand la valeur de  $1/n$  est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison de la diminution de la capacité d'adsorption (Kim et al., 2003). Selon ce modèle, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. La **Figure 46** présente la linéarisation des données expérimentales de l'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite pour les deux couches. Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites ont permis de calculer les paramètres de Freundlich ( $K_f$  et  $n$ ) en plus des coefficients de corrélation qui sont résumés dans le **Tableau 16**. Dans les deux cas, les facteurs d'hétérogénéité ( $1/n_f$ ) sont inférieurs à 1 (0,17 et 0,65 respectivement). Ce qui signifie que l'adsorption est favorable et le modèle de Freundlich est convenable.



**Figure 46:** Isotherme de Freundlich de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

L'isotherme de Temkin possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption (Ferrandon et al., 1993 dans Coulibaly, 2014). C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène (Toth, 1971). La principale hypothèse est que l'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse d'affinité est liée aux interactions entre les molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme. Dans le cas d'une surface non uniforme, les interactions entre les molécules peuvent se superposer à celles dues à l'hétérogénéité de la surface (Tempkin et Pyzhev, 1940 dans Coulibaly, 2014). L'équation qui découle de ces simplifications se présente comme suit:

$$Q_e / Q_{\max} = \theta = (RT/\Delta Q) \ln (K_T.C_e)$$

$(\theta)$ : Le taux de recouvrement

$R$ : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

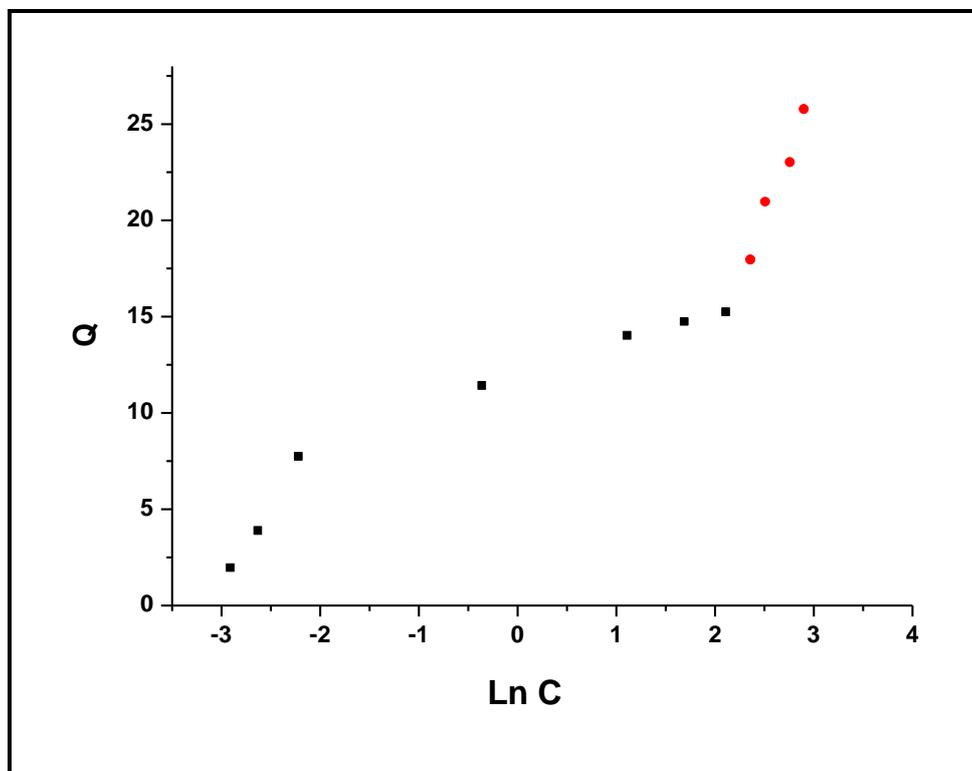
$T$ : Température absolue en Kelvin (K)

$\Delta Q$ : Variation d'énergie d'adsorption (en  $J mol^{-1}$ )

$K_T$ : Constante de Temkin (en  $L.mg^{-1}$ )

Le trace de  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , permet de déterminer  $Q_{max}(RT/\Delta Q)$ . La variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  est calculée en introduisant une valeur de  $Q_{max}$  calculée par l'équation de Langumir.

Les paramètres calculés à partir des représentations linéaires des données expérimentales de l'adsorption des ions phosphate (**Figure 47, Tableau 12**), montrent que l'énergie d'adsorption ( $\Delta Q$ ) et la constante de Temkin ( $K$ ) de la première couche sont plus élevés.

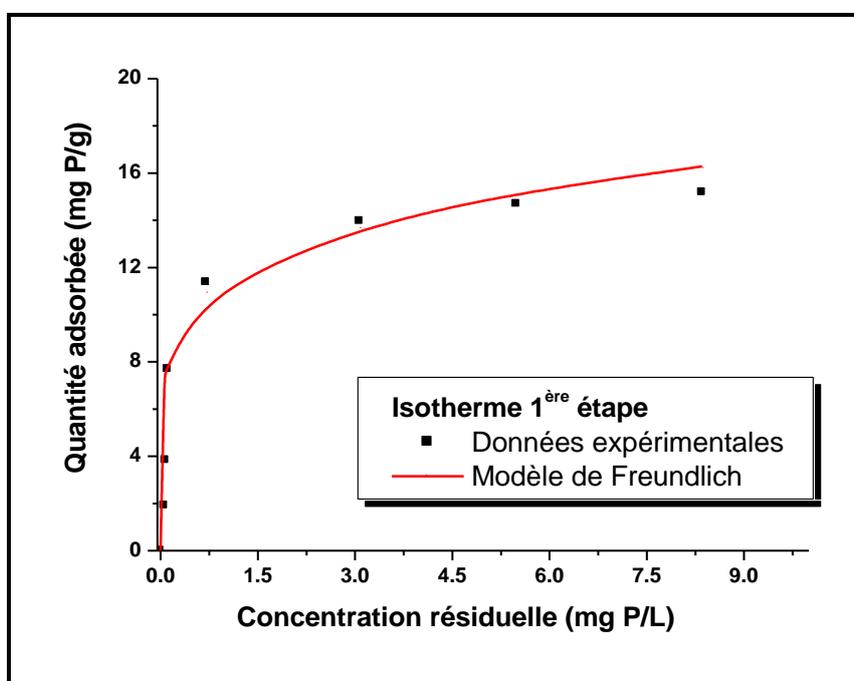


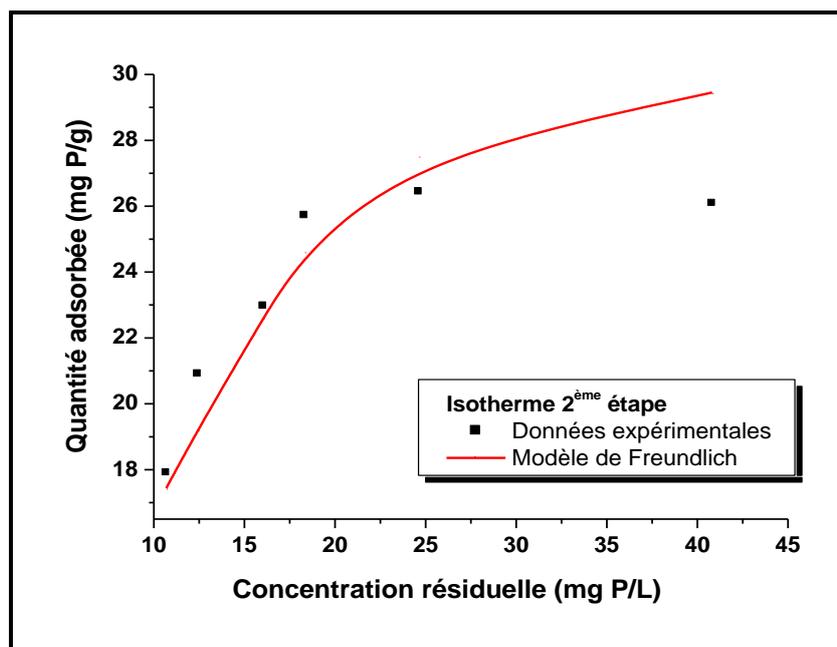
**Figure 47:** Isotherme de Temkin de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

**Tableau 12 :** Paramètres des isothermes de fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

Modèle	Freundlich	Temkin
1 <sup>ère</sup> couche	R: 0,991 K: 11,36 L. g <sup>-1</sup> n: 5, 88	R: 0,966 $\Delta Q$ : 10,99 KJmol <sup>-1</sup> K: 19,14 L.mg <sup>-1</sup>
2 <sup>ème</sup> couche	R: 0,990 K: 3,82 L. g <sup>-1</sup> n: 1,54	R: 0,844 $\Delta Q$ : 2,38 KJmol <sup>-1</sup> K: 2,64 L.mg <sup>-1</sup>

La comparaison des valeurs des coefficients de corrélation obtenus, révèle que les isothermes d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite pour les deux couches peuvent être décrites par les équations utilisées selon l'ordre: Freundlich > Temkin. Ce qui est confirmé par les représentations des courbes calculées présentées dans la **Figure 48** et qui montrent que le modèle de Freundlich est le plus approprié pour décrire les données expérimentales.





**Figure 48:** Modélisation des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée.

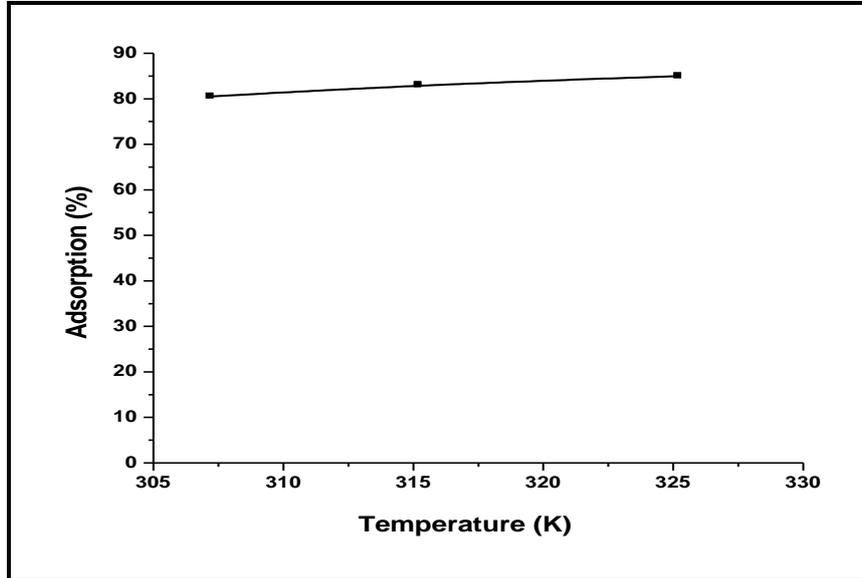
D'après Wang et al (2013a), le modèle de Freundlich est approprié à la description des isothermes expérimentales à cause de l'hétérogénéité de la surface des oxyhydroxydes de fer. L'adéquation du modèle du pseudo deuxième ordre à la cinétique de fixation des ions phosphate (**Annexe 5**) peut renforcer cette hypothèse. Cependant, il a été aussi observé que le modèle de Langmuir s'applique mieux aux résultats expérimentaux d'adsorption des ions phosphate sur les gels d'oxyhydroxyde de fer (Pechenyuk et Semushina, 2007).

#### II. 3. 1. 1. 4. Effet de la température

La **Figure 49** présente l'effet de la température sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée. Elle montre une légère augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température. D'après Al-qodah (2000), l'augmentation de la température favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution.

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ) sont utiles pour définir la nature du processus d'adsorption. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se

rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle, ou un puit de potentiel caractérisé par l'équation suivante :  $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}}$



**Figure 49:** Effet de la température sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée. ( $C_0$ : 1mM ; Dose de la ferrihydrite: 2g/L, t: 30 min)

L'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme relatif à la variation de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un autre terme exprimant la variation de l'entropie qui représente la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface (Coulibaly et al., 2014).

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$K_d = Q_e / C_e$$

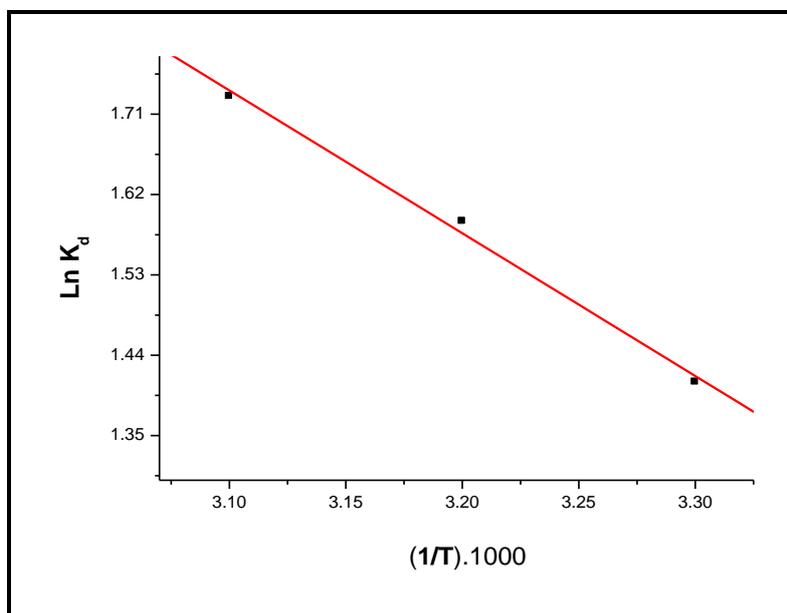
$k_d$ : Constante de distribution;  $Q_e$ : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  
 $C_e$ : Concentration en solution à l'équilibre du soluté ( $\text{mg/L}$ );

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / R) 1/T$$

$R$ : Constante des gaz parfaits ( $\text{J. mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ );  $T$ : Température absolue (K).

L'évolution de  $(\ln K_d)$  en fonction de  $(1/T)$  est représentée dans la **Figure 50** et les paramètres thermodynamiques calculés sont illustrés dans le **Tableau 13**.



**Figure 50:** Variation de la constante d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée en fonction de la température

**Tableau 13:** Données thermodynamiques de l'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

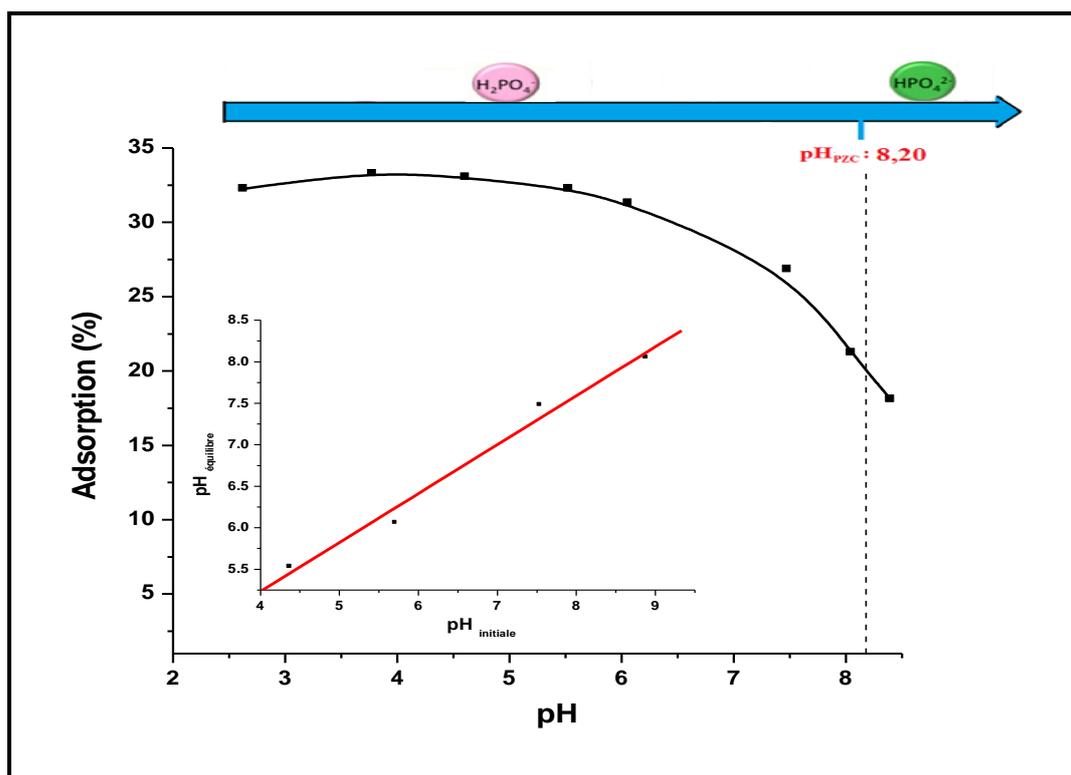
$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
		T=307 (K)	T= 315(K)	T= 325(K)
55,68	13,30	-3,601	-4,166	-4,677

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus est spontané. La valeur positive de  $\Delta S^0$  indique que le caractère aléatoire augmente à l'interface solide/solution au cours du processus de sorption (Yoon et al., 2014). La valeur de  $\Delta H$  supérieure à zéro montre que l'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite est endothermique. Ce qui est en accord avec les résultats de l'adsorption des ions phosphate sur l'hydroxyde de fer amorphe  $Fe(OH)_3$  (Mustafa et al., 2004) et sur la magnétite (Yoon et al., 2014).

## II. 3. 1. 2. Etude macroscopique de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

### II. 3. 1. 2. 1. Effet du pH

L'évolution de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée en fonction du pH est présentée dans la **Figure 51**. Le taux de fixation est maximal au alentour de pH (3-6), puis diminue. Cette tendance d'évolution est en bon accord avec les résultats des études d'adsorption des ions arséniate (Gao et Mucci, 2003) et des ions chromate sur la goethite (Weerasoraya et al., 2000). Le taux de rétention reste limité par la disponibilité des formes anioniques. L'espèce  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est prédominante aux alentours des pH du maximum de fixation. A  $\text{pH} < 6$ , les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sont mieux retenus par la surface de la goethite préparée. Le comportement de la charge primaire de la goethite est dû à la protonation des groupes de surface ( $\equiv\text{FeOH}(\text{H})$ ) et de ( $\equiv\text{Fe}_3\text{O}(\text{H})$ ) (Hiemstra et al., 2004).



**Figure 51:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

( $C_0$ : 1mM ; Dose de la goethite: 2g/L ; t: 1h)

(En insertion: Evolution du  $\text{pH}_{\text{équilibre}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$ )

A  $\text{pH} > 6$  qui est toujours inférieur à  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (8,20), l'adsorption des ions phosphate diminue rapidement. Ce qui est en relation avec la diminution du nombre de groupes de surface  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , impliquant moins de charges favorables à la rétention des phosphate. La Figure insérée dans la **Figure 51** qui représente l'évolution du pH, montre une certaine stabilité du pH durant le processus d'adsorption ( $\text{pH}_f = 0,99 \text{ pH}_i$ ). Ce qui peut être en relation avec les quantités de phosphate fixées qui sont inférieures à celles enregistrées dans le cas de la ferrihydrite. Cette évolution peut aussi suggérer l'intervention d'une physisorption.

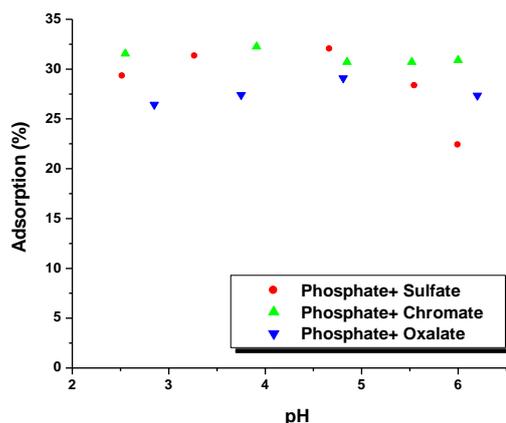
### II. 3. 1. 2. 2. Effet de la présence des ions compétiteurs

#### *Effet de la présence des anions*

L'évolution de la fixation des ions phosphate sur la goethite en présence des anions montre que les ions oxalate ont l'effet le plus important à faible pH (**Figure 52**). La présence des ions sulfate n'a pas d'effet à  $\text{pH} < 4$ . Cependant une diminution du taux d'adsorption des ions phosphate est enregistrée à  $\text{pH} > 4$ . Dans une étude qui concerne la compétition des ions majeurs de l'eau de mer sur l'adsorption des ions phosphate sur la goethite, il a été aussi montré que la présence des ions sulfate implique une diminution de l'adsorption à  $\text{pH} < 6$  (Hawke et al., 1989 et Parfitt, 1982).

L'effet de la présence des ions chromates n'est pas important. On remarque une légère diminution du taux d'adsorption des ions phosphate dans le domaine de pH (2-6). Le taux de diminution est relativement faible; ce qui indique que la liaison chimique entre la goethite préparée et les ions phosphate est plus forte que celle entre les ions chromates et la goethite (Wang et al., 2013b). D'après Mesuere et Fish (1992), les ions  $\text{CrO}_4^{2-}$  peuvent s'adsorber efficacement sur la goethite dans le domaine de pH (2-6).

La diminution de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée en présence des ions oxalate à  $\text{pH} < 3$ , traduit une compétition significative entre les deux anions. Ce qui peut être expliqué par l'adsorption des ions oxalate dans ce domaine de pH puisque l'adsorption des ions oxalates sur les oxydes de fer tel que la goethite est rapide (Inskip, 1989). D'après Kreller et al (2003), les interactions d'adsorption des ions phosphate et des espèces organiques sur les surfaces minérales sont complexes.



**Figure 52:** Effet de la présence des anions sur la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée ( $C_0$  : 1mM ;  $C_{anions}$  : 1mM ; Dose de la goethite préparée: 2g/L ; t: 1h)

**Tableau 14:** Diminution du rendement d'adsorption des ions phosphate sur la goethite en présence des anions compétiteurs.

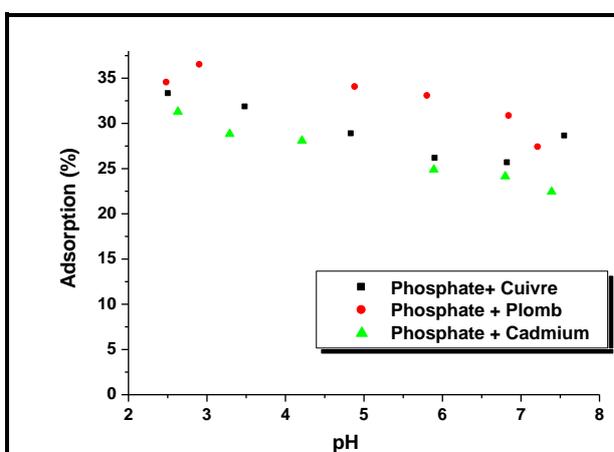
Anion	pH	Taux de Diminution de l'adsorption (%)
Sulfate	[2-4]	Pas d'effet
	[4-5]	~ 3,5%
	[5-6]	~ 6%
Chromate	[2-6]	~ 2%
Oxalate	[2-3]	~ 6%
	[4-6]	~ 3%

**Effet de la présence des cations**

La **Figure 53** montre l'évolution de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée en présence des cations. L'effet de la présence des ions Cu(II) dépend du pH. Une diminution de la fixation des ions phosphate est observée à  $pH < 7$  et une légère augmentation est observée à  $pH > 7$ . Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'un complexe ternaire entre les ions Cu(II) et les ions phosphate et les groupes Fe-OH de la goethite. Lin et al., 2004 ont montré que la présence des ions phosphate améliore l'adsorption des ions cuivre (II) sur la goethite à pH faible ( $pH \sim 3$ ).

Le taux d'adsorption des ions phosphate sur la goethite augmente légèrement en présence des ions Pb (II). Ce qui peut être expliqué par la formation d'un complexe ternaire et la formation additionnelle des complexes électrostatiques. Ceci a été aussi noté dans l'étude d'adsorption des ions sulfate sur la goethite en présence des ions plomb (II) (Elzinga et al., 2001). Par ailleurs, Xie et Giammar (2007) et Hettiarachchi et ses coauteurs (2000) ont montré que l'ajout de phosphate facilite l'adsorption des ions Pb (II) sur la goethite. Cependant, Weesner et Bleam (1998) n'ont pas observé un effet significatif.

En présence des ions cadmium, une diminution de l'adsorption des ions phosphate est observée dans le domaine de pH étudié. Cette diminution peut être attribuée à la formation de complexes Cd-phosphate en solution. D'après les résultats de Lee et Doolittle (2002), l'adsorption des ions Cd(II) a tendance à diminuer en présence des ions phosphate monopotassique et à augmenter en présence des ions phosphate dipotassique dans les sols. Ce qui montre l'importance de la spéciation. Plusieurs études ont montré que le phosphate améliore l'adsorption des ions Cd (II) par la goethite (Venema et al., 1997; Collins et al., 1999; Wang et Xing, 2002 ; Wang et Xing, 2004) et il a été suggéré que ceci est uniquement dû à l'interaction électrostatique.



**Figure 53:** Effet de la présence des cations sur la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée ( $C_0$ : 1mM ;  $C_{cation}$ :  $10^{-5}$  M ; Dose de la goethite préparée: 2g/L ; t: 1h)

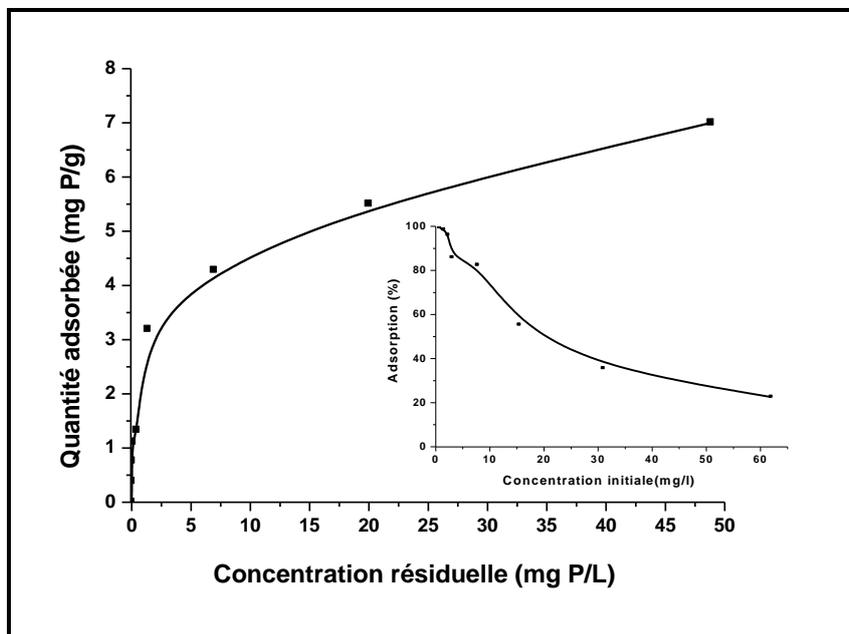
**Tableau 15:** Augmentation ou diminution du rendement d'adsorption des phosphate sur la goethite préparée en présence des cations en fonction du pH.

Cation	pH	Taux de diminution ou d'augmentation de l'adsorption (%)
Cu(II)	[3-7]	Diminution ~ 5%
	pH>7	Augmentation ~2%
Pb(II)	pH<7	Augmentation ~2%
	pH>7	Pas d'effet
Cd(II)	[2-4]	Diminution ~ 5%
	[5-6]	Diminution ~ 7%
	pH>6	Diminution ~ 4%

**II. 3. 1. 2. 3. Effet de la concentration initiale - Isotherme d'adsorption**

La **Figure 54** représente l'isotherme expérimentale de l'adsorption des ions phosphate sur la goethite. Aucune saturation n'est observée. Une augmentation de la capacité d'adsorption en même temps que celle de la concentration à l'équilibre est enregistrée dans le domaine de concentrations utilisé. Cette augmentation confirme que l'adsorption n'est pas limitée par la saturation d'un nombre limité de sites hautement

réactifs sur l'adsorbant (Halter, 2010). D'après la classification de Giles et al., 1974, l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur la goethite est de type L sans plateau strict de saturation.

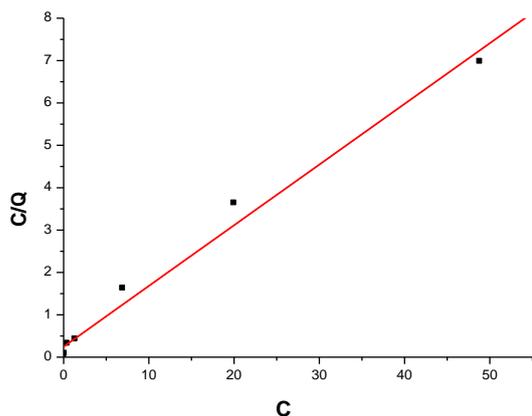


**Figure 54:** Isotherme expérimentale de l'adsorption des ions phosphate sur la goethite préparée ( $C_0$ : 1mM ; Dose de la goethite: 2g/L ; t: 1h ; pH~5).

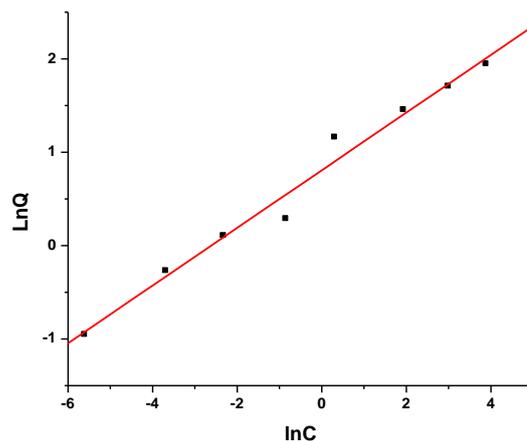
Les résultats expérimentaux représentés selon les équations de Langmuir (**Figure 55**) et de Freundlich (**Figure 56**) montrent une répartition linéaire à l'inverse de l'équation de Temkin qui ne montre pas une linéarité satisfaisante (**Figure 57**).

Les coefficients de corrélation calculés (**Tableau 16**) pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont supérieurs à 0,99, indiquant que les deux modèles peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales. Cependant, la capacité d'adsorption maximale calculée par l'équation de Langmuir est inférieure à celle obtenue expérimentalement, impliquant que seule le modèle de Freundlich peut décrire l'isotherme expérimentale. Le coefficient de Freundlich calculé est supérieure à 1 montrant une affinité de la goethite pour les ions phosphate.

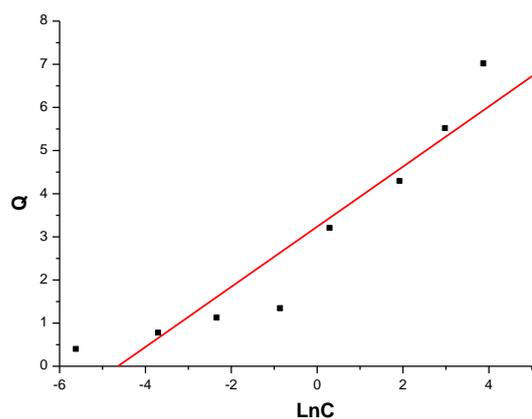
Le tracé des isothermes calculées de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée (**Figure 58**), confirme bien que le modèle de Freundlich est le mieux adapté. Ce résultat est en accord avec ce qui a été montré dans des études d'adsorption des ions arséniate sur la goethite (Gao et Mucci, 2003).



**Figure 55:** Isotherme de Langmuir de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée



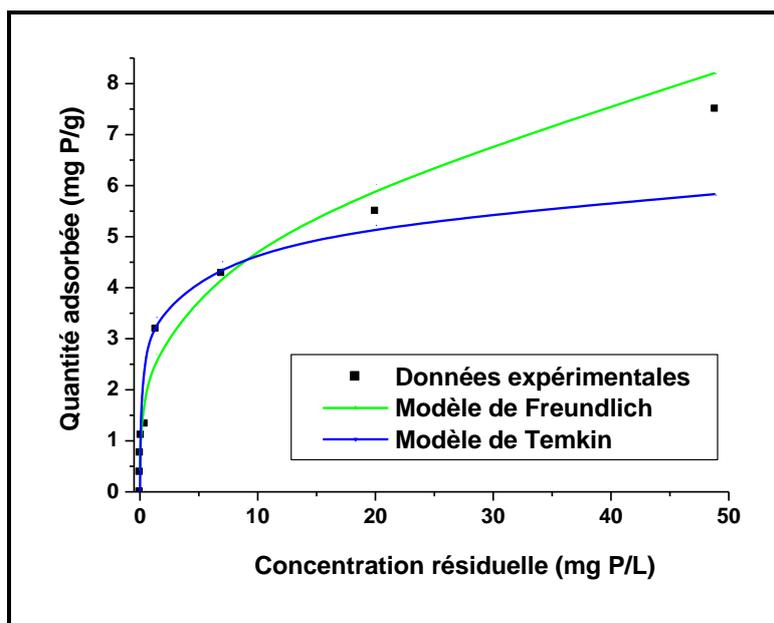
**Figure 56:** Isotherme de Freundlich de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée



**Figure 57:** Isotherme de Temkin de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

**Tableau 16:** Paramètres des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur la goethite

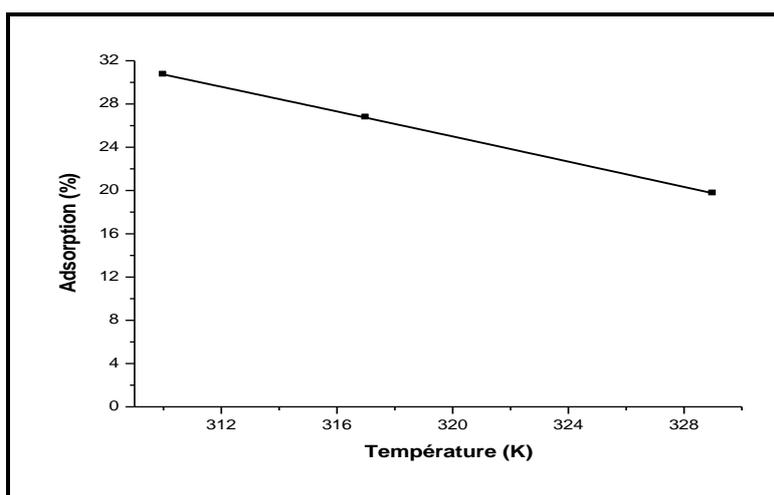
Modèle	Paramètres
Langmuir	R: 0,992 $Q_{max}$ : 4,03 mg.g <sup>-1</sup> K: 1,73 L.mg <sup>-1</sup>
Freundlich	R: 0,990 K: 2,46 L. g <sup>-1</sup> n: 3,22
Temkin	R: 0,946 $\Delta Q$ : 14,34 KJmol <sup>-1</sup> K: 104,22 L.mg <sup>-1</sup>



**Figure 58:** Modélisation des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur la goethite préparée

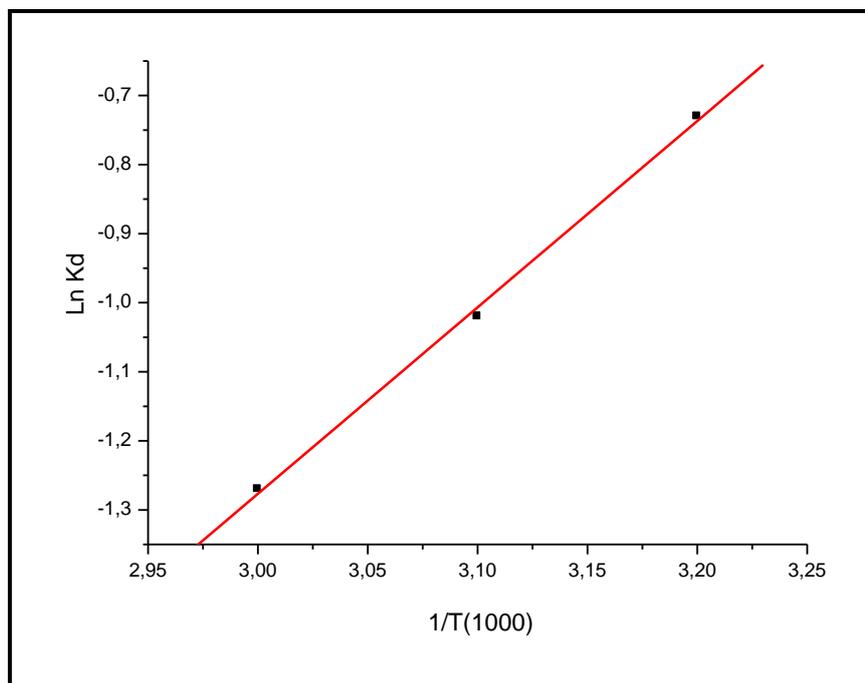
#### II. 3. 1. 2. 4. Effet de la température

La **Figure 59** présente l'évolution de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée en fonction de la température. La courbe indique que la quantité adsorbée des ions phosphate diminue avec l'augmentation de la température. Ce qui laisse supposer que la réaction de surface est exothermique.



**Figure 59:** Effet de la température sur la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée. ( $C_0$ : mM; Dose de la goethite: 2g/L; pH~6,8; t: 30min)

L'évolution de  $\text{Ln}K_d$  en fonction de  $1/T$  est présentée dans la **Figure 60**, et les grandeurs thermodynamiques sont résumées dans le **Tableau 17**.



**Figure 60:** Variation de la constante d'adsorption des ions phosphate sur la goethite préparée en fonction de la température

**Tableau 17:** Données thermodynamiques de l'adsorption des phosphate sur la goethite préparée

$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
		T=310(K)	T= 317(K)	T=329(K)
-22,45	-78	1,88	2,65	4,12

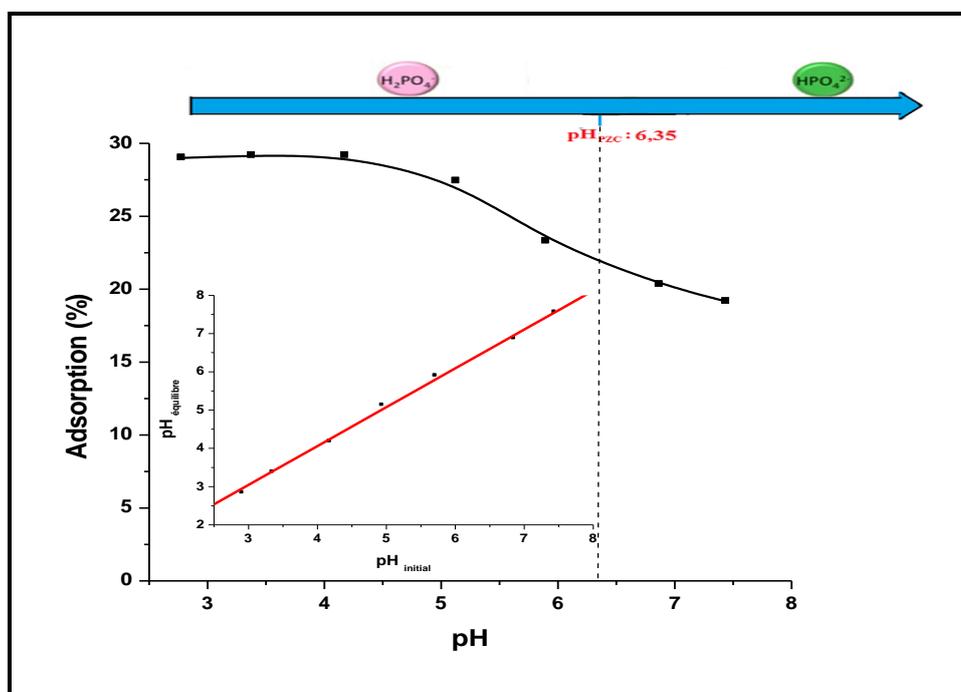
La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  (-22,45kJ mol<sup>-1</sup>), confirme que la réaction est exothermique. Cette valeur inférieure à 40 kJ mol<sup>-1</sup>, confirme que l'adsorption est due à une physisorption et implique uniquement des forces intermoléculaires relativement faibles tels que celles de Van Der Waals (Chatterjee et Woo, 2009). La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  suggère que le désordre du système diminue à l'interface solide-solution pendant

l'adsorption et qu'il existe une diminution du degré de liberté des espèces adsorbées. Elle indique aussi que l'ordre de distribution des molécules phosphate-goethite est important par rapport à celui dans la solution (Aydın et Aksoy, 2009). La valeur de  $\Delta G^\circ$  augmente avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui indique que l'adsorption devient plus difficile et défavorisée lorsque la température augmente.

### II. 3. 1. 3. Etude macroscopique de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

#### II. 3. 1. 3. 1. Effet du pH

La **Figure 61** présente l'évolution de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée en fonction du pH. Nous constatons que l'adsorption est maximale à pH acide dans le domaine de pH (3-5), puis diminue graduellement avec l'augmentation du pH d'équilibre de la solution. Cette évolution est identique à celle observée dans l'étude d'adsorption des ions As(V) sur l'hématite naturelle où le maximum de fixation a été enregistré dans le domaine de pH (2-6) (Gimenez et al., 2007). Concernant les ions phosphate, il a été reporté que leur adsorption sur la magnétite et l'alumine est maximale à  $\text{pH} < 6$  et à  $\text{pH} 4$  respectivement (Yoon et al., 2014 et Huang et al., 2009).



**Figure 61:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate sur l'hématite. ( $C_0$ : 1 mM ; Dose de l'hématite: 2 g/L ; t: 1 h) (En insertion: Evolution de  $\text{pH}_{\text{équilibre}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$ )

À  $\text{pH} < 5$ , l'espèce  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est dominante dans la solution, l'augmentation de la capacité d'adsorption des ions phosphate en fonction du pH peut être expliquée par la charge de surface de l'hématite. La protonation des sites d'adsorption augmente les sites

positivement chargés. Ce qui permet d'augmenter la force d'attraction existante entre la surface de l'hématite et les ions phosphate (Zhang et al., 2009).

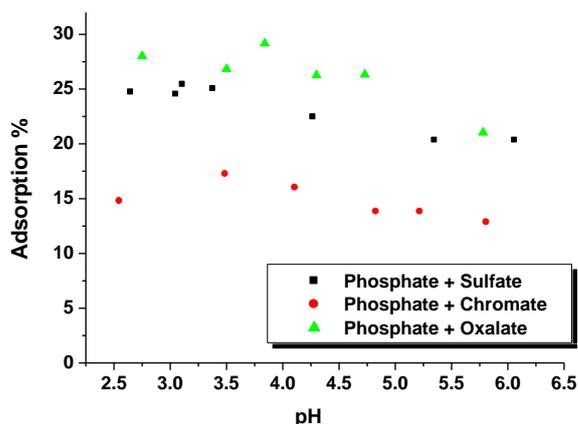
A  $\text{pH} > 5$ , la capacité d'adsorption des ions phosphate diminue graduellement. Cette diminution peut être expliquée par la déprotonation des sites de la surface. La charge négative des sites de l'hématite ne favorise pas l'adsorption des ions phosphate à cause de la répulsion électrostatique. Avec l'augmentation du pH, l'effet de la répulsion augmente et l'adsorption peut être aussi affectée par la compétition des ions phosphate avec les ions  $\text{OH}^-$  sur les sites actifs de l'hématite. L'évolution du pH d'équilibre par rapport au pH initial ( $\text{pH}_{\text{équilibre}} = 1,015 \text{ pH}_{\text{initial}}$ ) (**Figure 61**) est identique à celle enregistrés dans le cas de la goethite.

### II. 3. 1. 3. 2. Effet de la présence des ions compétiteurs

#### *Effet de la présence des anions*

L'évolution de la fixation des ions phosphate en présence des anions à différents pH est illustrée dans la **Figure 62**. La présence des ions sulfate implique une diminution de la capacité d'adsorption avec un taux de diminution qui augmente quand le pH diminue. Cette évolution de l'effet est en relation avec la fixation des ions sulfates. Ces résultats, sont en accord avec ceux des études reportés dans la littérature sur l'adsorption des ions phosphate sur les oxydes de fer ou d'aluminium en présence des ions sulfate. Selon Horany (2004), les ions sulfate remplacent les ions phosphate sur les nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  commerciaux. Cependant, aucun effet compétiteur n'a été observé sur l'adsorption des ions phosphate sur des nanoparticules d'oxyde de fer ( $\text{Fe}^{+3}$ ) en présence des ions sulfate (Zelmanov et Semiat, 2015).

En présence des ions chromates, une diminution significative de l'adsorption est enregistrée. Leur effet diminue avec l'augmentation du pH. On peut justifier cette diminution par la compétition directe sur les sites d'adsorption entre les espèces des ions phosphate et les ions chromates. Des études d'adsorption des ions chromate sur l'hématite naturelle (Singh et al., 1993; Brown, et al., 2001) ont montré une forte affinité pour le Cr(VI) en solution aqueuse. Il a été reporté aussi que la fixation des ions chromates sur l'hématite synthétique est maximale dans le domaine de pH (4-6) (Bodunde et al., 2013) et le domaine de pH (2-3) (Adegoke et al., 2014; Ajouyed et al, 2010).



**Figure 62:** Effet de la présence des anions sur la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée ( $C_0$ : 1mM ;  $C_{anions}$ : 1mM ; Dose de l'hématite: 2g/L ; t: 1h)

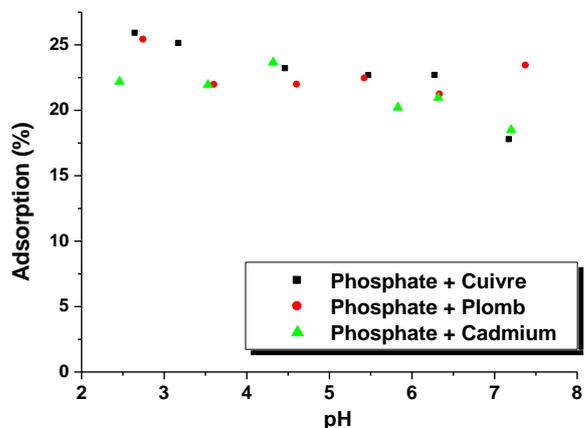
**Tableau 18:** Diminution du rendement d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée en présence des anions compétiteurs.

Anion	pH	Taux de diminution de l'adsorption (%)
Sulfate	[2-5]	~6- 7%
	[5-6]	~3%
Chromate	[2-5,5]	14%
	[5,5-6]	11%
Oxalate	[2,5-6]	~2%

La présence des ions oxalates implique une légère diminution de la fixation des ions phosphate dans le domaine de pH (2,5-6). D'après Xu et gao (2008), les ions oxalates s'adsorbent mieux sur l'hématite dans le domaine de pH (2,4 -5). Ce qui suggère l'absence de compétition des deux ions pour les mêmes sites de surface.

**Effet de la présence des cations**

Selon les résultats obtenus (**Figure 63**), les effets des cations métalliques Pb(II), Cd(II) et Cu(II) sur l'adsorption des ions phosphate sur l'hématite dépendent du pH. Une diminution est enregistrée à  $pH < 6$ . Quand le pH augmente, aucun effet n'est observé en présence des ions Cu(II) et Cd(II). Li et al (2006) ont révélé que la capacité d'adsorption des ions Cd(II) et Cu(II) par l'hématite naturel traitée diminue en présence des ions phosphate. Ce qui confirme la prédominance de l'adsorption des ions phosphate. En présence des ions Pb(II), le pourcentage d'adsorption augmente légèrement à  $pH > 7$ . Ce qui peut être expliqué par l'augmentation des charges positives.



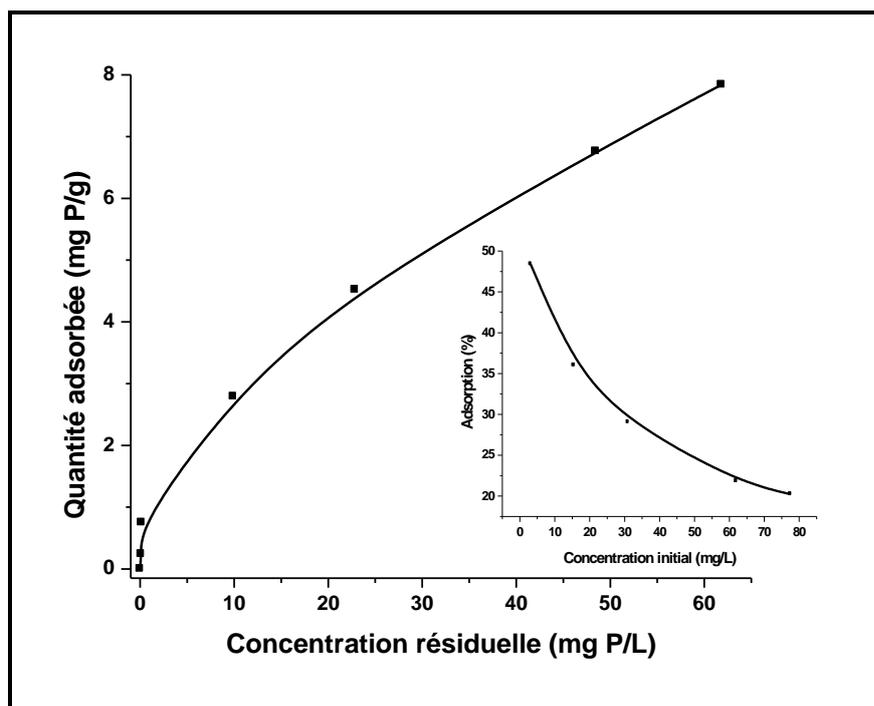
**Figure 63:** Effet de la présence des cations sur la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée. ( $C_0$ : 1mM ;  $C_{\text{cations}}$ :  $10^{-5}$  M ; Dose de hématite: 2g/L ; t: 1h)

**Tableau 19:** Augmentation ou diminution du rendement d'adsorption des phosphate sur l'hématite préparée en présence des cations.

Cation	pH	Taux de diminution ou d'augmentation de l'adsorption (%)
Cu (II)	[2-5,5]	~6% (Diminution)
	pH>5,5	Pas d'effet
Pb (II)	[3,5-7]	~4% (Diminution)
	pH>7	~3% (Augmentation)
Cd (II)	[2-6]	~7% (Diminution)
	pH>6	Pas d'effet

**II. 3. 1. 3. 3. Effet de la concentration initiale- Isotherme d'adsorption**

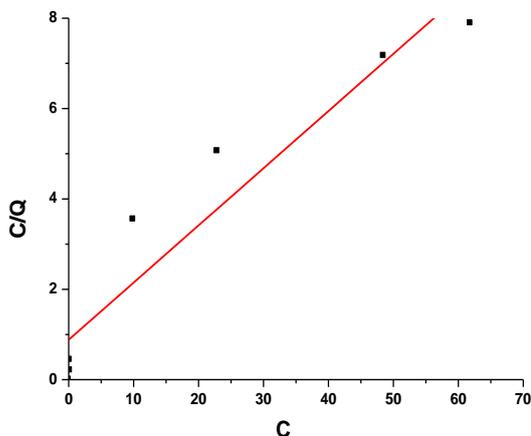
Dans le domaine de concentrations testées, la capacité d'adsorption des ions phosphate augmente lorsque la concentration en phosphate augmente selon une évolution exponentielle croissante sans atteindre la saturation. A l'inverse du pourcentage de fixation qui diminue selon une évolution exponentielle décroissante (**Figure 64**).



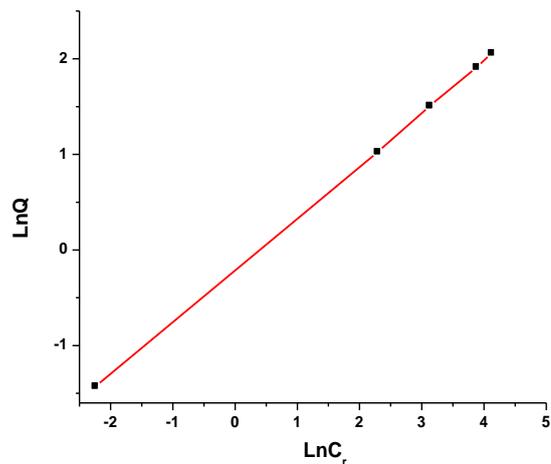
**Figure 64:** Isotherme expérimentale de l'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée. (Dose de l'hématite: 2g/L ; t: 1h ; pH~5)

La représentation des données expérimentales par les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin (**Figure 65, 66 et 67**) montre une linéarité dans le cas de l'équation de Freundlich. Les paramètres calculés et résumés dans le **Tableau 20**, montrent que le coefficient de corrélation le plus important est celui de l'équation de Freundlich. L'exposant  $n$  de Freundlich qui représente l'hétérogénéité des sites de surface de l'hématite est supérieur à 1 impliquant que la fixation des ions phosphate est favorable.

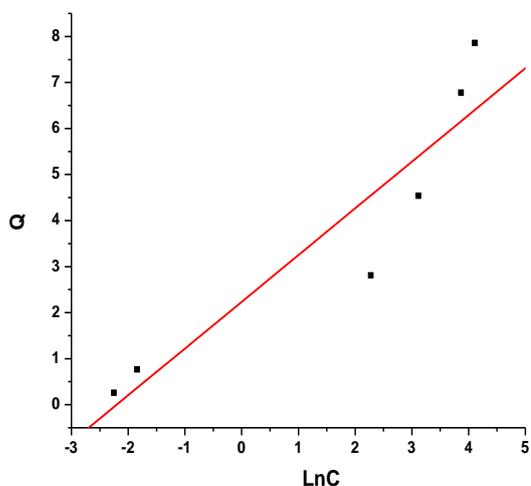
La courbe calculée et présentée dans la **Figure 68**, montre bien que le modèle de Freundlich exprime mieux les données expérimentales. Ce qui n'est pas en accord avec ce qui a été conclu pour l'adsorption des ions chromate sur l'hématite où le modèle de Langmuir était plus approprié (Adegoke et al., 2014; Singh et al., 1993)



**Figure 65:** Isotherme de Langmuir de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée



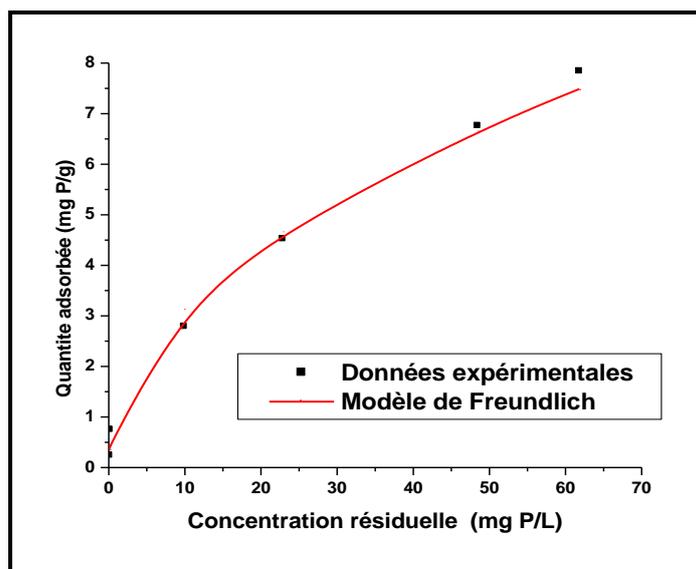
**Figure 66:** Isotherme de Freundlich de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée



**Figure 67:** Isotherme de Temkin de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

**Tableau 20:** Paramètres des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée

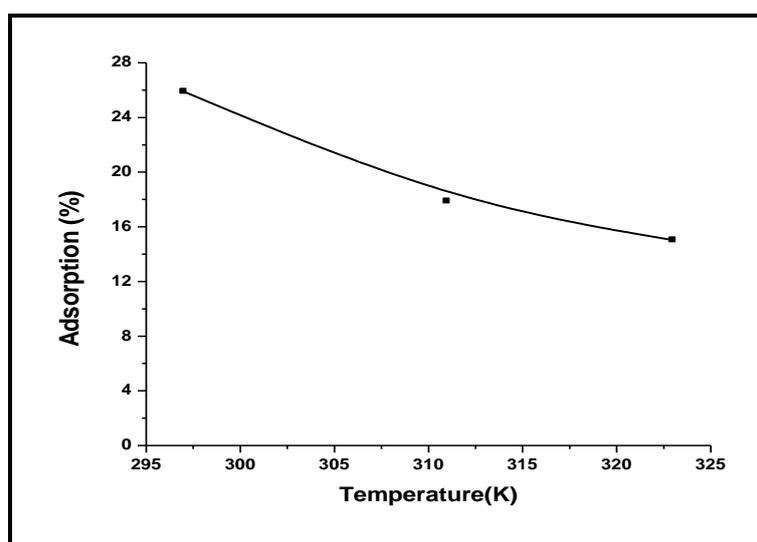
Modèle	Paramètres
Langmuir	R: 0,941 $Q_{max}$ : 10,69 mg.g <sup>-1</sup> K: 0,26 L.mg <sup>-1</sup>
Freundlich	R: 0,999 K: 0,81 L.g <sup>-1</sup> n: 1,82
Temkin	R: 0.931 $\Delta Q$ : 26,09 KJmol <sup>-1</sup> K: 9,04 L.mg <sup>-1</sup>



**Figure 68:** Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée

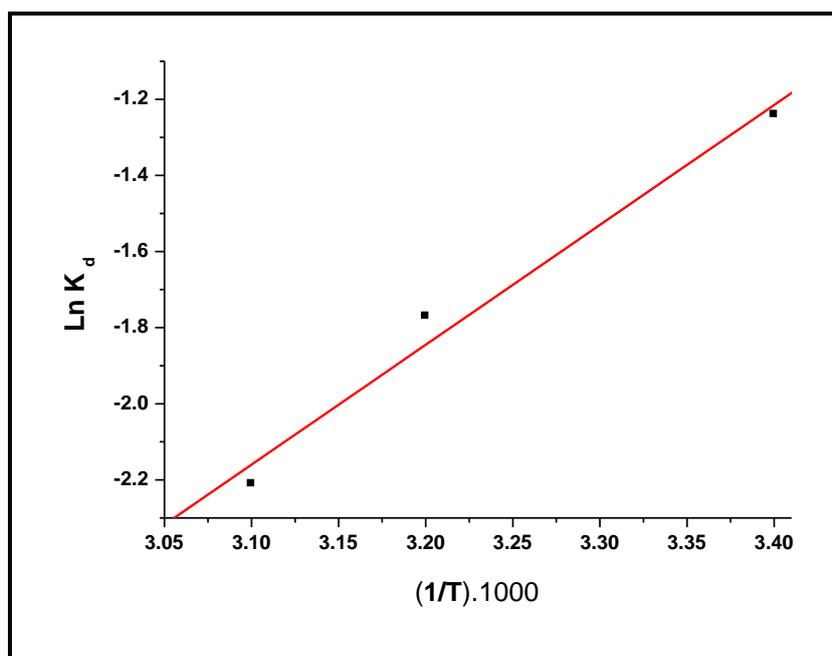
#### II. 3. 1. 3. 4. Effet de la température

L'évolution de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée en fonction de la température (**Figure 69**) montre que l'augmentation de la température ne favorise pas la rétention des ions phosphate. Le pourcentage de fixation décroît quand la température augmente.



**Figure 69:** Effet de la température sur la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée ( $C_0$ : 31mg /L ; Dose de hématite: 2g/L ; t: 30min ; pH~5)

Les paramètres thermodynamiques déterminés à partir de la droite  $\ln K_f (1/T)$  (Figure 70) montrent que le processus d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée est non spontanée ( $\Delta G > 0$ ) et qu'il est exothermique ( $\Delta H < 0$ ). On remarque aussi que la valeur de  $\Delta S$  est négative. Ce qui indique qu'il existe une diminution du caractère aléatoire dans l'interface solide/solution pendant le processus d'adsorption (Adegoke et al., 2014).



**Figure 70:** Variation de la constante d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée en fonction de la température

**Tableau 21:** Données thermodynamiques de l'adsorption des ions phosphate sur l'hématite préparée

$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )		
		T= 297(K)	T= 311(K)	T= 323(K)
-26,190	-99,2	3,06	4,58	5,93

Des résultats similaires ont été enregistrés lors de l'adsorption des ions chromate sur les nanoparticules de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) synthétique (Adegoke et al., 2014).

**Conclusion**

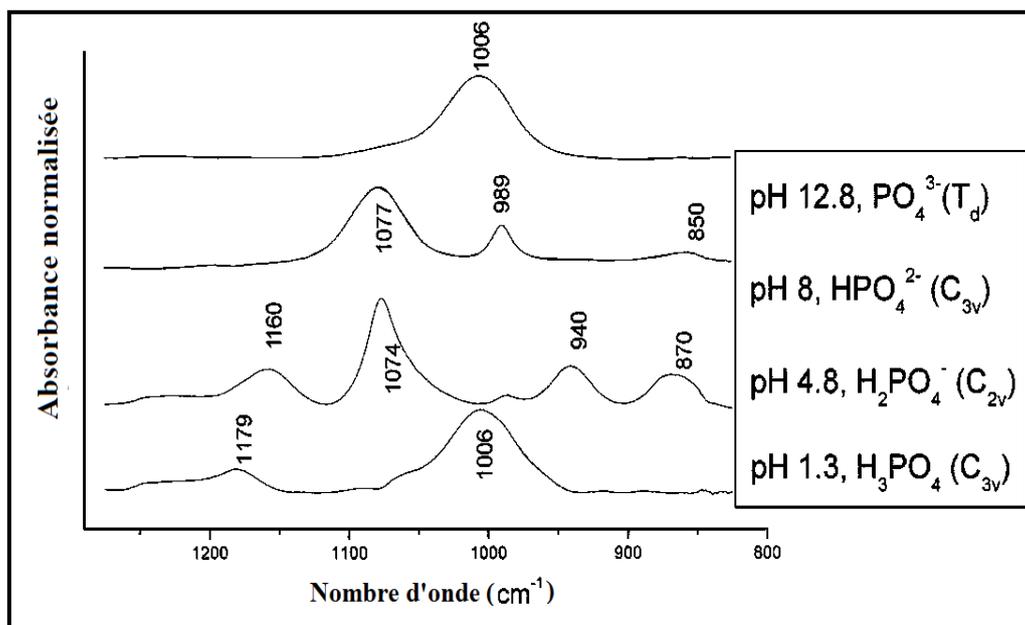
Les résultats des essais macroscopiques, montrent que la fixation des ions phosphate sur les trois oxyhydroxydes de fer préparés est fortement liée au pH. Son maximum est enregistré dans le domaine des pH acides. La diminution de la surface spécifique et la présence des mésopores impliquent une diminution des capacités de fixation des ions phosphate selon l'ordre: Ferrihydrite > Goethite > Hématite.

Le processus d'adsorption des ions phosphate sur la ferrihydrite est spontané et endothermique. A l'inverse de celui qui s'établit dans le cas de la goethite et de l'hématite et qui est exothermique et non spontané.

Les effets de la présence des ions compétiteurs dépendent du pH, de la nature de l'ion et de l'oxyhydroxyde de fer. Généralement, la présence des ions chromate, Pb(II) et Cd(II) montrent les effets les plus importants.

### II. 3. 2. Etude spectroscopique

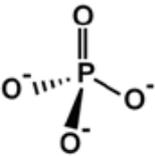
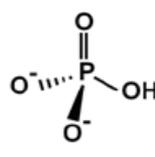
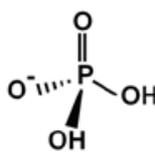
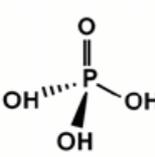
L'ion orthophosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) à l'état libre appartient au groupe ponctuel moléculaire de symétrie élevée ( $T_d$ ). Son spectre ATR-FTIR montre une seule vibration asymétrique  $\nu_3$  à environ  $1006 \text{ cm}^{-1}$ . L'ion Hydrogénophosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) a une symétrie  $C_{3v}$ , la vibration  $\nu_3$  donne naissance à deux bandes à  $1077 \text{ cm}^{-1}$  et  $989 \text{ cm}^{-1}$  et la vibration  $\nu_1$  est active et donne naissance à une bande à  $850 \text{ cm}^{-1}$ . L'ion dihydrogénophosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) possède une symétrie  $C_{2v}$ , la réduction de la symétrie de  $C_{3v}$  à  $C_{2v}$ , implique l'apparition de trois bandes à  $1160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1074 \text{ cm}^{-1}$  et  $940 \text{ cm}^{-1}$  et la vibration  $\nu_1$  est active et donne naissance à une bande à  $870 \text{ cm}^{-1}$ . L'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) possède une symétrie  $C_{3v}$ , la vibration  $\nu_3$  engendre deux bandes à  $1179 \text{ cm}^{-1}$  et  $1006 \text{ cm}^{-1}$  (Arai et Sparks, 2001; Deliyanni et al., 2007; Elzinga et Sparks, 2007). Les spectres ATR-FTIR des espèces des ions phosphate en solution aqueuse à différents pH sont présentés dans la **Figure 71**.



**Figure 71:** Spectres ATR-FTIR des ions phosphate en solution à différents pH (Arai et Sparks, 2001)

Le **Tableau 22** regroupe les modes de vibration et les positions des bandes d'absorption infrarouge pour les différentes espèces de l'ion phosphate en solution selon différentes études.

**Tableau 22:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions phosphate en solution aqueuse.

Espèce aqueuse	Symétrie	Position des bandes (cm <sup>-1</sup> ), Mode de vibration et description	Références
$\text{PO}_4^{3-}$ 	Td	1006 (v <sub>as</sub> (P–O))	Persson et al., 1996 Arai et Sparks, 2001 Gong, 2001 Lefèvre, 2004 Daou et al., 2007
$\text{HPO}_4^{2-}$ 	C <sub>3v</sub>	1077 v <sub>as</sub> (P–O) 989 v <sub>s</sub> (P–O) 847 v(P–OH) 1077(v <sub>3</sub> ) 989(v <sub>3</sub> ) 850(v <sub>1</sub> ) 1077 (v <sub>3</sub> ) 989(v <sub>3</sub> ) 847–850 1076(v <sub>3</sub> ) 989(v <sub>3</sub> ) 1078 (v <sub>3</sub> ) 989 (v <sub>3</sub> ) 850 (v <sub>1</sub> )	Persson et al., 1996 Arai et Sparks, 2001 Lefèvre, 2004 Daou et al., 2007 Borgnino et al., 2010
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 	C <sub>2v</sub>	1155 v <sub>as</sub> (P–O) 1075 v <sub>s</sub> (P–O) 940 v <sub>as</sub> (P–OH) 874 v <sub>s</sub> (P–OH) 1160(v <sub>3</sub> ) 1074(v <sub>3</sub> ) 940(v <sub>3</sub> ) 870(v <sub>3</sub> ) 1153, 1076, 937 1160 (v <sub>3</sub> ) 1076 (v <sub>3</sub> ) 940 (v <sub>3</sub> ) 873 (v <sub>1</sub> )	Persson et al., 1996 Arai et Sparks, 2001 Daou et al., 2007 Borgnino et al., 2010
$\text{H}_3\text{PO}_4$ 	C <sub>3v</sub>	1174 v <sub>as</sub> (P=O) 1006v <sub>as</sub> (P–OH) 890 v <sub>s</sub> (P–OH) 1179(v <sub>3</sub> ) 1006(v <sub>3</sub> ) 888(v <sub>1</sub> ) 1174–1179 1006 890	Persson et al., 1996 Arai et Sparks, 2001 Lefèvre, 2004

### II. 3. 2. 1. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite préparée

La nature de la coordination des complexes de phosphate adsorbé sur les surfaces des oxydes et oxyhydroxydes de fer est possible de comprendre, grâce aux vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_3$  (Arai et Sparks, 2001). Dans les études IR, généralement la symétrie a été utilisée dans l'interprétation des liaisons caractéristiques des ions phosphate au lieu de la comparaison directe des positions de pics, parce que ces derniers se déplacent différemment avec les facteurs environnementaux (Tejedor-Tejedor, 1990; Gong, 2001 ; Lefèvre, 2004). Si la réduction de la symétrie est provoquée uniquement par la protonation, comme ce serait le cas pour l'adsorption de sphère externe, la vibration doit apparaître à des nombres d'onde similaires à l'espèce dominante en solution (Arai et Sparks, 2001).

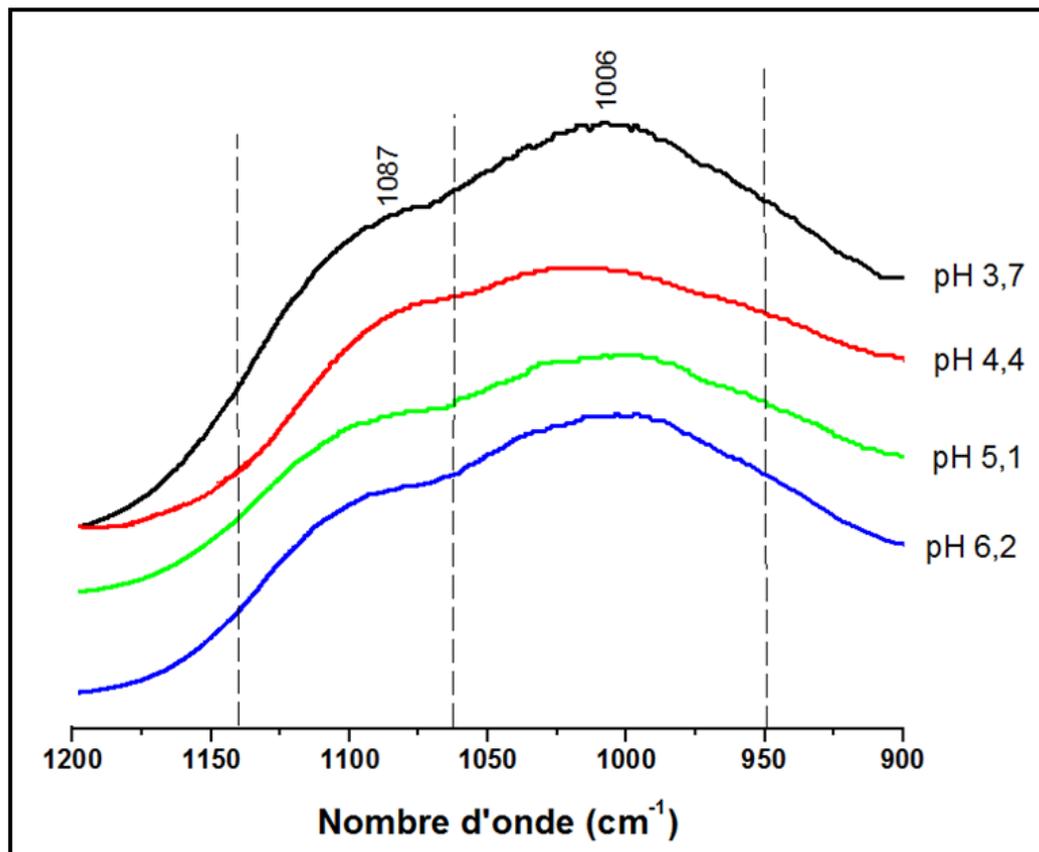
L'interprétation de nos spectres est basée sur le nombre de bandes observées dans la région de nombre d'onde 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ , qui est associée aux modes vibrationnels des liaisons P-O (Nakamoto, 2009). En général, les fréquences de plus de 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont principalement des modes d'élongation asymétriques des atomes d'oxygène non pontants de phosphate. Les fréquences comprises entre 900 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont principalement des modes d'élongation symétriques des atomes d'oxygène non pontants (Kwon et Kubicki, 2004).

#### II. 3. 2. 1. 1. Effet du pH

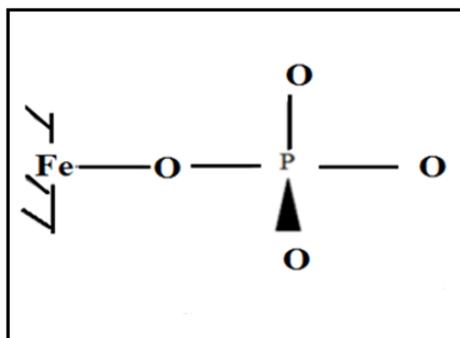
Les spectres infrarouge de la ferrihydrite préparée après fixation des ions phosphate à différents pH dans le domaine 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  sont présentés dans la **Figure 72**. Les positions des bandes observées sont différentes de celles de l'ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en solution (**Tableau 22**). Quelque soit le pH, on distingue deux bandes larges au alentour de 1006  $\text{cm}^{-1}$  et 1087  $\text{cm}^{-1}$ . Ce qui est attribué à la formation d'un complexe de sphère interne de symétrie  $C_{3v}$ . C'est un complexe monodentate ( $\text{Fe-OPO}_3$ ) (**Figure 73**). Ce qui est en contradiction avec ce qui a été suggéré à propos de la formation des complexes des ions phosphate sur la surface des hydroxydes de fer (Hiemstra et Van Riemsdijk., 1999 ; Kwon et Kubicki, 2004). D'après, ces auteurs, la formation des complexes monodentate ne sont favorisés qu'à pH neutre.

La formation des complexes chimisorbés des ions phosphate implique un échange avec les groupements hydroxyles de surface. Ce qui a été enregistré dans l'étude macroscopique.

A  $\text{pH} < 7,5$ , dans l'étude spectroscopique de Arai et Sparks (2001), deux différents complexes de phosphate ont été identifiés sur la surface de la ferrihydrite: un complexe protoné monodentate mononucléaire  $(\text{FeO})(\text{OH})\text{PO}_2$  et un complexe protoné bidentate binucléaire  $(\text{FeO})_2\text{OHPO}$ .



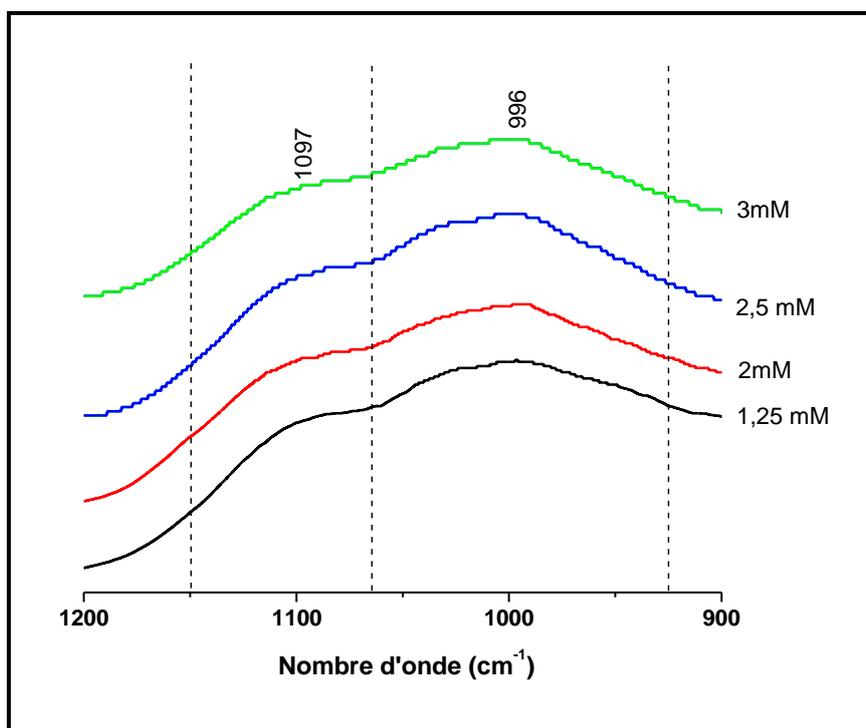
**Figure 72:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate- Effet du pH



**Figure 73:** Configurations moléculaire du complexe de sphère interne monodentate mononucléaire des phosphates (Adapté d'après Lefèvre, 2004)

### II. 3. 2. 1. 2. Effet de la concentration initiale des ions phosphate

A pH~5, l'augmentation de la concentration ne semble pas avoir une forte influence (**Figure 74**). Ce qui suggère que la symétrie moléculaire des complexes de surface est similaire. Lorsque la concentration augmente, un léger déplacement des bandes est observé.

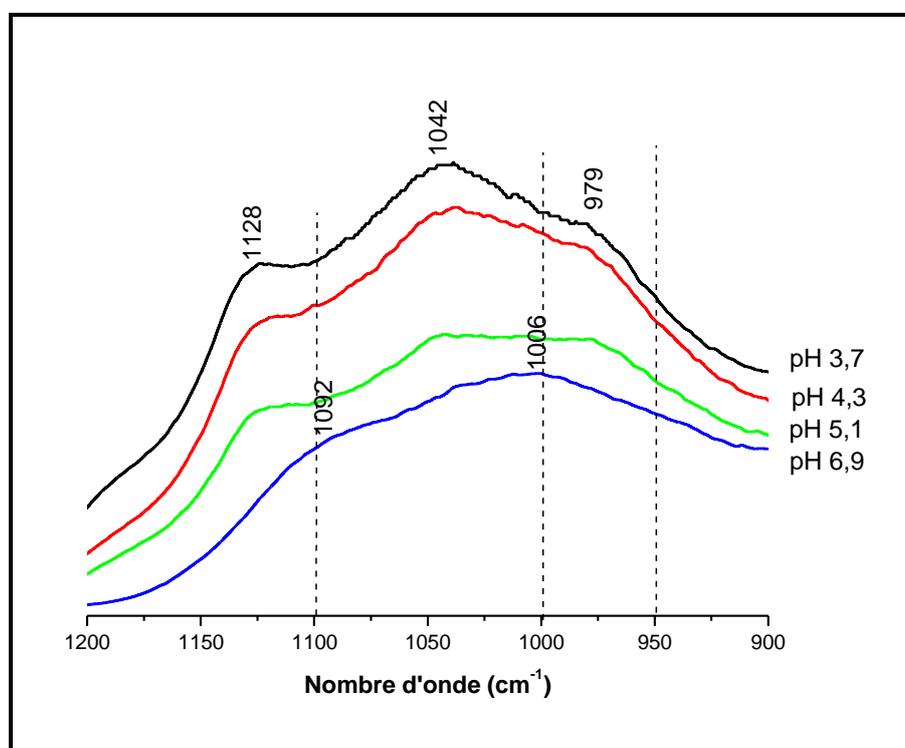


**Figure 74:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate- Effet de la concentration des ions phosphate (pH 5).

## II. 3. 2. 1. 3. Effet de la présence des ions compétiteurs

*Effet de la présence des anions*

La **Figure 75** présente les spectres DRIFT de la ferrihydrite obtenus après fixation des ions phosphate en présence des ions sulfate à différents pH. Il est nécessaire de noter qu'il est difficile de différencier les bandes attribuées aux ions sulfates de celles attribuées aux ions phosphate. L'ion libre  $\text{SO}_4^{2-}$  a une symétrie tétraogonale (Td), similaire à l'ion phosphate. La majorité des auteurs, suggèrent que les mécanismes d'adsorption des ions sulfate et phosphate sont identiques. La distinction entre les complexes des ions phosphate et ceux des ions sulfate, peut être faite par comparaison avec des complexes connus.



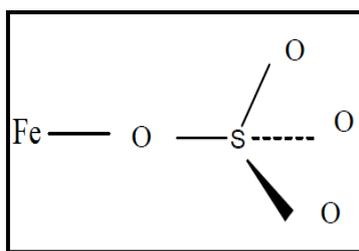
**Figure 75:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions sulfate

Les positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfate adsorbés par la ferrihydrite sont présentées dans le **Tableau 23**. Elles suggèrent que les bandes observées dans la présente étude à 1128, 1042 et 979 $\text{cm}^{-1}$  à  $\text{pH} \leq 5$  (**Figure 75**) peuvent aussi être attribuées à la formation du complexe de sulfate de sphère interne

monodentate (**Figure 76**). A pH~6,9, ces bandes disparaissent et le spectre obtenu est similaire à celui obtenu à pH 6,2 en absence des ions sulfate (**Figure 72**), impliquant l'absence de complexe de surface de sulfate de sphère interne. Quantitativement, d'après les résultats macroscopique, la présence des ions sulfate n'a pas d'effet sur la rétention des ions phosphate par la ferrihydrite. Ce qui suggère que les ions sulfate se fixent sur la surface de la ferrihydrite mais n'entrent pas en compétition avec les ions phosphate (**Figure 41**).

**Tableau 23:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfate adsorbés sur la ferrihydrite

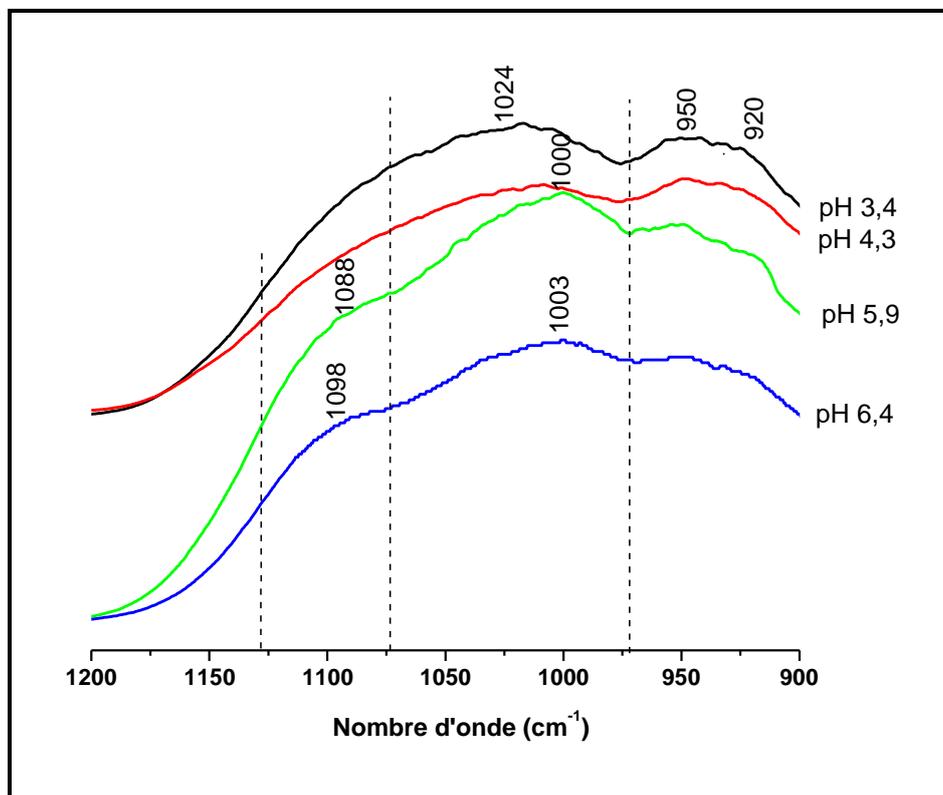
Espèce et état de coordination	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Complexe	Références
Sulfate / Hydroxyde de fer (pH~5)	1124 (v <sub>3</sub> ) 1055(v <sub>3</sub> ) ~976	Sphère interne Monodentate	Boukhalfa, 2006
Sulfate /Ferrihydrite	1200 (v <sub>3</sub> ) 1050 980 (v <sub>1</sub> )	Sphère interne	Fukushi et al (2013)
Sulfate /Ferrihydrite (pH<6) (pH>6)	1170 1120 (v <sub>3</sub> ) 1050 (v <sub>3</sub> ) 980(v <sub>1</sub> ) 1105 980(v <sub>1</sub> )	Sphère interne Sphère externe	Johnston et Chrysochoou (2016)



**Figure 76:** Configuration moléculaire du complexe de sphère interne monodentate des ions sulfate sur la ferrihydrite en présence des ions phosphate

En présence des ions chromate (**Figure 77**), une nouvelle bande apparaît au alentour de 950 cm<sup>-1</sup> avec un épaulement à 920 cm<sup>-1</sup>. Selon les positions des bandes caractéristiques des espèces de phosphate en solution (**Tableau 22**), une bande similaire

est observée dans le cas de l'espèce  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  avec la symétrie  $\text{C}_{2v}$ . Cependant l'absence de bande aux nombres d'onde supérieurs à  $1100\text{ cm}^{-1}$  suggère qu'elle est due à la fixation des ions chromate puisque les vibrations d'élongation Cr–O de la coordination du chromate, se produisent entre  $950$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  (Nakamoto, 1986).



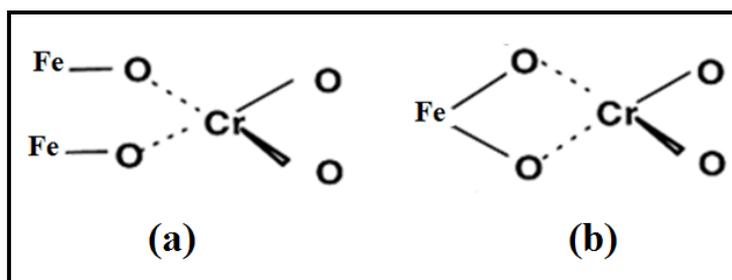
**Figure 77:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions chromates

La présence des ions chromate a un effet plus important sur le mécanisme de fixation des ions phosphate à  $\text{pH} < 5$ . La disparition de la bande observée à  $1080\text{ cm}^{-1}$  en absence des ions chromate suggère la formation d'un complexe de sphère externe.

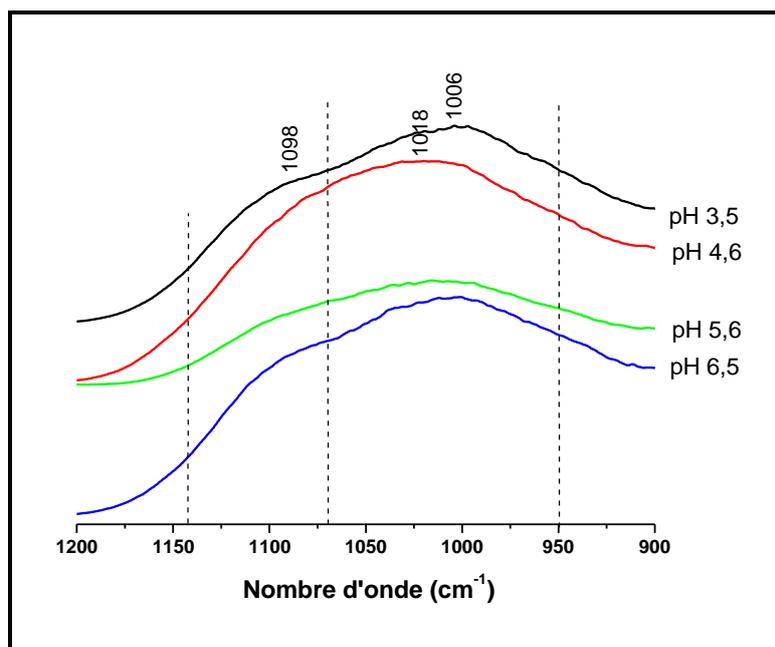
En utilisant les positions des bandes IR des complexes chromates/ferrihydrite (**Tableau 24**), on peut suggérer que le complexe de chromate formé est bidentate avec une symétrie  $\text{C}_{2v}$  (**Figure 78**).

**Tableau 24:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions chromate adsorbés sur la ferrihydrite

Espèce et état de coordination	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Complexe	Références
pH 3,5 pH 7	950 930 885 830 750 910 873 820	Sphere interne	Hsia et al., 1993
pH ≥ 6,5 pH < 6	906 873 820 950 918 880 830 765	Monodentate Bidentate	Johnston et Chrysochoou, (2012)
pH > 7 pH < 7	910 873 800 955 930 880 830 765	Monodentate Bidentate	Johnston et Chrysochoou, (2016)

**Figure 78:** Configurations moléculaires des complexes de sphère interne des ions chromate sur la ferrihydrite en présence des ions phosphate (a) bidentate binucléaire et b) bidentate mononucléaire

Les spectres IR enregistrés en présence des ions oxalate à pH 3,5 ; 5,6 et 6,5 ne montrent pas de différence par rapport à ceux obtenus en leur absence (**Figure 79**), à l'exception de la diminution importante de l'intensité des bandes à pH 5,6. Cependant, le spectre obtenu à pH 4,6 présente une seule bande large à 1018 cm<sup>-1</sup>. Ce qui indique que la présence des ions oxalate a un effet important sur l'interaction des ions phosphate avec la surface de la ferrihydrite dans ce domaine de pH. Les résultats macroscopiques ont montré une diminution de l'adsorption des ions phosphate en présence des ions oxalate dans le domaine de pH (4-6) et aucun effet n'a été enregistré à pH < 4 (**Figure 41**).

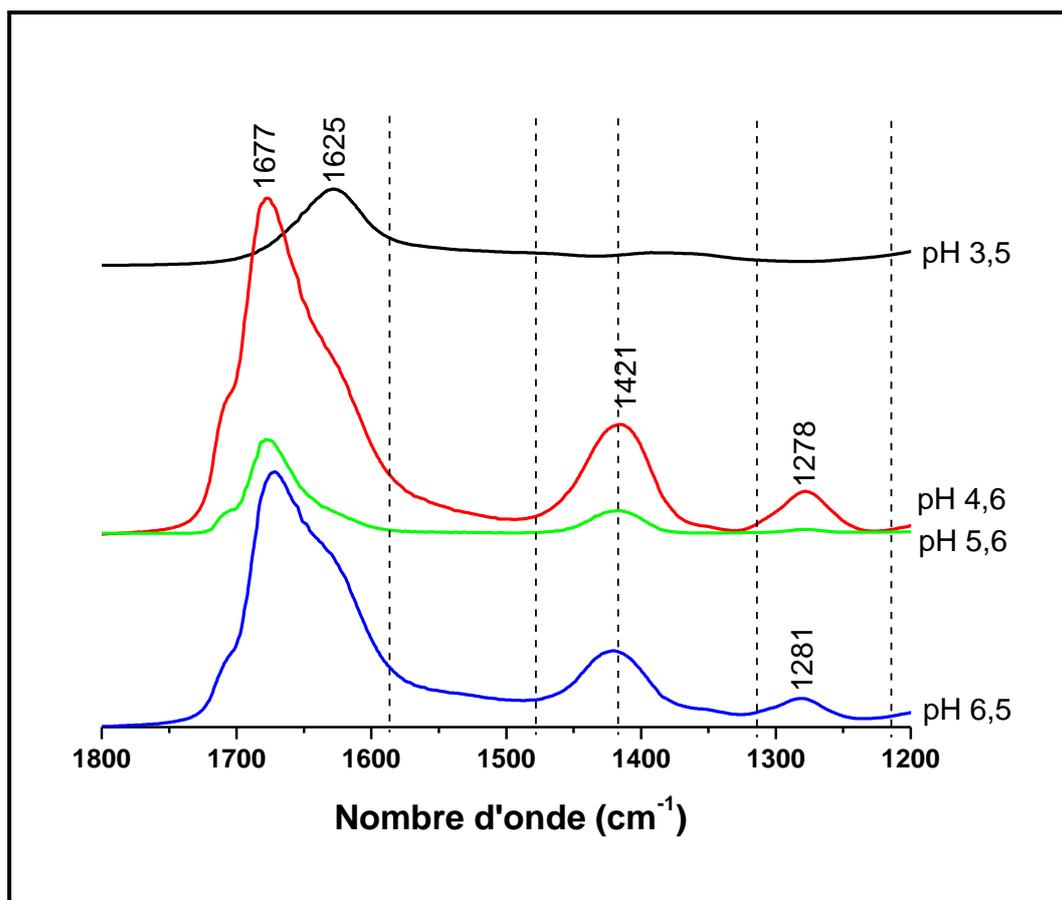


**Figure 79:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalates (900-1200cm<sup>-1</sup>)

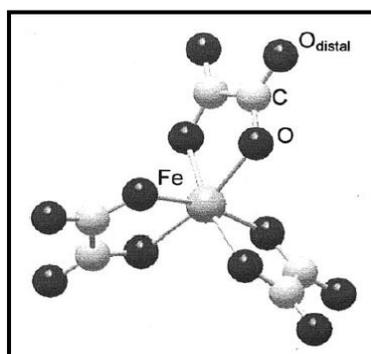
Les bandes enregistrées aux nombres d'ondes supérieurs à 1200 cm<sup>-1</sup> montrent l'interaction des ions oxalate avec la surface de la ferrihydrite (**Figure 80**). Ces bandes sont attribuées aux vibrations  $\nu_{(C-O)}$  (**Tableau 25**). Elles montrent la formation d'un complexe similaire à  $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$  (**Figure 81**). A pH 3,5 aucune interaction des ions oxalate avec la surface de la ferrihydrite n'est enregistrée.

**Tableau 25:** Positions des bandes actives en infrarouge des complexes fer/oxalate en solution (Persson et Axe, 2005)

Complexes Fe (III)/ oxalate	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )			
	$\bar{\nu}_{C-O}$	$\bar{\nu}_{C-O}$	$\bar{\nu}_{C-O} + \bar{\nu}_{C-C}$	$\bar{\nu}_{C-O} + \delta_{C-O}$
$Fe(C_2O_4)^+$ (expérimentale)	1713	1691	1389	1246
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ (expérimentale)	1713	1683	1392	1267, 1252
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ (théorique)	1684	1674	1384	1289



**Figure 80:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalates (1200-1800cm<sup>-1</sup>)

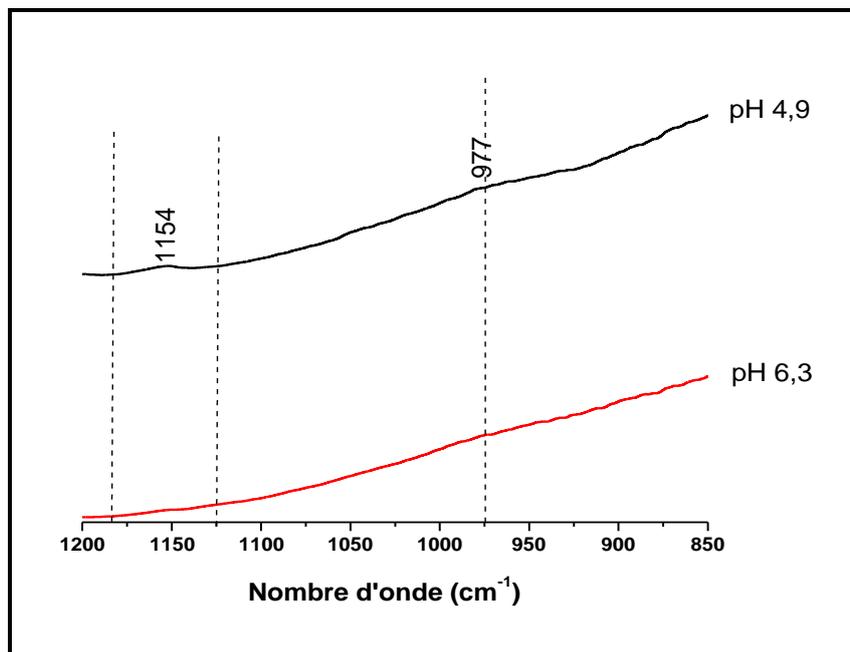


**Figure 81:** Structure du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  (Persson et Axe, 2005)

### *Effet de la présence des cations*

La présence des ions Cu(II) implique une modification importante du mécanisme de fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite malgré qu'aucun effet n'a été observé dans les essais macroscopiques dans le domaine de pH 3-6 (**Figure 42**). Les spectres

DRIFT obtenus ne peuvent être exploités (**Figure 82**); deux épaulements sont observés à pH:4,9 et aucune bande n'est observée à pH:6,3.



**Figure 82:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cu (II)

En présence des ions Pb(II), les bandes enregistrées sont déplacées par rapport aux spectres obtenus en leur absence (**Figure 83**). Ce qui implique une certaine interaction des ions phosphate avec les ions Pb(II) à la surface de la ferrihydrite. À pH 4,9, le spectre présente deux bandes vers 986, 1046  $\text{cm}^{-1}$  et un épaulement à 1158  $\text{cm}^{-1}$ . Ce qui peut être attribué à la formation d'un complexe de sphère interne de symétrie  $C_{2v}$ ; qui peut être un complexe monodentate protoné ou un complexe bidentate mononucléaire ou binucléaire (**Figure 84**). Selon le diagramme de spéciation du plomb présenté par Serpaud et al (1994), l'espèce  $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$  est prédominante dans le domaine de pH: 4-6. Ce qui peut aussi impliquer la formation d'un complexe ternaire de type  $(\text{FeOH})_2\text{PbH}_2\text{PO}_4$  (**Figure 85**). Dans une étude d'adsorption des ions Pb(II) en présence des ions phosphate, il a été aussi montré par analyse EXAFS, la formation de complexes ternaires avec la ferrihydrite à pH<6 (Tiberge et al., 2013). A pH 6,6, seules les deux premières bandes sont observées avec une intensité plus importante, suggérant la formation d'un complexe de sphère interne monodentate de symétrie  $C_{3v}$ . Dans ce domaine de pH, le complexe  $\text{PbHPO}_4$  est prédominant en solution (Serpaud et al.,

1994). Par ailleurs, le spectre DRIFT de l'hydroxyde de fer fraîchement préparé en présence des ions phosphate et Pb(II) (Annexe 4), montre qu'à pH: 6,6, une seule bande apparait à  $1035\text{cm}^{-1}$ , impliquant la formation d'un précipité de phosphate de fer. Ce qui écarte la formation d'un complexe ternaire de surface à ce pH et implique seulement une interaction électrostatique entre les deux ions.

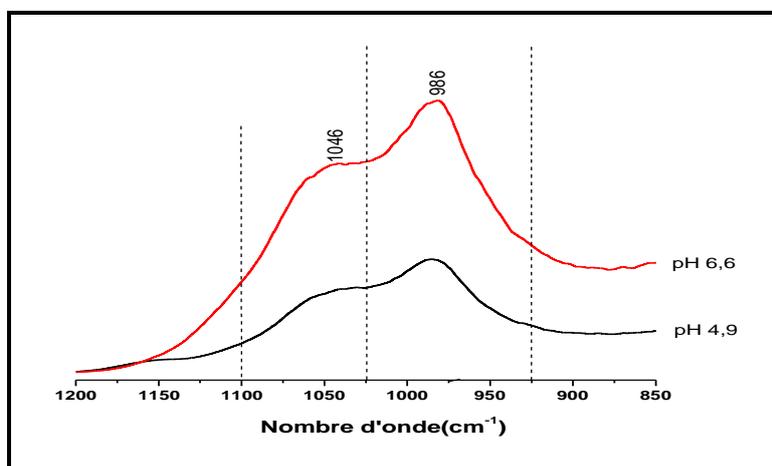


Figure 83: Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions Pb (II)

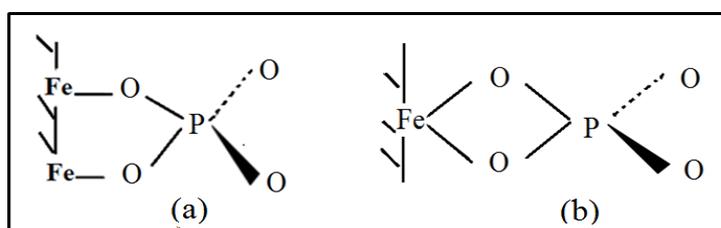


Figure 84: Configuration moléculaires des complexes de sphère interne bidentate des ions phosphate. (a) bidentate binucléaire et (b) bidentate mononucléaire

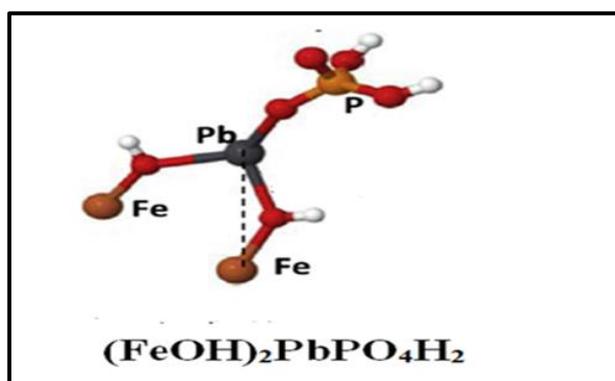
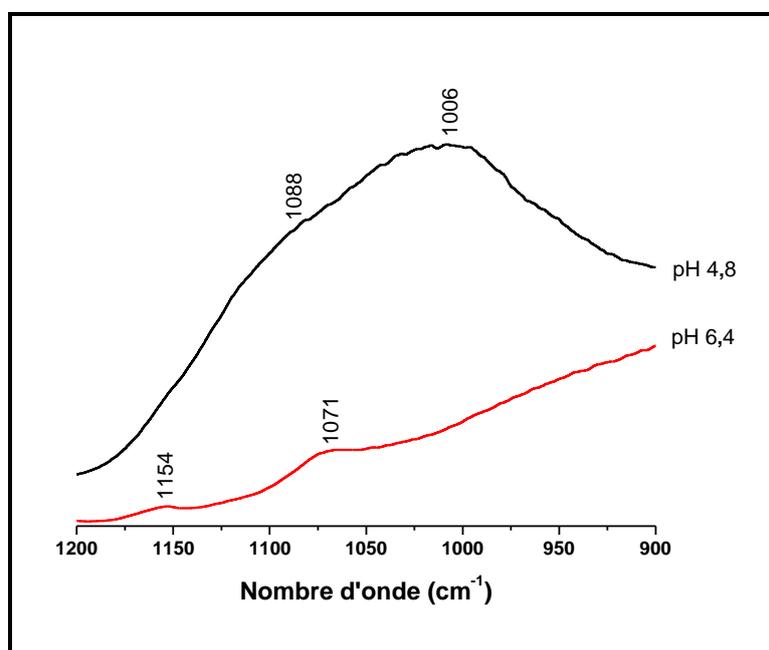


Figure 85: Structure du complexe ternaire de surface phosphate-Pb -ferrihydrite (Adapté d'après Tiberg et Gustafsson (2013)

Les spectres DRIFT de la ferrihydrite obtenus après fixation des ions phosphate en présence des ions Cd(II) (**Figure 86**) révèlent une modification à pH 6,4. Les résultats des essais macroscopique (**Figure 42**) ont montré que les ions Cd (II) ont un effet sur la rétention des ions phosphate sur la ferrihydrite a pH>6. Aucun effet n'a été enregistré à pH<6. La bande et l'épaule observés à pH 4,8 peuvent toujours caractériser la formation du complexe de phosphate de sphère interne monodentate de symétrie  $C_{3v}$ . D'après le diagramme de spéciation des espèces du cadmium en solution en présence des ions phosphate (Serpaud et al., 1994), l'espèce  $Cd^{+2}$  prédomine et aucun complexe avec les ions phosphate ne se forme en solution. Cependant, selon Tiberg et Gustafsson (2016), l'amélioration de la fixation des ions Cd(II) en présence des ions phosphate est mieux expliquée par la formation de complexes ternaires ( $(FeOH)_2CdPO_4H_2^0$  ou  $(FeO)_2HCdPO_3H^0$ ). Dans la présente étude, les bandes observées à pH: 6,4 sont identiques à celles de l'ion  $H_2PO_4^-$  en solution (**Tableau 22**). Par conséquent, le complexe de phosphate formé à la surface de la ferrihydrite à ce pH est de type sphère externe.

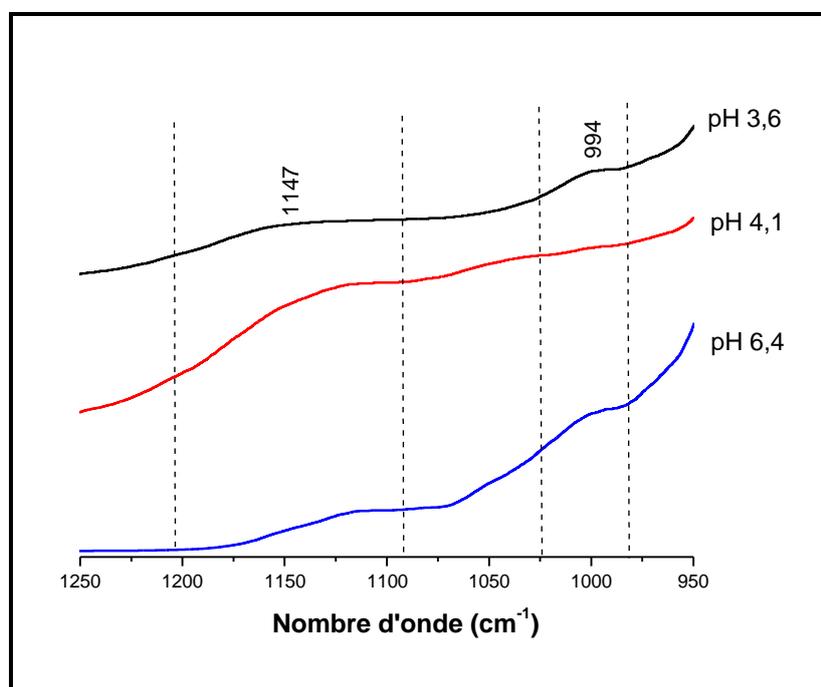


**Figure 86:** Spectres DRIFT de la ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cd (II)

## II. 3. 2. 2. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur la goethite préparée

### II. 3. 2. 2. 1. Effet du pH

Les spectres DRIFT représentés dans la **Figure 87**, révèlent que l'interaction des ions phosphate avec la surface de la goethite est dépendante du pH. Le spectre obtenu à pH 3,6 fait apparaître deux bandes vers 994 et 1147  $\text{cm}^{-1}$ . En prenant en considération le nombre de bandes, la formation d'un complexe de symétrie  $C_{3v}$  paraît plus probable. Cependant, en utilisant la position de la deuxième bande (1147  $\text{cm}^{-1}$ ), la formation d'un complexe de symétrie  $C_{2v}$  est plus probable. Ce qui montre la formation d'un complexe monodentate monoprotone ( $\text{Fe}(\text{OH})\text{PO}_2$ ) ou diprotone ( $\text{FeO}(\text{OH}_2)\text{PO}$ ) ou bien la formation d'un complexe bidentate mononucléaire protoné ( $(\text{FeO})(\text{OH})\text{PO}_2$ ). Dans une étude spectroscopique d'adsorption des ions phosphate sur la goethite, Tejedor-Tejedor et Anderson (1990), ont observé trois bandes aux alentours de 1123, 1004 et 982  $\text{cm}^{-1}$  à  $\text{pH} < 6$ . Ils ont proposé la formation de deux complexes de surface: Un complexe bidentate protoné  $(\text{FeO})_2(\text{OH})\text{PO}$  et un autre monodentate diprotone  $(\text{FeO})(\text{OH})_2\text{PO}$ .



**Figure 87:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate- Effet du pH

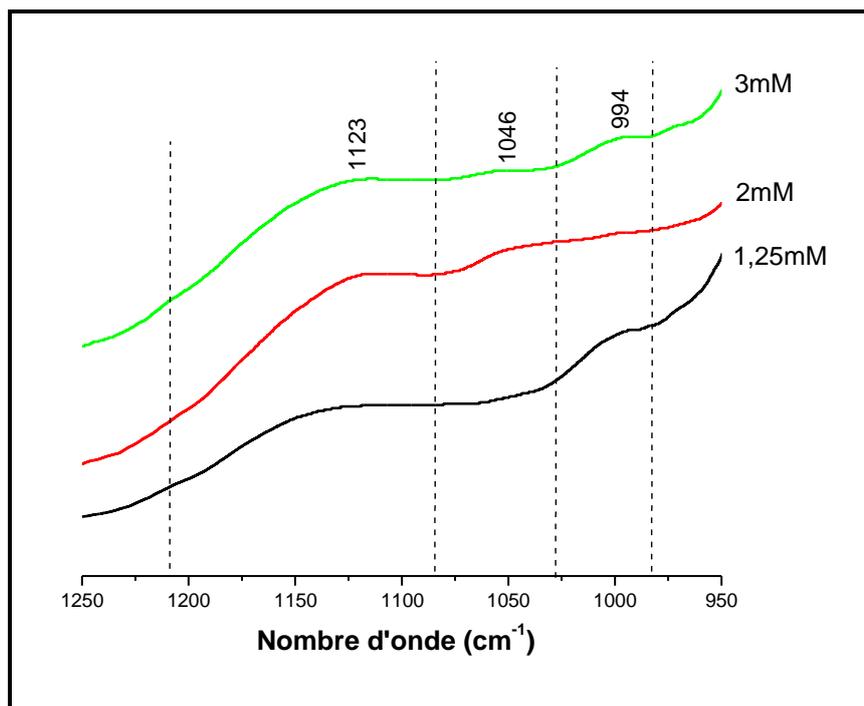
D'après ces mêmes auteurs, le complexe  $(\text{FeO})_2\text{PO-OH}$ , peut redistribuer la charge sur la surface de la goethite en formant des liaisons hydrogène à travers son groupe P-OH avec des ions superficiels adjacents des oxydes portant une charge négative en excès. Le complexe  $(\text{FeO})(\text{PO})(\text{OH})_2$  donne une bande d'absorption attribuée au mode P=O qui apparaît à une fréquence beaucoup plus élevée, en raison de la présence simultanée dans la structure de deux groupes OH. Ce qui favorise l'attribution de la bande observée à  $1147\text{cm}^{-1}$  à pH 3,6 dans la présente étude à la formation du complexe  $(\text{FeO})(\text{OH})_2\text{PO}$ . Lorsque le pH augmente, un épaulement apparaît vers  $1046\text{ cm}^{-1}$  impliquant la formation d'un complexe bidentate de type  $(\text{FeO})_2\text{PO-OH}$  avec la symétrie  $C_{2v}$ . Les positions des bandes infrarouge des ions phosphate adsorbés par la goethite avec leurs complexes formés sont présentées dans le **Tableau 26**.

**Tableau 26:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions phosphate adsorbés sur la goethite.

Complexes	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	Références
A pH 3: $(\text{FeO})(\text{OH})_2\text{PO}$	1178 1001 876	Persson et al., 1996
A pH 3-6 $(\text{FeO})(\text{OH})\text{PO}_2 / (\text{FeO})_2\text{PO}_2$	1089 1044 945	Luengo et al., 2006
A pH<6 $(\text{FeO})_2(\text{OH})\text{PO} / (\text{FeO})(\text{OH})_2\text{PO}$	1123 1006 982	Tjedor- Tjedor et Anderson, 1990
pH 6-8: $(\text{FeO})_2\text{PO}_2$	1096 1044	
pH 3,6: $(\text{FeO})(\text{OH})_2\text{PO}$	1147 994	Cette étude
pH 4- 6: $(\text{FeO})_2(\text{OH})\text{PO}$	1147 1046 994	
	1148 1051 994	

### II. 3. 2. 2. Effet de la concentration initiale des ions phosphate

A pH 5, l'augmentation de la concentration des ions phosphate n'a pas un effet important sur le mécanisme de fixation des ions phosphate, la bande à  $1045\text{ cm}^{-1}$  devient plus apparente (**Figure 88**).

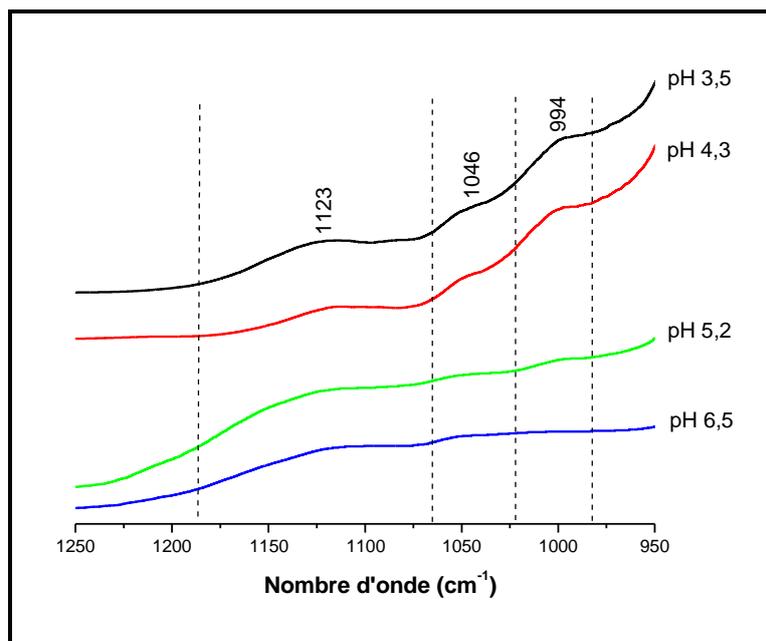


**Figure 88:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate- Effet de la concentration des ions phosphate (pH- 5)

### II. 3. 2. 2. 3. Effet des ions compétiteurs

#### *Effet de la présence des anions*

En se basant sur les positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfate adsorbés par la goethite (**Tableau 27**), on peut noter l'absence des bandes caractéristique des ions sulfate dans les spectres obtenus dans la présente étude. Cependant, l'augmentation de l'intensité des bandes ne peut être attribuée qu'à l'interaction des ions sulfate avec la goethite (**Figure 89**). A pH<6, les trois bandes observées vers 994 cm<sup>-1</sup>, 1046 cm<sup>-1</sup> et 1123 cm<sup>-1</sup> impliquent la formation d'un complexe de sphère interne de symétrie C<sub>2v</sub>. A pH 6,5, la présence des ions sulfate a un effet important sur le mécanisme de fixation des ions phosphate sur la goethite avec la disparition de la bande observée vers 994 cm<sup>-1</sup>. Les résultats des essais macroscopiques ont montré qu'en présence des ions sulfate, le taux de fixation des ions phosphate diminue à pH>4 (**Figure 52**).

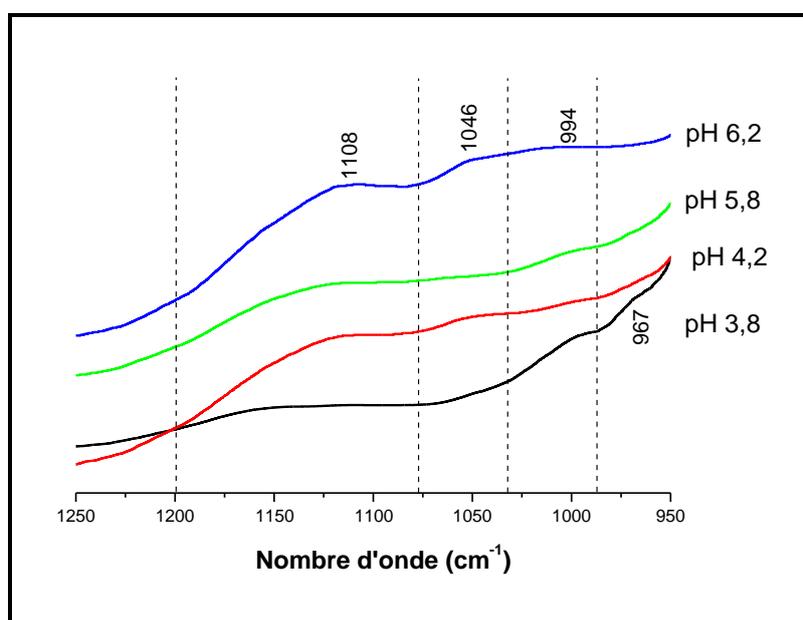


**Figure 89:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions sulfate

**Tableau 27:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfate adsorbés sur la goethite.

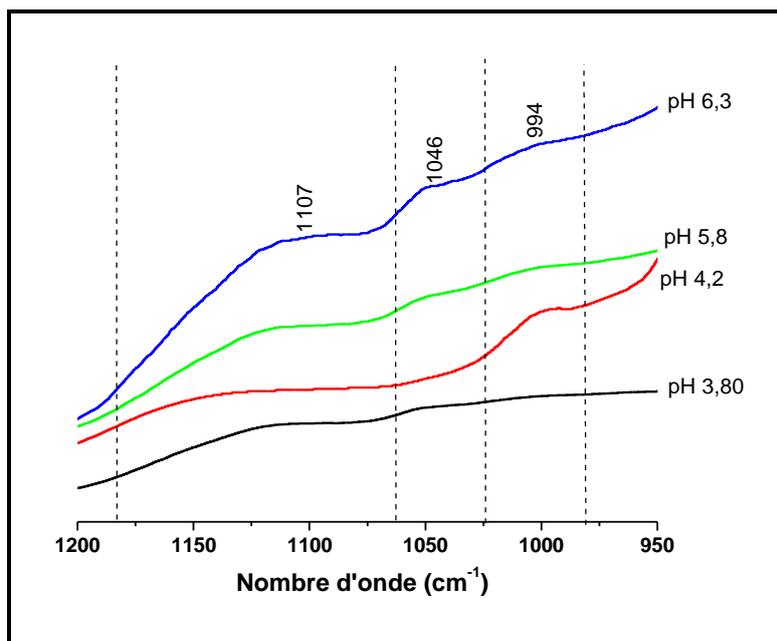
Espèce et état de coordination	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Références
Sulfate -Goethite	1295 1145 955 909	Parfitt et Smart (1977)
Goethite déshydratée Sphère interne/bidentate	1282 1150 1040 955	Wijnja et Schulthess ( 2000)
Goethite, séchée à l'air Sphère interne/bidentate	1254 1150 1040 965	Wijnja et Schulthess (2000)
Goethite aqueuse Sphère interne/monodentate	1133 1055 976 1130 1060 975	Wijnja et Schulthess (2000)
Sphère externe	1105 976	
Sulfate -Goethite	1135 1055 975	Peak et al., 1999
	1130 1055 975	Wijnja et Schulthess (2000)
	1250 1130 1055 980	Persson et Lovgren (1996)

En présence des ions chromates, le spectre DRIFT obtenu à pH 3,8 (**Figure 90**), fait apparaître un nouveau épaulement au alentour de  $967\text{ cm}^{-1}$  qui est en relation avec la fixation des ions chromate. La bande observée vers  $1153\text{ cm}^{-1}$  est similaire à celle observée dans le cas de l'espèce  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  avec la symétrie  $\text{C}_{2v}$  (**Tableau 22**). A  $\text{pH} > 4$ , les mêmes bandes attribués au phosphate sont toujours observées. Les résultats macroscopiques n'ont montré aucun effet de la présence des ions chromates sur la fixation des ions phosphate sur la goethite à  $\text{pH} < 6$ . A pH 6,2, la disparition de la bande observée à  $967\text{ cm}^{-1}$  suggère moins d'interaction des ions chromate avec la surface de la goethite.

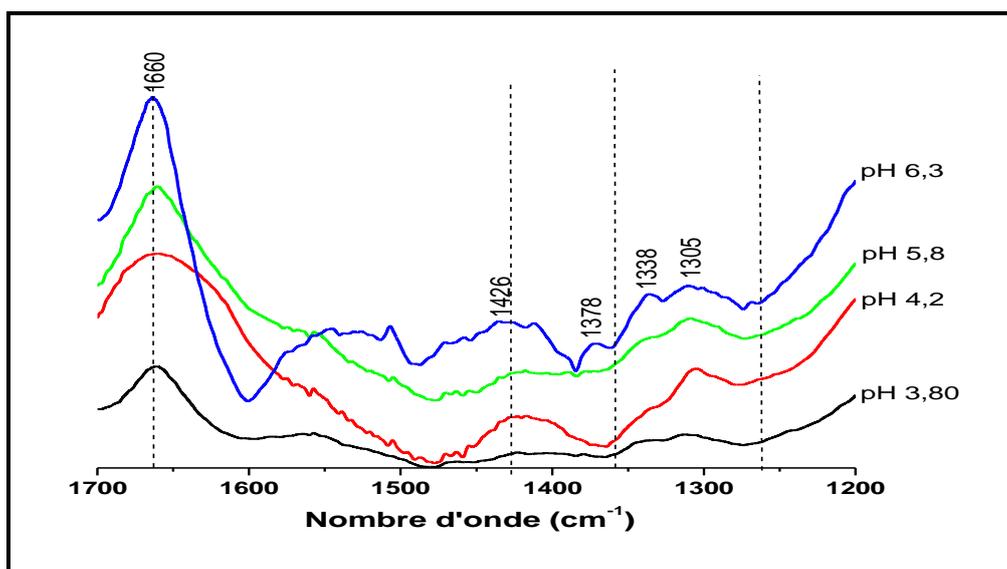


**Figure 90:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions chromate

Les spectres DRIFT enregistrés en présence des ions oxalate (**Figure 91**) montrent un effet à pH 4,2 avec la disparition de la bande  $1046\text{ cm}^{-1}$  observée en leur absence. Les positions des bandes observées peuvent suggérer la formation d'un complexe de sphère externe. Quantitativement, les résultats macroscopique ont montré une diminution du taux d'adsorption des ions phosphate en présence des ions oxalate à  $\text{pH} < 5$  (**Figure 52**). A  $\text{pH} > 5$ , la présence des ions oxalate ne montre aucun effet sur l'interaction des ions phosphate avec la surface de la goethite. Les bandes observées dans le domaine ( $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ) (**Figure 92**), sont attribuées aux vibrations  $\nu(\text{C-O})$  (**Tableau 25**).



**Figure 91:** Spectres DRIFT de la goéthite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate ( $950\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ )

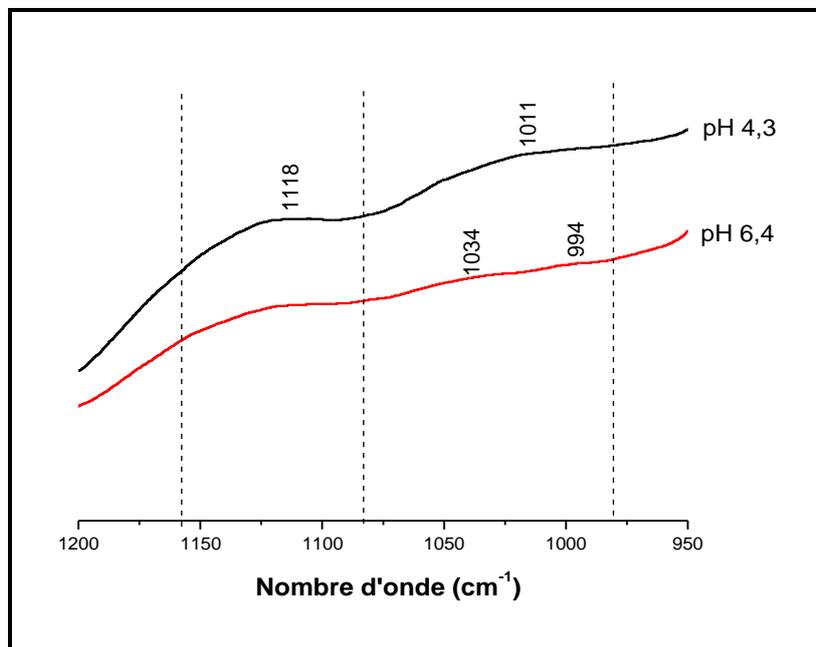


**Figure 92:** Spectres DRIFT de la goéthite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate ( $1200\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ )

#### *Effet de la présence des cations*

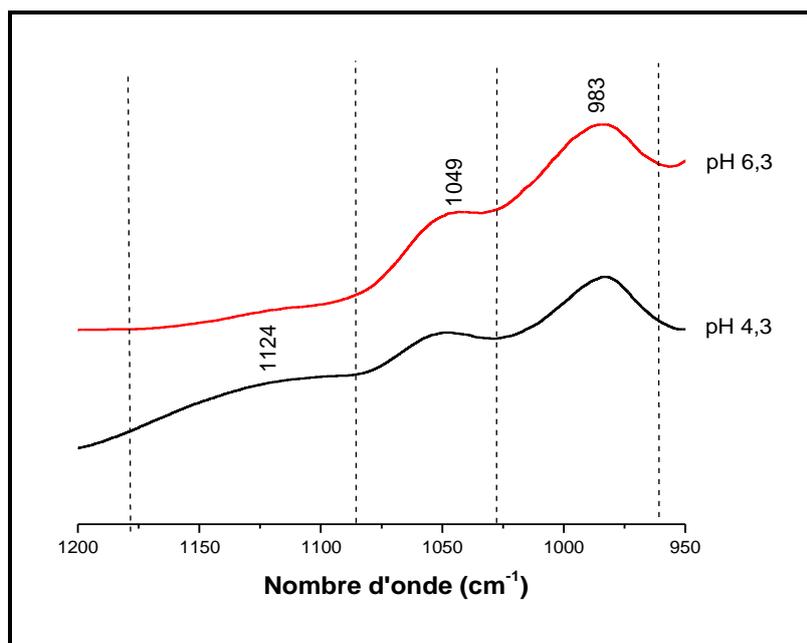
La présence des ions  $\text{Cu(II)}$  ne montre pas d'effet important sur le mécanisme de fixation des ions phosphate sur la goéthite (**Figure 93**). Les résultats macroscopiques

ont montré une diminution du taux d'adsorption des ions phosphate sur la goethite préparée en présence des ions Cu(II) dans le domaine de pH (3-7) (**Figure 53**). Ce qui implique l'absence de formation de complexe ternaire.



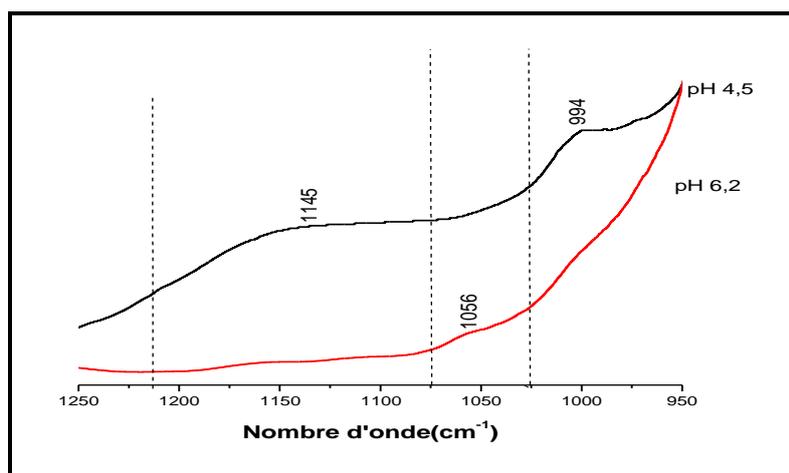
**Figure 93:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cu (II)

En présence des ions Pb(II), les spectres DRIFT obtenus (**Figure 94**) présentent les trois bandes caractéristiques d'un complexe de symétrie  $C_{2v}$ . Les résultats des essais macroscopique (**Figure 53**) ont montré une légère augmentation de la fixation des ions phosphate sur la goethite en présence des ions Pb(II) à  $pH < 7$ . Ce qui peut suggérer la formation d'un complexe ternaire. Cependant, d'après, Xie et Giammar (2007), la complexation de surface ternaire n'est pas nécessaire pour la simulation de l'adsorption des ions Pb(II) sur la goethite en présence des ions phosphate. A pH 6,3, la diminution importante de l'intensité de la bande enregistrée à  $1124 \text{ cm}^{-1}$  suggère la formation d'un deuxième complexe de symétrie  $C_{3v}$ .



**Figure 94:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions Pb (II)

En présence des ions Cd(II), le complexe de phosphate formé à pH 4,5 est identique à celui qui s'est formé à pH:3,6 en absence des ions compétiteurs (**Figure 87**). A pH:6,2, la présence du cadmium ne paraît pas avoir un effet sur le mécanisme de la fixation des ions phosphate sur la goethite. D'après Collins et al (1999), aucun complexe ternaire n'est observé lors de l'adsorption des ions Cd(II) sur la goethite en présence des ions phosphate.

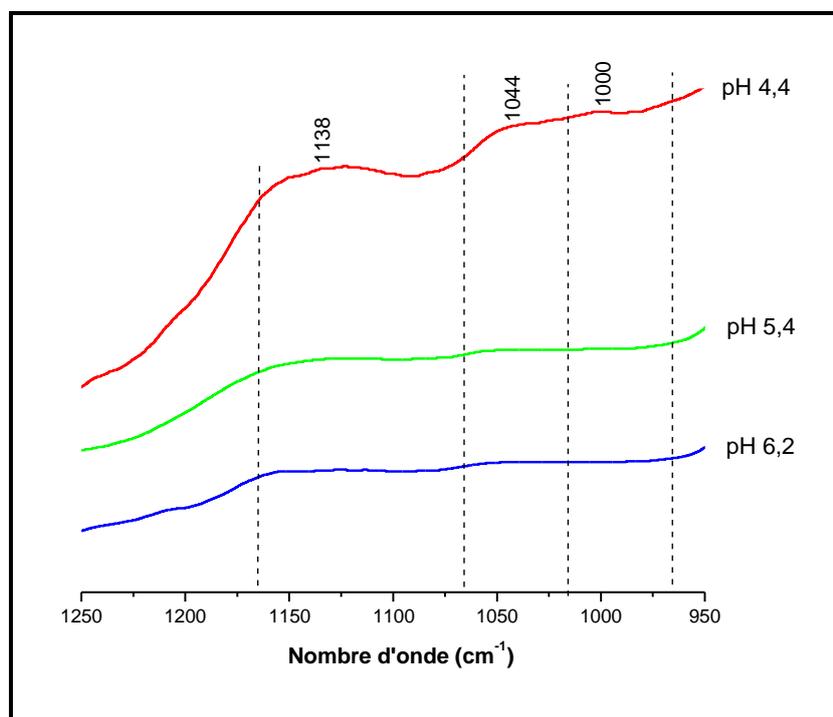


**Figure 95:** Spectres DRIFT de la goethite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cd (II)

### II. 3. 2. 3. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur l'hématite préparée

#### II. 3. 2. 3. 1. Effet du pH

La **Figure 96** montre les spectres DRIFT de l'hématite après adsorption des ions phosphate. A pH 4,4, les trois bandes observées correspondent à la formation d'un complexe de sphère interne de symétrie  $C_{2v}$ . L'épaule faible observé au nombre d'onde supérieur à 1200  $\text{cm}^{-1}$  indique que les ions phosphate adsorbés sur l'hématite préparée sont protonés (Connor et Quillan, 1999; Elzinga et Sparks, 2007; Tejedor-Tejedor et Anderson, 1999). Par conséquent, le complexe de sphère interne formé peut être de type  $(\text{FeO})_2(\text{OH})\text{PO}$ . A  $\text{pH} > 5$ , la formation d'un complexe de symétrie  $C_{3v}$  est plus probable. Les positions des bandes infrarouge des ions phosphate adsorbés par l'hématite avec les complexes formés sont présentées dans le **Tableau 28**. Des complexes monodentate binucléaire ont été proposés par Elzinga et Sparks (2007) à  $\text{pH} < 7$ . Cependant des complexes de type monodentate mononucléaire ont été suggérés par Persson et al (1996).



**Figure 96:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate- Effet du pH

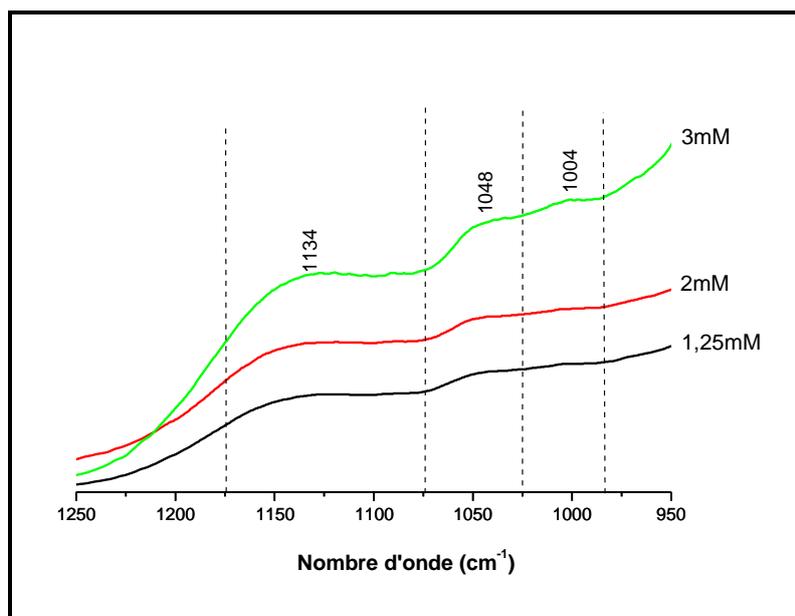
Dans la présente étude, l'augmentation de l'intensité des bandes IR avec la diminution du pH (**Figure 96**) est en relation avec l'augmentation du taux de fixation des ions phosphate observée dans les essais macroscopiques à pH <5 (Boukemara et al., 2014).

**Tableau 28:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions phosphate adsorbées sur l'hématite

Espèce/état de coordination	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Référence
pH 5: (FeO)PO <sub>3</sub>	Complexe monodentate 1120 1025	Persson et al., (1996)
pH (3,5): (FeO)(OH)PO <sub>2</sub> pH 7: (FeO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ou (FeO)PO <sub>3</sub> -H  A pH 8-9: FeOPO <sub>3</sub>	Complexe monodentate binucleaire (bridging) 1120 1010 970 1117 1007 964 Complexe monodentate mononucleaire 1085 1040 960	Elzinga et Sparks (2007)
pH 4,4: (FeO) <sub>2</sub> (OH)PO	Complexe bidentate 1138 1044 1000	Cette étude
pH (5-6): (FeO)PO <sub>3</sub>	Complexe monodentate  1154 1044	

### II. 3. 2. 3. 2. Effet de la concentration initiale des ions phosphate

A pH: 5, l'augmentation de la concentration initiale des ions phosphate implique une augmentation des intensités des bandes IR (**Figure 97**). La symétrie moléculaire des complexes de surface est similaire quel que soit la concentration. Elzinga et Sparks (2007) ont également observé une augmentation de l'intensité des bandes ATR-FTIR *in situ* de l'hématite après fixation des ions phosphate, lorsque la concentration des ions phosphate augmente dans la gamme (5-500 μM) à pH ~ 4.

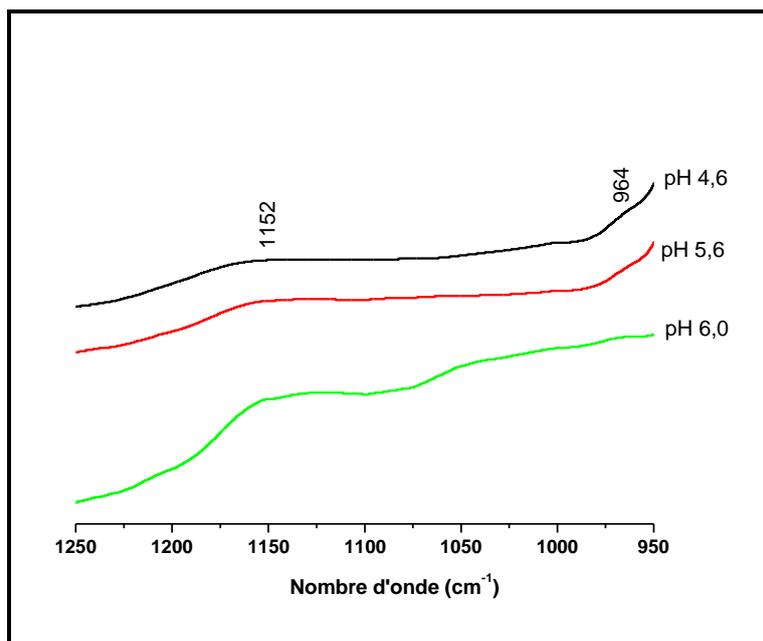


**Figure 97:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate- Effet de la concentration des ions phosphate (pH~5)

### II. 3. 2. 3. 3. Effet des ions compétiteurs

#### *Effet de la présence des anions*

L'effet le plus important de la présence des ions sulfate est observé à pH 4,6 (**Figure 98**). Selon les positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfate adsorbés par l'hématite présentées dans le **Tableau 29**, l'interférence entre les bandes attribuées aux ions phosphate et celles affectées aux ions sulfate rendent l'interprétation des spectres difficile. Les résultats des essais macroscopiques ont montré que la présence des ions sulfate implique une diminution significative de l'adsorption des ions phosphate sur l'hématite dans la gamme de pH (3-6). Ce qui peut expliquer la diminution de l'intensité des bandes observées. L'épaule observé à  $964\text{cm}^{-1}$  est attribué à la fixation des ions sulfate. Dans les études FTIR d'adsorption des ions sulfate sur l'hématite, Hug et Sulzberger (1994); Hug (1997) et Eggleston et ses coauteurs (1998) ont montré la formation des complexes de sulfate de sphère interne de type monodentate avec les sites de surface de Fe (III) de l'hématite.



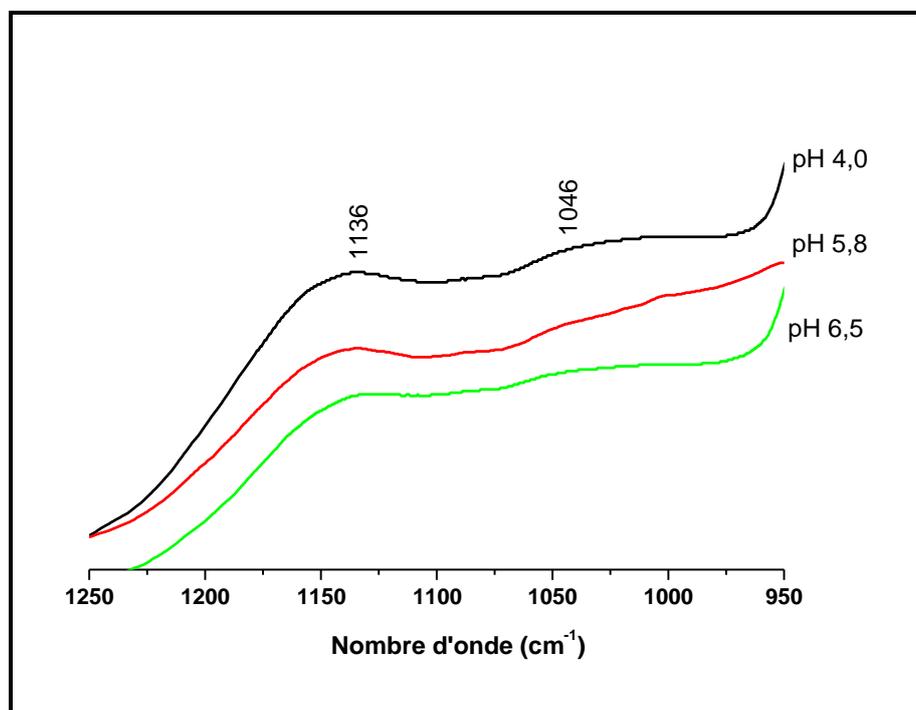
**Figure 98:** Spectres DRIFT de l’hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions sulfate

**Tableau 29:** Positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfates adsorbés sur l’hématite

Espèce/état de coordination	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Références
Hématite-sulfate adsorbée pH (3-5)	Sphère interne monodentate 1131 1060 975	Hug et Sulzberger (1994)
Hématite-sulfate adsorbée pH 3 pH 4	Sphère interne monodentate 1130 1052 975 1128 1057 975	Hug (1997)
Hématite-SO <sub>4</sub> séché	Sphère interne bidentate 1199 1128 1057 975 1270 1180 1020	

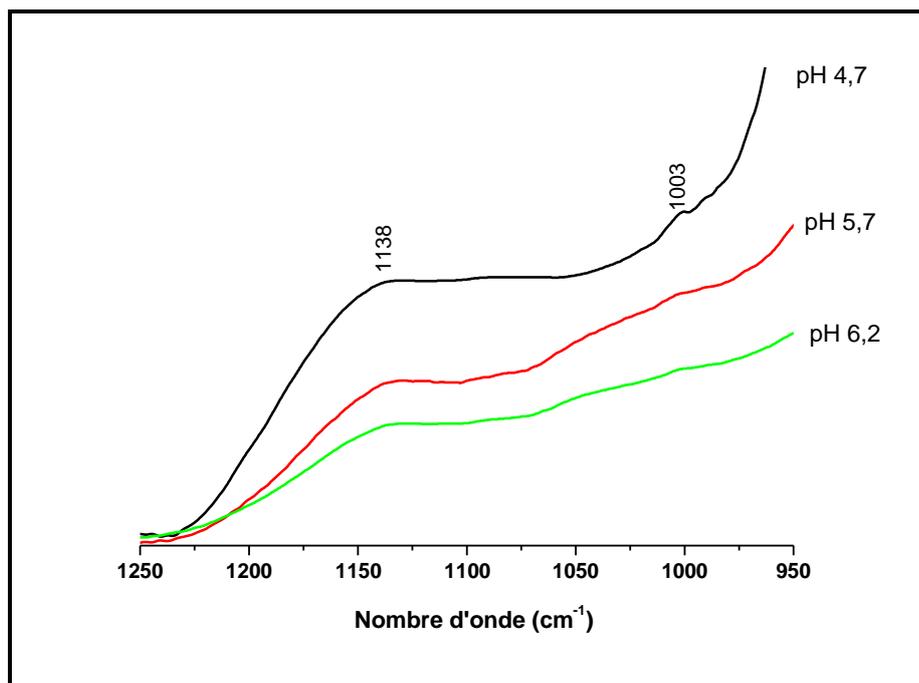
L’effet compétiteur entre les ions phosphate et les ions chromate sur la surface de l’hématite est important à pH 4 (**Figure 99**). Le complexe de phosphate formé est de type monodentate. Les résultats macroscopiques ont montré une diminution du taux d’adsorption des ions phosphate sur l’hématite dans le domaine de pH (3-6) en présence

des ions chromate (Boukemara et al., 2014). A l'inverse de ce qui a été observé dans le cas de la ferrihydrite et de la goethite, on note l'absence de la bande caractéristique de la fixation des ions chromate. Dans une étude d'adsorption des ions chromate sur l'hématite, il a été suggéré la formation de complexes de surface de chromate de sphère interne monodentate et bidentate (Huang et al., 2016b).

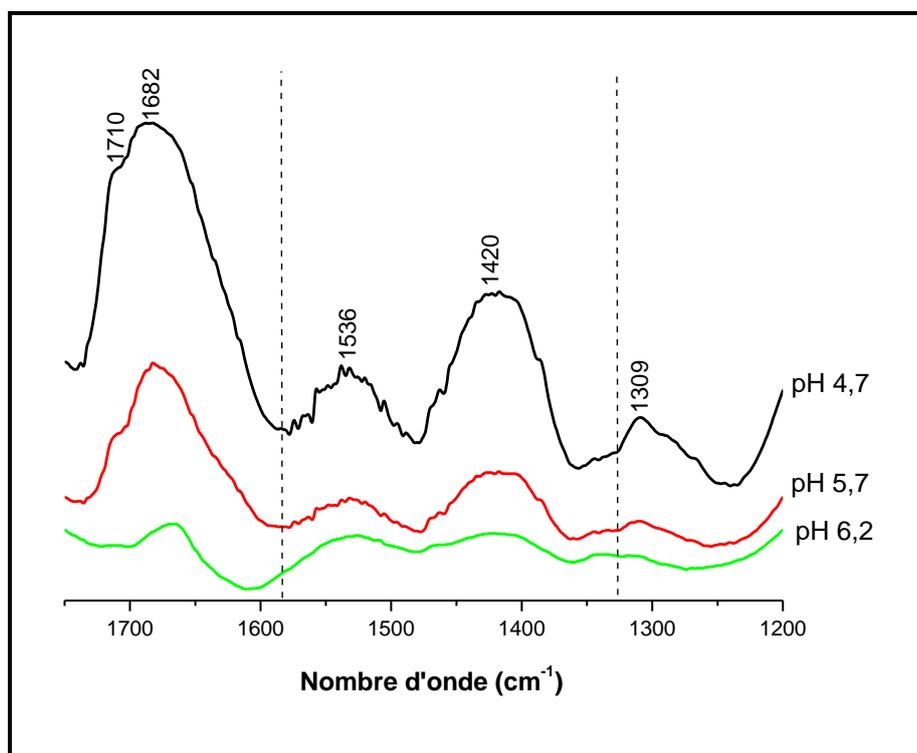


**Figure 99:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions chromate

La comparaison des spectres DRIFT obtenus en présence des ions oxalate (**Figure 100**), avec ceux obtenus en leur absence, montre un effet à  $\text{pH} < 4,7$ . La disparition de la bande observée à  $1044\text{cm}^{-1}$ , suggère la formation d'un complexe de phosphate de symétrie  $C_{3v}$ . L'apparition des nouvelles bandes à des nombres d'onde supérieurs à  $1200\text{cm}^{-1}$  (**Figure 101**) implique la fixation des ions oxalate sur la surface de l'hématite. Quantitativement, la présence des ions oxalate n'a pas d'effet sur l'adsorption des phosphate sur l'hématite (Boukemara et al., 2014). Ce qui implique qu'ils s'adsorbent sur des sites différents.



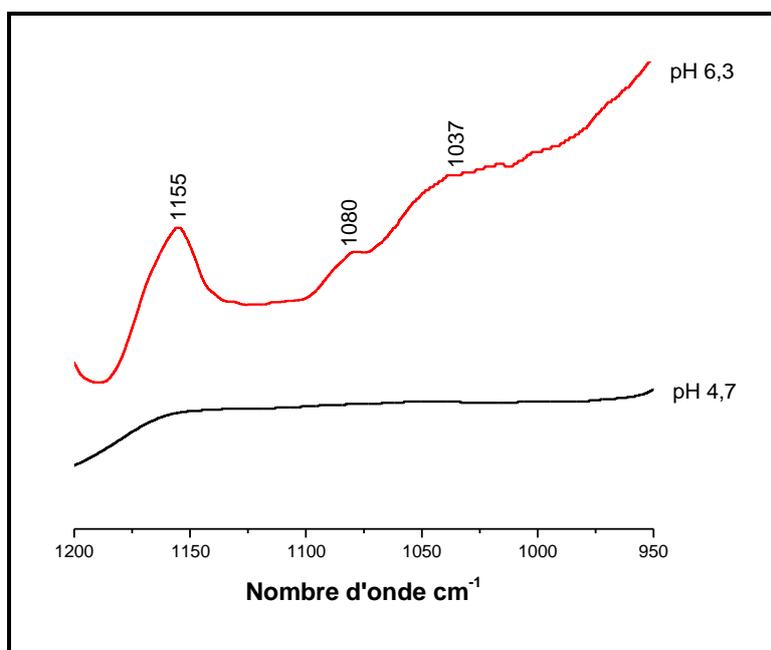
**Figure 100:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate (950-1250cm<sup>-1</sup>)



**Figure 101:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate (1200-1750cm<sup>-1</sup>)

*Effet de la présence des cations*

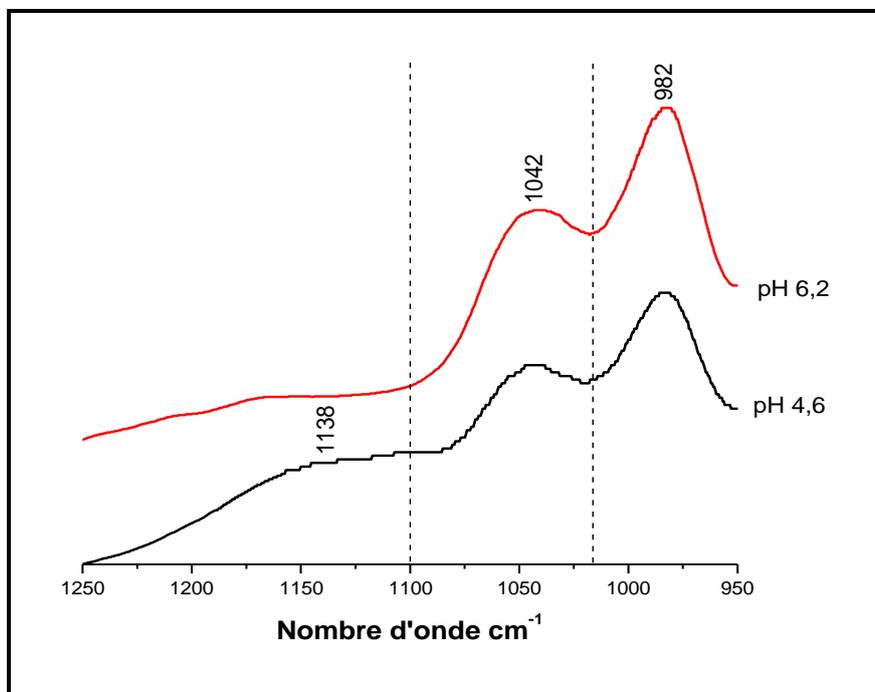
A pH 4,7, la présence des ions Cu(II) a un effet important sur le mécanisme de fixation des ions phosphate sur l'hématite (**Figure 102**). Les résultats des essais macroscopique ont montré une diminution du taux d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite en présence des ions Cu (II) dans le domaine de pH (2-5,5). Ce qui écarte la possibilité de formation de complexe ternaire. A pH: 6,3, les bandes observées laissent supposer la formation d'un complexe de symétrie  $C_{2v}$  avec une interaction avec les ions Cu(II) à la surface de l'hématite. D'après Li et al (2006), les ions Cu(II) sont adsorbés sur l'hématite principalement par un mécanisme de formation de complexe de sphère interne et la présence des ions phosphate réduit les sites de sorption. Ce qui confirme l'absence de complexe ternaire de surface et favorise l'interaction électrostatique.



**Figure 102:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cu(II)

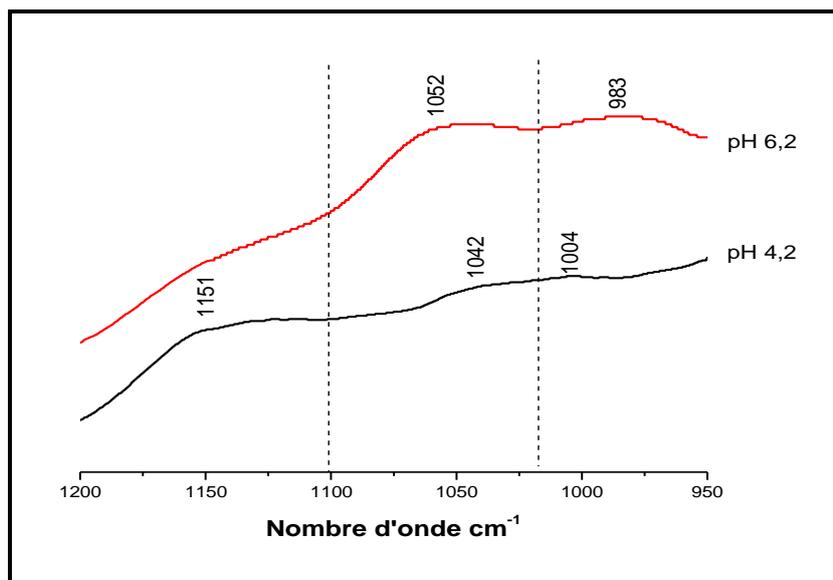
Les spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions Pb(II) (**Figure 103**) sont comparables à ceux obtenus dans le cas de la goethite. Les résultats macroscopiques de la fixation des ions phosphate sur l'hématite en présence des ions Pb(II) ont montré une légère diminution du taux d'adsorption à pH

<7, suggérant l'absence de complexe ternaire de surface. Par ailleurs, l'importante intensité des bandes observées et leur déplacement reflètent une interaction des phosphates avec les ions Pb(II) à la surface de l'hématite



**Figure 103:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions Pb(II)

En présence des ions Cd(II) (**Figure 104**), aucun effet n'est observé à pH 4,2. Par conséquent, la diminution du taux d'adsorption enregistrée dans ce domaine de pH dans les essais macroscopique n'est que quantitative. A pH: 6,2, le spectre DRIFT se rapproche de celui obtenu en présence des ions Pb(II). Par conséquent, l'augmentation de l'intensité des bandes observées à 983  $\text{cm}^{-1}$  et 1052  $\text{cm}^{-1}$  suggère une interaction électrostatique des ions phosphate avec les ions Cd(II) à la surface de l'hématite.



**Figure 104:** Spectres DRIFT de l'hématite après fixation des ions phosphate en présence des ions Cd(II)

## Conclusion

Les résultats de l'analyse spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer préparés, montrent que quelque soit le pH, la formation de complexes de phosphate de sphère interne est plus probable. L'effet de la présence des anions compétiteurs est enregistré à  $\text{pH} < 4,5$ . Les ions chromates ont un effet important sur la fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite. La présence des ions oxalate implique une modification du mécanisme de fixation des ions phosphate sur la goéthite et l'hématite. En présence des ions  $\text{Cu(II)}$ , le mécanisme de fixation des ions phosphate est modifié dans le cas de la ferrihydrite et de l'hématite. L'effet de la présence des ions  $\text{Cd(II)}$  est enregistré à  $\text{pH} > 6$ . L'interaction des ions phosphate avec les ions  $\text{Pb(II)}$  à la surface des oxyhydroxydes est la plus importante.

# ***CHAPITRE III***

## ***FIXATION DES IONS PHOSPHATE SUR LES SEDIMENTS MINIERS***

### III. 1. Synthèse bibliographique

#### III. 1. 1. Les sédiments

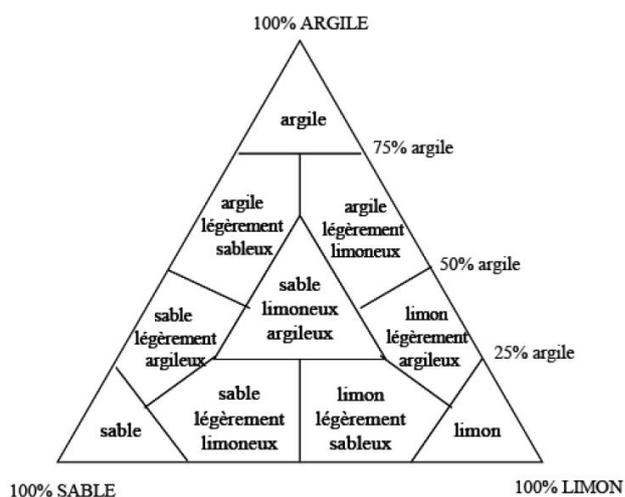
Les sédiments sont des dépôts qui proviennent de l'altération et de la désagrégation des roches préexistantes. Ces dépôts sont ensuite transportés par les cours d'eau et/ou par le vent, pour finalement se déposer dans des bassins de sédimentation et former des roches sédimentaires. Ils ont principalement deux origines: endogène ou exogène (Ramaroson 2008).

L'origine *endogène* de la sédimentation provient de la production autochtone du milieu. Cette production primaire engendre des débris de macrophytes et microphytes. L'origine *exogène* provient du ruissellement des fleuves et des effluents et de l'atmosphère. Cet apport peut être d'origine naturelle comme l'érosion des sols et la décomposition de la matière végétale, ou anthropique en relation avec les rejets agricoles, industriels et domestiques (Schneider, 2001).

Les grains des sédiments sont classés en fonction de leur taille selon des classes de dimensions prédéfinies (**Tableau 30**). Le diagramme présenté dans la **Figure 105** permet de caractériser la texture des sédiments.

**Tableau 30:** Classement granulométrique des sédiments (Ramaroson, 2008, Gounou, 2008)

Taille	Dénomination
> à 20cm	Blocs
2cm - 20cm	Galets et cailloux
2mm - 2cm	Graviers
63µm - 2mm	Sables (grossiers et fins)
50µm - 20µm	Limons grossiers
20µm - 2µm	Limons fins
< à 2µm	Colloïdes ou argiles



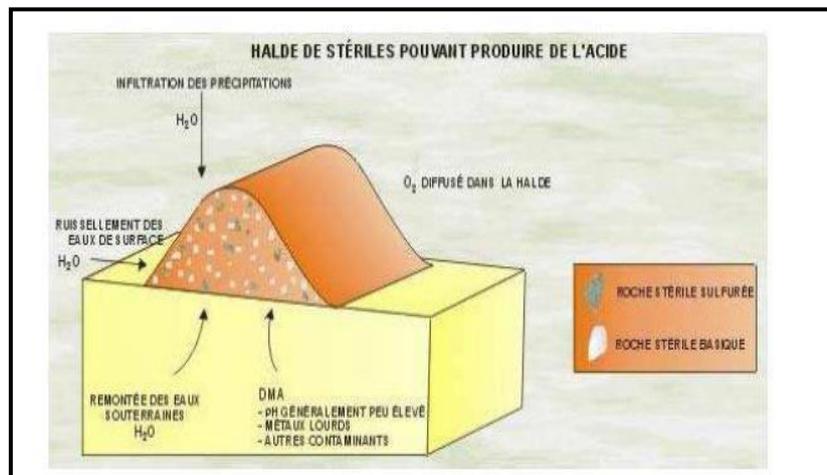
**Figure 105:** Diagramme triangulaire de classement des sédiments selon leur texture (Campy et Meybeck, 1995)

La composition minéralogique des sédiments dépend essentiellement des terrains érodés. Les constituants majeurs des sédiments, sont essentiellement du quartz (silice  $\text{SiO}_2$ ) ou des silicates (mica, feldspath). Les constituants secondaires sont les argiles qui sont la plupart du temps associées à la matière organique sous forme de complexe argilo-humique et à des oxyhydroxydes (Panfili, 2004). Les carbonates sont largement dominés en milieu aquatique par la calcite ( $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ), la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ , la sidérite ( $\text{FeCO}_3(\text{s})$ ) et la rhodocrosite ( $\text{MnCO}_3(\text{s})$ ) (Sigg et al., 2006 dans N'Guessan, 2008). Les sulfures métalliques se situent dans la zone anoxique des sédiments, et sont constitués essentiellement par la pyrite et la marcasite ( $\text{FeS}_2$ ) (Fortin, 1992). Les minéraux phosphatés les plus abondants sont les phosphates de fer et la famille des apatites calciques ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ) (Devallois, 2009). Les hydroxydes et les oxydes les plus couramment rencontrés dans les eaux naturelles sont la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), la goethite ( $\text{FeOOH}$ ), la Ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la birnessite ( $\text{MnO}_2$ ) (N'Guessan, 2008). Concernant les oxyhydroxydes de fer, la forme majoritaire rencontrée dans la zone oxique d'un sédiment est un hydroxyde de fer amorphe, la ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ ), formée par oxydation rapide des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Une fois le sédiment mis en dépôt, la ferrihydrite peut évoluer vers des formes bien cristallisées telles que la goethite et l'hématite, en fonction des conditions du milieu tel que le pH, le potentiel redox et la teneur en matière organique (Schwertmann et al., 2005). Dans des milieux soumis aux variations saisonnières de conditions redox, comme c'est le cas pour un sédiment mis en dépôt, la Lepidocrocite  $\gamma$  ( $\text{FeOOH}$ ) se forme (Poitevin, 2012).

### **III. 1. 2. Le drainage minier acide**

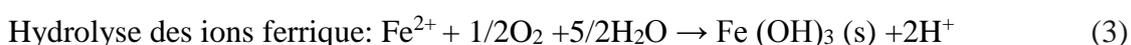
Le drainage minier acide, est le résultat de la circulation des eaux de surface et souterraines à travers les composantes d'un site minier. Il est engendré par l'oxydation de minéraux sulfurés. Il est caractérisé par une acidité élevée ( $\text{pH} < 5$ ), des concentrations en métaux lourds et en sulfates solubles élevées et l'absence relative de matière organique. Les exploitations minières, souterraines ou à ciel ouvert visant l'extraction de métaux de base (Cu, Pb, Zn, Fe, etc.), de métaux précieux (Au, Ag, Pt), d'uranium ou de charbon sont susceptibles de générer du drainage minier acide (Pedroni, 2011)

L'oxydation des minéraux sulfureux a lieu principalement dans la zone non saturée et peu profonde des parcs à résidus miniers, là où il y a généralement un apport abondant d'oxygène (**Figure 106**).

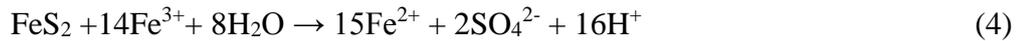


**Figure 106:** Schéma du processus de formation du drainage minier acide  
(Melanson, 2006)

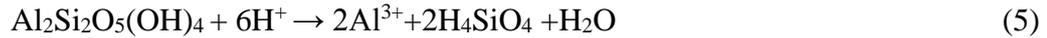
Le taux d'oxydation dépend du type de sulfure présent, de la taille des particules, de la température, du pH et du potentiel d'oxydation ainsi que du type de bactérie présent et de son potentiel d'activité. Le drainage acide favorise la mise en solution des métaux lourds et des métaux de transition; une coloration rouge brique caractérise habituellement ces drainages acides due au contenu en fer. Les écoulements acides se manifestent pendant quelques années ou pendant quelques siècles, généralement jusqu'à épuisement de la source de sulfure. Ils apparaissent dès le début de l'exploitation ou plusieurs années après la fermeture du site minier (Melanson, 2006). Généralement, les conditions physico-chimiques générées par les réactions du drainage minier acide donnent lieu à des réactions d'oxydation, de dissolution, de précipitation et de recristallisations successives qui produisent de nombreux composés minéraux. Les réactions qui expliquent ce phénomène sont illustrées par l'oxydation de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) selon les équations (Zaihura et Daoxian 1991):



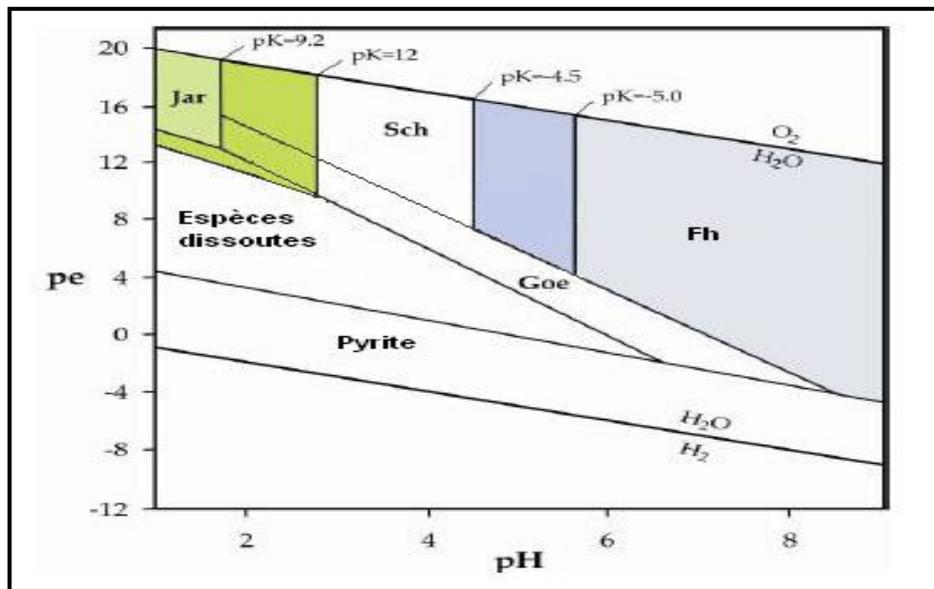
Oxydation de la pyrite par les ions ferriques non hydrolysés :



Les sulfures autres que la pyrite interviennent également dans les réactions d'oxydation et libèrent tous les métaux qu'ils contiennent. Lorsque l'acidité est suffisamment forte, les aluminosilicates peuvent être déstabilisés (Equation 5) et libèrent les ions  $\text{Al}^{3+}$  qui à leur tour contribuent à augmenter l'acidité par précipitation (Equation 6).



Généralement, l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) et la neutralisation progressive des eaux acides conduisent à la précipitation d'oxyhydroxysulfates de Fe(III) plus ou moins cristallisés. Selon les conditions physicochimiques du milieu (pH, Eh, etc...), la concentration en espèces dissoutes (Jang et al., 2003; Johnson, 2006 dans Egal, 2008) et les paramètres cinétiques, il se forme de la jarosite ( $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , et  $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ ), de la schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ ,  $x \leq 1$ ), de la ferrihydrite ( $\text{Fe}_5(\text{OH})_8.4\text{H}_2\text{O}$ ) ou de la goéthite ( $\alpha \text{FeOOH}$ ) (**Figure 107**).



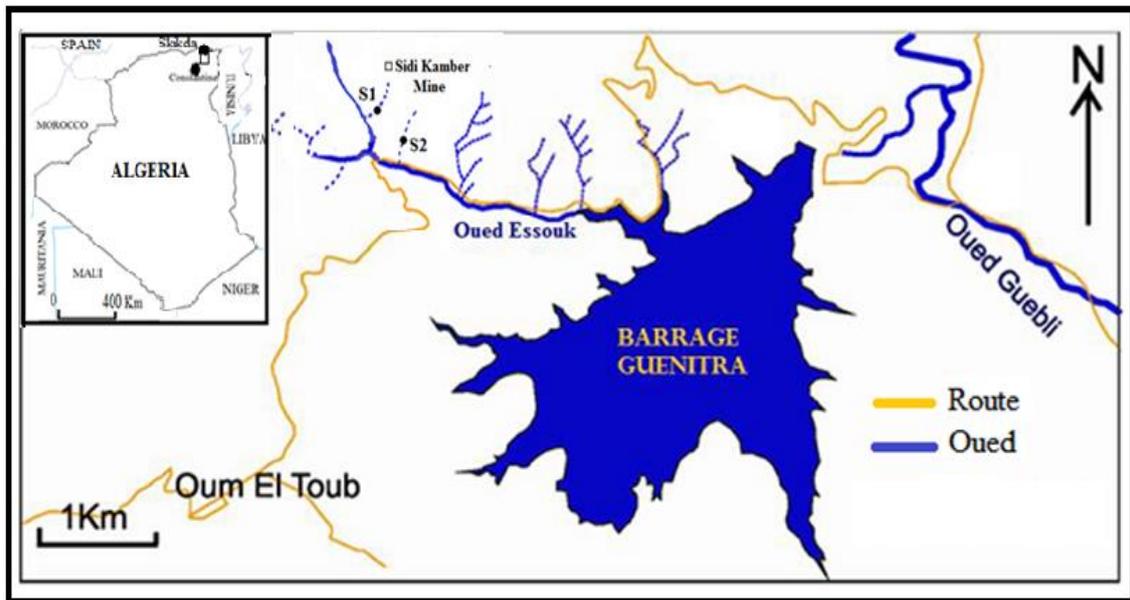
**Figure 107:** Domaine de stabilité des oxydes de fer dans le système Fe-S-K-OH (Jar=jarosite, Sch: schwertmannite, Fh: ferrihydrite, Gt: goéthite). (Les couleurs plus foncées représentent l'extension des domaines de stabilité de la ferrihydrite et de la K-jarosite pour des valeurs plus faibles de produits de solubilité). (D'après Bigham, 1996, repris par Egal, 2008)

## III. 2. Matériel et Méthodes

### III. 2. 1. Prélèvement, prétraitement et caractérisation des sédiments

#### III. 2. 1. 1. Site de prélèvement et localisation

Deux échantillons de sédiments ont été prélevés au niveau de l'oued Essouk, qui se situe dans le nord Est Algérien à moins de 30 km à vol d'oiseau de la côte méditerranéenne et qui parcourt la zone minière de Sidi Kamber à Oum El Toub dans la wilaya de Skikda (**Figure 108**).



**Figure 108:** Localisation des sites de prélèvements des sédiments

La mine de Sidi Kamber est composée par des gisements d'une série de filons à minéralisation sulfurée, les grandes parties minéralogiques de leur composition sont la galène (PbS), la blende (ZnS) et la baryte (Boukhalfa, 1993). Elle possède une longue histoire minière qui commence à l'époque Romaine. En 1879 le gisement a été de nouveau découvert. Les travaux d'exploitation moderne ont débuté en 1890 aux filons Dar el Hanout, avec une production très faible. C'est à partir de 1913, que son exploitation est devenue régulière (Bedaai, 1976 dans Boukhalfa, 1993). L'exploitation du gisement de plomb et zinc est arrêtée en 1976, depuis, de la baryte est exploitée à ciel ouvert jusqu'à 1984, date de fermeture de la mine.

Les eaux des effluents miniers de Sidi Kamber sont acides. La majorité des métaux Fe, Zn, Pb, Cu et Cd se retrouvent piégés dans les sédiments. Les concentrations de ces

derniers sont élevées, en particuliers le fer, le zinc et le plomb. La spéciation de ces métaux dans les sédiments des effluents miniers montre la prédominance de la fraction réductible pour le plomb; la fraction échangeable est importante pour le cadmium et le zinc; le cuivre est lié à fraction oxydable (Chaguer, 2013).

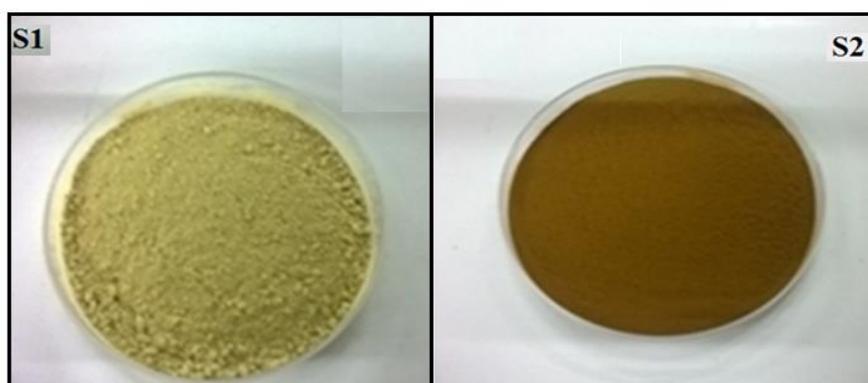
Les prélèvements sont réalisés au niveau des zones à sédimentation riches en matériaux fins. Une pelle a été utilisée. Une fois prélevés, les deux échantillons sont conservés dans des sacs en plastique et transportés dans une glacière. Les photos des sites de prélèvements des échantillons sont présentées dans la **Figure 109**.



**Figure 109:** Photos des sites de prélèvements des échantillons de sédiments

### III. 2. 1. 2. Prétraitement des sédiments

Au laboratoire, les sédiments sont séchés à l'air libre puis à l'étuve à 80°C. Ils sont broyés dans un mortier en agate et tamisés à travers un tamis de 0,16mm. Les photos des sédiments S1 et S2 après prétraitement sont représentées dans la **Figure 110**.

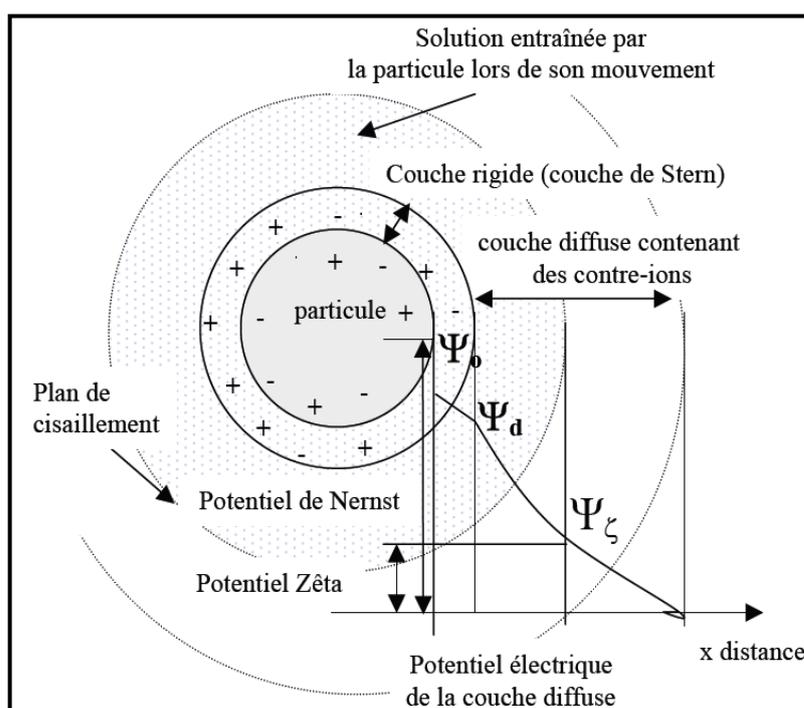


**Figure 110:** Photographies des sédiments après prétraitement.

### III. 2. 1. 3. Caractérisation des sédiments

Les sédiments prélevés ont été caractérisés en utilisant les techniques citées précédemment dans le premier chapitre.

Le pH du point de charge zéro a été déterminé par zétamétrie. C'est une technique électrocinétique qui permet de déterminer le potentiel zêta  $\zeta$  de particules en suspension en appliquant un champ électrique. Le principe de cette méthode est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les particules sont considérées comme sphériques et suffisamment éloignées les unes des autres afin de pouvoir négliger les interactions entre les doubles couches (Mansour, 2007). La **Figure 111** représente les différentes couches liquides entourant une particule solide chargée. Lorsque les particules se déplacent dans un liquide, elles entraînent une partie de leur double couche électrique, ce qui crée un plan de cisaillement au niveau de la couche diffuse.



**Figure 111:** Représentation des différentes couches liquides entourant une particule solide chargée (Duc, 2002)

On définit le potentiel zêta ( $\zeta$ ) comme la différence de potentiel entre ce plan de cisaillement et le cœur de la solution. Il peut être calculé à partir des mesures de

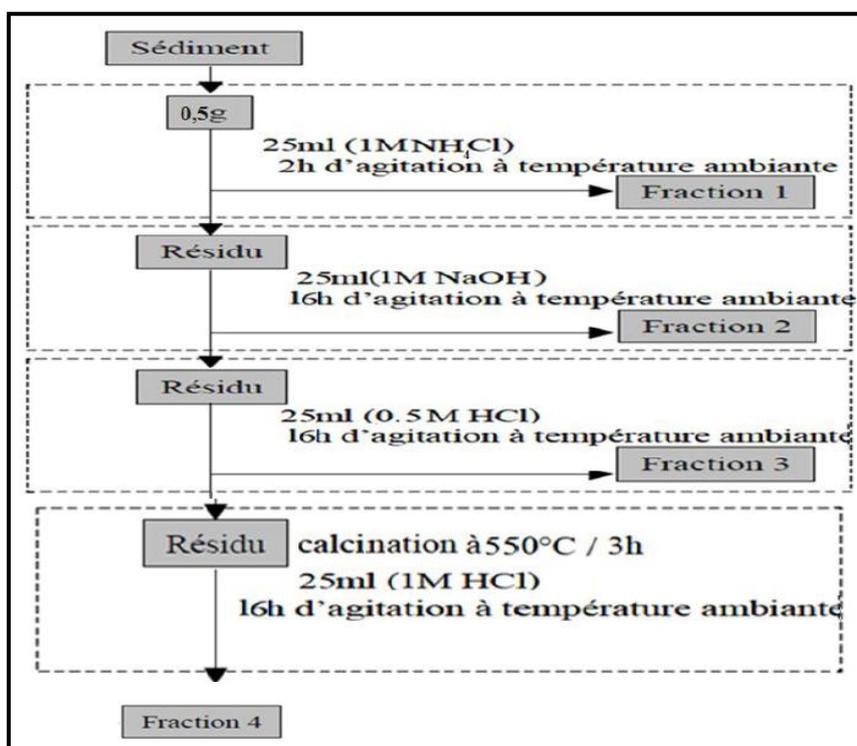
mobilité électrocinétique des particules. La charge électrocinétique étant la charge portée par le plan de cisaillement (Duc, 2002).

La mesure du potentiel zêta des sédiments prélevés dans la présente étude a été effectuée à l'aide d'un appareil **Anton Paar GmbH**.

### III. 2.1. 4. Fractionnement du phosphore

Le fractionnement du phosphore dans les sédiments prélevés a été réalisé selon la méthode de Hieltjes et Lijklema (1980) (**Figure 112**).

Les fractions soluble, liée aux oxyhydroxydes de fer et d'aluminium; liée au calcium, et organique sont extraites par  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1M),  $\text{NaOH}$  (1M),  $\text{HCl}$  (1M) et attaque acide après calcination respectivement. Le phosphore dans tous les extraits est déterminé par la méthode colorimétrique.



**Figure 112:** Protocole d'extractions séquentielles du phosphore des sédiments.

### III. 2. 1. 5. Essais de fixation des ions phosphate

Les essais de fixation des ions phosphate ont été réalisés de la même manière que ceux décrits pour les oxyhydroxydes de fer préparés.

### III. 3. Résultats et Discussion

#### III. 3. 1. Caractérisation des Sédiments

##### III. 3. 1. 1. Caractérisation minéralogique

###### *Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)*

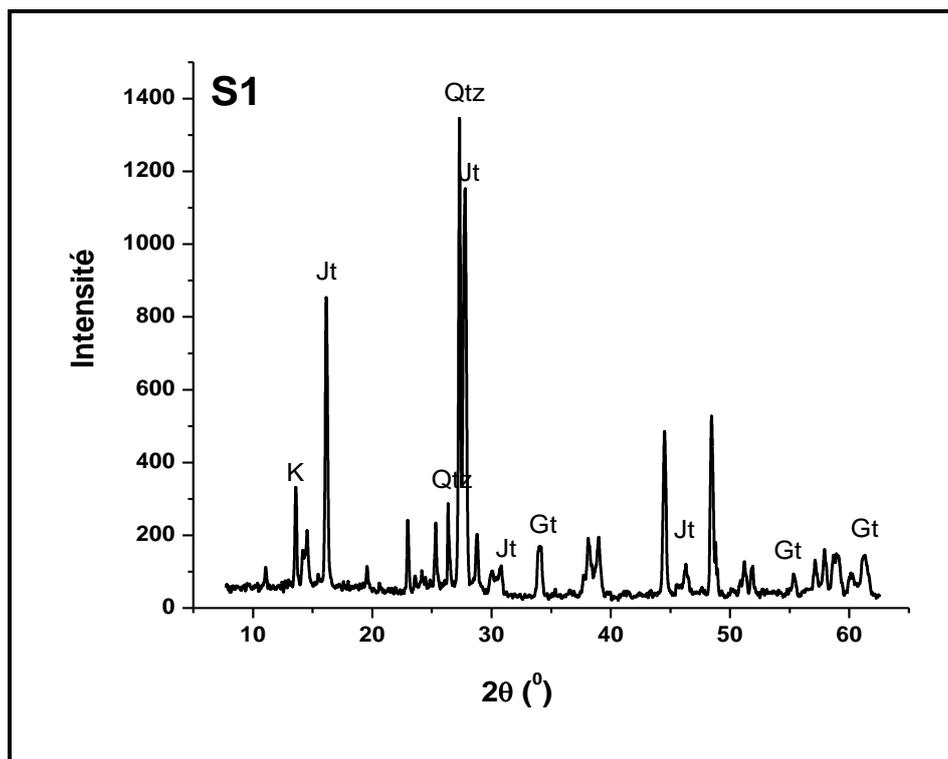
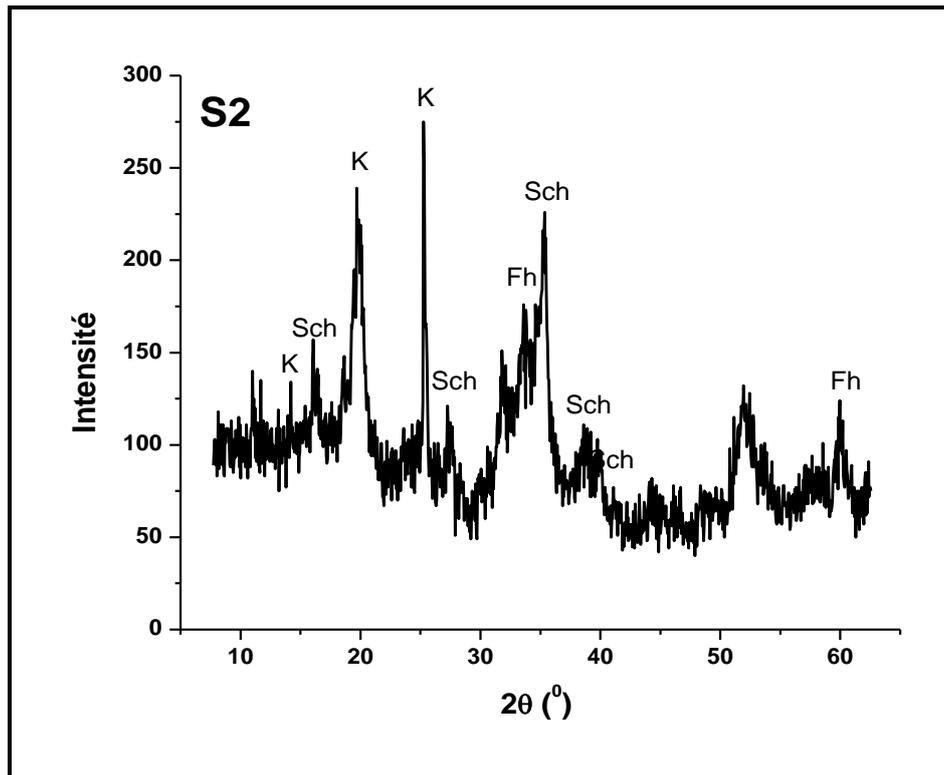
Les diffractogrammes DRX des deux échantillons de sédiments prélevés sont présentés dans la **Figure 113**. Le spectre DRX de l'échantillon S<sub>1</sub> montre la prédominance de la jarosite de formule  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  qui correspond aux pics observés à  $16,15^\circ$  ;  $27,3^\circ$  ;  $30,75^\circ$  ;  $46,27^\circ$  (Acero et al., 2006). Les pics observés à  $26,35^\circ$  et  $27,9^\circ$   $2\theta$  sont attribués aux quartz (Koffi et al., 2006 ; Boukhalfa et Chaguer, 2012). La goethite est détectée par la présence des pics à  $34^\circ$  ;  $55,3^\circ$  et  $61,4^\circ$ .

Dans le sédiment S<sub>2</sub>, les phases dominantes sont la schwertmanite et la ferrihydrite. Les pics observés à  $2\theta$   $18,05^\circ$  ;  $39,3^\circ$  ;  $35,34^\circ$  ;  $38,9^\circ$  ;  $46,55^\circ$  sont attribués à la schwertmannite (Schwertmann et Cornell, 2003 ; Jonsson et al., 2005) et ceux observés à  $2\theta$   $34,7^\circ$  et  $60^\circ$  sont attribués à la ferrihydrite. Les pics à  $2\theta$   $20^\circ$  et  $25,12^\circ$  montrent la présence de la kaolinite (Amer et al., 2010).

###### *Analyse spectroscopique infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)*

L'analyse infrarouge confirme la présence des oxyhydroxydes de fer et les aluminosilicates dans les échantillons de sédiment analysés.

Les spectres DRIFT des échantillons des sédiments sont présentés dans la **Figure 114**, et révèlent la présence des bandes à  $3145$  et  $3376\text{ cm}^{-1}$  dues aux vibrations des groupements OH. Les bandes intenses situées entre  $900-1200\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de valence de la liaison Si-O (Bouras, 2013). Les bandes enregistrées à  $1190$  ;  $1094$  ;  $1024$  ;  $1100\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées au quartz, et aux vibrations de déformation Si-O (Farmer, 1974 dans Coulibaly, 2014). Les bandes à  $638$  ;  $891$  ;  $797\text{ cm}^{-1}$  sont identifiées comme des bandes propres aux vibrations d'élongation Fe-O et de déformation angulaire  $\delta$ -OH respectivement dans la goethite. Par ailleurs, les bandes observées dans le spectre de l'échantillon S<sub>1</sub> vers  $527-420\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations de déformation de la liaison Si-O et Al-O dans une structure tétraédrique de l'unité  $SiO_4$  et  $AlO_4$  (Bouras, 2003 ; Xiao-Qing et al., 2012). La bande à  $483\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation Fe-O (Bigham et al., 1994).



**Figure 113:** Spectres DRX des sédiments miniers de Sidi Kamber

(Jt: Jarosite; Gt: Goethite; Ht: Hematite; Qtz: Quartz; Sch: Schwertmannite; Fh: Ferrihydrite; K: Kaolinite)

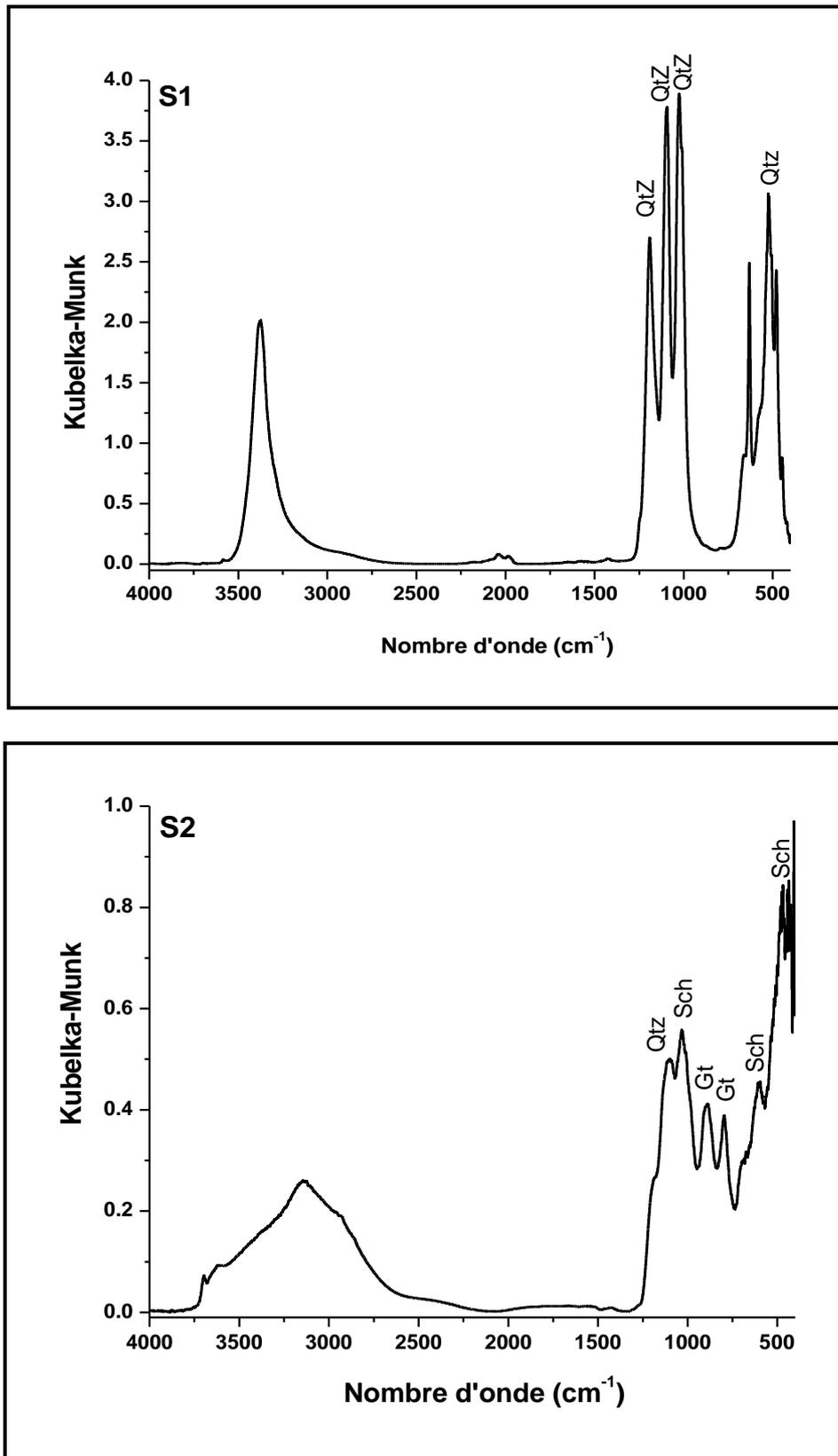
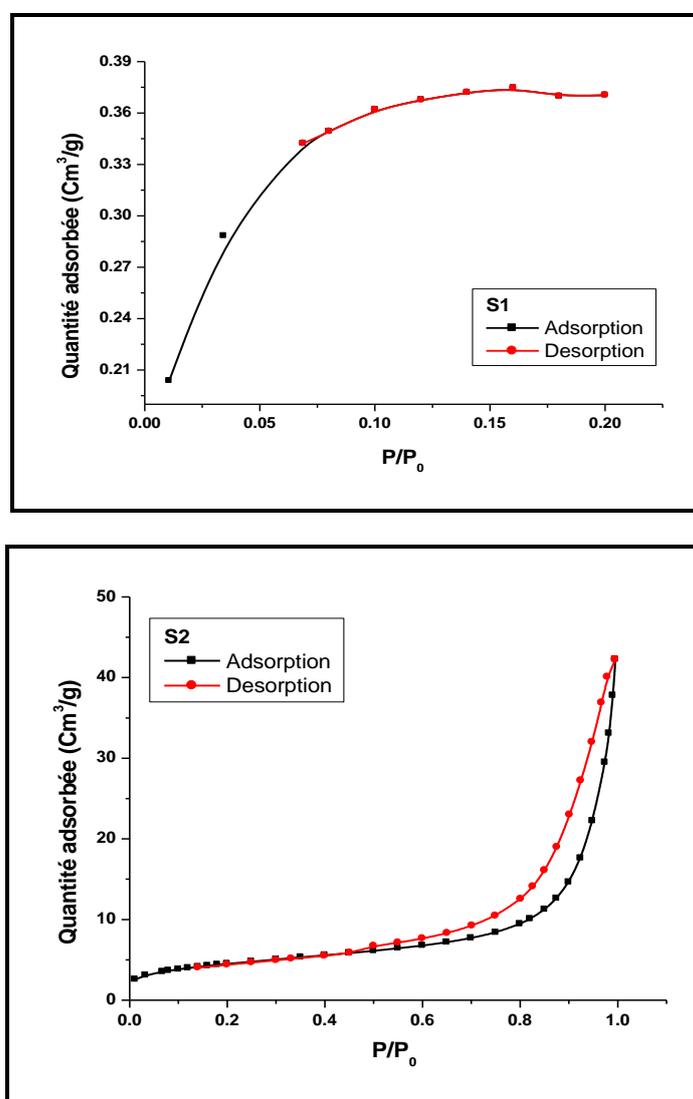


Figure 114: Spectres DRIFT des sédiments miniers de Sidi Kamber  
(Gt: Goethite; Qtz: Quartz; Sch: Schwertmanite)

## III. 3. 1. 2. Caractérisation texturale

## Analyse BET

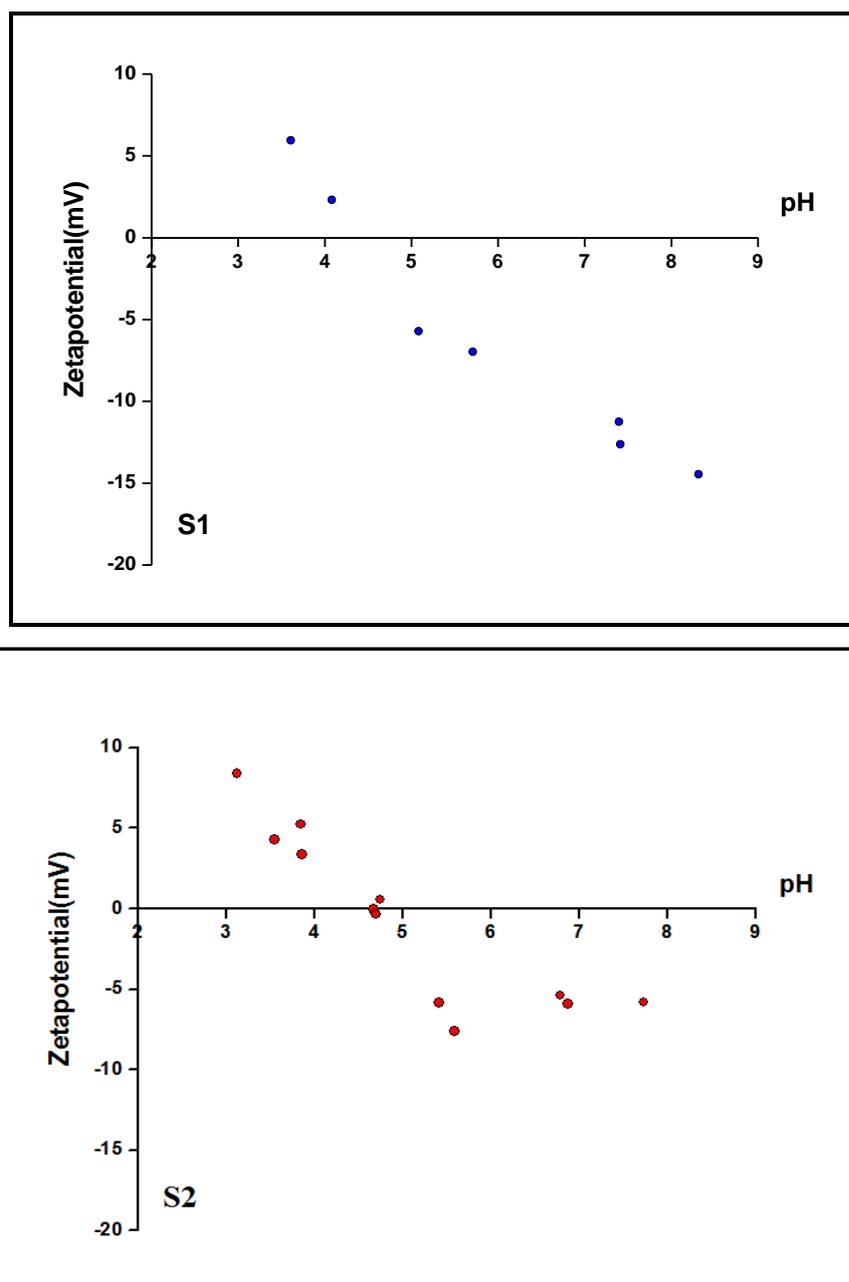
Selon la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption de l'échantillon S1 (**Figure 115**) peut être assignée au type I, suggérant que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques formant une monocouche. Celle de l'échantillon S2 (**Figure 115**) peut être considérée comme une isotherme de type IV. Une hystérèse est observée, suggérant la présence d'une mésoporosité au sein de l'échantillon, ce qui est similaire avec la courbe de l'isotherme d'adsorption de la goéthite préparée (Figure 22). La surface spécifique de l'échantillon S1 est faible, celle de l'échantillon S2 est de  $16,4 \text{ m}^2/\text{g}$ .



**Figure 115:** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur les sédiments miniers de Sidi Kamber

*pH de point de charge zéro ( $pH_{PZC}$ )*

L'évolution du potentiel zeta en fonction du pH (**Figure 116**) montre que les sédiments étudiés sont caractérisés par des  $pH_{PZC}$  acides égales à 4,38 et 4,66 pour les échantillons S1 et S2 respectivement. Ce qui est en relation avec la prédominance du quartz, de la jarosite et de la schwertmanite. Ces valeurs sont proches des valeurs des  $pH_{pzc}$  des minéraux prédominants dans les sédiments (**Tableau 31**).



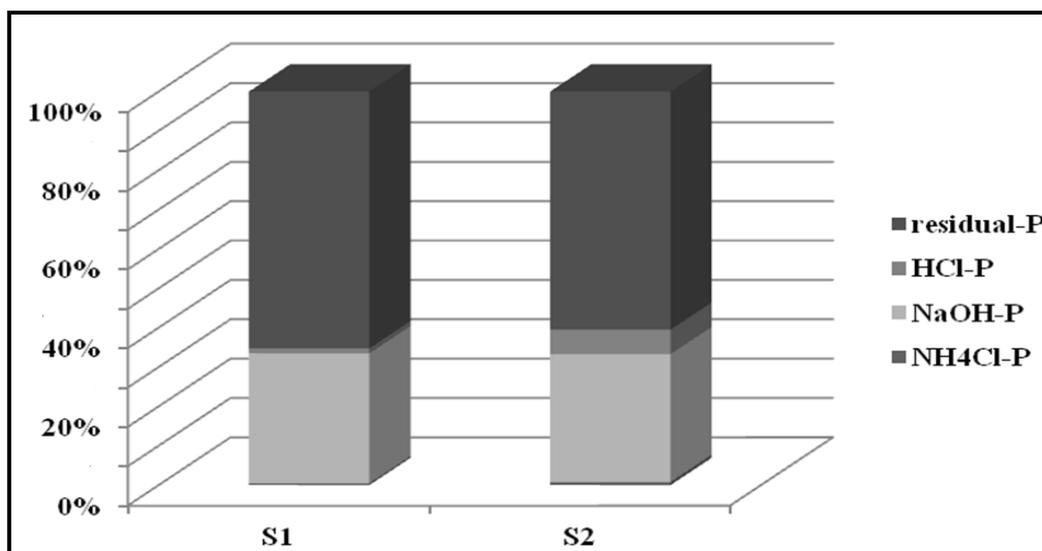
**Figure 116:** Evolution du potentiel Zêta des sédiments en fonction du pH

**Tableau 31:** Valeurs de  $pH_{PZC}$  des minéraux présents dans les sédiments de Sidi Kamber

Minéraux	$pH_{PZC}$	Référence
Jarosite	2,7	Jardines et al., 2012
	1,8 à 3,9	Sadowski et al., 2001
Schwertmmanite	4,2	Eskandarpour et al., 2006
Quartz	< 3	Bellmann et al., 2002
Kaolinite	2,8	Appel et al., 2003
	2,8-3,8	Kosmulski, 2004

### III. 3. 1. 3. Fractionnement du phosphore

Le phosphore dans les sédiments de Sidi Kamber est majoritairement sous forme inorganique (**Figure 117**). La fraction du phosphore la plus faible est la fraction échangeable ( $NH_4Cl$ -P). Ce qui montre l'absence du relargage du phosphore à partir des sédiments. La fraction liée aux oxyhydroxydes ( $NaOH$ -P) est plus importante que celle liée au calcium ( $HCl$ -P). La distribution des différentes formes du phosphore dans les sédiments indique que la fraction prédominante est la fraction résiduelle, elle représente plus de 75 % du phosphore total pour le sédiment S1 et 70% pour S2.



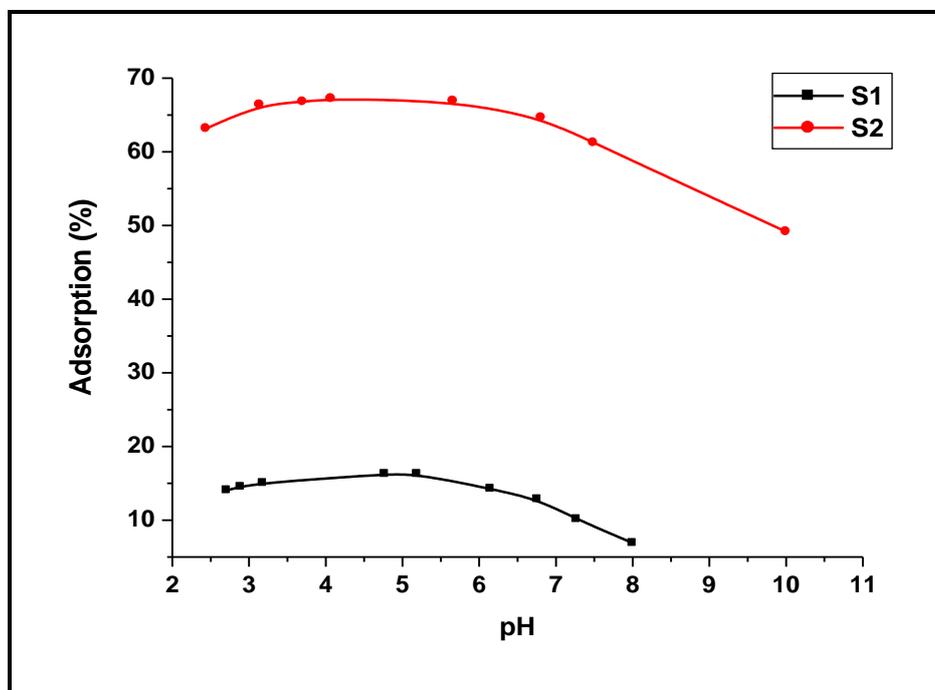
**Figure 117:** Distribution du phosphore dans les sédiments miniers de Sidi Kamber

### III. 3. 2. Etude de la fixation des ions phosphate sur les sédiments miniers

#### III. 3. 2. 1. Etude Macroscopique

##### III. 3. 2. 1. 1. Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le mécanisme de rétention des ions phosphate dans les sédiments. En effet, la mise en place des liaisons P-Fe, P-Ca, et P-Al dépend du pH (Benzizoune et al., 2004). Le profil d'évolution du taux de fixation des ions phosphate par les deux sédiments est similaire (**Figure 118**). Le taux de fixation est maximal dans le domaine de pH (3-5,5). Ce qui peut être expliqué par la charge positif des sites de surface et la présence des groupes  $>SOH_2^+$  à  $pH < pH_{(pzc)}$ . Lorsque le pH augmente ( $pH > pH_{(pzc)}$ ), la capacité d'adsorption diminue en raison de la variation de la charge de surface correspondante et la prédominance de la charge négative de surface ( $>SO^-$ ). A  $pH > 6,5$ , cette diminution peut être affectée aussi par la compétition des ions  $OH^-$  avec les ions phosphate. La même évolution de l'effet du pH sur la rétention des ions phosphate par les sédiments a été observée dans le cas des sédiments de lac (Benzizoune et al., 2004 ; Wang et al., 2005) et pour les sédiments de rivières (Huang et al., 2016a).



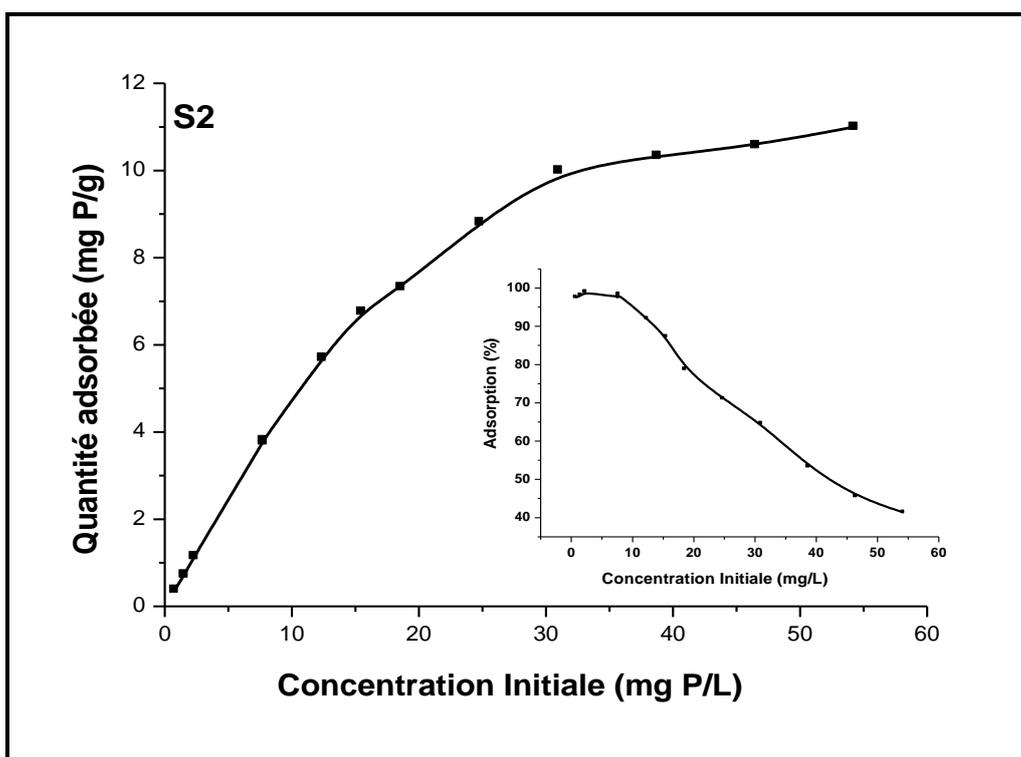
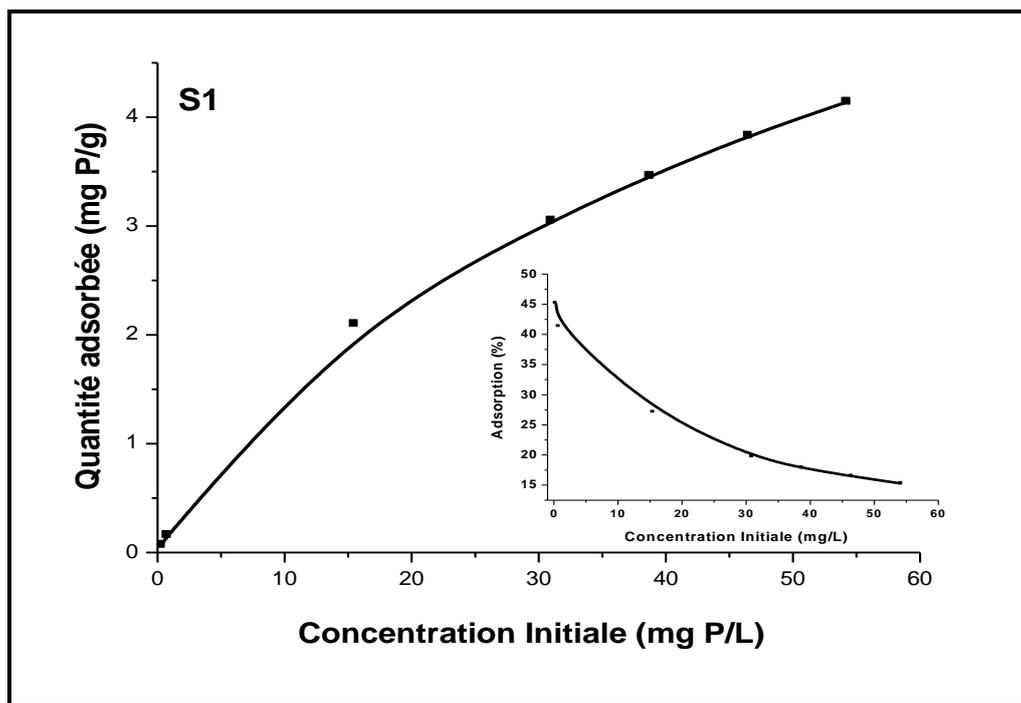
**Figure 118:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate sur les sédiments miniers de Sidi Kamber. ( $C_0$ : 1mM; Dose de sédiment: 2g/L; t: 1h).

Dans les conditions expérimentales utilisées dans notre étude, le taux d'adsorption des ions phosphate dépasse 65 % pour le sédiment S2 et ne dépasse pas 20% pour le sédiment S1. Cette différence entre les capacités d'adsorption des deux sédiments peut être liée d'une part à la présence des oxyhydroxydes de fer amorphes dans le cas du sédiment S2 et d'autre part à l'importance du quartz dans le sédiment S1 qui réduit sa capacité d'adsorption. Les aluminosilicates et les argiles portent des groupes fonctionnels négatifs sur leur surface, ce qui diminue la capacité d'adsorption.

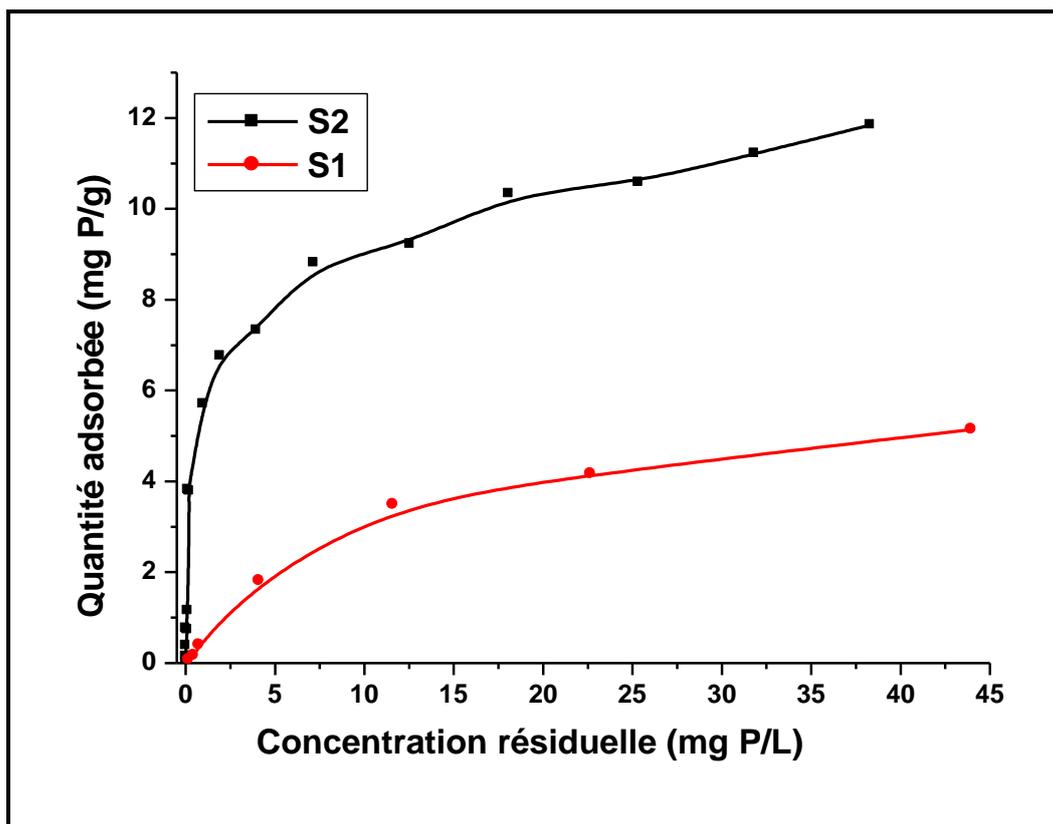
### **III. 3. 2. 1. 2. Effet de la concentration initiale - Isotherme d'adsorption**

La **Figure 119**, illustre l'effet de la concentration initiale des ions phosphate sur leur adsorption par les échantillons de sédiments. On remarque une augmentation proportionnelle de la capacité de fixation avec la concentration initiale. Dans le domaine de concentrations étudiées, le rendement de fixation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale avec une certaine stabilité aux faibles concentrations dans le cas du sédiment S2.

Selon la classification de Giles, les isothermes expérimentales de la fixation des ions phosphate sur les deux sédiments étudiés (**Figure 120**) sont de type L et H respectivement et peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et de Freundlich. L'isotherme de type L suggère une saturation progressive du solide (Giles et al., 1974). Cependant le type H, représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée et la partie initiale de l'isotherme est verticale (Giles et al., 1960).



**Figure 119:** Evolution de la fixation des ions phosphate en fonction de la concentration initiale sur les sédiments miniers de Sidi Kamber. (Dose du sédiment: 2g/L; t: 1h ; pH~5).



**Figure 120:** Isothermes expérimentales d'adsorption des ions phosphate sur les sédiments miniers de Sidi Kamber.

L'application des équations des modèles d'isothermes aux données expérimentales (**Figures 121, 122 et 123**) montrent que l'équation de Temkin donne une bonne représentation linéaire dans les deux cas. Les coefficients de corrélations calculés (**Tableau 32**) montrent que les modèles de Langmuir et de Temkin sont plus appropriés. Les valeurs de facteurs d'hétérogénéité ( $1/n_f$ ) sont inférieures à 1 dans les deux cas. Ce qui signifie que l'adsorption des ions phosphate sur les sédiments est favorable.

Les courbes non linéaires tracées (**Figures 124**) impliquent que le modèle de Temkin décrit mieux l'isotherme expérimentale dans le cas de sédiment S1. Cependant l'isotherme expérimentale dans le cas du sédiment S2 peut être décrite par les modèles de Langmuir et de Temkin à faible concentration seulement.

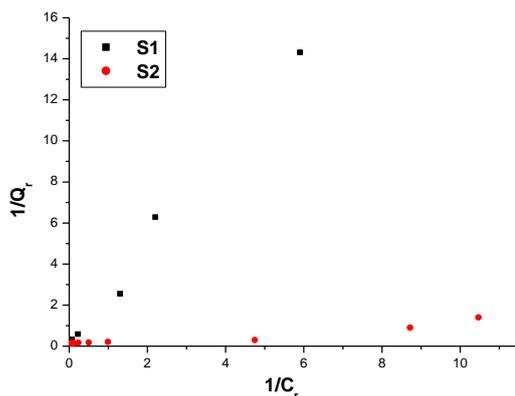


Figure 121: Isothermes de Langmuir de la fixation des ions phosphate sur les sédiments

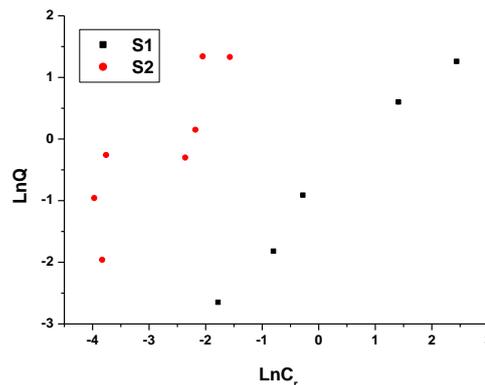


Figure 122: Isothermes de Freundlich de la fixation des ions phosphate sur les sédiments

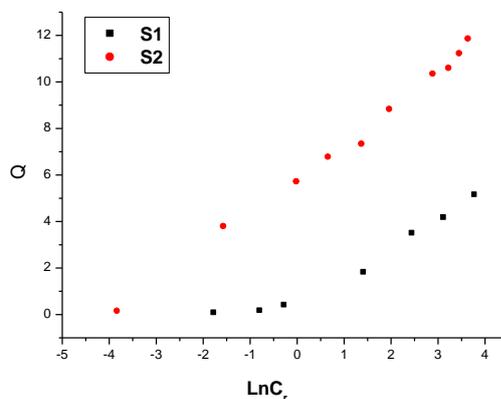
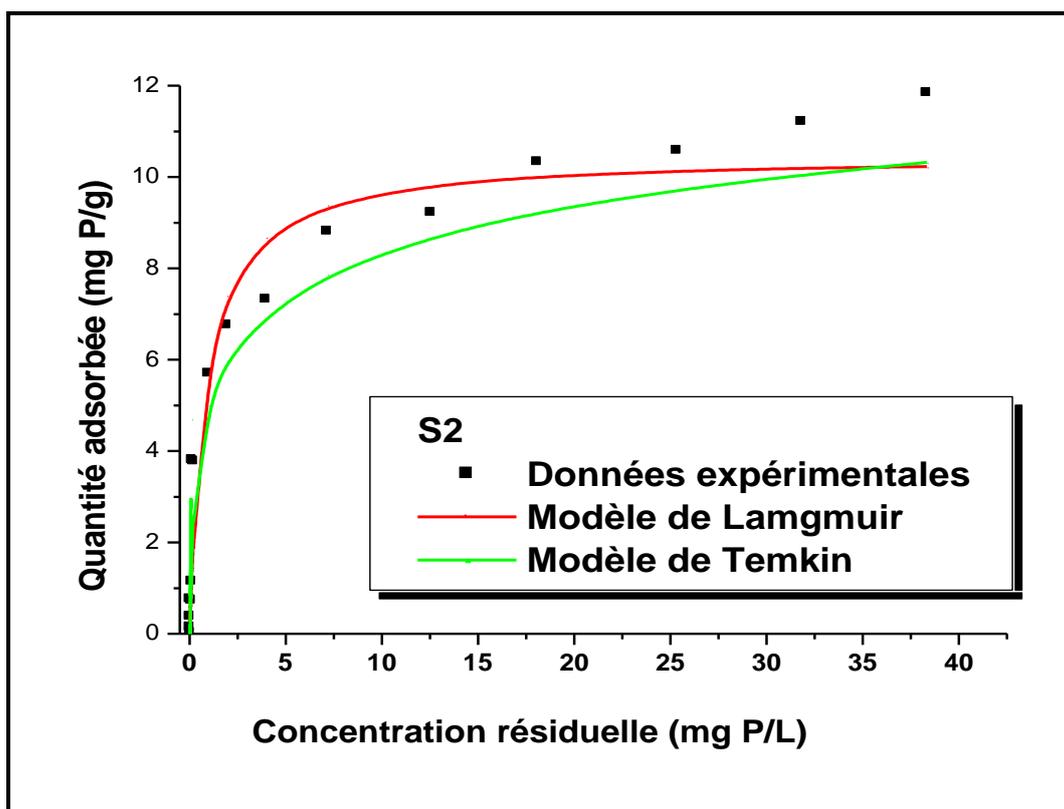
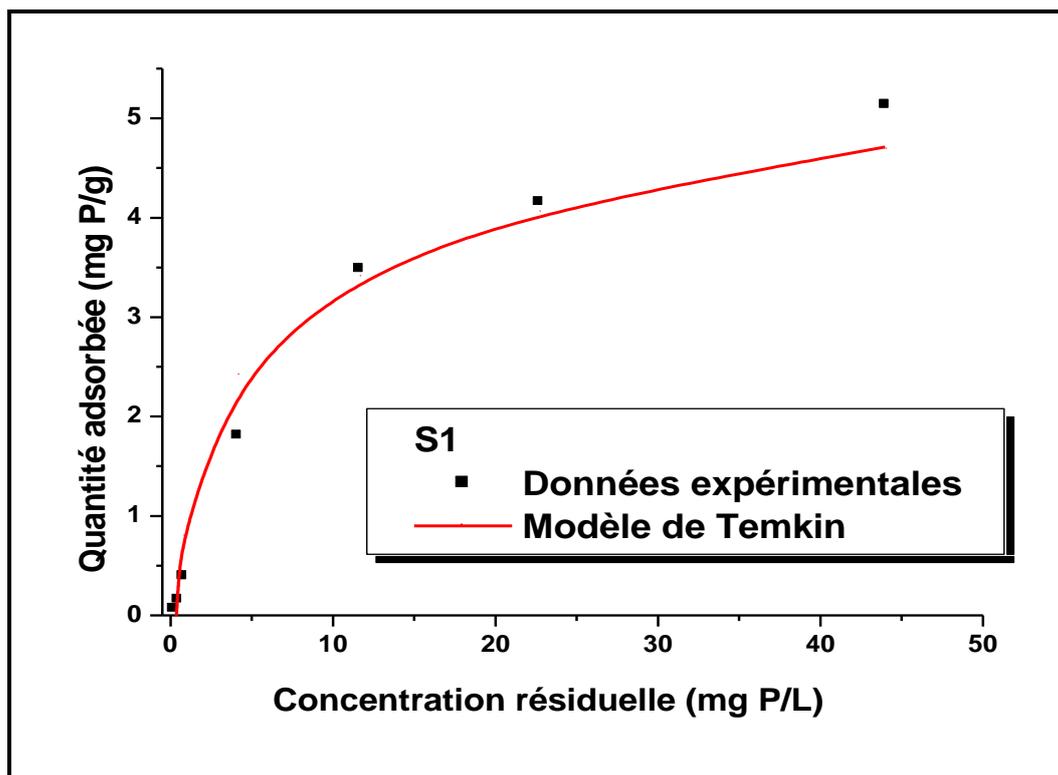


Figure 123: Isothermes de Temkin de la fixation des ions phosphate sur les sédiments

Tableau 32 : Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate sur les sédiments

Modèle / Sédiments	Langmuir	Freunlich	Temkin
S1	R: 0,996 Q <sub>max</sub> : 16,18 mg.g <sup>-1</sup> K: 0,025 L.mg <sup>-1</sup>	R: 0,993 n: 1,05 K: 0,402 L.g <sup>-1</sup>	R: 0,975 ΔQ : 41,58 KJmol <sup>-1</sup> K: 3,072 L.mg <sup>-1</sup>
S2	R: 0,956 Q <sub>max</sub> : 10,45 mg.g <sup>-1</sup> K: 1,250 L.mg <sup>-1</sup>	R: 0,840 n: 1,003 K: 14,73 L.g <sup>-1</sup>	R: 0,987 ΔQ : 25,82 KJmol <sup>-1</sup> K: 42,758 L.mg <sup>-1</sup>



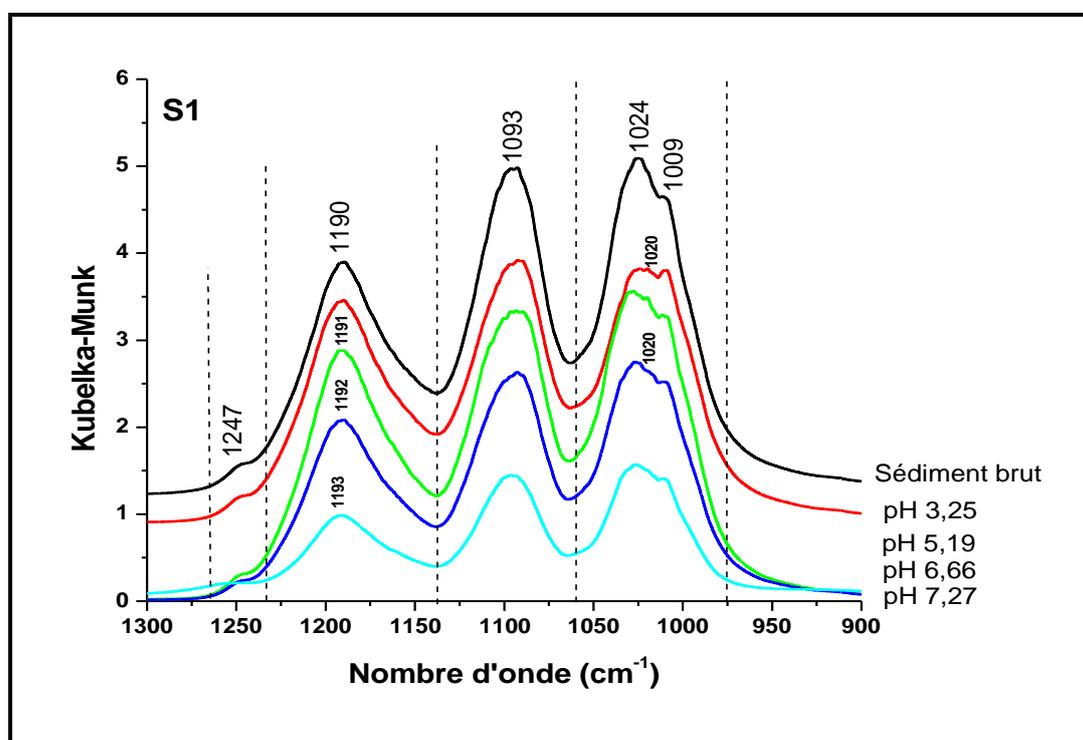
**Figure 124:** Modélisation des isothermes d'adsorption des ions phosphate sur les sédiments miniers de Sidi Kamber

Nous avons remarqué différents résultats concernant l'adéquation des différents modèles d'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur les sédiments. En effet, il a été montré que les équations de Langmuir, de Freundlich et de Temkin peuvent décrire l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur les sédiments de rivières (Azzouz, 2014). Cependant, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont plus appropriées pour décrire les données expérimentales dans le cas des sédiments de lac (Wang et al., 2012).

### III. 3. 2. 2. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur les sédiments miniers

Les spectres infrarouges des échantillons de sédiments examinés avant et après adsorption des ions phosphate dans le domaine ( $900\text{cm}^{-1}$ - $1300\text{cm}^{-1}$ ) sont présentés dans la **Figure 125**.

Quelque soit le pH, un épaulement apparaît au alentour de  $1020\text{cm}^{-1}$  dans le cas du sédiment S1, suggérant une interaction électrostatique. La diminution de la bande observée à  $1188\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du sédiment S2 et attribuée au sulfate dans la schwertmannite (Bigham et al., 1990), implique un échange de ligand. Notons que les bandes IR des deux sédiments dans le domaine de nombre d'onde  $900$ - $1200\text{cm}^{-1}$  peuvent interférer avec celles caractéristiques des phosphate.



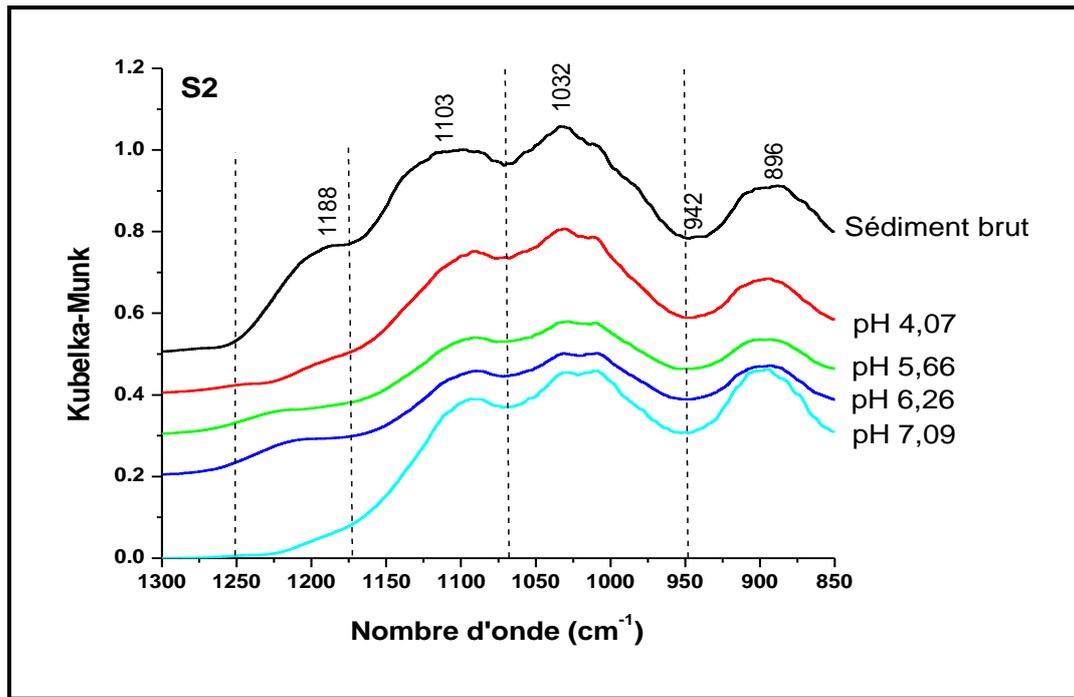


Figure 125: Spectres DRIFT des sédiments miniers en présence des ions phosphate

### Conclusion:

La fixation des ions phosphate sur les sédiments prélevés au niveau de la mine abandonnée de Sidi Kamber dépend de leur composition. La prédominance des oxyhydroxydes de fer amorphe implique des taux de fixation importants. Celle du quartz implique une diminution de la fixation. Dans un tel environnement, les ions phosphate sont moins mobiles dans le cas de la prédominance de la schwertmannite.

***CONCLUSION***  
***GENERALE***

## **Conclusion Générale**

Le présent travail a été consacré à l'étude de la fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer préparés et sur les sédiments prélevés au niveau d'un site minier.

Des expériences macroscopiques en batch ont été réalisées, afin d'évaluer les effets des différents paramètres. Les mécanismes de rétention ont été évalués à travers des modélisations d'équilibre et des analyses spectroscopiques.

Les résultats des essais macroscopiques montrent que quelque soit l'oxyhydroxyde (Ferrihydrite, Goethite, Hématite), le maximum de fixation des ions phosphate est enregistré à pH acide. L'élévation de la température implique une augmentation du taux de fixation dans le cas de la ferrihydrite et une diminution dans le cas de la goethite et de l'hématite. L'effet de la présence des ions compétiteurs dépend du pH, de la nature de l'ion et de l'oxyhydroxyde de fer. Généralement, la présence des ions chromate, Cd(II) et Pb(II) montre les effets les plus importants. La fixation des ions phosphate sur les sédiments prélevés au niveau de la mine abandonnée de Sidi Kamber dépend de leur composition. L'importante présence des oxyhydroxydes de fer amorphes implique une meilleure adsorption.

Les résultats des analyses DRIFT, montrent qu'en absence des ions compétiteurs, les ions phosphate forment des complexes de sphère interne de symétrie  $C_{3v}$  dans le cas de la ferrihydrite et des complexes de sphère interne de symétrie  $C_{2v}$  et  $C_{3v}$  dans le cas de la goethite et de l'hématite. La présence des ions compétiteurs n'a pas un effet important sur le mécanisme de fixation des ions phosphate sur la goethite. La présence des ions chromate, Cu(II), Pb(II) et Cd(II) entraîne une modification du mécanisme de fixation des ions phosphate sur la ferrihydrite. Celle des ions oxalate et Cu(II) influe dans le cas de l'hématite.

La combinaison des analyses macroscopique et spectroscopique, montre que les ions phosphate se fixent sur la ferrihydrite selon un processus de chimisorption. Cependant, dans le cas de la goethite et de l'hématite, l'intervention d'une physisorption n'est pas à écarter.

Dans l'environnement aquatique, la mobilité des ions phosphate en présence des oxyhydroxydes de fer dépend de la nature de l'oxy-hydroxyde, du pH du milieu et de la nature des ions présents. Cette mobilité est plus importante dans le cas de la ferrihydrite en présence des ions chromate, oxalate et Cd(II).

Dans un environnement de drainage minier acide, les ions phosphate sont moins mobiles dans le cas de la prédominance de la schwertmannite.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

## **Références Bibliographiques**

Acero, P., Ayora, C., Torrento, C., Nieto, J. M. 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Journal of Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 70: 4130-4139.

Adegoke, H. L., Adekola, F. A., Fatoki, O. S., Ximba, B. J. 2014. Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31: 142-154.

Ademe, 2001, Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture. Dossier documentaire N° 3832, Direction de l'agriculture et des bioénergies, Ademe éditions, France.

Adra, A. 2014. Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide. Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie. France.

Ajouyed, O. Hurel, C., Ammari, M., Ben Allal, L., Marmier, N. 2010. Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum oxyhydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 616-22.

Ali, M.A., Dzombak, D.A. 1996. Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. *Environmental Science and Technology*, 30: 1061-1071.

Al-qodah, Z. 2000. Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research*, 34: 4295-4303.

Amer, M. W., Fawwaz, I. K. Awwad, Ak M. 2010. Adsorption of lead, zinc and cadmium ions on polyphosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2: 001-008.

Andrieux, F. 1991. Le phosphore dans les sédiments aquatiques: formes géochimiques et méthodes d'identification. Document technique, IFREMER-Centre de Brest Dept Environnement Littoral. DRO. EL- 91.12.

Antelo, J., Fiol, S., Perez, C., Marino, S., Arce, F., Gondar, D. and Lopez, R. 2010. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347: 112-119.

Appel, C., Ma, L.Q., Rhue, R.D., Kennelley, E. 2003. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113: 77-93.

Arai, Y., Sparks, D.L. 2001. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241: 317-326.

Axe, K., Persson, P. 2001. Time-dependent surface speciation of oxalate at the water-

boehmite ( $\alpha$ -AlOOH) interface: Implications for dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 4481-4492.

Axe, K., Persson, P. 2005. Adsorption of Oxalate and Malonate at the Water- Goethite Interface: Molecular Surface. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 69: 541-552.

Axe, K., Vejgarden, M., Persson, P. 2006. An ATR-FTIR spectroscopic study of the competitive adsorption between oxalate and malonate at the water-goethite interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294: 31–37.

Axe, L., Anderson, P.R. 1995. Sr diffusion and reaction within Fe oxides: evaluation of the rate limiting mechanism for sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 175: 157-165.

Aydn, Y. A., Aksoy, N. D. 2009. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 151: 188-194.

Azzouz, S. 2014. Spéciation du Phosphore dans des Sédiments Aquatiques Optimisation Analytique Application Environnementale. Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine. Algérie.

Barrow, N. J. 1978. The description of phosphate adsorption curves. *Journal of Soil Science*, 29: 447-462.

Bedaai, 1976. Minéralisation de Sidi Kamber, Rapport N° 2, Laboratoire de géologie appliquée, Université de Constantine, Algérie.

Bedarida, F., Flamini, F., Grubessi, O., Pedemonte, G. M. 1973. Hematite to goethite surface weathering. Scanning electron microscopy. *American Mineralogist*, 58: 794-795.

Bellmann, C., Klinger, C., Opfermann, A., Bohme, F., Adler, H.J.P. 2002. Evaluation of surface modification by electrokinetic measurements. *Progress in Organic Coatings Journal*, 44: 93-98.

Benoit, C. 2007. Etude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux nanostructures à base de fer préparés par chimie douce et utilisables comme électrode positive d'accumulateurs au lithium. Thèse de Doctorat, Université Paris XI. France.

Benzizoune, S., Nassali, H., Srhiri, A. 2004. Etude de la cinétique d'adsorption du phosphore en solution sur les sédiments du lac fouarat au maroc. *Larhyss Journal*, 03: 171-184.

Bigham, J.M., Carlson, L., Murad, E. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58: 641-648.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson. L., Murad. E. 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe (II) in acid mine waters.

Geochimica et Cosmochimica. Acta, 54:2743-2758.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid waters. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 60: 2111-2121.

Birnie, A.C., Paterson, E. 1991. The mineralogy and morphology of iron and manganese oxides in an imperfectly drained Scottish soil. *Geoderma*, 50: 219- 237.

Bocquet, S. Kennedy, S.J. 1992. The Néel temperature of fine particle goethite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials North-Holland*, 109: 260-264.

Bødker, F., Hansen, M.F. 2000. Magnetic properties of hematite nanoparticles, *Physical Review B*, 61: 6826- 6838.

Bodunde, V. T. Adekola, F. A. Abdus-Salam, N. 2013. Investigation of sorption of chromate ion on a synthetic hematite. *Journal of North Carolina Academy of Science: Spring*, 129: 24-33.

Bonzongo, J.C. 1990. Phosphore et sédiments. Méthodes d'analyse-stockage-relargage-biodisponibilité. Thèse de Doctorat, Université de Rennes. France.

Borgnino, L., Giacomelli, C. E., Avena, M. J., De Pauli, C. P. 2010. Phosphate adsorbed on Fe (III) modified montmorillonite: Surface complexation studied by ATR-FTIR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 353: 238–244.

Boukemara, L., Boukhalfa, C. Reinert. L., Duclaux, L. 2014. Characterization of phosphate adsorption on hematite in aqueous solutions. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 5: 2085-2090.

Boukemara, L., Boukhalfa, C. Reinert. L., Duclaux, L. 2016. Characterization of Phosphate Adsorption on Goethite Macroscopic and Spectroscopic Analyses. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7: 2541-2550.

Boukhalfa, C. 2006. Fixation des Ions Sulfate et Cuivre (II) sur des Surfaces de type Oxy-hydroxyde cas du Ferrihydrite. Thèse de Doctorat, Université Mentouri. Algérie.

Boukhalfa, C. 2010. Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide in the presence of heavy metals and competitive anions. Macroscopic and spectroscopic analyses. *Desalination*, 250: 428-432.

Boukhalfa, C., 1993. Contribution à l'évaluation du taux de contamination du barrage de Guénitra (W.de Skikda) par les métaux Fe, Mn, Zn, Pb, et Cd, Thèse de Magister, Université Mentouri. Algérie.

Boukhalfa, C., Chaguer, M. 2012. Characterisation of sediments polluted by acid mine drainage in the northeast of Algeria. *International Journal of Sediment Research*, 27: 402-407.

- Boukhalfa, C., Mennour, A., Reinert, L., Fuzellier, H. 2007. Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide-Macroscopic, thermal and spectroscopic analyses. *Desalination*, 214: 38-48.
- Bouras, O. 2003. Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges. France.
- Brown, G. E., Chambers, S. A. Amonette, J.E., Rustad, J.R., Kendelewicz, T. Liu, P., Doyle, C. S. Grolimund, D., Foster-Mills, N. S., Joyce, S.A., Thevuthasan, S. 2001. Interaction of water and aqueous chromium ions with iron oxide surfaces. *American Chemical Society, Ch 14*: 212-246.
- Cabanes, F. 2006. Déphosphatation des effluents : Précipitation et valorisation du phosphore. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. France.
- Campy, M., Meybeck, M. 1995. Les sédiments lacustres. *Limnologie générale*, Masson, Paris.
- Cazalet, M. L. 2012. Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques: Evaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de Doctorat, Université de Lyon. France.
- Chaguer, M. 2013. Analyse et Spéciation des Métaux dans un Oued en zone Minière Cas de l'Oued Essouk. Thèse de Doctorat, Université Mentouri. Algérie.
- Chatterjee, S., Woo, S. H. 2009. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1012-1018.
- Childs, C.W. Wells, N., Downes, C.J. 1982. Hydrous iron oxide minerals with short range order deposited in a spring/stream system, Tongariro National Park, New Zealand. *Australian Journal of Soil Research*, 20: 119-129.
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., Hirotsu, T. 2006. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298: 602-608.
- Chubar, N.I., Kanibolotsky, V.A., Strelko, V.V., Gallios, G.G., Samanidou, V.F., Shaposhnikova, T.O., Milgrandt, V.G., Zhuravlev, Huravlev, I.Z. 2005. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and engineering aspects*, 255: 55-63.
- Chukhrov, F.V., Zvyagin, B.B., Ermilova, L.p. et Gorshov, A.I., 1973. New data on iron oxides in the weathering zone. *International Clay Conference: Proceedings*. Division de Ciencias, CSIC, Madrid, 333-341.
- Cismasu, A. C., Michel, F. M., Stebbins, J. F., Levard, C., Brown, Jr. G. E. 2012. Properties of impurity-bearing ferrihydrite. I. Effects of Al content and precipitation rate on the structure of 2-line ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochim Acta*, 92: 275-291.

- Clausen, L., Fabricius, I. 2000. BET Measurements: Outgassing of Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227: 7-15.
- Collins, C.R., Ragnarsdottir, K.V., Sherman, D.M. 1999. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 63: 2989-3002.
- Collon, P., 2003. Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation in situ, Thèse de doctorat, Ecole Supérieure de Géologie de Nancy. France.
- Combes, J. M., Manceau A., Calas, G. 1990. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray Absorption Spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 54: 1083–1091.
- Cornell, R.M, Schwertmann, U. 1996. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 1<sup>ère</sup> Edition, WILEY-VCH, Weinheim.
- Cornell, R.M, Schwertmann, U. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2<sup>ème</sup> Edition, WILEY-VCH, Weinheim.
- Coulibaly, S.L. 2014. Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine. France.
- Cudennec, Y., Lecerf, A. 2003. Study of the formation processes of iron oxyhydroxides; hypotheses of topotactic transformations. *Comptes Rendus Chimie*, 6: 437-444.
- Cuong, N. D., Hoa, N. D., Hoac, T. T., Khieu, D. Q., Quang, D. T., Quanga, V.V., Hieu, N.V. 2014. Nanoporous hematite nanoparticles: Synthesis and applications for benzylolation of benzene and aromatic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 582: 83-87.
- Dable, P. J. M. R., Adjoumani, Y. J., Yao, B., Ado, G., 2008. Waste water dephosphorization using crude clays. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5: 35-42.
- Daou, T. J., Begin-Colin, S. Grenche, J. M., Thomas, F., Derory, A., Bernhardt, P. Legar, P., Pourroy, G. 2007. Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 19: 4494-4505.
- Dean, J. A., 1995. *Analytical chemistry Handbook*. 2<sup>ème</sup> Edition, McGraw-Hill, New York.
- Debnath, S., Hausner, D. B., Strongin, D. R., Kubicki, J. 2010. Reductive dissolution of ferrihydrite by ascorbic acid and the inhibiting effect of phospholipid. *Journal of Colloïde and Interface Science*, 341: 215-223.

Delacourt, C. 2005. Apport de la chimie des solutions à la préparation de phosphates de métaux de transition: Influence de la structure et de la morphologie sur le comportement électrochimique dans les accumulateurs au lithium. Thèse de Doctorat, Université de Picardie Jules Verne. France.

Delamare, F. 1987. Les pigments à base d'oxyde de fer et leur utilisation en peinture pariétale et murale, Ecole de mine de Paris. France. *Pact* 17. II. 3.2: 333-344.

Deliyanni, E.A., Peleka, E.V., Lazaridis, N.L. 2007. Comparative study of phosphate removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite hybrid surfactant-akaganeite. *Separation and Purification Technology*, 52: 478-486.

Deronzier, G., et Choubert, J. M. 2004. Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29.

Devallois, V. 2009. Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Thèse de Doctorat, Université de Provence. France.

Dimirkou, A. Ioannou, A. Doula, M. 2002. Preparation, characterization and sorption properties for phosphates on hematite, bentonite and bentonite-hematite systems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 97: 37-61.

Donmez, G. Aksu, Z. 2002. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*, 38: 751-762.

Drits, V.A., Sakharov, B.A., Salyn, A.L., Manceau, A. 1993. Structural Model for Ferrihydrite. *Clay Mineral*, 28: 185-127.

Duc, M. 2002. Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris. France.

Dupuis, C., Beaudoin, G. 2007. Signature géochimique des oxydes de fer et application à l'exploration minière. Rapport annuel, Université Laval. Québec.

Durrant, A. E., Scrimshaw, M. D., Stratful, I., Lester, J. N., 1999. Review of the feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Journal of Environmental and Technology*, 20: 749-758.

Dyer, J.A., Trivedi, P., Scrivner, N, C., Sparks, D. L. 2004. Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270: 56-65.

Egal, M. 2008. Signatures chimiques de l'activité bactérienne dans les eaux acides minières. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II. France.

- Eggleston, C. M., Hug, S., Stumm, W., Sulzberger, B., Dos Santos Afonso M. 1998. Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations. *Geochimica et Cosmochimica. Acta.* 62: 585-593.
- Eggleston, R.A., Fitzpatrick, R.W. 1988. New data and a revised structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 36: 111-124.
- El Mendili, Y. 2011. Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite disperses dans une matrice de silice. Thèse de Doctorat, Université du Maine. France.
- Elzinga, E. J., PEAK, D., Sparks, D. L. 2001. Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 65: 2219-2230.
- Elzinga, E. J., Sparks, D. L. 2007. Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effect of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308: 53-70.
- Eskandarpour, A., Sassa K., Bando, Y., Okido, M., Asai, S. 2006. Magnetic Removal of Phosphate from Wastewater Using Schwertmannite. *Materials Transactions*, 47: 1832-1837.
- Faber, A.C. 1992. Inorganic phosphate in exposed sediments of River Caronne. *Hydrobiologia*, 228: 37-42.
- Farmer, V.C. 1974. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London.
- Fedora, G. L. 2010. Mineral Magnetism of Environmental Reference Materials: Iron Oxyhydroxide Nanoparticles. Thèse de Doctorat, Université d'Ottawa. Canada.
- Ferrandon, O., Bouarane H., Mazet, M. 1993. Contribution à l'étude de la validité des différents modèles utilisés lors de l'adsorption des solutés sur charbon actif. *Revue des sciences de l'eau*, 8: 183-200.
- Filius, J. D., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H. 1997. Adsorption of Small Weak Organic Acids on Goethite: Modeling of Mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 195: 368-380.
- Fischer, W.R. Swertmann, U. 1975. The Formation of Hematite from Amorphous Iron (III) Hydroxide. *Clays and Clay Minerals*, 23: 33-37.
- Forsyth, J.B., Hedley, I.G. Johnson, C.E. 1968. The magnetic structure and hyperfine field of goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1: 179-188.
- Fortin, D. 1992. Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer naturels sédiments et microscopique des oxyhydroxyde de fer naturel formés « in situ » dans les sédiments lacustres. Thèse de Doctorat, Institut National de la

Recherche scientifique. France.

Freundlich, H. 1909. *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany.

Fukushi, K., Aoyama, K., Yang, C., Kitadai, N., Nakashima, S. 2013. Surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite consistent with in situ infrared spectroscopic observations. *Applied Geochemistry*, 36: 92-103.

Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, G.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite, Part 2, Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2271-2282.

Furumai, H., Kondo, T., Ohgaki, S. 1989. Phosphorus exchange kinetics and exchangeable phosphorus from sediments. *Water Research*, 23: 685- 691.

Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.J. 2003. Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite ( $\alpha$ -FeOOH) particles: An experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 967-983.

Gao, Y., Mucci, A. 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 2361-2378.

Gao, Y., Mucci, A. 2003. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. *Chemical Geology*, 199: 91-109.

Gautheyrou, J., Gautheyrou, M. 1989. Dosage du phosphore ortho. La réaction Céruléo Molybdique. In *Compte Rendu Journée laboratoire IRD*, Bondy France.

Geelhoed, J.S., Tjisse, H., Riemsdijk, V., Willem, H. 1997. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 2389-2396.

Giles, C. H., Macewans, T. H., Nakhwa, N., smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A System of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 846: 3973-3993.

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal Colloid Interface Science*, 47: 755-765.

Gimenez, J., Martinez, M., Pablo, J., Rovira, M., Duro, L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials* 141: 575-580.

Golterman, H.L. 1988. Reflection on fraction and bioavailability of sediment bound phosphate. *Limnology*, 30: 1-4.

- Gong, W. 2001. A Real Time In Situ ATR-FTIR Spectroscopic study of linear phosphate adsorption on titania surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 63: 147-165.
- Gounou, C. 2008. Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments - couplage et comparaison des approches chimique et microbiologique. Thèse de Doctorat, Université Paris 12-Val De Marne. France.
- Gu, C., Wang, Z., Kubicki, J. D., Wang, X., Zhu. M. 2016. X-ray absorption spectroscopic quantification and speciation. Modeling of sulfate adsorption on ferrihydrite surfaces. *Environmental Science and Technology*. 50 : 8067–8076.
- Halter, E. 2010. Spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon colloïdal/solution. Etude expérimentale et analyses spectroscopiques in-situ. Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris. France.
- Hammoum, K. 2012. Emissions optiques des produits de pulvérisation de métaux et leurs. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie.
- Hawke, D., Carpenter, P.D. Hunter, K.A. 1989. Competitive adsorption of phosphate on goethite in marine electrolytes. *Environmental Science and Technology*, 23: 187-191.
- Hettiarachchi, G. M., Pierzynski, G. M., et Ransom, M. D. 2000. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science and Technology*, 34: 4614-4619.
- Hieltjes, A.H.M., Lijklema, L. 1980. Fractionation of inorganic phosphate in calcareous sediments. *Journal of Environmental Quality*, 9: 405-407.
- Hiemstra, T. van Riemsdijk, W. H. 1999. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210: 182-193.
- Hiemstra, T., Rahnemaie, R., Van Riemsdijk, W. H., 2004. Surface complexation of carbonate on goethite: IR spectroscopy, structure and charge distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278: 282-290.
- Hofmann A., Liyuan, L. 2007 Mobilization of colloidal ferrihydrite particles in porous media-An inner-sphere complexation approach, *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 71: 5847-5861.
- Hofmann, A., Pelletier, M., Michot, L., Stradner, A., Schurtenberger, P., Kretzschmar, R. 2004. Characterization of the pores in hydrous ferric oxide aggregates formed by freezing and thawing. *Journal of Colloid Interface Science*, 271: 163-173.
- Horanyi, G., Kalman, E. 2004. Anions specific adsorption on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlOOH nanoparticles in aqueous solutions: comparaison with hematite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269: 315-319.

- Hsia, T. H., Lo, S. L., Lin, C. F., Lee, D. Y. 1993. Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron oxide. *Chemosphere*, 26: 1897-1904.
- Huang, L., Fang, H., He, G., Chen, M. 2016a. Phosphorus adsorption on natural sediments with different pH incorporating surface morphology characterization. *Environmental Science and Pollution Research*, 23: 18883-18891.
- Huang, X. 2004. Intersection of isotherms for phosphate adsorption on hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271: 296-307.
- Huang, X., Gregory, D., Foster, Robert, V., Honeychuck, J., Schreifels, A. 2009. The maximum of phosphate adsorption at pH 4.0: Why it appears on aluminum oxides but not on iron oxides. *Langmuir*, 25: 4450-4461.
- Huang, X., Hou, X., Song, F., Zhao, J., Zhang, L. 2016b. Facet-Dependent Cr (VI) Adsorption of Hematite Nanocrystals. *Environmental Science and Technology*, 50: 1964-1972.
- Hug, S.J. 1997. In situ Fourier Transform infrared Measurements of sulfate adsorption on hematite in Aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 188: 415-422.
- Hug, S.J., 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.
- Inskeep, W. P., 1989. Adsorption of sulphate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic ligands. *Journal of Environmental Quality*, 18: 379-385.
- Ioannou, A. and Dimirkou, A. 1997. Phosphate Adsorption on Hematite, Kaolinite, and Kaolinite-Hematite Systems As Described by a Constant Capacitance Model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192: 119-128.
- Jang, J. H., Dempsey, B. A., Catchen, G. L., Burgos, W. D. 2003. Effects of Zn(II), Cu(II), Mn(II), Fe(II), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, or SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at pH 6.5 and 8.5 on transformations of hydrous ferric oxide (HFO) as evidenced by Mossbauer spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 221: 55-68.
- Janney, D.E. Cowley, J.M. Buseck, P.R. 2000. Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction. *American Mineralogist*, 85: 1180-1187.
- Jardines, L. G. M., Romero, F. M, Ruiz, M. E. G., Gomez, Á. E. C. 2012. Evaluation of the removal of arsenic and cadmium from aqueous solution using natural rhyolitic sediments and metallurgical wastes. *Revista Internacional De Contaminacion Ambiental*, 28: 237-249.
- Jarlborg, M., Gunneriusson, L., Hussmann, B., Forsling, W. 2005. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. *Journal of*

Colloid and Interface Science, 285: 212-217.

Jenkins, D., Ferguson, J. F., Menar A. B. 1971. Chemical processes for phosphorus removal. *Water Research*, 5: 369-389.

Johnson, D.B. 2006. Biohydrometallurgy and the environment: intimate and important interplay. *Hydrometallurgy*, 83: 153-166.

Johnston, C. P., Chrysochoou, M. 2012. Investigation of Chromate Coordination on Ferrihydrite by in Situ ATR-FTIR Spectroscopy and Theoretical Frequency Calculations. *Environmental Science and Technology*, 46: 5851-5858.

Johnston, C. P., Chrysochoou, M. 2016. Mechanisms of chromate, selenate, and sulfate adsorption on Al- Substituted ferrihydrite: Implications for ferrihydrite surface structure and reactivity. *Environmental Science and Technology*, 50: 3589-3596.

Jolivet, J.P. 1994. De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. *Chimie de surface des oxydes*. Interéditions, Centre national de la recherche scientifique, Paris.

Jolivet, J.P., Tronc, E., Chaneac, C., 2006. Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. *Comptes Rendus Geosciences*, 338: 488-497.

Jones, A. M., Collins, R. N., Rose, J., Waite, T. D. 2009. The effect of silica and natural organic matter on the Fe(II)-catalysed transformation and reactivity of Fe(III) minerals. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 73: 4409-4422.

Jonsson, J. et al., 2005. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: Phase transformation, sulphate release and surface properties. *Applied Geochemistry*, 20: 179-191.

Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng, R.L. 1997. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environmental Technology*, 18: 525-531.

Kim, C., Lee Y., Ong, S.K. 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51: 845- 853.

Klotz, R.I.1988. Sediment control of soluble reactive phosphorus in Hoxie Gorge Creek, New York. *Canadian Journal Fishes Aquatic Sciences*, 45: 2026-2034.

Koffi, K. L., Sei, J., Soro, N. S., Oyétola, S., Gaillard, J-M., Bonnet, J.P., Kra, G. 2006. Caractérisation de matériaux argileux du site d'Azaguié-Blida (Anyama, Côte d'Ivoire) et détermination des propriétés mécaniques de produits céramiques. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 21: 35-43.

Kosmulski, M. 2004. pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275: 214-224.

- Kosmulski, M., Saneluta, C., Maczka, E. 2003. Electrokinetic study of specific adsorption of cations on synthetic goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222: 119-124.
- Kouakou, K. A., Aw S., Adamou M. M., Siaka, S., Savane, I. 2014. Characterization of sediments of Yamoussoukro lake system (Côte d'Ivoire) and their phosphorus speciation. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5:1013-1020.
- Krehula, S., Music, S., Popovic, S. 2005. Influence of Ni-dopant on the properties of synthetic goethite. *Journal of Alloys and Compounds*, 403: 368-375.
- Kreller, D.I., Gibson, G., Novak, W., Van Loon, G. W., Horton, J. H. 2003. Competitive adsorption of phosphate and carboxylate with natural organic matter on hydrous iron oxides as investigated by chemical force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 212: 249–264.
- Kubicki, J. D. Paul, K.W. Kabalan, L., Zhu, Q. Mroziak, M.K. 2012. ATR–FTIR and Density functional theory study of the structures, energetics, and vibrational spectra of phosphate adsorbed onto goethite. *Langmuir*, 28: 14573-14587.
- Kwon, K. D., Kubicki, J. D. 2004. Molecular orbital theory study on surface complex structures of phosphates to iron hydroxides: Calculation of vibrational frequencies and adsorption energies. *Langmuir*, 20: 9249-9254.
- Lakshminathiraj, P., Narasimhan, B.R.V., Prabhakar, S., Bhaskar Raju, G. 2006. Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136: 281–287.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361-1368.
- Leckie, J. O., Benjamin, M. M., Hayes, K., Kaufman, G., Altman, S. 1980. Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. Electric Power Research Institute, Report, EPRI-RP-910, California.
- Lee, J.H., Doolittle, J.J., 2002. Phosphate application impacts on cadmium sorption in acidic and calcareous soils. *Soil Science*, 167: 390-400.
- Lefevre, G. 2004. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 107: 109-123.
- Lemercier, B. 2003. La pollution par les matières phosphorées en Bretagne. Sources, transfert et moyens de lutte. Etude bibliographique. Direction régionale de l'environnement. Bretagne. Rapport. [www.eau-et-rivieres.asso.fr/](http://www.eau-et-rivieres.asso.fr/).
- Leone, P., Gennari, M., Nègre, M., Boero, V. 2001. Role of ferrihydrite in adsorption of three imidazolinone herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 1315-20.

- Li, M., Liu, J., Xu, Y., Qian, G., Li, M. 2016. Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. *Environmental Reviews*, 24: 319-332.
- Li, W., Zhang, S., Jiang, W., Shan, X.Q. 2006. Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite. *Chemosphere*, 63: 1235-1241.
- Liger, E., Charlet, L., Van Cappellen, P. 1999. Surface catalysis of uranium (VI) reduction by iron (II). *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 63: 2939–2955.
- Lin, S. H., Kao, H.C., Cheng, C.H., Juang, R.S. 2004. An EXFAS study of the structures of copper and phosphate sorbed onto goethite. *Colloids and Surfaces A*, 234: 71-75.
- Liu, F., He, J., Colombo, C., Violante, A. 1999. Competitive adsorption of sulphate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. *Soil science*, 164: 180-189.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J. Avena, M. 2006. Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300: 511-518.
- Manceau, A. Gates, W.P. 1997. Surface structural model for ferrihydrite. *Clays Clay Minerals*, 45: 448-460.
- Manceau, A., Charlet, L., Boisset, M.C., Didier, B., Spadini, L. 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, 7: 201-223.
- Mansour, C. 2007. Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression. Thèse de Doctorat, Université prière et marie curie. France.
- Marrocchi, Y., Razafitinamaharavo, A., Michot, L. J., Marty, B. 2005. Low-pressure adsorption of Ar, Kr, and Xe on carbonaceous materials (kerogen and carbon blacks), ferrihydrite, and montmorillonite: Implications for the trapping of noble gases onto meteoritic matter. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 69: 2419-2430.
- Meillon, S. 1996. Etude des nouvelles propriétés de la magnétite et de l'hématite après transformation par irradiation et par mécanosynthèse. Direction des technologies avancées. France. Rapport CEA-R-5720. 247p.
- Melanson, M. 2006. Analyse d'un système de traitement passif pour le site de la mine Eustis; centre universitaire de formation en environnement, Essai présenté en vue de l'obtention du grade de maître en Environnement, Université de Sherbrooke, Québec. Canada.
- Mendham, J., Thomas, M. J. K., Barnes, J. D. 2006 Analyse chimique quantitative de Vogel. 6<sup>ème</sup> Edition, De Boeck, Bruxelles.

Merabet, S. 2016. Etude de l'Interaction des ions Cr(III) avec des Surfaces Solides dans l'Environnement et le Traitement des Eaux. Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine. Algérie.

Mesuer, K., Flsh, W. 1992. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption. *Environmental science and technology*, 26:2365-2370.

Michalet, A. 1998. Le phosphate dans le compartiment sédimentaire fluvial : influence d'une station d'épuration. Thèse de Doctorat, Université de Lille. France.

Michel, F. M., Barron, V., Torrent, J., et al. 2010. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107: 2787-2792.

Michel, F. M., Ehm, L., Liu, G. et al. 2007. Similarities in 2- and 6-line ferrihydrites based on pair distribution function analysis of X-ray total scattering. *Chemistry of Materials*, 19: 1489-1496.

Mikutta, C., Frommer, J., Voegelin, A., Kaegi, R., Kretzschmar, R. 2010. Effect of citrate on the local Fe coordination in ferrihydrite, arsenate binding, and ternary arsenate complex formation. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 74: 5574-5592.

Mohapatra, M., Mohapatra, L., Singh, P., Anand, S., Mishra, B.K. A. 2010. Comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2: 89-103.

Morrish, A. H. 1994. *Canted Antiferromagnetism: Hematite*, World Scientific Publishing Co. Singapore.

Mustafa, S., Jamal, A., Naeem, A., Rehana, N. 2001. Chromate anion adsorption on iron hydroxide. *Adsorption Science and Technology*, 19:701-710.

Mustafa, S., Nawab, G., Nahem A., Rehana N., Dilara, B. 2004. Temperature effect on phosphate sorption by iron hydroxide. *Environmental Technology*, 25: 1-6.

Nakamoto K., 2009. *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. Part B Application in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry*. 6<sup>ème</sup> Edition, A John Wiley and Sons, New York.

Nakamoto, K. 1986. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4<sup>ème</sup> Edition, A John Wiley and Sons, New York.

Namryong, H. 2007. Transformation of 2-line ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption. Thèse de Doctorat, Université de Texas. USA.

Némery, J. 2003. Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la seine des petits bassins amont à l'estuaire : Rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation. Thèse de Doctorat, Université de paris VI - Pierre et Marie Curie.

France.

N'Guessan, Y.M. 2008. Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de gascogne, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Toulouse. France.

Niemantsverdriet, J. W. 1995. Spectroscopy in Catalysis: An Introduction, 3<sup>ème</sup> Edition, WILEY-VCH, Germany.

Norrish, K., Taylor, R. M. 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *Journal of Soil Science*, 12:294-306.

O'Reilly, S.E. Hochella, M.F. 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe oxides. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 67: 4471- 4487.

Osalo, P. T., Merufinia, E., Saatlo, M. E. 2013. Phosphorus Removal from Aqueous Solutions by Bentonite: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition. *Journal of Civil Engineering and Urbanism*, 3: 317-322.

Ostergren, J. D., Trainor, T. P., Bargar, J. R., Brown, G. E., Jr, Y., Parks, G, A. 2000. Inorganic Ligand Effects on Pb(II) Sorption to Goethite ( $\alpha$ -FeOOH): I. Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225: 466-482.

Pallier, V. 2008. Elimination de l'arsenic par coagulation floculation et electrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées. Thèse de doctorat, Université de limoges. France.

Panfili, F., 2004. Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation. Thèse de Doctorat. Université de Provence d'Aix Marseille I. France.

Parfitt, R. L. 1982. Competitive adsorption of phosphate and sulphate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH): a note. *New Zealand. Journal of science*, 25: 147-148.

Parfitt, R. L., Smart, R. St. C. 1977. Infrared spectra from binuclear bridging complexes of sulphate adsorbed on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 73: 796-802.

Parfitt, G. D., Rochester, C. H. 1986. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface. Academic Press, New York.

Parikh, S. J. Chorover, J. 2006. ATR-FTIR Spectroscopy reveals bond formation during bacterial adhesion to iron Oxide. *Langmuir*, 22: 8492-8500.

Paskiewicz, I. 2006. Incidences d'interactions racines-microorganismes-état hydrique sur la mobilisation et redistribution de métaux dans des sols nickélicifères. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré. Nancy 1. France.

Peak, D., Ford, R.G., Sparks, D.L., 1999. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218: 289-

299.

Pechenyuk, S. I., Semushina, Y. P. 2007. Sorption of phosphate ions on iron (III), zirconium (IV), and chromium (III) oxyhydroxides from aqueous electrolyte solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 81: 1298-1302.

Pedroni, L, 2011. Etude expérimentale et numérique de la sédimentation et de la consolidation des boues de traitement des eaux acides. Thèse de Doctorat. École Polytechnique de Montréal. France.

Perlot, B. 2001. Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/ métaux. Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Lorraine. France.

Persson, P., Lövgren, L. 1996. Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica. Acta. Journal*. 60: 2789-2799

Persson, P., Nielsson, N., Sjoberg, S. 1996. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177: 263-275.

Pialy, P. 2009. Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. France.

Pigna, M., Krishnamurti, G. S. R., Violante, A. 2006. Kinetics of arsenate sorption desorption from metal oxides: Effect of residence time. *Soil science society of america journal*, 70: 2017-2027.

Pinney, N., Kubicki, J. D., Middlemiss, D. S., Grey, C. P., Morgan, D. 2009 Density functional theory study of ferrihydrite and related Fe-oxyhydroxides. *Chemistry of Materials*, 21: 5727- 5742.

Pochard, I., Denoyel, R., Couchot, P., Foissy, A. 2002. Adsorption of barium and calcium chloride onto negatively charged  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255: 27-35.

Poitevin, A. 2012. Caractérisation multi-échelles des phases porteuses des polluants métalliques Zn et Pb dans un sédiment mis en dépôt. De l'analyse de terrain au rayonnement synchrotron. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans. France.

Prasad, K., Shiva Prasad, d. V. Krishn Chaitany, E.V.S.S.K., Babu, B., Sreedhar, S., Raman, M. 2006. In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 27: 503-511.

Preocanin, T., Krehula, S., Kallay, N. 2002. Enthalpy of surface reactions: temperature dependency of pH of acidic or basic concentrated hematite suspension. *Applied Surface Science*, 196: 392-400.

- Puccia, V., Limbozzi, F., Avena, M. 2015. Arsenic in Porewaters of the Unsaturated Zone of an Argentinean Watershed: Adsorption and Competition with Carbonate as Important Processes that Regulate its Concentration, 21: 513-534
- Puccia, V., Luengo, C., Avena, M. 2009. Phosphate desorption kinetics from goethite as induced by arsenate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348: 221-227.
- Quemeneur, G., 1987. La dynamique du phosphore sur un bassin versant expérimental en région de levage intensif. Ecole Nationale des ingénieurs des Travaux Ruraux et des Techniques Sanitaires. C.E.M.A.G.R.E.F. Rennes.
- Ramade, F. 1998. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. 1<sup>ère</sup> Edition, Ediscience international, Paris.
- Ramaroson, J. 2008. Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques. Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. France.
- Ramsey, J. D., Xia, L., Kendig, M. W., McCreery, R. L. Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions. *Corrosion Science*, 2001, 43, 1557-1572.
- Rao, S. R., Finch, J. A. 2003. Base Metal Oxide Flotation Using Long Chain Xanthates. *International Journal of Mineral Processing*, 69: 251-258.
- Raven, K.P., Jain, A., Loepfert, R. H. 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium and adsorption envelopes. *Environmental Science and Technology*, 32: 344-349.
- Rietra, R. J. J., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H. 2001. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environmental Science and Technology*, 35: 3369-3374.
- Ristic, M., De Grave, E., Music, S., Popovics, S., Orehovec, Z. 2007. Transformation of low crystalline ferrihydrite to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the solid state. *Journal of Molecular Structure*, 834: 454-460.
- Rodier, J. Bazin, C., Broutin, J.P., Chambon, P., Champsaur, H., Rodier, L. 1996. L'analyse de l'eau, Eaux naturelles, Eaux résiduaires et Eau de mer. 8<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. 2009. L'analyse de l'eau, Eaux naturelles, Eaux résiduaires et Eau de mer. 9<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris.
- Rout, K., Mohapatra, M., Anand, S. 2012. 2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour for removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Dalton Transactions*, 41: 3302-3312.
- Rusch, B. 2010. Etude Spectroscopique en conditions Hydrodynamiques Contrôlées

Du Transfert Des Espèces Organiques A l'interface Mineral/ Solution. Thèse Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1. France.

Saad, R. 2008. Adsorption et désorption d'ions phosphate et nitrate par des matériaux mésoporeux à base de silice fonctionnalisés avec des groupements ammonium. Thèse de Doctorat, Université Laval. Québec.

Sadowski, Z., Polowczyk, I., Farbiszewska, T., Farbiszewska-Kiczma, J. 2001. Adhesion of jarosite particles to the mineral surface. Konferencje, 31: 95-103.

Scheinost, A.C., Abend, S., Pandya, K.I., Sparks, D.L. 2001. Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. Environmental Science and Technology, 35:1090-6.

Schneider, 2001. Boues de curage des cours d'eau. Le courrier de l'Environnement de l'INRA, 43 :146-147.

Schwertmann, U., Cornell, R. M. 2000. Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization. 2<sup>ème</sup> Edition, WILEY-VCH, Weinheim.

Schwertmann, u., cornell, R.M., 1991. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. 1<sup>ère</sup> Edition, Wiley-VCH. Weinheim.

Schwertmann, U., Wagner, F. Knicker. H. 2005. Ferrihydrite-humic associations: Magnetic hyperfine interactions. Soil Science Society of America Journal, 69: 1009-1015.

Seehra, M.S. Roy, P. Raman, A. Manivannan A. 2004. Structural investigations of synthetic ferrihydrite nanoparticles doped with Si. Solid State Communications, 130: 597-601.

Serpaud, B. Al-Shukry, R., Casteignau, M., Matejka, G. 1994. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Journal of Water Science, 7: 343-365.

Sherman, D. M., Randal, S. R. 2003. Surface complexation of arsenic (V) to iron (III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy, 67: 4223-4230.

Sigg, L., Behra, P., Stumm, W. 2000. Chimie des milieux aquatiques: Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris.

Sigg, L., Behra, P., Stumm, W. 2006. Chimie des milieux aquatiques: Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris.

Singh, D., Gupta, G., Prasad, G. Rupainwar, D. 1993. The use of hematite for chromium(VI) removal. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 28: 1813-1826.

Skoog, D, A., Holler, F., Nieman, T. A. 2003. Principes d'analyse instrumentale. 5<sup>ème</sup>

Edition de boech, Paris.

Smith, D.S., Ferris, F.G. 2003. Specific surface chemical interactions between hydrous ferric oxide and iron-reducing bacteria determined using pK(a) spectra. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266: 60-67.

Soubeyrand-Lenoir, E. 2012. Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides. Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille. France.

Spandini, L., Schindler, P.W., Charlet, L., Manceau, A., Ragnarsdottir, K.V. 2003. Hydrous ferric oxide: evaluation of Cd-HFO surface complexation models combining Cd K EXAFS data, potentiometric titration results, and surface site structures identified from mineralogical knowledge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266: 1-18.

Stanjek, H. Weidler, P.G. 1992. The effect of dry heating on the chemistry, surface-area, and oxalate solubility of synthetic 2-line and 6-line ferrihydrite. *Clay Minerals*, 27: 397-412.

Stephens, S. R., Alloway, B. J., Parker, A., Carter, J. E., Hodson, M. E. 2001. Change in the leachability of metal from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental pollution*, 114: 407- 413.

Swedlund, P.J, Webster, J.G, Miskelly, G.M. 2009. Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 1548–1562.

Tejedor -Tejedor, M. I., Anderson, M. A. 1990. The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir*, 6: 602-611.

Tempkin M. J., Pyzhev V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochimica*, 12: 217-222.

Tiberg, C., Gustafsson, J. P. 2016. Phosphate effects on cadmium (II) sorption to ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 471: 103-111

Tiberg, C., Sjöstedt, C., Persson, I., Gustafsson, J. P. 2013. Phosphate effects on copper (II) and lead (II) sorption to ferrihydrite, *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 120:140-157.

Torrent, J., Schwertmann, U., Schulze, D. G. 1980. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. *Geoderma*, 23: 191-208.

Toth, J. 1971. State equations of the solid-gas interface layers. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 69: 311-328.

Towe, K. M., Bradley, W.F. 1967. Mineralogical constitution of colloidal "Hydrous ferric oxides". *Journal of Colloid and Interface Science*, 24: 384-392.

- Truffault, L. 2010. Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. Thèse de Doctorat. Université de Wollongong. France.
- Vaillancourt, R. 2008. Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles, Rapport finale. Université de Québec. Dossier n° 710.149.
- Venema, P., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H. 1997. Interaction of cadmium with phosphate on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192: 94-103.
- Violante, A., Massimo, P. Mariarosaria, R. 2002. Adsorption of phosphate and sulphate on metal oxides and variable charge soils as affected by organic ligands. 17<sup>th</sup> WCSS, 14-21 August, Thailand.
- Walter, D., Buxbaum, G., Laqua, W. 2001. The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite. *Journal of Thermal Analytical and Calorimetry*, 63:733-748.
- Wang, K. Xing, B. 2004. Mutual effects of cadmium and phosphate on their adsorption and desorption by goethite. *Environmental Pollution*, 127: 13-20.
- Wang, K.-J., Xing, B., 2002. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*, 48: 665-670.
- Wang, S., Jin X., Pang, Y., Zhao, H., Zhou, X. 2005. The study of the effect of pH on phosphate sorption by different trophic lake sediments, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285: 448-457.
- Wang, X. Y., Zhang, L. P., Zhang, H. S., Wu, X. Y., Mei, D. L. 2012. Phosphorus adsorption characteristics at the sediment-water interface and relationship with sediment properties in FUSHI reservoir, China. *Environmental Earth Sciences*, 67: 15-22.
- Wang, X., Liu, F., Lu, L., Yang, S., Zhao, Y., Sun, L., Wang, S. 2013b. Individual and competitive adsorption of Cr (VI) and phosphate onto synthetic Fe–Al hydroxides *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423: 42- 49.
- Wang, X., Wenfeng, F. L. Li, T.W., Feng, X., Sparks, D. L. 2013a. Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: Comparison with well-crystalline Fe (Hydr)Oxides. *Soil Science*, 178: 1-11.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., Davis, J. A. 1993. Surface-chemistry of ferrihydrite.1 EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 57: 2251–2269.
- Weckler, B., Lutz, H. D. 1998. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite ( $\alpha$ ), akaganeite ( $\beta$ ), lepidocrocite ( $\gamma$ ), and feroxyhite ( $\delta$ ). *European Journal of Solid State and Inorganic*

Chemistry, 35: 531-544.

Weerasooriya, R., Tobschall, H.J. 2000. Mechanistic modeling of chromate adsorption onto goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162: 167-175.

Weesner, F. J., Blead, W. F. 1998. Binding characteristics of  $Pb^{2+}$  on anionmodified and pristine hydrous oxide surfaces studied by electrophoretic mobility and X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205: 380-389.

Wei, S., Xiang, W. 2012. Surface properties and adsorption characteristics for fluoride of kaolinite, ferrihydrite and kaolinite-ferrihydrite association. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 10: 923-929.

Wei, S., Xiang, W. 2013. Adsorption removal of Pb (II) from aqueous solution by fulvic acid-coated ferrihydrite. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 11: 1376-1380.

Weidler, P.G. 1997. BET sample pretreatment of synthetic ferrihydrite and its influence on the determination of surface area and porosity. *The Journal of Porous Materials*, 4: 165-169.

Wijnja, H., Schulthess, C.P. 2000. Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229: 286-297.

Xiao-Qing, H., Ru-Zhong, L., Wu-Jun, L., Xue-Song, Z., Hong-Sheng, D., Hong, J. 2012. An investigation on reuse of Cr-contaminated sediment: Cr removal and interaction between Cr and organic matter. *Chemical Engineering Journal*, 189: 222-228.

Xie, L., Giammar, D. E. 2007. Influence of phosphate on adsorption and surface precipitation of lead on iron oxide surfaces. *Developments in Earth and Environmental Sciences*, Ch 13: 349-373.

Xu, N., Gao, Y. 2008. Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH. *Applied Geochemistry*, 23: 783-793.

Yang, H., Lu, R., Downs, R. T., Costin, G. 2006. Goethite, ( $\alpha$ -FeOOH), from single crystal data. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 62: 250-252.

Yoon, S.Y., Lee, C. G., Park, J. A., Kim, J. H., Kim, S. B. 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 236: 341- 347.

Zaihura, L., Daoxian, Y. 1991. Effect of coal mine waters of variable pH on spring water quality: a case study. *Environment Geology Water Science*, 17: 219-225.

Zelmanov, G., Semiat, R. 2015. The influence of competitive inorganic ions on

phosphate removal from water by adsorption on iron ( $\text{Fe}^{+3}$ ) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates. *Journal of Water Process Engineering*, 5: 143-152.

Zhang, G., Liu, H., Liu, R., Qu., J. 2009. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 335: 168-174.

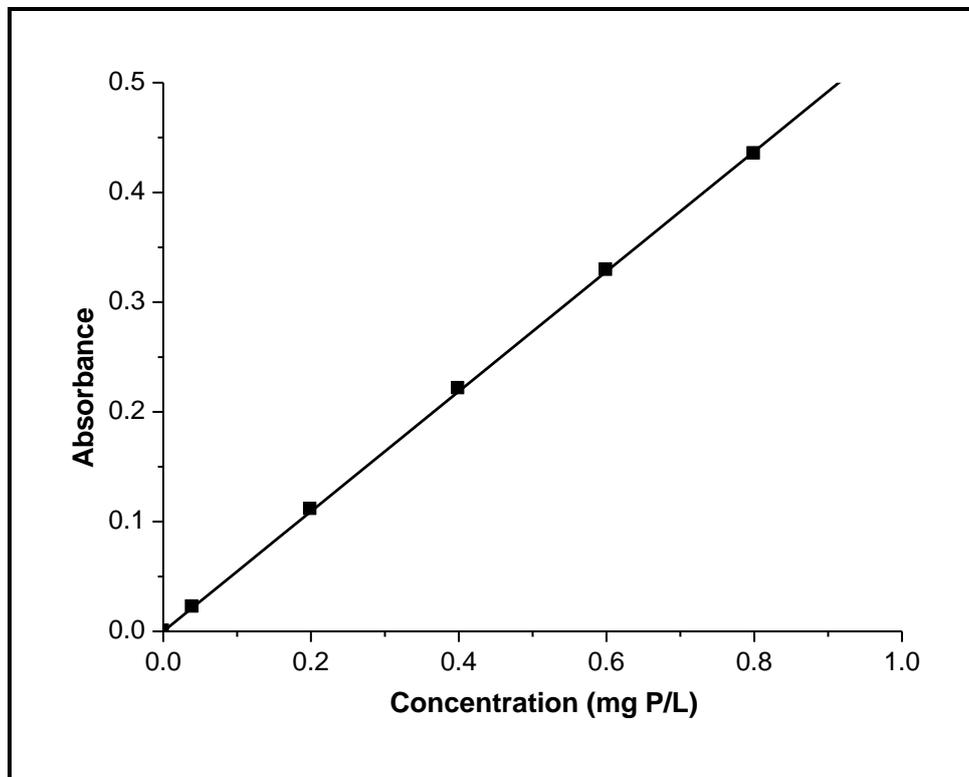
Zhou, Q., Wang, X., Liu, J., Zhang, L. 2012. Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method. *Chemical Engineering Journal*, 200: 619-626.

Zhu, J., Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A. G., Violante, A. 2011. Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite: Effect of organic and inorganic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, 189: 564-571.

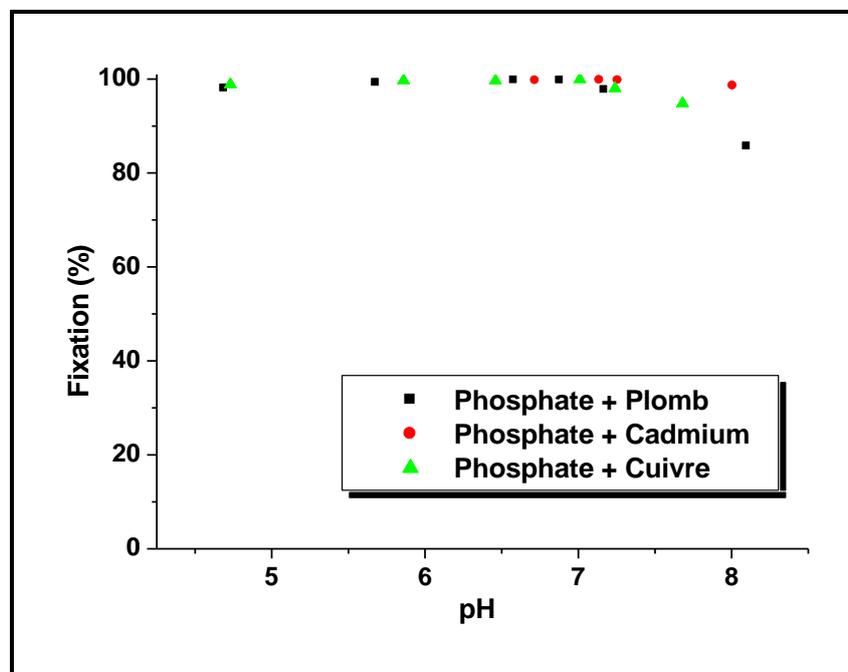
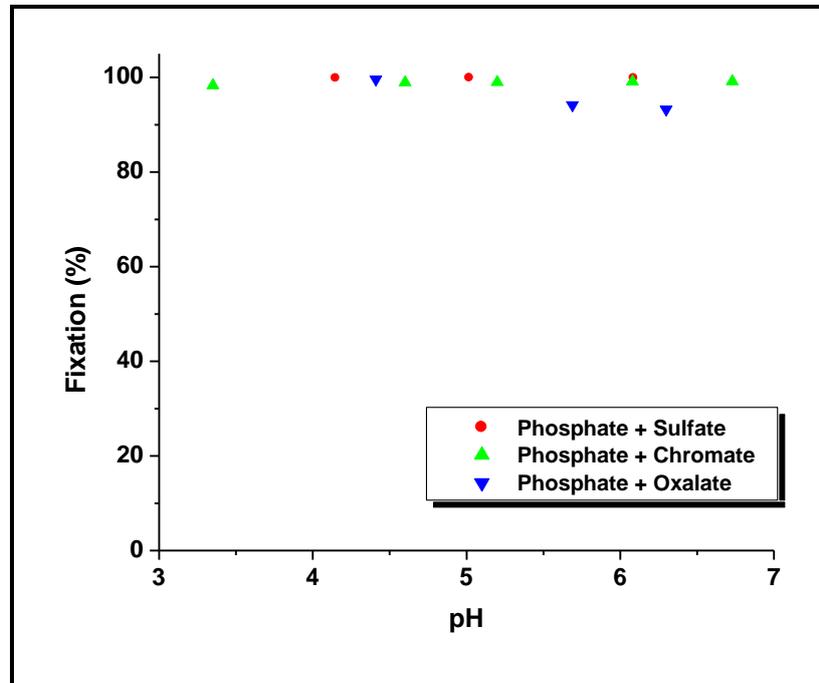
# ***ANNEXES***

ANNEXE 1

Droite d'étalonnage du dosage des ions phosphate



## ANNEXE2

**Evolution de la fixation des ions phosphates sur l'hydroxyde de fer fraîchement préparé en présence des ions****( $C_0$ : 1mM;  $C_{\text{anions}}$ :  $10^{-3}$ M;  $C_{\text{cations}}$ :  $10^{-5}$ M;  $[\text{Fe}^{3+}]$ :  $5 \cdot 10^{-3}$  M; t: 1 h)**

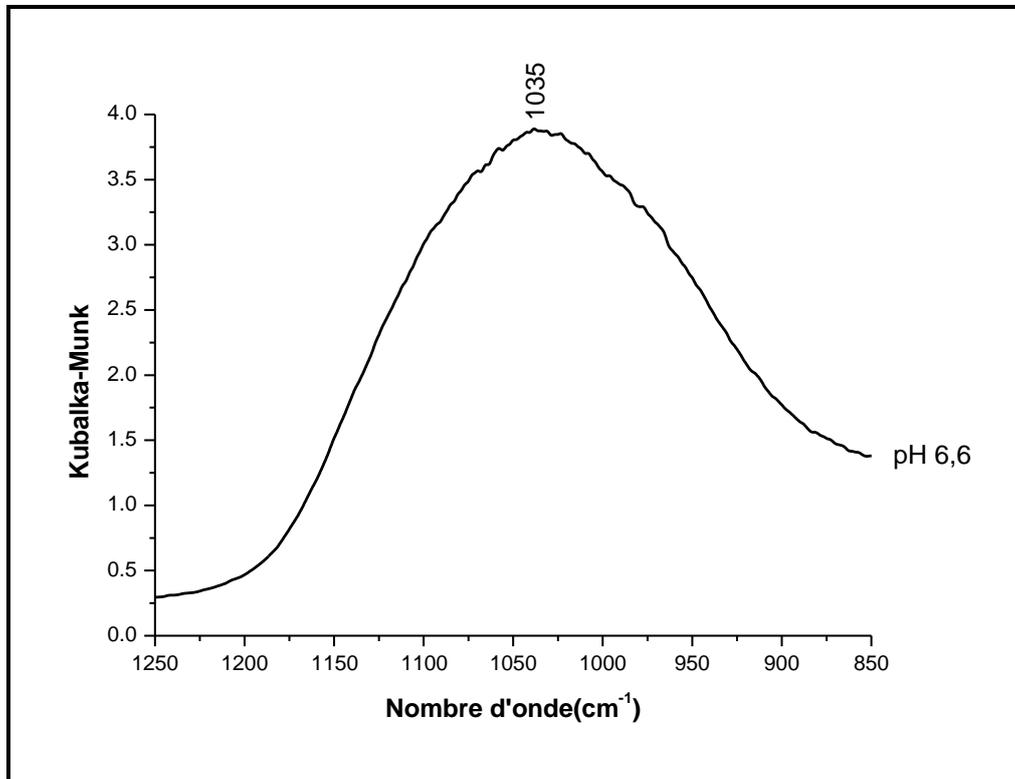
## ANNEXE 3

Positions des bandes actives en infrarouge des ions sulfate, chromate et oxalate en solution aqueuse

Espèce et état de coordination	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )			Références
(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) Td	1100 1104 1105	980 980		(Hug, 1997) (Lefèvre, 2004)
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (C <sub>3v</sub> )	1194 1200 1195	1051 1040 1050	891 910 890	(Hug, 1997) (Lefèvre, 2004)
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Td) HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (C <sub>3v</sub> ) Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (C <sub>3v</sub> )	880 950 950	848 898 882	772	(Ramsey et al., 2001)
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)  C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> · H <sub>2</sub> O C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> · 2H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (aq) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1735 1781	1569  1566 1606, 1523 1562	1308  1273 1278 1281	(Axe et Persson, 2001)
			1233 1115	

## ANNEXE 4

Spectre DRIFT de l'hydroxyde de fer fraîchement préparé en présence des ions phosphate et Pb (II)



## ANNEXE 5

## Paramètres cinétiques de l'adsorption des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de fer préparées et les sédiments miniers

Modèle Solide	Pseudo-premier ordre $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k \cdot t$	Pseudo-deuxième ordre $t/Q_t = 1/kQ_e^2 + (1/Q_e) \cdot t$	Elovich $Q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$
Ferrihydrite	R: 0,996 K: 0,0201 min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 5,49 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,999 K: 0,0013 g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 14,40 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,998 $\alpha$ : 23,75 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> $\beta$ : 0,52 g.mg <sup>-1</sup>
Goethite	R: 0,951 K: 0,227 min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 5,49 mg.g <sup>-1</sup>	R: 1 K: 2,08 g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 4,41 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,958 $\alpha$ : 1233,13 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> $\beta$ : 2,51 g.mg <sup>-1</sup>
Hématite	R: 0,964 K: 0,008 min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 3,63 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,999 K: 0,227 g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 4,41 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,983 $\alpha$ : 2611,7 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> $\beta$ : 1,35 g.mg <sup>-1</sup>
Sédiment (S1)	R: 0,984 k: 0,0135 min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 8,7 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,999 k: 0,0029 g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 7,35 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,959 $\alpha$ : 25,73 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> $\beta$ : 0,79 g.mg <sup>-1</sup>
Sédiment (S2)	R: 0,979 k: 0,0118 min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 9,5 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,999 k: 0,0029 g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> Q <sub>e</sub> : 15,52 mg.g <sup>-1</sup>	R: 0,993 $\alpha$ : 0,990 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> $\beta$ : 3,97 g.mg <sup>-1</sup>

*Q<sub>e</sub>*: Capacité d'adsorption à l'équilibre

*Q<sub>t</sub>*: Capacité d'adsorption au temps *t*

*K*: Constante de vitesse d'adsorption

*α*: Taux initiale d'adsorption

*β*: Constante liée à l'énergie d'activation et à la chaleur d'adsorption