

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

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : 11/D3C/2018  
Série :03/Ch/2018

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE EN CHIMIE**

**Spécialité: Chimie Analytique et Environnement**

**Par**

**Loubna Bouhouf**

**Thème**

**Etude de l'interaction des ions phosphate et des ions  
chromate avec des oxydes et des oxyhydroxydes de  
manganèse, de fer et d'aluminium**

**Evaluation de la mobilité dans l'environnement aquatique**

Devant le jury

Président: Pr. Kamel Ezzine Djebbar	Université Mentouri Constantine
Rapporteur: Pr. Chahrazed Boukhalfa-Djebbar	Université Mentouri Constantine
Examineur: Pr. Rachida Assabaa	Université Mentouri Constantine
Examineur: Pr. Laurence Reinert	Université Savoie Mont Blanc France
Examineur: Dr. Smain Chellat	Université Kasdi Merbah Ouargla

**Soutenue le 22/02/2018**

*A mes parents;*  
*A ma sœur et mes frères;*  
*A toute ma famille;*  
*A mes amies*

## Remerciements

Au terme de ce travail, 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 des Frères Mentouri de Constantine. Un stage de courte durée a été réalisé à l'Université de Savoie Mont Blanc (France).

Tout d'abord je tiens à remercier Madame **Chahrazed Boukhalfa-Djebbar**, Professeur à l'Université des Frères 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 lui exprimer aussi mes sincères remerciements pour son aide et ses conseils utiles qu'elle m'a toujours apportés.

Mes remerciements à Monsieur **Kamel Ezzine Djebbar**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri de Constantine de bien vouloir examiner ce travail et présider le jury de soutenance.

Je tiens à remercier vivement Madame **Laurence Reinert**, Maître de Conférences à l'Université de Savoie Mont Blanc pour son aide précieuse durant mon stage et de bien vouloir examiner ce travail.

Je remercie Madame **Rachida Assabaa**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri de Constantine, et Monsieur **Smain Chellat** Maître de Conférences à l'Université de Ouargla, pour avoir accepté d'être membres du jury de soutenance.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Laurent Duclaux**, Professeur au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie Mont Blanc et Monsieur **Ali Boultif**, Professeur au Département de physique de l'Université des Frères Mentouri de Constantine pour leur aide précieuse.

Mes remerciements aussi à Monsieur **Ammar Mennour**, Professeur au Département de Chimie de l'Université des Frères Mentouri de Constantine et responsable du laboratoire B3.

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 oxydes et oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium vis-à-vis des ions phosphate et des ions chromate dans l'objectif de prévoir leur mobilité dans l'environnement aquatique.

Les oxydes utilisés ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont des produits commerciaux et les oxyhydroxydes ( $\beta$ - $\text{MnOOH}$ ,  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ) ont été préparés au laboratoire. Ils ont été caractérisés par analyses MEB-EDX, DRX, FTIR, ATG, BET et  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Les particules des oxydes de fer et d'aluminium sont agrégées. Celles de l'oxyde de manganèse ont la forme de baguettes. Parmi les oxydes, l'oxyde de fer possède la surface spécifique la plus élevée et l'oxyde de manganèse paraît le meilleur adsorbant physique pour les anions. Les oxyhydroxydes préparés sont caractérisés par la présence de mésopores. L'oxyhydroxyde de fer paraît le meilleur adsorbant pour la fixation des anions par interaction électrostatique.

La fixation des ions phosphate et des ions chromate a été étudiée à travers des analyses macroscopique et spectroscopique. Les essais macroscopique ont été réalisés en batch. Les effets de la dose des oxydes/oxyhydroxydes, du pH et des ions compétiteurs ont été évalués. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption ont été étudiées.

Les résultats des essais macroscopiques montrent que la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur les oxydes/oxyhydroxydes est fortement liée au pH. Le taux de fixation des deux ions implique l'ordre d'affinité suivant pour les oxydes: Oxyde de Manganèse > Oxyde d'Aluminium > Oxyde de Fer. Concernant les oxyhydroxydes, l'affinité pour les ions phosphate et les ions chromate suit l'ordre: Oxyhydroxyde de Manganèse > Oxyhydroxyde d'Aluminium > Oxyhydroxyde de Fer et Oxyhydroxyde de Manganèse > Oxyhydroxyde de Fer  $\approx$  Oxyhydroxyde d'Aluminium respectivement. Les effets de la présence des ions compétiteurs dépendent de la nature de l'oxyde/l'oxyhydroxyde, de la nature de l'ion compétiteur et du pH. Dans le cas des ions phosphate, les ions oxalate et Pb(II) ont les effets les plus importants. Les ions phosphate, Cu(II), Zn(II) et Pb(II) ont les effets les plus importants dans le cas de la fixation des ions chromate. La cinétique de fixation des deux ions sur les oxydes est lente, à l'inverse de celle de leur fixation sur les oxyhydroxydes qui est rapide. Le temps d'équilibre le plus court est enregistré dans le cas de l'oxyhydroxyde d'aluminium.

Les analyses spectroscopiques (ATR-FTIR) suggèrent que le mécanisme de fixation des ions phosphate et des ions chromate dépend de la nature de l'oxyde ou de l'oxyhydroxyde et du pH. Les ions phosphate forment des complexes de sphère interne dans les cas de l'oxyde d'aluminium et des oxyhydroxydes de manganèse et de fer, et des complexes de sphère externe dans les cas des oxydes de fer et de manganèse. Dans le cas de l'oxyhydroxyde d'aluminium, les ions phosphate sont retenus sous forme de complexe de sphère externe à  $\text{pH}: 4$  et de sphère interne à  $\text{pH} > 4$ . Concernant les ions chromate, une interaction électrostatique est enregistrée dans les cas de l'oxyde de fer à  $\text{pH}: 2$ , de l'oxyhydroxyde de manganèse à  $\text{pH}: 6$  et de l'oxyhydroxyde d'aluminium à  $\text{pH} < 6$ . À  $\text{pH} > 6$ , les ions chromate se fixent sur l'oxyde de manganèse, l'oxyhydroxyde de fer et l'oxyhydroxyde de manganèse sous forme de complexes de sphère interne. Les effets de la présence des ions compétiteurs sur les mécanismes de fixation des ions phosphate et des ions chromate sur les oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium, dépendent de la nature de l'ion compétiteur.

**Mots clés:** *Phosphate, Chromate, Oxydes, Oxyhydroxydes, Adsorption, Analyse Macroscopique, Analyse Spectroscopique ATR-FTIR, Environnement.*

# Abstract

---

The present study is a contribution to the evaluation of the adsorbing properties of oxides and oxyhydroxides of manganese, iron and aluminum with respect to phosphate ions and chromate ions in order to predict their mobility in the aquatic environment.

The used oxides ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) are commercial products and the oxyhydroxides ( $\beta$ - $\text{MnOOH}$ ,  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ) were prepared in the laboratory. They were characterized by MEB-EDX, DRX, FTIR, ATG, BET and  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  analysis. Iron and aluminum oxides particles are aggregated. Those of manganese oxide have the shape of rods. Among the oxides, iron oxide has the highest specific surface area. According to the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  values, manganese oxide appears to be the best physical adsorbent for anions. The prepared oxyhydroxides are characterized by the presence of mesopores. Iron oxyhydroxide is the best adsorbent for anion binding by electrostatic interaction.

Phosphate and chromate sorption was studied through macroscopic and spectroscopic analysis. Macroscopic experiments were performed in batch. The effects of oxide/oxyhydroxide dose, pH and competitive ions were evaluated. Adsorption kinetics and isotherms were studied.

The results of macroscopic experiments show that the fixation of phosphate and chromate ions on the oxides/oxyhydroxides is strongly related to the solution pH. The binding rate of the two ions implies the following affinity order: Manganese oxide > Aluminum oxide > Iron oxide for oxides. For the oxyhydroxides, the affinity for phosphate ions and chromate ions follows the order: Manganese oxyhydroxide > Aluminum oxyhydroxide > Iron oxyhydroxide and Manganese oxyhydroxide > Iron oxyhydroxide  $\approx$  Aluminum oxyhydroxide respectively. Effects of the presence of competitive ions depend on the nature of the oxide/oxyhydroxide, the nature of the competing ion and the solution pH. In the case of phosphate ions, oxalate and Pb(II) ions have the most important effects. Phosphate, Cu(II), Zn(II) and Pb(II) ions have the greatest effects in the case of chromate sorption. Kinetics of phosphate and chromate ions adsorption on oxides is slow, unlike that of their adsorption on oxyhydroxides which is fast. The shortest equilibrium time is recorded in the case of aluminum oxyhydroxide.

Spectroscopic analyses (ATR-FTIR) suggest that the mechanism of phosphate and chromate ions uptake depends on the nature of the oxide/oxyhydroxide and solution pH. Phosphate ions form inner sphere complexes in the case of aluminum oxide and manganese and iron oxyhydroxides and outer sphere complexes in the case of iron and manganese oxides. In the case of aluminum oxyhydroxide, phosphate ions are retained as outer sphere complex at pH: 4 and as inner sphere complex at pH > 4. Concerning chromate ions, an electrostatic interaction is recorded in the cases of iron oxide at pH: 2, manganese oxyhydroxide at pH: 6 and aluminium oxyhydroxide at pH < 6. At pH > 6, chromate ions form inner sphere complexes with manganese oxide and oxyhydroxide and with iron oxyhydroxide. The effects of the presence of competitive ions on the mechanisms of phosphate and chromate ions uptake by manganese, iron and aluminum oxyhydroxides depend on the nature of the competitive ion.

**Keywords:** *Phosphate, Chromate, Oxides, Oxyhydroxides, Adsorption, Macroscopic analysis, Spectroscopic Analysis ATR-FTIR, Environment.*

## ملخص

تمثل هذه الدراسة مساهمة في تقييم خصائص الإدمصاص لأكاسيد وأكاسي-هيدروكسيدات المنغنيز، الحديد والألمنيوم فيما يتعلق بأيونات الفوسفات وأيونات الكرومات من أجل التنبؤ بتنقل هذه الأخيره في البيئة المائية.

الأكسيدات المستخدمة ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>،  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>،  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) هي منتجات تجارية بينما الأكاسي-هيدروكسيدات حضرت في المختبر. لمعرفة صفاتها أجريت تحاليل BET, ATG, FTIR, DRX, MEB-EDX و pH<sub>PZC</sub>. النتائج المتحصل عليها تبين أنه من بين الأكاسيد، أكسيد الحديد و من بين الأكاسي-هيدروكسيدات، أكسي-هيدروكسيد الحديد يملك أكبر مساحة نوعية. وفقا لقيم pH<sub>PZC</sub>، يبدو أكسيد المنغنيز و أكسي-هيدروكسيد الحديد أفضل مثبت فيزيائيا لأيونات.

تمت دراسة تثبيت أيونات الفوسفات وأيونات الكرومات من خلال تحاليل عيانية وطيفية. أجريت الاختبارات العيانية لدراسة تأثير كمية الأكسيد/الأكسي-هيدروكسيد، درجة الحموضة و الأيونات المنافسة. كما تمت دراسة حركية وتوازن الإدمصاص.

نتائج التجارب العيانية تبين أن تثبيت أيونات الفوسفات والكرومات على الأكاسيد/الأكاسي-هيدروكسيدات تتعلق بدرجة الحموضة. قدرة إدمصاص الأكاسيد لأيونات الفوسفات والكرومات تتبع الترتيب التالي: أكسيد المنغنيز < أكسيد الألمنيوم < أكسيد الحديد. فيما يتعلق بالأكاسي-هيدروكسيدات، لدينا الترتيب: أكسي-هيدروكسيد المنغنيز < أكسي-هيدروكسيد الألمنيوم < أكسي-هيدروكسيد الحديد و أكسي-هيدروكسيد المنغنيز < أكسي-هيدروكسيد الحديد  $\approx$  أكسي-هيدروكسيد الألمنيوم على التوالي. الآثار المترتبة على وجود الأيونات المنافسة تتعلق بطبيعة الأكسيد/الأكسي-هيدروكسيد و بنوع الأيونات المنافسة وبدرجة الحموضة. في حالة تثبيت أيونات الفوسفات، أيونات الأكرالات و أيونات الرصاص لها أهم فعل بينما إدمصاص أيونات الكرومات يتأثر بشدة في وجود أيونات الفوسفات، النحاس، الزنك والرصاص. تثبيت أيونات الفوسفات و أيونات الكرومات على الأكاسيد بطيء، على عكس التثبيت على الأكاسي-هيدروكسيدات الذي هو سريع. أقصر زمن التوازن سجل في حالة أكسي-هيدروكسيد الألمنيوم.

التحليلات الطيفية (ATR-FTIR) تشير إلى أن آلية تثبيت أيونات الفوسفات و أيونات الكرومات تتعلق بدرجة الحموضة وبطبيعة الأكسيد أو الأكسي-هيدروكسيد. أيونات الفوسفات تشكل معقدات كروية داخلية (sphère interne) في حالة أكسيد الألمنيوم و أكاسي-هيدروكسيدات المنغنيز والحديد، ومعقدات كروية خارجية (sphère externe) في حالة أكاسيد الحديد والمنغنيز. في حالة أكسي-هيدروكسيد الألمنيوم، أيونات الفوسفات تشكل معقدات كروية خارجية (sphère externe) عند pH: 4 و كروية داخلية (sphère interne) عند pH > 4. أيونات الكرومات تشكل روابط كهروساكنة مع أكسيد الحديد عند pH: 2 و أكسي-هيدروكسيد المنغنيز عند pH: 6 و أكسي-هيدروكسيد الألمنيوم عند pH > 6. أيونات الكرومات تشكل معقدات كروية داخلية (sphère interne) في حالة أكسيد المنغنيز و أكاسي-هيدروكسيدات المنغنيز والحديد عند pH > 6. الآثار المترتبة على وجود الأيونات المنافسة على آليات تثبيت أيونات الفوسفات و أيونات الكرومات على أكاسي-هيدروكسيدات المنغنيز، الحديد و الألمنيوم تتعلق بطبيعة الأيونات المنافسة.

**الكلمات المفتاحية:** الفوسفات، الكرومات، أكاسيد، أكاسي-هيدروكسيدات، الإدمصاص، تحليل العياني، تحليل الطيفي، البيئة.

# Sommaire

INTRODUCTION	1
--------------	---

---

## CHAPITRE I

### Synthèse bibliographique

<b>I.1. LES OXYDES, HYDROXYDES ET OXY-HYDROXYDES DE MANGANESE, DE FER ET D'ALUMINIUM</b>	3
I.1.1. Oxydes et Oxyhydroxyde de Manganèse	3
I.1.2. Oxydes et Oxyhydroxyde de Fer	6
I.1.3. Oxydes, Hydroxydes et Oxyhydroxydes d'Aluminium	9
<b>I.2. LES IONS PHOSPHATE</b>	13
<b>I.3. LES IONS CHROMATE</b>	15
<b>I.4. INTERACTION DES IONS PHOSPHATE ET DES IONS CHROMATE AVEC LES OXYDES, HYDROXYDES ET OXYHYDROXYDES</b>	16

---

## CHAPITRE II

### Matériel et méthodes

<b>II.1. Présentation et préparation des oxydes et des oxyhydroxydes</b>	19
<b>II.2. Caractérisation des oxydes et oxyhydroxydes utilisés</b>	20
II.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	20
II.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	21
II.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	22
II.2.4. Analyse Thermique	23
II.2.5. Analyse Brunauer, Emmett et Teller (BET)	24
II.2.6. Détermination du pH de point de charge zéro	24
<b>II.3. Essais de fixation des ions phosphate et chromate</b>	24
<b>II.4. Dosage des ions phosphate et des ions chromate</b>	26

---

## CHAPITRE III

### Résultats et discussion

<b>III.1. CARACTERISATION DES OXYDES ET DES OXYHYDROXYDES</b>	
<b>III.1.1. Caractérisation des oxydes utilisés</b>	28

III.1.1.1. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	28
III.1.1.2. Analyse infrarouge FTIR	28
III.1.1.3. Analyse MEB	31
III.1.1.4. Analyse BET	33
III.1.1.5. pH du point de charge zéro ( $pH_{PZC}$ )	33
<b>III.1.2. Caractérisation des oxyhydroxydes préparés</b>	<b>35</b>
III.1.2.1. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	35
III.1.2.2. Analyse infrarouge FTIR	36
III.1.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	39
III.1.2.4. Analyse BET	41
III.1.2.5. pH du point de charge zéro ( $pH_{PZC}$ )	43
<b>Conclusion</b>	<b>44</b>
<b>III.2. ETUDE MACROSCOPIQUE DE LA FIXATION DES IONS PHOSPHATE ET DES IONS CHROMATE</b>	
<b>III.2.1. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse (<math>\beta</math>-<math>MnO_2</math>)</b>	<b>45</b>
III.2.1.1. Effet de la dose de l'oxyde	45
III.2.1.2. Effet du pH	45
III.2.1.3. Etude cinétique	49
III.2.1.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate/chromate	53
III.2.1.5. Effet des ions compétiteurs	57
<b>III.2.2. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer (<math>\gamma</math>-<math>Fe_2O_3</math>)</b>	<b>60</b>
III.2.2.1. Effet de la dose de l'oxyde	60
III.2.2.2. Effet du pH	60
III.2.2.3. Etude cinétique	62
III.2.2.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate	64
III.2.2.5. Effet des ions compétiteurs	66
<b>III.2.3. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium (<math>\alpha</math>-<math>Al_2O_3</math>)</b>	<b>68</b>
III.2.3.1. Effet de la dose de l'oxyde	68
III.2.3.2. Effet du pH	68
III.2.3.3. Etude cinétique	70



III.2.3.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate	72
III.2.3.5. Effet des ions compétiteurs	74
<b>Conclusion</b>	76
<b>III.2.4. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse (<math>\beta</math>-MnOOH)</b>	77
III.2.4.1. Effet de la dose de l'oxyhydroxyde	77
III.2.4.2. Effet du pH	77
III.2.4.3. Etude cinétique	79
III.2.4.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate/chromate	81
III.2.4.5. Effet des ions compétiteurs	84
<b>III.2.5. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer (<math>\alpha</math>-FeOOH)</b>	88
III.2.5.1. Effet de la dose de l'oxyhydroxyde	88
III.2.5.2. Effet du pH	88
III.2.5.3. Etude cinétique	90
III.2.5.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate/chromate	92
III.2.5.5. Effet des ions compétiteurs	95
<b>III.2.6. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium (<math>\gamma</math>-AlOOH)</b>	99
III.2.6.1. Effet de la dose de l'oxyhydroxyde	99
III.2.6.2. Effet du pH	99
III.2.6.3. Etude cinétique	101
III.2.6.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate/chromate	103
III.2.6.5. Effet des ions compétiteurs	106
<b>Conclusion</b>	110

### **III.3. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA FIXATION DES IONS PHOSPHATE ET DES IONS CHROMATE**

<b>III.3.1. Généralités sur la spectroscopie infrarouge</b>	112
<b>III.3.2. Éléments de symétrie et groupes ponctuels</b>	113
<b>III.3.3. Mécanisme de la fixation des ions phosphate et des ions chromate</b>	116
III.3.3.1. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate	116
III.3.3.3.1. Fixation des ions phosphate sur les oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium	119
III.3.3.3.2. Fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes	122

Fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	122
Fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de fer	123
Fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	126
III.3.3.2. Etude spectroscopique de la fixation des ions chromate	128
III.3.3.2.1. Fixation des ions chromate sur les oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium	130
III.3.3.2.2. Fixation des ions chromate sur les oxyhydroxydes	132
Fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	132
Fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	134
Fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	136
<b>Conclusion</b>	138
<hr/>	
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	139
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	141
<b>ANNEXES</b>	
<hr/>	

# Liste des Figures

---

## CHAPITRE I

### Synthèse bibliographique

---

<b>Figure I.1 :</b> Diagramme (E-pH) du système manganèse-eau	4
<b>Figure I.2 :</b> Représentation d'un octaèdre de coordination du manganèse	4
<b>Figure I.3 :</b> Diagramme (E-pH) du système fer-eau	7
<b>Figure I.4 :</b> Représentation schématique du l'octaèdre Fe (O,OH) <sub>6</sub>	7
<b>Figure I.5 :</b> Coquille d'hydratation de l'aluminium	9
<b>Figure I.6 :</b> Diagramme (E-pH) du système aluminium-eau	11
<b>Figure I.7 :</b> Cycle du phosphore dans les milieux aquatiques	14
<b>Figure I.8 :</b> Stabilité des oxacides de phosphore selon les conditions de pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu	14
<b>Figure I.9 :</b> Diagramme E-pH des espèces du chrome	16
<b>Figure I.10 :</b> Cycle biogéochimique du chrome	16

---

## CHAPITRE II

### Matériel et méthodes

---

<b>Figure II.1 :</b> Photos des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c) utilisés	19
<b>Figure II.2 :</b> Photos des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c) préparés	20
<b>Figure II.3 :</b> Schéma de principe de la diffraction des rayons X	21
<b>Figure II.4 :</b> Schéma de principe d'un cristal en réflexion totale atténuée (ATR) sondé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	22
<b>Figure II.5 :</b> L'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon dans un microscope électronique	23
<b>Figure II.6 :</b> Schéma de principe d'un Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau	26

---

## CHAPITRE III

### Résultats et discussion

---

<b>Figure III.1 :</b> Spectres de diffraction X des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	29
<b>Figure III.2 :</b> Spectres FTIR des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	30
<b>Figure III.3 :</b> Photo MEB des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	31
<b>Figure III.4 :</b> Spectres EDX des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	32
<b>Figure III.5 :</b> pH <sub>PZC</sub> des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	34
<b>Figure III.6 :</b> Spectres de diffraction X des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	37
<b>Figure III.7 :</b> Spectres FTIR des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	38
<b>Figure III.8 :</b> Spectres ATG et DTA des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	40
<b>Figure III.9 :</b> Isothermes d'adsorption/désorption de N <sub>2</sub> sur les oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	42
<b>Figure III.10 :</b> pH <sub>PZC</sub> des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c)	43

<b>Figure III.11</b> : Effet de la dose de l'oxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate	45
<b>Figure III.12</b> : Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	47
<b>Figure III.13</b> : Diagramme de spéciation des espèces de phosphate en fonction du pH	48
<b>Figure III.14</b> : Diagramme de spéciation des espèces de Cr (VI) à faible concentration	48
<b>Figure III.15</b> : Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	50
<b>Figure III.16</b> : Modélisation de la cinétique de fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	52
<b>Figure III.17</b> : Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	54
<b>Figure III.18</b> : Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	57
<b>Figure III.19</b> : Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	58
<b>Figure III.20</b> : Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	59
<b>Figure III.21</b> : Effet de la dose de l'oxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate	60
<b>Figure III.22</b> : Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer	61
<b>Figure III.23</b> : Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer	62
<b>Figure III.24</b> : Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer	64
<b>Figure III.25</b> : Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyde de fer	64
<b>Figure III.26</b> : Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde de fer	66
<b>Figure III.27</b> : Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer	67
<b>Figure III.28</b> : Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer	67
<b>Figure III.29</b> : Effet de la dose sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium	68
<b>Figure III.30</b> : Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium	69
<b>Figure III.31</b> : Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium	70
<b>Figure III.32</b> : Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium	72
<b>Figure III.33</b> : Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium	73
<b>Figure III.34</b> : Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium	74
<b>Figure III.35</b> : Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium	75
<b>Figure III.36</b> : Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium	76
<b>Figure III.37</b> : Effet de la dose de l'oxyhydroxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate	77
<b>Figure III.38</b> : Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	78

<b>Figure III.39</b> : Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	79
<b>Figure III.40</b> : Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	81
<b>Figure III.41</b> : Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	82
<b>Figure III.42</b> : Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	84
<b>Figure III.43</b> : Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	85
<b>Figure III.44</b> : Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	86
<b>Figure III.45</b> : Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	87
<b>Figure III.46</b> : Effets des cations compétiteurs de la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	87
<b>Figure III.47</b> : Effet de la dose de l'oxyhydroxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate	88
<b>Figure III.48</b> : Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	89
<b>Figure III.49</b> : Effet du temps sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	90
<b>Figure III.50</b> : Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	92
<b>Figure III.51</b> : Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	93
<b>Figure III.52</b> : Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	95
<b>Figure III.53</b> : Effets des anions compétiteur sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de fer	96
<b>Figure III.54</b> : Effets des anions sur la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	96
<b>Figure III.55</b> : Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de fer	97
<b>Figure III.56</b> : Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	98
<b>Figure III.57</b> : Effet de la dose de l'oxyhydroxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate	99
<b>Figure III.58</b> : Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	100
<b>Figure III.59</b> : Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	101
<b>Figure III.60</b> : Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	103
<b>Figure III.61</b> : Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	104
<b>Figure III.62</b> : Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	106
<b>Figure III.63</b> : Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	107
<b>Figure III.64</b> : Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	108
<b>Figure III.65</b> : Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	108

<b>Figure III.66</b> : Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	109
<b>Figure III.67</b> : Masses et ressort figurant les atomes et la liaison	112
<b>Figure III.68</b> : Les modes de vibrations moléculaires	113
<b>Figure III.69</b> : Types de complexes de surface	116
<b>Figure III.70</b> : Spectres ATR-FTIR des espèces de l'ion phosphate aqueux	117
<b>Figure III.71</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de manganèse après fixation des ions phosphate - Effet du pH	119
<b>Figure III.72</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer après fixation des ions phosphate - Effet du pH	120
<b>Figure III.73</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyde d'aluminium après fixation des ions phosphate - Effet du pH	121
<b>Figure III.74</b> : Configurations moléculaires possibles des complexes de sphère interne de phosphate-alumine	121
<b>Figure III.75</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse après fixation des ions phosphate - Effet du pH	122
<b>Figure III.76</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse après fixation des ions phosphate - Effet de la présence des anions	123
<b>Figure III.77</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de fer après fixation des ions phosphate - Effet du pH	124
<b>Figure III.78</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de fer après fixation des ions phosphate - Effet de la présence des anions	125
<b>Figure III.79</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde d'aluminium après fixation des ions phosphate - Effet du pH	126
<b>Figure III.80</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde d'aluminium après fixation des ions phosphate - Effet de la présence des anions	127
<b>Figure III.81</b> : Spectres ATR-FTIR des solutions aqueuses de Cr (VI) - Effet de la concentration totale de Cr (VI)	128
<b>Figure III.82</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de manganèse après fixation des ions chromate - Effet du pH	130
<b>Figure III.83</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer après fixation des ions chromate - Effet du pH	131
<b>Figure III.84</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyde d'aluminium après fixation des ions chromate - Effet du pH	132
<b>Figure III.85</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse après fixation des ions chromate - Effet du pH	133
<b>Figure III.86</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse après fixation des ions chromate - Effet de la présence des anions	134
<b>Figure III.87</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de fer après fixation des ions chromate - Effet du pH	135
<b>Figure III.88</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de fer après fixation des ions chromate - Effet de la présence des anions	136
<b>Figure III.89</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde d'aluminium après fixation des ions chromate - Effet du pH	137
<b>Figure III.90</b> : Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde d'aluminium après fixation des ions chromate - Effet de la présence des anions	138

# Liste des Tableaux

---

## CHAPITRE I

### Synthèse bibliographique

---

<b>Tableau I.1</b> : Les différents types d'oxyhydroxydes et d'oxydes de manganèse	5
<b>Tableau I.2</b> : Les différents types d'oxyhydroxydes et d'oxydes de fer	8
<b>Tableau I.3</b> : Les différents types d'oxyhydroxydes, d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium	12

---

## CHAPITRE II

### Matériel et méthodes

---

<b>Tableau II.1</b> : Produits chimiques utilisées dans la préparation des oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium	19
<b>Tableau II.2</b> : Produits chimiques utilisées dans les essais de fixation	25
<b>Tableau II.3</b> : Essais de fixation des ions phosphate ou chromate	25
<b>Tableau II.4</b> : Produits chimiques utilisées pour les dosages des ions phosphate et des ions chromate	27

---

## CHAPITRE III

### Résultats et discussion

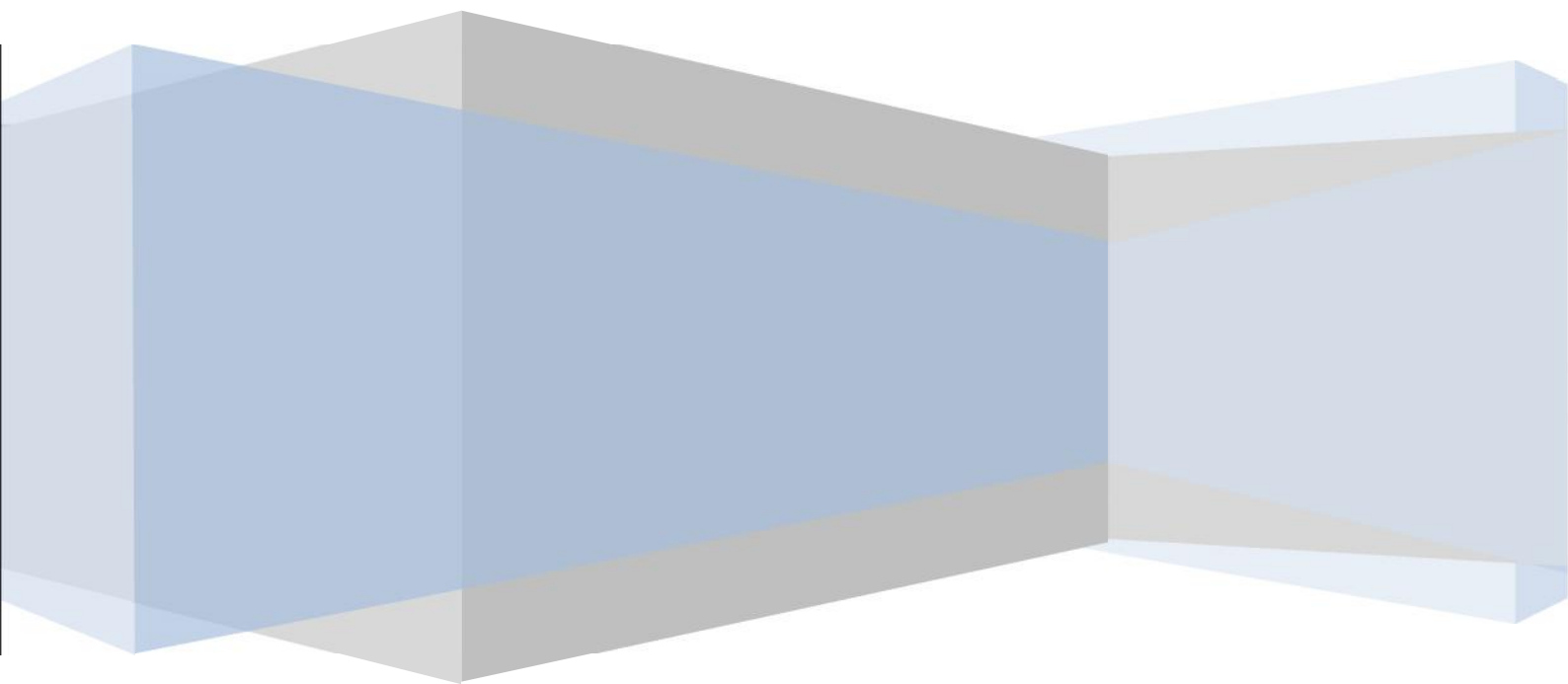
---

<b>Tableau III.1</b> : Valeurs de la surface spécifique des oxydes dans la littérature	33
<b>Tableau III.2</b> : Valeurs de $pH_{PZC}$ des oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium dans la littérature	35
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs de la surface spécifique des oxyhydroxydes dans la littérature	41
<b>Tableau III.4</b> : Valeurs de $pH_{PZC}$ des oxyhydroxydes dans la littérature	44
<b>Tableau III.5</b> : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	53
<b>Tableau III.6</b> : Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse	56
<b>Tableau III.7</b> : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer	63
<b>Tableau III.8</b> : Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde de fer	65
<b>Tableau III.9</b> : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium	71
<b>Tableau III.10</b> : Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium	74
<b>Tableau III.11</b> : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	80
<b>Tableau III.12</b> : Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse	83
<b>Tableau III.13</b> : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	91
<b>Tableau III.14</b> : Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer	94

<b>Tableau III.15</b> : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	102
<b>Tableau III.16</b> : Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium	105
<b>Tableau III.17</b> : Comparaison des capacités d'adsorption de différents adsorbants des ions phosphate et des ions chromate	111
<b>Tableau III.18</b> : Groupes ponctuels communs	115
<b>Tableau III.19</b> : Positions des bandes actives en infrarouge des espèces relatives à l'ion phosphate	118
<b>Tableau III.20</b> : Positions des bandes actives en infrarouge des espèces relatives à l'ion Cr (VI) en solution aqueuse	129



# INTRODUCTION



# INTRODUCTION

---

Les milieux aquatiques sont généralement polyphasés. Ils peuvent être correctement décrits en considérant l'intervention de différents minéraux qui régulent la mobilité et la biodisponibilité de plusieurs espèces chimiques. Ainsi, la connaissance de la nature de l'interaction de ces espèces avec les surfaces de ces minéraux en solution aqueuse est d'une grande importance.

Dans la majorité des sédiments, les oxydes et les oxyhydroxydes métalliques sont présents sous formes amorphe ou cristalline. Les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse composent avec les argiles la fraction la plus importante des sols et des sédiments. Ces oxydes et oxyhydroxydes sont des colloïdes à charge variable (Herbillon, 1994; Stumm et Sulzberger, 1992). En effet, les groupes hydroxyles existant ou qui se forment quand les molécules d'eau sont adsorbées à la surface peuvent se protoner et se déprotoner comme les groupes fonctionnels aqueux. Selon la valeur du pH, ils sont donc, soit des échangeurs d'anions, soit des échangeurs de cations, soit encore des espèces neutres (Herbillon, 1994; Stumm et Sulzberger, 1992).

Les ions phosphate et chromate sont des espèces anioniques trouvés dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Des concentrations élevées de ces deux anions peuvent conduire à des effets néfastes sur les organismes aquatiques et les êtres humains (Khezami et Capart, 2005). Le phosphore est largement considéré comme un élément nutritif limitant la croissance du phytoplancton. Cependant, à des concentrations excessives dans l'eau, il est reconnu comme un facteur principal conduisant au phénomène d'eutrophisation (Huang et al., 2011; Zhang et al., 2013). Il est rejeté dans les masses d'eau sous forme de phosphates organiques et inorganiques par les activités domestiques, minières, industrielles et agricoles (Nur et al., 2014). Pour lutter contre l'eutrophisation, les organismes de protection de l'environnement de nombreux pays ont recommandé que le phosphore total ne dépasse pas 0,005-0,1 mg P/L dans les masses d'eau naturelles (ANZECC, 2000), de 0,05 mg P/L dans les eaux de surface (Li et al., 2014) et de 0,5-1,0 mg P/L dans les eaux usées (Liao et al., 2006).

Généralement, le chrome des eaux de surface et des eaux souterraines provient de divers procédés industriels tels que la galvanoplastie, l'industrie textile, la fabrication de l'acier, la teinture et les procédés de raffinage du pétrole (Xu et al., 2010; Ghosh, 2009). La toxicité, la solubilité et la mobilité du chrome sont fortement dépendantes de son état

d'oxydation. En solution aqueuse, le Cr (VI) sous ses différentes formes est soluble et très toxiques (Hu et al., 2005). L'exposition au chrome hexavalent peut causer des carcinomes des organes respiratoires, des mutations, des aberrations chromosomiques et des lésions de l'ADN (Zhitkovich, 2011; McCarroll et al., 2010; Xie et al., 2015; Peterson-Roth et al., 2005). Dans l'eau potable, l'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une concentration maximale admissible de chrome de 0,05 mg/L (OMS, 2006).

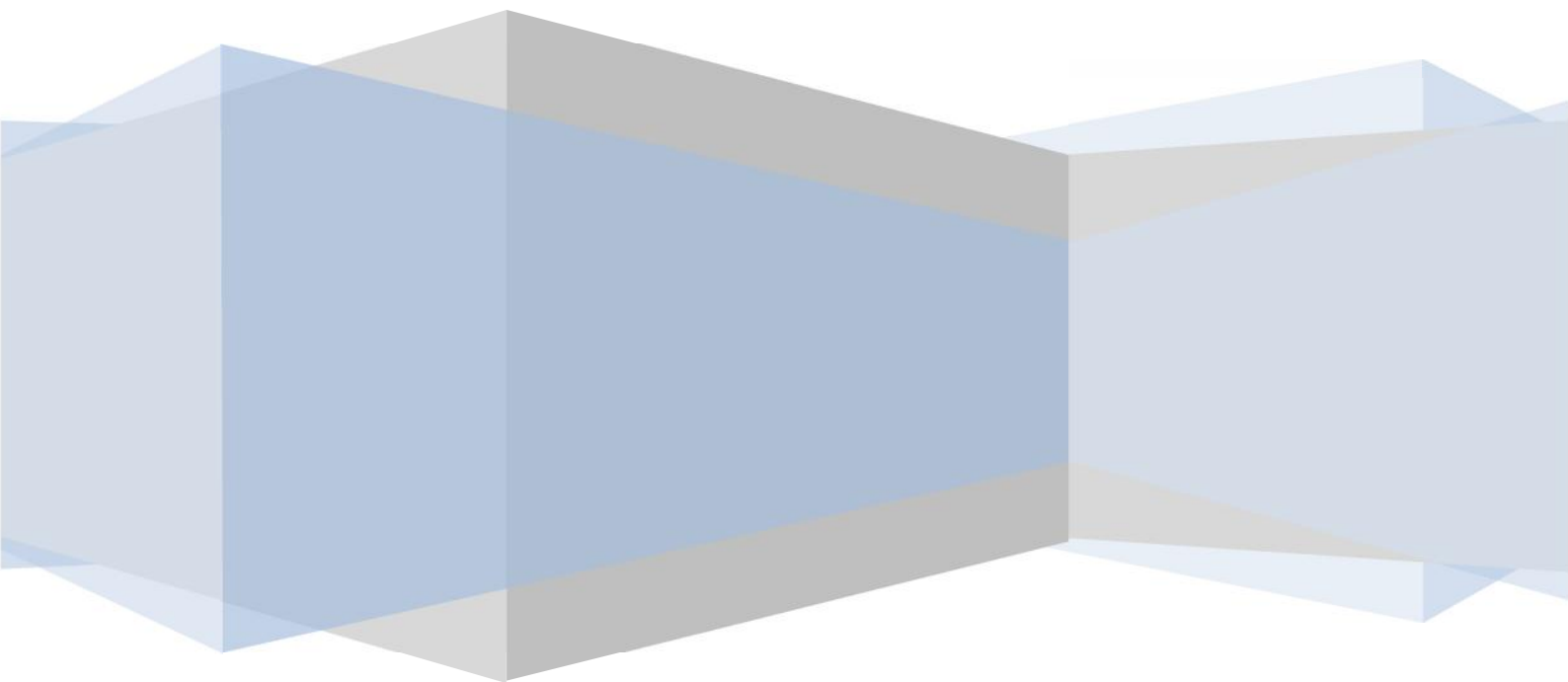
Les interactions des oxydes et des oxyhydroxydes avec des espèces organiques et inorganiques ont fait l'objet de nombreuses études environnementales. Cependant, la plupart des recherches ont porté sur l'interaction des ions en absence de toute compétition. En plus, les différentes études réalisées ont utilisé différents conditions opératoires et différentes concentrations initiales. Ce qui rend la comparaison difficile.

L'objectif du présent travail est d'étudier l'interaction des ions phosphate et des ions chromate avec les oxydes et les oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium en absence et en présence des ions compétiteurs dans les mêmes conditions à travers des analyses macroscopique et spectroscopique.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres, le premier chapitre est une revue bibliographique qui concerne les oxydes et les oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium ainsi que les oxoanions comme les phosphate et les chromate. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes méthodes opératoires utilisées dans la préparation et la caractérisation des oxydes et oxyhydroxydes et dans la fixation des ions phosphate et des ions chromate. Les résultats obtenus sont discutés dans le troisième chapitre divisé en trois sous chapitres: le premier concerne la caractérisation des oxydes et des oxyhydroxydes; le deuxième et le troisième sous chapitres se rapportent respectivement à l'analyse macroscopique et l'analyse spectroscopique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate.

# Chapitre I

## Synthèse Bibliographique



## I.1. LES OXYDES, HYDROXYDES ET OXYHYDROXYDES DE MANGANESE, DE FER ET D'ALUMINIUM

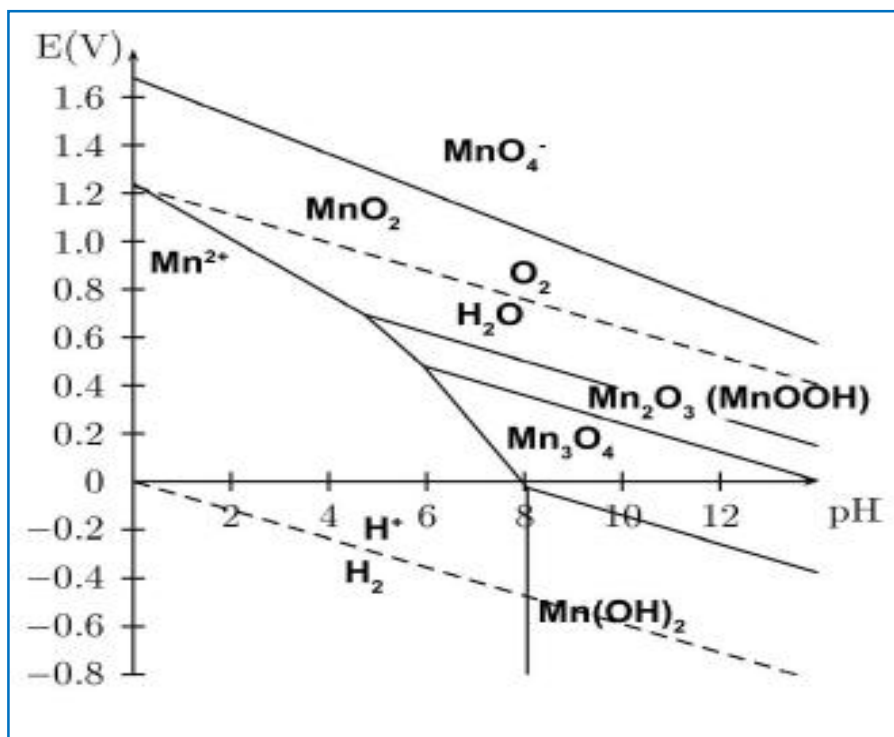
Du fait de leur grande abondance dans la lithosphère et leur faible solubilité dans la gamme de pH des sols, l'aluminium, le fer et le manganèse forment les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes les plus importants dans les sols (Sposito, 1984). Dans la majorité des sédiments, ils se forment par oxydation des cations (Loustau cazalet, 2012). Ils sont présents en abondance sous forme amorphe ou cristalline dans la majorité des sols et jouent un rôle prépondérant dans les processus d'immobilisation des ions en milieu aquatique. C'est en grande partie les propriétés de surface des oxydes et oxyhydroxydes qui régissent le comportement de ces ions.

### I.1.1. Oxydes et Oxyhydroxydes de Manganèse

Les oxydes et les oxyhydroxydes de manganèse sont des constituants importants des sols et des sédiments. Ils participent à de nombreuses réactions chimiques affectant les eaux souterraines et la composition des sols. En effet, le manganèse est un élément nutritif essentiel pour les plantes et les animaux. La biodisponibilité du manganèse dans les sols, dépend des processus d'oxydo-réduction (Huguet, 2012). Le manganèse possède de nombreux états d'oxydation (+II, +III, +IV et +VII). L'état d'oxydation le plus stable en solution est (+II). L'état d'oxydation (+III) n'est pas stable en solution aqueuse et ne se rencontre que sous forme d'hydroxydes à pH élevé. L'état d'oxydation (+IV) existe essentiellement sous forme d'oxydes (Boren et Hammel, 2008). En milieu acide, les oxydes de degré d'oxydation élevé sont les seuls présents. Les conditions basiques donnent accès à une large gamme de degré d'oxydation entre (+II) et (+IV) (Portehault, 2008). La Figure I.1 représente le digramme de Pourbaix du manganèse dans l'eau à 25 °C.

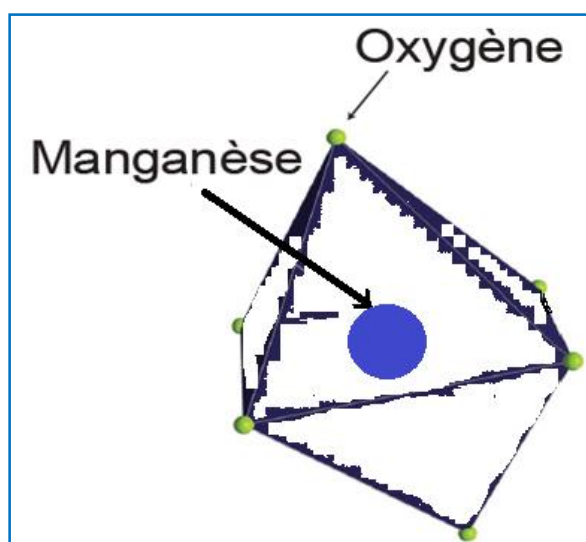
Dans l'environnement, les oxydes de manganèse proviennent de l'altération des roches ignées et métamorphiques qui s'oxydent partiellement ou totalement avec formation d'une trentaine d'oxyhydroxydes pouvant contenir plusieurs degrés d'oxydation (Post, 1999). L'oxydation de Mn(II) se fait majoritairement par voie biologique et elle est souvent catalysée par des microorganismes tels que les bactéries et les champignons. Cette oxydation aboutit à la formation d'oxydes et d'oxyhydroxydes, de carbonates et de silicates (Ndjeri-Ndjouhou, 2012). Dans les eaux de mer et les eaux douces, le manganèse se trouve principalement sous forme d'oxydes qui constituent sa forme

thermodynamiquement stable (Murray et al., 1984; Zidenberg-Cherr et Keen, 1987 dans Allard, 2008).



**Figure I.1** : Diagramme (E-pH) du système manganèse-eau (Boren et Hammel, 2008).

A l'exception de MnO, la structure unitaire de base des oxydes et oxyhydroxydes de manganèse est un octaèdre où chaque atome de manganèse est entouré de 6 atomes d'oxygène et/ou de groupements OH.



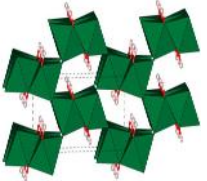
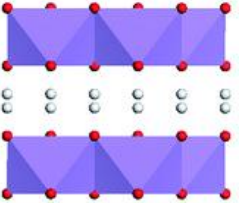
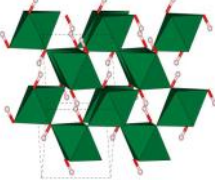
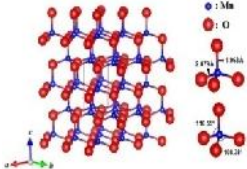
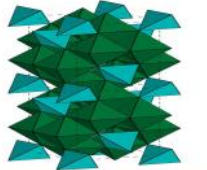
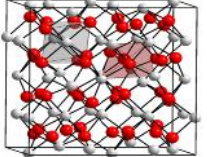
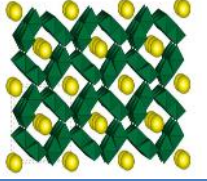
**Figure I.2** : Représentation d'un octaèdre de coordination du manganèse (Grangeon, 2008).

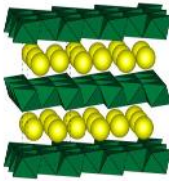
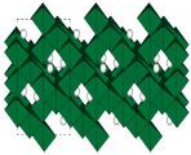

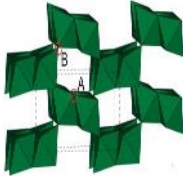
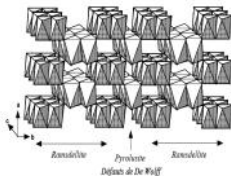
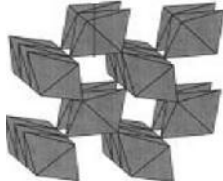
La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes: les structures compactes, les structures tunnel (tectomanganates) et les structures lamellaires

(phyllomanganates). D'après Galliez (2012), la plupart d'entre eux apparaissent à l'état finement divisé; ce qui rend difficile leur étude cristallographique.

Le Tableau I.1 résume les différents types d'oxydes et d'oxyhydroxydes de manganèse.

**Tableau I.1** : Les différents types d'oxyhydroxydes et d'oxydes de manganèse (Galliez, 2012; Portehault, 2008).

Nom	Formule	Structure	
<b>Groutite</b>	$\alpha$ -MnOOH	orthorhombique	
<b>Feitknechtite</b>	$\beta$ -MnOOH	quadratique	
<b>Manganite</b>	$\gamma$ -MnOOH	monoclinique	
<b>Manganosite</b>	MnO	-	
<b>Hausmannite</b>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	quadratique	
<b>Bixbyite</b>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cubique	
<b>Cryptomelane (hollandite)</b>	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	quadratique	

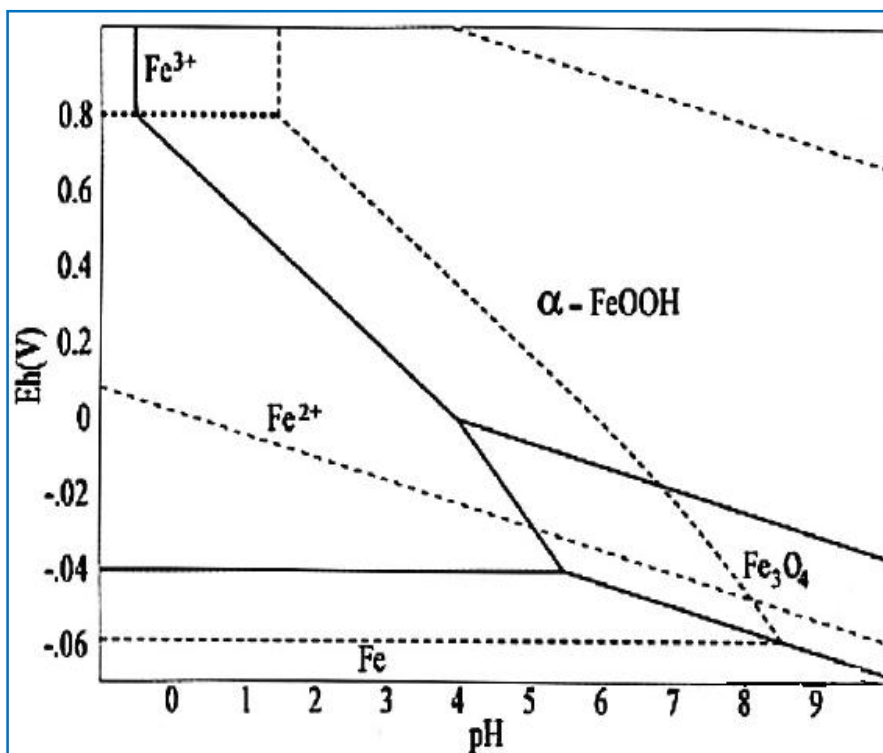
<b>Birnessite</b>	$\delta\text{-MnO}_2$	monoclinique	
-	$\lambda\text{-MnO}_2$	cubique	
<b>Pyrolusite</b>	$\beta\text{-MnO}_2$	quadratique	
<b>Ramsdellite</b>	R-MnO <sub>2</sub>	orthorhombique	
<b>Nsutite</b>	$\gamma\text{-MnO}_2$	orthorhombique	
<b>Akhtenskite</b>	-MnO <sub>2</sub>	hexagonal	

### I.1.2. Oxydes et Oxyhydroxydes de Fer

Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, des roches, des lacs et des océans, ainsi que dans l'air sous forme de poussières (Schwertmann et Cornell, 1991; Jolivet, 1994). Il existe une grande variété d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer qui présentent des cristaux de tailles différents (Cornell et Schwertmann, 2003). A l'état naturel, ils se trouvent très rarement sous forme de phases pures. Ils sont stables en milieu alcalin et se produisent par précipitation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . La Figure I.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 goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) qui sont couramment observées sur les matériaux ferreux enfouis (Duc, 2002). Généralement, à température ambiante, la goethite et l'hématite sont stables, alors que la lépidocrocite et la ferrihydrite se

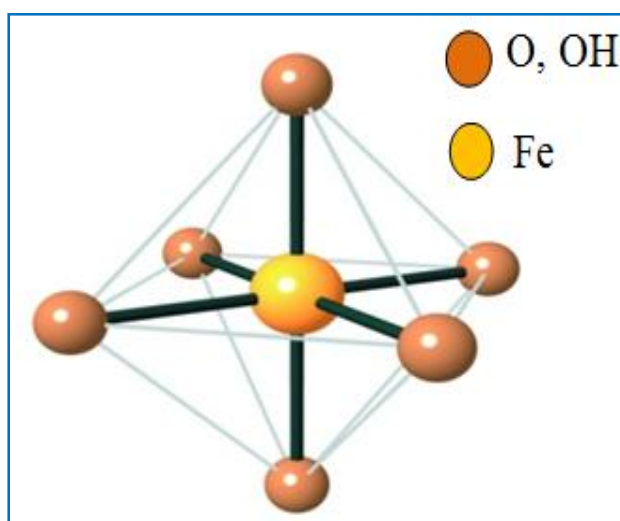


retrouvent surtout dans les sols mal drainés, où il y a présence des ions Fe(II) dissous (Duc, 2002; Birnie et Paterson, 1991).



**Figure I.3 :** Diagramme (E-pH) du système fer-eau (d'après Turgoose, 1982 dans Duc, 2002).

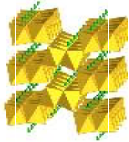
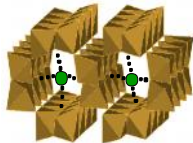
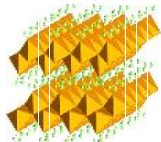
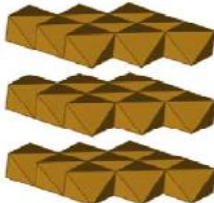
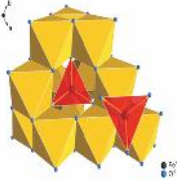

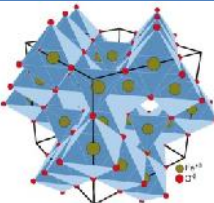
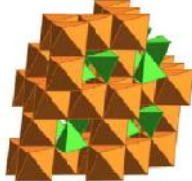
L'unité structurale des oxydes et oxyhydroxydes de fer est l'octaèdre Fe (O,OH)<sub>6</sub> (Figure I.4). Ces octaèdres peuvent être liés par leurs sommets, leurs arêtes ou leurs faces (Cornell et Schwertmann, 2003; Fortin, 1992). Les différences entre les oxydes et les oxyhydroxydes, résident dans le mode d'assemblage des unités octaédriques et dans le degré d'oxydation du fer.



**Figure I.4 :** Représentation schématique de l'octaèdre Fe (O,OH)<sub>6</sub> (Fedora, 2010).

Le Tableau I.2 résume les différents oxydes et oxyhydroxydes de fer.

**Tableau I.2 :** Les différents types d'oxyhydroxydes et d'oxydes de fer (Dehou, 2011; Schwertmann et Cornell, 2000; Jolivet et al., 2006).

Nom	Formule	Structure		Couleur
<b>Goethite</b>	$\alpha\text{-FeOOH}$	orthorhombique		Marron-rouge jaune
<b>Akaganeite</b>	$\beta\text{-FeOOH}$	orthorhombique		Marron jaune
<b>Lépidocrocite</b>	$\gamma\text{-FeOOH}$	orthorhombique		Rouge-jaune
<b>Feroxhyte</b>	$\delta\text{-FeOOH}$	hexagonal		Rouge marron foncé
<b>Ferrihydrite</b>	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	désorganisée		Rouge marron foncé
<b>Hématite</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	rhomboédrique		Rouge
<b>Maghemite</b>	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	tétraédrique		Rouge-marron
<b>Magnétite</b>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	cubique		Noir

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 l'environnement (Cornell et Schwertmann, 1996). La précipitation, la dissolution et la reprécipitation des divers oxydes/oxyhydroxydes de fer dans l'environnement, dépendent principalement des facteurs tels que: le pH, le potentiel redox et la température (Schwertmann et Cornell, 2000). La formation de l'akaganéite ( $\beta$ -FeOOH) se produit dans les milieux chlorurés à pH très acide (1 à 2). Elle se transforme ultérieurement en goethite/hématite par dissolution et reprécipitation (Posner et Quirk, 1977). La ferrihydrite qui est thermodynamiquement instable, se transforme en différentes phases cristallines via différentes voies en fonction de l'acidité du milieu. À pH compris entre 5 et 8, la ferrihydrite se transforme en de très petites particules d'hématite,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lorsque la solubilité de la ferrihydrite est plus élevée (pH < 4 ou pH > 8), la transformation peut se faire plus facilement via un processus de cristallisation après dissolution, conduisant à la goethite,  $\alpha$ -FeOOH (Cornell et Schwertmann, 2003).

### I.1.3. Oxydes, Hydroxydes et Oxyhydroxydes d'Aluminium

La plupart des phases solides dans l'eau naturelle contiennent des oxydes, des hydroxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium. Al(III) se lie en milieu acide à 6H<sub>2</sub>O (Figure I.5) et s'ionise au fur et à mesure que le pH s'élève et que les molécules d'eau sont peu à peu substituées par OH<sup>-</sup> (Bensaid, 2009).

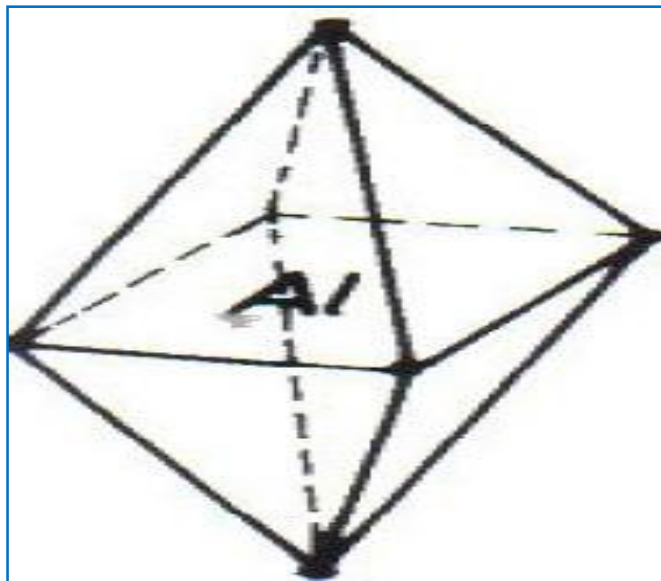


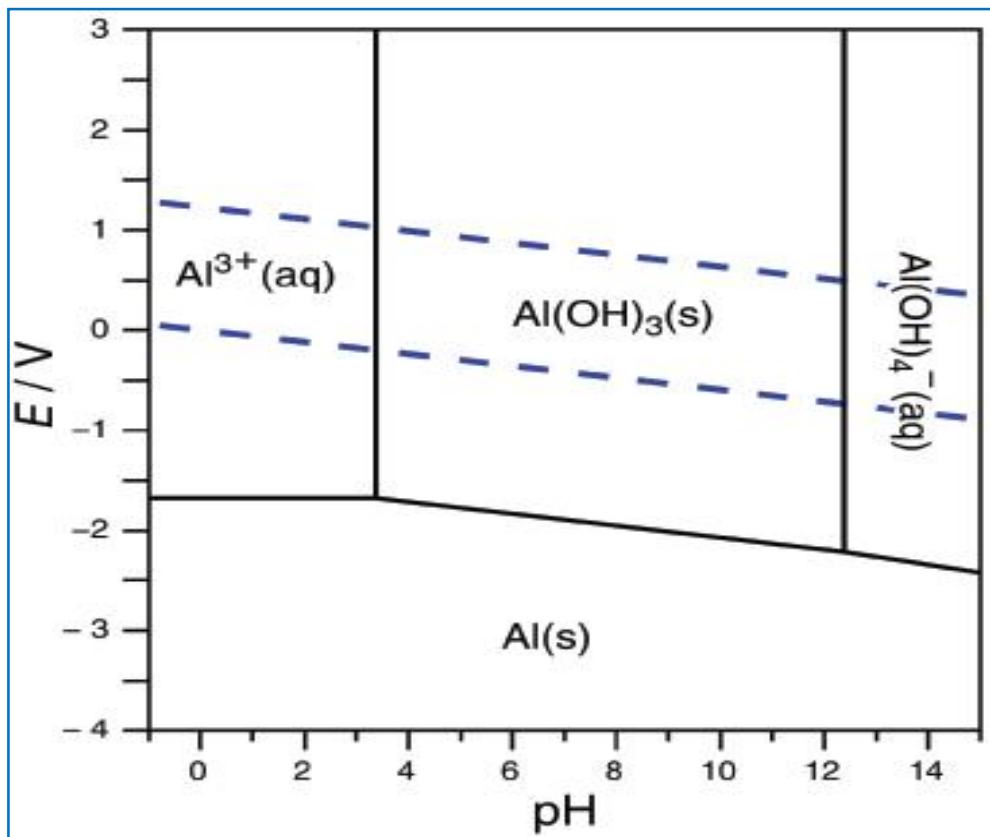
Figure I.5 : Coquille d'hydratation de l'aluminium (Bensaid, 2009).

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Elle joue un rôle important dans la régulation de la composition des systèmes sols-eau, sédiments-eau et d'autres systèmes aquatiques (Kasprzyk-Hordern, 2004). On la trouve à l'état naturel dans la bauxite et sous forme hydratée mélangée à de l'oxyde de fer. Les alumines existent sous trois grandes familles: les hydrates d'alumines, les alumines de transition et le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (Carre, 2008).

Les hydroxydes d'aluminium, de formule chimique  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , existent sous trois formes cristallisées. La différence entre ces trois polymorphes consiste simplement en des empilements différents de feuillets identiques. Ces empilements sont constitués par deux plans de groupements hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) en réseau quasiment compact, enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques aux deux tiers (Renaudin, 1998). La nordstrandite ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) a été observée à l'état naturel dans des sols rouges tropicaux (Tisserand, 2007). La bayerite ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) semble être l'un des hydroxydes les plus répandus en tant que produits de réhydratation (Duc, 2002). La gibbsite ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) est le principal constituant des bauxites de la région tropique et se trouve également dans les gisements (Wefers, 1987).

Les oxyhydroxydes d'aluminium  $\text{AlO}(\text{OH})$  existent sous deux formes différentes: la boehmite et la diaspore. La structure de ces composés est constituée d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique dont trois coordinants sont des groupements hydroxyle et les trois autres sont des atomes d'oxygène communs à deux atomes d'aluminium disposés en double chaînes droites. Ces deux polymorphes se différencient par un arrangement différent de ces doubles chaînes (Renaudin, 1998). La boehmite ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) se trouve dans la nature dans certains minéraux de bauxite (Pascal, 1961).

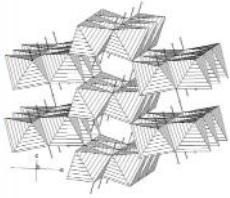
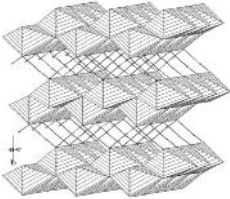
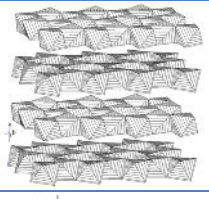
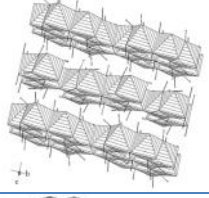
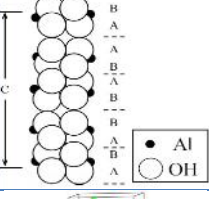
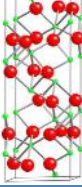
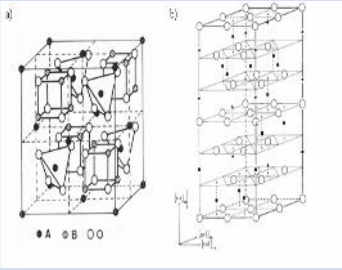
Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Figure I.6), indique que l'hydroxyde est stable dans l'eau dans le domaine de pH compris entre 3 à 12,5.



**Figure I.6 :** Diagramme (E-pH) du système aluminium-eau (Pesterfield et al., 2012).

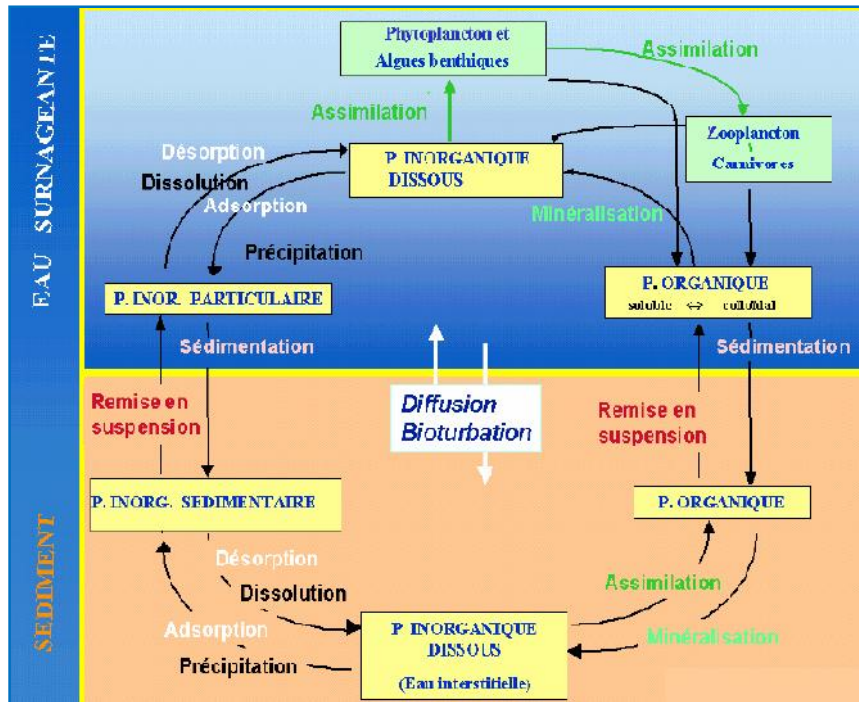
Le Tableau I.3 résume les différents types d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes d'aluminium.

**Tableau I.3 :** Les différents types d'oxyhydroxydes, d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium (Mathieu, 1990; Arnoult, 2005; Renaudin, 1998; Loïc, 2002; Şovar, 2006).

Nom	Formule	Structure	
<b>Diaspore</b>	$\alpha\text{-AlOOH}$	orthorhombique	
<b>Boehmite</b>	$\gamma\text{-AlOOH}$		
<b>Gibbsite</b>	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	monoclinique	
<b>Bayerite</b>	$\beta\text{-Al(OH)}_3$		
<b>Nordstrandite</b>	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	triclinique	
<b>Alumine</b>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	rhomboédrique	
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	spinelle	
	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$		
	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$		
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$			

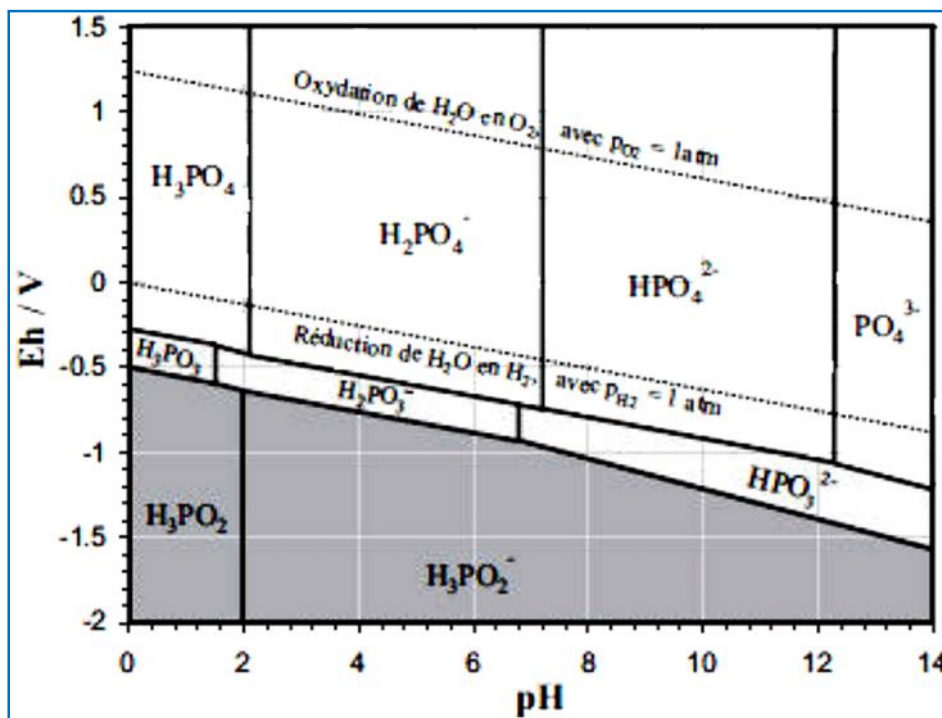
## I.2. LES IONS PHOSPHATE

Les ions phosphate correspondent aux espèces de phosphore liées à l'oxygène avec un nombre d'oxydation (V). Dans l'environnement, le phosphore est essentiel pour la croissance des plantes dans les sols. Il est présent naturellement dans le milieu aquatique à de faibles teneurs et sa concentration naturelle dépasse rarement 0,01 mg/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 0,1 mg/L (Cabanes, 2006). Les gisements naturels de phosphore proviennent de l'accumulation de sédiments dans les roches sédimentaires sous forme de phosphorite, comme l'apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) et l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) (Childers et al., 2011). Les sources majeures du phosphore du milieu aquatique sont anthropiques. On le trouve dans les rejets urbains, industriels et agricoles. En effet, on l'utilise massivement dans les détergents et les engrais. Les orthophosphates inorganiques sont la forme de phosphore la plus biodisponible, puisque ces molécules sont les plus facilement métabolisées par les cellules (Moss, 2012; Dable et al., 2008). Le phosphore dans les eaux usées est essentiellement constitué de phosphore minéral et de phosphore organique (Rodier, 1996). Les particules de minéraux phosphatés sont constituées de cristaux formés avec des sels de calcium, de fer ou d'aluminium; il peut former des sels très peu solubles (Michalet, 1998). Le phosphore organique correspond à la fraction que l'on retrouve dans la matière organique fraîche et l'humus (Coulibaly, 2014). Les principaux mécanismes responsables des échanges de phosphore entre les phases solide et liquide sont l'activité biologique, l'adsorption et la désorption, la précipitation et la dissolution (Andrieux-Loyer, 1997). La Figure I.7 représente l'ensemble des équilibres dynamiques du phosphore au sein de la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment.



**Figure I.7 :** Cycle du phosphore dans les milieux aquatiques (Andrieux-Loyer, 1997).

La Figure I.8 représente le diagramme potentiel-pH du système phosphore-eau. Dans les conditions de stabilité de l'eau, le phosphore existe sous forme P(V).



**Figure 1.8 :** Stabilité des oxacides de phosphore selon les conditions de pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu (Lindsay, 1979; Stumm et Morgan, 1996 dans Coulibay, 2014).



### I.3. LES IONS CHROMATE

Les ions chromate correspondent aux espèces de chrome liées à l'oxygène avec un nombre d'oxydation (VI). Le chrome est utilisé dans diverses applications industrielles, telles que la production de l'acier inoxydable et résistant à haute température, la production de matériaux réfractaires comme la brique et le mortier et la fabrication de pigments. Il sert également au traitement des surfaces métalliques, au tannage du cuir, à la préservation du bois et dans l'industrie chimique (Mohan et al., 2006; Quilntana et al., 2001; Smith et al., 2002). Il peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Dans l'environnement, le chrome hexavalent (Cr(VI)) se trouve rarement de façon naturelle, il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme le trioxyde de chrome (CrO<sub>3</sub>), la chromite (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et la crocoïte (PbCrO<sub>4</sub>) (Kotas et Stasicka, 2000). Dans l'eau, la spéciation du chrome (VI) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, la concentration et la disponibilité des ligands. A des potentiels d'oxydoréduction élevés, le Cr(VI) apparaît sous plusieurs formes (Figure I.9). Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé. Il fait partie des contaminants industriels les plus fréquemment détectés dans les eaux souterraines (Zhitkovich, 2011; Testa et al., 2004). La concentration maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg/L selon U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency).

Le comportement des espèces de chrome dans l'environnement est complexe et peut être résumé en fonction du cycle biogéochimique présenté dans la Figure I.10. La forme chimique du chrome conditionne sa mobilité et donc sa biodisponibilité.

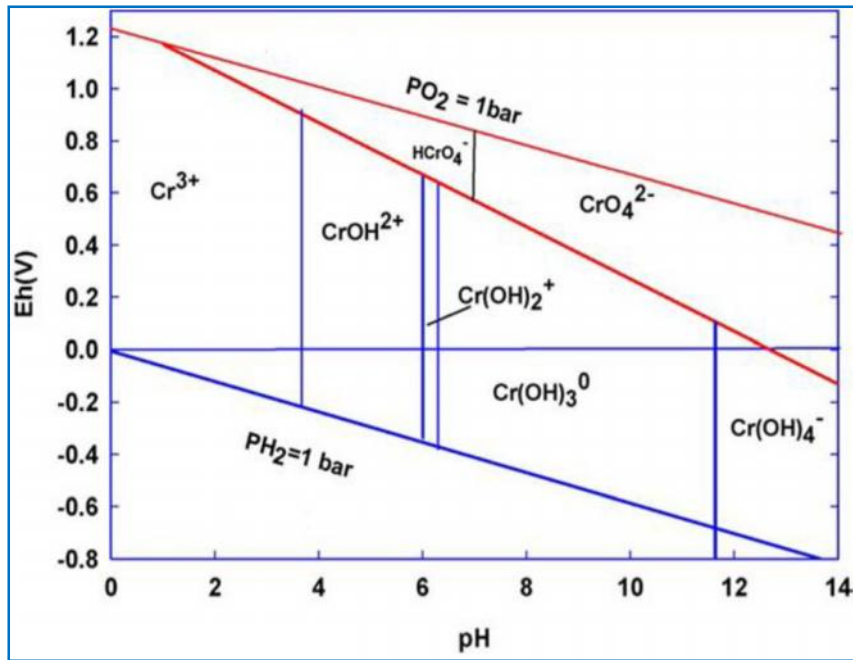


Figure I.9 : Diagramme E-pH des espèces du chrome (SenGupta, 1995).

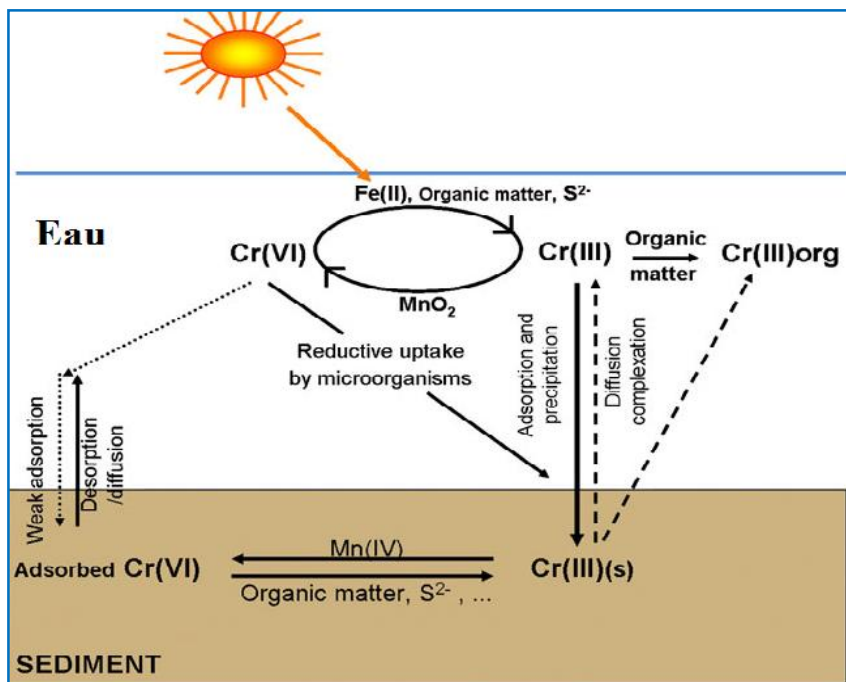


Figure I.10 : Cycle biogéochimique du chrome (Unceta et al., 2010).

#### I.4. INTERACTION DES IONS PHOSPHATE ET DES IONS CHROMATE AVEC LES OXYDES, HYDROXYDES ET OXYHYDROXYDES

De nombreux travaux ont été effectués sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur les oxydes et les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Certaines se

sont intéressés aux effets des différents paramètres tels que le pH, le temps de contact et la concentration initiale; d'autres ont essayé d'évaluer les mécanismes d'adsorption. Peu d'études ont été consacrées à l'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur les oxydes et les oxyhydroxydes de manganèse.

Les résultats des études d'adsorption des ions phosphate ont montré des temps d'équilibre de 360 minutes à pH 4,5 et 480 minutes à pH 4 lors de l'adsorption sur la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) (Chitrakar et al., 2006; Luengo et al., 2007; Wang et al., 2013) et des temps d'équilibre de 4 et 31 heures à pH: 5 et pH: 4,5 dans le cas de l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Boukamara et al., 2014; Wang et al., 2013). L'adsorption maximale des ions phosphate a été enregistrée à pH: 3,5 dans le cas de la ferrihydrite (Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub> 4H<sub>2</sub>O) (Wang et al., 2015), à pH < 5 dans le cas de la goethite (Chitrakar et al., 2006; Nowack et Stone, 2006; Boukamara et al., 2016), à pH: 3 dans le cas du corindon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Del Nero et al., 2010; Li et al., 2013) et à pH: 5,5 dans le cas de l'alumine gamma ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Ren et al., 2012).

Les résultats des études d'adsorption des ions chromate ont montré que l'adsorption maximale se produit à pH: 6,5, à pH < 4,5 et à pH: 3 dans le cas de la goethite (Abdel-Samad et Watson, 1997; Weerasooriya et Tobschall, 2000; Mustafa et al., 2010), à pH < 4 dans le cas de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Meena et Arai, 2016), et à pH: 2 dans le cas de l'hématite (Huang et al., 2016). Aucun équilibre n'a été observé avant 24 heures lors de l'adsorption des ions chromate sur l'hématite (Adegoke et Adekola, 2012). Cependant, un temps d'équilibre de 1 heure a été enregistré dans le cas de l'akaganeite ( $\beta$ -FeOOH) et de la goethite (Lazaridis et al., 2005; Villalobos et Perez-Gallegos, 2008). L'utilisation des oxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium a montré des temps d'équilibre de 2 heures dans le cas de la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) à pH: 4 (Granados-Correa et Jiménez-Becerril, 2009) et de 1 heures dans le cas de l'oxyde d'aluminium amorphe à pH: 6 (Álvarez-Ayuso et al., 2007). Le pH de l'adsorption maximale des ions chromate sur l'alumine- gamma a été observé à pH < 6 (Reich et Koretsky, 2011). Concernant les oxydes de manganèse, il a été montré que l'adsorption maximale des ions chromate est obtenue à pH: 5,9 et à  $2 \leq \text{pH} \leq 4$  dans le cas de la pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) (Bhutani et al., 1992; Gheju et al., 2016), et à pH: 2 dans le cas de la cryptomelane (Qusti, 2014).

Concernant les effets des ions compétiteurs, Hawke et al., (1989) ont montré que les substances humiques et les ions Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et F<sup>-</sup> diminuent l'adsorption des ions phosphate sur la goethite. Kawashima et al., (1986) ont remarqué que l'adsorption des ions phosphate sur l'oxyde de manganèse hydraté (IV) ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) diminue en présence

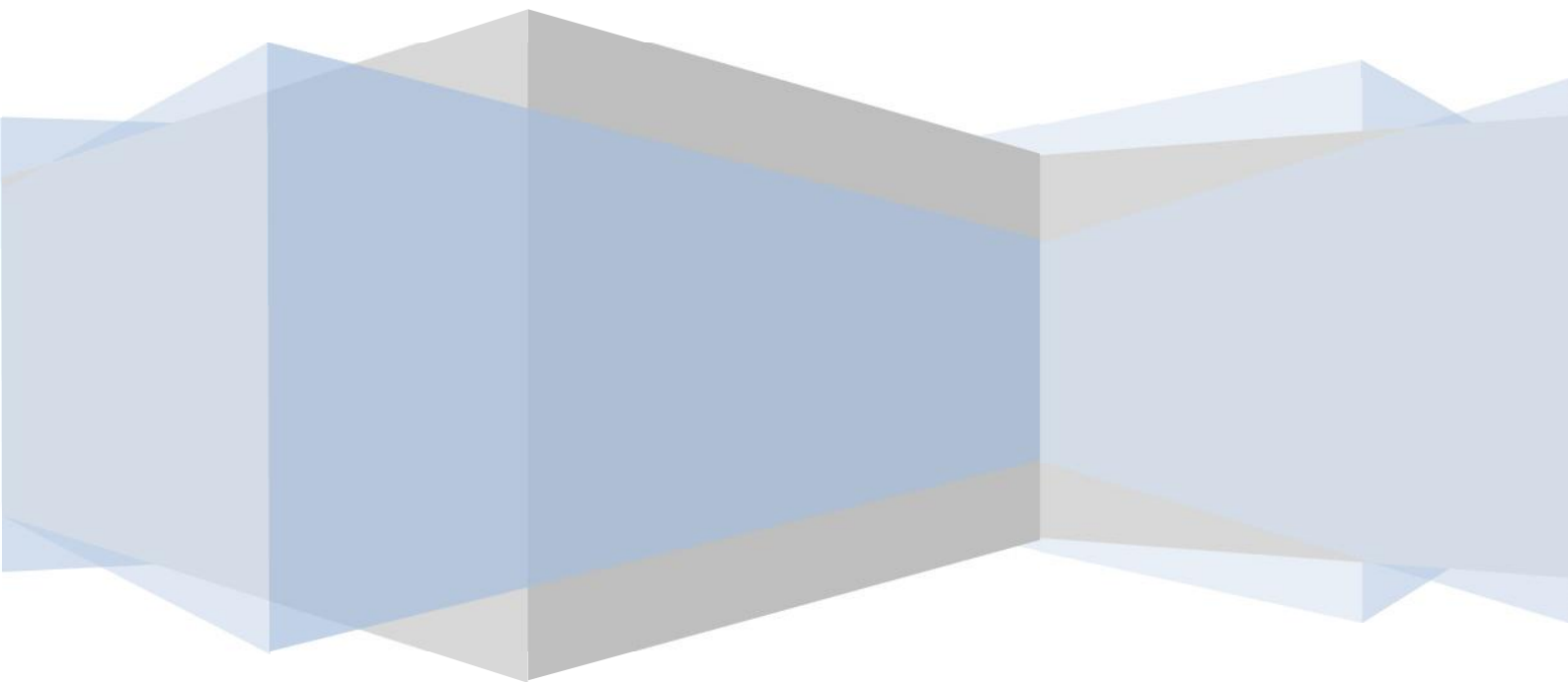
des métaux alcalino-terreux selon l'ordre:  $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ . En présence de  $H_4SiO_4$ , l'adsorption des ions chromate est fortement diminuée avec l'augmentation du temps de contact, à l'inverse des cations  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  qui n'ont exercé aucune influence appréciable (Zachara et al., 1987). Dans la gamme de pH: 4-8, Meena et Arai (2016) ont observé que la sorption des ions chromate diminue avec l'augmentation de la concentration des ions sulfate, alors que les ions nitrate n'ont aucun effet. Par ailleurs, Reich et Koretsky (2011) ont enregistré une inhibition significative de l'adsorption des ions chromate sur  $\gamma$ -alumine en présence des carbonates.

La spéciation de surface des ions phosphate et des ions chromate sur des oxydes et des oxyhydroxydes a été également étudiée au niveau moléculaire par des analyses spectroscopiques. Les résultats des différentes études ont montré que différents complexes de surface peuvent coexister et que la spéciation de surface dépend du pH et de la concentration des ions en solution. Il a été noté que les ions phosphate se fixent sur la goethite et sur la ferrihydrite sous forme de complexes bidentates binucléaires protonés à  $3 < pH < 6$  et de complexes bidentates binucléaires non protonés à  $pH > 7,5$  (Tejedor-Tejedor et al., 1990; Arai et Sparks, 2001; Luengo et al., 2006). En ce qui concerne les oxydes et les oxyhydroxydes d'aluminium, des études de surface ont suggéré la formation de complexes de surface de phosphate et de précipités d'Al-phosphate (Nanzyo, 1984; Laiti et al., 1996; 1998). La formation de complexe monodentate de sphère interne a été observé dans le cas de l'alumine gamma (Laiti et al., 1996; 1998). La formation d'un précipité de  $AlPO_4$  à la surface du corindon a été observé par Del Nero et al., (2010). YAO et al., (1996) ont enregistré la formation de complexes de sphère externe sur la surface de la birnessite ( $\delta$ - $MnO_2$ ). Concernant le mécanisme de fixation des ions chromate, Mustafa et al., (2010) ont montré la formation d'un complexe de sphère externe à la surface de la goethite à pH: 3 et la prédominance d'un complexe de sphère interne à  $5 < pH < 7$ .

Par ailleurs, des études par résonance magnétique nucléaire à l'état solide  $^{31}P$  ont indiqué que le phosphate est lié à la gibbsite ( $\alpha$ - $Al(OH)_3$ ) sous forme de complexe de surface de sphère interne monodentate et de précipité d'Al-phosphate (Emmerik et al., 2007). Un complexe de surface bidentate a été observé dans le cas de la boehmite (Li et al., 2010).

# Chapitre II

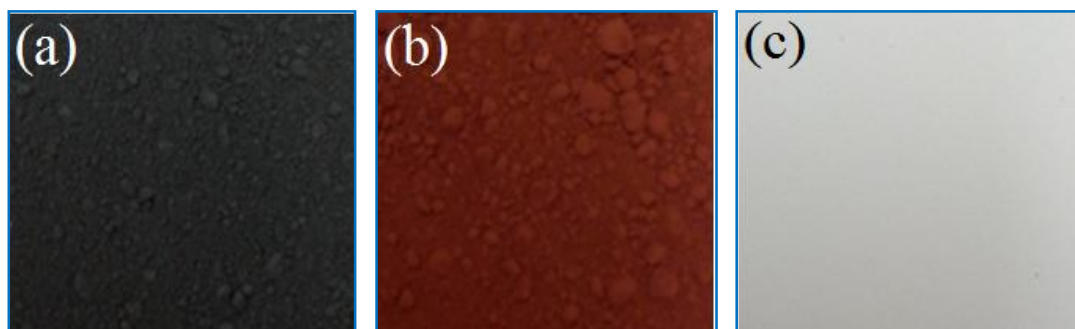
## Matériel et Méthodes



Tous les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont de qualité analytique. Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée et maintenues à 4 °C une fois non utilisées.

## II.1. Présentation et préparation des oxydes et des oxyhydroxydes

Les oxydes utilisés au cours de cette étude sont des produits commerciaux fournis par Biochem Chemopharma pour l'oxyde d'aluminium et Fluka pour les oxydes de manganèse et de fer. Ils se présentent sous forme d'une poudre de faible granulométrie (Figure II.1).



**Figure II.1** : Photos des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c) utilisés.

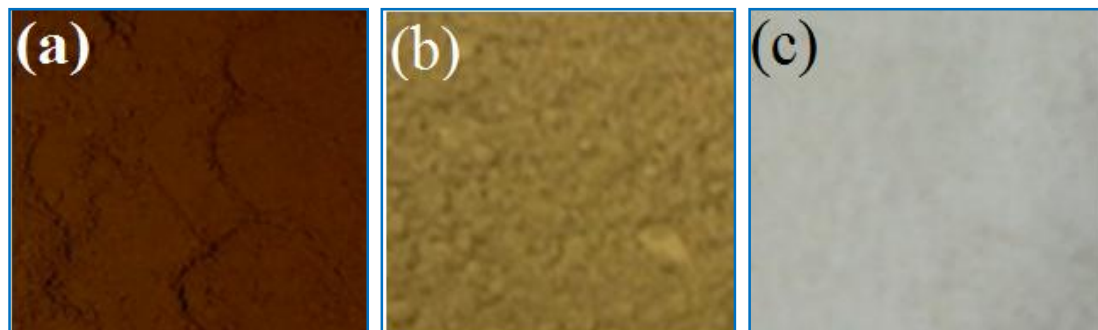
Les oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium utilisés dans la présente étude sont synthétisés par un procédé de précipitation. Le Tableau II.1 résume les réactifs utilisés dans leur préparation.

**Tableau II.1** : Produits chimiques utilisées dans la préparation des oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium.

Produit	Formule	Marque
Sulfate de manganèse hydraté	$\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$	Biochem Chemopharma
Nitrate de fer nanohydraté	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	
Chlorure d'aluminium anhydrique	$\text{AlCl}_3$	
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	

Les oxyhydroxydes de manganèse et d'aluminium sont préparés par ajout goutte à goutte sous agitation énergique d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ , 1 mol/L) à une solution de  $\text{MnSO}_4$  (1 mol/L) et une solution  $\text{AlCl}_3$  (0,167 mol/L) jusqu'à pH 8,5 et 6, respectivement. L'oxyhydroxyde de fer est préparé par la méthode de Cornell et Schwertmann (2003). Dans cette méthode, une solution fraîchement préparée de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  est mélangée avec une solution de  $\text{NaOH}$  (5 mol/L) sous agitation

énergique. Dans les trois cas, les suspensions formées sont maintenues à 70 °C pendant 60 h. Après séparation par filtration, le solide obtenu dans chaque cas est lavé à l'eau distillée puis séché à l'air libre et à température ambiante. La Figure II.2 présente les oxyhydroxydes préparés.



**Figure II.2 :** Photos des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c) préparés.

## II.2. Caractérisation des oxydes et oxyhydroxydes utilisés

Les oxydes commerciaux et les oxyhydroxydes préparés sont caractérisés par diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (FTIR-ATR), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), analyse EDX (pour les oxydes), analyse thermogravimétrique (ATG) (pour les oxyhydroxydes), analyse BET et mesure du pH de point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>).

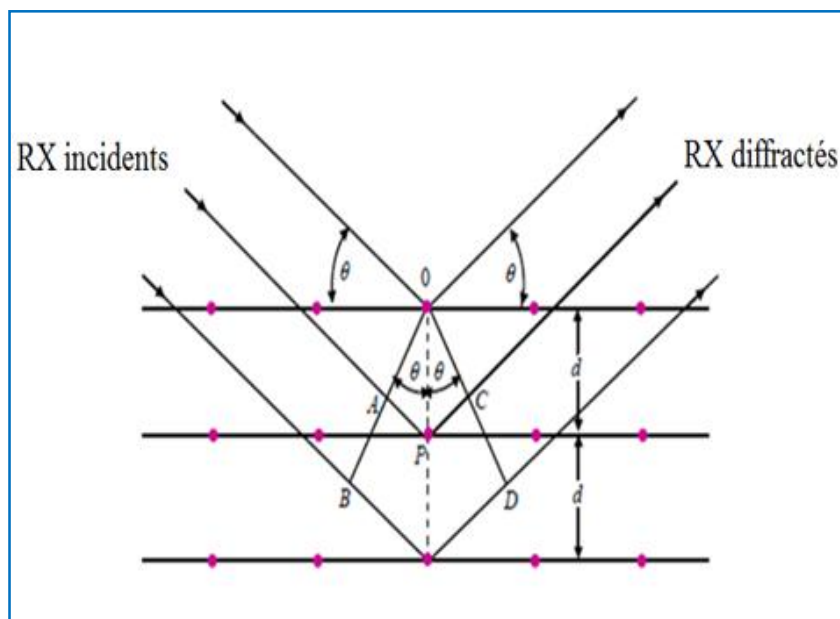
### II.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des Rayons X est une technique d'analyse structurale qui permet d'identifier des phases cristallines, grâce aux bases de données. Elle 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 II.3). Le principe de la diffraction des rayons X est basé sur la loi de Bragg dont l'équation est :  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$

$\lambda$  : longueur d'onde de la source (en nm);

$d$  : distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (en Å);

$\theta$  : angle entre le faisceau incident et le réseau plan (en °).



**Figure II.3 :** Schéma de principe de la diffraction des rayons X (Skoog et al., 2003; (Niemantsverdriet, 2007).

Dans notre étude, l'analyse par diffraction des Rayons X est effectuée sur poudre à l'aide d'un appareil X'PERT PANALYTICAL équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), avec une tension de 45 KV et 40 mA. Afin d'obtenir une bonne résolution, des enregistrements lents sont réalisés à température ambiante avec un pas de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ).

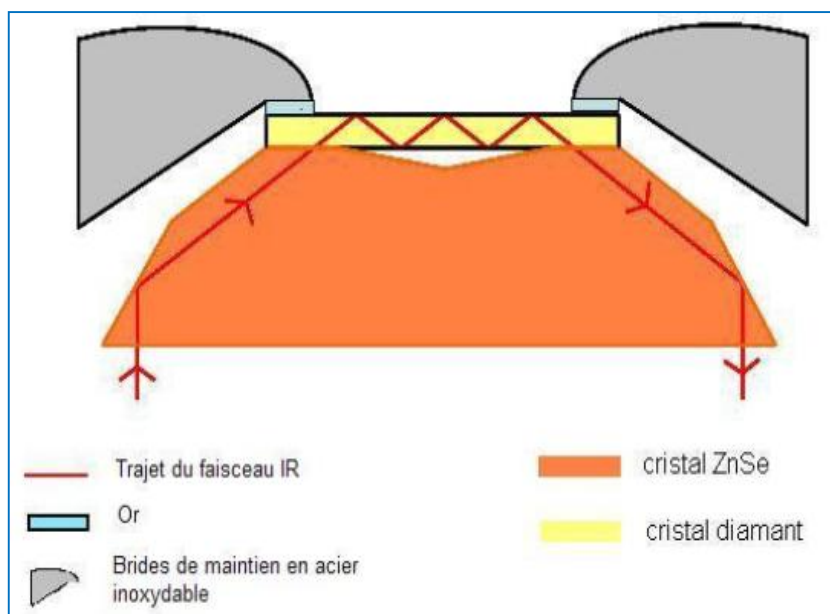
### II.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qui permet de déterminer les groupes fonctionnels présents dans des matériaux en phase liquide, solide ou gazeuse. Elle consiste à soumettre l'échantillon à un rayonnement électromagnétique qui implique des vibrations moléculaires. Cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car elle dépend de la force de la liaison.

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (ATR-FTIR) est basée sur le phénomène de la réflexion interne totale (Bruno, 1999). Elle mesure les changements qui se produisent dans un faisceau infrarouge réfléchi intérieurement et qui entre en contact avec l'échantillon à travers un cristal de sélénure de zinc (ZnSe) ou un diamant (Bruno, 1999; Stathopoulou et al., 2008). Lorsqu'un échantillon est mis en contact avec le cristal ATR, l'onde évanescente résultante est



atténuée dans les régions du spectre infrarouge où l'échantillon absorbe l'énergie (Delille, 2007; Hind et al., 2001; Bruno, 1999; Lefèvre, 2004) (Figure II.4).



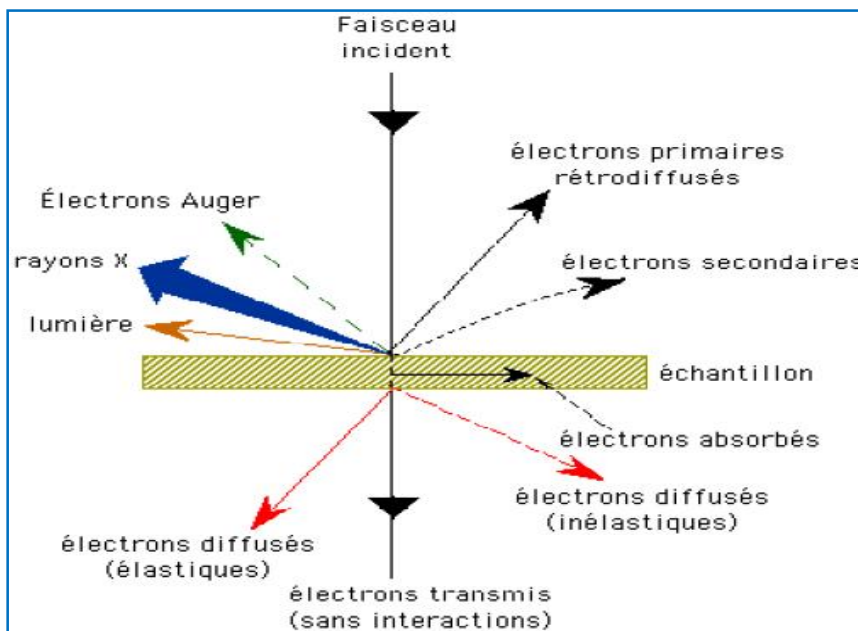
**Figure II.4 :** Schéma de principe d'un cristal en réflexion totale atténuée (ATR) sondé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Delille, 2007; Hind et al., 2001; Bruno, 1999; Lefèvre, 2004).

Dans notre étude, nous avons utilisé les spectromètres infrarouges Bruker Tensor27 FTIR et Hyper Shimadzu E. Les analyses spectroscopiques sont réalisées à température ambiante et les spectres sont enregistrés en mode absorbance en utilisant des pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées. Concernant l'analyse ATR-FTIR, nous avons utilisé un appareil Nicolet iS10 Thermo Scientific équipé d'un cristal de diamant. L'angle d'incidence du faisceau est de  $45^\circ$ . Un détecteur DTGS KBr est utilisé. Tous les spectres sont collectés avec une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 64 balayages ont été accumulés pour chaque analyse.

### II.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention des images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique. Un faisceau d'électrons accélérés est envoyé sur l'échantillon qui est placé dans l'enceinte du microscope. Plusieurs phénomènes interviennent lors de l'interaction électron-matière. Ainsi, on distingue les électrons transmis, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, et les électrons Auger. Les électrons utilisés sont donc

exclusivement ceux qui sont "renvoyés" par l'échantillon (Buchwalter, 2013; Faerber, 2004). Le couplage du MEB avec un détecteur de rayons X (EDX) permet de fournir des informations sur la composition élémentaire. La détection des photons X peut se faire soit par dispersion de longueur d'onde soit par dispersion d'énergie (Niemantsverdriet, 2007).



**Figure II.5 :** L'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon dans un microscope électronique (Niemantsverdriet, 2007).

Dans notre étude, nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage Bruker AXS Microanalysis GmbH Berlin. Une tension d'accélération égale à 20 keV est utilisée pour la prise d'images.

#### II.2.4. Analyse Thermique

L'analyse Thermogravimétrique est une méthode qui permet l'enregistrement de la variation de la masse de l'échantillon au cours de son chauffage. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon et une référence, dépourvue d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.

Dans notre étude, l'analyse thermique est réalisée en utilisant un appareil Setaram Labsys TG, avec une vitesse de chauffage de 20 °C.min<sup>-1</sup> sous azote. Les solides sont placés dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance dans une enceinte à température contrôlée. 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.

### **II.2.5. Analyse Brunauer, Emmett et Teller (BET)**

La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe d'adsorption de gaz à basse température. Son principe consiste à déterminer le volume de gaz adsorbé en une monocouche complète à la surface d'un échantillon. Cette analyse permet de déterminer la porosité, la surface spécifique, la taille moyenne des pores, leur distribution, et le volume poreux.

Dans la présente étude, la mesure des surfaces spécifique des oxydes et des oxyhydroxydes est effectuée par l'adsorption de diazote gazeux sous pression réduite à la température de l'azote liquide (77 K) à l'aide d'un appareil de type ASAP 2020, Micromeritics.

### **II.2.6. Détermination du pH de point de charge zéro**

Le pH de point de charge zéro correspond au pH pour lequel la charge de surface nette est égale à zéro. Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode de dérivé du pH qui consiste à suivre l'évolution du pH des suspensions des oxydes et des oxyhydroxydes dans NaCl (0,01 M) à différents pH après agitation pendant 48 heures.

## **II.3. Essais de fixation des ions phosphate et chromate**

Les réactifs chimiques utilisés dans les essais de fixation des ions phosphate et chromate sont résumés dans le Tableau II.2. Toutes les expériences sont réalisées en batch dans des béchers de 250 mL. Les paramètres étudiés et les conditions opératoires sont résumés dans le Tableau II.3. Les solutions mélanges sont préparées par la combinaison de la solution des ions phosphate ou chromate et une dose des oxydes ou oxyhydroxydes. Le pH initial des mélanges est ajusté à l'aide des solutions de NaOH et/ou HCl. Les mesures de pH sont réalisées en utilisant un pH mètre pH M210 équipé d'une électrode de verre combiné. Les suspensions formées sont agitées pendant la période de temps désirée; les pH d'équilibre sont mesurés et les suspensions sont centrifugées à 3000 tours/minute durant 15 minutes. Les ions phosphate ou chromate sont dosés dans les surnageant récupérés par spectrophotométrie UV-visible.

**Tableau II.2 :** Produits chimiques utilisées dans les essais de fixation.

Produit	Formule	Marque
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem Chemopharma
Acide citrique anhydrique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	
Acide oxalique dihydrate	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Acide tartrique (L(+))	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	
Dichromate de sodium hydraté	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Labosi
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem Chemopharma
Nitrate de cuivre hydraté	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O	Merck Darmstadt
Nitrate de cadmium hydraté	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O	Biochem Chemopharma
Nitrate de plomb hydraté	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O	
Nitrate de zinc hydraté	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O	
Phosphate monopotassique	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Carlo Erba
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Riedel-De haen

**Tableau II.3 :** Essais de fixation des ions phosphate ou chromate.

Essais	Conditions Opératoires
Effet de la dose de l'oxyde ou de l'oxyhydroxyde	Concentration initiale de l'oxoanion: 10 mg/L; temps de contact: 60 minutes.
Effet du pH	Concentration initiale de l'oxoanion: 10 mg/L; temps de contact: 60 minutes.
Effet du temps	Concentration initiale de l'oxoanion: 10 mg/L; pH optimal.
Effet de la concentration initiale	pH optimal; temps d'équilibre.
Effet des ions compétiteurs	Concentration initiale des ions phosphate ou chromate: 10 mg/L; temps de contact: 60 minutes; Concentrations des anions compétiteurs: 10 mg/L; Concentrations des cations compétiteurs: 0,01 mM.

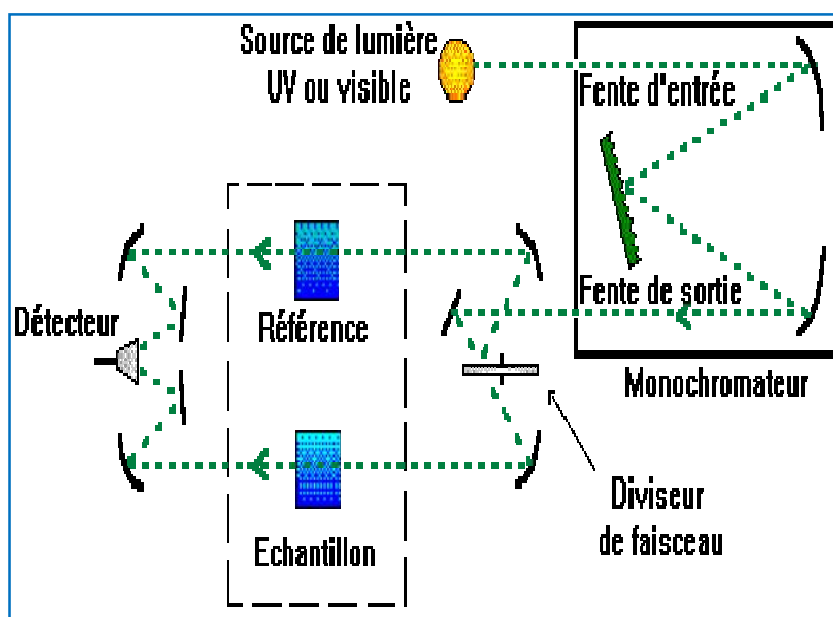
## II.4. Dosage des ions phosphate et des ions chromate

Le dosage des ions phosphate et des ions chromate en phase aqueuse est réalisé par spectroscopie Ultraviolet-Visible. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Selon la relation de Beer-Lambert, à une longueur d'onde ( $\lambda$ ) donnée, l'absorbance est proportionnelle à la concentration des espèces de l'échantillon, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution) :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

$A$ : l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ ;  $C$ : la concentration de la substance dans la solution (mol/L) ;  $l$ : la longueur du trajet optique (cm);  $\epsilon$ : le coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption moléculaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Dans la présente étude, les mesures des absorbances sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux (Figure II.6) SHIMADZU 1650 PC en utilisant une cuve en quartz de 1cm.



**Figure II.6** : Schéma de principe d'un Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau.

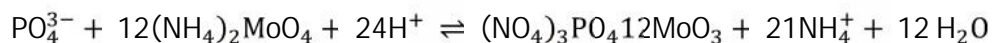
Les réactifs chimiques utilisés pour les dosages des ions phosphate et des ions chromate sont présentés dans le Tableau II.4.

**Tableau II.4 :** Produits chimiques utilisées pour les dosages des ions phosphate et des ions chromate.

Produit	Formule	Marque
<b>Dosage des ions phosphate</b>		
Molybdate d'ammonium hydraté	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$	Panreac
Tartrate double d'antimoine et de potassium	$\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb}, 1/2 \text{H}_2\text{O}$	Biochem Chemopharma
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
Acide ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	
<b>Dosage des ions chromate</b>		
Diphenyl carbazide	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	-
Ethanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Analar Normaphar
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Biochem Chemopharma

#### Dosage des ions phosphate

Les ions orthophosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium en milieu acide pour former un complexe phosphomolybdique jaune:



Pour obtenir un composé présentant une absorption reproductible et intense dans le visible, le molybdène est réduit par l'acide ascorbique en milieu acide. Comme la réduction est extrêmement lente, le tartrate double d'antimoine et de potassium ((K.SbO.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) 1/2 H<sub>2</sub>O) est utilisé comme catalyseur. Il permet de développer à froid la réaction de réduction de P-Mo<sub>12</sub> en ramenant le temps de réduction à environ 5-20 minutes en fonction de la concentration du phosphore (Gautheyrou et Gautheyrou, 1989).

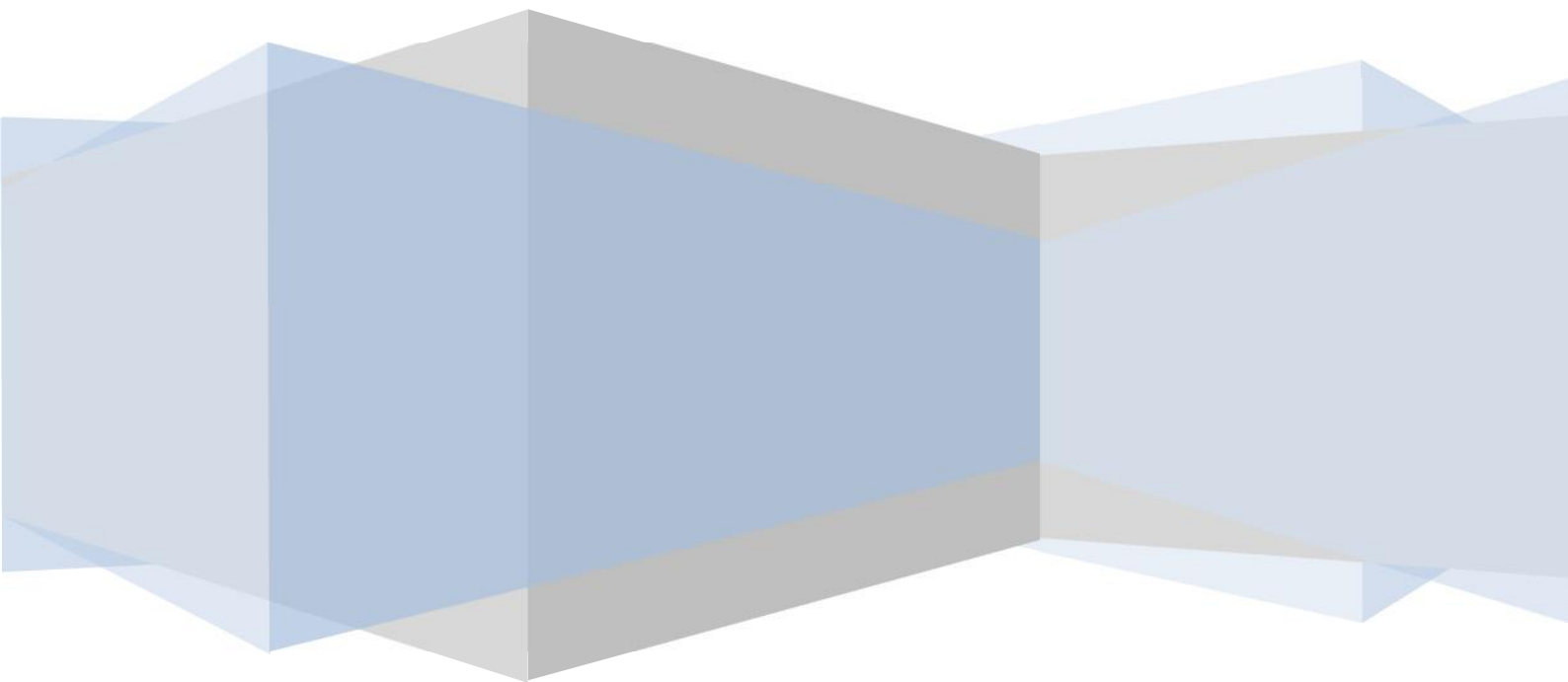
#### Dosage des ions chrome (VI)

En solution légèrement acide, les ions chrome (VI) oxydent la diphenyl carbazide (C(NH)<sub>4</sub>O(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) en diphenyl carbazone (C(N<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>O(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) et sont donc simultanément réduits en ions chrome (III). La forme énolique de la carbazone réagit avec les ions chrome (III) pour former un complexe coloré dont l'absorbance à la longueur d'onde 540 nm est proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent.

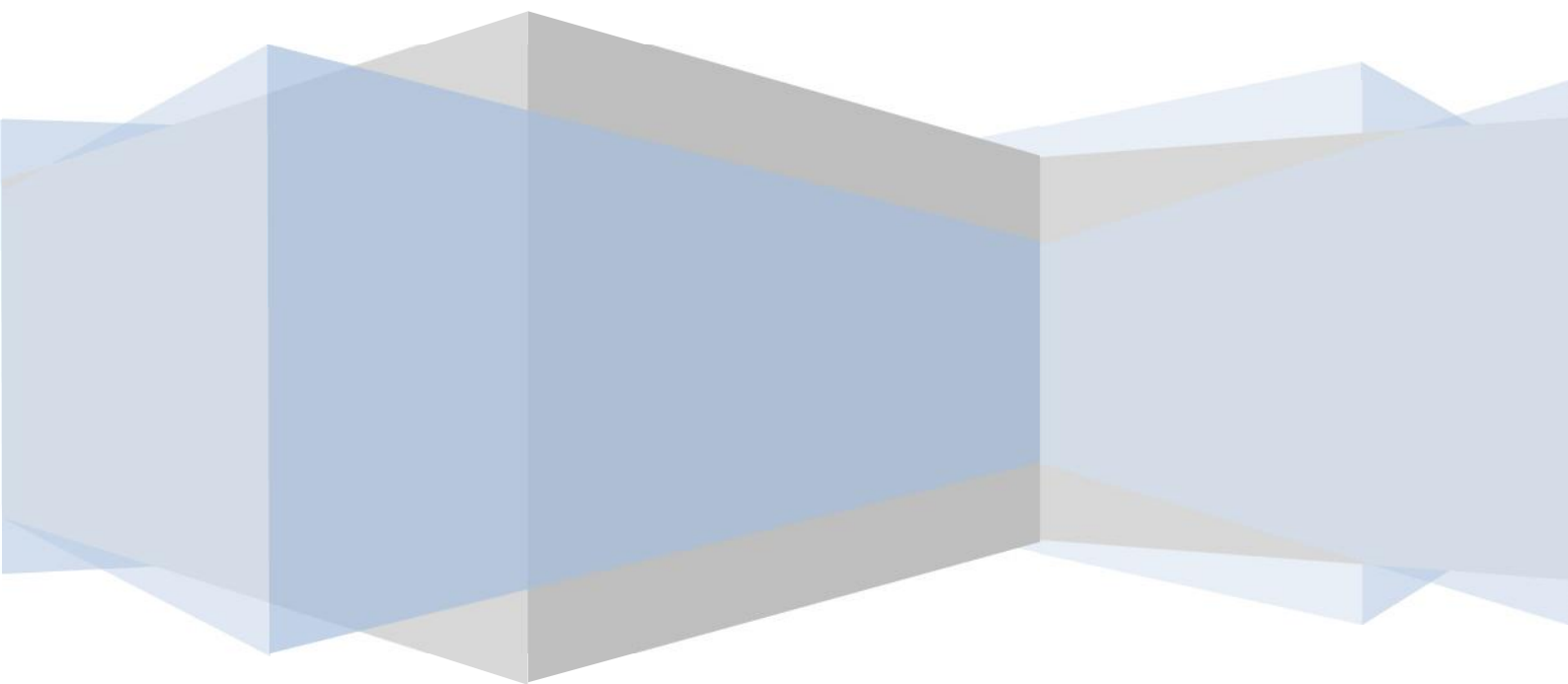
Dans le cas des deux dosages, des droites d'étalonnages sont préalablement établies (Annexe 1).

# Chapitre III

## Résultats et Discussion



# **Caractérisation des oxydes et des oxyhydroxydes**





### **III.1.1. Caractérisation des oxydes utilisés**

#### **III.1.1.1. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)**

D'après les spectres de diffraction des rayons X (Figure III.1), les oxydes utilisés sont bien cristallisés. Dans le spectre DRX de l'oxyde de manganèse (Figure III.1a), les pics observés à  $2\theta = 28,5, 56,5, 37,6, 59,4, 43$  et  $41,1$  montrent clairement que la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) est la phase principale (JCPDS 81-2261). Le spectre DRX de l'oxyde de fer (Figure III.1b) montre la présence des principaux pics caractéristiques de la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) observés à  $2\theta = 29,4, 43,2, 35,9$  et  $57,4$ , en plus de la présence des pics de l'akaganéite, de la lépidocrocite et du ferroxide (Cornell et Schewertmann, 2003). Les pics observés à  $2\theta = 35,2, 43,4, 57,4, 25,6, 68,3, 37,7, 52,4, 66,5$  et  $76,9$  dans le spectre de rayons X de l'oxyde d'aluminium utilisé (Figure III.1c) montre qu'il s'agit du corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (Costa Cunha et al., 2014; Tang et Yu, 2015; Vahtrus et al., 2015). Le pic observé à  $20,8^\circ 2\theta$  dans les spectres des oxydes de manganèse et de fer est attribué au quartz.

#### **III.1.1.2. Analyse infrarouge FTIR**

Les spectres FTIR des oxydes utilisés sont représentés dans la Figure III.2. Les bandes observées dans l'intervalle de longueur d'onde  $3400\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$  et à  $1640\text{ cm}^{-1}$  sont généralement attribuées à la présence d'eau adsorbée (Liu et al., 2009). Les bandes intenses à  $1384\text{ cm}^{-1}$  et  $1515,9\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la présence de carbonate en raison de la contamination par le  $\text{CO}_2$  atmosphérique (Jaiswal et al., 2013). Les bandes observées à  $779$  et  $1031\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FTIR de l'oxyde de manganèse et à  $780\text{ cm}^{-1}$  dans l'oxyde de fer sont en relation avec la présence du quartz et des silicates (Hong et al., 2012; Guan et al., 2009). Dans le spectre de l'oxyde de manganèse utilisé (Figure III.2a), les deux bandes observées à  $550$  et  $685\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'étirement des liaisons Mn-O-Mn (Liang et al., 2008; Vazquez-Olmos et al., 2005) et Mn-O dans  $\beta\text{-MnO}_2$  (Buciuman et al., 1999) respectivement. Dans celui de l'oxyde de fer représenté dans la Figure III.2b, les bandes observées à  $499$  et  $592\text{ cm}^{-1}$  caractérisent la vibration de la liaison Fe-O (Singh et al., 2014). Les bandes d'absorption observées dans le spectre FTIR de l'oxyde d'aluminium utilisé (Figure III.2c) à  $444$  et  $559\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux modes de flexion symétrique et d'étirement de Al-O (Zhao et al., 2013; Pillewan et al., 2011; Liu et al., 2010; Musića et al., 1999).

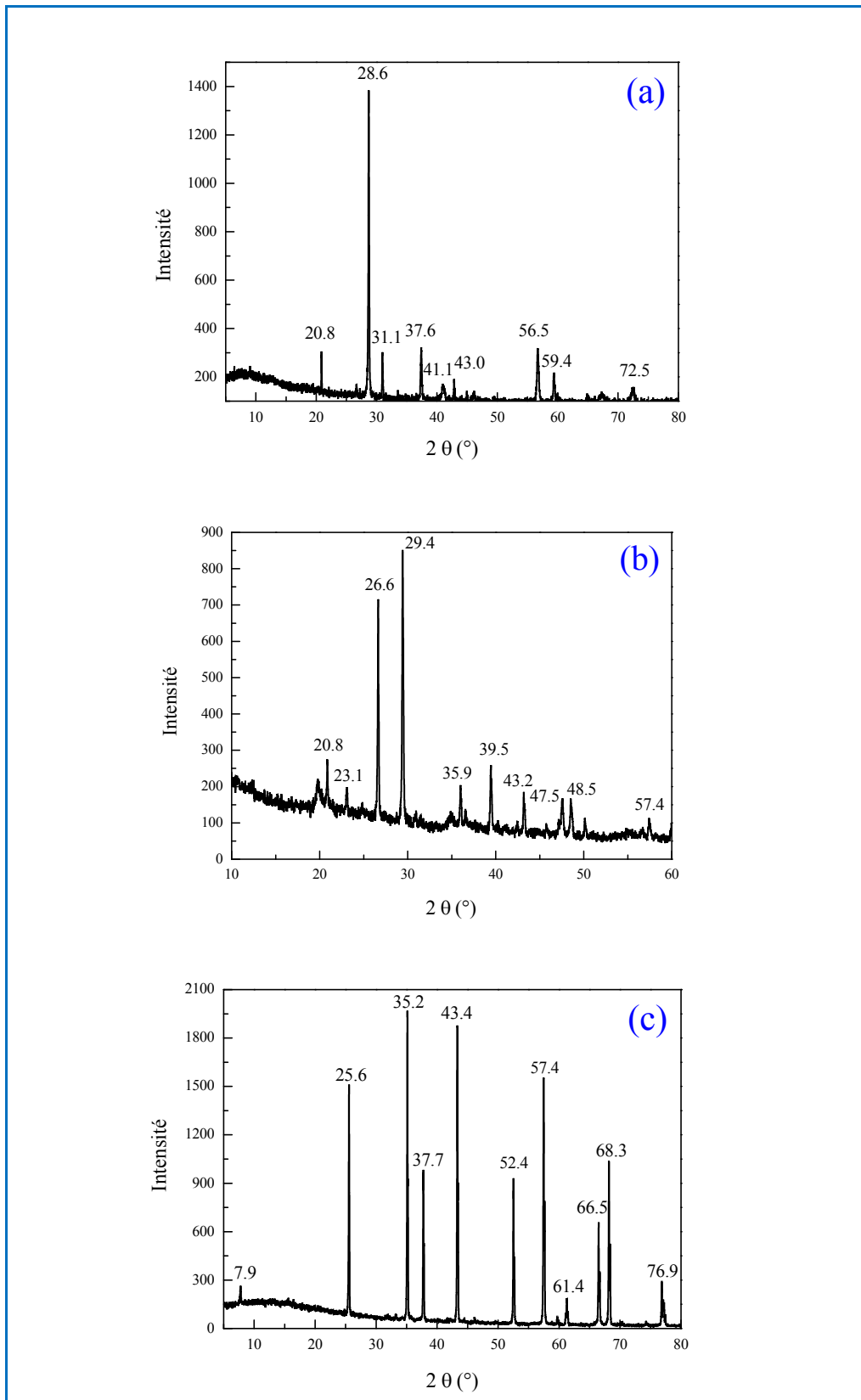


Figure III.1: Spectres de diffraction X des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

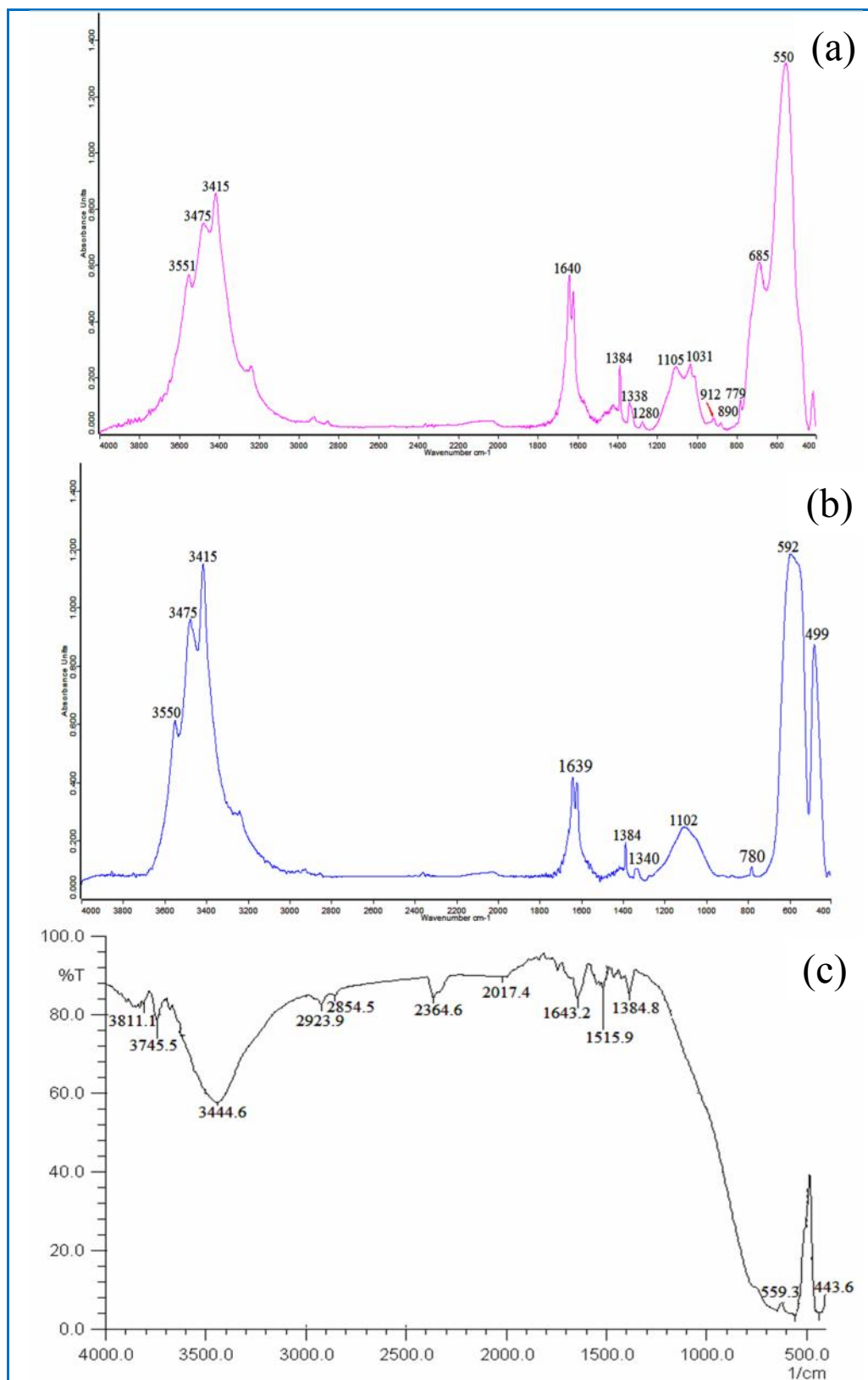
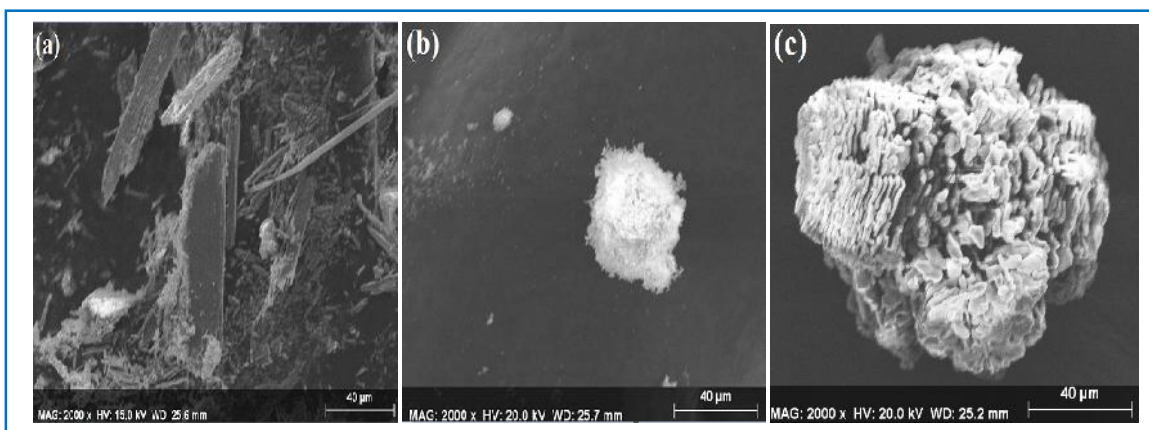


Figure III.2: Spectres FTIR des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

### III.1.1.3. Analyse MEB

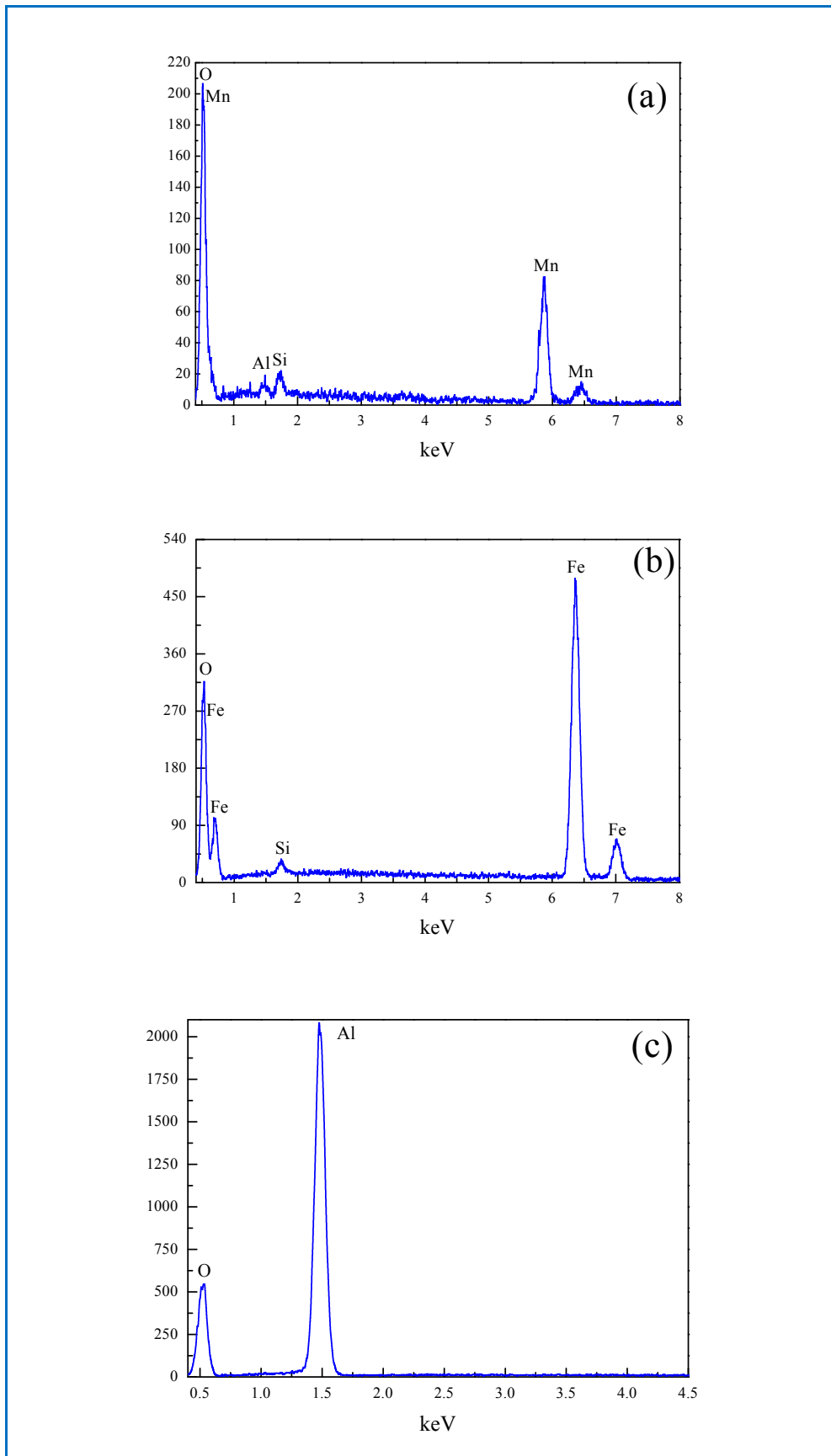
Selon les photos de la microscopie électronique à balayage (MEB), les particules de l'oxyde de manganèse ont la forme de baguettes. La répartition de la taille varie avec les fragments des particules (Figure III.3a). D'après Zaman et al., (2009), les nanorods de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  varient de plus petites particules de 0,5-1,0  $\mu\text{m}$  à des fragments plus importants de 1-5  $\mu\text{m}$ .

Les particules de l'oxyde de fer et de l'oxyde d'aluminium sont agrégées (Figures III.3b,c). Les agrégats de l'oxyde d'aluminium sont durs et fortement poreux. D'après Shariful et al., (2012), les particules des oxydes de fer (maghemite, magnétite et hématite) ont la forme sphérique avec des tailles qui varient entre 15 à 20 nm. D'après Othman et al., (2015), les formes des particules de corindon sont irrégulières et certaines sont de forme sphérique.



**Figure III.3:** Photo MEB des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

L'analyse EDX des oxydes utilisés (Figure III.4), confirme la présence du silicium dans le cas de l'oxyde de fer et du silicium et de l'aluminium dans le cas de l'oxyde de manganèse. Aucune impureté n'est observée dans le cas de l'oxyde d'aluminium.



**Figure III.4:** Spectres EDX des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

**III.1.1.4. Analyse BET**

L'oxyde de fer présente la surface spécifique la plus importante. Le Tableau III.1, résume les valeurs de la surface spécifique des oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium utilisés ainsi que celles données dans la littérature. La différence dans les valeurs de surface spécifique peut être expliquée par la présence des impuretés et de la morphologie de surface de ces oxydes.

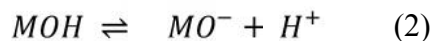
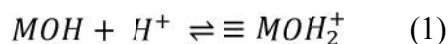
**Tableau III.1** : Valeurs de la surface spécifique des oxydes dans la littérature.

Les oxydes utilisés		Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
Oxyde de manganèse (pyrolusite)	β-MnO <sub>2</sub>	2,20	Cristiano et al., 2011
		0,81	Rout et al., 2013
		11,20	Zheng et al., 2015
		15,50	Gao et al., 2017
		6,45	Cette étude
Oxyde de fer (maghemite)	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,00	Legodi et Waal., 2007
		51,00	Tuutijärvi et al., 2009
		38,00	Jordan et al., 2013
		44,60	Komárek et al., 2015
		9,05	Cette étude
Oxyde d'aluminium (alumine)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	Das et al., 2004
		7,29	Das et al., 2010
		7,60	Li et al., 2013
		3,13	Cette étude

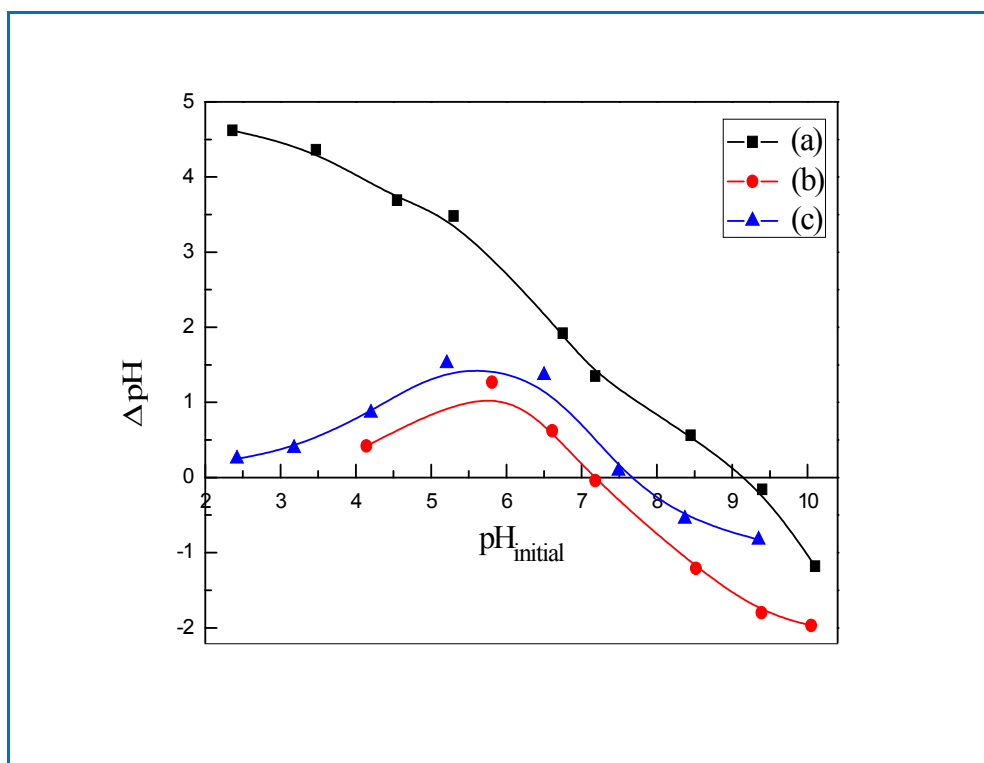
**III.1.1.5. pH du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)**

La charge de surface d'un oxyde en milieu aqueux dépend à la fois de ses propriétés intrinsèques et des paramètres physico-chimiques de la solution. Elle est établie par la dissociation des groupes hydroxyle de surface. Ces réactions, peuvent être traitées en tant qu'équilibres acide-base. Les groupes ≡ M-OH peuvent donner et accepter un proton comme le montrent les réactions de dissociation suivantes (Zaman et

al., 2009; Yang et al., 2007; Jordan et al., 2013; Garcell et al., 1998; Cornell et Schwertmann, 1996 dans Boukhalifa, 2006) :



L'acidité de surface pourrait être évaluée à partir de la valeur de pKa de la protonation de surface. Les valeurs des constantes d'acidité de surface pKa<sub>1</sub> et pKa<sub>2</sub> sont respectivement de 3,80 et 9,40 pour la maghémite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Garcell et al., 1998) et de 5,38 et 8,62 pour le corindon (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Yang et al., 2007). Les valeurs mesurées de pH<sub>PZC</sub> des oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium utilisés ainsi que celles rapportés dans la littérature sont présentées dans le Tableau III.2. La différence observée pourrait résulter de l'étendue des impuretés. Selon ces valeurs, les surfaces des oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium sont chargées positivement à pH < 9,15, pH < 7,15 et à pH < 7,61 respectivement. Par conséquent, l'oxyde de manganèse paraît le meilleur adsorbant pour les anions.



**Figure III.5:** pH<sub>PZC</sub> des oxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

**Tableau III.2 :** Valeurs de  $pH_{PZC}$  des oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium dans la littérature.

Les oxydes	$pH_{PZC}$	Référence
<b>Oxyde de manganèse</b> ( $\beta$ - $MnO_2$ )	4,4 – 7,3	O'Reilly et F.Hochella, 2003
	7,5	Mustafa et al., 2006; 2008
	5,9	Cristiano et al., 2011
	9,15	Cette étude
<b>Oxyde de fer</b> ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ )	6,3	Hu et al., 2006
	7,5	Tuutijärvi et al., 2009
	7,7	Jordan et al., 2013
	7,15	Cette étude
<b>Oxyde d'aluminium</b> ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ )	7,2	Das et al., 2004
	9,1	Alliot et al., 2006
	6,7	Das et al., 2010
	8,1	Li et al., 2013
	7,61	Cette étude

### III.1.2. Caractérisation des oxyhydroxydes préparés

#### III.1.2.1. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Le spectre DRX de l'oxyhydroxyde de manganèse obtenu (Figure III.6a), montre la présence de plusieurs phases. La phase prédominante est la feitknechite de formule  $\beta$ - $MnOOH$ . Les pics observés à 36,2, 18,1, 32,4, 29, 44,5 et 55 ° $2\theta$  sont en accord avec l'étude de Ruiz-Heredia et al., (2013). Les pics observés à 25,5 et 51 ° $2\theta$  sont caractéristiques de l'oxyde de manganèse  $\delta$ - $MnO_2$  (JCPDS n°, 80-1098; Phung et al., 2011; Zhao et al., 2016; Zhang et al., 2012). Le pic observé à  $2\theta$ : 26,2 peut être attribué à la manganite ( $\gamma$ - $MnOOH$ ) (JCPDS n°, 41-1379).



Le diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyhydroxyde de fer préparé (Figure III.6b), confirme la présence des pics caractéristiques de la goethite ( $\alpha$ -FeOOH). Ces pics ont été aussi observés dans des études où les mêmes conditions de préparation de la goethite ont été utilisées (Liu et al., 2013; Mustafa et al., 2004; Shi et al., 2009).

Le spectre DRX de l'oxyhydroxyde d'aluminium préparé (Figure III.6c), montre la présence des quatre pics ( $2\theta$ : 27,9, 38,2, 48,8 et  $2\theta$ : 65) caractéristiques de la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) mal cristallisée (JCPDS n°, 83-2384). Ces pics ont été aussi observés dans d'autres études (Granados-Correa et Jiménez-Becerril, 2009; Granados-Correa et al., 2011). Selon Liu et al., (2008), la structure mal cristallisée de la boehmite est attribuée à l'hydrolyse rapide du précurseur de l'aluminium dans des milieux aqueux.

### III.1.2.2. Analyse infrarouge FTIR

Les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation ( $\nu_s$ H<sub>2</sub>O) et de déformation ( $\delta$ H<sub>2</sub>O) sont toujours observées à 3416 - 3463 cm<sup>-1</sup> et à 1640 cm<sup>-1</sup>. Dans le spectre de l'oxyhydroxyde de manganèse préparé (Figure III.7a), les bandes observées à 515 et 620 cm<sup>-1</sup> sont attribuées au mode d'étirement asymétrique de la liaison Mn-O dans l'octaèdre MnO<sub>6</sub> (Julien et al., 2004). La vibration des groupes OH en modes de flexion dans le plan et hors du plan, sont observés à 1148 ( $\delta$  OH), 1112 ( $\delta$  OH) et 1089 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma$  OH) (Kohler et al., 1997). Les bandes observées à 795 cm<sup>-1</sup> et 895 cm<sup>-1</sup> dans le spectre FTIR de l'oxyhydroxyde de fer préparé (Figure III.7b) sont attribuées à la vibration de flexion de Fe-OH dans  $\alpha$ -FeOOH (Mohapatra et al., 2010); la bande à 627 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de Fe-O dans le réseau de la goethite (Parida et Das, 1996; Jaiswal et al., 2013; Ruan et al., 2002). Les bandes observées à 535 et 718 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de l'oxyhydroxyde d'aluminium synthétisé (Figure III.7c) sont associées aux modes de flexion symétrique et d'étirement de Al-O dans la structure de la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH). Celle observée à 1075 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de Al-OH. La bande observée à 946 cm<sup>-1</sup> pourrait être en relation avec la présence de la gibbsite ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) (Kloprogge et al., 2002; Frost et al., 1999).

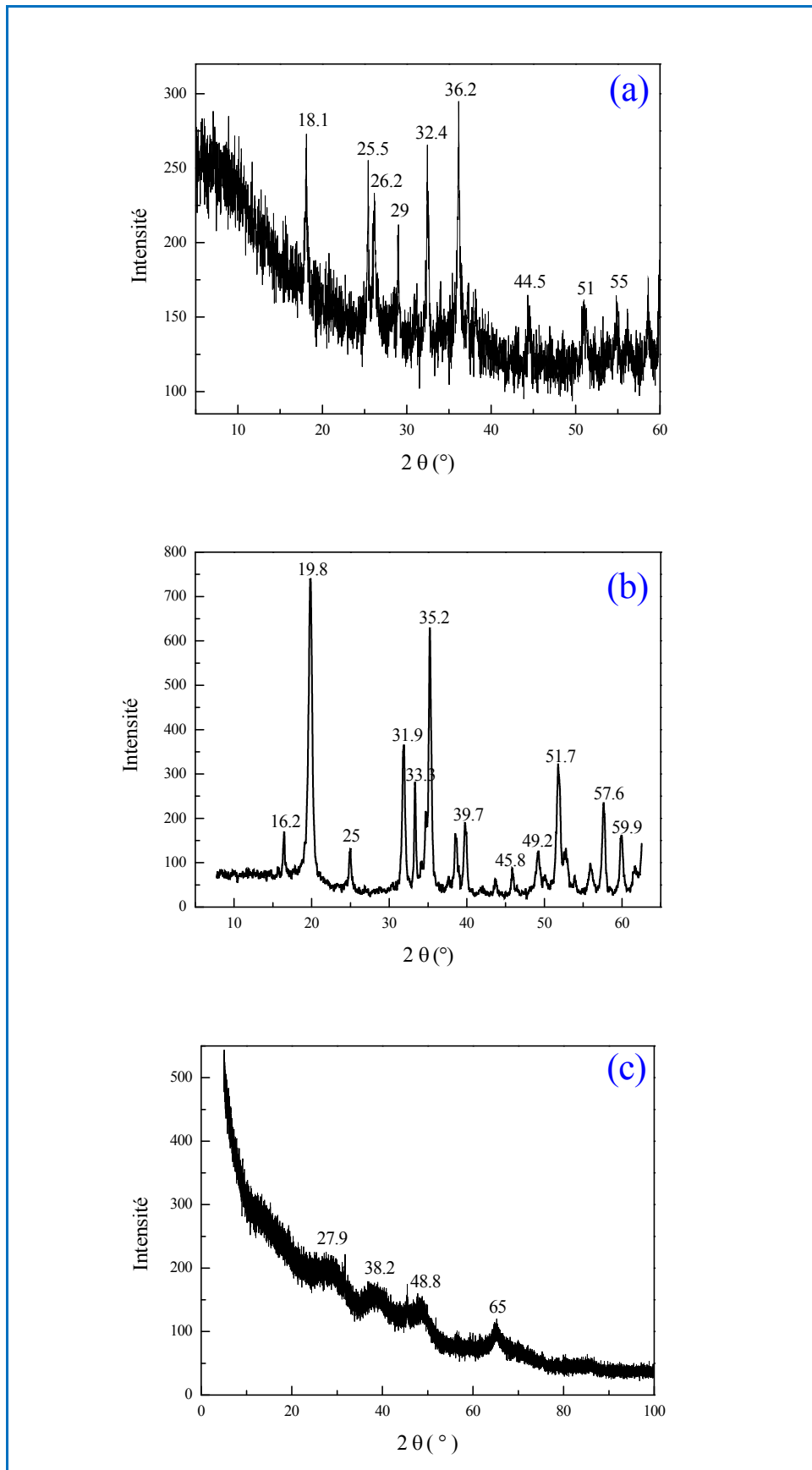


Figure III.6: Spectres de diffraction X des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

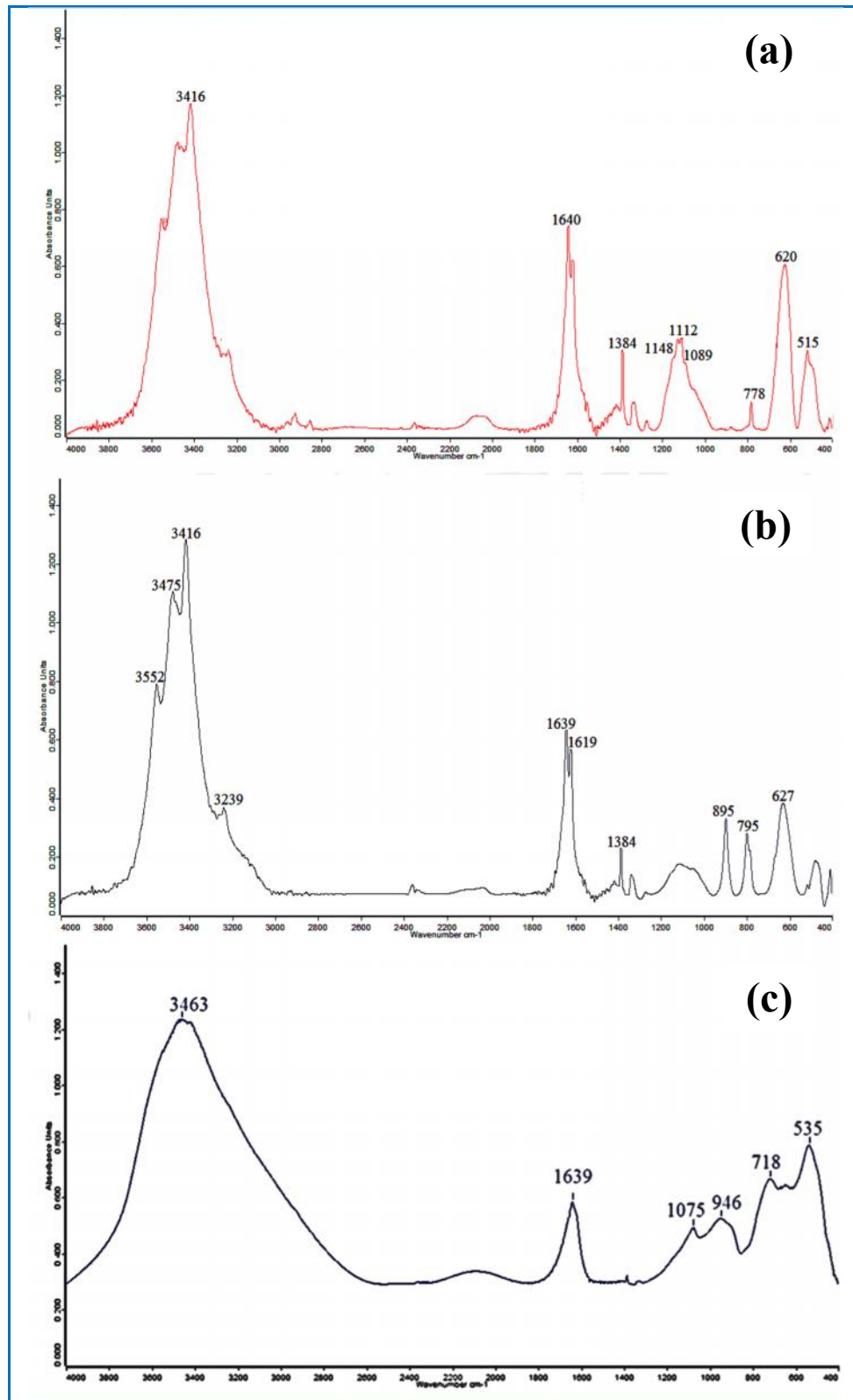


Figure III.7: Spectres FTIR des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

### III.1.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'évolution de la perte de masse des oxyhydroxydes préparés en fonction de la température est présentée dans la Figure III.8. A température inférieure à 200 °C, les pertes de masse observées correspondent à la perte de l'eau d'hydratation, et à la disparition des hydroxyles superficiels et structuraux. Ces pertes sont accompagnées par les pics endothermiques enregistrés dans les courbes DTA à 101 °C dans le cas de l'oxyhydroxyde de manganèse et à 113 °C dans le cas de l'oxyhydroxyde d'aluminium. La courbe ATG de l'oxyhydroxyde de manganèse synthétisé (Figure III.8a) présente un profil similaire à celui de la manganite ( $\gamma$ -MnOOH) (Sharma et Whittingham, 2001). La perte de masse observée dans le domaine 250 à 350 °C (6,52 %) est en relation avec la déshydroxylation. D'après Lan et al., (2015), la perte de masse dans la gamme de température 200-300 °C est associée à la déshydroxylation et à l'oxydation de  $Mn^{3+}$  à  $Mn^{4+}$  avec formation de  $MnO_2$ . La perte de masse observée de 530 à 600 °C correspond à la transformation de  $MnO_2$  à  $Mn_2O_3$ . Ces transformations donnent les pics endothermiques observés à 300 et 594 °C, respectivement.

Dans le domaine de température de 250 °C à 450 °C, la perte de masse enregistrée dans le thermogramme de l'oxyhydroxyde de fer préparé (5,8 %) (Figure III.8b) est attribuée à la déshydroxylation, entraînant la transformation de la goethite en hématite:  $2\alpha FeOOH_{(s)} \rightarrow \alpha Fe_2O_{3(s)} + H_2O_{(g)}$ . D'après Weissenborn et al., (1994), la déshydroxylation de la goethite entraîne une perte d'eau et la formation de l'hématite dans la gamme de température 250-400 °C. Cependant, Ruan et al., (2001) suggèrent que la goethite est complètement transformée en hématite à 230 °C. Il a été montré que la température exacte de la transformation de la goethite dépend principalement de la cristallinité, de la taille et de la morphologie ses cristaux (Prasad et al., 2006; Walter et al., 2001).

Dans le spectre ATG de l'oxyhydroxyde d'aluminium préparé (Figure III.8c), la perte de masse observée dans le domaine de température 160-400 °C (20,9 %) et accompagnée par le pic endothermique observé à 350 °C, correspond à la déshydroxylation de l'oxyhydroxyde et la formation de l'alumine gamma ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ):  $2AlO(OH) \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$ . Celle observée de 400 à 560 °C (5,1 %) caractérisée par le pic exothermique observé à 470 °C, est due au changement de phase:  $\gamma$ - $Al_2O_3 \rightarrow \delta$ - $Al_2O_3$  (Frost et al., 1999).

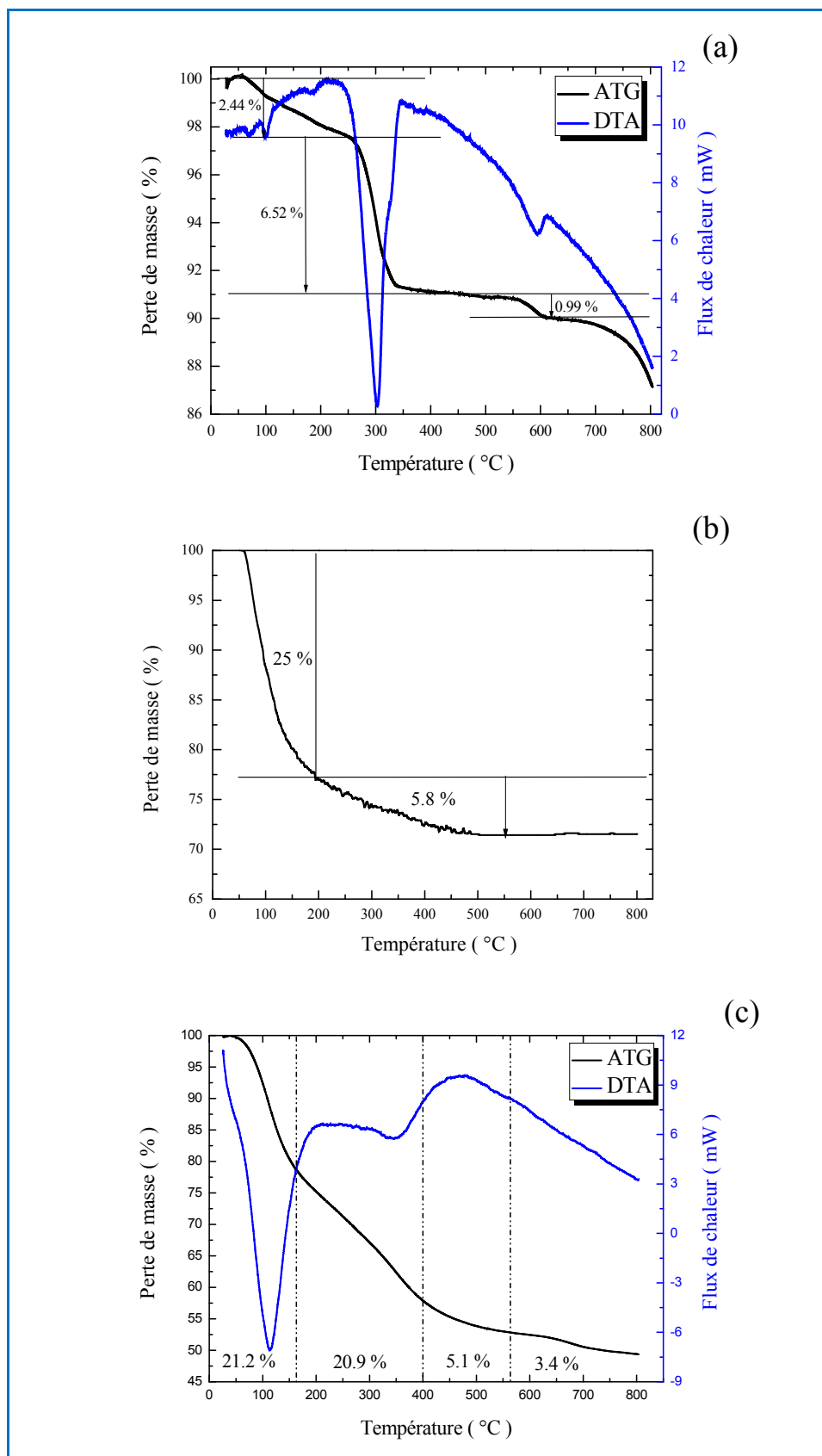


Figure III.8: Spectres ATG et DTA des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

**III.1.2.4. Analyse BET**

L'examen de la forme des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote enregistrées pour les oxyhydroxydes préparées (Figure III.9) montre une combinaison des isothermes de type II et de type IV selon la classification de l'IUPAC (1994). Ce comportement d'adsorption présente une combinaison de structure microporeuse et mésoporeuse. L'absence de parallélisme des isothermes avec l'axe des ordonnées aux faibles pressions, révèle la faible microporosité. Les branches d'adsorption et de désorption sont superposées jusqu'à une pression relative  $P/P_o > 0,5$  pour l'oxyhydroxyde de manganèse et  $P/P_o > 0,8$  pour les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. L'hystérésis observée dans les trois cas est liée à la présence des mésopores. Les surfaces spécifiques des oxyhydroxydes préparés ainsi que celles trouvées dans la littérature sont résumées dans le Tableau III.3. Les faibles valeurs mesurées dans notre étude confirment la faible porosité des oxyhydroxydes.

**Tableau III.3 :** Valeurs de la surface spécifique des oxyhydroxydes dans la littérature.

Les oxyhydroxydes		Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
Oxyhydroxyde de manganèse	γ-MnOOH	32,0	Matocha et al., 2001
		8,9	Weaver et al., 2002
		41,0	Ramstedt et al., 2005
		41,0	Manh et al., 2011
	β-MnOOH	12,7	Cette étude
Oxyhydroxyde de fer (α-FeOOH)		96,4	Rietra et al., 2001
		35,0	Manh et al., 2011
		45,0	Wang et al., 2013
		29,6	Cette étude
Oxyhydroxyde d'aluminium	α-AlOOH	2,9	Tsuchida, 1993
	α-Al(OH) <sub>3</sub>	38	Van et al., 2007
	γ-AlOOH	224	Granados-Correa et al., 2009
	α-AlOOH	1,5 - 2.2	Jiang et al., 2014
	γ-AlOOH	0,6	Cette étude

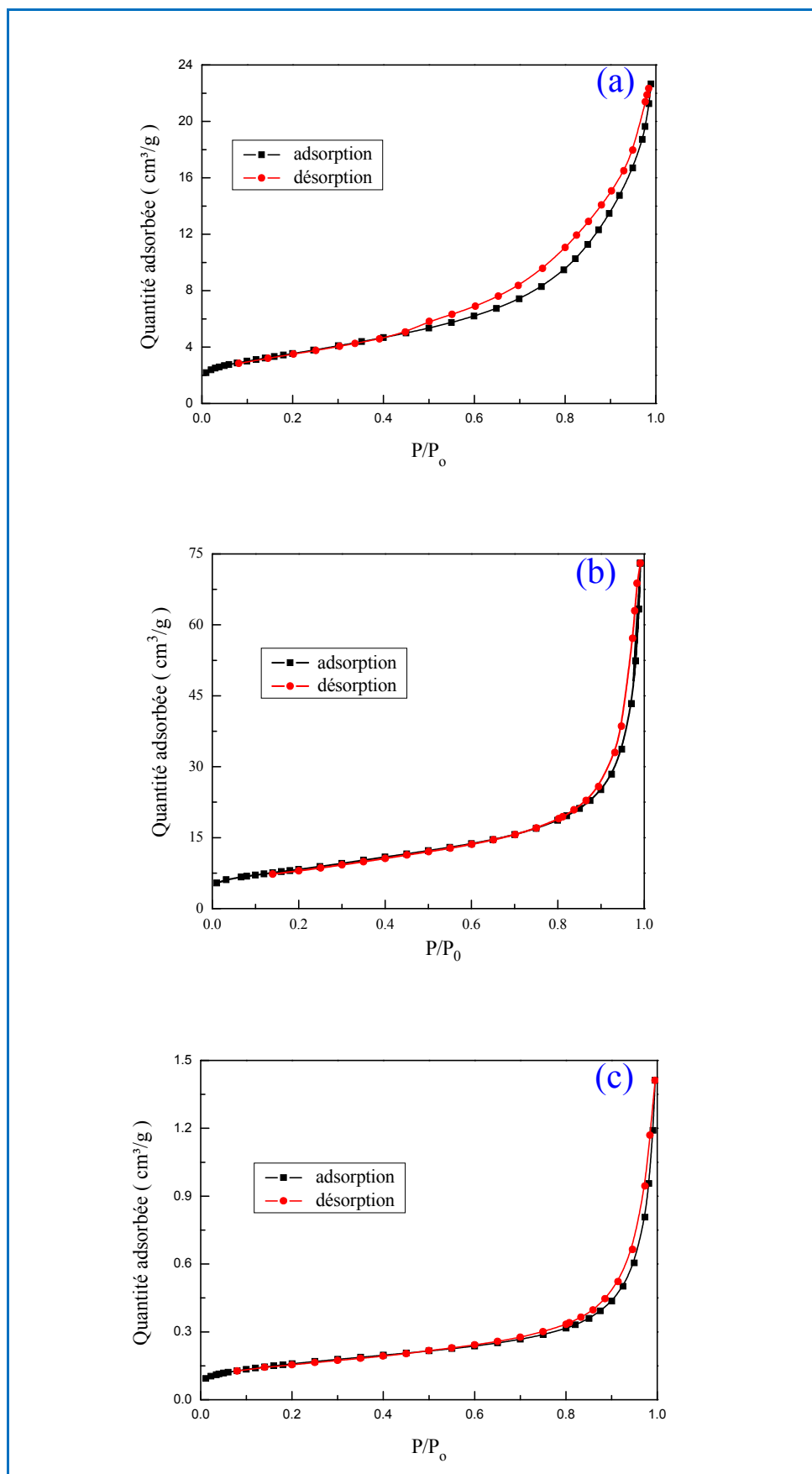


Figure III.9: Isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  sur les oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).

III.1.2.5. pH du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)

Les valeurs de pH<sub>PZC</sub> des oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium préparés ainsi que celles rapportés dans la littérature sont présentées dans le Tableau III.4. La différence observée peut être expliquée par la différence dans la structure cristalline de l'oxyhydroxyde et l'acidité des surfaces. Les valeurs des constantes d'acidité de surface pK<sub>a1</sub><sup>int</sup> et pK<sub>a2</sub><sup>int</sup> sont respectivement de 7,09 et 11,11 pour l'oxyhydroxyde de fer (Lumsdon et Evans, 1994) et de 5,68 et 9,90 pour l'oxyhydroxyde d'aluminium (Yang et al., 2007). Selon les valeurs de pH<sub>PZC</sub> mesurées, les surfaces des oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium sont chargées positivement à pH<6,35, pH<8,20 et à pH<4,70, respectivement. Par conséquent, l'oxyhydroxyde de fer paraît le meilleur adsorbant physique pour les anions.

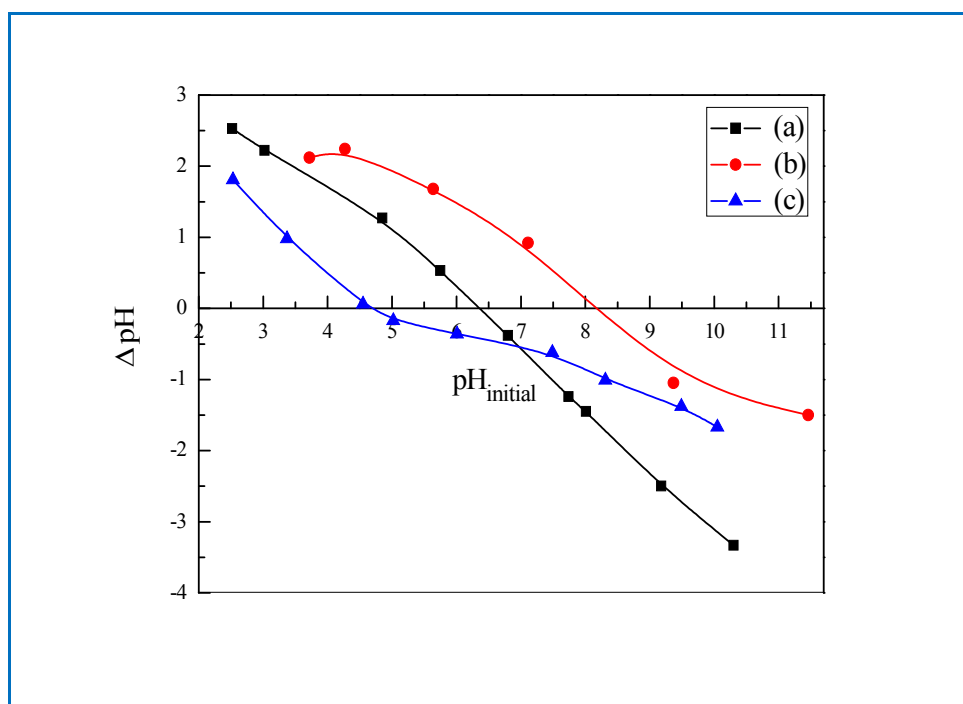


Figure III.10: pH<sub>PZC</sub> des oxyhydroxydes de manganèse (a), de fer (b) et d'aluminium (c).



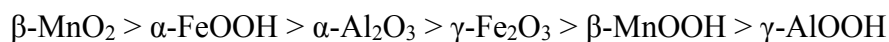
**Tableau III.4 :** Valeurs de  $pH_{PZC}$  des oxyhydroxydes dans la littérature.

Les oxyhydroxydes		$pH_{PZC}$	Référence
<b>Oxyhydroxyde de manganèse</b>	$\gamma$ -MnOOH	6,3	Matocha et al., 2001
		5,4	Weaver et al., 2002
		7,4	Wilk et al., 2005
	$\beta$ -MnOOH	6,35	Cette étude
<b>Oxyhydroxyde de fer (<math>\alpha</math>-FeOOH)</b>		8 - 9	Ostergren et al., 2000
		7,5	Juang et al., 2002
		9,2	Wang et al., 2013
		8,20	Cette étude
<b>Oxyhydroxyde d'aluminium</b>	$\alpha$ -AlOOH	5,4 - 5,8	Liu et al., 2003
	$\gamma$ -AlOOH	8,4	Wang et al., 2012
	$\alpha$ -AlOOH	6,0	Deng et al., 2015
	$\gamma$ -AlOOH	4,70	Cette étude

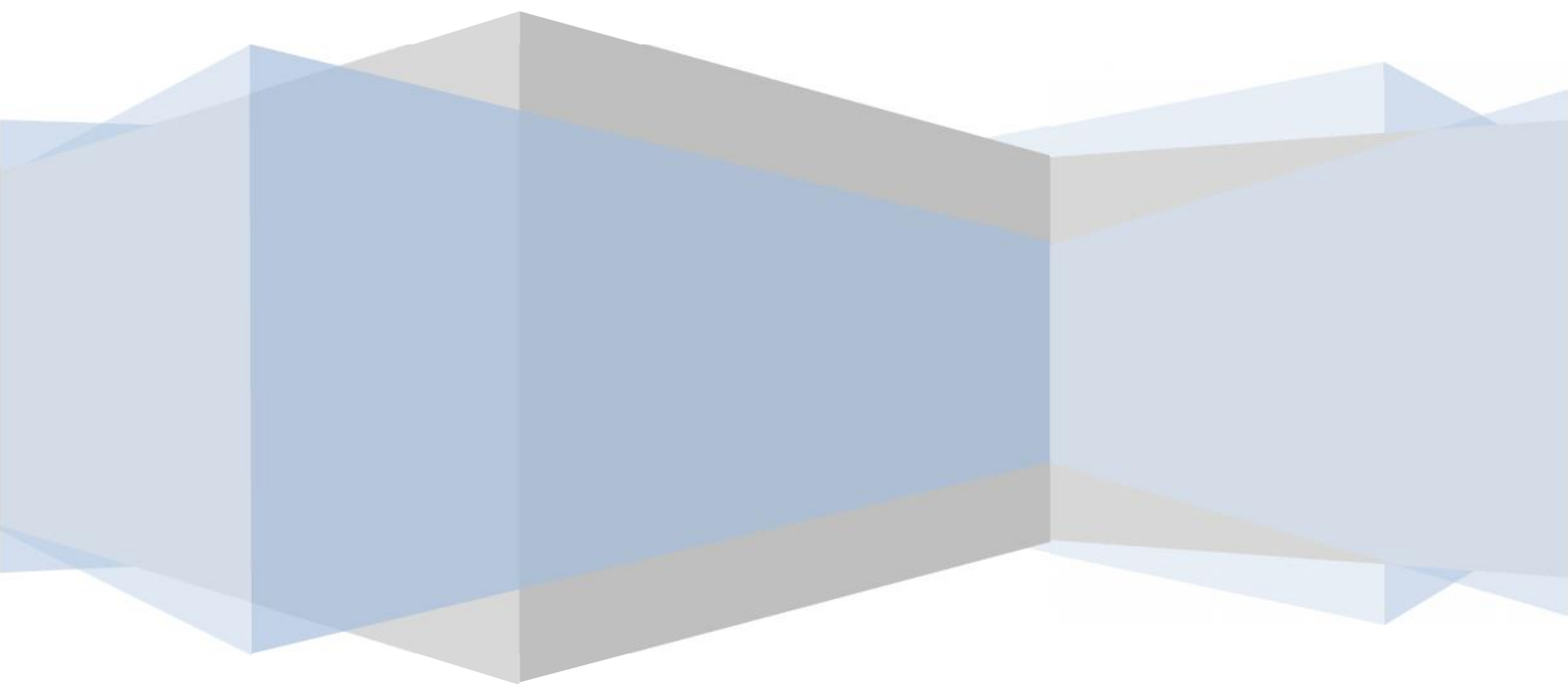
### Conclusion

Les oxydes utilisés dans la présente étude sont la pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>), la maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le corindon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les oxyhydroxydes préparés sont identifiés comme étant la feitknechite ( $\beta$ -MnOOH), la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH). L'oxyde et l'oxyhydroxyde de fer possèdent les surfaces spécifiques les plus élevées parmi les oxydes et les oxyhydroxydes respectivement.

L'adsorption physique des anions sur les oxydes et les oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium suit l'ordre:



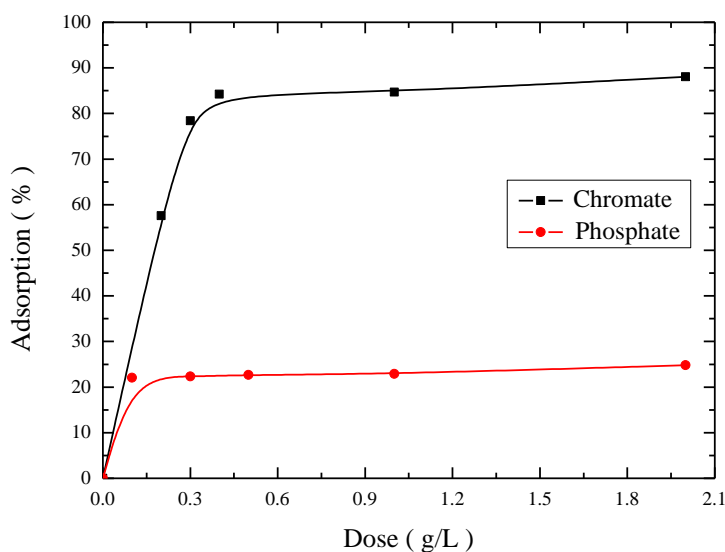
**Etude Macroscopique  
de la fixation des ions  
phosphate et chromate**



### III.2.1. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>)

#### III.2.1.1. Effet de la dose de l'oxyde

Le taux de fixation des ions chromate augmente avec l'augmentation de la dose de l'oxyde. Cependant, celui de la fixation des ions phosphate reste constant (Figure III.11). Généralement, l'augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant est en relation avec l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles ainsi qu'à la diminution du potentiel électrostatique près de la surface solide qui favorise l'interaction adsorbant-soluté (Lin et al., 2014). A des fortes doses, les sites d'adsorption sont entièrement exposés, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. Dans les conditions des essais, le pourcentage de fixation des ions chromate sur l'oxyde de manganèse est presque quatre fois supérieur à celui des ions phosphate. Une dose de 1 g/L de l'oxyde implique un taux de fixation de 22,9 % dans le cas des ions phosphate et de 84,7 % dans le cas des ions chromate.

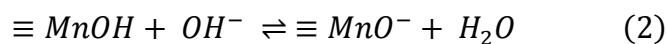
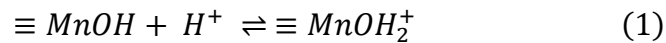


**Figure III.11:** Effet de la dose de l'oxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h].

#### III.2.1.2. Effet du pH

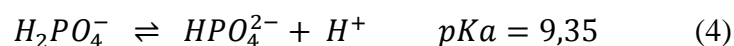
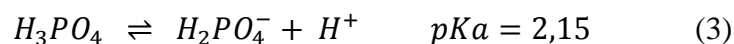
En général, le pH est considéré comme un paramètre important qui contrôle l'adsorption à l'interface eau-adsorbant. La fixation des ions phosphate et des ions chromate augmentent avec l'augmentation du pH puis diminuent (Figure III.12). Cela

peut être attribué à la répulsion des ions chargés négativement induite par l'augmentation des sites de surface négatifs. Dans le cas des ions phosphate, le pourcentage d'adsorption maximal est enregistré à pH: 5,6. Ce qui est en bon accord avec les résultats présentés par Yao et Millero (1996), qui ont montré que le maximum d'adsorption des ions phosphate sur la birnessite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) se produit dans l'intervalle de pH: 4 à 5. Le taux de fixation des ions phosphate à pH < 3 est faible en raison de la présence de l'espèce non chargée (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Concernant les ions chromate, le taux d'adsorption maximal est enregistré à pH très acide (pH: 3). Ceci a été aussi observé par (Bhutani et al., 1992) où le maximum d'adsorption a été observé dans l'intervalle de pH: 2-4 pour des concentrations initiales de 10<sup>-13</sup> à 10<sup>-15</sup> M. Qusti (2014) ont aussi remarqué que le taux de fixation maximal des ions Cr(VI) sur les nanofibres de cryptomelane ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>) est enregistré à pH: 2. Généralement, la fixation des ions dépend de leur spéciation et du degré de protonation des groupes fonctionnels surfacique de l'oxyde. En solution aqueuse, les réactions acido-basiques des groupes de surface de MnO<sub>2</sub> peuvent être représentées selon les équations (1) et (2). Les hydroxyles de surface de l'oxyde peuvent être protonés ou déprotonés (Gheju et al., 2016; Thanh et al., 2012; Zaman et al., 2009):

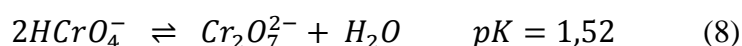
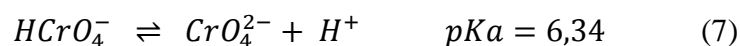
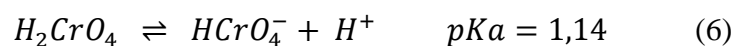


Selon la valeur du pH<sub>PZC</sub> de l'oxyde de manganèse utilisé ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>), l'espèce  $\equiv MnOH_2^+$  prédomine à pH < 9,15 et l'espèce  $\equiv MnO^-$  est prédominante à pH > 9,15. Par conséquent, l'interaction des ions phosphate et des ions chromate avec la surface de l'oxyde de manganèse paraît être de type électrostatique.

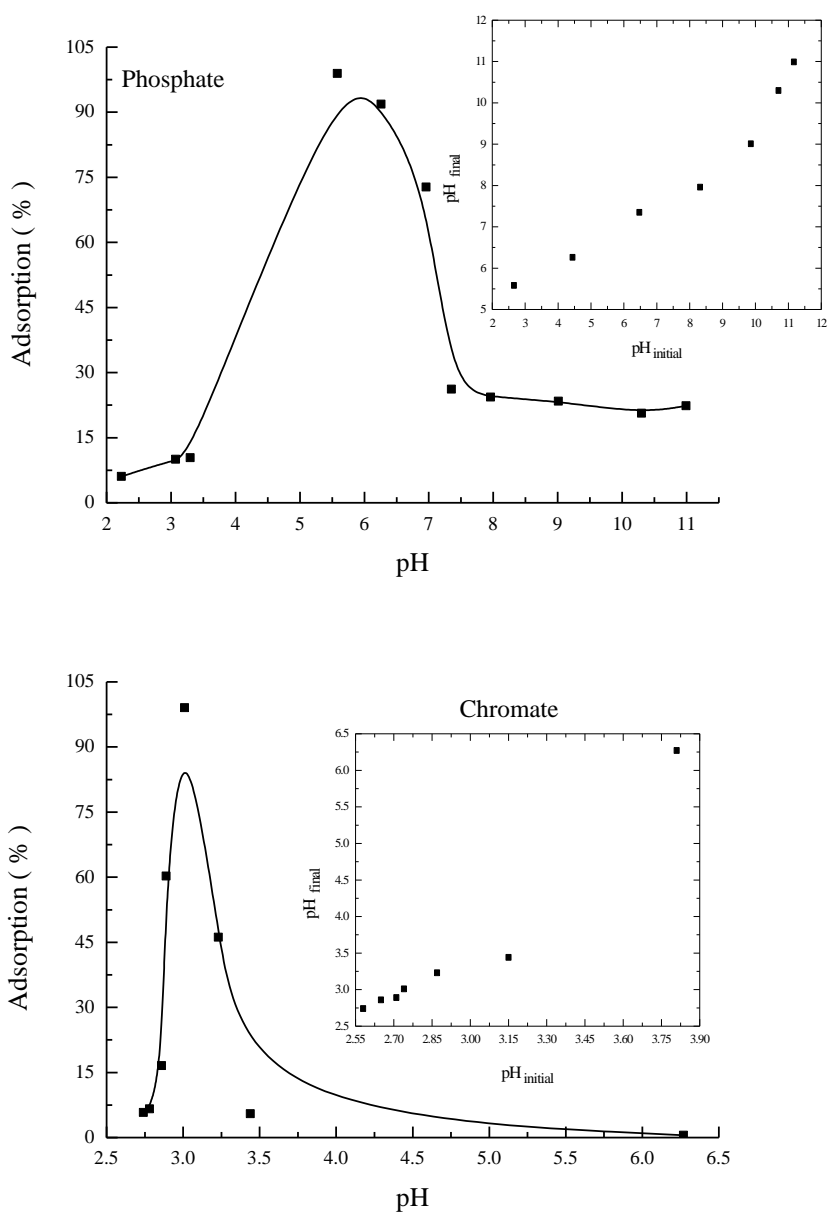
Les orthophosphates regroupent les formes oxydées du phosphore (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) caractérisées par les équilibres suivants:



Les espèces de chrome (VI) sont H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Les équilibres qui existent entre ces différentes espèces sont:



Selon les diagrammes de spéciation des deux ions représentés dans les Figure III.13 et III.14, aux pH de fixation maximale, les espèces  $H_2PO_4^-$  et  $HCrO_4^-$  prédominent.



**Figure III.12:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L (phosphate), 2 g/L (chromate)].

[En insertion : Evolution de pH<sub>équilibre</sub> en fonction de pH<sub>initial</sub>].

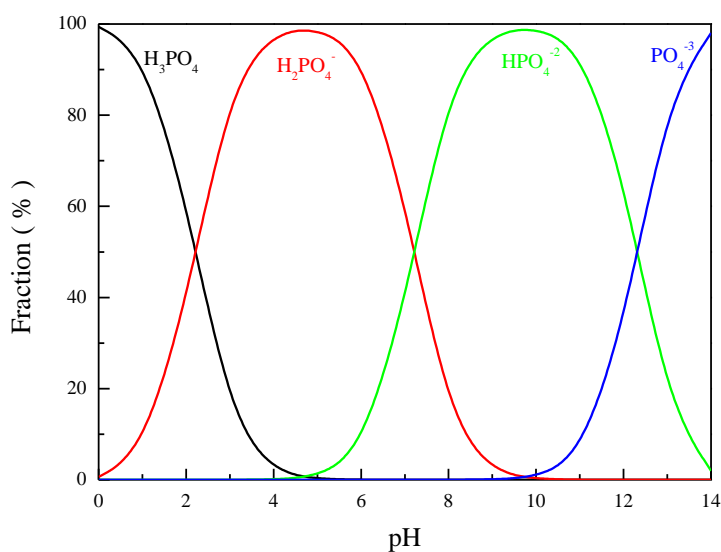


Figure III.13: Diagramme de spéciation des espèces de phosphate en fonction du pH.

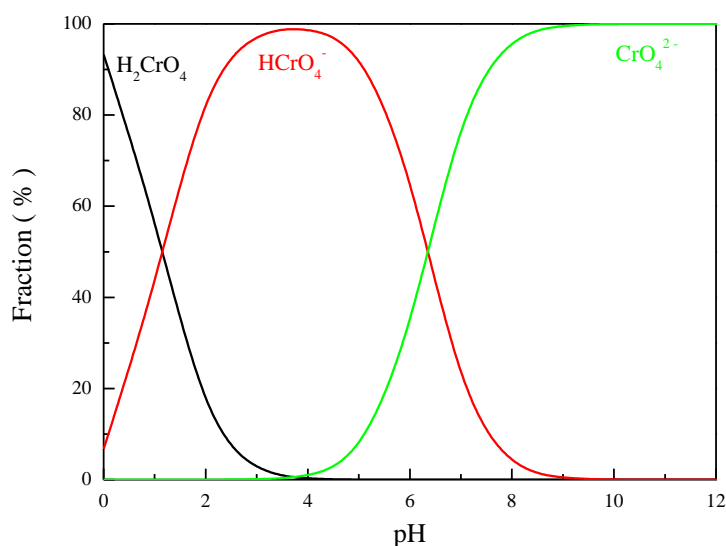


Figure III.14: Diagramme de spéciation des espèces de Cr (VI) à faible concentration.

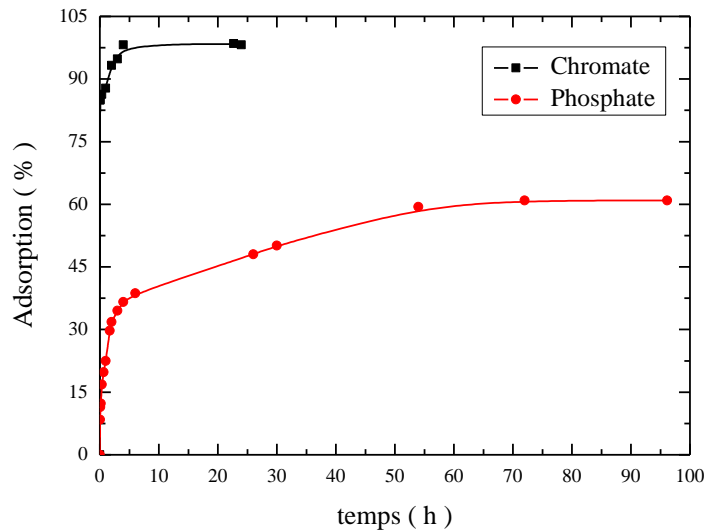
L'étendue du domaine de pH de la fixation des ions phosphate par rapport à celui des ions chromate peut être expliqué par le caractère polyprotique du ligand phosphate qui implique que son adsorption se produit le long d'un important domaine de pH (Boukhalfa, 2006).

La comparaison du pH d'équilibre au pH initial (Figures insérées dans Figure III.12), montre une évolution qui dépend des domaines de pH dans le cas des ions phosphate. A  $pH_{initial} < 8$ , le pH d'équilibre est supérieur. Ce qui peut être expliqué par la libération des  $OH^-$  de la surface. Au-delà de ce pH, la diminution du pH d'équilibre est expliquée

par la fixation des ions  $\text{OH}^-$ . Concernant la fixation des ions chromate, seule une augmentation du pH est enregistrée. Par conséquent, la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur la surface de l'oxyde de manganèse utilisé peut être due aussi bien à une interaction électrostatique qu'à un échange de ligand avec les ions hydroxyle.

### III.2.1.3. Etude cinétique

La cinétique d'adsorption est l'une des principales caractéristiques qui représentent l'efficacité d'un adsorbant (Bhat et al., 2015). L'évolution de la capacité de fixation des ions phosphate et chromate sur l'oxyde de manganèse en fonction du temps de contact est représentée dans la Figure III.15. Dans les deux cas, le processus de fixation est caractérisé par deux étapes; une première étape rapide suivie d'une deuxième lente. Cette évolution est due à la diminution des sites de sorption (Harvey et Rhue, 2008). Elle peut être aussi attribuée à la diminution de la vitesse de diffusion, et/ou à des processus secondaires tels que la précipitation superficielle et la réorganisation structurale de la surface (Del Nero et al., 2010). L'adsorption initiale rapide pourrait être attribuée à l'attraction électrostatique, qui est en relation avec la vitesse de transport des ions vers la surface du solide. La fixation des ions chromate sur l'oxyde de manganèse ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) est plus rapide que celle des ions phosphate. Pour un temps de contact de 2 h, le pourcentage de fixation des ions phosphate est de 32 % alors que celui de la fixation des ions chromate est de 93 %. Le temps d'équilibre de la fixation des ions phosphate est enregistré au bout de 72 heures; celui de la fixation des ions chromate est de 4 heures. Lors de l'étude de l'adsorption des ions phosphate à partir de l'eau de mer sur le dioxyde de manganèse (birnessite  $\delta\text{-MnO}_2$ ), Yao et al., (1996) ont enregistré une première étape d'adsorption très rapide suivie d'une seconde étape lente et l'équilibre est atteint au bout de 50 h à pH 8. Concernant les ions chromate, un temps d'équilibre de 60 min a été enregistré pour l'adsorption des ions Cr (VI) sur la cryptomelane ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) (Qusti et al., 2014).



**Figure III.15:** Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L; pH: 6,7; dose de l'oxyde: 3 g/L (phosphate), 2 g/L (chromate)].

Pour l'interprétation mathématique de l'évolution du taux d'adsorption, plusieurs équations sont utilisées. Les plus courantes sont les équations de diffusion externe, diffusion intra particulaire, pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich.

Pour exprimer la diffusion externe, la modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide est souvent donnée par l'expression suivante:

$$\ln\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) = K_{ext} t \quad (9)$$

$C_0$  et  $C_t$ : concentrations (mg/L) initiale et à l'instant  $t$ , et  $K_{ext}$  est la constante de diffusion ( $h^{-1}$ )

Dans le modèle de diffusion intra particulaire proposé par Weber et Morris (1963), le soluté est supposé migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Il est représenté par la relation:

$$q_t = K_{int}\sqrt{t} + C \quad (10)$$

La constante de diffusion intra-particulaire ( $K_{int}$ ) dépend de la taille et du nombre des pores à l'intérieur du matériau adsorbant. La constante  $C$  est représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Plus elle est élevée, plus l'effet dû à la couche limite est important (Kannan et Sundaram, 2001; Karaca et al., 2004).

Le modèle du pseudo-premier ordre considère que l'adsorption est réversible et qu'elle est limitée par la formation d'une liaison entre soluté et site actif (Calvet, 2003). La



constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen en (1898) et peut être décrit par la relation linéaire:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - Kt \quad (11)$$

$q_e$  et  $q_t$  sont les capacités d'adsorption (mg/g) à l'équilibre et à l'instant  $t$ , respectivement, et  $K$  est la constante de vitesse ( $h^{-1}$ ).

L'expression du modèle de pseudo-second ordre a été utilisée pour décrire la chimisorption impliquant des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat (Ho, 2006). Il suppose par ailleurs, une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et une indépendance du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle peut être décrit par l'équation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

L'équation d'Elovich est satisfaite dans les procédés d'adsorption chimique et s'est avérée couvrir une large gamme de taux d'adsorption lente (Pérez-Marín et al., 2007). Cette équation est souvent valable pour les systèmes dans lesquels la surface adsorbante est hétérogène (Wu et al., 2009; Pérez-Marín et al., 2007). L'équation d'Elovich pourrait s'écrire sous la forme suivante:

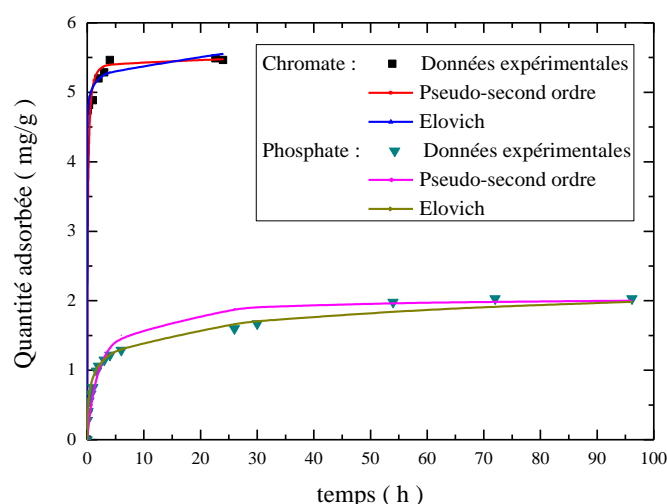
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (13)$$

$\alpha$ : la vitesse d'adsorption initiale ( $mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ ) et  $\beta$ : constante reliée à la surface extérieure et l'énergie d'activation de chimisorption ( $g/mg$ ).

Les paramètres des modèles cinétiques appliquées sont résumés dans le Tableau III.5. D'après les coefficients de corrélation calculés ( $R^2$ ), la cinétique de fixation des ions phosphate sur la pyrolusite ( $\beta$ - $MnO_2$ ) suit les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo-second ordre > Elovich > pseudo-premier ordre > diffusion intra particulaire > diffusion externe. En ce qui concerne la fixation des ions chromate, la cinétique d'adsorption suit ces modèles selon l'ordre: pseudo-second ordre > diffusion externe > pseudo-premier ordre > Elovich  $\approx$  diffusion intra particulaire. La cinétique de l'adsorption des ions Cr (VI) par les nanofibres de cryptomelane ( $\alpha$ - $MnO_2$ ) (Qusti, 2014) et par la pyrolusite ( $\beta$ - $MnO_2$ ) (Gheju et al., 2016) a été aussi décrite par le modèle cinétique pseudo-second ordre. Dans la présente étude, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est exclu car les capacités d'adsorption calculées par ce modèle sont largement différentes des capacités expérimentales. Les valeurs de la constante calculée ( $C$ ) par le modèle de

diffusion intra particulaire sont différentes de zéro, indiquant que le mécanisme de fixation des ions phosphate et des ions chromate sur la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) est complexe. La diffusion interne n'est pas le seul facteur limitant la cinétique de sorption; d'autres mécanismes sont impliqués (Sarkar et al., 2003; Srivastava et al., 2006). Les constantes de vitesse calculées pour la fixation des ions chromate sont supérieures à celle enregistrées dans le cas de la fixation des ions phosphate. Ce qui confirme que la fixation des ions chromate sur la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) est plus rapide. Le tracé des courbes cinétiques de l'adsorption des ions phosphate (Figure III.16) à partir des paramètres obtenus, montre que le modèle d'Elovich décrit bien la cinétique de fixation à des temps de contact inférieurs à 30 heures. Cependant à des temps supérieurs, le modèle de pseudo-second ordre est plus adapté. Ce qui confirme qu'à pH: 6,7, l'adsorption des ions phosphate sur la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) est de nature chimique. Le modèle du pseudo-second ordre admet un mécanisme de chimisorption où l'adsorption a lieu sur des sites localisés sans interaction entre les molécules adsorbées (Azzouz et Boukhalfa, 2013). D'après Liu et al., (2012), le modèle d'Elovich décrit bien aussi les données cinétiques de l'adsorption des ions phosphate sur la birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ).

En ce qui concerne la fixation des ions chromate, la cinétique de fixation est bien décrite par les modèles du pseudo-second ordre et Elovich (Figure III.16). Ce qui implique aussi que l'étape déterminante est une adsorption chimique.



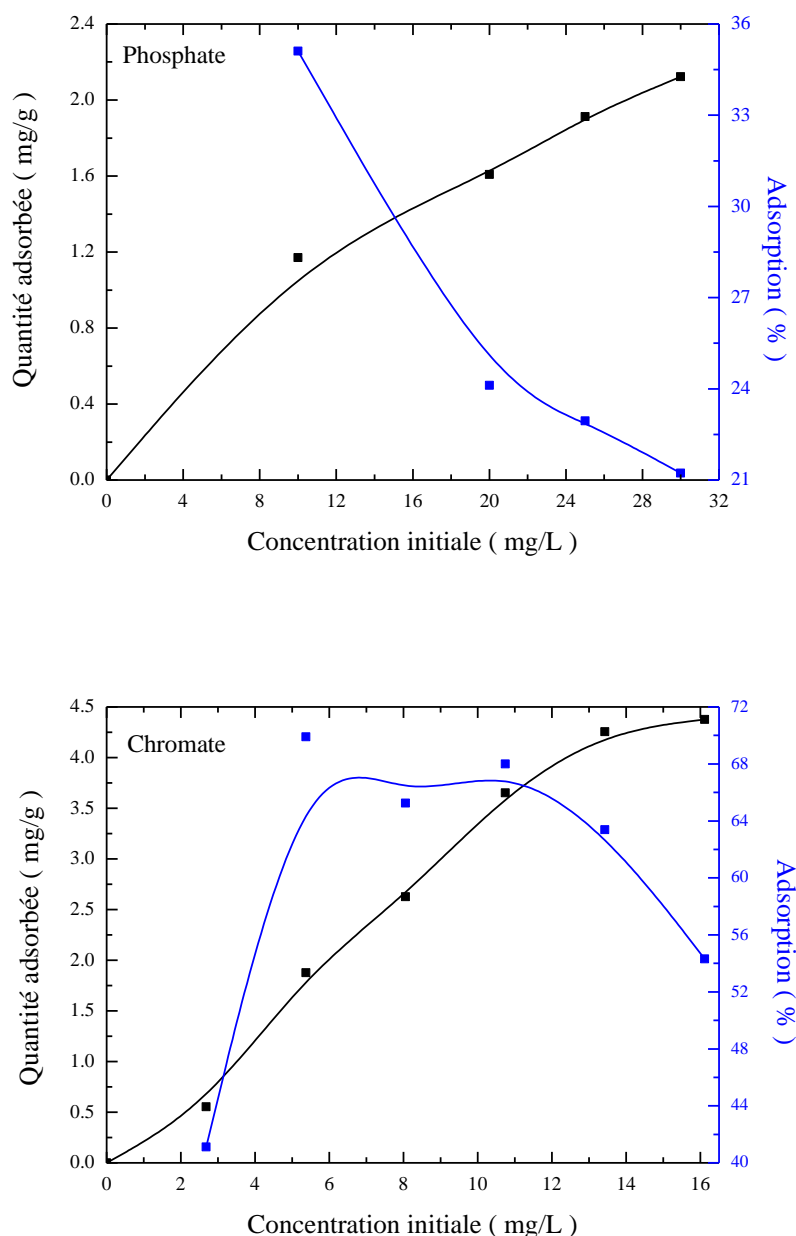
**Figure III.16:** Modélisation de la cinétique de fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse.

**Tableau III.5 :** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Diffusion externe</b>	$K_{ext} (h^{-1})$	0,025	0,037
	$R^2$	0,418	0,976
<b>Diffusion intra-particulaire</b>	C	0,562	4,780
	$K_{int} (mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2})$	0,212	0,169
	$R^2$	0,855	0,760
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_e (mg/g)$	1,35	0,97
	$K (h^{-1})$	0,056	0,760
	$R^2$	0,928	0,837
<b>Pseudo-second ordre</b>	$q_e (mg/g)$	2,04	5,49
	$K (g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	0,228	3,007
	$R^2$	0,995	0,999
<b>Elovich</b>	$\alpha (mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1})$	10,342	$5,561 \times 10^{14}$
	$\beta (g/mg)$	4,202	7,045
	$R^2$	0,962	0,759

### III.2.1.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate/chromate

L'évolution de la capacité d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate par la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) en fonction de leur concentration initiale est illustrée dans la Figure III.17. La capacité d'adsorption des ions phosphate augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, aucune saturation n'est observée. Cette augmentation confirme que l'adsorption n'est pas limitée par la saturation d'un nombre limité de sites actifs dans le domaine des concentrations utilisées. La quantité de chromate fixée augmente linéairement pour les faibles concentrations. L'augmentation de la capacité d'adsorption est plus importante à faible concentration. Ce qui peut être attribué à l'efficacité élevée de collision entre les ions phosphate ou chromate et la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ). Le taux d'adsorption des ions chromate se caractérise par une augmentation aux faibles concentrations, puis une diminution à des concentrations supérieures.



**Figure III.17:** Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse [dose de l'oxyde: 3 g/L (phosphate), 2 g/L (chromate); t: 71 h (phosphate), 6 h (chromate); pH: 7,5 (phosphate), pH: 3 (chromate)].

L'équilibre d'adsorption est généralement décrit par des isothermes dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant à une température fixe. Ces isothermes décrivent la relation entre la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat dissous à l'équilibre. Les isothermes expérimentales de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) sont représentées dans la Figure III.18. Selon la classification de Giles et al., (1974), ces

isothermes sont de type L qui se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles (Giles et al., 1974).

De nombreux modèles ont été développés pour caractériser les processus impliqués dans l'adsorption. Ces modèles d'isothermes, initialement appliqués à l'adsorption de gaz sur des solides, peuvent être utilisés pour l'adsorption en solution. Leurs équations comprennent des constantes qui indiquent les propriétés de surface et d'affinité de l'absorbant. Les données expérimentales obtenues dans la présente étude sont testées à l'aide des modèles de Langmuir, de Freundlich, et de Temkin.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est basée sur l'hypothèse que la surface solide présente un nombre fini de sites identiques qui sont énergétiquement uniformes et qu'une monocouche est formée lorsque la surface solide atteint la saturation. L'isotherme de Langmuir sous forme linéaire peut être représentée par l'équation (Langmuir, 1916):

$$\frac{1}{q} = \left[ \left( \frac{1}{q_m K} \right) \times \frac{1}{C_e} \right] + \frac{1}{q_m} \quad (14)$$

$C_e$  est la concentration résiduelle des ions phosphate dans la solution à l'équilibre (mg/L),  $q_m$  et  $K$  sont des constantes liées à la capacité d'adsorption de Langmuir et de l'énergie d'adsorption, respectivement.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est basée sur la sorption sur les surfaces hétérogènes. Cette isotherme est dérivée de l'hypothèse que les sites d'adsorption sont répartis exponentiellement par rapport à la chaleur d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est exprimée par l'équation suivante (Freundlich, 1906):

$$\ln q = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K \quad (15)$$

$K$  (mg/g) et  $n$  sont des constantes liées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption, respectivement.

L'isotherme d'adsorption de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec la couverture de sorption due aux interactions adsorbant-adsorbant (Temkin et al., 1940). L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante:

$$q = q_{max} \cdot \left( \frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln K_T + q_{max} \cdot \left( \frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln C_e \quad (16)$$

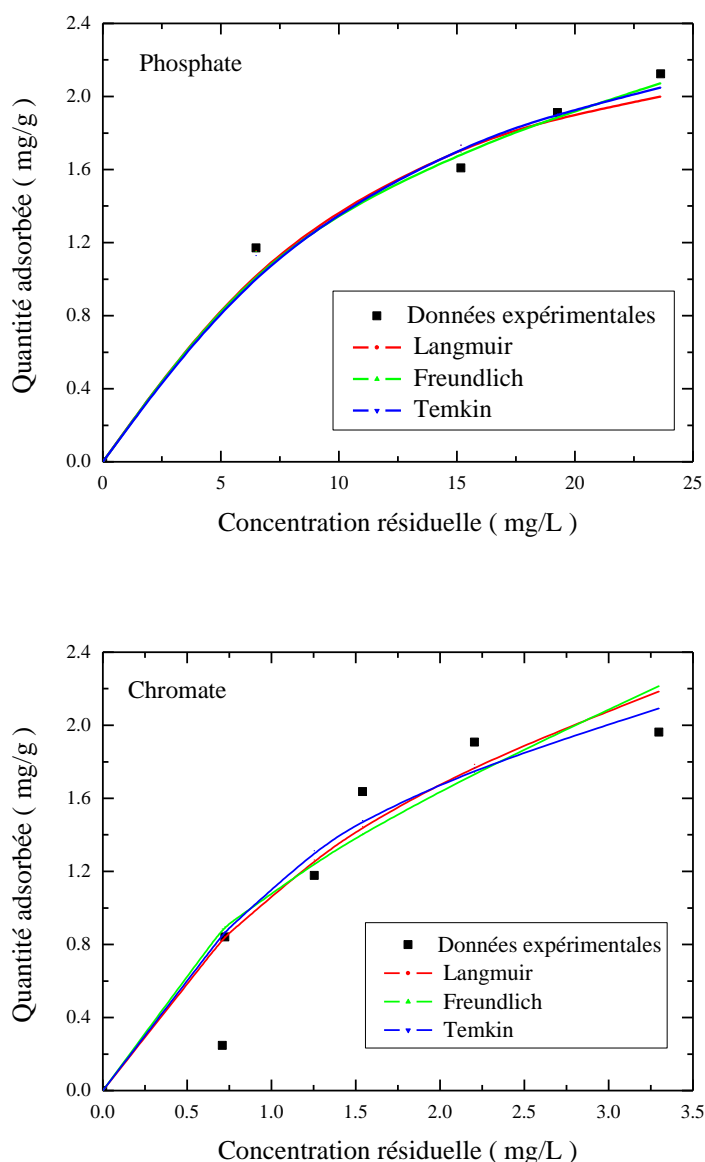
$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ;  $T$ : Température absolue (K);  $\Delta Q$ : Variation de l'énergie d'adsorption ( $\text{J.mol}^{-1}$ );  $K_T$ : Constante de Temkin ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

L'application de l'équation de Langmuir, de Freundlich et de Temkin aux résultats expérimentaux, donne les paramètres résumés dans le Tableau III.6. L'énergie d'adsorption dans le modèle Temkin ( $\Delta Q$ ) est positive dans les deux cas. Ce qui indique que l'adsorption est exothermique (Sampranpiboon et al., 2014). La comparaison des valeurs des coefficients de corrélation, révèle que l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) peut être décrite par les équations utilisées selon l'ordre: Temkin  $\approx$  Freundlich  $>$  Langmuir. Cependant, celle de la fixation des ions chromate peut être décrite par les équations utilisées selon l'ordre: Langmuir  $>$  Temkin  $>$  Freundlich. Ce qui montre l'intervention de l'adsorption physique et de l'adsorption chimique dans le processus de fixation des deux ions. Dans des études d'adsorption des ions phosphate sur la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  à différentes de température (Mustafa et al., 2006; 2008) et des ions chromate sur l'hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Cantu et al., 2014), il a été suggéré que les isothermes d'adsorption suivent les modèles de Freundlich et de Langmuir, respectivement.

Dans le cas des deux anions, le coefficient de Freundlich calculé dans la présente étude est supérieur à 1, montrant une affinité de la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) pour ces ions. Aux valeurs de pH de fixation maximale, la capacité d'adsorption maximale calculée par l'équation de Langmuir des ions chromate est 3 fois supérieure à celle des ions phosphate.

**Tableau III.6 :** Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	2,76	8,84
	$K$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,111	0,167
	$R^2$	0,947	0,944
<b>Freundlich</b>	$n$	2,199	1,677
	$K$ (mg.g <sup>-1</sup> )	0,492	2,425
	$R^2$	0,972	0,864
<b>Temkin</b>	$\Delta Q$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$9,518 \times 10^3$	$1,021 \times 10^4$
	$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,753	1,821
	$R^2$	0,977	0,885

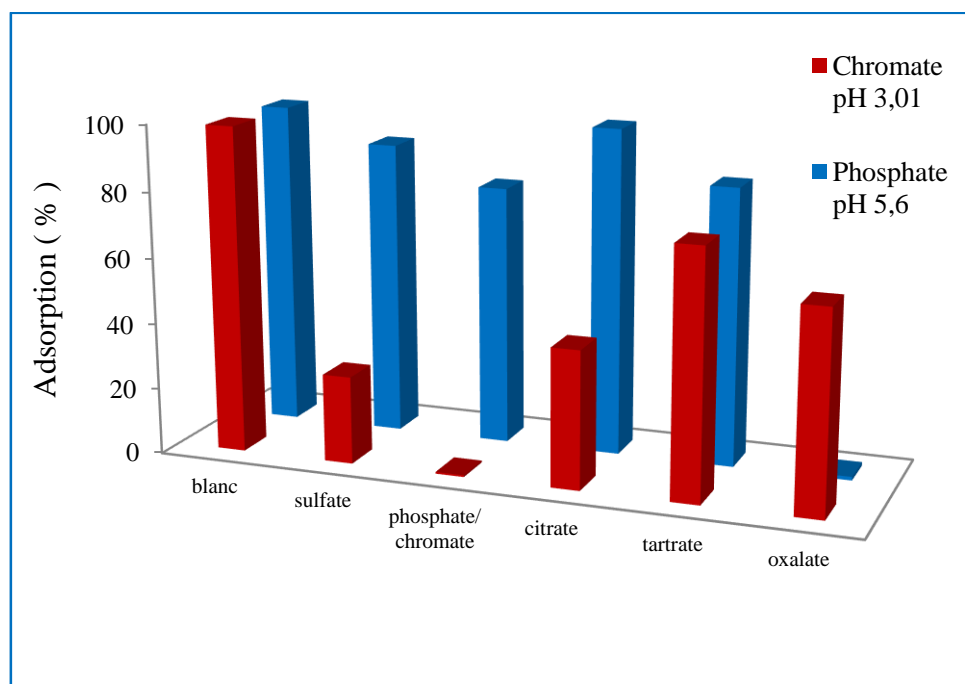


**Figure III.18:** Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse.

### III.2.1.5. Effet des ions compétiteurs

Les eaux naturelles contiennent divers anions qui peuvent concurrencer pour les sites d'adsorption disponibles. Par conséquent, il est important d'étudier l'effet de la présence de ces ions sur la sélectivité des oxydes et oxyhydroxydes vis-à-vis des ions phosphate et chromate. L'évolution de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse en présence des anions sulfate, chromate, citrate, tartrate et oxalate est présentée dans la Figure III.19. Nous pouvons remarquer qu'à pH: 5,6, la fixation des ions phosphate est affectée par la présence des anions selon

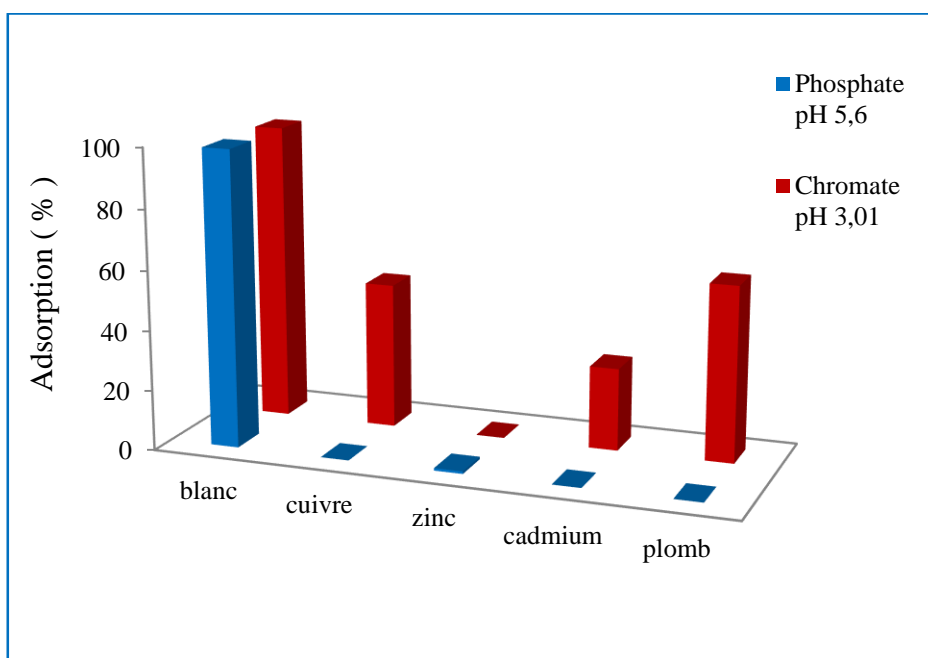
l'ordre: oxalate > chromate > tartrate > sulfate. Cependant, aucun effet n'est observé en présence des ions citrate. Yao et Millero (1996) ont constaté que la présence des ions sulfate supprime l'adsorption des ions phosphate sur la birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) à faible pH et n'a aucun effet au-dessus de pH 4. A pH: 3, le taux d'adsorption des ions chromate diminue en présence des anions compétiteurs selon l'ordre: phosphate > sulfate > citrate > oxalate > tartrate. Les résultats obtenus par Gheju et al., (2016) et Bhutani et al., (1992) montrent une diminution de l'adsorption des ions chromate sur la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) en présence des anions selon l'ordre: phosphate > bicarbonate > citrate > oxalate > sulfate. Généralement pour les ions ayant la même charge, la compétition pour les sites actifs et les effets électrostatique ont une influence mutuelle négative sur leur interaction avec les oxydes métalliques (Gao et Mucci, 2001; Christl et Kretzschmar, 1999). Dans la présente étude, la charge des anions compétiteurs étudiés ne parait pas avoir un effet important sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse car la présence des ions chromate dans le cas de la fixation des ions phosphate et celle des ions phosphate dans le cas de la fixation des ions chromate a un effet important malgré qu'aux pH étudiés, ils sont majoritairement sous forme monovalente ( $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ).



**Figure III.19:** Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L (phosphate), 2 g/L (chromate)].



La Figure III.20 montre l'évolution de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse utilisé ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) en présence des cations. A pH 5,6, la fixation des ions phosphate est inhibée en présence des cations étudiés impliquant une importante compétition. A pH 3, le taux de fixation des ions chromate diminue en présence des cations dans l'ordre  $\text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)}$ . L'effet le moins important est celui de la présence des ions  $\text{Pb(II)}$ . Ce qui peut être du à l'affinité de l'oxyde de manganèse utilisé pour ces cations. A pH 4, Della Puppa et al., (2013) ont observé que les capacités de sorption de ces cations sur l'oxyde de manganèse amorphe et sur la birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) suivent l'ordre:  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ . À  $\text{pH} < 9$ , Bhutani et al., (1992) ont noté que la présence des ions  $\text{Pb(II)}$  a un rôle positif dans la sorption des espèces de chromate sur la surface de l'oxyde de manganèse ( $\beta\text{-MnO}_2$ ).

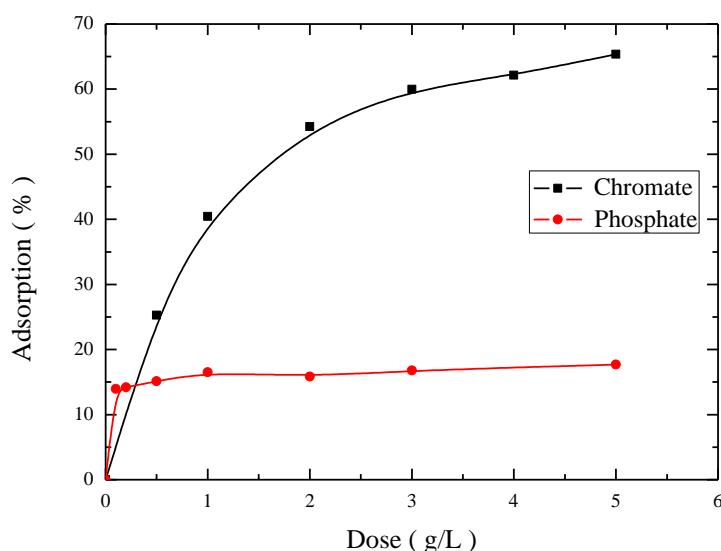


**Figure III.20:** Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L (phosphate), 2 g/L (chromate)].

### III.2.2. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

#### III.2.2.1. Effet de la dose de l'oxyde

L'évolution du pourcentage de fixation des ions phosphate et des ions chromate en fonction de la dose de l'oxyde de fer utilisé ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est présentée dans la Figure III.21. Le maximum de fixation est obtenu pour une dose de 1 g/L dans le cas des ions phosphate et de 5 g/L dans le cas des ions chromate. La capacité d'adsorption des ions chromate est aussi plus importante que celle des ions phosphate. Par rapport à la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) montre des taux de fixation inférieurs dans le cas des deux ions.

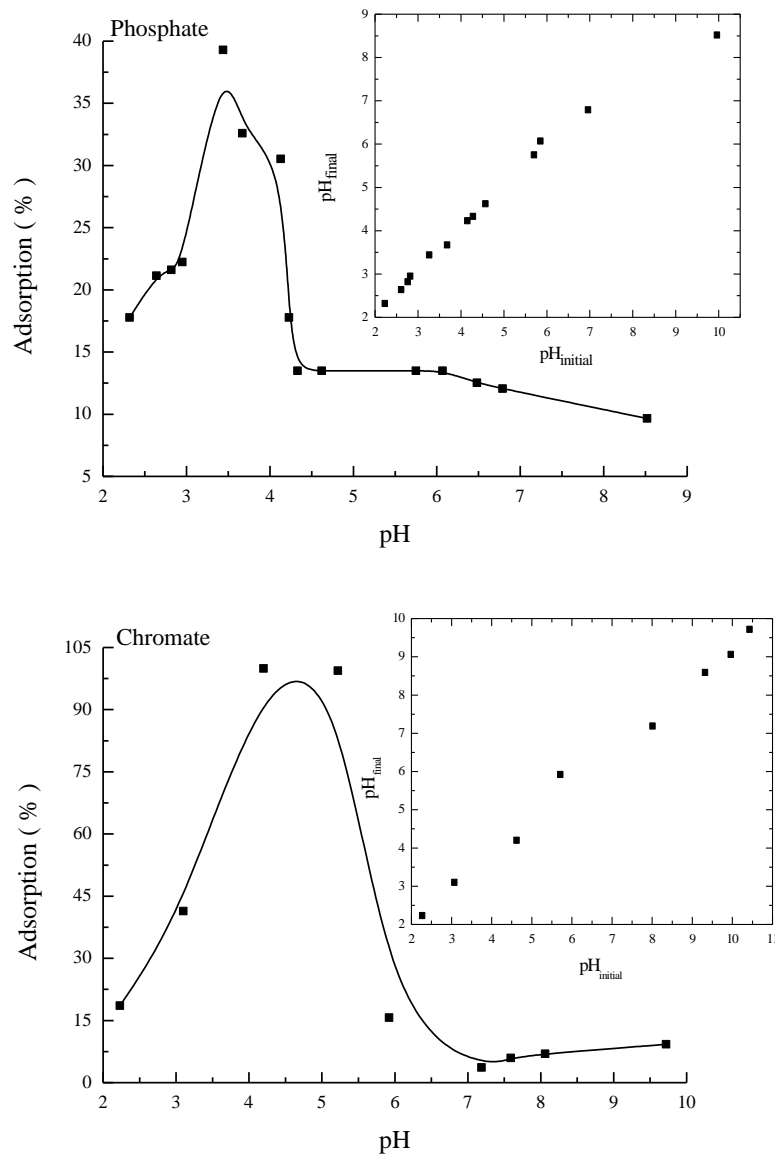


**Figure III.21:** Effet de la dose de l'oxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h].

#### III.2.2.2. Effet du pH

L'évolution de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer utilisé en fonction du pH est présentée dans la Figure III.22. L'adsorption maximale des ions phosphate se produit dans la gamme de pH [3-4] où  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  prédomine. Ce résultat n'est pas en accord avec ce qui a été observé concernant l'adsorption de phosphate sur hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) où la fixation maximale a été observée à  $\text{pH} < 5$  (Boukemara et al., 2014; Huang, 2004). Dans le cas des ions chromate, l'adsorption maximale est observée dans l'intervalle de pH [4-5] où  $\text{HCrO}_4^-$  prédomine. Selon la

valeur de  $pH_{PZC}$ , la surface de la maghemite est chargée positivement à pH inférieur à 7,15, favorisant l'attraction électrostatique entre les groupes de surface chargés positivement  $\equiv FeOH_2^+$  et les ions phosphate ou chromate chargés négativement. Lorsque la quantité de groupes de surface  $\equiv FeOH_2^+$  et  $\equiv FeOH$  diminue avec la déprotonation progressive, des groupes de surface  $\equiv FeO^-$  chargés négativement sont formés. En raison de ces conditions électrostatiques défavorables, les taux d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate diminuent avec l'augmentation du pH.

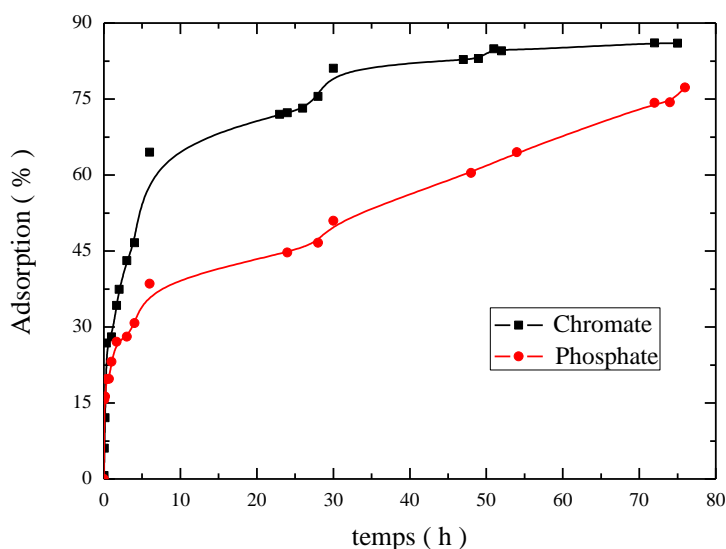


**Figure III.22:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer [ $C_0$ : 5 mg/L; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L].  
 [En insertion : Evolution de  $pH_{\text{équilibre}}$  en fonction de  $pH_{\text{initial}}$ ].

Selon les Figures insérées dans la Figure III.22, dans le domaine de pH étudié, une stabilité du pH d'équilibre par rapport au pH initial est observée. Ce qui montre la prédominance d'une physisorption. D'après Hu et al., (2007), le mécanisme d'adsorption des ions Cr(VI) sur la maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est une attraction électrostatique. Cependant, l'adsorption des ions phosphate sur la surface de la maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a été décrite par un mécanisme d'échange de ligand (Shi et al., 2011).

### III.2.2.3. Etude cinétique

Les courbes cinétiques de la fixation des ions phosphate et des ions chromate (Figure III.23) obtenues ont la même forme à des temps inférieures à 30 heures. Aucun équilibre n'est observé avant 24 heures dans les deux cas. Pour la concentration initiale utilisée, la première étape ne dépasse pas 4 heures. Après ce temps, la fixation des deux ions devient plus lente.



**Figure III.23:** Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer [ $C_0$ : 5 mg/L; dose de l'oxyde: 3 g/L; pH: 3 (phosphate), pH: 4 (chromate)].

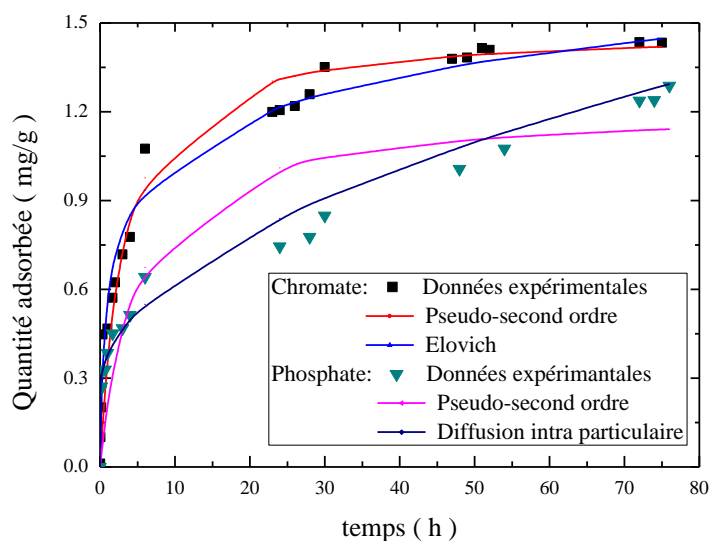
Les paramètres des cinq modèles cinétiques utilisés sont résumés dans le Tableau III.7. Selon les coefficients de corrélation calculés, la cinétique d'adsorption des ions phosphate sur l'oxyde de fer utilisé ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) suit les modèles dans l'ordre: pseudo-second ordre > diffusion intra particulaire > pseudo-premier ordre > Elovich > diffusion externe, celle des ions chromate selon l'ordre: pseudo-second ordre > Elovich >

pseudo-premier ordre > diffusion intra particulaire > diffusion externe. Les constantes de vitesse calculées du modèle de pseudo-second ordre montrent qu'aux valeurs de pH optimales, l'adsorption des ions chromate est plus rapide que celle des ions phosphate. La cinétique de fixation des ions chromate sur l'hématite a été également bien décrite par le modèle de pseudo-deuxième ordre (Adegoke et al., 2014).

**Tableau III.7 :** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Diffusion externe</b>	$K_{ext} (h^{-1})$	0,017	0,027
	$R^2$	0,808	0,201
<b>Diffusion intra-particulaire</b>	C	0,259	0,236
	$K_{int} (mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2})$	0,112	0,184
	$R^2$	0,978	0,906
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_e (mg/g)$	1,02	1,08
	$K (h^{-1})$	0,036	0,076
	$R^2$	0,933	0,913
<b>Pseudo-second ordre</b>	$q_e (mg/g)$	1,21	1,48
	$K (g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	0,172	0,220
	$R^2$	0,992	0,993
<b>Elovich</b>	$\alpha (mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1})$	1,059	1,223
	$\beta (g/mg)$	6,747	4,933
	$R^2$	0,925	0,928

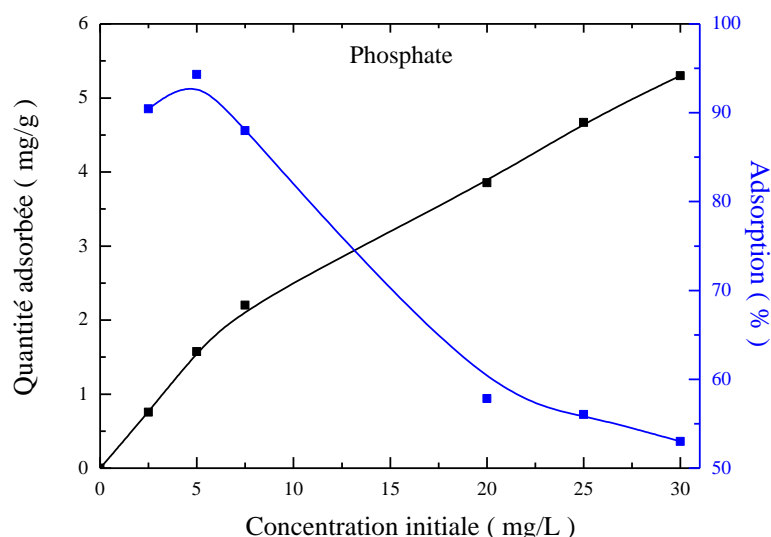
Les courbes calculées présentées dans la Figure III.24, montrent que les deux modèles de pseudo-second ordre et de diffusion intra particulaire peuvent être utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption des ions phosphate pour des temps inférieurs à 6 heures. Cependant, à des temps supérieurs, l'équation du modèle de diffusion intra particulaire est plus appropriée. Concernant la fixation des ions chromate, la cinétique d'adsorption est bien décrite par les modèles de pseudo-second ordre et d'Elovich.



**Figure III.24:** Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer.

### III.2.2.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate

Dans le domaine des concentrations testées, la capacité d'adsorption des ions phosphate augmente lorsque la concentration initiale augmente sans atteindre la saturation. Le pourcentage de fixation augmente à des concentrations faibles puis diminue à des concentrations supérieures (Figure III.25).



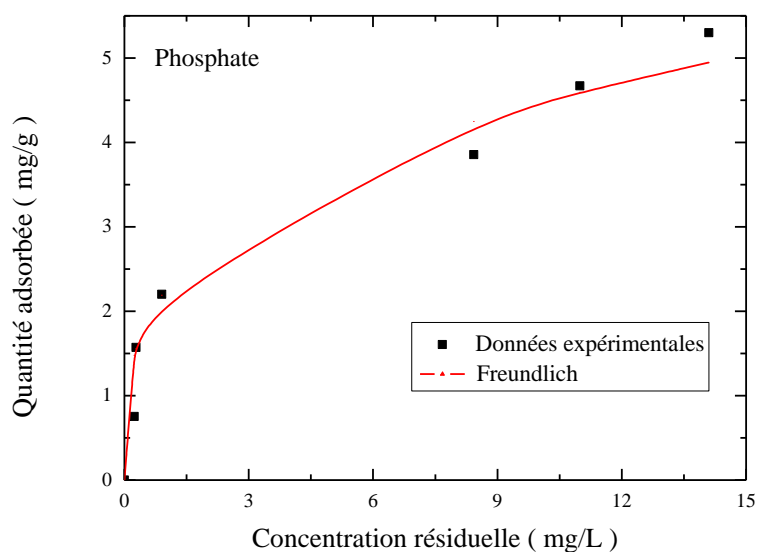
**Figure III.25:** Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyde de fer [dose de l'oxyde: 3 g/L; t: 72 h; pH: 4,5].

L'évolution de l'isotherme d'adsorption des ions phosphate dépend de leur concentration. Les paramètres calculés des équations des modèles d'isotherme sont résumés dans le Tableau III.8. Selon les valeurs des coefficients de corrélation, l'isotherme d'adsorption des ions phosphate peut être décrite par les modèles utilisés selon l'ordre: Freundlich > Temkin > Langmuir. Le coefficient (n) de Freundlich qui représente l'hétérogénéité des sites de surface de l'oxyde de fer utilisé ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est supérieur à 1 impliquant que la fixation des ions phosphate est favorable.

Les courbes calculées sont présentées dans la Figure III.26. Elles montrent bien que le modèle de Freundlich exprime mieux les données expérimentales. A pH 5, Boukemara et al., (2014) ainsi que Yoon et al., (2014) ont aussi remarqué que l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur l'hématite et sur les nanoparticules d'oxyde de fer magnétique est bien décrite par l'équation de Freundlich.

**Tableau III.8 :** Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde de fer.

Modèle	Paramètres	
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	5,27
	K (L.mg <sup>-1</sup> )	0,893
	R <sup>2</sup>	0,751
<b>Freundlich</b>	n	3,378
	K (mg.g <sup>-1</sup> )	2,261
	R <sup>2</sup>	0,982
<b>Temkin</b>	$\Delta Q$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$1,368 \times 10^4$
	K <sub>T</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	12,289
	R <sup>2</sup>	0,947

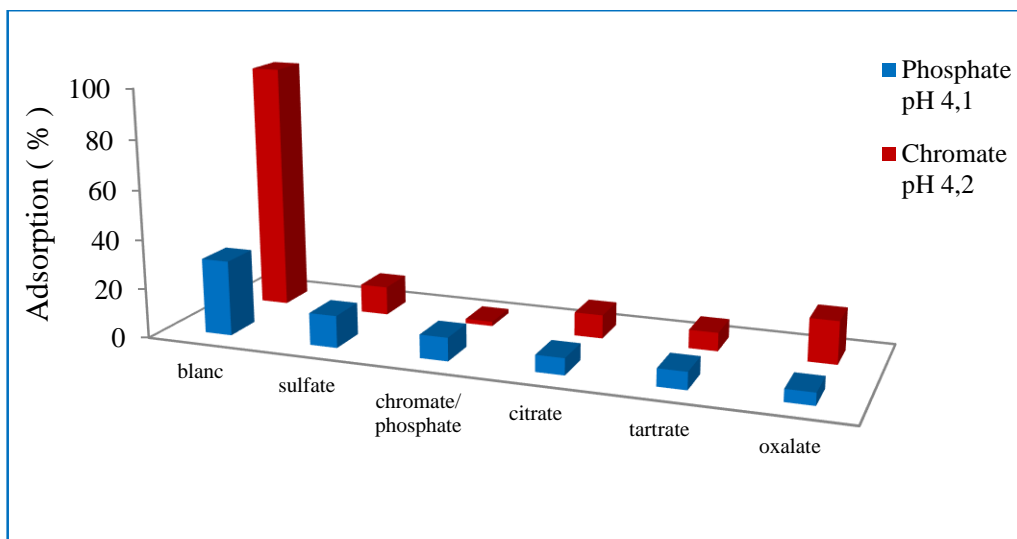


**Figure III.26:** Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde de fer.

### III.2.3.5. Effet des ions compétiteurs

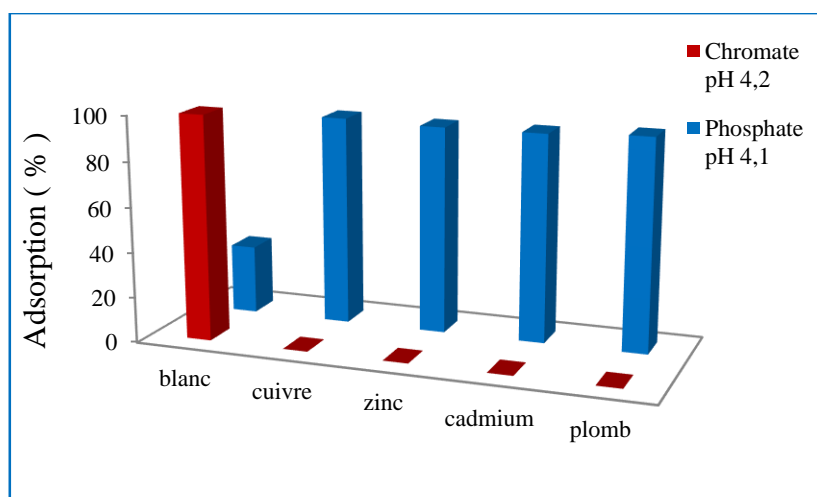
Les ions sulfate, chromate, citrate, tartrate et oxalate ont des effets importants sur la fixation des ions phosphate sur la maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Ces effets suivent l'ordre: oxalate > citrate  $\approx$  tartrate > chromate > sulfate (Figure III.27). Les ions sulfate ont l'effet le moins important, à l'inverse des ions oxalate. Dans une étude d'adsorption des ions phosphate sur des nanoparticules d'oxyde de fer, Zelmanov et Semiat (2015) n'ont enregistré aucun effet de la présence des ions sulfate. Par ailleurs, il a été montré que les ions oxalates s'adsorbent mieux sur l'hématite dans le domaine de pH 2,4-5 (Xu et gao, 2008). La présence des anions étudiés a un effet plus important sur la fixation des ions chromate. La capacité d'adsorption des ions chromate diminue considérablement en leur présence. Leurs effets suivent l'ordre: phosphate > tartrate > citrate > sulfate > oxalate.





**Figure III.27:** Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L].

A pH: 4, la fixation des ions phosphate sur la maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) augmente considérablement en présence des ions Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II). Cependant, celle des ions chromate est inhibée totalement (Figure III.28). Ce qui montre qu'à ce pH, les interactions électrostatiques dues à la fixation de ces cations sont faibles et que leurs effets peuvent être expliqués par leurs interactions avec les ions phosphate ou chromate. D'après Elzinga et Kretzschmar (2013), la présence simultanée de métaux divalents et d'orthophosphate influence significativement la solubilité et la spéciation de ces composés dans des conditions environnementales même dans des conditions où la précipitation des phosphates métalliques ne se produit pas.

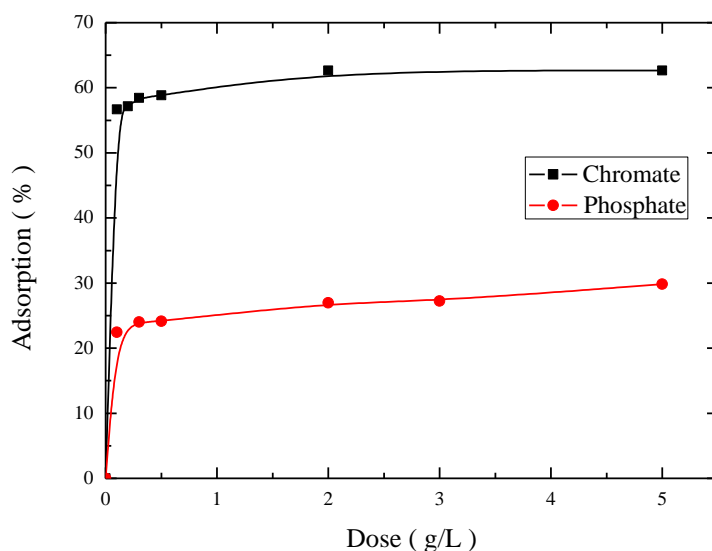


**Figure III.28:** Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde de fer [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L].

### III.2.3. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

#### III.2.3.1. Effet de la dose de l'oxyde

Les résultats des essais de la fixation des ions phosphate et des ions chromate en fonction de la dose de l'oxyde d'aluminium (Figure III.29), montrent l'existence de deux domaines. Le premier, représente une augmentation rapide de la rétention des deux ions avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde, puis une certaine stabilité est observée. Le taux de fixation des ions phosphate par  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est légèrement supérieur à ceux enregistrés dans le cas de la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) et de la maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

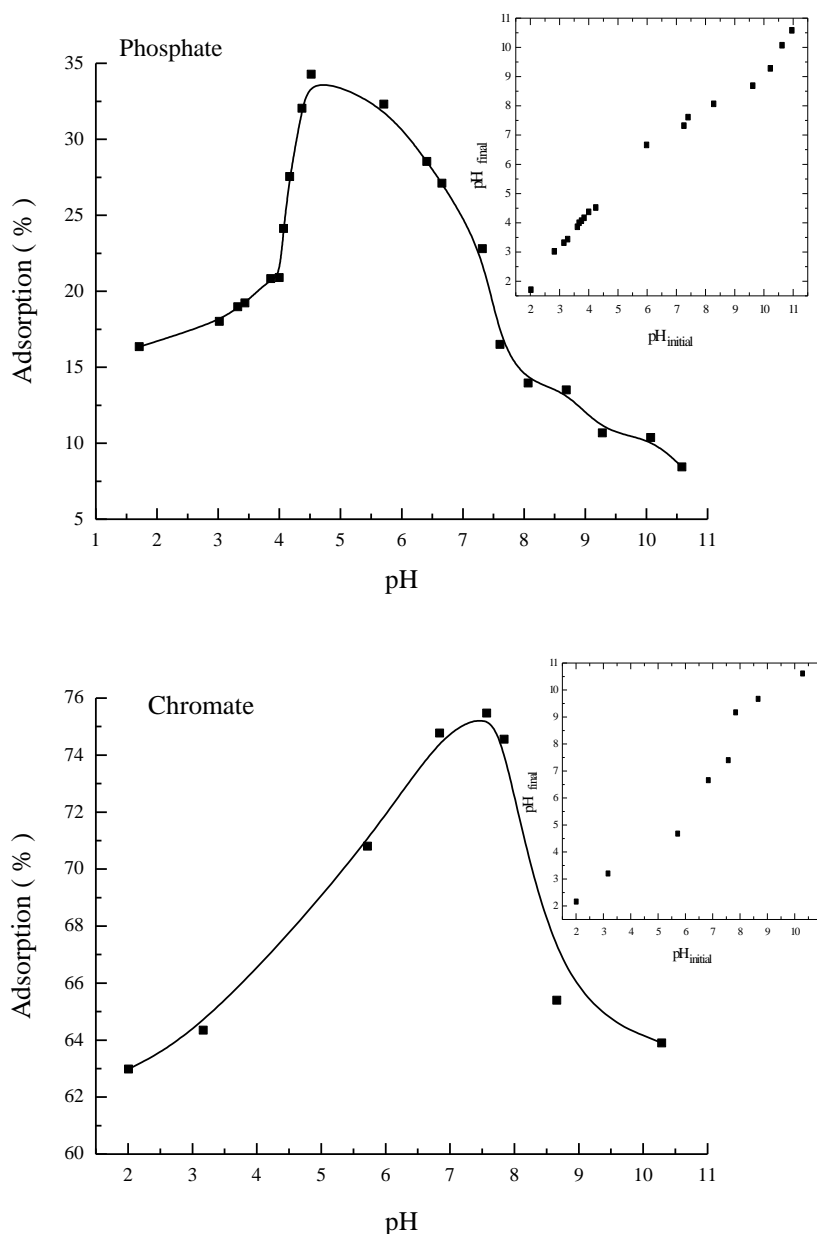


**Figure III.29:** Effet de la dose sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h].

#### III.2.3.2. Effet du pH

Les résultats obtenus (Figure III.30) indiquent que l'adsorption maximale des ions phosphate se produit dans la gamme de pH [4,5-5] où  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  prédomine. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans des études d'adsorption des ions phosphate sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Mor et al., 2016; Ren et al., 2012). Dans le cas des ions chromate, l'adsorption maximale est observée dans l'intervalle de pH [7-7,5]. Cette observation n'est pas conforme à ce qui a été observé par Ajouyed et ces co-auteurs (2010), où l'adsorption maximale des ions chromate sur  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est enregistrée à pH inférieur à 5,5. L'évolution de la fixation des ions chromate en fonction du pH révèle que l'oxyde

d'aluminium utilisé a plus d'affinité pour l'espèce  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui prédomine à  $\text{pH} > 7$ . Selon la valeur  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface du corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est chargée négativement à  $\text{pH}$  supérieur à 7,61. Ce qui indique que l'interaction est chimique.



**Figure III.30:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L].

[En insertion : Evolution de  $\text{pH}_{\text{équilibre}}$  en fonction de  $\text{pH}_{\text{initial}}$ ].

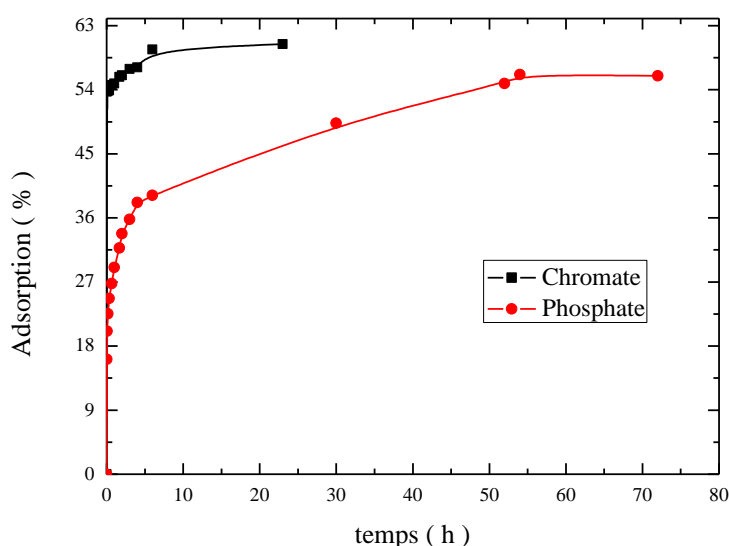
Durant l'adsorption des ions chromate, l'évolution du pH d'équilibre par rapport au pH initial (Figures insérées dans Figure III.30), montre une augmentation à  $\text{pH} < 4$ , confirmant l'échange avec  $\text{OH}^-$ . Une certaine stabilité est observée à  $\text{pH} > 6$ , impliquant une interaction électrostatique. Dans le cas des ions phosphate, une certaine stabilité du

pH est remarquée à  $\text{pH} < 5$ . Une augmentation du pH d'équilibre est observée dans le domaine de pH [5-8], impliquant un échange de ligand qui libère les ions  $\text{OH}^-$ . La diminution du pH n'est enregistrée qu'à  $\text{pH} > 9,5$ . Ce qui implique que les ions  $\text{OH}^-$  n'entrent en compétition avec les ions phosphate qu'à partir de ce pH.

### III.2.3.3. Etude cinétique

La variation du taux de rétention des ions phosphate et des ions chromate en fonction du temps de contact est donnée dans la Figure III.31. Au début, l'adsorption des deux ions est rapide suggérant des réactions d'échange d'ions ou d'échange de ligands (Harvey et Rhue, 2008). Après cette étape, l'adsorption des ions phosphate continue lentement pendant des heures. L'équilibre est obtenu au bout de 54 heures. La fixation des ions chromate est beaucoup plus rapide, le temps d'équilibre est de 6 heures. Un temps d'équilibre de 8 heures a été aussi enregistré pour l'adsorption des ions Cr(VI) sur l'oxyde d'aluminium amorphe (Álvarez-Ayuso et al., 2007). Par ailleurs, une cinétique de fixation rapide a été aussi enregistrée pour l'adsorption du salicylate sur le  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Das et al., 2004).

La fixation des ions phosphate et des ions chromate sur le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) paraît plus rapide que celles enregistrées dans le cas de la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) et de la maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).



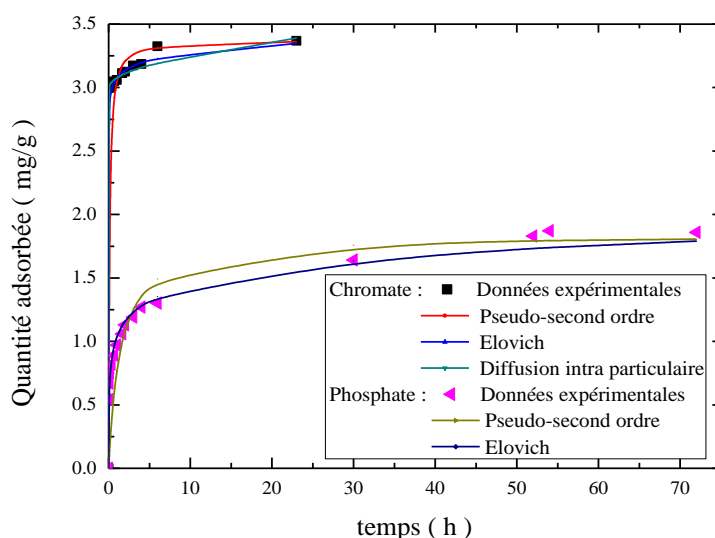
**Figure III.31:** Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L; dose de l'oxyde: 3 g/L; pH: 5 (phosphate), pH: 7 (chromate)].

Les paramètres des modèles cinétiques appliqués sont résumés dans le Tableau III.9. D'après les coefficients de corrélation calculés, la cinétique d'adsorption des ions phosphate suit les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo-second ordre  $\approx$  pseudo-premier ordre  $>$  Elovich  $>$  diffusion intra particulaire  $>$  diffusion externe. Cependant, celle des ions chromate, suit l'ordre: pseudo-second ordre  $>$  diffusion externe  $>$  Elovich  $>$  pseudo-premier ordre  $\approx$  diffusion intra particulaire. Cet ordre montre l'intervention de la diffusion dans la cinétique de fixation des ions chromate. Les valeurs des constantes de vitesse calculées par l'équation du pseudo-second ordre confirment que l'adsorption des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium utilisé est plus rapide. Dans plusieurs études, le modèle de pseudo-second ordre a été bien adapté à la cinétique d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur les oxydes d'aluminium (Del Nero et al., 2010; Álvarez-Ayuso et al., 2007).

**Tableau III.9 :** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Diffusion externe</b>	$K_{ext} (h^{-1})$	0,015	0,018
	$R^2$	0,807	0,984
<b>Diffusion intra-particulaire</b>	C	0,768	2,994
	$K_{int} (mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2})$	0,152	0,082
	$R^2$	0,960	0,940
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_e (mg/g)$	1,05	0,44
	$K (h^{-1})$	0,063	0,358
	$R^2$	0,992	0,949
<b>Pseudo-second ordre</b>	$q_e (mg/g)$	1,84	3,38
	$K (g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	0,389	2,858
	$R^2$	0,997	0,999
<b>Elovich</b>	$\alpha (mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1})$	64,199	$2,071 \times 10^{14}$
	$\beta (g/mg)$	5,684	11,506
	$R^2$	0,990	0,978

Les courbes cinétiques calculées sont présentées dans la Figure III.32. Elles montrent que la cinétique d'adsorption des ions phosphate sur le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est mieux décrite par le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich. Concernant les ions chromate, les modèles cinétiques du pseudo-second ordre, d'Elovich et de diffusion intra particulaire sont adaptés.

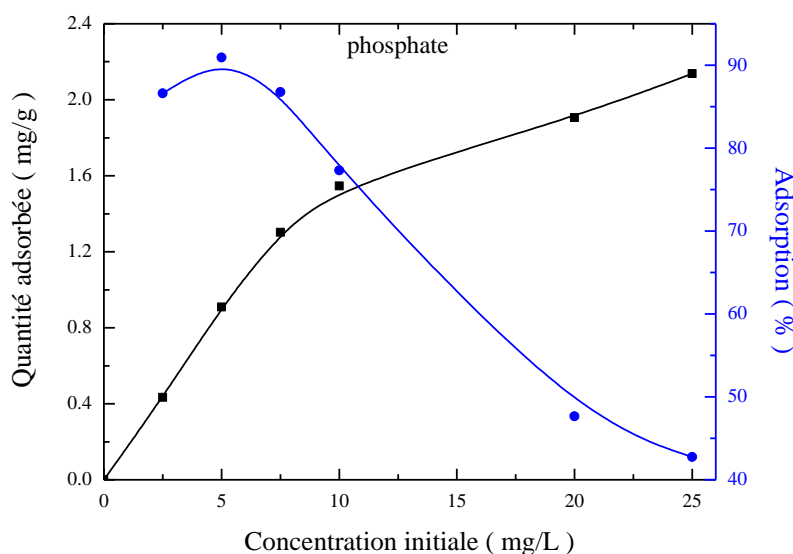


**Figure III.32:** Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium.

#### III.2.3.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate

L'augmentation de la concentration initiale des ions phosphate implique une augmentation de la capacité d'adsorption. Cependant, une diminution du taux de fixation est observée. Dans le domaine des concentrations étudié, aucune saturation n'est observée (Figure III.33).

D'après la classification de Giles et al., (1974), l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est de type L sans plateau strict de saturation.



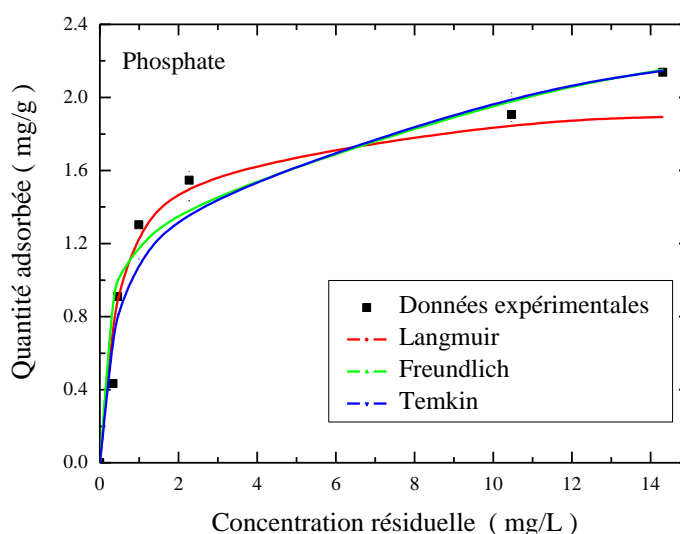
**Figure III.33:** Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium [dose de l'oxyde: 5 g/L; t: 72 h; pH: 6].

Les valeurs des paramètres des modèles d'isothermes calculées sont résumées dans le Tableau III.10. Selon les coefficients de corrélation, l'isotherme d'adsorption des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) peut être décrite par les équations utilisées selon l'ordre: Langmuir > Freundlich > Temkin. Ce qui n'est pas en parfait accord avec ce qui a été suggère par Del Nero et al., (2010) et qui ont indiqué que l'isotherme d'adsorption de phosphate sur  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est mieux décrite par l'isotherme de Freundlich. Le coefficient de Freundlich calculé ( $n$ ) est supérieure à 1 montrant une affinité de l'oxyde d'aluminium pour les ions phosphate. Dans les conditions des essais réalisés, la capacité d'adsorption maximale de l'oxyde d'aluminium calculée par l'équation de Langmuir est de 1,963 mg/g. L'équation de Langmuir a aussi bien décrit l'isotherme de l'adsorption des salicylates (Das et al., 2004) et des fluorures (Zhang et Yong, 2016) sur le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Les courbes calculées montrent que l'application des modèles utilisés dépend de la concentration des ions phosphate (Figure III.34). A faibles concentrations, l'équation de Langmuir est plus appropriée. Cependant, à des concentrations plus élevées, les équations de Freundlich et de Temkin sont les plus appropriées. L'adéquation du modèle de Langmuir a été aussi observée pour l'adsorption des ions phosphate sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ren et al., 2012).

**Tableau III.10 :** Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium.

Modèle	Paramètres	
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	1,96
	$K$ (L.mg <sup>-1</sup> )	1,904
	$R^2$	0,998
<b>Freundlich</b>	$n$	4,538
	$K$ (mg.g <sup>-1</sup> )	1,197
	$R^2$	0,971
<b>Temkin</b>	$\Delta Q$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$5,761 \times 10^3$
	$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	18,147
	$R^2$	0,964



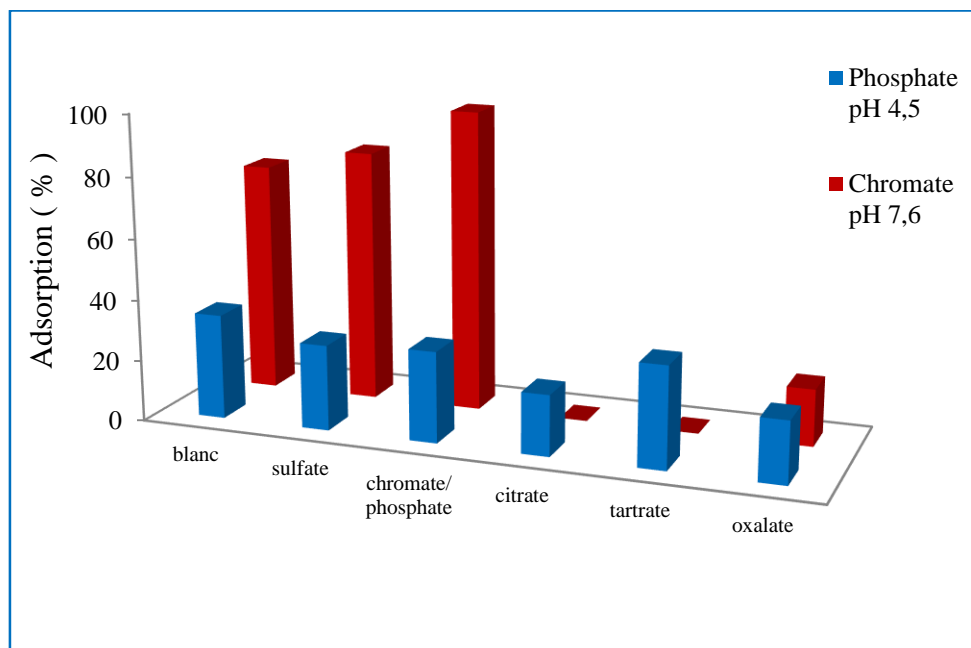
**Figure III.34:** Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium.

### III.2.3.5. Effet des ions compétiteurs

Les résultats obtenus (Figure III.35) montrent qu'à pH: 4,5, les effets de la présence des anions étudiés sur la fixation des ions phosphate sur le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) suivent l'ordre: citrate  $\approx$  oxalate > sulfate > chromate. Les effets des ions citrate et oxalate peuvent être expliqués par leur adsorption sur l'oxyde car ils possèdent des pKa proches du pH de fixation des ions phosphate (pKa<sub>2</sub> de l'acide citrique (4,76); pKa<sub>2</sub> de

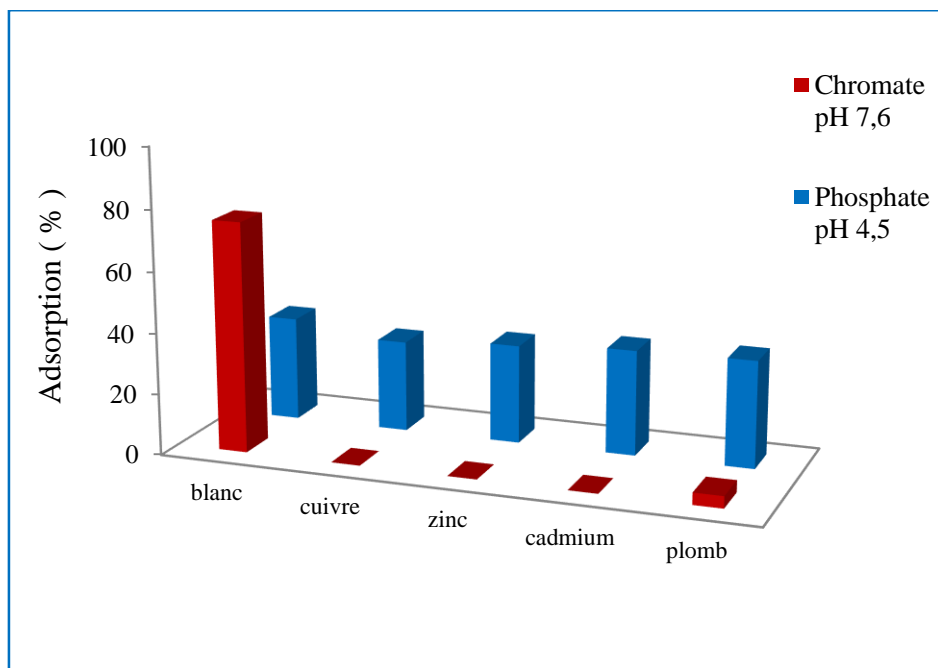


l'acide oxalique (4,19)). Cependant, aucun effet n'est observé dans le cas des ions tartrate malgré que le  $pK_{a2}$  se rapproche aussi. La présence des anions étudiés a un effet plus important sur la fixation des ions chromate. Ce qui suggère une compétition importante au niveau de la surface de l'oxyde. La capacité d'adsorption des ions chromate diminue considérablement en présence des ions oxalate. En présence des ions citrate et tartrate, la fixation est complètement inhibée. L'augmentation de la fixation en présence des ions sulfate et phosphate ne peut être expliquée.



**Figure III.35:** Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L].

La fixation des ions phosphate sur le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) diminue légèrement en présence des ions Cu(II) et Zn(II) (Figure III.36). Cependant, aucun effet n'est observé en présence des ions Cd(II) et Pb(II). A l'exception des ions Pb(II), les autres cations étudiés implique une inhibition totale de la fixation des ions chromate sur le corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). En prenant en considération la sélectivité de la sorption de ces cations sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  à pH 7 qui suit l'ordre:  $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$  (Thavamani et Rajkumar, 2013; Bhat et al., 2015; Rahmani et al., 2010; Floroiu et al., 2001), on peut justifier la différence de l'effet des ions Pb(II) par les interactions électrostatiques créées après leur fixation.



**Figure III.36:** Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l'oxyde: 3 g/L].

### Conclusion

Les résultats des essais macroscopiques, montrent que les oxydes utilisés sont plus efficaces pour la fixation des ions chromate que les ions phosphate. La fixation des ions phosphate sur ces oxydes est maximale à  $\text{pH} < 6$ . Celle des ions chromate est maximale à  $\text{pH} < 5$  dans le cas des oxydes de manganèse et de fer et à  $7 < \text{pH} < 7,5$  dans le cas de l'oxyde d'aluminium. L'affinité des ions phosphate et des ions chromate pour les oxydes utilisés suit l'ordre:

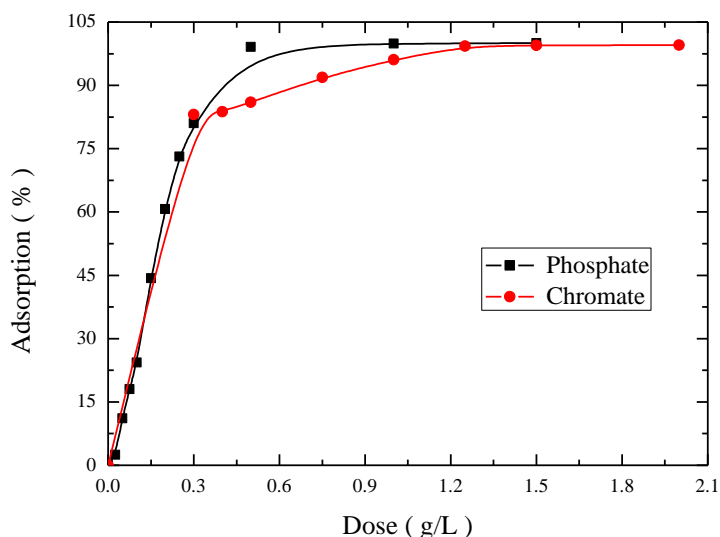
Oxyde de Manganèse > Oxyde d'Aluminium > Oxyde de Fer

Les effets de la présence des ions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate dépendent de la nature de l'oxyde et de celle de l'ion compétiteur ainsi que du pH. Les effets les plus importants sont enregistrés en présence des ions oxalate et des ions Pb(II) dans le cas des ions phosphate et en présence des ions phosphate, Cu(II), Zn(II) et Cd(II) dans le cas de la fixation des ions chromate.

### III.2.4. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse ( $\beta$ -MnOOH)

#### III.2.4.1. Effet de la dose de l'oxyhydroxyde

La Figure III.37 montre l'effet de la dose de l'oxyhydroxyde de manganèse préparé ( $\beta$ -MnOOH) sur la capacité d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate. On constate une augmentation du taux de fixation avec l'augmentation de la quantité de l'oxyhydroxyde jusqu'à une dose de 0,5 g/L pour les ions phosphate et 1,25 g/L pour les ions chromate. A des doses supérieures, la capacité d'adsorption reste constante pour les deux ions.

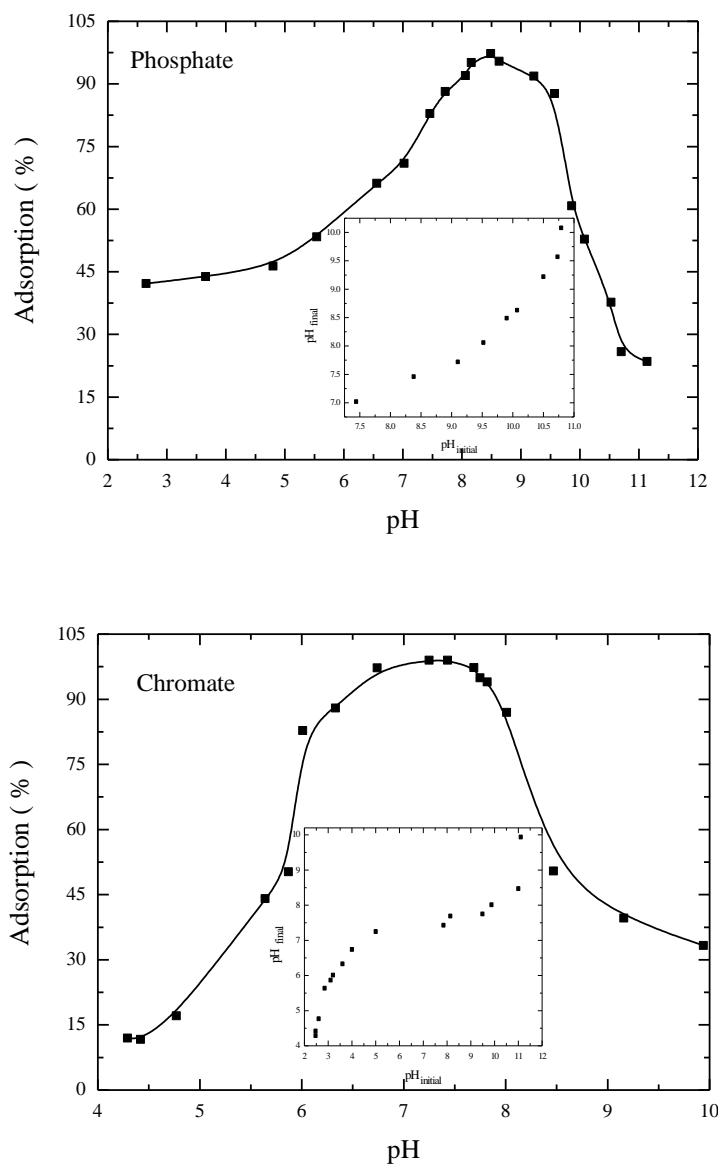


**Figure III.37:** Effet de la dose de l'oxyhydroxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h].

#### III.2.4.2. Effet du pH

L'effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur la feitknechite ( $\beta$ -MnOOH) est illustré dans la Figure III.38. Le taux de fixation des deux ions augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 8,5 pour les ions phosphate et pH 7,3 pour les ions chromate; puis diminue à des valeurs de pH supérieures. En prenant en considération la valeur du  $pH_{PZC}$ : 6,35 de la feitknechite, l'adsorption des deux ions paraît plutôt chimique. Selon les diagrammes de distribution des espèces de phosphate et de chromate (Figures III.13 et III.14), les espèces:  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$  et  $HCrO_4^-$  et  $CrO_4^{2-}$  sont impliquées dans l'adsorption des ions phosphate et des ions chromate respectivement, avec une affinité plus importante pour les espèces  $HPO_4^{2-}$  et  $CrO_4^{2-}$ . La

comparaison des taux de fixation montre qu'à  $\text{pH} < 6$ , la fixation des ions phosphate est plus importante. Dans le domaine de  $\text{pH}$ : 6-8, le pourcentage d'adsorption des ions chromate est supérieur à celui des ions phosphate. A  $\text{pH} > 8$ , l'oxyhydroxyde de manganèse préparé ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) a plus d'affinité pour les ions phosphate.



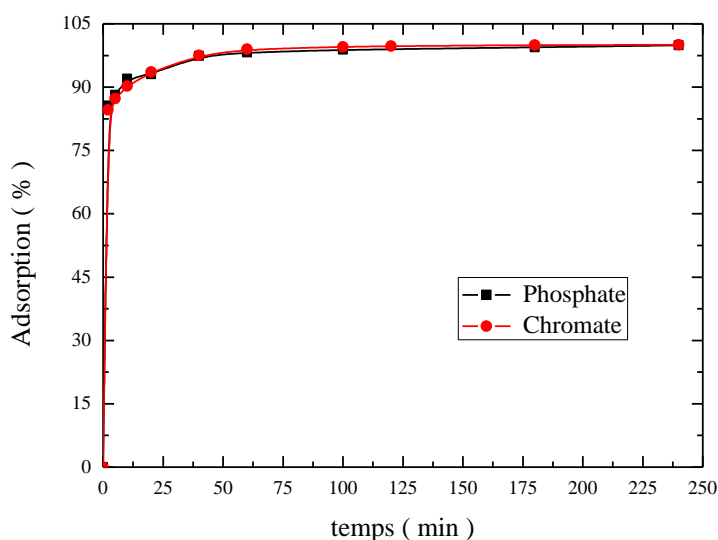
**Figure III.38:** Effet du  $\text{pH}$  sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L;  $t$ : 1 h; dose de l'oxyhydroxyde: 0,5 g/L (phosphate), 1,25 g/L (chromate)].

[En insertion : Evolution de  $\text{pH}_{\text{équilibre}}$  en fonction de  $\text{pH}_{\text{initial}}$ ].

Dans les deux cas, l'évolution du  $\text{pH}$  d'équilibre par rapport au  $\text{pH}$  initial (Figures insérées dans la Figure III.38), montre une diminution à  $\text{pH} > 7$ , confirmant la compétition des ions  $\text{OH}^-$ .

III.2.4.3. Etude cinétique

L'adsorption des ions phosphate et des ions chromate par l'oxyhydroxyde de manganèse préparé ( $\beta$ -MnOOH) est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 60 minutes (Figure III.39). Pour des périodes plus longues, l'adsorption tend à rester constante. Ce qui est en bon accord avec ce qui a été observé concernant la fixation des ions phosphate sur d'autres oxyhydroxydes et oxydes hydratés. Ainsi, les temps d'équilibre enregistrés pour l'oxyde de niobium hydraté et l'oxyde/hydroxyde d'aluminium sont 30 min (Rodrigues et al., 2010a) et 120 min (Tanada et al., 2003) respectivement. Par ailleurs, l'équilibre de fixation des ions  $Sb(OH)_6^-$  sur la manganite ( $\gamma$ -MnOOH) est atteint au bout de 60 min à pH: 4 (Wang et al., 2012b).



**Figure III.39:** Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L; dose de l'oxyhydroxyde: 0,5 g/L (phosphate), 1,25 g/L (chromate); pH: 8 (phosphate), pH: 7,3 (chromate)].

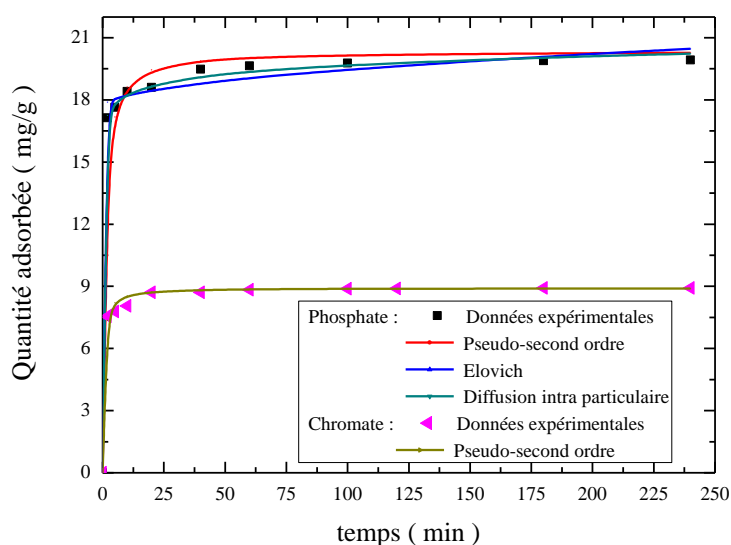
Les paramètres des modèles cinétiques obtenus sont inclus dans le Tableau III.11. Selon les coefficients de corrélation calculés, la cinétique de fixation des ions phosphate peut être décrite par les cinq modèles utilisés suivant l'ordre: pseudo-second ordre > Elovich > pseudo-premier ordre > diffusion intra particulaire > diffusion externe, celle des ions chromate selon l'ordre: pseudo-second ordre > pseudo-premier ordre > Elovich > diffusion intra particulaire > diffusion externe. Les constantes de vitesse calculées par l'équation du modèle de pseudo-second ordre montrent que la fixation des ions chromate est plus rapide. Le modèle de pseudo-second ordre a bien

décrit aussi la cinétique de l'adsorption des ions chromate sur l'oxyde de zirconium hydraté (Rodrigues et al., 2010c).

**Tableau III.11** : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Diffusion externe</b>	$K_{ext}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$4,950 \times 10^{-4}$	$5,717 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0,493	0,492
<b>Diffusion intra-particulaire</b>	C	17,637	7,462
	$K_{int}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	0,183	0,163
	$R^2$	0,873	0,904
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_e$ (mg/g)	2,94	2,01
	K ( $\text{min}^{-1}$ )	0,027	0,129
	$R^2$	0,892	0,972
<b>Pseudo-second ordre</b>	$q_e$ (mg/g)	19,98	8,91
	K ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,055	0,165
	$R^2$	0,999	1
<b>Elovich</b>	$\alpha$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$3,62 \times 10^{11}$	$6,835 \times 10^8$
	$\beta$ (g/mg)	1,610	2,930
	$R^2$	0,976	0,959

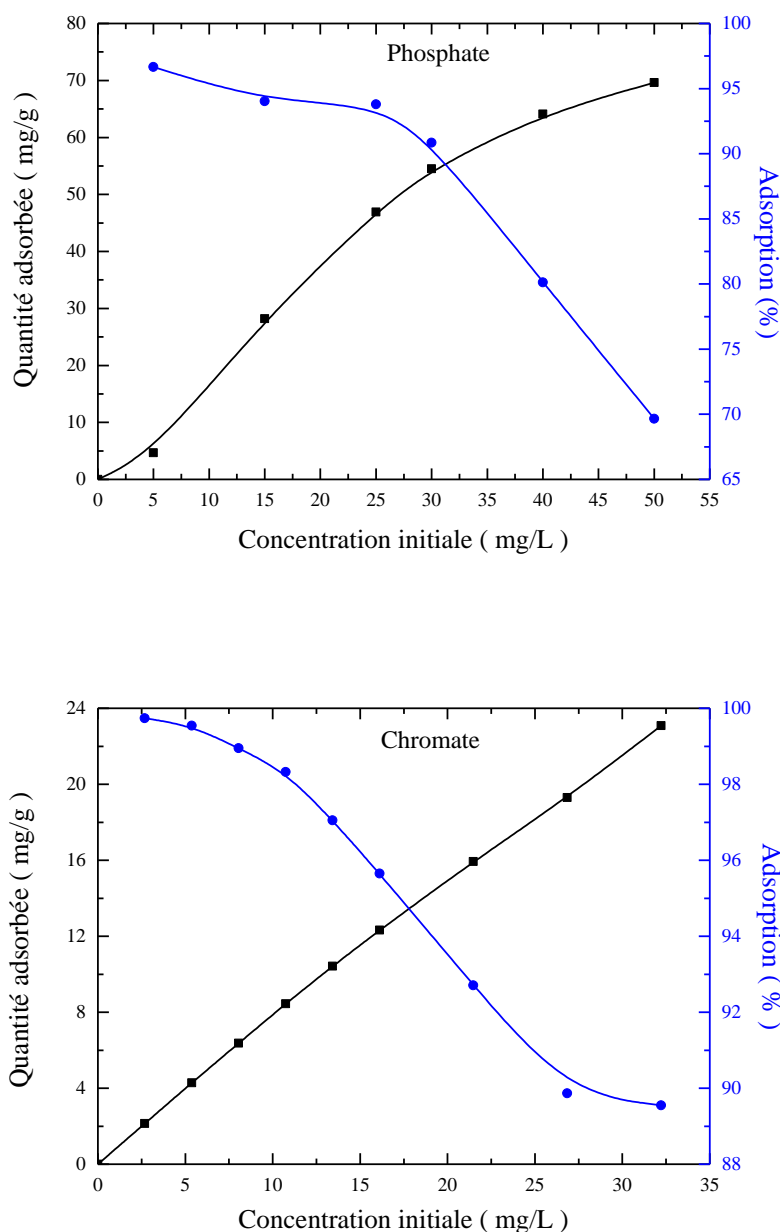
Les courbes cinétiques calculées (Figure III.40) confirment que la fixation des ions phosphate sur la feiknechite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) est bien décrite par les modèles de pseudo-second ordre, d'Elovich et de diffusion intra particulaire. Cependant celles de la fixation des ions chromate révèlent que seul le modèle de pseudo-second ordre est convenable. Par conséquent, dans les deux cas, l'adsorption chimique est importante avec l'intervention des attractions électrostatiques dans le cas des ions phosphate.



**Figure III.40:** Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l’oxyhydroxyde de manganèse.

#### III.2.4.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate/chromate

Une augmentation de la capacité d'adsorption est enregistrée quand la concentration des deux ions augmente (Figure III.41). Cependant le taux de fixation diminue. Dans le domaine des concentrations étudiées, aucune saturation n'est observée dans les deux cas. A des faibles concentrations initiales, les sites d'adsorption au niveau de l’oxyhydroxyde de manganèse sont vacants et ont tendance à fixer les ions phosphate et les ions chromate. Selon la classification de Giles, l’isotherme expérimentale est de type H dans le cas des ions phosphate et L dans le cas des ions chromate (Figure III.42). L’isotherme de type L suggère une saturation progressive de l’adsorbant (Giles et al., 1974). L’isotherme de 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). Ce qui confirme l’affinité importante de l’oxyhydroxyde de manganèse préparé ( $\beta$ -MnOOH) pour les ions phosphate.



**Figure III.41:** Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l’oxyhydroxyde de manganèse [t: 1 h; dose de l’oxyhydroxyde: 0,5 g/L (phosphate), 1,25 g/L (chromate); pH: 8 (phosphate), pH: 7 (chromate)].

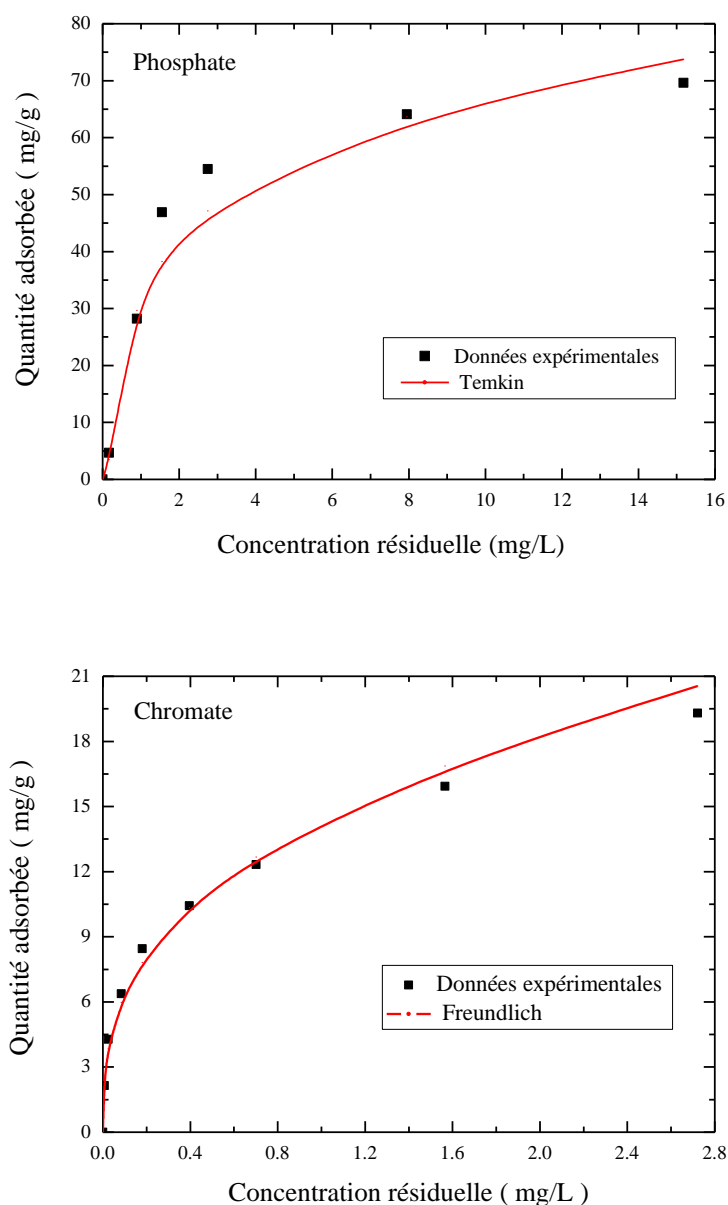
Les principaux paramètres caractérisant les modèles d’isotherme, sont regroupés dans le Tableau III.12. Selon les valeurs des coefficients de corrélation, l’isotherme d’adsorption des ions phosphate peut être décrite par ces modèles selon l’ordre: Langmuir > Temkin > Freundlich, celle des ions chromate selon l’ordre: Freundlich > Langmuir > Temkin.



**Tableau III.12 :** Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	184,16	10,91
	$K$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,157	33,450
	$R^2$	0,992	0,947
<b>Freundlich</b>	$n$	1,735	2,810
	$K$ (mg.g <sup>-1</sup> )	22,298	19,144
	$R^2$	0,782	0,987
<b>Temkin</b>	$\Delta Q$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$2,136 \times 10^4$	$8,526 \times 10^3$
	$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	7,508	133,414
	$R^2$	0,950	0,901

Les courbes calculées (Figure III.42) montrent que le modèle de Temkin est approprié pour illustrer l'isotherme expérimentale de la fixation des ions phosphate et que celui de Freundlich est plus adapté pour décrire la fixation des ions chromate.



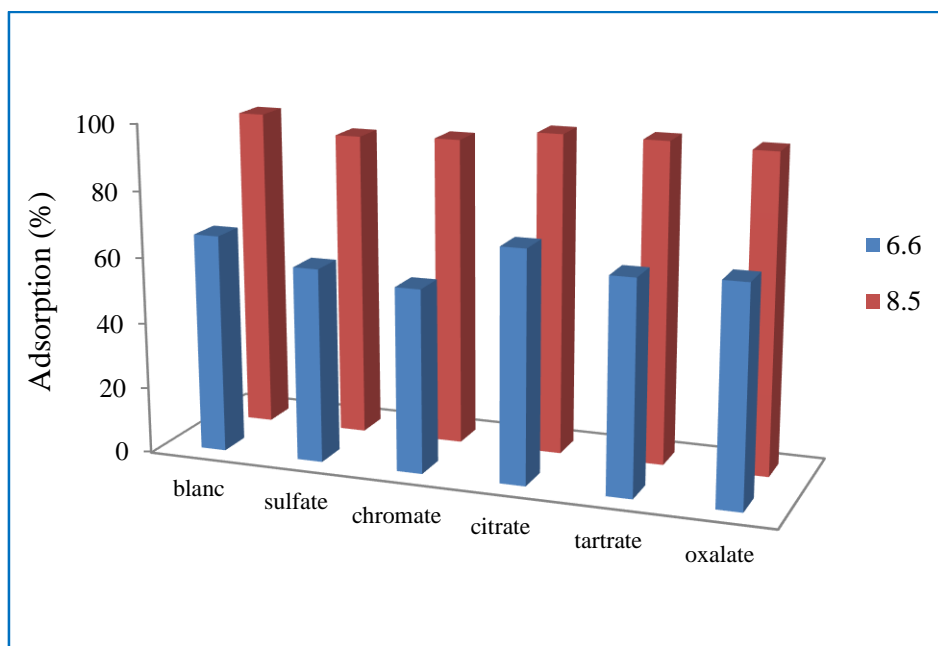
**Figure III.42:** Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l’oxyhydroxyde de manganèse.

### III.2.4.5. Effet des ions compétiteurs

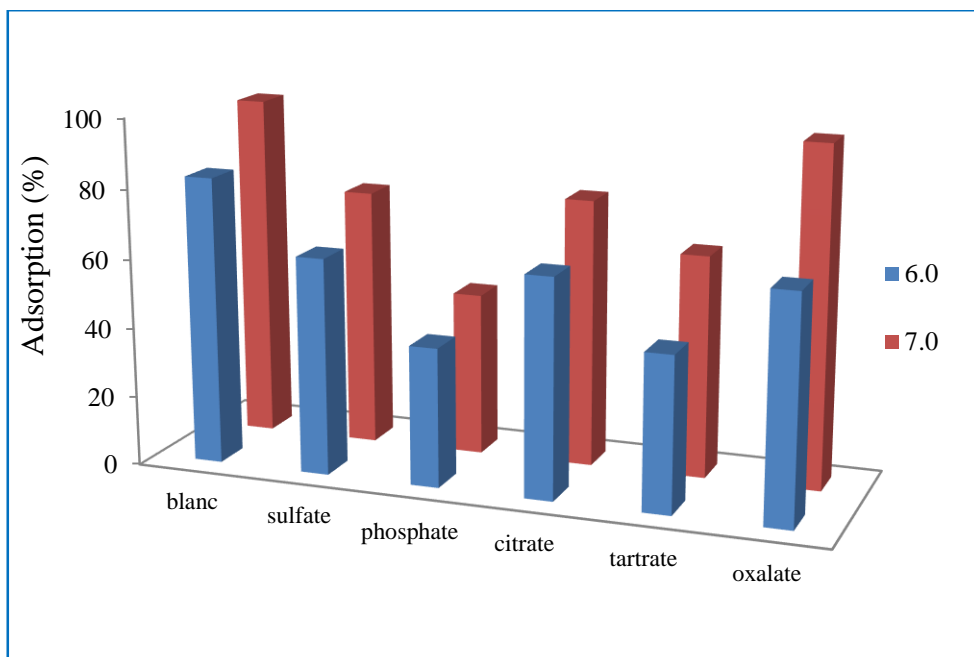
Les résultats obtenus (Figures III.43 et III.44) montrent que la fixation des ions phosphate sur la feitknechite ( $\beta$ -MnOOH) est affectée par la présence des ions sulfate et chromate. Aux pH étudiés, une diminution de la capacité d’adsorption des ions phosphate est enregistrée selon l’ordre: chromate  $\approx$  sulfate  $>$  tartrate  $\approx$  oxalate. La présence des ions citrate ne montre aucun effet sur la rétention des ions phosphate. Généralement, l’influence des anions sur l’adsorption est liée à leur affinité vers

l'adsorbant (Zhou et al., 2012) et la diminution de l'adsorption correspond à un processus d'adsorption compétitive (Wang et al., 2012b). En plus, une compétition entre l'anion inorganique et les acides organiques a été observée dans plusieurs études d'adsorption (Kreller et al., 2003).

Selon les résultats présentés dans la Figure III.44, à pH 6, la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse préparé ( $\beta$ -MnOOH) est réduite en présence des anions étudiés impliquant un effet compétitif selon l'ordre: phosphate  $\approx$  tartrate > sulfate  $\approx$  citrate  $\approx$  oxalate. Cela s'explique par l'importance de la fixation de ces anions; ce qui entraîne une concurrence significative entre ces anions et les ions chromate. À pH 7,0, la diminution du taux d'adsorption des ions chromate suit l'ordre: phosphate > tartrate > citrate  $\approx$  sulfate. Aucun effet n'est observé en présence des ions oxalate. L'adsorption des ligands organiques est principalement dominée par les effets électrostatiques (Cornell et Schwertmann, 1996). Les anions des acides qui se dissocient partiellement comme l'acide oxalique, sont plus adsorbés sur les surfaces des hydroxydes aux pH proches de leurs pka (Liu et al., 1999 dans Boukhalfa, 2006).



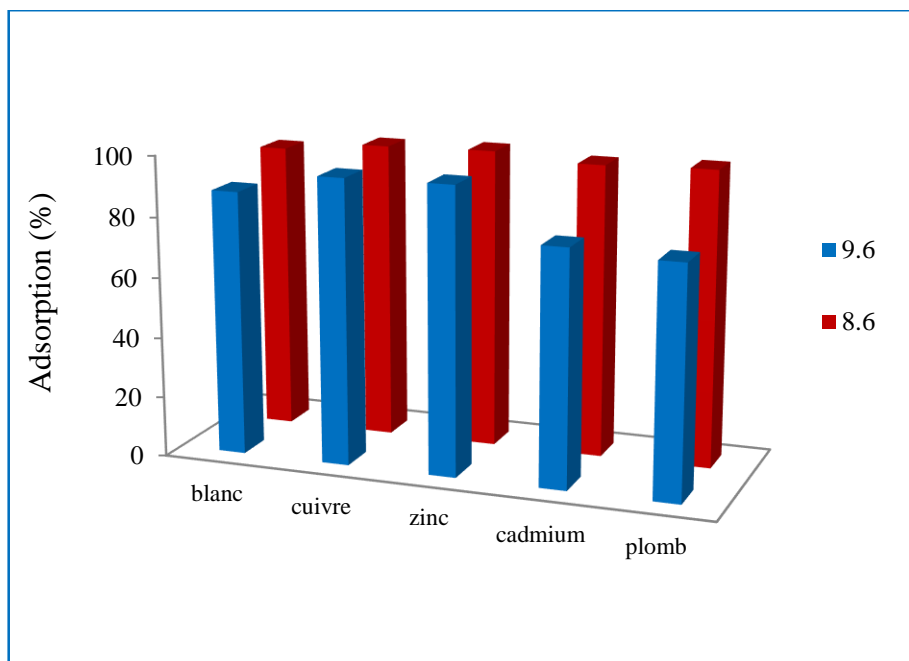
**Figure III.43:** Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h; dose de l'oxyhydroxyde: 0,5 g/L].



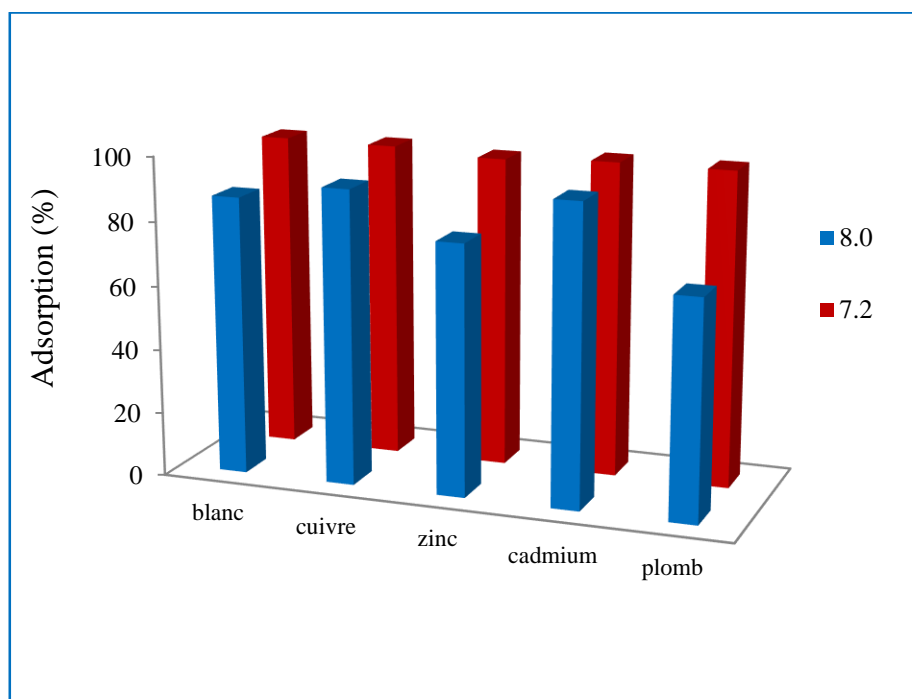
**Figure III.44:** Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions chromate sur l’oxyhydroxyde de manganèse [C<sub>0</sub>: 10 mg/L; t: 1 h; dose de l’oxyhydroxyde: 1,25 g/L].

Les résultats obtenus (Figure III.45) montrent une légère augmentation de la fixation des ions phosphate sur la feitknechite ( $\beta$ -MnOOH) en présence des ions Cu(II) et Zn(II). L’augmentation du taux d’adsorption en milieu basique peut être interprétée par la formation des complexes ternaires. En solution, les espèces  $\text{CuHPO}_4$  et  $\text{ZnHPO}_4$  sont prédominantes à  $\text{pH} > 7$  (Serpaud et al., 1994). A  $\text{pH} > 8$ , l’espèce  $\text{PbHPO}_4$  est prédominante, impliquant l’augmentation de la charge positive de la surface et la formation du précipite. Selon Serpaud et al., (1994), en présence des ions phosphate, le cadmium existe essentiellement sous forme Cd(II) à  $\text{pH} > 4$ . Ce qui implique l’absence de formation de complexe ternaire. Les effets de la présence des ions Cd(II) et Pb(II) dépendent du pH. A pH 9,6, le taux de fixation des ions phosphate diminue en leur présence.

L’évolution de la fixation des ions chromate en présence des métaux Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II) est illustrée dans la Figure III.46. Aucun effet n'est observé à pH 7,0. Cependant, à pH 8, l'adsorption des ions chromate diminue en présence des ions Zn (II) et Pb (II) et augmente en présence des ions Cu (II) et Cd (II). Cette amélioration peut être expliquée par les interactions électrostatiques qui résulte de la fixation de ces cations.



**Figure III.45:** Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l'oxyhydroxyde: 0,5 g/L].

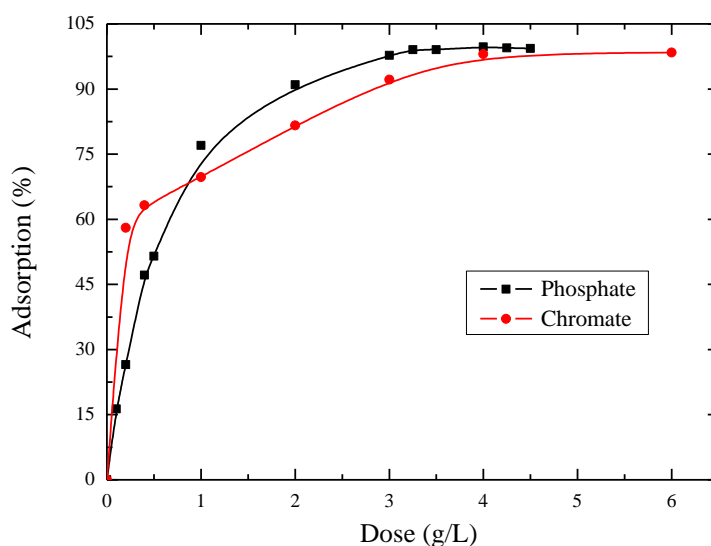


**Figure III.46:** Effets des cations compétiteurs de la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l'oxyhydroxyde: 1,25 g/L].

### III.2.5. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer ( $\alpha$ -FeOOH)

#### III.2.5.1. Effet de la dose de l'oxyhydroxyde

Les résultats obtenus (Figure III.47) montrent que les quantités de phosphate et de chromate retenues par la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) augmente graduellement avec l'augmentation de la dose jusqu'à une dose de 4 g/L pour les deux ions.

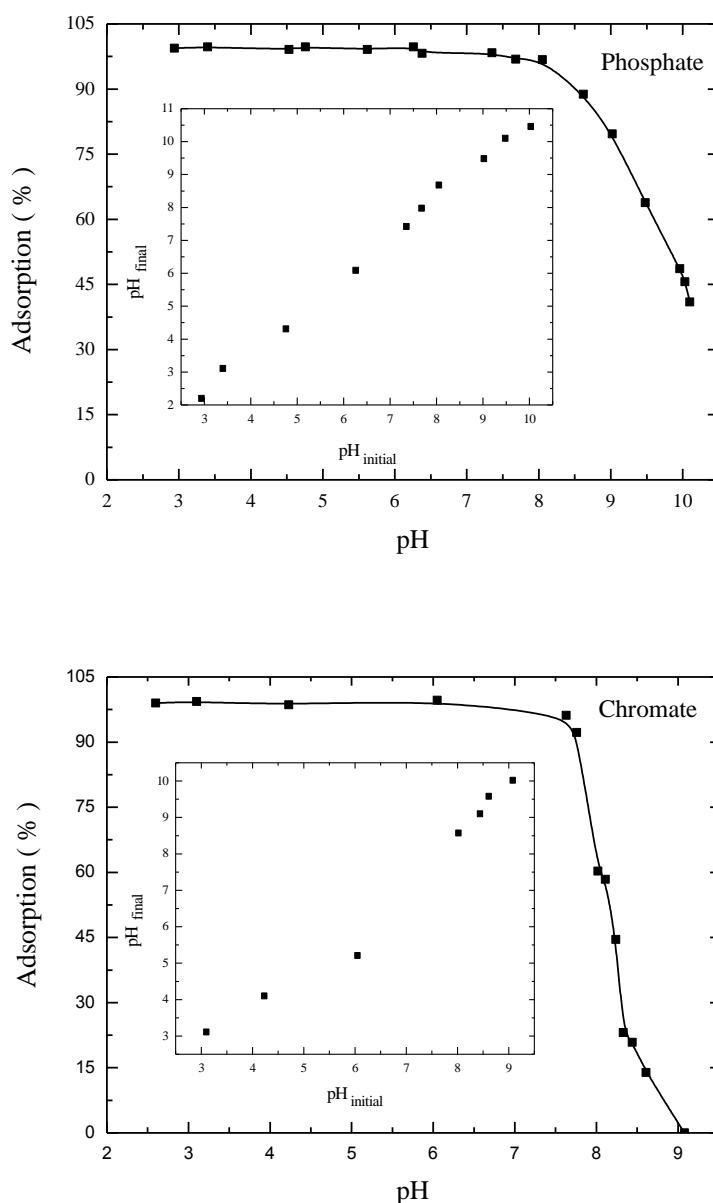


**Figure III.47:** Effet de la dose de l'oxyhydroxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h].

#### III.2.5.2. Effet du pH

L'évolution de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer préparé ( $\alpha$ -FeOOH) en fonction du pH est présentée dans la Figure III.48. Le taux de fixation des deux ions est maximal à  $\text{pH} < 8$ . Cela peut être expliqué par la charge de surface de la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) qui est chargée positivement ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ : 8,2), favorisant l'adsorption des anions et impliquant une interaction électrostatique. Les espèces  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  sont prédominantes dans ce domaine de pH. Au delà de ce pH, la diminution de l'adsorption est plus importante dans le cas des ions chromate. Cette tendance d'évolution est en bon accord avec les résultats de certains auteurs qui ont déjà étudié l'adsorption des ions phosphate et chromate sur la goethite avec des concentrations plus élevée dans le cas des ions phosphate et plus faible dans le cas des ions chromate (Boukemara et al., 2016;

Weerasooriya et Tobschall, 2000). Elle est aussi en accord avec l'évolution de l'adsorption des ions arséniate sur la goethite (Gao et Mucci, 2003).



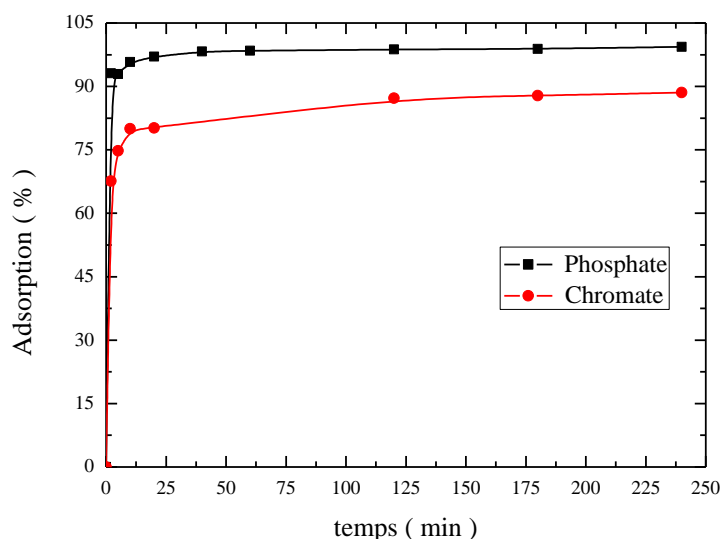
**Figure III.48:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer [ $C_0$ : 10 mg/L; dose de l'oxyhydroxyde: 3 g/L; t: 1 h].

[En insertion : Evolution de pH<sub>équilibre</sub> en fonction de pH<sub>initial</sub>].

Les Figures insérées dans la Figure III.48 qui représentent l'évolution du pH d'équilibre en fonction du pH initial, montre une certaine stabilité du pH durant le processus d'adsorption des deux ions, confirmant l'intervention d'une physisorption.

III.2.5.3. Etude cinétique

La fixation des ions phosphate et des ions chromate sur la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) est rapide (Figure III.49). Pour un temps de contact de 10 min, le pourcentage d'adsorption des ions phosphate est de 97 %, celui des ions chromate est de 80 %. L'adsorption semble atteindre l'équilibre après 30 min dans le cas des ions phosphate.



**Figure III.49:** Effet du temps sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer [ $C_0$ : 10 mg/L; dose de l'oxyhydroxyde: 2 g/L (phosphate), 3 g/L (chromate); pH: 5 (phosphate), pH: 7 (chromate)].

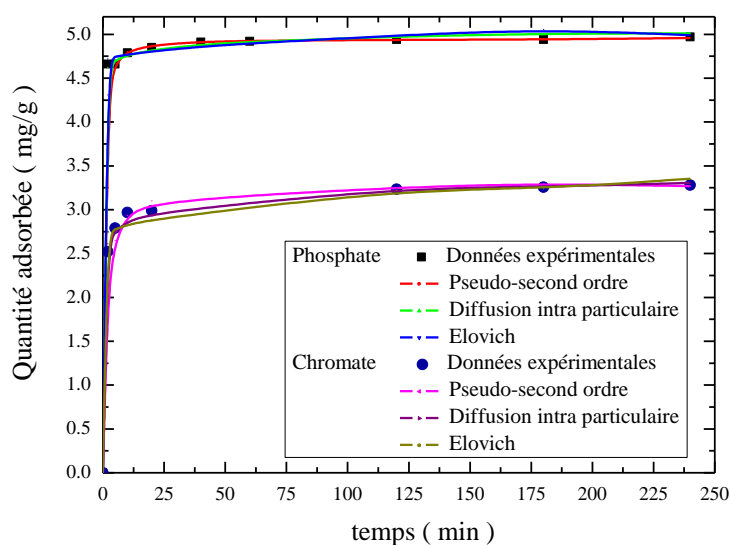
L'application des différentes équations cinétiques donne les paramètres présentés dans le Tableau III.13. Selon les coefficients de corrélation calculés, la cinétique d'adsorption des ions phosphate suit les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo-second ordre > pseudo-premier ordre  $\approx$  Elovich > diffusion intra particulaire > diffusion externe. Celle des ions chromate suit les modèles cinétiques selon l'ordre: pseudo-second ordre > Elovich > pseudo-premier ordre > diffusion intra particulaire > diffusion externe. Les valeurs des constante de vitesse d'adsorption calculées par l'équation du modèle du pseudo-second ordre, suggèrent que la fixation des ions phosphate est plus rapide. Ce qui n'est pas en accord avec ce que nous avons enregistré dans le cas de l'oxyhydroxyde de manganèse préparé ( $\beta$ -MnOOH).



**Tableau III.13 :** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Diffusion externe</b>	$K_{ext} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$2,257 \times 10^{-4}$	0,001
	$R^2$	0,345	0,617
<b>Diffusion intra-particulaire</b>	C	4,681	2,663
	$K_{int} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}\text{)}$	0,028	0,051
	$R^2$	0,858	0,893
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_e \text{ (mg/g)}$	3,79	0,53
	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,047	0,021
	$R^2$	0,973	0,968
<b>Pseudo-second ordre</b>	$q_e \text{ (mg/g)}$	4,95	3,29
	$K \text{ (g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	0,683	0,252
	$R^2$	1	1
<b>Elovich</b>	$\alpha \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	$1,312 \times 10^{22}$	$1,624 \times 10^6$
	$\beta \text{ (g/mg)}$	11,689	6,443
	$R^2$	0,976	0,972

Les courbes cinétiques calculées (Figure III.50) montrent que l'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) est bien décrite par les modèles du pseudo-second ordre, d'Elovich et de diffusion intra particulaire. Par conséquent, les deux ions sont retenus par un même mécanisme. Les mêmes modèles ont bien décrit la cinétique de fixation des ions phosphate sur la goethite avec une concentration supérieure à celle utilisée dans notre étude (Boukemara et al., 2016) et sur la maghemite (Bouhouf et al., 2015).

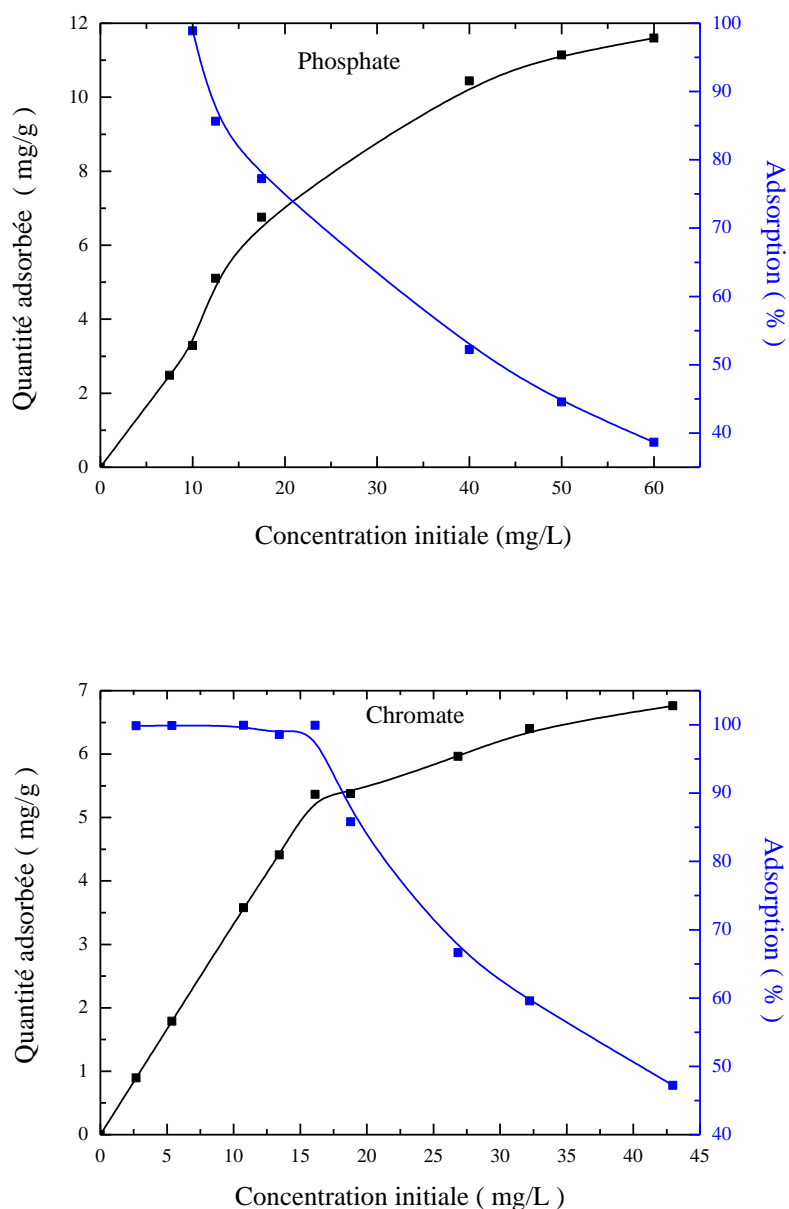


**Figure III.50:** Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer.

### III.2.5.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate/chromate

Dans le domaine des concentrations testées (Figure III.51), le taux de fixation des ions phosphate diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale; celui des ions chromate reste fixe à des concentrations initiales inférieures à 16 mg/L puis diminue pour des concentrations plus importantes. Ce qui suggère l'importance des sites d'adsorption disponibles.

Les isothermes expérimentales sont de type L dans le cas de la fixation des ions phosphate et de type H dans le cas de la fixation des ions chromate (Figure III.52). Dans le domaine de concentration étudié, aucune saturation n'est observée dans le cas des ions phosphate.



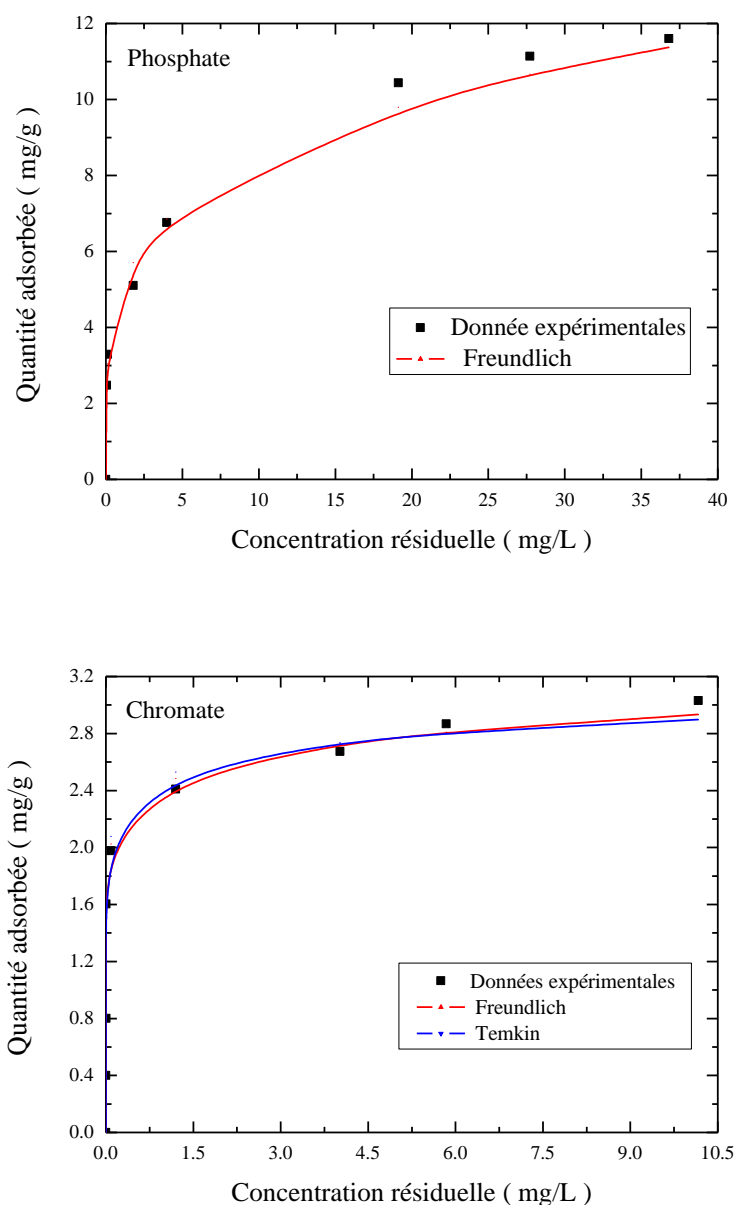
**Figure III.51:** Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l’oxyhydroxyde de fer [t: 1 h; dose de l’oxyhydroxyde: 2 g/L (phosphate), 3 g/L (chromate); pH: 5 (phosphate), pH: 4 (chromate)].

Selon les coefficients de corrélation calculés (Tableau III.14), les isothermes expérimentales de l’adsorption des deux ions peuvent être décrites par les modèles appliqués selon l’ordre: Freundlich > Temkin > Langmuir. Le coefficient de Freundlich calculé est supérieur à 1, montrant une affinité de l’oxyhydroxyde de fer pour les deux ions.

**Tableau III.14 :** Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	7,58	9,72
	$K$ (L.mg <sup>-1</sup> )	9,388	35,476
	$R^2$	0,870	0,743
<b>Freundlich</b>	$n$	4,388	12,86
	$K$ (mg.g <sup>-1</sup> )	5,002	5,465
	$R^2$	0,985	0,983
<b>Temkin</b>	$\Delta Q$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$1,376 \times 10^4$	$6,197 \times 10^4$
	$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	76,101	$8,912 \times 10^5$
	$R^2$	0,913	0,950

Le tracé des isothermes calculées (Figure III.52), confirme bien que le modèle de Freundlich peut décrire les isothermes expérimentales dans les deux cas. Le modèle de Temkin peut aussi décrire l'isotherme d'adsorption des ions chromate. Les études d'adsorption des anions sur la goéthite ont été bien décrites par le modèle de Langmuir dans le cas des ions sulfate (Juang et Wu, 2002) et de Freundlich dans le cas des ions arséniate (Gao et Mucci, 2003).

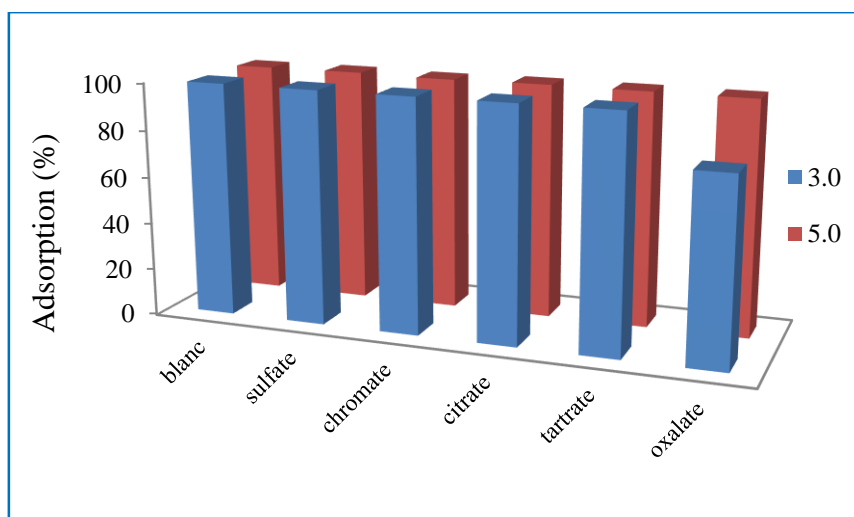


**Figure III.52 :** Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer.

### III.2.5.5. Effet des ions compétiteurs

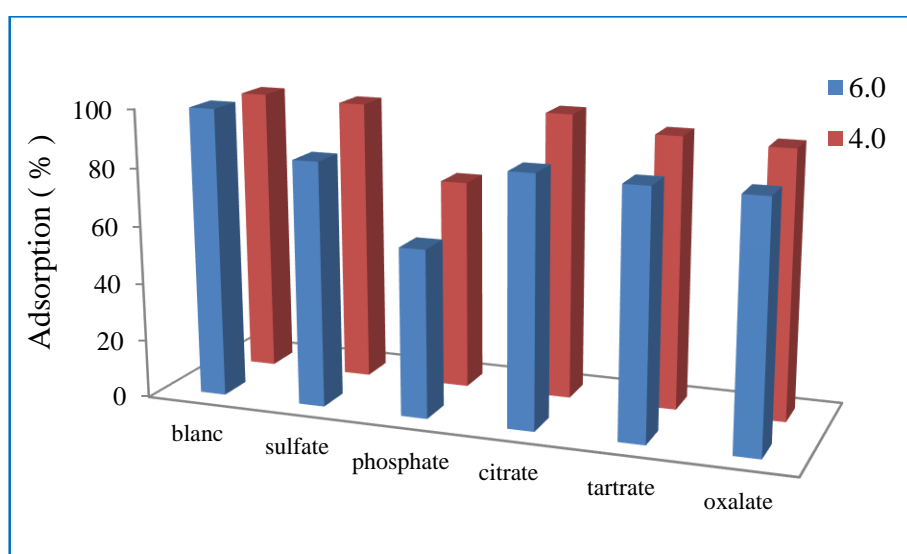
Les résultats obtenus montrent que la présence des ions compétiteurs n'a aucun effet sur la fixation des ions phosphate sur la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) à pH 5 (Figure III.53). A pH 3, la diminution de la fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate, traduit une compétition significative entre les deux anions. Nagarajah et al., (1970) ont montré que les anions organiques tels que l'ion oxalate, sont très efficaces pour réduire l'adsorption des ions phosphate sur la kaolinite et la goethite. Ce qui peut

être expliqué par l'affinité des ions oxalate pour la goethite dans ce domaine de pH. D'autre part, il a été montré que l'adsorption des ions oxalates sur les oxydes de fer tel que la goethite est rapide (Inskeep, 1989). Par ailleurs, Persson et Axe., (2005) ont montré la formation d'un complexe de sphère interne d'oxalate avec la goethite à faible pH.



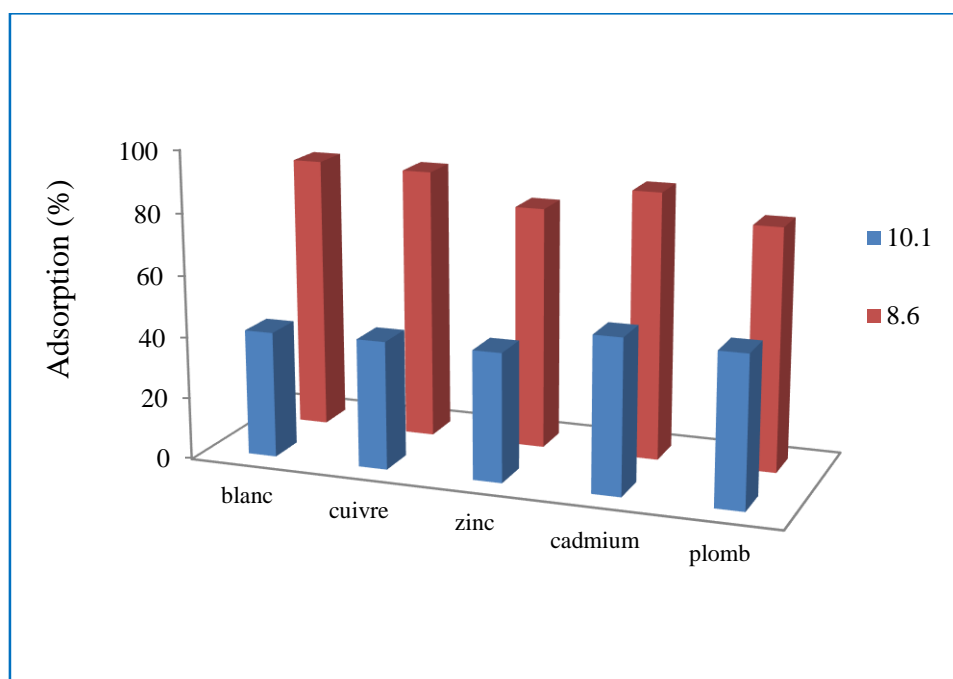
**Figure III.53:** Effets des anions compétiteur sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de fer [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h ; dose de l'oxyhydroxyde: 3 g/L].

L'adsorption des ions chromate est significativement réduite en présence des ions phosphate impliquant un effet compétitif (Figure III.54). A pH 4, la présence des autres anions n'a pas d'effet significatif sur la fixation des ions chromate. A pH 6, la fixation des ions chromate sur la goethite est réduite en présence des anions étudiés selon l'ordre: phosphate > sulfate > citrate ≈ tartrate ≈ oxalate.



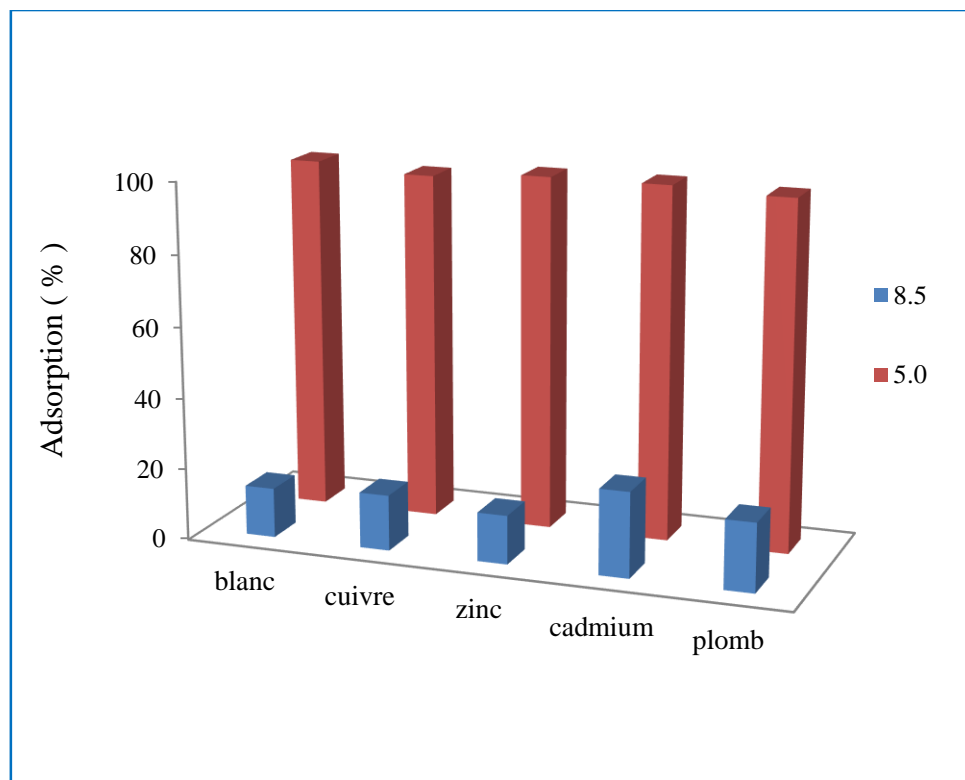
**Figure III.54:** Effets des anions sur la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h ; dose de l'oxyhydroxyde: 3 g/L].

Les effets de la présence des ions Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II) sur la fixation des ions phosphate sont également liés à la nature du métal et du pH (Figure III.55). A pH 8,6, aucun effet n'est observé en présence des ions Cu(II) et Cd(II) et une diminution est enregistrée en présence des ions Zn(II). La présence des ions Pb(II) implique une diminution de la fixation des ions phosphate à pH 8,6 et une augmentation à pH 10. Xie et Giammar (2007) ont montré que la sorption du plomb sur la goethite se renforce par la présence des ions phosphate. Cependant, Weesner et Bleam (1998) n'ont pas observé un effet significatif dans l'adsorption des ions Pb(II) sur la goethite en présence des ions phosphate. En présence des ions Cd(II), une amélioration de la fixation des ions phosphate est observée à pH 10. D'après les résultats de Lee et Doolittle (2002), l'adsorption des ions Cd(II) a tendance à diminuer en présence des ions dihydrogénophosphate et à augmenter en présence des ions hydrogénophosphate dans les sols. Ce qui montre l'importance de la spéciation. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que la présence des phosphate améliore l'adsorption des ions Cd (II) par la goethite (Venema et al., 1997; Collins et al., 1999; Wang et Xing, 2002,2004) et il a été suggéré que ceci est uniquement dû à l'interaction électrostatique.



**Figure III.55:** Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de fer [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l'oxyhydroxyde: 3 g/L].

A pH 5, la présence des métaux n'a aucun effet sur la fixation des ions chromate sur la goethite (Figure III.56). A pH 8,5, l'adsorption des ions chromate est améliorée en présence des ions Cu(II), Cd(II) et Pb(II) selon l'ordre: Cd(II) > Pb(II) > Cu(II). Les effets électrostatiques et la formation de complexes ternaires peuvent provoquer cette amélioration.



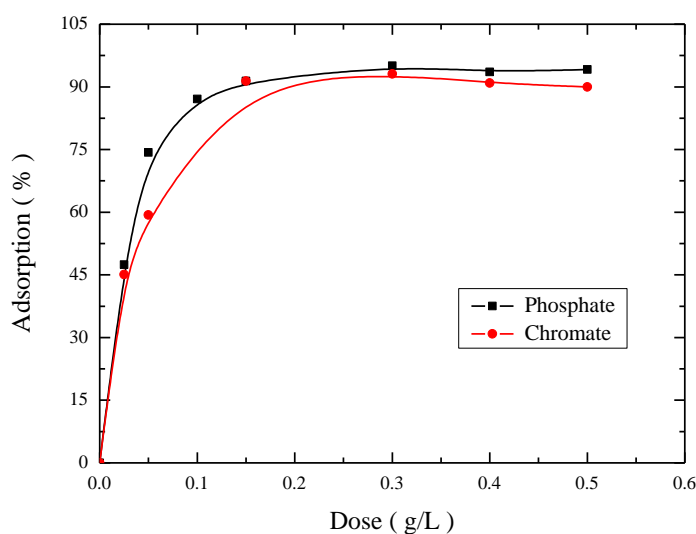
**Figure III.56:** Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l'oxyhydroxyde: 3 g/L].



### III.2.6. Fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium ( $\gamma$ -AlOOH)

#### III.2.6.1. Effet de la dose de l'oxyhydroxyde

L'évolution du pourcentage de fixation des ions phosphate et des ions chromate sur la boehmite montre que pour la concentration testée, la dose optimale de l'oxyhydroxyde d'aluminium ( $\gamma$ -AlOOH) est de 0,3 g/L pour les deux ions (Figure III.57).

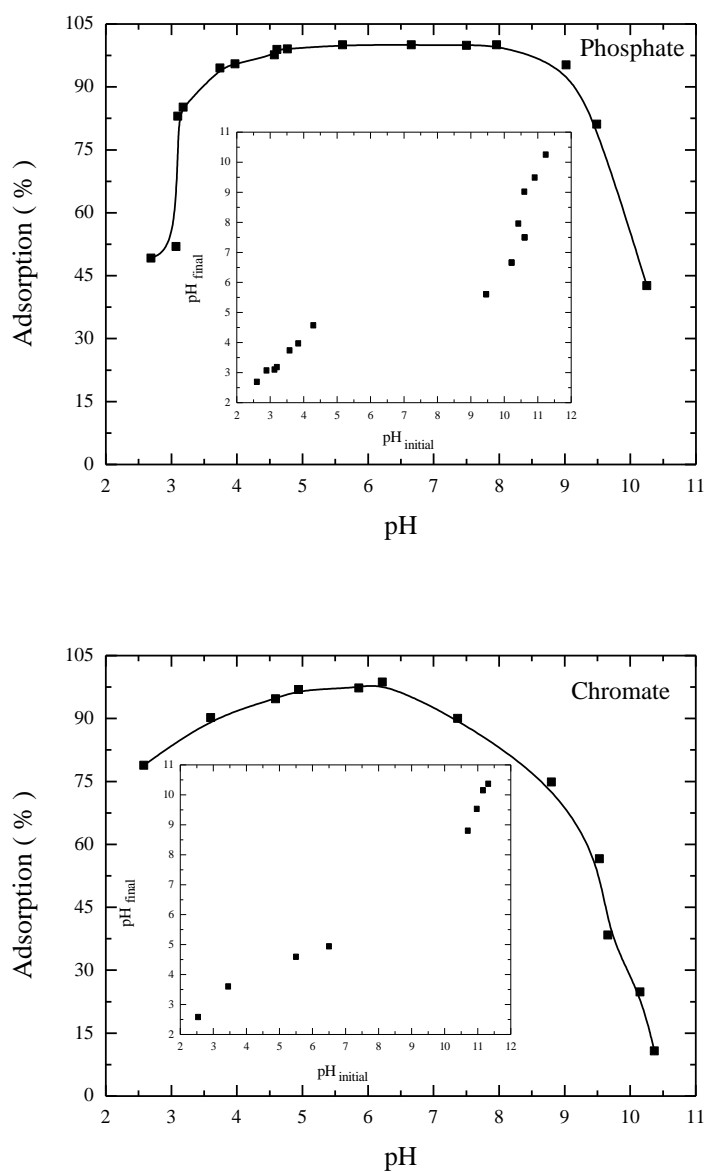


**Figure III.57:** Effet de la dose de l'oxyhydroxyde sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h].

#### III.2.6.2. Effet du pH

L'évolution de la fixation des ions phosphate et des ions chromate en fonction du pH est présentée dans la Figure III.58. Le taux de fixation des ions phosphate augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 4,5. Le maximum de fixation est enregistré dans le domaine de pH 4,5 à 8. Ce domaine de pH est plus large que celui observé par Li et al., (2010b) qui ont obtenu un maximum d'adsorption des ions phosphate sur la boehmite dans le domaine de pH compris entre 4 et 4,5 à une concentration supérieure à celle utilisée dans la présente étude. Les résultats de la fixation des ions chromate, montrent une augmentation du taux d'adsorption à pH acide, atteignant un maximum dans le domaine de pH 3,5 – 7, suivie par une diminution progressive. Ces résultats se rapprochent de ceux d'une autre étude où le maximum de fixation a été enregistré dans l'intervalle de pH de 3-6 (Granados-Correa et Jiménez-Becerril, 2009). Selon la valeur

du  $pH_{PZC}$  (4,70), l'interaction des ions phosphate et des ions chromate avec la surface de la boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) est plutôt chimique. A  $pH < 3,5$ , le taux de fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium préparé est supérieur à celui des ions phosphate. Cependant, à des valeurs supérieures, la boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) adsorbe mieux les ions phosphate.



**Figure III.58:** Effet du pH sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L; dose de l'oxyhydroxyde: 0,3 g/L; t: 1 h].

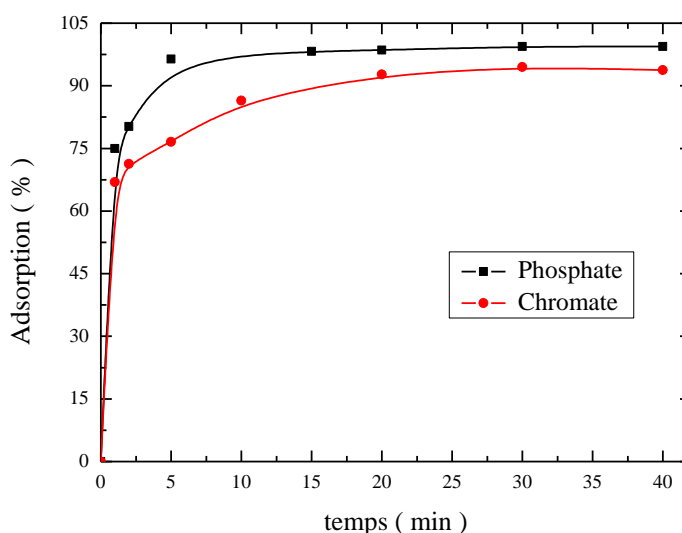
[En insertion : Evolution de  $pH_{\text{équilibre}}$  en fonction de  $pH_{\text{initial}}$ ].

Une certaine stabilité du pH d'équilibre durant le processus d'adsorption des ions phosphate est observé à  $pH_{\text{initial}} < 4,5$ . Ce qui implique que dans ce domaine de pH, le processus de fixation est électrostatique. L'évolution du pH d'équilibre après fixation

des ions chromate par rapport au pH initial, montre d'une part une augmentation à  $\text{pH} < 5$  confirmant l'échange avec  $\text{OH}^-$  et d'autre part une diminution à pH supérieur, confirmant la compétition des ions  $\text{OH}^-$  (Figures insérée dans Figure III.58).

### III.2.6.3. Etude cinétique

La fixation des ions phosphate et des ions chromate sur la boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) est aussi caractérisée par une cinétique rapide. Le temps d'équilibre est enregistré après 20 min dans le cas des ions phosphate et 30 min dans le cas des ions chromate (Figure III.59). Ce qui est en accord avec l'étude de Granados-Correa et Jiménez-Becerril (2009), qui ont aussi enregistré un temps d'équilibre qui ne dépasse pas une heure pour l'adsorption des ions Cr (VI) à pH 5,5.



**Figure III.59:** Effet du temps de contact sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L; dose de l'oxyhydroxyde: 0,3 g/L; pH: 5 (phosphate), pH: 4 (chromate)].

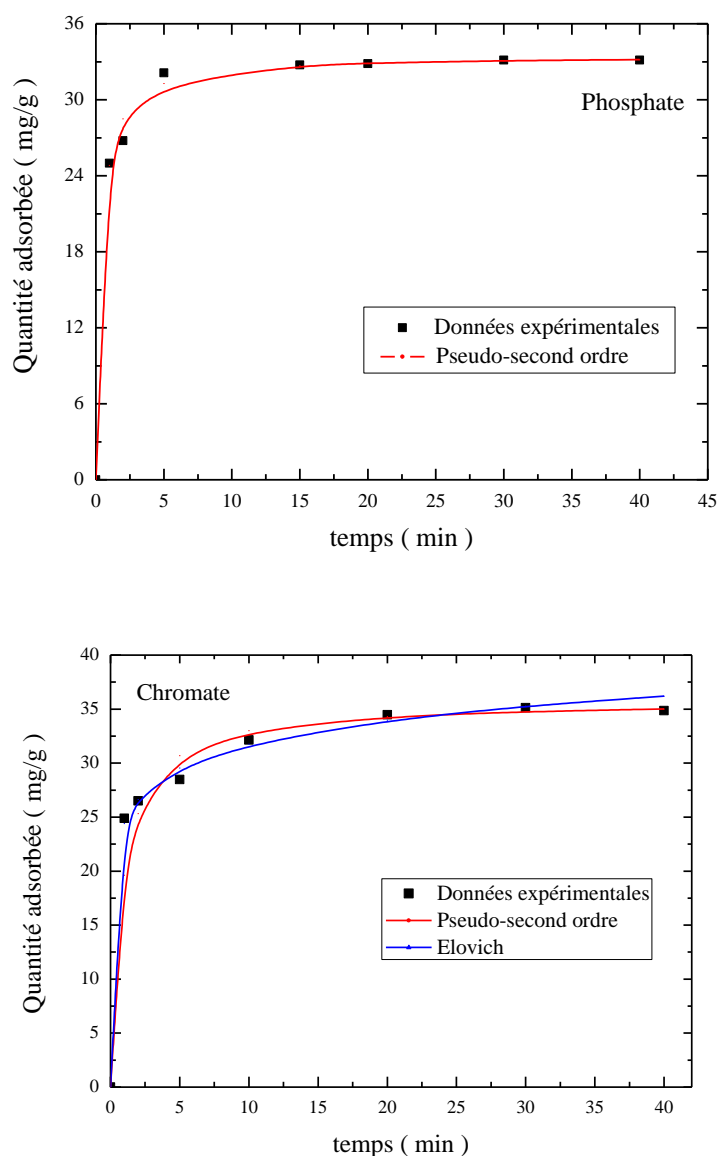
D'après les coefficients de corrélation calculés (Tableau III.15), le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit bien l'adsorption des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium préparé ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ). Concernant la fixation des ions chromate, les trois modèles pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intra particulaire peuvent décrire les données expérimentales selon l'ordre: pseudo-second ordre > Elovich > diffusion intra particulaire. Dans les deux cas, les valeurs calculées de la capacité d'adsorption à l'équilibre par le modèle de pseudo-second ordre s'accordent également avec les données expérimentales. Le modèle du deuxième ordre a bien décrit

aussi la cinétique de l'adsorption des ions phosphate sur l'oxyde de niobium hydraté (Rodrigues et da Silva, 2010b) et celle des ions chromate sur l'oxyde de zirconium hydraté (Rodrigues et al., 2010c).

**Tableau III.15 :** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Diffusion externe</b>	$K_{ext} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,006	0,011
	$R^2$	0,426	0,789
<b>Diffusion intra-particulaire</b>	C	25,681	23,240
	$K_{int} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}\text{)}$	1,389	2,373
	$R^2$	0,565	0,944
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_e \text{ (mg/g)}$	7,58	9,23
	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,205	0,097
	$R^2$	0,915	0,923
<b>Pseudo-second ordre</b>	$q_e \text{ (mg/g)}$	33,47	35,73
	$K \text{ (g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	0,086	0,034
	$R^2$	0,999	0,999
<b>Elovich</b>	$\alpha \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	$4,037 \times 10^4$	$6,654 \times 10^3$
	$\beta \text{ (g/mg)}$	0,441	0,313
	$R^2$	0,787	0,975

Les courbes calculées présentées dans la Figure III.60, montrent bien l'adéquation du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour la fixation des ions phosphate et des modèles du pseudo-second ordre et d'Elovich pour la fixation des ions chromate. Ce qui implique que dans les deux cas l'adsorption chimique peut être prédominante.

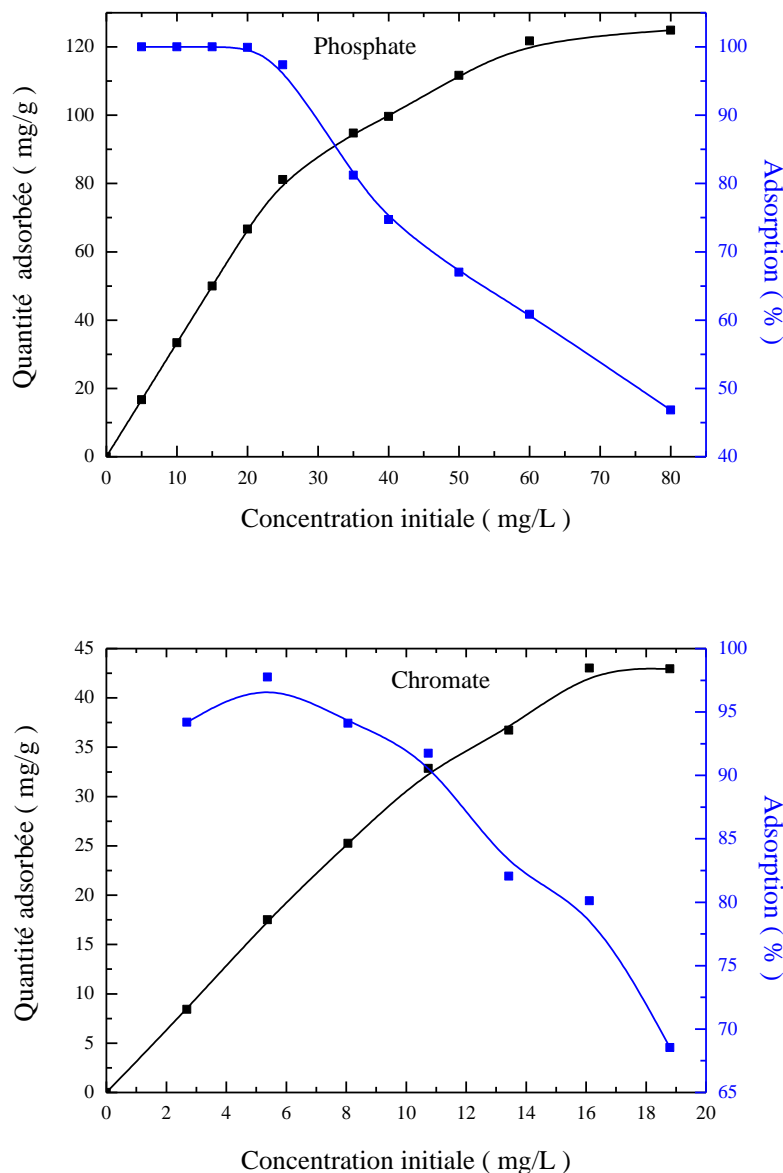


**Figure III.60:** Modélisation de la cinétique de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium.

#### III.2.6.4. Effet de la concentration initiale des ions phosphate/chromate

Dans le domaine des concentrations testées, les capacités d’adsorption des ions phosphate et des ions chromate augmentent lorsque la concentration initiale augmente. Un plateau est observé, traduisant la saturation des sites actifs de l’oxyhydroxyde d’aluminium. La capacité d’adsorption maximale est atteinte à partir d’une concentration initiale de 60 mg/L de phosphate et de 16 mg/L de chromate (Figure III.61). Dans les deux cas, le rendement de fixation diminue avec l’augmentation de la concentration initiale avec une certaine stabilité aux faibles concentrations dans le cas des ions phosphate à l’inverse de ce qu’on a enregistré dans le cas de l’oxyhydroxyde de

manganèse. Le taux de fixation des ions chromate le plus faible est enregistré à la concentration initiale de chromate la plus faible, impliquant que les sites de fixation ne sont pas directement disponibles.



**Figure III.61:** Effet de la concentration initiale sur la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium [dose de l’oxyhydroxyde: 0,3 g/L; t: 1 h; pH [6-8)].

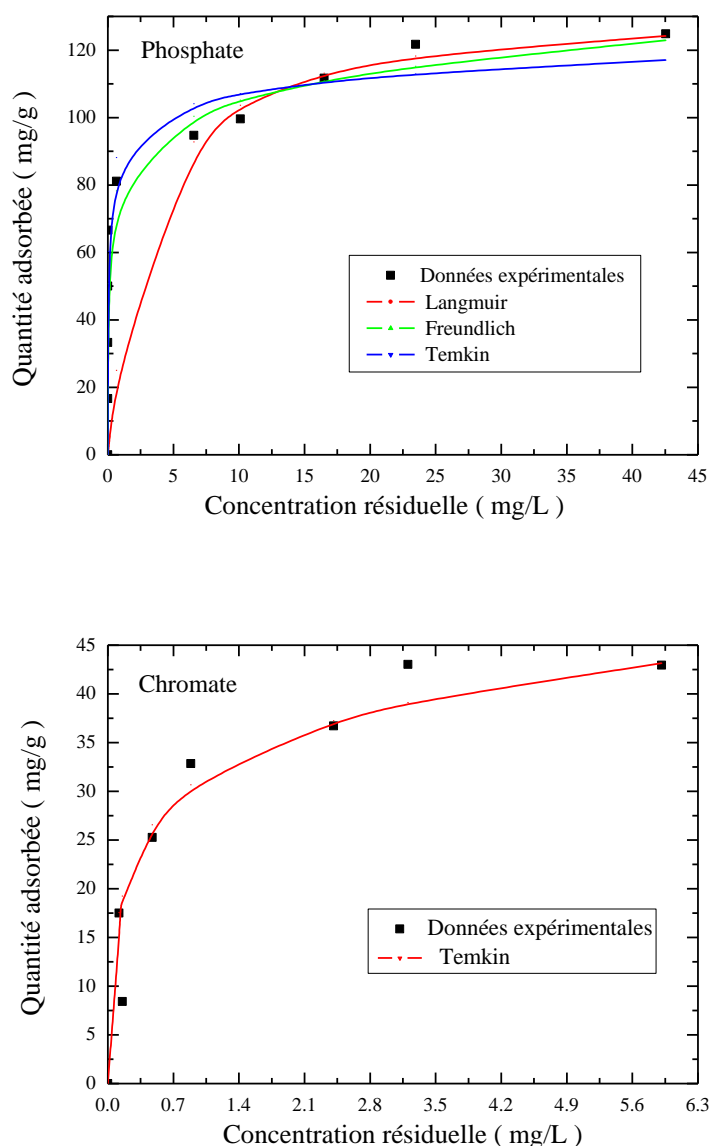
La comparaison des valeurs des coefficients de corrélations obtenus par application des trois modèles d’isotherme (Tableau III.16), révèle que l’isotherme d’adsorption des ions phosphate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium peut être décrite par les équations utilisées selon l’ordre: Langmuir > Freundlich > Temkin et celle des ions

chromate selon l'ordre: Temkin > Langmuir > Freundlich. Ce qui suggère des mécanismes de fixation différents.

**Tableau III.16 :** Paramètres des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium.

Modèle	Paramètres	Phosphate	Chromate
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	132,45	61,91
	$K$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,356	1,044
	$R^2$	0,926	0,970
<b>Freundlich</b>	$n$	9,252	4,331
	$K$ (mg.g <sup>-1</sup> )	81,941	36,225
	$R^2$	0,899	0,948
<b>Temkin</b>	$\Delta Q$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$4,678 \times 10^4$	$2,310 \times 10^4$
	$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$4,962 \times 10^5$	$1,204 \times 10^2$
	$R^2$	0,836	0,977

Les courbes non linéaires tracées (Figure III.62) impliquent que les modèles de Temkin et de Freundlich décrivent mieux l'isotherme expérimentale de la fixation des ions phosphate à faible concentration. Pour une concentration initiale de phosphate supérieure à 30 mg/L, le modèle de Langmuir est plus approprié pour décrire les données expérimentales. Cependant, l'isotherme expérimentale de la fixation des ions chromate ne peut être décrite que par le modèle de Temkin. Granados-Correa et Jiménez-Becerril (2009) ont montré que les équations de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich peuvent décrire l'isotherme d'adsorption des ions chromate sur la boehmite. Les données expérimentales de l'adsorption des ions phosphate ont été bien décrites par le modèle de Langmuir dans le cas de la pseudo-boehmite (Yang et al., 2007) et de la boehmite (Li et al., 2010b).

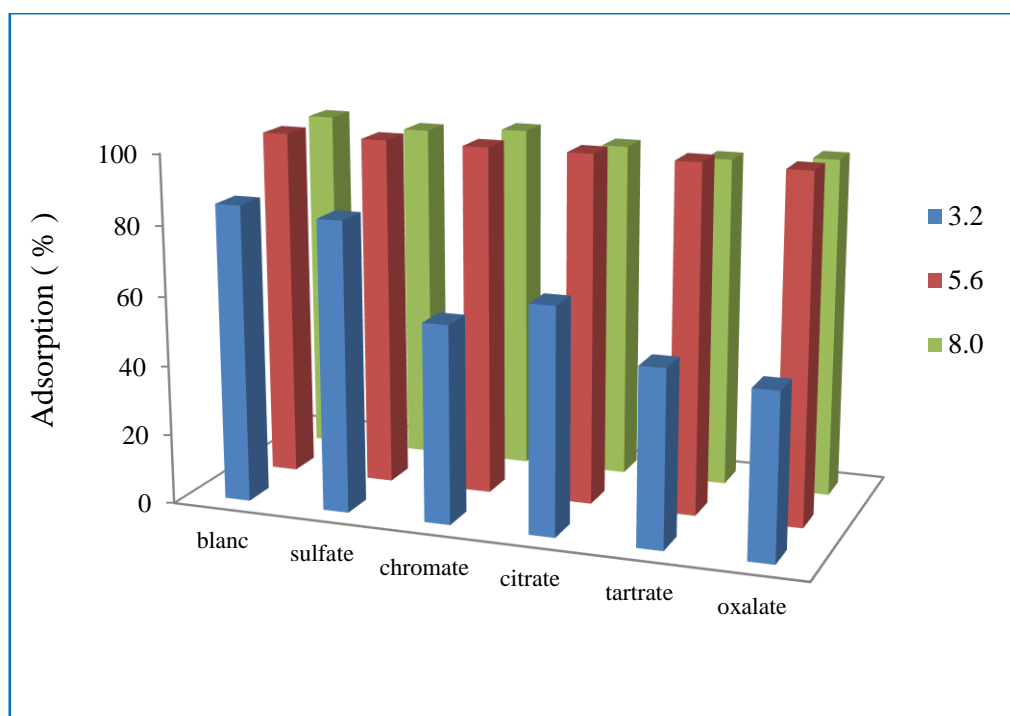


**Figure III.62:** Modélisation des isothermes de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium.

### III.2.6.5. Effet des ions compétiteurs

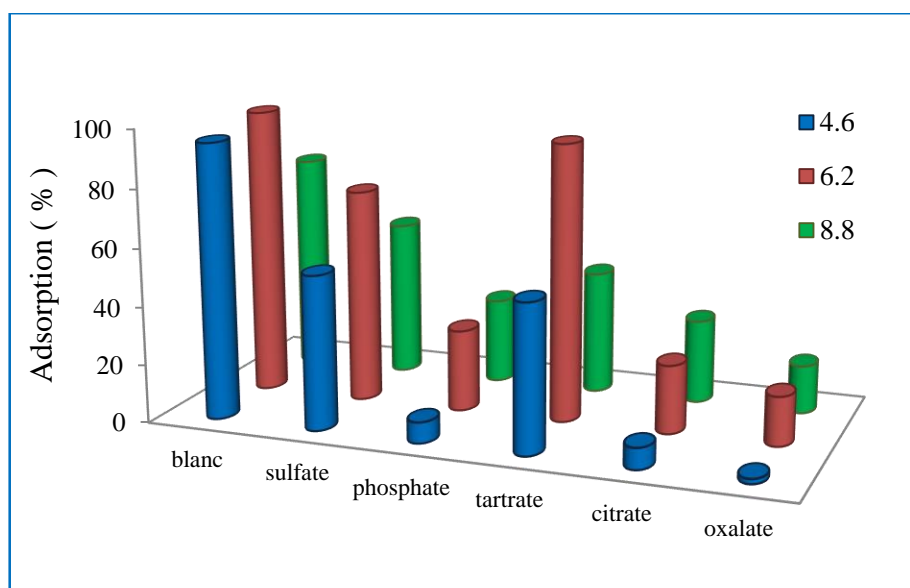
L’évolution de la fixation des ions phosphate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) en présence des anions compétiteurs à différents pH, illustrée dans la Figure III.63, ne montre des effets qu’à pH: 3,2. A pH 5,6 et 8,0, la présence des anions compétiteurs n’a aucun effet. A pH 3,2, les ions sulfate n’ont aucun effet; les ions oxalate ont l’effet le plus important. Ce qui traduit une compétition significative entre les deux anions. La diminution du taux d’adsorption en présence des autres anions suit l’ordre: oxalate > tartrate > chromate > citrate.





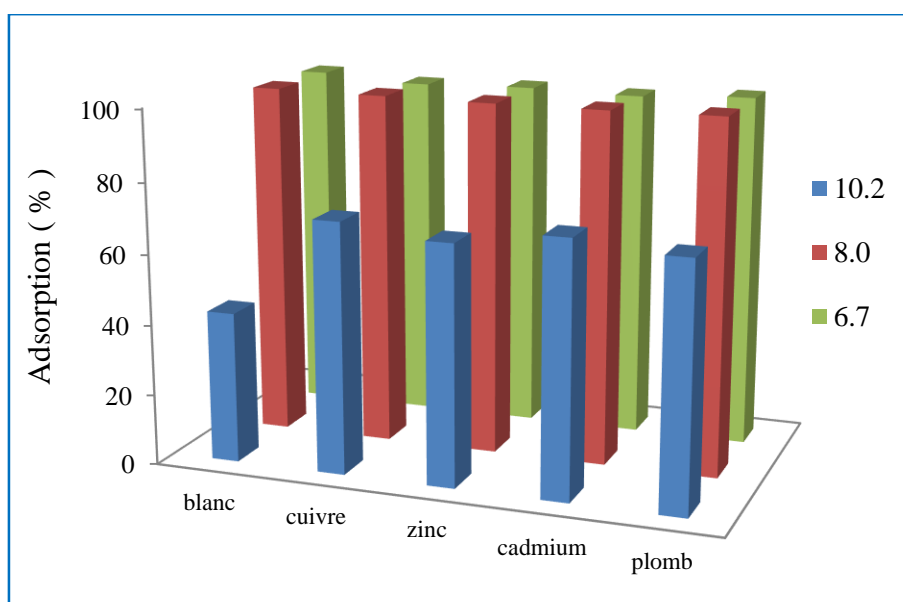
**Figure III.63:** Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h; dose de l’oxyhydroxyde: 0,3 g/L].

Les effets de la présence des anions sur la fixation des ions chromate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium sont présentés dans la Figure III.64. Les résultats obtenus montrent que l’adsorption des ions chromate est fortement réduite en présence des anions compétiteurs, surtout en présence des ions phosphate, citrate et oxalate. En présence de ces derniers, la fixation des ions chromate est complètement inhibée à pH 4,6. L’effet de la présence des ions tartrate dépend du pH. L’effet le plus importante est enregistré à pH 8,8. Aux pH étudiés, la fixation des ions chromate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium diminue en présence des ions compétiteurs selon l’ordre: oxalate > phosphate  $\approx$  citrate > sulfate. Ce qui peut être justifié par la compétition directe sur les sites d’adsorption entre les espèces des ions chromate et les ions compétiteurs.



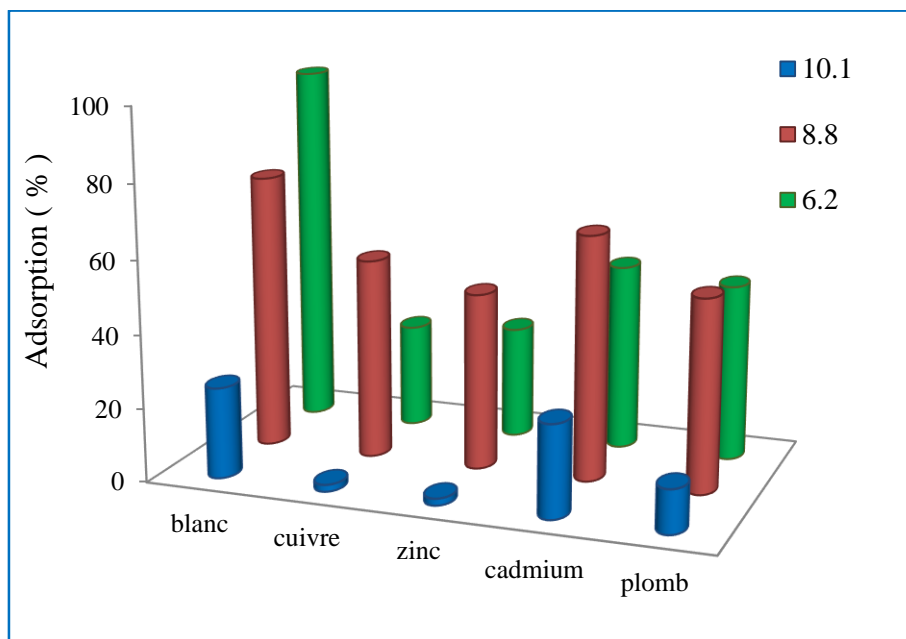
**Figure III.64:** Effets des anions compétiteurs sur la fixation des ions chromate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L; t: 1 h; dose de l’oxyhydroxyde: 0,3 g/L].

L’évolution de la fixation des ions phosphate en présence des cations à différents pH, illustrée dans la Figure III.65, montre que l’effet de la présence des cations métalliques Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II) n’est significatif qu’à pH 10,2. Une augmentation du taux d’adsorption est enregistrée. Ce qui peut être expliqué par l’augmentation des charges positives résultantes de la fixation de ces cations sur la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH).



**Figure III.65:** Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l’oxyhydroxyde: 0,3 g/L].

Aux pH étudiés et à l'exception des ions Cd(II) à pH 10, la présence de tous les cations implique la diminution du taux de fixation des ions chromate sur la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH). Leurs effets sont aussi plus importants à pH: 6,2 qu'à pH: 10,1. Une inhibition de la fixation des ions chromate sur la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) en présence des ions Cu(II) et Zn(II) est enregistrée à pH: 10 (Figure III.66). Les effets de ces métaux suivent l'ordre: Cu(II)  $\approx$  Zn(II) > Pb(II) > Cd(II). Ce qui montre qu'ils peuvent rivaliser avec le chromate pour la complexation de surface avec l'oxyhydroxyde.



**Figure III.66:** Effets des cations compétiteurs sur la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium [ $C_0$ : 10 mg/L;  $C_{\text{cations}}$ : 0,01 mM; t: 1 h; dose de l'oxyhydroxyde: 0,3 g/L].

**Conclusion**

La comparaison des résultats de la fixation des ions phosphate et des ions chromate sur les oxyhydroxydes préparés montre que:

- La fixation maximale des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium préparés est maximale à pH: 8,5, à pH<8 et à 4,5<pH<8 respectivement. Celle des ions chromate est optimale à pH<8 pour les oxyhydroxydes de manganèse et de fer et dans le domaine 3,5<pH<7 pour l'oxyhydroxyde d'aluminium.
- La cinétique de fixation des ions phosphate et des ions chromate sur les oxyhydroxydes est rapide. Le temps d'équilibre le plus court est observé dans le cas de l'oxyhydroxyde d'aluminium.
- Aux pH du maximum de fixation et selon les capacités maximales d'adsorption, les ions phosphate implique l'ordre d'affinité suivant:

Oxyhydroxyde de Manganèse > Oxyhydroxyde d'Aluminium > Oxyhydroxyde de Fer ;

Les ions chromate impliquent l'ordre d'affinité suivant:

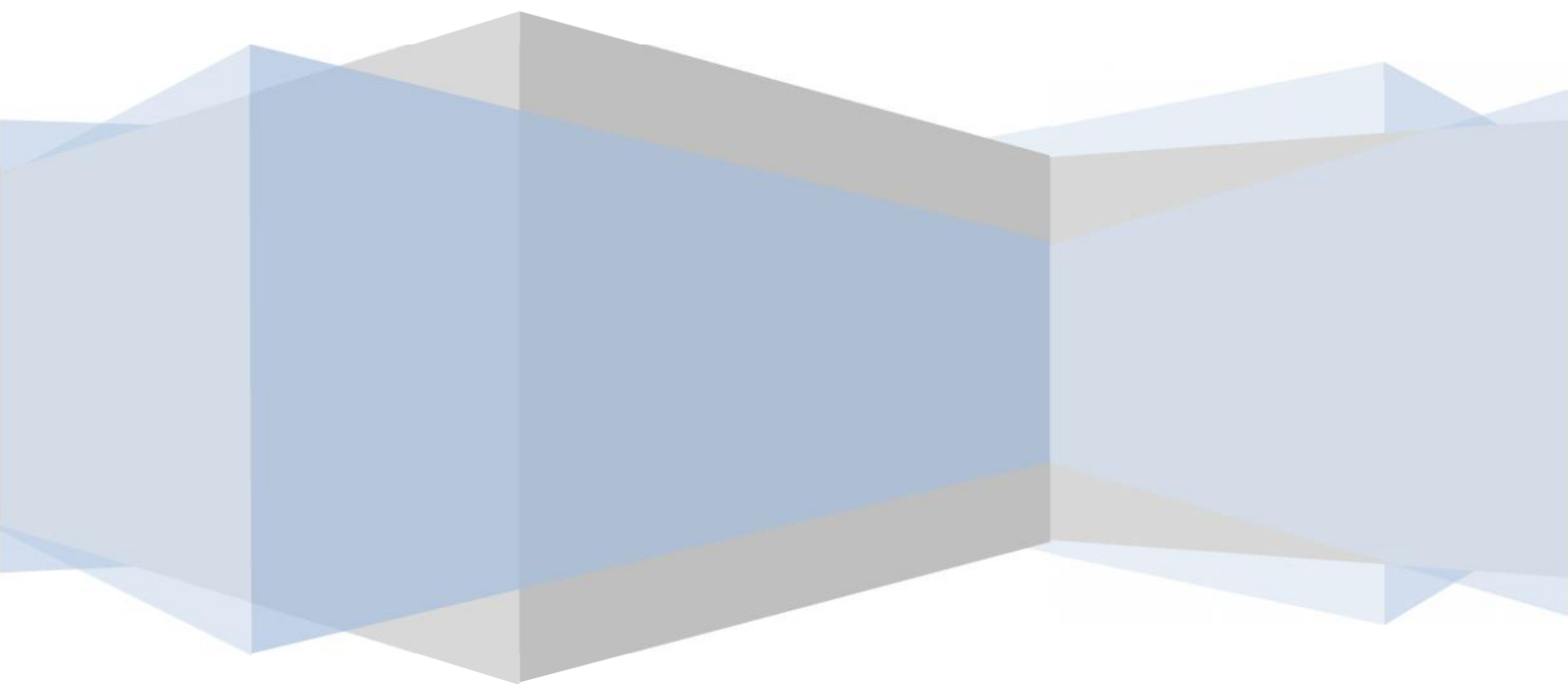
Oxyhydroxyde d'Aluminium > Oxyhydroxyde de Manganèse > Oxyhydroxyde de Fer

La comparaison des capacités maximales d'adsorption des ions phosphate et des ions chromate sur les oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium préparés dans la présente étude avec celles obtenues avec d'autres solides (Tableau III.17), montre que les oxyhydroxydes de manganèse et d'aluminium préparés peuvent être considérés comme des bons adsorbants pour l'élimination des ions phosphate et des ions chromate dans les eaux.

**Tableau III.17:** Comparaison des capacités d'adsorption de différents adsorbants des ions phosphate et des ions chromate.

Adsorbant	pH	Q <sub>max</sub> (mg/g)	Référence
<i>Adsorption des ions phosphate</i>			
ZrO <sub>2</sub>	6,7-6,9	91,05	Liu et al., 2008
Ferrihydrite	6,5	52,09	Wang et al., 2015
Oxyde de niobium hydraté	2	56,26	Rodrigues et al., 2010
Hématite	4,5	1,69	Wang et al., 2013
Feitknechtite	8	184,16	<b>Cette étude</b>
Goethite	5	7,58	<b>Cette étude</b>
Boehmite	6-8	132,45	<b>Cette étude</b>
<i>Adsorption des ions chromate</i>			
Hausmannite	4	9,59	Cantu et al., 2014
Hématite	8	5,13	Ajouyed et al., 2010
	2	1,43	Huang et al., 2016
Akaganeite	7	0,13	Xu et al., 2012
Dolomite	2	22,33	Albadarin et al., 2012
Illite	2-2,6	0,62	Ajouyed et al., 2011
Kaolinite	2-4	1,27	Ajouyed et al., 2011
	4	0,99	Fritzen et al., 2006
Montmorillonite	2	0,37	Fritzen et al., 2006
Feitknechtite	7	10,91	<b>Cette étude</b>
Goethite	4	9,72	<b>Cette étude</b>
Boehmite	6-8	61,92	<b>Cette étude</b>

**Etude Spectroscopique  
de la fixation des ions  
phosphate et chromate**



### III.3.1. Généralités sur la spectroscopie infrarouge

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectroscopie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. On peut comparer la vibration de deux atomes liés par une liaison chimique à celle de deux boules de masses  $m_A$  et  $m_B$  reliées par un ressort de raideur  $k$  (Figure III.67). La fréquence fondamentale de vibration  $\nu$  est

$$\text{donnée par la relation (loi de Hooke): } \nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (17), \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (18)$$

$\nu$ : fréquence de la vibration;  $\mu$ : masse réduite;  $k$ : constante de force de la liaison;  $m_A$  et  $m_B$ : masse des atomes A et B, respectivement.



**Figure III.67:** Masses et ressort figurant les atomes et la liaison.

Les deux principaux types de vibrations sont l'élongation (stretching) et la déformation (bending). Généralement, les élongations sont situées dans une gamme de nombres d'onde supérieure à celle des déformations. La vibration d'élongation (d'allongement ou de valence) correspond à un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique. Ce mode de vibration peut être symétrique avec conservation de la symétrie moléculaire ou asymétrique avec une perte d'un ou de plusieurs éléments de symétrie de la molécule, ce qui exige plus d'énergie. La vibration de déformation est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Cette vibration peut se réaliser dans le plan ou perpendiculairement au plan. Les vibrations de déformation sont d'intensité plus faible que celle de l'élongation. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et peuvent être entravées par la présence d'atomes voisins. La Figure III.68 présente les modes de vibrations fréquemment rencontrés.

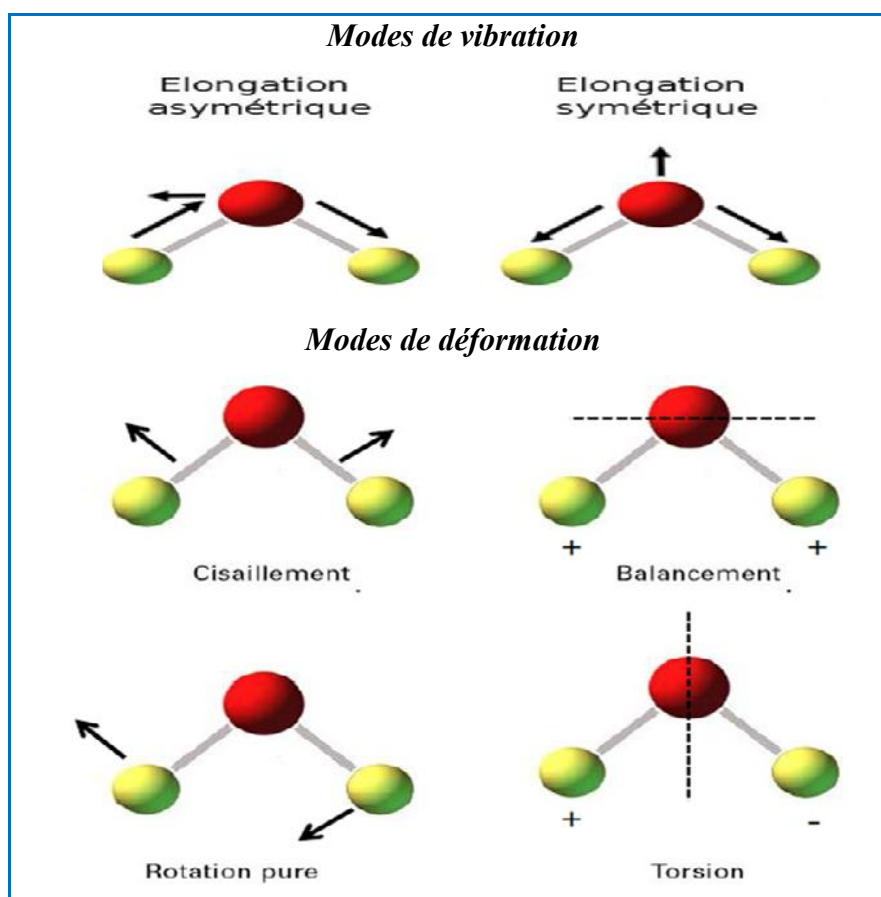


Figure III.68: Les modes de vibrations moléculaires (Taleb, 2013).

### III.3.2. Éléments de symétrie et groupes ponctuels

Un élément de symétrie est une entité géométrique par rapport auquel une ou plusieurs opérations de symétrie peuvent être effectuées. Chaque molécule possède un set d'opérations de symétrie qui décrit sa symétrie globale et qu'on appelle groupe ponctuel (Ruello, 2015). Les molécules peuvent avoir les éléments de symétrie suivants (Nakamoto, 1986):

- ❖ Un axe de symétrie,  $C_p$

Si la rotation d'un angle de  $360^\circ/p$  autour d'un axe produit une configuration indiscernable de l'originale, l'axe s'appelle un axe de symétrie de pliage  $p$ ,  $C_p$ . Par exemple, un double axe  $C_2$ , implique qu'une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe reproduit la configuration d'origine. Une molécule linéaire a un axe de symétrie infinie (désigné par  $\infty$ -fold),  $C_\infty$ .

- ❖ Un plan de symétrie,  $\sigma$

Si le reflet d'une molécule par rapport à un plan produit une configuration indiscernable de l'originale, le plan s'appelle un plan de symétrie.



❖ Un axe de rotation-réflexion de p-Fold,  $S_p$

Si la rotation de  $360^\circ/p$  autour de l'axe, suivie d'une réflexion à un plan perpendiculaire à l'axe produit une configuration indiscernable de l'originale, l'axe est appelé axe de réflexion-rotation du pli. Une molécule peut avoir un axe de réflexion-rotation à deux, trois, quatre, cinq ou six fois ou plus. Une molécule linéaire symétrique a un axe  $S_\infty$ . La présence de  $S_p$  signifie toujours la présence de  $C_p$  aussi bien que  $\sigma$  lorsque  $p$  est impair.

❖ Un centre de symétrie,  $i$

Si la réflexion au centre, c'est-à-dire l'inversion, produit une configuration indiscernable de l'originale, le centre s'appelle un centre de symétrie. Cette opération modifie les signes de toutes les coordonnées impliquées.

❖ Identité,  $I$

Cet élément de symétrie est possédé par chaque molécule quel que soit son degré d'asymétrie, l'opération correspondante étant de laisser la molécule inchangée.

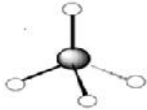

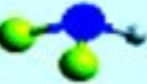
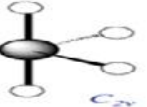
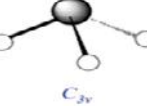
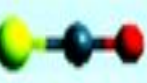
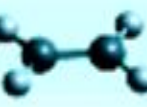
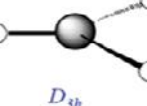
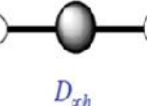
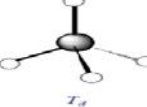
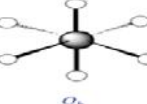
Théoriquement, il existe un nombre infini de groupes ponctuels, car il n'y a pas de restriction sur l'ordre ( $p$ ) des axes de rotation qui peuvent exister dans une molécule isolée. Cependant, pratiquement, il existe peu de molécules et d'ions qui possèdent un axe de rotation supérieur à  $C_6$ . Les principaux groupes sont (Nakamoto, 1986):

1.  $C_p$ : des molécules ayant seulement un  $C_p$  et aucun autre élément de symétrie:  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , et etc.
2.  $C_{ph}$ : des molécules ayant un  $C_p$  et un  $\sigma_h$  perpendiculaire à celle-ci:  $C_{1h} \equiv C_s$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_{3h}$ .
3.  $C_{pv}$ : molécules ayant un  $C_p$  et  $p\sigma_v$  à travers:  $C_{1v} \equiv C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}, \dots, C_{\infty v}$ .
4.  $D_p$ : molécules ayant un  $C_p$  et  $pC_2$  perpendiculaires au  $C_p$  et à angles égaux entre eux:  $D_1 \equiv C_1$ ,  $D_2 \equiv C_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$ .
5.  $D_{ph}$ : molécules ayant un  $C_p$ ,  $p\sigma_v$  à travers à des angles de  $360^\circ/2p$  l'un par rapport à l'autre, et un  $\sigma_h$  perpendiculaire au  $C_p$ :  $D_{1h} \equiv C_{2v}$ ,  $D_{2h} \equiv C_{2h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{5h}$ ,  $D_{6h}, \dots, D_{\infty h}$ .
6.  $D_{pd}$ : molécules ayant un  $C_p$ ,  $pC_2$  perpendiculaire à celle-ci, et  $p\sigma_d$  qui traversent le  $C_p$  et partagent en deux les angles entre deux axes  $C_2$  successifs:  $D_{2d} \equiv C_{2v}$ ,  $D_{3d}$ ,  $D_{4d}$ ,  $D_{5d}$ .
7.  $S_p$ : des molécules ayant seulement un  $S_p$  ( $p$  pair). Pour  $p$  impair,  $S_p$  est équivalent à  $C_p \times \sigma_h$ , pour lequel d'autres notations telles que  $C_{3h}$  sont utilisées:  $S_2 \equiv C_i$ ,  $S_4$ ,  $S_6$ .

8.  $T_d$ : des molécules tétraédriques régulières ayant trois axes  $C_2$  mutuellement perpendiculaires, quatre axes  $C_3$ , et un  $\sigma_d$  à travers chaque paire d'axes  $C_3$ .
9.  $O_h$ : molécules cubiques régulières ayant trois axes  $C_4$  mutuellement perpendiculaires, quatre axes  $C_3$  et un centre de symétrie.

L'ensemble des groupes ponctuels communs sont répertoriés dans le Tableau III.18 selon la notation de Schoenflies (Ruello, 2015; Klein, 2008):

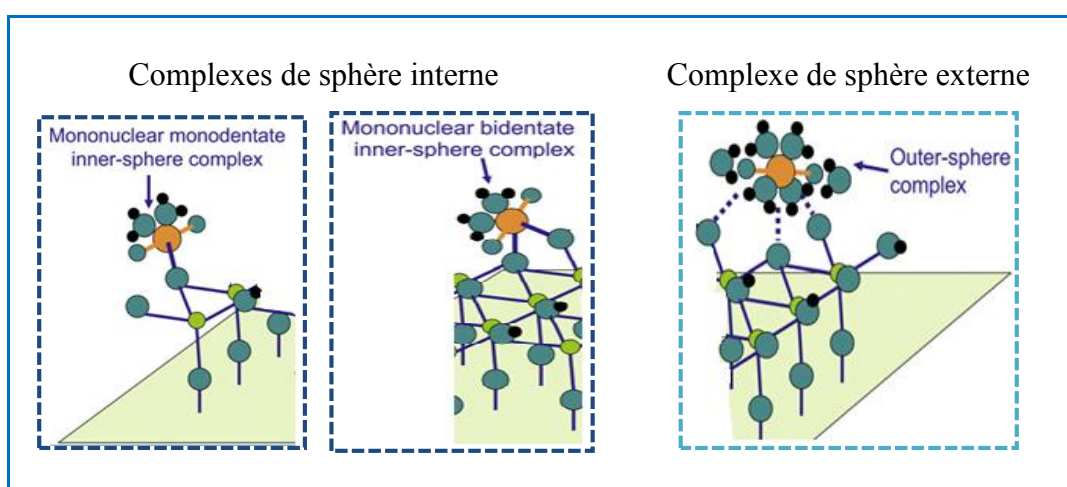
**Tableau III.18 :** Groupes ponctuels communs.

Groupe ponctuel	Eléments de symétrie	Type de groupement moléculaire
$C_1$	I	
$C_2$	I, $C_2$	
$C_s$	I, $\sigma$	
$C_{2v}$	I, $C_2$ , $\sigma_v$ , $\sigma_v^-$	
$C_{3v}$	I, $2C_3$ , $3\sigma_v$	
$C_{\infty v}$	I, $C_2$ , $2C_v$ , $\infty\sigma_v^-$	
$D_{2h}$	I, $3C_2$ , $3\sigma$	
$D_{3h}$	I, $2C_3$ , $3C_2$ , $\sigma_v$ , i, $2S_3$ , $\sigma_v$	
$D_{\infty h}$	I, $2\infty C_3$ , $2C_4$ , i, $\infty\sigma_v$ , $2S_3$	
$T_d$	I, $8C_3$ , $3C_2$ , $2S_3$ , $6\sigma_v$	
$O_h$	I, $8C_3$ , $6C_2$ , $6C_4$ , $3C_2$ , i, $6S_6$ , $8S_6$ , $8S_6$ , $3d_h$ , $6d_d$	

### III.3.3. Mécanisme de la fixation des ions phosphate et des ions chromate

La connaissance de la structure moléculaire des complexes de surface, est essentielle pour comprendre les mécanismes qui contrôlent les processus à la surface.

Dans les complexes de surface de sphère interne, l'adsorbat se lie directement à la surface; la liaison est de nature covalente. Les complexes de sphère externe ont une coquille d'hydratation complète et l'ion n'a pas de contact direct avec la surface. Il se lie à la surface par des forces électrostatiques. La Figure III.69 schématise les principaux complexes de surface.

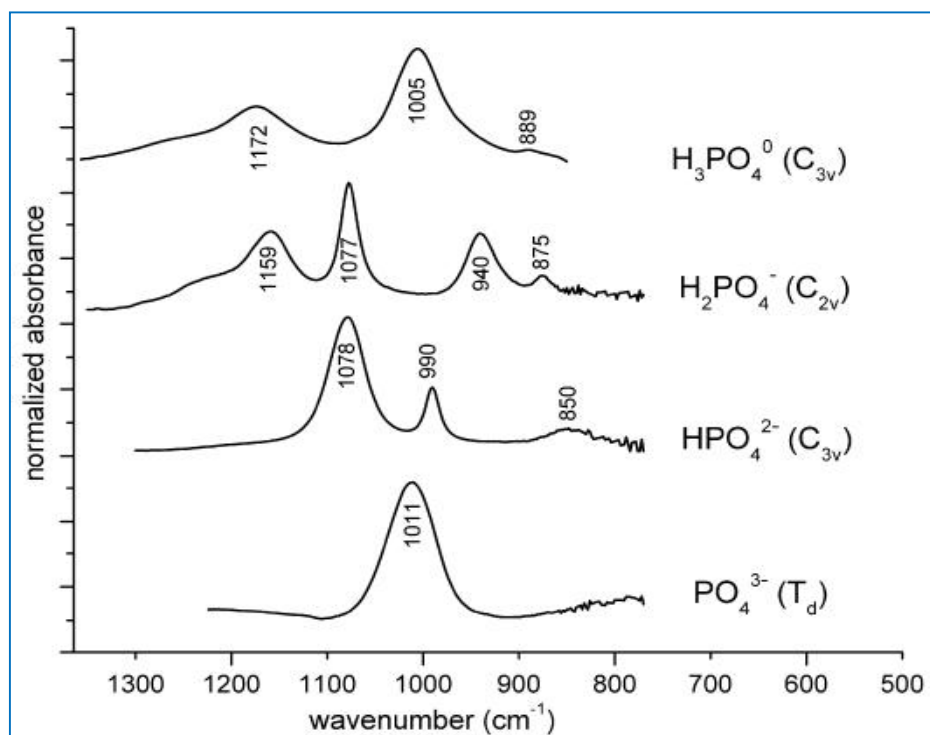


**Figure III.69:** Types de complexes de surface (Payne et al., 2013).

#### III.3.3.1. Etude spectroscopique de la fixation des ions phosphate

La sensibilité de la spectroscopie IR à la protonation de l'ion phosphate est bien illustrée par les différences entre les spectres infrarouges des espèces  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en solution aqueuse (Figure III.70). L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) dans des milieux aqueux permet de caractériser deux vibrations de phosphate: l'étirement symétrique non dégénéré  $\nu_1$  et l'étirement symétrique dégénéré tridirectionnel  $\nu_3$  (Elzinga et Sparks, 2007). L'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) possède une symétrie  $C_{3v}$  avec les éléments de symétrie  $2C_3$ ,  $3\sigma_v$ ; la vibration  $\nu_3$  donne deux bandes à  $1172\text{ cm}^{-1}$  et  $1005\text{ cm}^{-1}$  et une bande de vibration  $\nu_1$  à  $889\text{ cm}^{-1}$ . L'ion dihydrogénophosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) possède une symétrie  $C_{2v}$  avec les éléments de symétrie  $C_2$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v^-$ . La vibration  $\nu_3$  donne naissance à trois bandes à  $1159\text{ cm}^{-1}$ ,  $1077\text{ cm}^{-1}$  et  $940\text{ cm}^{-1}$  et la

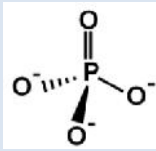
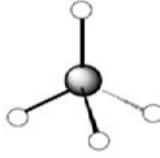
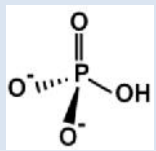

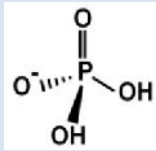

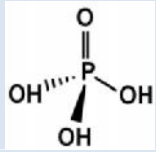
vibration  $\nu_1$  est active et donne naissance à une bande à  $875\text{ cm}^{-1}$ . L'espèce monoprotonée ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) a une symétrie  $C_{3v}$ , la vibration  $\nu_3$  engendre deux bandes à  $1078$  et  $990\text{ cm}^{-1}$ , il existe également une activation de la bande  $\nu_1$  à  $850\text{ cm}^{-1}$ . L'anion non protoné ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a une symétrie tétraédrique  $T_d$  dont les éléments de symétrie sont  $8C_3, 3C_2, 2S_3, 6\sigma_v$ . Il présente une unique vibration asymétrique  $\nu_3$  à environ  $1011\text{ cm}^{-1}$ , sans activation de la vibration  $\nu_1$ .



**Figure III.70:** Spectres ATR-FTIR des espèces de l'ion phosphate aqueux (Tejedor-Tejedor et Anderson, 1990; Elzinga et Sparks, 2007).

Le Tableau III.19 regroupe les modes de vibration et les positions des bandes d'absorption relatives aux élongations P-O pour différentes espèces de l'ion phosphate, rapportés dans la littérature.

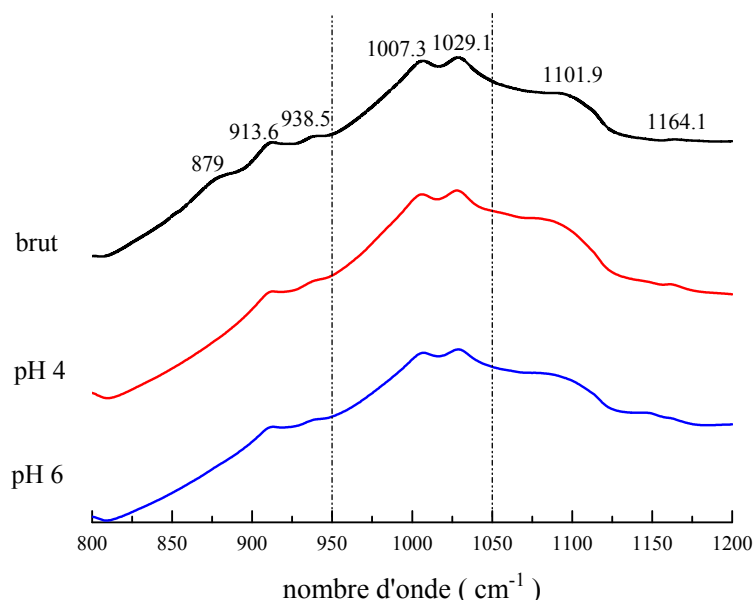
Tableau III.19 : Positions des bandes actives en infrarouge des espèces relatives à l'ion phosphate.

Espèce aqueuse	Symétrie	Modes de vibration et position (cm <sup>-1</sup> )	Référence
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> 	<b>T<sub>d</sub></b> 	1006 $\nu_{as}$ (P-O)	Arai et Sparks, 2001
		1006 ( $\nu_3$ )	Li et al., 2013
		1001	Daou et al., 2007
<b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> 	<b>C<sub>3v</sub></b> 	1077 $\nu_{as}$ (P-O)    989 $\nu_s$ (P-O) 850 $\nu$ (P-OH)	Arai et Sparks, 2001
		1078 ( $\nu_3$ )    989 ( $\nu_3$ )    850 ( $\nu_1$ )	Borgnino et al., 2010
		1080    990    855	Klähn et al., 2004
		1076    989	Daou et al., 2007
		1084    988	Carabante et al., 2010
		1077    989    850	Li et al., 2013
<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> 	<b>C<sub>2v</sub></b> 	1160 $\nu_{as}$ (P-O)    1074 $\nu_s$ (P-O) 940 $\nu_{as}$ (P-OH)    870 $\nu_s$ (P-OH)	Arai et Sparks, 2001
		1160 ( $\nu_3$ )    1076 ( $\nu_3$ )    940 ( $\nu_3$ )    873 ( $\nu_3$ )	Borgnino et al., 2010
		1156    1077    944    879	Klähn et al., 2004
		1153    1076    937	Daou et al., 2007
		1180    1084    940	Carabante et al., 2010
		1160    1074    940    870	Li et al., 2013
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> 	<b>C<sub>3v</sub></b>	1179 $\nu_{as}$ (P=O)    1006 $\nu_{as}$ (P-OH) 880 $\nu_s$ (P-OH)	Arai et Sparks, 2001
		1175    1072    1003	Daou et al., 2007
		1179 ( $\nu_3$ )    1006 ( $\nu_3$ )	Li et al., 2013

Dans la présente étude, l'interprétation de nos spectres est basée sur le nombre de bandes observées dans le domaine de nombre d'onde (800 à 1200 cm<sup>-1</sup>), qui est associée aux modes de vibration des liaisons P-O (Nakamoto, 1997).

III.3.3.1.1. Fixation des ions phosphate sur les oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium

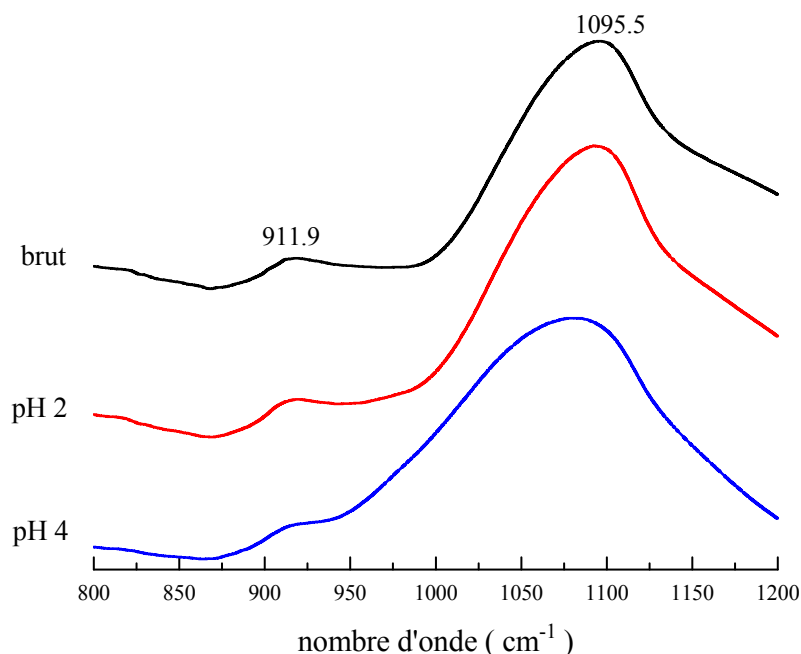
La Figure III.71 montre les spectres ATR-FTIR de la fixation des ions phosphate sur l'oxyde de manganèse utilisé. Par rapport au spectre de l'oxyde brut ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), une modification est observée aux longueurs d'onde inférieures à  $950\text{ cm}^{-1}$ . La bande enregistrée à  $879\text{ cm}^{-1}$  disparaît. D'après Kang et al., (2007), Cui et al., (2009) et Li et al., (2010), les bandes entre  $400$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations du réseau Mn-O, tandis que les changements de position et/ou d'intensité peuvent être associés à des changements dans la sous-structure en couches octaédriques. La comparaison des bandes enregistrées dans les spectres obtenus avec celles des espèces de phosphate en solution peut impliquer que les ions phosphate sont retenus par une interaction électrostatique de  $\text{PO}_4^{3-}$  avec une symétrie  $T_d$  dont la bande peut chevaucher avec celle de l'oxyde.



**Figure III.71:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de manganèse après fixation des ions phosphate - Effet du pH.

La Figure III.72 montre les spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) après fixation des ions phosphate. Quelque soit le pH, aucune nouvelle bande n'apparaît. A pH 4, une certaine modification de la bande enregistrée à  $1095,5\text{ cm}^{-1}$  est observée; elle devient plus large. Ce qui peut indiquer la formation d'un complexe de sphère externe. Ce résultat n'est pas en accord avec ce qui a été observé concernant le mécanisme de fixation des ions phosphate sur l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Ainsi, Elzinga et Kretzschmar

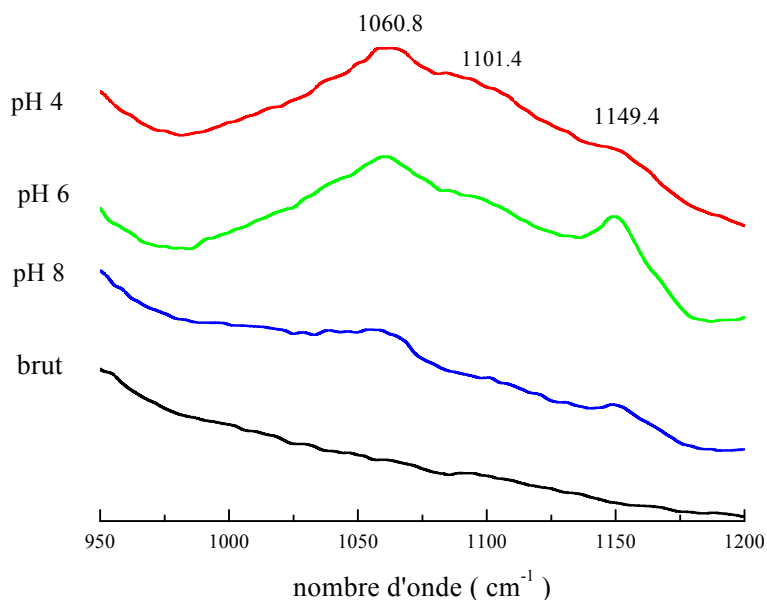
(2013) ont montré la formation d'un complexe de phosphate monoprotoné bidentate à  $\text{pH} < 8$  avec des bandes situées à 1080, 1050 et  $950 \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, Elzinga et Sparks (2007) ont identifié un complexe de surface monodentate monoprotoné à  $\text{pH}$  acide avec l'apparition des bandes à 1120, 1010 et  $970 \text{ cm}^{-1}$ .



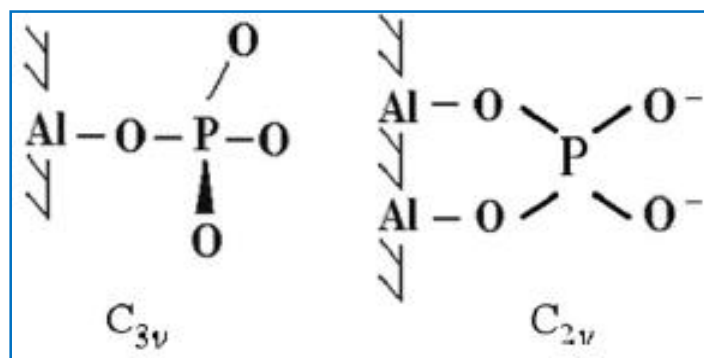
**Figure III.72:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer après fixation des ions phosphate - Effet du  $\text{pH}$ .

Les spectres ATR-FTIR de l'oxyde d'aluminium ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) avant et après adsorption des ions phosphate à différents  $\text{pH}$  sont montrés dans la Figure III.73. En présence de phosphate, deux bandes et un épaulement apparaissent dans le domaine de nombre d'onde  $950\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  à  $\text{pH}$ : 4 et  $\text{pH}$ : 6, impliquant la formation d'un complexe de surface de sphère interne bidentate de symétrie  $\text{C}_{2v}$ . A  $\text{pH}$ : 8, la disparition de l'épaulement peut impliquer la formation d'un complexe monodentate de symétrie  $\text{C}_{3v}$ . Nanzyo (1984) a aussi enregistré des bandes d'absorption attribuées au mode d'étirement P-O pour le phosphate adsorbé sur le gel d'alumine à des positions de  $1130 - 1140 \text{ cm}^{-1}$  (sous forme de bande forte) et  $1040 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  (sous forme de petit pic). D'autre part, à  $\text{pH}$  5, Li et al., (2013) ont observé la formation d'un mélange de complexes bidentate non protoné et bidentate monoprotoné sur la surface du corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) après adsorption des ions phosphate à une concentration initiale de 50 mM. Dans la présente étude, l'évolution de l'intensité des bandes est en accord avec celle du taux de fixation

observée en analyse macroscopique. La formation d'un précipité de surface de phosphate d'aluminium est exclue en raison de l'absence de sa bande caractéristique à environ  $1130-1137\text{ cm}^{-1}$  (Del Nero et al., 2010).



**Figure III.73:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde d'aluminium après fixation des ions phosphate - Effet du pH.



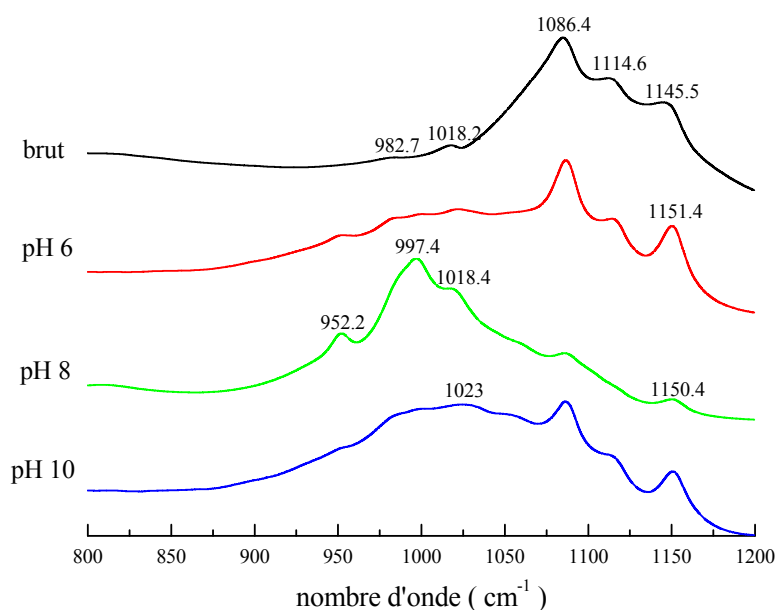
**Figure III.74:** Configurations moléculaires possibles des complexes de sphère interne de phosphate-alumine (Zheng et al., 2012).



## III.3.3.1.2. Fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes

*Fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de manganèse***Effet de pH**

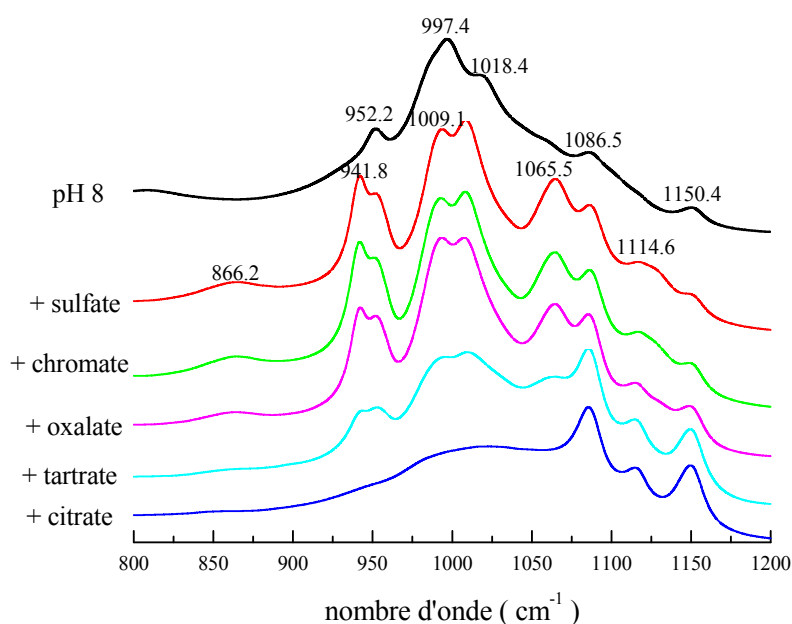
Dans le spectre ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse préparé (Figure III.75), les bandes observées à 1151,4, 1114,6 et 1086,4  $\text{cm}^{-1}$  sont associées au groupe fonctionnel Mn-OH (Kohler et al., 1997; Sambandam et al., 2013). Après adsorption des ions phosphate, les nouvelles bandes observées dans le domaine de nombre d'onde (900 à 1200  $\text{cm}^{-1}$ ) sont associées aux modes vibrationnels de P-O (Nakamoto, 1997). Leur nombre suggère la formation d'un complexe de sphère interne monodentate avec la symétrie  $C_{3v}$ . L'interaction la plus importante des ions phosphate avec la surface de l'oxyhydroxyde se produit à pH 8 qui est proche du pH optimal de l'adsorption. A ce pH, la bande observée à environ 1114,6  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'oxyhydroxyde brut disparaît, ce qui implique un processus d'échange de ligands où l'ion phosphate remplace le groupe hydroxyle de surface.



**Figure III.75:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse après fixation des ions phosphate - Effet du pH.

Effet de la présence des anions

A pH: 8 et en présence des anions compétiteurs (Figure III.76), la bande 1114,6  $\text{cm}^{-1}$  est toujours observée. Par conséquent, l'ion phosphate est retenu par un autre mécanisme. En présence des ions citrate, la bande large observée au alentour de 1000  $\text{cm}^{-1}$  révèle la formation d'un complexe de sphère externe de phosphate. La présence de sulfate, de chromate, d'oxalate et de tartrate entraîne l'apparition de nouvelles bandes qui peuvent être attribuées à la formation d'un complexe phosphaté de sphère interne de symétrie  $C_{2v}$ . La formation de complexes de surface des anions compétiteurs n'est pas exclue, mais la similitude des spectres obtenus suggère que les bandes observées sont principalement dues à des complexes de phosphate.



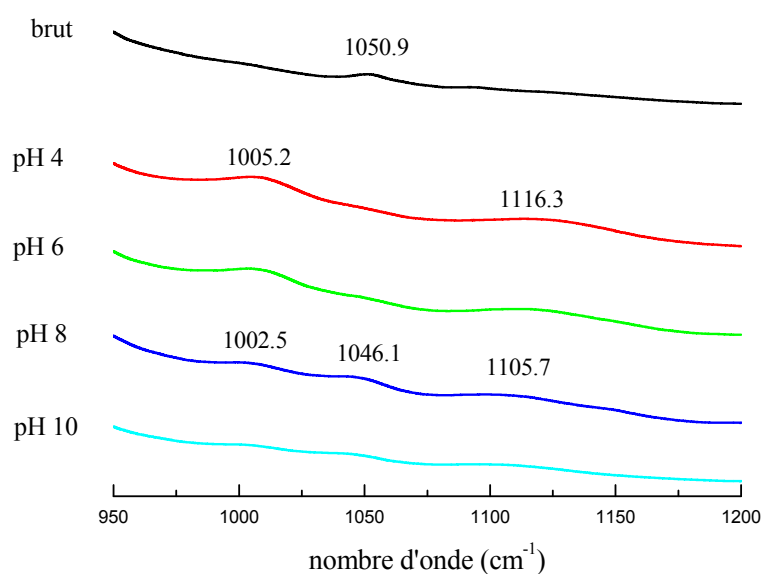
**Figure III.76:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse après fixation des ions phosphate - Effet de la présence des anions.

*Fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de fer*

Effet de pH

Dans les spectres ATR-FTIR présentés dans la Figure III.77, plusieurs bandes apparaissent. Ce qui implique la formation de complexes de sphère interne. L'interaction des ions phosphate avec la surface de l'oxyhydroxyde de fer préparé est dépendante du pH. Les spectres obtenus à pH: 4 et pH: 6 font apparaitre deux bandes vers 1005,2  $\text{cm}^{-1}$  et 1116,3  $\text{cm}^{-1}$ . Selon le nombre des bandes, le complexe de surface

des ions phosphate est monodentate avec la symétrie  $C_{3v}$ . Cependant, en utilisant la position de la deuxième bande ( $1116,3\text{ cm}^{-1}$ ), la formation d'un complexe bidentate paraît plus probable. Deux bandes ont été aussi enregistrées à  $994$  et  $1147\text{ cm}^{-1}$  par Boukemara et al., (2016) après adsorption des ions phosphate sur la goéthite à pH 3,6. A pH: 8, les trois bandes caractéristiques du complexe bidentate de symétrie  $C_{2v}$  sont observées. A pH: 10, la diminution de l'intensité de ces bandes est en relation avec la diminution du taux de fixation enregistrée dans les essais macroscopiques.

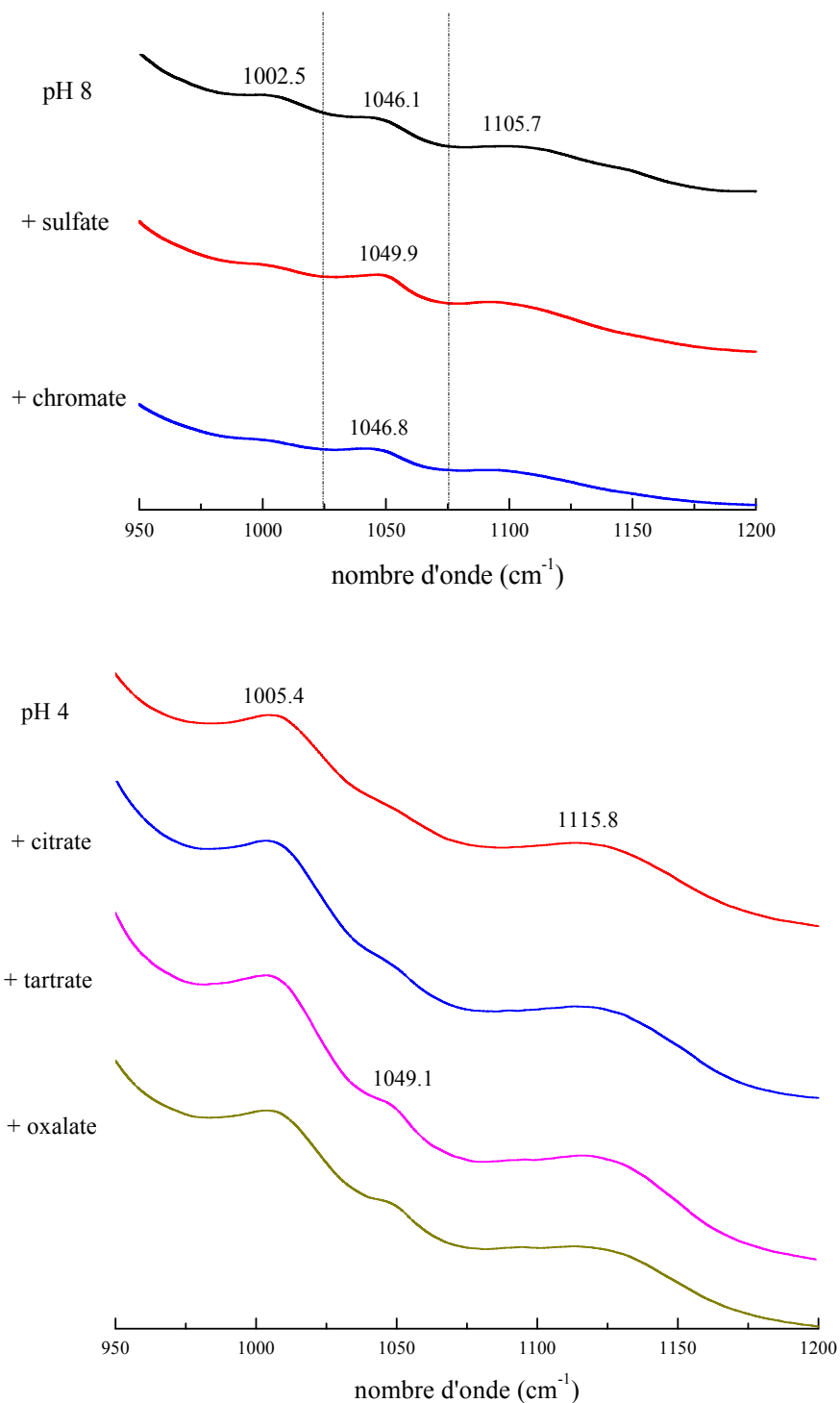


**Figure III.77:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de fer après fixation des ions phosphate - Effet du pH.

**Effet de la présence des anions**

La Figure III.78 présente les spectres ATR-FTIR de la fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde de fer en présence des anions compétiteurs. A pH: 8, la présence des ions sulfate et chromate ne montrent pas un effet important sur le mécanisme de rétention des ions phosphate malgré que les résultats des essais macroscopiques ont montré qu'en présence de ces deux ions, le taux de fixation des ions phosphate diminue à  $pH > 7$ . A pH: 4, en présence des ions citrate, les mêmes bandes attribuées au phosphate sont toujours observées. L'apparition de la bande observée à  $1049,1\text{ cm}^{-1}$  en présence des ions tartrate et des ions oxalate montre que les ions phosphate sont plus retenus à la surface de la goéthite avec la formation d'un complexe de sphère interne bidentate de symétrie  $C_{2v}$ . Quantitativement, une diminution du taux d'adsorption des

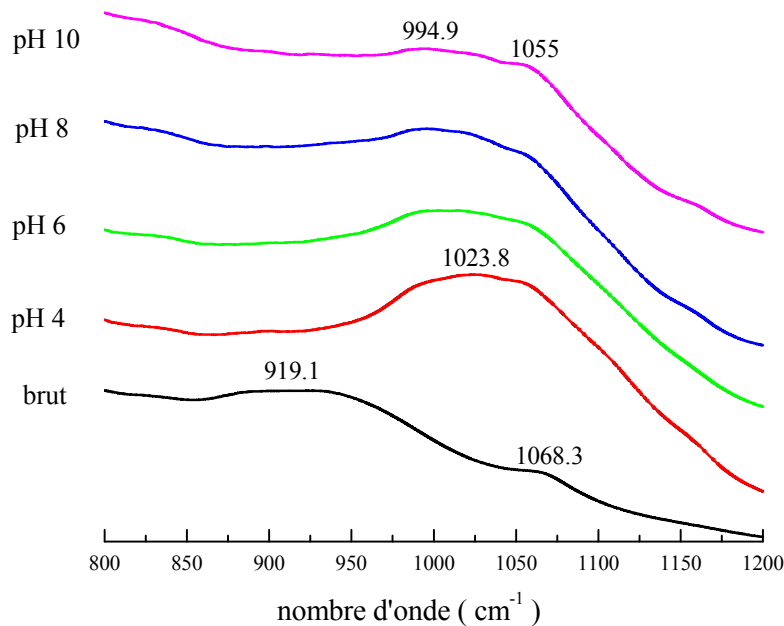
ions phosphate a été enregistrée en présence des ions oxalate à pH < 5 et aucun effet n'a été observé en présence des ions tartrate.



**Figure III.78:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de fer après fixation des ions phosphate - Effet de la présence des anions.

*Fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium***Effet de pH**

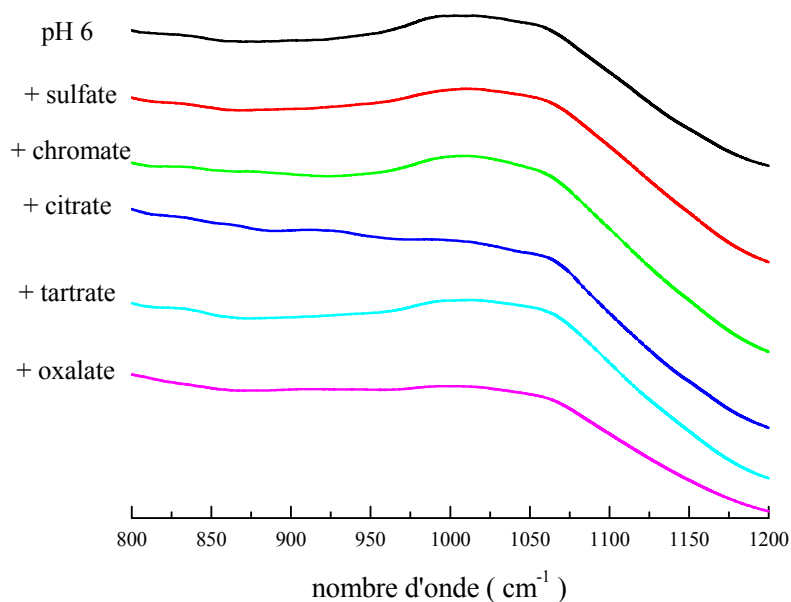
Les spectres ATR-FTIR de l'adsorption des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium préparé sont présentés dans la Figure III.79. Quelque soit le pH, on observe la disparition ou la diminution importante de l'intensité des deux bandes enregistrées aux longueurs d'onde supérieures à 900  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'oxyhydroxyde d'aluminium brut. Ce qui suggère une forte interaction des ions phosphate avec la surface de l'oxyhydroxyde. A pH: 4, une large bande à 1023,8  $\text{cm}^{-1}$  est observée; suggérant la formation d'un complexe de sphère externe. Par conséquent la disparition de la bande enregistrée à 1068,3  $\text{cm}^{-1}$  de l'oxyhydroxyde brut n'est due qu'à un chevauchement de bandes. L'augmentation du pH implique l'apparition de nouveaux épaulements. Ce qui implique la formation d'un complexe de sphère interne.



**Figure III.79:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde d'aluminium après fixation des ions phosphate - Effet du pH.

## Effet de la présence des anions

A pH: 6, la présence des anions compétiteurs (Figure III.80) ne parait pas avoir d'effet sur le mécanisme de rétention des ions phosphate. Ce qui a été aussi enregistré dans l'étude macroscopique.



**Figure III.80:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde d'aluminium après fixation des ions phosphate - Effet de la présence des anions.

III.3.3.2. Etude spectroscopique de la fixation des ions chromate

L'évaluation de la vibration des ions chromate par spectroscopie infrarouge nécessite une compréhension de la spéciation et des modes de vibration des ions chromate dissous. L'ion chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) à l'état libre appartient au groupe ponctuel moléculaire de symétrie élevée ( $T_d$ ). Son spectre ATR-FTIR montre une vibration asymétrique  $\nu_3$  à 880 et 848  $\text{cm}^{-1}$ . L'ion  $\text{HCrO}_4^-$  a une symétrie  $C_{3v}$ , la vibration donne deux bandes à 898 et 950  $\text{cm}^{-1}$ . L'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) possède une symétrie  $C_{3v}$ , les bandes sont observées à 950, 882 et 772  $\text{cm}^{-1}$  (Ramsey et al., 2001; Huang et al., 2016; Hoffmann et al., 2001; Hsia et al., 1993). La Figure III.81 représente l'évolution des spectres ATR-FTIR de solutions aqueuses des espèces du Cr(VI) en fonction de la concentration initiale. L'augmentation de la concentration des ions Cr(VI) de  $5,0 \times 10^{-5}$  à  $10^{-3}$  mol/L ne modifie pas la position des bandes. Cependant, la bande qui représente les vibrations asymétriques de Cr-O-Cr dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  observée à 771  $\text{cm}^{-1}$  disparaît à une concentration de Cr (VI) de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L, indiquant que la fraction de  $\text{HCrO}_4^-$  a augmenté avec la diminution de la concentration totale de Cr (VI) (Huang et al., 2016).

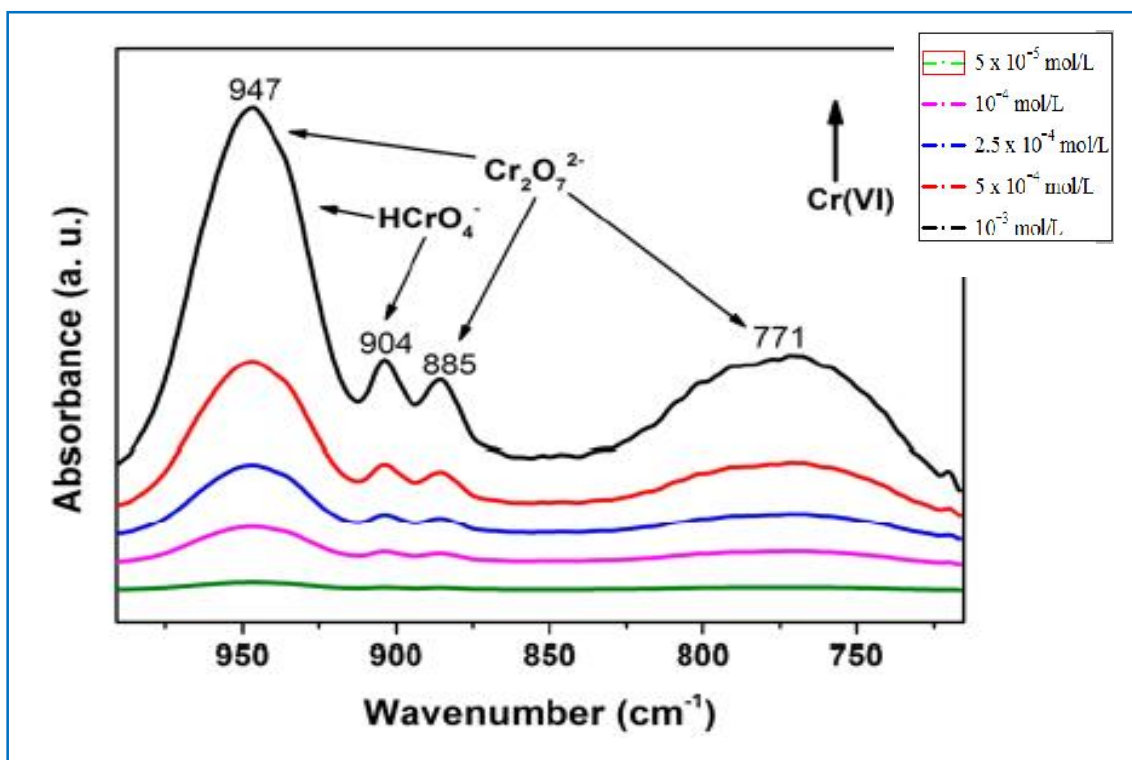
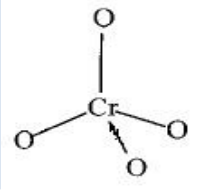
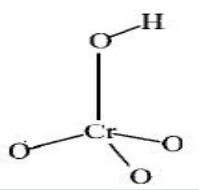
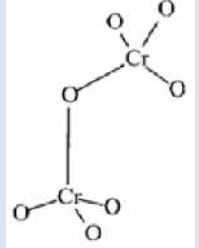


Figure III.81 : Spectres ATR-FTIR des solutions aqueuses de Cr (VI)  
Effet de la concentration totale de Cr (VI) (Huang et al., 2016).

Le Tableau III.20 regroupe les modes de vibration et les positions des bandes d'absorption infrarouge des espèces de l'ion Cr (VI) en solution.

**Tableau III.20 :** Positions des bandes actives en infrarouge des espèces relatives à l'ion Cr (VI) en solution aqueuse.

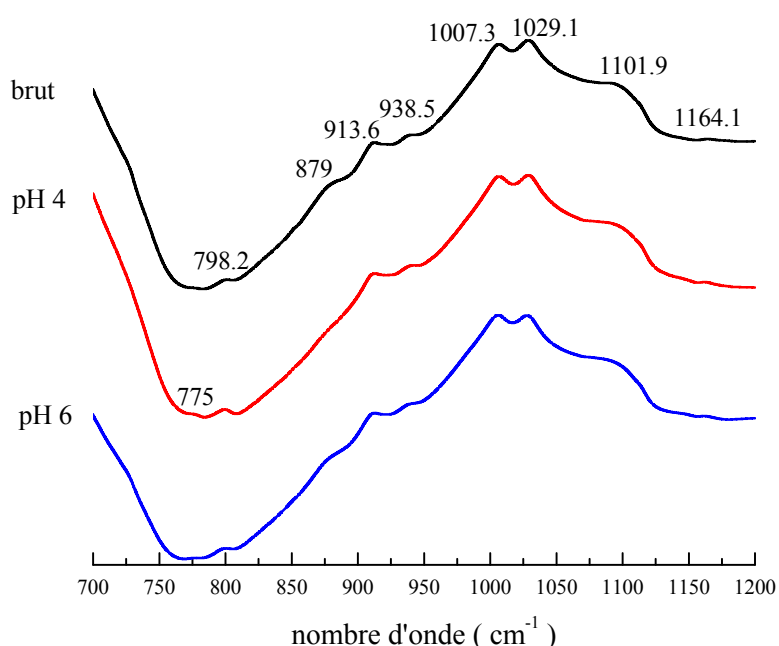
Espèce aqueuse	Symétrie	Modes de vibration et position (cm <sup>-1</sup> )			Référence
<b>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> 	T <sub>d</sub>	880 ν <sub>as</sub> (Cr-O)			Huang et al., 2016
		880 (ν <sub>3</sub> )	848		Ramsey et al., 2001
		880 (ν <sub>3</sub> )			Hoffmann et al., 2001
					Hsia et al., 1993
<b>HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> 	C <sub>3v</sub>	950 ν <sub>as</sub> (Cr-O)	898 ν <sub>s</sub> (Cr-O)		Huang et al., 2016
		950	898		Hoffmann et al., 2001
					Hsia et al., 1993
		898			Ramsey et al., 2001
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup></b> 	C <sub>3v</sub>	950 ν <sub>as</sub> (Cr-O)	882 ν <sub>as</sub> (Cr-O)		Huang et al., 2016
		772 ν <sub>as</sub> (Cr-O-Cr)			Ramsey et al., 2001
		950	882	772	Hoffmann et al., 2001
					Hsia et al., 1993

Dans la présente étude, l'interprétation des spectres infrarouge est basée sur le nombre des bandes observées.



III.3.3.2.1. Fixation des ions chromate sur les oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium

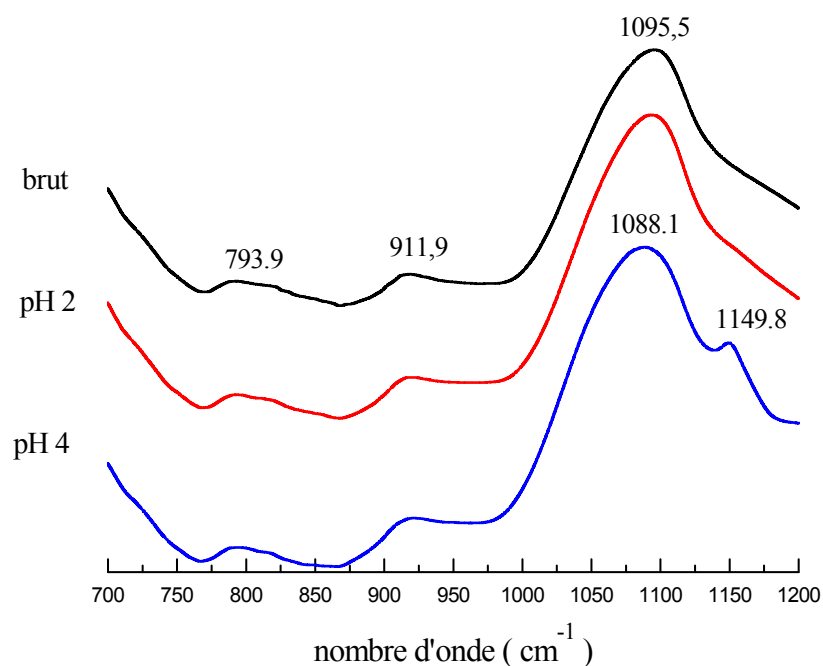
Les spectres ATR-FTIR de l'oxyde de manganèse ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) obtenus après fixation des ions chromate sont présentés dans la Figure III.82. Le nombre et la position des bandes observées dépendent du pH. À pH: 4, on enregistre aussi la disparition de la bande observée à  $879\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de l'oxyde brut. Aux deux pH étudiés, un épaulement apparaît à  $775\text{ cm}^{-1}$ . La comparaison avec les bandes attribuées aux espèces  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  en solution, montre qu'il s'agit de la formation de complexe de sphère interne. Cependant, le chevauchement avec les bandes de l'oxyde brut ne permet pas de déterminer la symétrie du complexe formé.



**Figure III.82:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de manganèse après fixation des ions chromate - Effet du pH.

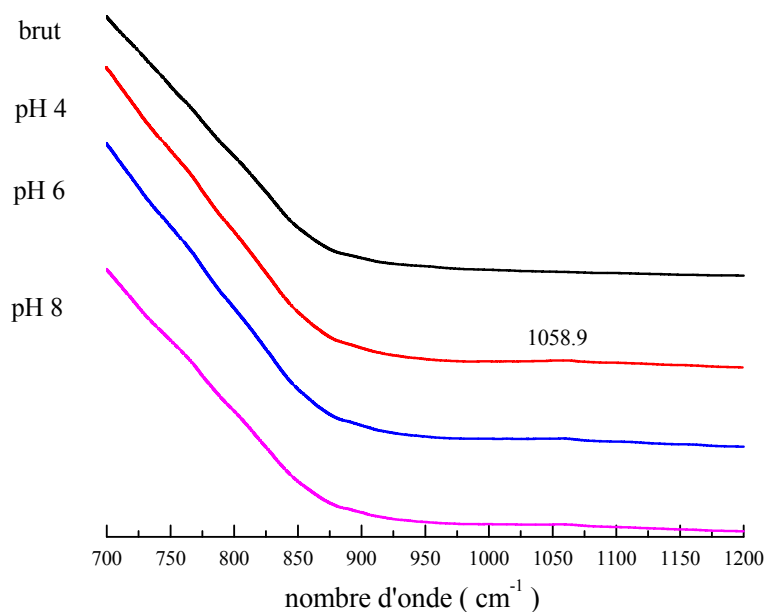
La Figure III.83 représente les spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) après fixation des ions chromate. A pH: 2, aucun changement n'est observé. Ce qui peut être expliqué par l'interaction électrostatique entre les ions chromate et la surface de l'oxyde. A pH: 4, une nouvelle bande est observée à  $1149,8\text{ cm}^{-1}$ . Ce qui peut être attribué à la formation de la liaison Fe-O-Cr, indiquant la formation d'un complexe de sphère interne monodentate de symétrie  $C_{3v}$ . Les résultats des essais macroscopiques ont montré que le taux de fixation des ions chromate est plus important à pH 4 qu'à pH 2. L'analyse spectroscopie ATR-FTIR in situ de l'adsorption des ions Cr(VI) sur

l'hématite (Huang et al., 2016; Johnsto et Chrysochoou, 2014), a montré la présence de deux complexes de surface de sphère interne avec les symétries  $C_{3v}$  et  $C_{2v}$ .



**Figure III.83:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde de fer après fixation des ions chromate - Effet du pH.

Les spectres ATR-FTIR de l'oxyde d'aluminium ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) obtenus après fixation des ions chromate (Figure III.84) ne permettent pas d'évaluer le mécanisme de fixation. Aucune nouvelle bande dans le domaine des nombres d'onde de vibration de la liaison Cr-O n'est enregistrée. Cependant, selon les résultats des essais macroscopiques, un taux de fixation des ions chromate de 75% est enregistré à pH 7,6. Par ailleurs, les résultats de l'analyse EXAFS de Elzinga et al., (2009) ont indiqué que les chromate forment un mélange de complexes monoprotone et non protone sur la surface de l'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).



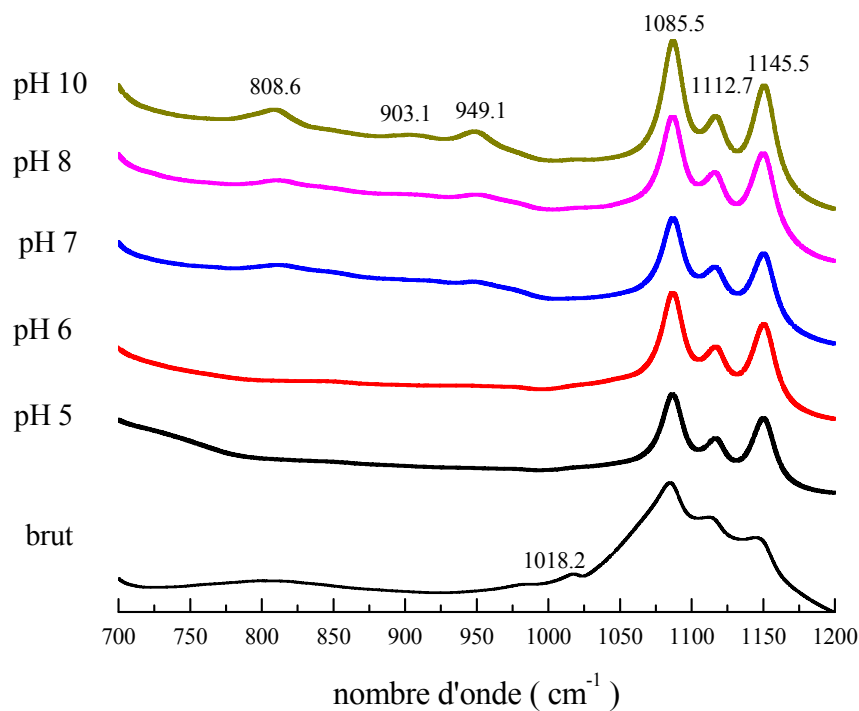
**Figure III.84:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyde d'aluminium après fixation des ions chromate - Effet du pH.

### III.3.3.2.2. Fixation des ions chromate sur les oxyhydroxydes

#### *Fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse*

##### **Effet de pH**

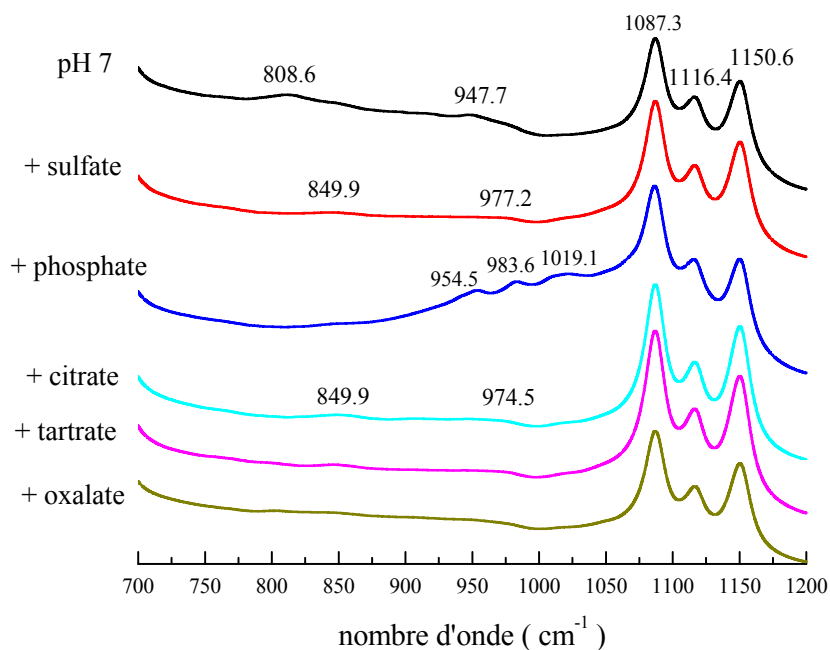
Les spectres infrarouges de la fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de manganèse ( $\beta$ -MnOOH) à différents pH sont donnés dans la Figure III.85. Quelque soit le pH, la bande de l'oxyhydroxyde brut enregistrée à  $1018,2 \text{ cm}^{-1}$  disparaît. A  $\text{pH} > 6$ , les nouvelles bandes observées peuvent être attribuées à la formation d'un complexe de sphère interne monodentate de symétrie  $C_{3v}$ . Avec la diminution du pH, l'intensité de la bande enregistrée à  $808,6 \text{ cm}^{-1}$  diminue puis disparaît à  $\text{pH}: 6$ . Ce qui implique que l'interaction des ions chromate avec la surface de l'oxyhydroxyde devient électrostatique.



**Figure III.85:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse après fixation des ions chromate - Effet du pH.

#### Effet de la présence des anions

En présence des anions compétiteurs, les spectres ATR-FTIR obtenus montrent que les ions phosphate ont l'effet le plus important sur le mécanisme de rétention des ions chromate par l'oxyhydroxyde de manganèse ( $\beta$ -MnOOH) (Figure III.86). Ce qui est en accord avec les résultats des essais macroscopiques où l'ion phosphate avait aussi l'effet le plus important à pH 7. En leur présence, les nouvelles bandes qui apparaissent à 954,5, 983,6 et 1019,1  $\text{cm}^{-1}$  sont aussi observées dans les spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde après fixation des ions phosphate (Figure III.75).

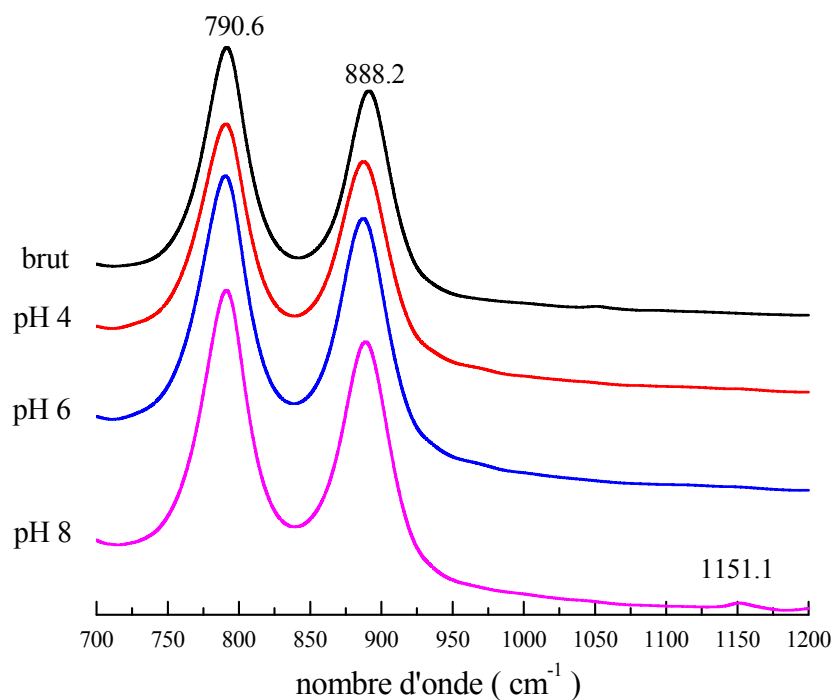


**Figure III.86:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de manganèse après fixation des ions chromate - Effet de la présence des anions.

*Fixation des ions chromate sur l'oxyhydroxyde de fer*

**Effet de pH**

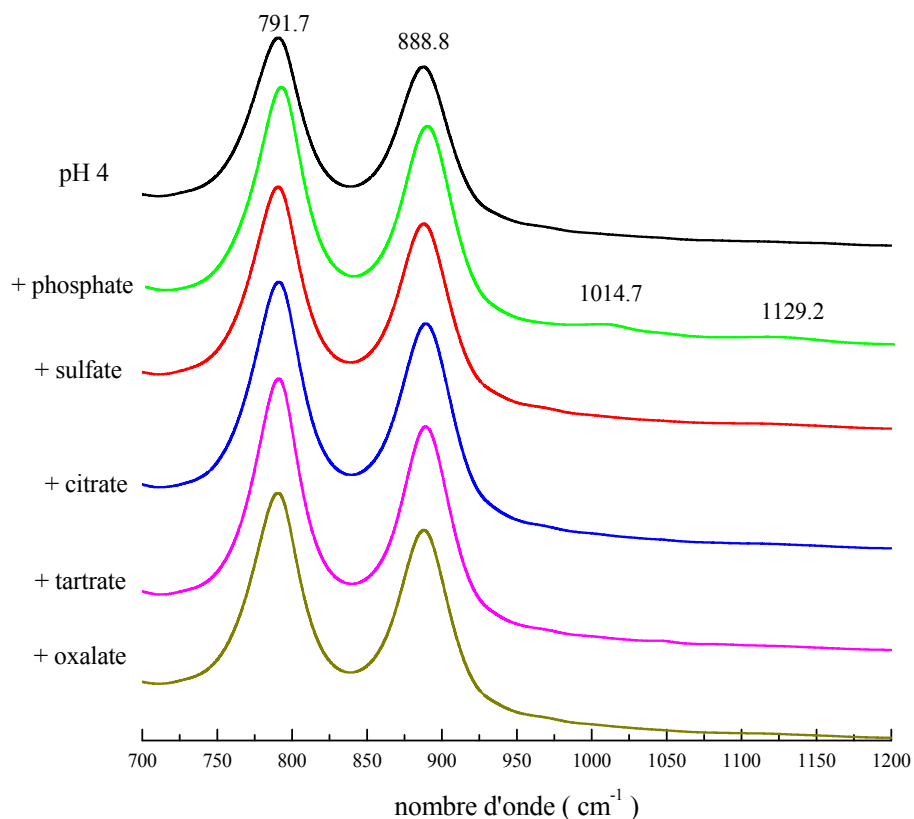
Dans notre étude, il est difficile de différencier les bandes attribuées aux ions chromate de celles attribuées à la goethite car les bandes caractéristique de la goethite sont observés dans le domaine de longueur d'onde de vibration des ions chromate (Figure III.87). Les spectres obtenus ne montrent aucun changement à pH: 4 et pH: 6. A pH: 8, l'apparition de la bande observée à 1151,1 cm<sup>-1</sup> peut impliquer la formation d'un complexe de sphère interne et par conséquent une interaction plus importante. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Xie et al., (2015) qui ont montré qu'à faible pH, les ions chromate forment un complexe bidentate avec la goethite et qu'avec l'augmentation du pH, l'espèce monodentate devient prédominante.



**Figure III.87:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde de fer après fixation des ions chromate - Effet du pH.

#### Effet de la présence des anions

A pH: 4, aucun changement n'est enregistré dans le spectre ATR-FTIR en présence des anions sulfate, citrate, tartrate et oxalate, (Figure III.88). A ce pH, les résultats macroscopiques n'ont montré aucun effet des ions sulfate et citrate et une faible variation du taux de fixation des ions chromate en présence des ions tartrate et oxalate. En présence des ions phosphate, deux bandes caractéristique de ces derniers apparaissent à 1014,7 et 1129,2  $\text{cm}^{-1}$ , impliquant l'importance de leur rétention. Ce qui est en accord avec les résultats des essais macroscopiques où la présence des ions phosphate implique une faible rétention des ions chromate par l'oxyhydroxyde de fer.

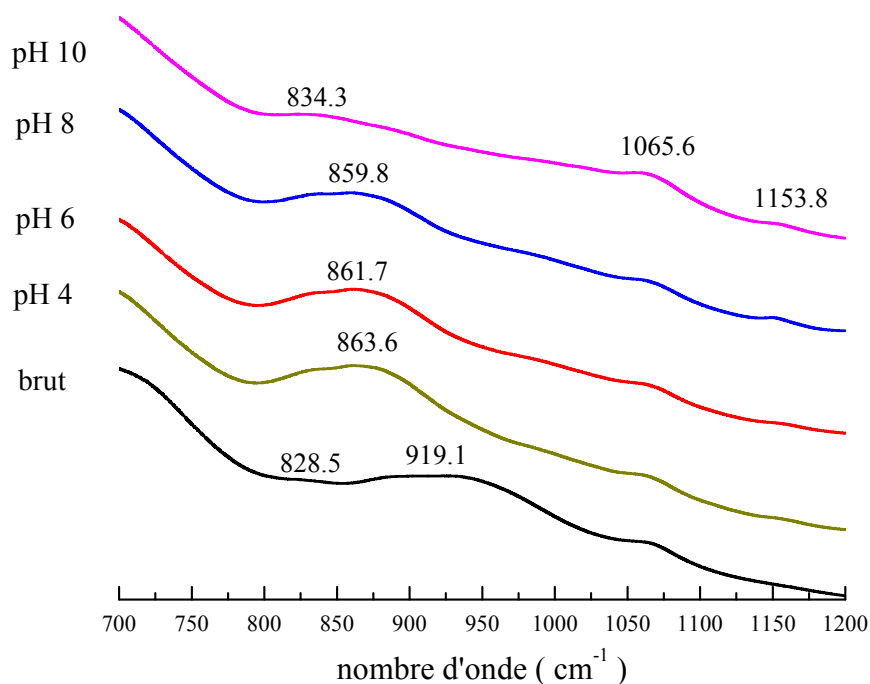


**Figure III.88:** Spectres ATR-FTIR de l’oxyhydroxyde de fer après fixation des ions chromate - Effet de la présence des anions.

*Fixation des ions chromate sur l’oxyhydroxyde d’aluminium*

**Effet de pH**

A pH: 4 et pH: 6, la bande observée au alentour de 860  $\text{cm}^{-1}$  (Figure III.89) peut être attribuée à la formation de complexe de sphère externe puisque sa positions coïncide avec celles des espèces de Cr(VI) en solution (Tableau III.19). Ce qui n’est pas en accord avec les résultats de Johnston et Chrysochoou (2015) qui ont montré que dans des conditions acides, les ions chromate forment aussi des complexes monodentate et bidentate avec la boehmite. A pH: 8 et 10, l’apparition de la bande observée à 1153,8  $\text{cm}^{-1}$ , peut être attribuée à la vibration de Al-O-Cr. Ce qui implique la formation d’un complexe de sphère interne monodentate de symétrie  $C_{3v}$ .

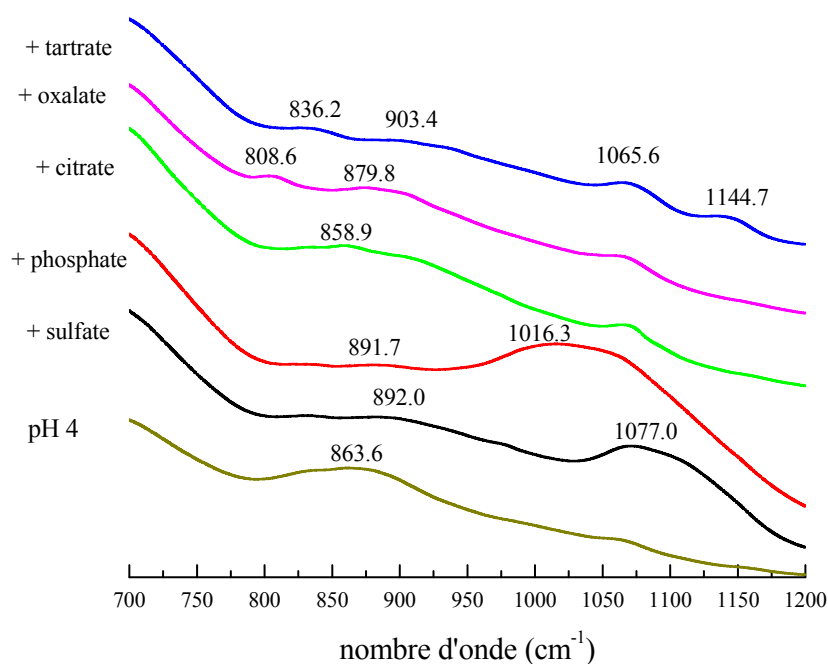


**Figure III.89:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde d'aluminium après fixation des ions chromate - Effet du pH.

#### Effet de la présence des anions

A pH: 4, les spectres ATR-FTIR obtenus en présence des anions compétiteurs (Figure III.90) montrent que les ions sulfates et phosphate se fixent sur la surface de l'oxyhydroxyde. En leur présence, on observe la diminution importante de l'intensité de la bande  $863,6 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de la bande caractéristique de la fixation des ions phosphate au alentour de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (Daou et al., 2007) et celle caractéristique de la fixation des ions sulfate à  $1077 \text{ cm}^{-1}$  (Peak et al., 1999; Lefèvre, 2004). Ce qui explique la diminution du taux de fixation des ions chromate enregistrée dans les essais macroscopiques. La présence des ions citrate n'a pas d'effet significatif sur le mécanisme de fixation des ions chromate. En présence des ions tartrate et oxalate, les ions chromate sont retenus à la surface de l'oxyhydroxyde sous forme de complexes de sphère interne de type monodentate en présence des ions oxalate et bidentate en présence des ions tartrate.



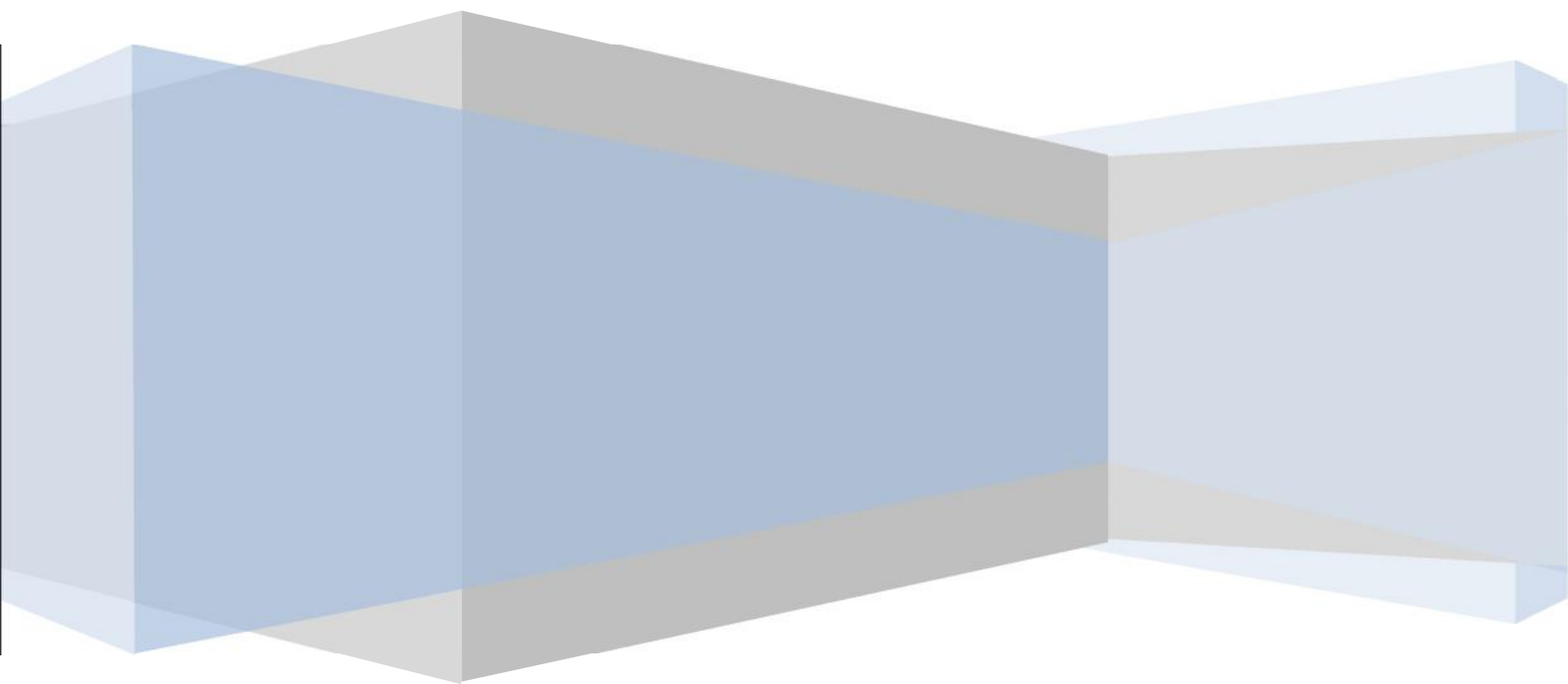


**Figure III.90:** Spectres ATR-FTIR de l'oxyhydroxyde d'aluminium après fixation des ions chromate - Effet de la présence des anions.

## Conclusion

Les résultats de l'analyse spectroscopique, montrent que les ions phosphate sont retenus par des interactions électrostatiques dans le cas des oxydes de manganèse et de fer et par des liaisons chimiques dans le cas de l'oxyde d'aluminium et des oxyhydroxydes de manganèse et de fer. Cependant, les ions chromate forment des complexes de sphère interne dans le cas des oxydes de manganèse et de fer. Le mécanisme de fixation des ions phosphate sur l'oxyhydroxyde d'aluminium et des ions chromate sur l'oxyde de fer et les oxyhydroxydes de manganèse et d'aluminium, dépend du pH. Dans tous les cas, la diminution du pH implique la formation des complexes de sphère externe. Une modification du mécanisme de fixation des ions phosphate est enregistrée en présence de tous les anions compétiteurs testés dans le cas de l'oxyhydroxyde de manganèse et en présence des ions oxalate et tartrate dans le cas de l'oxyhydroxyde de fer. Aucun effet n'est enregistré dans le cas de l'oxyhydroxyde d'aluminium. En présence des ions tartrate et des ions oxalate, les ions chromate sont plus retenus au niveau de l'oxyhydroxyde d'aluminium.

# CONCLUSION GENERALE



---

## Conclusion générale

---

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'interaction des ions phosphate et des ions chromate avec des oxydes et des oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium. Afin d'évaluer les effets des différents paramètres, des expériences macroscopiques en batch ont été réalisées. Les mécanismes de rétention des deux ions au niveau des oxydes et des oxyhydroxydes ont été évalués à travers des analyses spectroscopiques.

Les résultats des essais macroscopiques, montrent que la fixation des ions phosphate et des ions chromate est fortement liée au pH, elle dépend de la nature de l'oxyde/oxyhydroxyde. L'adsorption est maximale à  $\text{pH} < 6$  dans le cas des oxydes de manganèse et de fer pour les deux ions. Dans le cas de l'oxyde d'aluminium, la fixation des ions phosphate est maximale à  $\text{pH} < 6$ , celle des ions chromate à  $7 \leq \text{pH} \leq 7,5$ . Concernant les oxyhydroxydes, le maximum de fixation des ions phosphate est obtenu à  $\text{pH}: 8,5$  pour l'oxyhydroxyde de manganèse, à  $\text{pH} < 8$  pour l'oxyhydroxyde de fer et à  $4,5 \leq \text{pH} \leq 8$  pour l'oxyhydroxyde d'aluminium. Celui des ions chromate, est obtenue à  $\text{pH}: 7,3$ , à  $\text{pH} < 8$  et à  $3,5 \leq \text{pH} \leq 7$  respectivement. Les oxydes de manganèse, de fer et d'aluminium retiennent mieux les ions chromate. Cependant, les oxyhydroxydes montrent une affinité plus importante pour la fixation des ions phosphate. La cinétique de fixation des ions phosphate et des ions chromate sur les oxydes est lente, à l'inverse de celle de leur fixation sur les oxyhydroxydes qui est rapide. Le temps d'équilibre le plus court est enregistré dans le cas de l'oxyhydroxyde d'aluminium. La modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption montre la prédominance de l'interaction chimique des ions phosphate et des ions chromate avec les oxydes et les oxyhydroxydes utilisés. Les effets de la présence des ions compétiteurs dépendent de la nature de l'oxyde/oxyhydroxyde, de la nature de l'ion compétiteur et du pH. Généralement, les effets les plus importants sont enregistrés en présence des ions oxalate et  $\text{Pb(II)}$  dans le cas de la fixation des ions phosphate et en présence des ions phosphate,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  et  $\text{Pb(II)}$  dans le cas de la fixation des ions chromate.

Les résultats des analyses spectroscopiques (ATR-FTIR), montrent qu'en absence des ions compétiteurs, le mécanisme de fixation des ions phosphate et des ions chromate dépend de la nature de l'oxyde/oxyhydroxyde et du pH. Les ions phosphate forment des complexes de sphère interne dans le cas de la fixation sur l'oxyde d'aluminium et les

oxyhydroxydes de manganèse et de fer, et des complexes de sphère externe dans le cas de la fixation sur les oxydes de fer et de manganèse. Dans le cas de l'oxyhydroxyde d'aluminium, les ions phosphate sont retenus sous forme de complexe de sphère externe à pH: 4 et de sphère interne à pH > 4. Concernant les ions chromate, on enregistre une interaction électrostatique avec la surface de l'oxyde de fer à pH: 2, de l'oxyhydroxyde de manganèse à pH: 6 et l'oxyhydroxyde d'aluminium à pH < 6. Les ions chromate se fixent sur l'oxyde de manganèse, l'oxyhydroxyde de fer et l'oxyhydroxyde de manganèse à pH > 6 sous forme de complexes de sphère interne. La présence des ions compétiteurs n'a aucun effet sur le mécanisme de rétention des ions phosphate par l'oxyhydroxyde d'aluminium. La présence des ions chromate, sulfate, citrate, tartrate et oxalate entraîne une modification du mécanisme de fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de manganèse et de fer. En présence des ions compétiteurs, l'interaction des ions chromate avec les oxyhydroxydes est essentiellement chimique avec la formation de complexes de surface de sphère interne.

Aux pH rencontrés dans les eaux naturelles (pH: 6-8), l'affinité des ions phosphate pour les oxydes et les oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium suit l'ordre:

boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) > feitknechite ( $\beta$ -MnOOH) > goethite ( $\alpha$ -FeOOH) >  
pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) > corindon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) > maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Celle des ions chromate suit l'ordre:

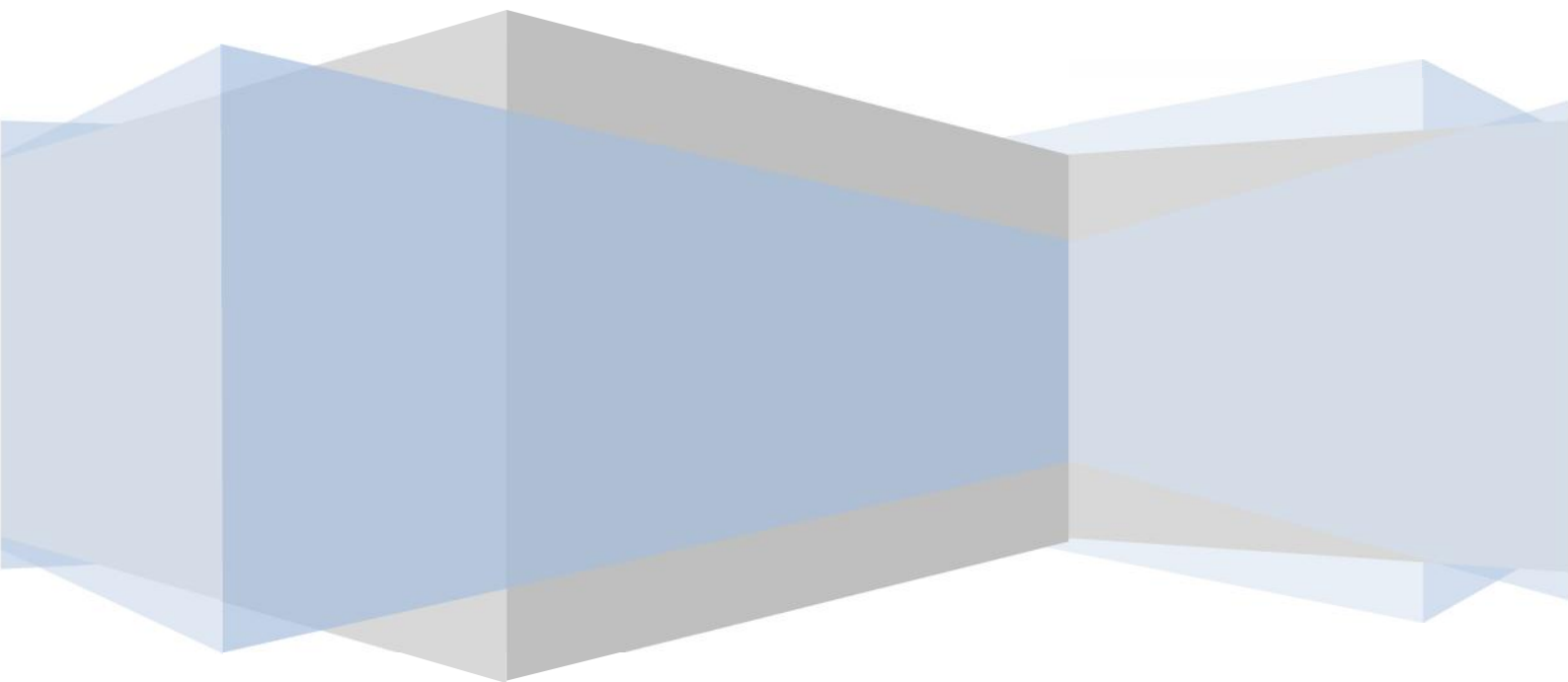
boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) > feitknechite ( $\beta$ -MnOOH) > corindon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) >  
goethite ( $\alpha$ -FeOOH) > maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) > pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>)

Par conséquent, la mobilité des ions phosphate et des ions chromate en présence des oxydes et oxyhydroxydes dans l'environnement aquatique suit respectivement l'ordre:

boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) < feitknechite ( $\beta$ -MnOOH) < goethite ( $\alpha$ -FeOOH) <  
pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) < corindon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) < maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <  
boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) < feitknechite ( $\beta$ -MnOOH) < corindon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <  
goethite ( $\alpha$ -FeOOH) < maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) < pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>)

Après fixation, les ions phosphate peuvent être relargués plus facilement dans le cas de la prédominance de la pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>), de la maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) à pH: 4. Le relargage des ions chromate est plus facile dans le cas de la prédominance de la maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à pH très acide et de la feitknechite ( $\beta$ -MnOOH) et la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) à pH ≤ 6.

# Références Bibliographiques



## Références bibliographiques

- Abdel-Samad H., Watson P.R. 1997.** An XPS study of the adsorption of chromate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Applied Surface Science*, 108, 371-377.
- Adegoke H.I., AmooAdekola F., Fatoki O.S., Ximba B.J. 2014.** Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 142-154.
- Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Ben A.L., Marmier N. 2010.** Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 616-622.
- Ajouyed O., Hurel C., Marmier N. 2011.** Evaluation of the Adsorption of Hexavalent Chromium on Kaolinite and Illite. *Journal of Environmental Protection*, 2, 1347-1352.
- Albadarin Ahmad B., Mangwandi Chirangano., Al-Muhtaseb Aláa H., Walker Gavin M., Allen Stephen J., Ahmad Mohammad N.M. 2012.** Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 179, 193-202.
- Allard S. 2008.** Formation de composés organiques iodés catalysée par les oxydes de manganèse. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- Alliot C., Bion L., Mercier F., Toulhoat P. 2006.** Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto  $\alpha$ -alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 573-581.
- Álvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Querol X. 2007.** Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 191-198.
- Andrieux-Loyer F. 1997.** Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange. Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale. France.
- ANZECC. 2000.** National Water Quality Management Strategy: An Introduction to the Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, Australian Government Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities, Canberra, Australia.
- 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.
- Arnoult C. 2005.** Croissance de nanofilaments d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium dans un arc électrique. Etude microstructurale et propriétés optiques. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. France.
- Azzouz S., Boukhalfa C. 2013.** Phosphate Adsorption on Sediments from Rhumel and Boumerzoug Rivers in the Northeast of Algeria. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 4(4), 1143-1151.
- Bensaid J. 2009.** Contribution à la Dépollution des eaux usées par Electrocoagulation et par Adsorption sur des Hydroxydes d'Aluminium. Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V-Agdal, Rabat. Maroc.
- Bhat A., Megeri G.B., Thomas C., Bhargava H., Jeevitha C., Chandrashekar S., Madhu G.M. 2015.** Adsorption and optimization studies of lead from aqueous solution using  $\gamma$ -Alumina. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 30-39.
- Bhutani M.M., Mitra A.K., Kumari R. 1992.** Adsorption of <sup>51</sup>Cr(VI) on Manganese Dioxide from Aqueous Solution. *Mikrochim Acta*, 107, 19-26.
- 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.
- Boren R.M., Hammel C.F. 2008.** Oxides of manganese processed in continuous flow reactors. Google Patents.

- 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.
- Bouhouf L., Boukhalfa C., Boultif A. 2015.** Characterization of Phosphate and Chromate Adsorption on Commercial Iron Oxide. *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 6(2), 1721-1728.
- 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(3), 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(7), 2541-2550.
- Boukhalfa C. 2006.** Fixation des Ions Sulfate et Cuivre (II) sur des Surfaces de type Oxyhydroxyde cas du Ferrihydrite. Thèse de Doctorat, Université Mentouri. Algérie.
- Bruno T.J. 1999.** Sampling accessories for infrared spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 34, 1-2, 91-120.
- Buchwalter P. 2013.** Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mésoporeux organiques. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace. France.
- Buciuman F., Patcas F., Craciun R., Zahn R.T.D. 1999.** Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 185-190.
- Cabanes F. 2006.** Déphosphatation des effluents: Précipitation et valorisation du phosphore. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. France.
- Cantu Y., Remes A., Reyna A., Martinez D., Villarreal J., Ramos H., Trevino S., Tamez C., Martinez A., Eubanks T., Parsons J.G. 2014.** Thermodynamics, kinetics, and activation energy studies of the sorption of chromium (III) and chromium (VI) to a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial. *Chemical Engineering Journal*, 254, 374-383.
- Carabante I., Grahn M., Holmgren A., Hedlund J. 2010.** In situ ATR-FTIR studies on the competitive adsorption of arsenate and phosphate on ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 523-531.
- Carre S. 2008.** développement de réactions modèles pour la caractérisation de l'acido-basicité de catalyseurs et d'adsorbants. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers. France.
- Childers D L., Corman J., Edwards M., Elser J J. 2011.** Sustainability challenges of phosphorus and food: Solutions from closing the human phosphorus cycle. *Bioscience*, 61(2), 117-124.
- 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.
- Christl I., Kretzschmar R. 1999.** Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (19/20), 2929-2938.
- Collins C.R., Ragnarsdottir K. VALA., Sherman DAVID M. 1999.** Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2989-3002.
- Cornell R.M., Schwertmann U. 1996.** The iron oxides. Structure; properties; reactions; occurrences and uses. VCH, Weinheim.
- Cornell R.M., Schwertmann U. 2003.** The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. VCH. Weinheim.
- Costa C.G., Cruz R.L.P., Macedo Z.S. 2014.** Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. *Powder Technology* doi: 10.1016/j.powtec.2014.01.008.
- 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.
- Cristiano E., Hu Y.J., Siegfried M., Kaplan D., Nitsche H. 2011.** A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays and Clay Minerals*, 59 (2), 107-115.

- Cui H., Qiu G., Feng X., Tang W., Liu F. 2009.** Birnessites with different average manganese oxidation states synthesized, characterized, and transformed to todorokite at atmospheric pressure. *Clays and Clay Minerals*, 57 (6), 715-724.
- 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.
- Das M.R., Borah J.M., Kunz W., Ninham B.W., Mahiuddin S. 2010.** Ion specificity of the zeta potential of  $\alpha$ -alumina, and of the adsorption of *p*-hydroxybenzoate at the  $\alpha$ -alumina–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 482-491.
- Das M.R., Sahu O.P., Borthakur P.C., Mahiuddin S. 2004.** Kinetics and adsorption behaviour of salicylate on  $\alpha$ -alumina in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 237, 23-31.
- Dehou S.C. 2011.** Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : « Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine ». Thèse de Doctorat, Université Lille 1. France.
- Del N.M., Galindo C., Barillon R., Halter E., Madé B. 2010.** Surface reactivity of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mechanisms of phosphate sorption: In situ ATR-FTIR spectroscopy and  $\zeta$  potential studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 437-444.
- Delille A. 2007.** Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un biofilm de *Pseudomonas fluorescens* et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution. Thèse de Doctorat, Université d'Henri Poincaré, Nancy I. France.
- Della P.L., Komarek M., Bordas F., Bollinger J.C., Joussein E. 2013.** Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 99-106.
- Deng L., Wang S., Zhong H., Liu G. 2015.** N-(6-(hydroxyamino)-6-oxohexyl) decanamide collector: Flotation performance and adsorption mechanism to diaspore. *Applied Surface Science*, 347, 79-87.
- 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.
- Elzinga E.J., Kretzschmar R. 2013.** In situ ATR-FTIR spectroscopic analysis of the co-adsorption of orthophosphate and Cd(II) onto hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117, 53-64.
- Elzinga E.J., Sparks D.L. 2007.** Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 53-70.
- Faerber J. 2004.** Microscopie électronique à balayage-Microanalyse X par sonde électronique. Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.
- Fedora G.L. 2010.** Mineral Magnetism of Environmental Reference Materials: Iron Oxyhydroxide Nanoparticles. Thèse de Doctorat, Université d'Ottawa. Canada.
- Florioi R.M., Davis A.P., Torrents A. 2001.** Cadmium Adsorption on Aluminum Oxide in the Presence of Polyacrylic Acid. *Environmental Science Technology*, 35, 348-353.
- Fortin D. 1992.** Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer naturels formés "in situ" dans les sédiments lacustres. Thèse de Doctorat, Université du Québec. Canada.
- Freundlich H.M.F. 1906.** Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- Fritzen M.B., Souza A.J., Silva T.A.G., Souza L., Nome R.A., Fiedler H.D., Nome F. 2006.** Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 465-471.



- Frost R.L., Kloprogge J.T., Russell S.C., Szetu J. 1999.** Dehydroxylation and the vibrational spectroscopy of aluminum (oxo)hydroxides using infrared emission spectroscopy. Part III: Diaspore. *Applied spectroscopy*, 53 (7), 829-835.
- Galliez K. 2012.** Etude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange  $MnO_2/Ag_2O$ . Thèse de Doctorat, Université de Nantes. France.
- Gao F., Tang X., Yi H., Chu C., Li N., Li J., Zhao S. 2017.** In-situ DRIFTS for the mechanistic studies of NO oxidation over  $\alpha$ - $MnO_2$ ,  $\beta$ - $MnO_2$  and  $\gamma$ - $MnO_2$  catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 322, 525-537.
- Gao Y., Mucci A. 2001.** Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7M NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (14), 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.
- Garcell L., Morales M.P., Andres-Vergés M., Tartaj P., Serna C.J. 1998.** Interfacial and Rheological Characteristics of Maghemite Aqueous Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205, 470-475.
- Gautheyrou J., Gautheyrou M. 1989.** Dosage du phosphore ortho. La réaction Céruléo Molybdique. In *Compte Rendu Journée laboratoire IRD*, Bondy France.
- Geelhoed J.S., Hiemstra T., Van R.W.H. 1997.** Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(12), 2389-2396.
- Gheju M., Balcu I., Mosoarca G. 2016.** Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on  $MnO_2$ . *Journal of Hazardous Materials*, 310, 270-277.
- Ghosh P.K. 2009.** Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by acid modified waste activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 116-122.
- 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.
- Granados-Correa F., Corral-Capulin N.G., Olguín M.T., Acosta-León C.E. 2011.** Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite ( $\gamma$ - $AlOOH$ ) and goethite ( $\alpha$ - $FeOOH$ ). *Chemical Engineering Journal*, 171, 1027-1034.
- Granados-Correa F., Jiménez-Becerril J. 2009.** Chromium (VI) adsorption on boehmite. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1178-1184.
- Grangeon S. 2008.** Cristallographie des phyllo-manganates nanocristallins désordonnés. Implications pour l'adsorption d'éléments métalliques. Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier. France.
- Guan Q., Wu D., Lin Y., Chen X., Wang X., Li C., He S., Kong H. 2009.** Application of zeolitic material synthesized from thermally treated sediment to the removal of trivalent chromium from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 244-249.
- Harry I. D., Saha B., Cumming I. W. 2008.** Effect of electrochemical reduction and oxidation of a viscose rayon based activated carbon cloth for Cr(VI) sorption from aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6734-6741.
- Harvey O.R., Rhue R.D. 2008.** Kinetics and energetics of phosphate sorption in a multi-component Al(III)-Fe(III) hydr(oxide) sorbent system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 384-393.
- Herbillon A.J. 1994.** Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), *Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol*. Tome II. Paris, France: Masson, pp 17-45.
- Hind A.R., Bhargava S.K., McKinnon A. 2001.** At the solid/liquid interface: FTIR-ATR- the tool of choice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 91-114.
- Ho Y.S. 2006.** Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B 136, 681-689.

- Hoffmann M.M., Darab J.G., Fulton J.L. 2001.** An infrared and X-ray absorption study of the equilibria and structures of chromate, bichromate, and dichromate in ambient aqueous solutions. *Journal Physical Chemical A*, 105, 1772-1782.
- Hong X.Q., Li R.Z., Liu W.J., Zhang X.S., Ding H.S., Jiang H. 2012.** An investigation on reuse of Cr-contaminated sediment: Cr removal and interaction between Cr and organic matter. *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 222-228.
- Hsia T., Lo S., Lin C., Lee D. 1993.** Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron oxide. *Chemosphere*, 26, 1897-1904.
- Hu J., Chen G., M.ASCE I.M. C. Lo. 2006.** Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms. *Journal of Environmental Engineering*, 132, 7-13.
- Hu J., Lo I. M. C., Chen G. 2005.** Fast Removal and recovery of Cr(VI) using surface-modified Jacobsite ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) Nanoparticles. *Langmuir*, 21, 11173-11179.
- Hu J., Lo I.M.C., Chen G. 2007.** Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by  $\gamma\text{-FeOOH}$ -coated maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 58, 76-82.
- Huang L.D., Fu L.L., Jin C.W., Gielen G., Lin X.Y., Wang H.L., Zhang Y.S. 2011.** Effect of temperature on phosphorus sorption to sediments from shallow eutrophic lakes. *Ecological Engineering*, 37, 1515-1522.
- Huang X. 2004.** Intersection of isotherms for phosphate adsorption on hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 296-307.
- Huang X., Hou X., Song F., Zhao J., Zhang L. 2016.** Facet-Dependent Cr (VI) Adsorption of Hematite Nanocrystals. *Environmental Science and Technology*, 50, 1964-1972.
- Huguet M. 2012.** Réactivité d'un oxyde de manganèse naturel vis-à-vis de composés pharmaceutiques. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers. France.
- Inskeep W. P. 1989.** Adsorption of sulphate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic ligands. *Journal Environmental Quality*, 18, 379-385.
- IUPAC Recommendations Pure Appl. Chem. 1994**, 66, 1739.
- Jaiswal A., Banerjee S., Mani R., Chattopadhyaya M.C. 2013.** Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 281-289.
- Jiang H., Sun Z., Xu L., Hu Y., Huang K., Zhu S. 2014.** A comparison study of the flotation and adsorption behaviors of diaspore and kaolinite with quaternary ammonium collectors. *Minerals Engineering*, 65, 124-129.
- Johnsto C.P., Chrysochoou M. 2014.** Mechanisms of chromate adsorption on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 138, 146-157.
- Johnston C.P., Chrysochoou M. 2015.** Mechanisms of chromate adsorption on boehmite. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 56-63.
- Jolivet J.P., Tronc E., Chanéac C. 2006.** Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. *C. R. Geoscience*, 338, 488-497.
- Jordan N., Ritter A., Foerstendorf H., Scheinost A.C., Weiß S., Heim K., Grenzer J., Mücklich A., Reuther H. 2013.** Adsorption mechanism of selenium (VI) onto maghemite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, 63-75.
- Juang R.S., Wu W.L. 2002.** Adsorption of Sulfate and Copper (II) on Goethite in Relation to the Changes of Zeta Potentials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249, 22-29.
- Julien C.M., Massot M., Poinsignon C. 2004.** Lattice vibrations of manganese oxides part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 689-700.
- Kang L., Zhang M., Liu ZH., Ooi K. 2007.** IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures. *Spectrochimica Acta A Mol Biomol Spectroscopy*, 67(3-4), 864-869.
- Kasprzyk-Hordern B. 2004.** Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, 19-48.
- Kawashima M., Tainaka Y., Hori T., Koyama M., Takamatsu T. 1986.** Phosphate adsorption onto hydrous manganese (IV) oxide in the presence of divalent cations. *Water Research*, 20(4), 471-475.

- Khezami L., Capart R. 2005.** Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials B*, 123, 223-231.
- Klähn M., Mathias G., Kötting C., Nonella M., Schlitter J., Gerwert K., Tavan P. 2004.** IR Spectra of Phosphate Ions in Aqueous Solution: Predictions of a DFT/MM Approach Compared with Observations. *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 6186-6194.
- Klein H. 2008.** Symétrie moléculaire, théorie des groupes-Applications aux petites molécules.
- Kloprogge J. T., Ruan H. D., Frost R. L. 2002.** Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. *Journal of Materials Science*, 37, 1121-1129.
- Kohler T., Armbruster T., Libowitzky E. 1997.** Hydrogen Bonding and Jahn - Teller Distortion in Groutite,  $\alpha$ -MnOOH, and Manganite,  $\gamma$ -MnOOH, and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite. *Journal of Solid State Chemistry*, 133, 486-500.
- Komárek M., Koretsky M.C., Krishna J. Stephen., Alessi S.D., Chrastny V. 2015.** Competitive Adsorption of Cd(II), Cr(VI), and Pb(II) onto Nanomaghemite: A Spectroscopic and Modeling Approach. *Environmental Science and Technology*, 49(21), 12851-12859.
- Kotas J., Stasicka Z. 2000.** Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107, 263-283.
- 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.
- Lagergren S. 1898.** Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Laiti E., Persson P., Ohman L.O. 1996.** Surface complexation and precipitation at the H-orthophosphateaged  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface. *Langmuir*, 12, 2969-2975.
- Laiti E., Persson P., Ohman L.O. 1998.** Balance between surface complexation and surface phase transformation at the alumina/water interface. *Langmuir*, 14, 825-831.
- Lan L., Li Q., Gu G., Zhang H., Liu B. 2015.** Hydrothermal synthesis of  $\gamma$ -MnOOH nanorods and their conversion to MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 430-437.
- Langmuir I. 1916.** The constant and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- Lazaridis N.K., Bakoyannakis D.N., Deliyanni E.A. 2005.** Chromium(VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganèite. *Chemosphere*, 58, 65-73.
- Lee J.H., Doolittle J.J. 2002.** Phosphate application impacts on cadmium sorption in acidic and calcareous soils. *Soil Science*, 167, 390-400.
- Lefèvre G. 2004.** In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloid and Interface Science*, 107, 109-123.
- Legodi M.A., de Waal D. 2007.** The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *openUP*, p 21.
- Li F., Wu J., Qin Q., Li Z., Huang X. 2010a.** Facile synthesis of  $\gamma$ -MnOOH micro/nanorods and their conversion to  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 492, 339-346.
- Li G., Gao S., Zhang G., Zhang X. 2014.** Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxides. *Chemical Engineering Journal*, 235, 124-131.
- Li W., Feng J., Kwon K.D., Kubicki J.D., Phillips B.L. 2010b.** Surface Speciation of Phosphate on Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) Determined from NMR Spectroscopy. *Langmuir*, 26(7), 4753-4761.
- Li W., Pierre-Louis A.M., Kwon K.D., Kubicki J.D., Strongin D.R., Phillips B.L. 2013.** Molecular level investigations of phosphate sorption on corundum ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by <sup>31</sup>P solid state NMR, ATR-FTIR and quantum chemical calculation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107, 252-266.

- Liang S., Teng F., Bulgan G., Zong R., Zhu Y. 2008.** Effect of phase structure of MnO<sub>2</sub> nanorod catalyst on the activity for CO oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 5307-5315.
- Liao X. P., Ding Y., Wang B., Shi B. 2006.** Adsorption behavior of phosphate on metal-ions-loaded collagen fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 3896-3901.
- Lin D., Zhou S., Lu L., Shi-yang C., Ling-fang Y., Xiu-zhen Y., Li-shan L. 2014.** Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent. *Journal of Central South University*, 21, 3918-3926.
- Lindsay W. B. 1979.** Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons Ltd., New York. 449p.
- Liu C., Liu Y., Ma Q., He H. 2010.** Mesoporous transition alumina with uniform pore structure synthesized by alumisol spray pyrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 163, 133-142.
- 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.
- Liu H., Chen T., Qing C., Xie Q., Frost R.L. 2013.** Confirmation of the assignment of vibrations of goethite: An ATR and IES study of goethite structure. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 116, 154-159.
- Liu H., Sun X., Yin C., Hu C. 2008.** Removal of phosphate by mesoporous ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 616-622.
- Liu R.P., Liu H.J., Qiang Z.M., Qu J.H., Li G.B., Wang D.S. 2009.** Effects of calcium ions on surface characteristics and adsorptive properties of hydrous manganese dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 275-280.
- Liu T., Wu K., Zeng L. 2012.** Removal of phosphorus by a composite metal oxide adsorbent derived from manganese ore tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 29- 35.
- Liu X., Hu Y., Xu Z. 2003.** Effect of chemical composition on electrokinetics of diaspore. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 211-216.
- Liu Y., Ma D., Han X., Bao X., Frandsen W., Wang D., Su D. 2008.** Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. *Materials Letters*, 62, 1297-1301.
- Loïc F. 2002.** Préparation et caractérisation d'hydroxy- et d'oxyhydroxyfluorures d'Aluminium, de Fer ou de chrome. Corrélation entre la composition/structure, la stabilité thermique et les propriétés acides. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I. France.
- Loustau C.M. 2012.** Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques - Evaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France.
- Lumsdon D.G., Evans L.J. 1994.** Surface Complexation Model Parameters for Goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 164, 119-125.
- Manh P.N., Ali K.M., Jeon B.H., Kim J.G., Lee G. 2011.** Stability of Fe- and Mn-(oxyhydr)oxides in Common Soil Dispersion Solutions. *Water Air Soil Pollut*, 217, 677-687.
- Mathieu F. 1990.** thèse de doctorat d'état, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Matocha C.J., Elzinga E.J., Sparks D.L. 2001.** Reactivity of Pb(II) at the Mn (III,IV) (Oxyhydr)Oxide-Water Interface. *Environmental Science and Technology*, 35, 2967-2972.
- McCarroll N., Keshava N., Chen J., Akerman G., Kligerman A., Rinde E. 2010.** An evaluation of the mode of action framework for mutagenic carcinogens case study II: chromium (VI). *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 51, 89-111.
- Meena A.H., Arai Y. 2016.** Effects of common groundwater ions on chromate removal by magnetite: importance of chromate adsorption. *Geochemical Transactions*, 17, 1-13.
- Michalet A. 1998.** Le phosphate dans le compartiment sédimentaire fluvial : influence d'une station d'épuration. Thèse de Doctorat, Université de Lille. France.
- Mohan D., Singh K.P., Singh V.K. 2006.** Trivalent chromium removal from waste water using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloths. *Journal of Hazardous Materials B*, 135, 280-295.
- Mohapatra M., Mohapatra L., Singh P., Anand S., Mishra B.K. 2010.** A comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8), 89-103.

- Mor S., Chhoden K., Negi P., Ravindra K. 2016.** Utilization of Nano-Alumina and Activated Charcoal for Phosphate Removal from Wastewater. *Environmental Nanotechnology Monitoring and Management*, 7, 15-23.
- Moss R.E. 2012.** Investigation of Porous Metal Oxide Coatings for a Novel Electrochemical Sensor for Orthophosphate. Doctoral thesis, University of Wisconsin-Madison, Etats Unis.
- Murray J.W., Balistrieri L.S., Paul B. 1984.** The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(6), 1237.
- Musića S., Dragčević Đ., Popović S. 1999.** Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide. *Materials Letters*, 40, 269-274.
- Mustafa G., Singh B., Kookana R.S. 2004.** Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. *Chemosphere*, 57, 1325-1333.
- Mustafa S., Khan S., Zaman M.I. 2010.** Effect of Ni<sup>2+</sup> ion doping on the physical characteristics and chromate adsorption behavior of goethite. *Water Research*, 44, 918-926.
- Mustafa S., Zaman M.I., Khan S. 2006.** pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 370-375.
- Mustafa S., Zaman M.I., Khan S. 2008.** Temperature effect on the mechanism of phosphate anions sorption by β-MnO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 141, 51-57.
- Nagarajah S., Posner A.M., Quirk J.P. 1970.** Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. *Nature*, 228, 83-85.
- Nakamoto K. 1986.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Fourth Edition, A Wiley-Interscience Publication.
- Nakamoto K. 1997.** *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*. Part B Application in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry. A Wiley Interscience Publication, New York.
- Nanzyo M. 1984.** Diffuse reflectance infrared spectra of phosphate sorbed on alumina gel. *Journal of Soil Science*, 35, 63-69.
- Ndjeri-Ndjouhou M. 2012.** synthèse et caractérisation de la birnessite électrodeposée: application à la dégradation du glyphosate. Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne.
- Niemantsverdriet J.W. 2007.** *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Third, Completely Revised and Enlarged Edition, WILEY-VCH, Germany.
- Nur T., Johir M.A.H., Loganathan P., Nguyen T., Vigneswaran S., Kandasamy J. 2014.** Phosphate removal from water using an iron oxide impregnated strong base anion exchange resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1301-1307.
- 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.
- OMS, 2006.** <http://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eaupotable.htm>
- Ostergren J.D., Trainor T.P., Bargar J.R., Brown G.E.J., Parks G.A. 2000.** Inorganic Ligand Effects on Pb (II) Sorption to Goethite (α-FeOOH) I. Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, 466-482.
- Othman N.E.F., Abdullah Y., Purwanto H., Zaini K.H. 2015.** Effect of Electron Beam Irradiation on the Morphology of Alumina Ceramic. *Advanced Materials Research*, 1115, 142-145.
- Paoletti F. 2002.** Behavior of oxyanions forming heavy metals in municipal solid waste incineration. Thesis of Doctor-Engineer, University of Stuttgart.
- Parida K.M., Das J. 1996.** Studies on Ferric oxide hydroxides. Part II. Structural properties of goethite samples (α-FeOOH) prepared by homogeneous precipitation method from Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution in presence of sulphate ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 178, 586-593.
- Pascal P., Chretien A., Trambouze Y., Hutter J.G., Freundlich W. 1961.** *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Tome VI, p. 575 (Masson et Cie ed.).
- Payne T.E., Brendler V., Ochs M., Baeyens B., Browne P.L., Davis J.A., Ekberg C., Kulik D.A., Lutzenkirchen J., Missana T., Tachi Y., Van Loon L.R., Altmann S. 2013.** Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling & Software*, 42, 143-156.

- 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.
- Pérez-Marín A.B., Meseguer-Zapata V., Ortuño J.F., Aguilar M., Sáez J., Lloréns M. 2007.** Removal of Cadmium From Aqueous Solutions by Adsorption on to Orange Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 122-131.
- Persson P., Axe K. 2005.** Adsorption of oxalate and malonate at the water-goethite interface: molecular surface speciation from IR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3), 541-552.
- Pesterfield L.L., Maddox J.B., Crocker M.S., Schweitzer G.K. 2012.** Pourbaix (E-pH-M) Diagrams in Three Dimensions. *Journal of Chemical Education*, 89, 891-899.
- Peterson-Roth E., Reynolds M., Quievryn G., Zhitkovich A. 2005.** Mismatch repair proteins are activators of toxic responses to chromium-DNA damage. *Molecular and Cellular Biology*, 25(9), 3596-3607.
- Phung N. Manh., Moonis Ali Khan., Byong-Hun Jeon., Jae Gon Kim., Giehyeon Lee. 2011.** Stability of Fe- and Mn-(oxyhydr)oxides in Common Soil Dispersion Solutions. *Water Air Soil Pollution*, 217, 677-687.
- Pillewan P., Mukherjee S., Roychowdhury T., Das S., Bansiwala A., Rayalu S. 2011.** Removal of As (III) and As (V) from water by copper oxide incorporated mesoporous alumina. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 367-375.
- Portehault D. 2008.** synthèse par chimie douce en milieu aqueux d'oxydes de manganèse nanostructurés. Thèse de Doctorat, Université de Pierre Curie. France
- Posner A.M., Quirk J.P. 1977.** Clays and Clay Minerals. *Proceedings of the Conference*, 25(1), 49-56.
- Post. 1999.** Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 96, 3447-3454.
- Prasad P.S.R., Shiva P.K., Krishna C.V., Babu E.V.S.S.K., Sreedhar B., Ramana M.S. 2006.** In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 27, 503-511.
- Quilntana M., Curutchet G., Donati E. 2001.** Factors affecting chromium (VI) reduction by *Thiobacillus Ferrooxidans*. *Biochemical Engineering Journal*, 9, 11-15.
- Qusti A.H. 2014.** Removal of chromium(VI) from aqueous solution using manganese oxide nanofibers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3394-3399.
- Rahmani A., Zavvar M.H., Fazli M. 2010.** Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253, 94-100.
- Ramsey J.D., Xia L., Kendig M.W., McCreery R.L. 2001.** Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions. *Corrosion Science*, 43, 1557-1572.
- Ramstedt M., Norgren C., Shchukarev A., Sjöberg S., Persson P. 2005.** Co-adsorption of cadmium (II) and glyphosate at the water-manganite ( $\gamma$ -MnOOH) interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 493-501.
- Reich T.J., Koretsky C.M. 2011.** Adsorption of Cr(VI) on  $\gamma$ -alumina in the presence and absence of CO<sub>2</sub>: Comparison of three surface complexation models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 7006-7017.
- Ren X., Yang S., Tan X., Chen C., Sheng G., Wang X. 2012.** Mutual effects of copper and phosphate on their interaction with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Combined batch macroscopic experiments with DFT calculations. *Journal of Hazardous Materials*, 237-238, 199-208.
- Renaudin G. 1998.** I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: La bayerite. II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : Les phases AFm (Aluminates tetracalciques hydrates). Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I. France.
- Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., Van R.W.H. 2001.** Interaction between Calcium and Phosphate Adsorption on Goethite. *Environmental Science Technology*, 35, 3369-3374.
- Rodier J., Bazin C., Broutin J.P., Chambon P., Champsaur H., Rodi L. 1996.** L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris.

- Rodrigues L.A., Caetano M.L., daSilva P. 2010a.** Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of phosphate onto hydrous niobium oxide prepared by reverse microemulsion method. *Adsorption*, 16, 173-181.
- Rodrigues L.A., daSilva M.L., Caetano P. 2010b.** Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. *Desalination*, 263, 29-35.
- Rodrigues L.A., Maschio L.J., daSilva R.E., Caetano M.L., daSilva P. 2010c.** Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 630-636.
- Rout K., Mohapatra M., Anand S. 2013.** A critical analysis of cation adsorption from single and binary solutions on low surface area  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 270, 205-218.
- Ruan H.D., Frost R.I., Kloprogge J.T., Duong L. 2002.** Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 967-981.
- Ruan H.D., Frost R.L., Kloprogge J.T. 2001.** The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 2575-2586.
- Ruello P. 2015.** Symétrie et Matériaux. Cours de Licence de Sciences et Techniques. Université du Maine. France.
- Ruiz-Heredia Y., Álvarez-Serrano I., López M.L., Pico C., Veiga M.L. 2013.** Characterization of nanoparticulated phases in the manganese oxo/hydroxide system obtained in supercritical water: Optimized conditions for selected compositions. *Journal of Supercritical Fluids*, 78, 21-27.
- Sambdam A., Sundara R.B.G., Lee G., Wu J.J. 2013.** Sonochemical synthesis of manganese (II) hydroxide for supercapacitor applications. *Materials Research Bulletin*, 48, 3357-3361.
- Sampranpiboon P., Charnkeitkong P., Feng X. 2014.** Equilibrium Isotherm Models for Adsorption of Zinc (II) ion from Aqueous Solution on Pulp Waste. *Wseas Transactions on Environment and Development*, 10, 35-47.
- Sarkar M., Acharya P.K., Bhattacharya B. 2003.** Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 28-32.
- Schwertmann U., Cornell R.M. 1991.** Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization, edition VCH.
- Schwertmann U., Cornell R.M. 2000.** Iron oxides in the laboratory preparation and characterization. Second, Edition Germany Wiley-VCH.
- SenGupta A.K. 1995.** Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control. CRC Press. Technomic. 385p.
- 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.
- Shariful I.M., Kusumoto Y., Kurawaki J., Abdulla-Al-Mamun MD., Manaka H. 2012.** A comparative study on heat dissipation, morphological and magnetic properties of hyperthermia suitable nanoparticles prepared by co-precipitation and hydrothermal methods. *Bulletin of Materials Science*, 35(7), 1047-1053.
- Sharma P.K., Whittingham M.S. 2001.** The role of tetraethyl ammonium hydroxide on the phase determination and electrical properties of  $\gamma$ -MnOOH synthesized by hydrothermal. *Materials Letters*, 48, 319-323.
- Shi R., Jia Y., Wang C. 2009.** Competitive and cooperative adsorption of arsenate and citrate on goethite. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 106-112.
- Shi Z., Liu F., Yao S. 2011.** Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Materials*, 26(4), 299-306.
- Singh P.N., Tiwary D., Sinha I. 2014.** Improved removal of Cr (VI) by starch functionalized iron oxide nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 2252-2258.
- Skoog D.A., Holler F., Nieman T.A. 2003.** Principes d'analyse instrumentale. 5<sup>ème</sup> Edition de boech, Paris.

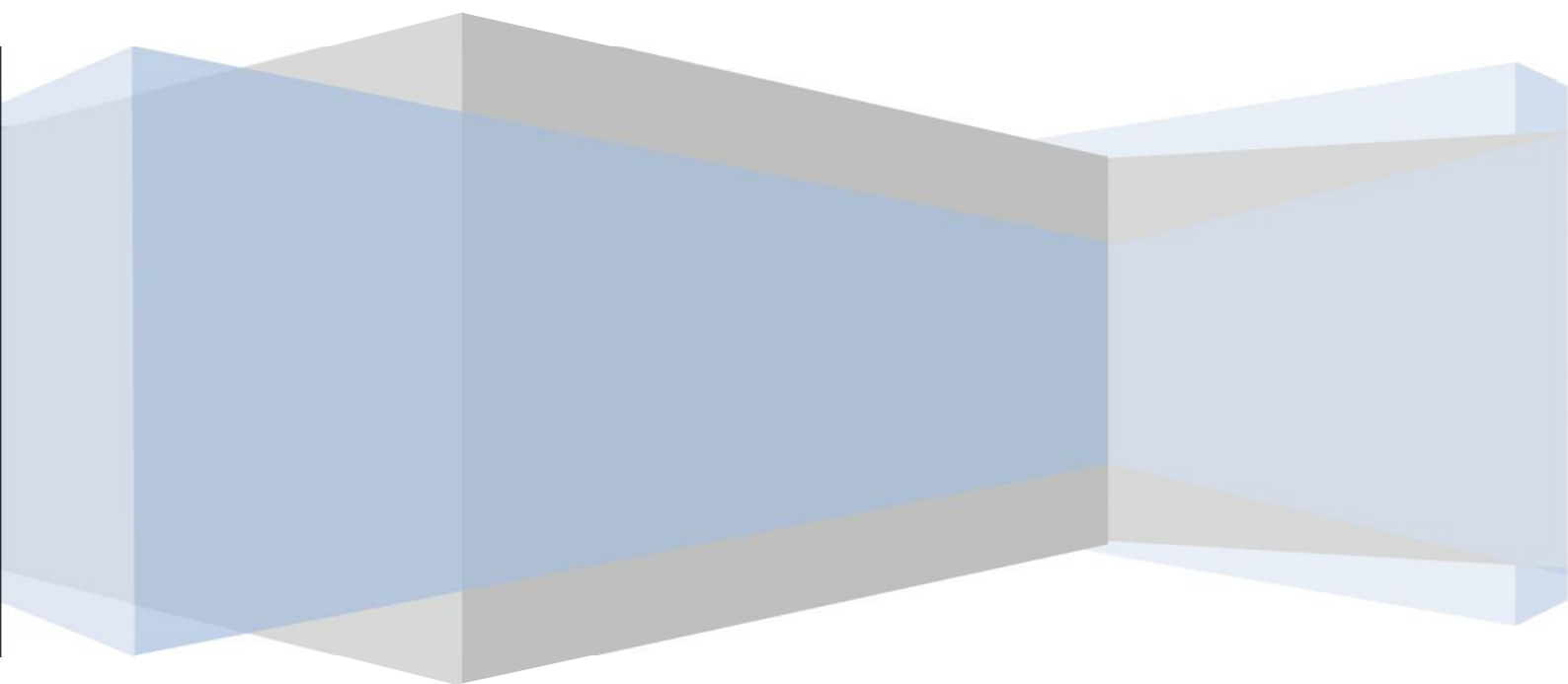
- Smith W.A., Apel W.A., Petersen J.N., Peyton B.M. 2002.** Effect of carbon and energy resource on bacterial chromate reduction. *Bioremediation Journal*, 6, 205-215.
- Șovar M.M. 2006.** du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus. Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse et de l'Université Politechnique de Bucarest. France.
- Sposito G. 1984.** The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 234 p.
- Srivastava V.C., Swamy M.M., Mall I.D., Prasad B., Mishra I.M. 2006.** Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 272, 89-104.
- Stathopoulou E.T., Psycharis V., Chryssikos G.D., Gionis V., Theodorou G. 2008.** Bone diagenesis: new data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 266, 168-174.
- Stumm W., Morgan J. J. 1996.** Aquatic chemistry. John Wiley & Sons Ltd., New York. 1022p.
- Stumm W., Sulzberger B. 1992.** The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 56, 3233-3257.
- Taleb I. 2013.** Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne - Ardenne. France.
- Tanada S., Kabayama M., Kawasaki N., Sakiyama T., Nakamura T., Araki M., Tamura T. 2003.** Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 257, 135-140.
- Tang X., Yu Y. 2015.** Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio. *Ceramics International*, 41, 9232-9238.
- 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.
- Temkin M.J., Pyzhev V. 1940.** Recent modifications to Langmuir isothermes. *Acta physiochim USSR*, 12, 217-225.
- Testa S.M., Guertin J., Jacobs J., Avakian C. 2004.** Sources of Chromium Contamination in Soil and Groundwater. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Thanh D.N., Singh M., Ulbrich P., Štěpánek F., Strnadova N. 2012.** As(V) removal from aqueous media using  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods-impregnated laterite composite adsorbents. *Materials Research Bulletin*, 47, 42-50.
- Thavamani S.S., Rajkumar R. 2013.** Removal of Cr(VI), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Alumina. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(8), 44-48.
- Tisserand C. 2007.** Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie. Thèse Doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse. France
- Tsuchida T. 1993.** Preparation and reactivity of acicular  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from synthetic diasporé,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. *Solid State Ionics*, 63-65, 464-470.
- Turgoose S. 1982.** The nature of surviving iron object, dans 'Conservation of iron' de Clarke R.W.
- Tuutijärvi T., Lu J., Sillanpää M., Chen G. 2009.** As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1415-1420.
- Unceta N., Séby F., Malherbe J., Donard O.F.X. 2010.** Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. *Anal Bioanal Chem*, 397, 1097-1111.
- USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency). 2006.** Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, Summer, EPA 822-R-06-013.
- Vahtrus M., Umalas M., Polyakov B., Dorogin L., Saar R., Tamme M., Saal K., Löhmus R., Vlassov S. 2015.** Mechanical and structural characterizations of gamma- and alpha-alumina nanofibers. *Materials Characterization*, 107, 119-124.



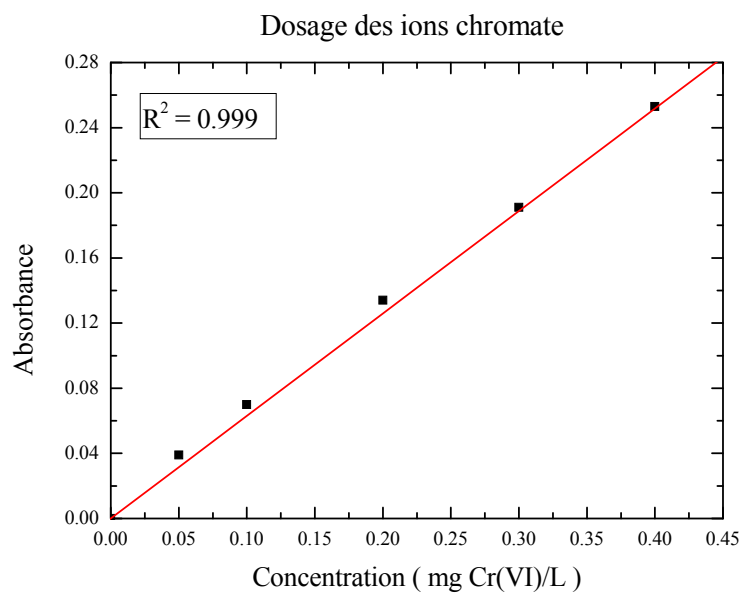
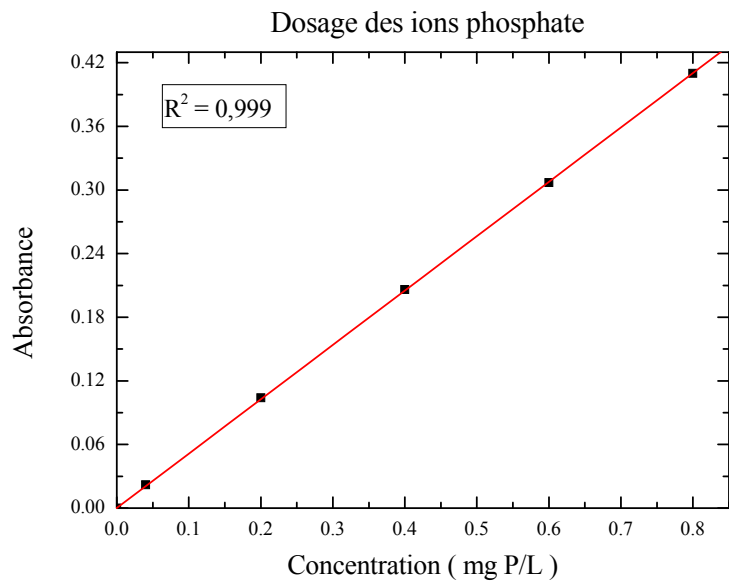
- Van E.T.J., Sandström D.E., Antzurkin O.N., Angove M.J., Johnson B.B. 2007.** <sup>31</sup>P Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Sorption of Phosphate onto Gibbsite and Kaolinite. *Langmuir*, 23, 3205-3213.
- Vazquez-Olmos A., Redon R., Rodriguez-Gattorno G., Mata-Zamora M., Morales-Leal F., Fernandez-Ororio A., Saniger J. 2005.** One-step synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: structural and magnetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 175-180.
- Venema P., Hiemstra T., van R.W.H. 1997.** Interaction of cadmium with phosphate on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192, 94-103.
- Villalobos Mario., Perez-Gallegos Ayax. 2008.** Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 307-323.
- Walter D., Buxbaum G., Laqua W. 2001.** The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 733-748.
- Wang F., Liu C., Shih K. 2012a.** Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite. *Chemosphere*, 89, 1009-1014.
- Wang H., Zhu J., Fu Q.L., Xiong J.W., Hong C., Hu H.Q., Violante A. 2015.** Adsorption of Phosphate onto Ferrihydrite and Ferrihydrite-Humic Acid Complexes. *Pedosphere*, 25(3), 405-414.
- Wang K., Xing B. 2002.** Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*, 48, 665-670.
- Wang K., Xing B. 2004.** Mutual effects of cadmium and phosphate on their adsorption and desorption by goethite. *Environmental Pollution*, 127, 13-20.
- Wang X., He M., Lin C., Gao Y., Zheng L. 2012b.** Antimony (III) oxidation and antimony (V) adsorption reactions on synthetic manganite. *Chemie der Erde*, 72(S4), 41-47.
- Wang X., Li W., Harrington R., Liu F., Parise J.B., Feng X., Sparks D.L. 2013b.** Effect of Ferrihydrite Crystallite Size on Phosphate Adsorption Reactivity. *Environmental Science & Technology*, 47, 10322-10331.
- Wang X., Liu F., Tan W., Li W., Feng X., Sparks D.L. 2013.** Characteristics of Phosphate Adsorption-Desorption Onto Ferrihydrite: Comparison With Well-Crystalline Fe (Hydr)Oxides. *Soil Science*, 178(1), 1-11.
- Weaver R.M., Michael F.H.J., Ilton E.S. 2002.** Dynamic processes occurring at the Cr<sup>III</sup><sub>aq</sub>-manganite ( $\gamma$ -MnOOH) interface: Simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(23), 4119-4132.
- 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., Bleam W.F. 1998.** Binding characteristics of Pb<sup>2+</sup> 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.
- Wefers K. 1987.** Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper No. 19, Revised.
- Weissenborn P.K., Dunn J.G., Warren L.J. 1994.** Quantitative thermogravimetric analysis of haematite, goethite and kaolinite in Western Australian iron ores. *Thermochimica Acta*, 239, 147-156.
- Wilk P.A., Shaughnessy D.A., Wilson R.E., Nitsche H. 2005.** Interfacial Interactions between Np(V) and Manganese Oxide Minerals Manganite and Hausmannite. *Environmental Science and Technology*, 39, 2608-2615.
- Wu F., Tseng R., Juang R. 2009.** Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, 366-373.
- Xie J., Gu X., Tong F., Zhao Y., Tan Y. 2015.** Surface complexation modeling of Cr(VI) adsorption at the goethite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 455, 55-62.
- 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*, Chapter 13, 349-373.

- Xu C., Cheng D., Gao B., Yin Z., Yue Q., Zhao X. 2012.** Preparation and characterization of  $\beta$ -FeOOH-coated sand and its adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 6(4), 455-462.
- Xu N., Gao Y. 2008.** Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH. *Applied Geochemistry*, 23, 783-793.
- Xu Y.F., Zhang J., Qian G.R., Ren Z., Xu Z.P., Wu Y., Liu Q., Qiao S.Z. 2010.** Effective Cr(VI) removal from simulated groundwater through the hydrotalcite-derived adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2752-2758.
- Yang X., Wang D., Sun Z., Tang H. 2007.** Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides–water interface: Role of the surface acid-base properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 297, 84-90.
- Yao W., Millero F.J. 1996.** Adsorption of Phosphate on Manganese Dioxide in Seawater. *Environmental Science and Technology*, 30, 536-541.
- Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T. 1987.** Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions. *Environmental Science & Technology*, 21, 589-594.
- Zaman M.I., Mustafa S., Khan S., Xing B. 2009.** Effect of phosphate complexation on Cd<sup>2+</sup> sorption by manganese dioxide ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>). *Journal of Colloid and Interface Science*, 330, 9-19.
- Zelmanov G., Semiat R. 2015.** The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe<sup>3+</sup>) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates. *Journal of Water Process Engineering*, 5, 143-152.
- Zhang L., Wang S., Jiao L., Ni Z., Xi H., Liao J., Zhu C. 2013.** Characteristics of phosphorus species identified by <sup>31</sup>P NMR in different trophic lake sediments from the Eastern Plain, China. *Ecological Engineering*, 60, 336-343.
- Zhang X., Chang X., Chen N., Wang K., Kang L., Liu Z. 2012.** Synthesis and capacitive property of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> with large surface area. *Journal of Materials Science*, 47, 999-1003.
- Zhang Y., Jia Y. 2016.** Preparation of porous alumina hollow spheres as an adsorbent for fluoride removal from water with low aluminum residual. *Ceramics International*, 42, 17472-17481.
- Zhao H., Song H., Chou L. 2013.** Synthesis and catalytic application in isobutane dehydrogenation of the mesoporous chromia/alumina catalysts based on a metal–organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 182-191.
- Zhao S., Liu T., Javed M.S., Zeng W., Hussain S., Zhang Y., Peng X. 2016.** Rational synthesis of Cu-doped porous  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> microsphere for high performance supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 191, 716-723.
- Zheng T., Sun Z., Yang X., Holmgren A. 2012.** Sorption of phosphate onto mesoporous  $\gamma$ -alumina studied with in-situ ATR-FTIR spectroscopy. *Chemistry Central Journal*, 6:26, 1-10.
- Zheng X., Lin T., Cheng G., Lan B., Sun M., Yu L. 2015.** Hollow bipyramid  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>: Pore size controllable synthesis and degradation activities. *Advanced Powder Technology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2015.01.012>.
- Zhitkovich A. 2011.** Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24, 1617-1629.
- Zhou Q., Wang X., Liu J., Zhang L. 2012.** Phosphorus removal from wastewater using nanoparticulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method. *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 619-626.
- Zidenberg-Cherr S., Keen C. L. 1987.** Enhanced tissue lipid peroxidation: mechanism underlying pathologies associated with dietary manganese deficiency. *Nutritional bioavailability of manganese*.

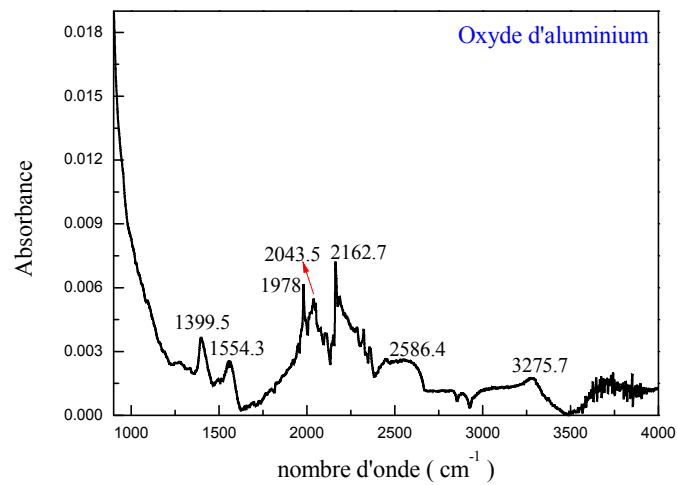
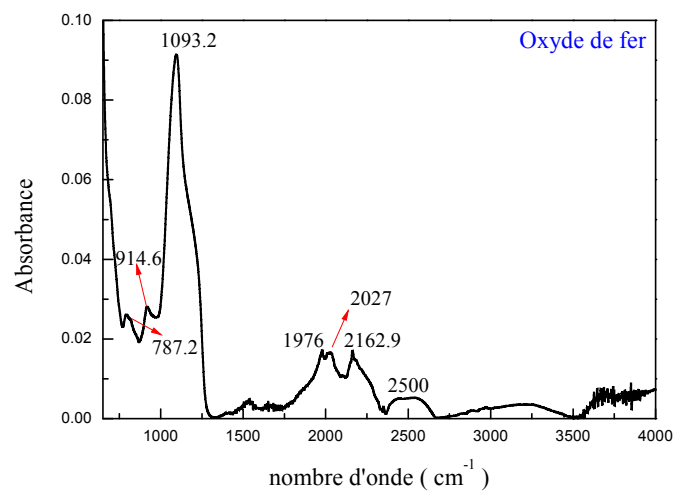
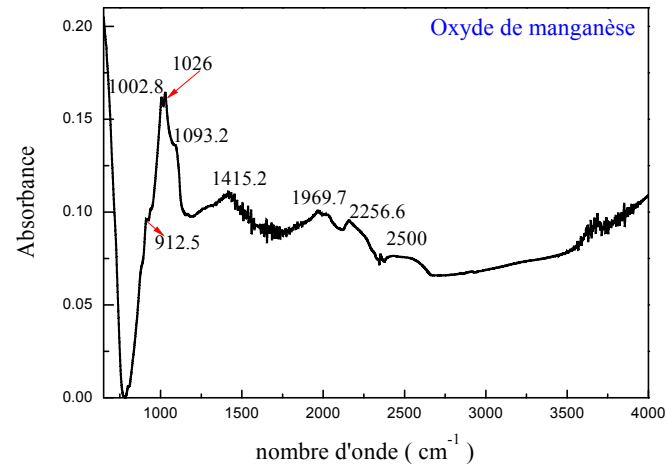
# ANNEXES



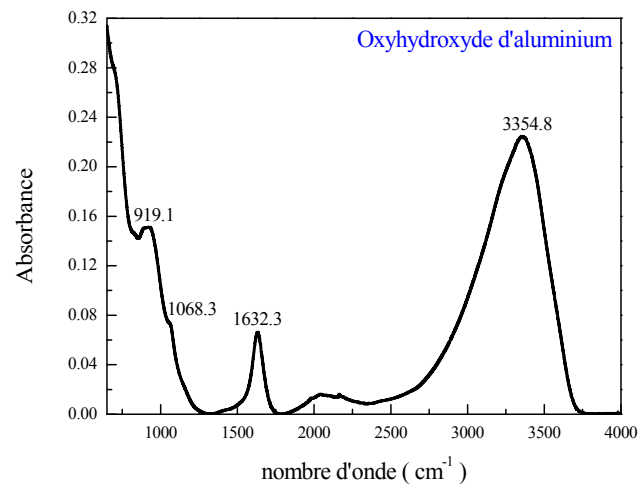
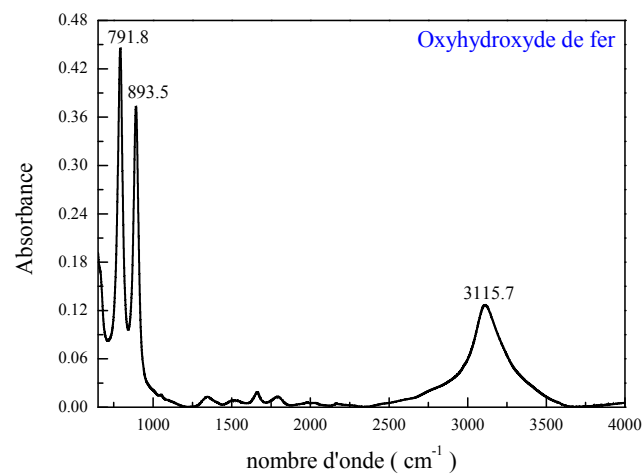
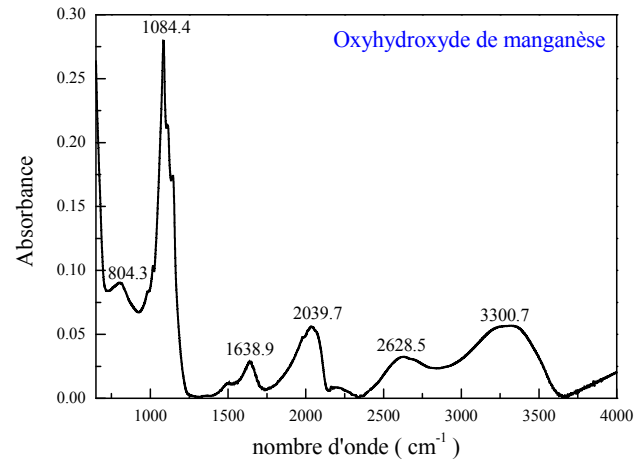
## ANNEXE 1

*Droites d'étalonnage*

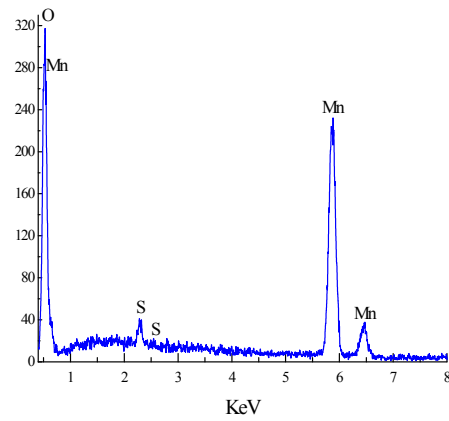
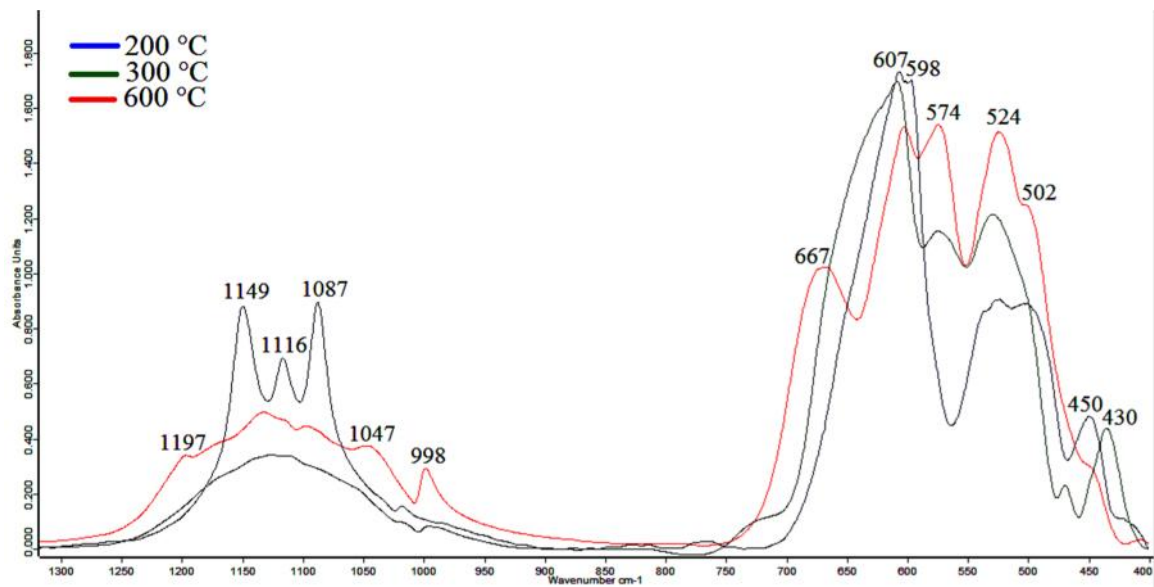
## ANNEXE 2

*Spectres ATR-FTIR des oxydes utilisés*

## ANNEXE 3

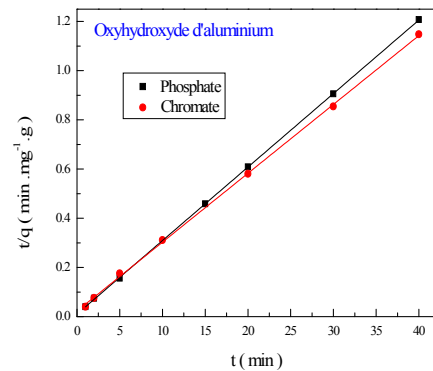
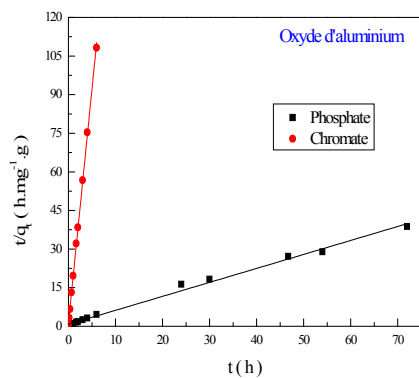
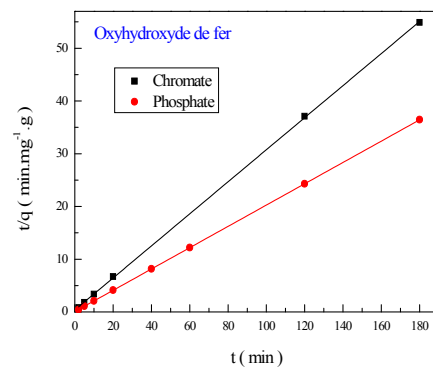
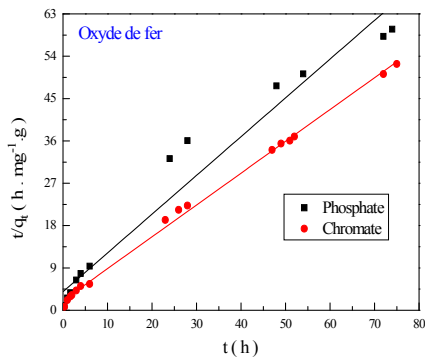
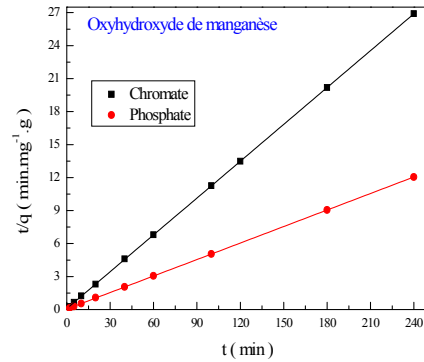
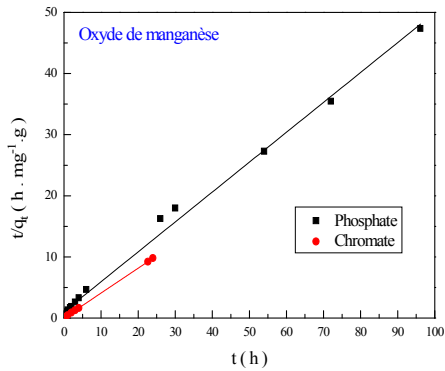
*Spectres ATR-FTIR des oxyhydroxydes préparés*

## ANNEXE 4

*Caractérisation de l'oxyhydroxyde de manganèse préparé**Photo MEB**Spectre EDX**Spectres FTIR après calcination*

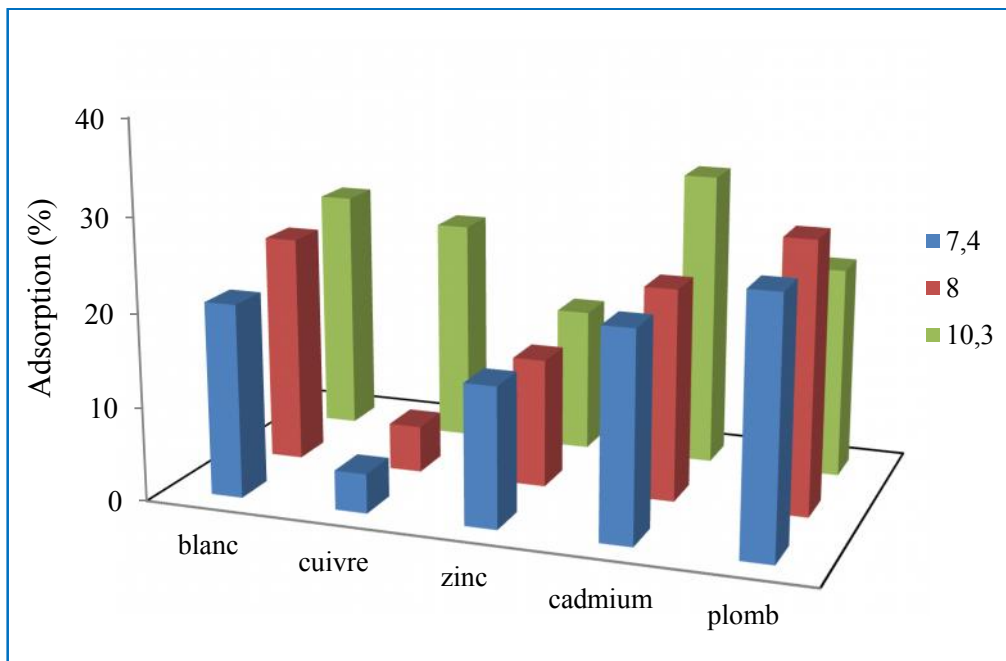
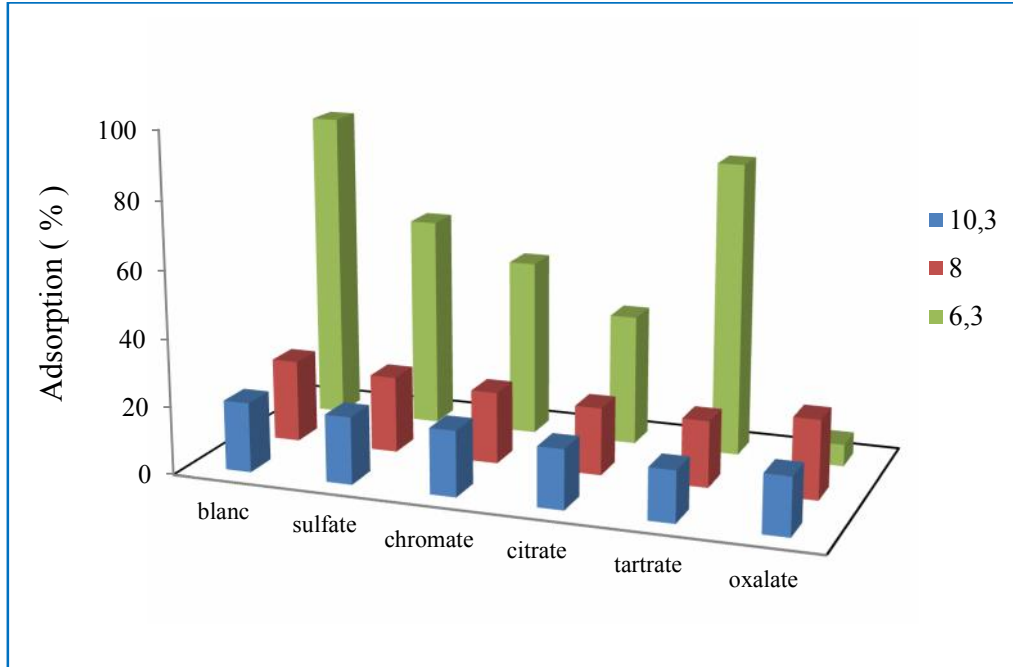
## ANNEXE 5

### Cinétique de pseudo-second ordre de la fixation des ions phosphate et chromate

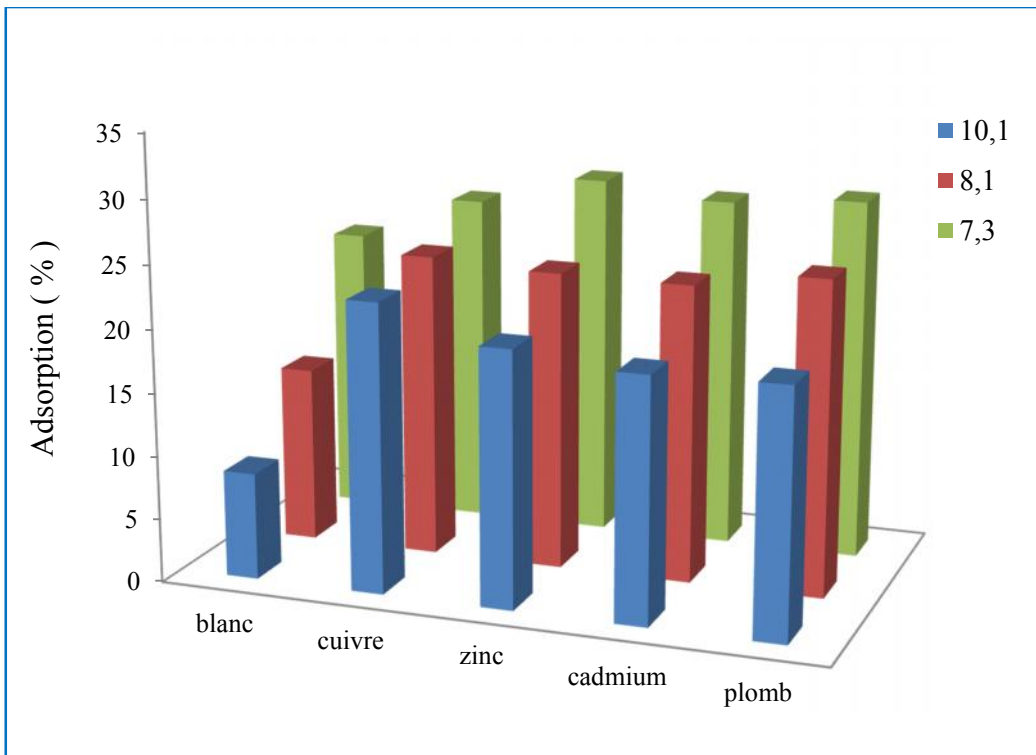
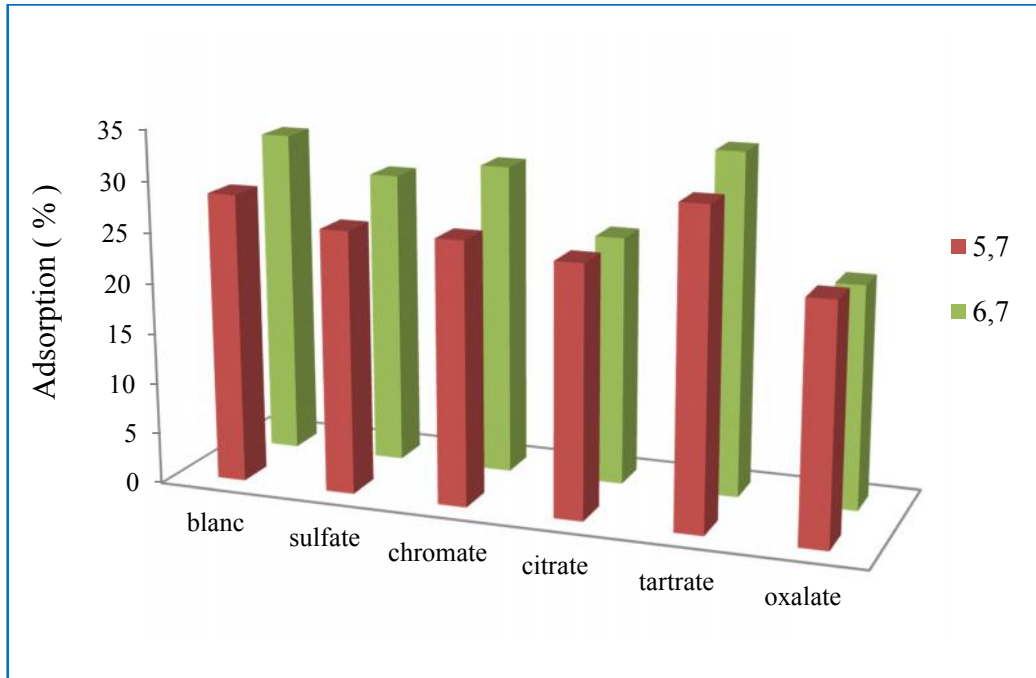




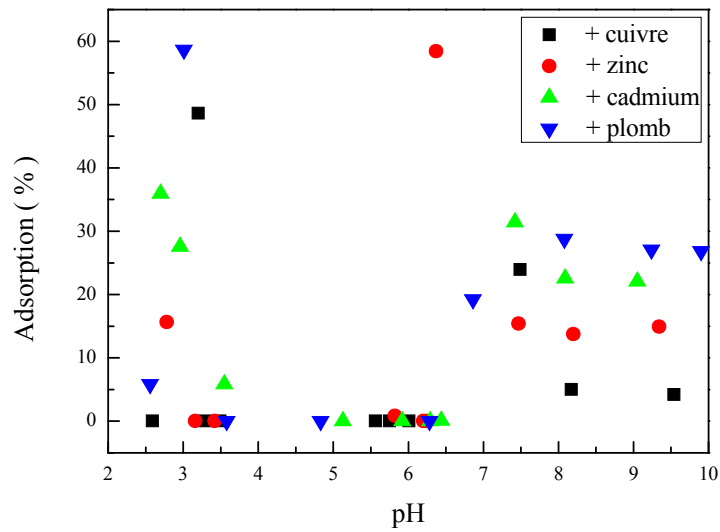
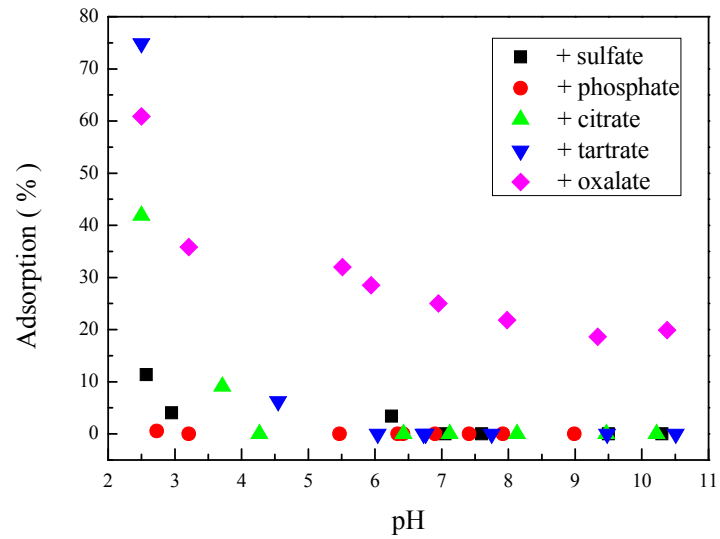
## ANNEXE 6

***Effets des ions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyde de manganèse***

## ANNEXE 7

***Effets des ions compétiteurs sur la fixation des ions phosphate sur l'oxyde d'aluminium***

## ANNEXE 8

***Evolution de la fixation des ions chromate sur l'oxyde de manganèse en présence des ions compétiteurs***

## ANNEXE 9

**Evolution de la fixation des ions chromate sur l'oxyde d'aluminium en présence des ions compétiteurs**