

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

INRS-EAU

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA

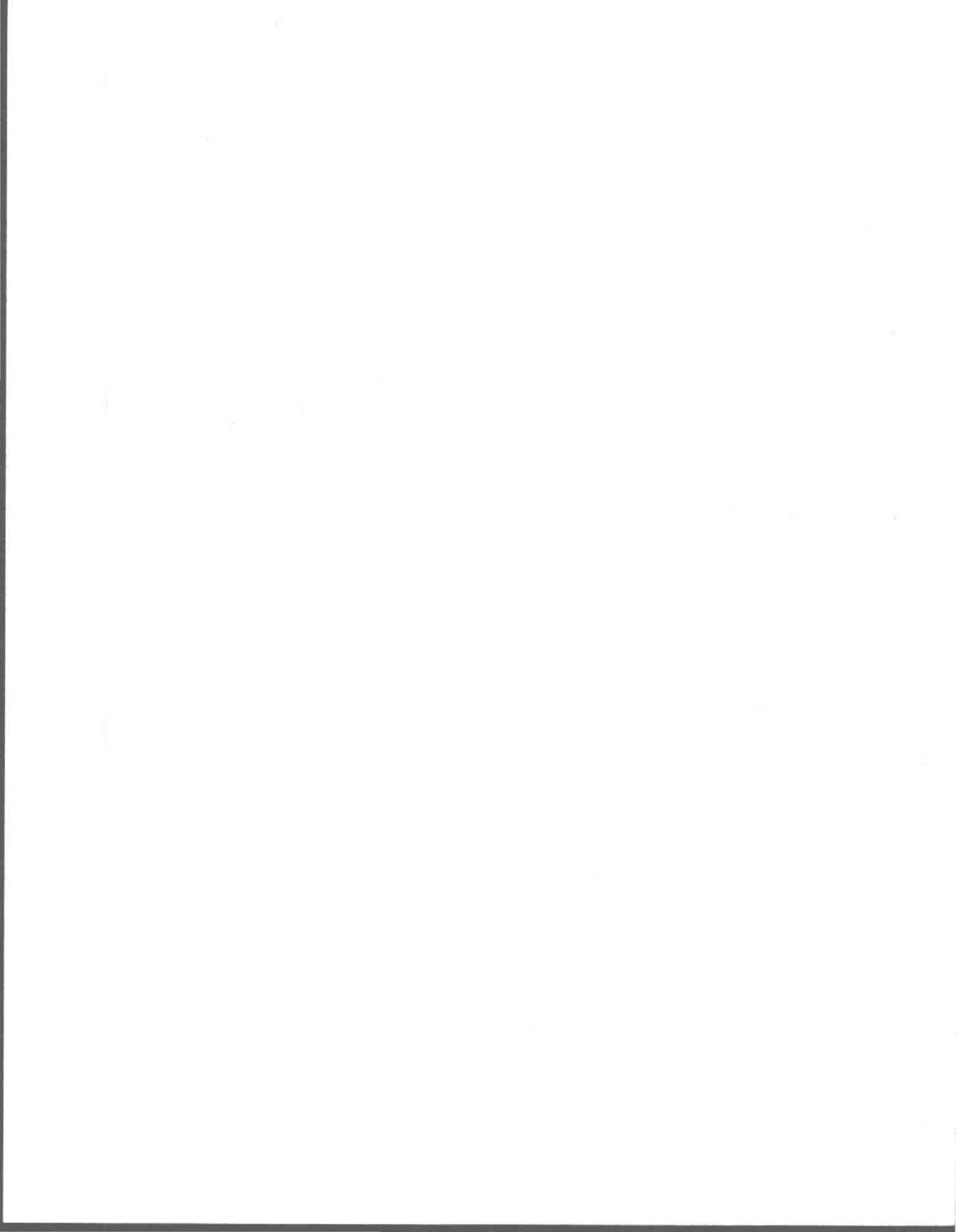
MAITRISE ÈS SCIENCES DE L'EAU

par

Lise Rancourt

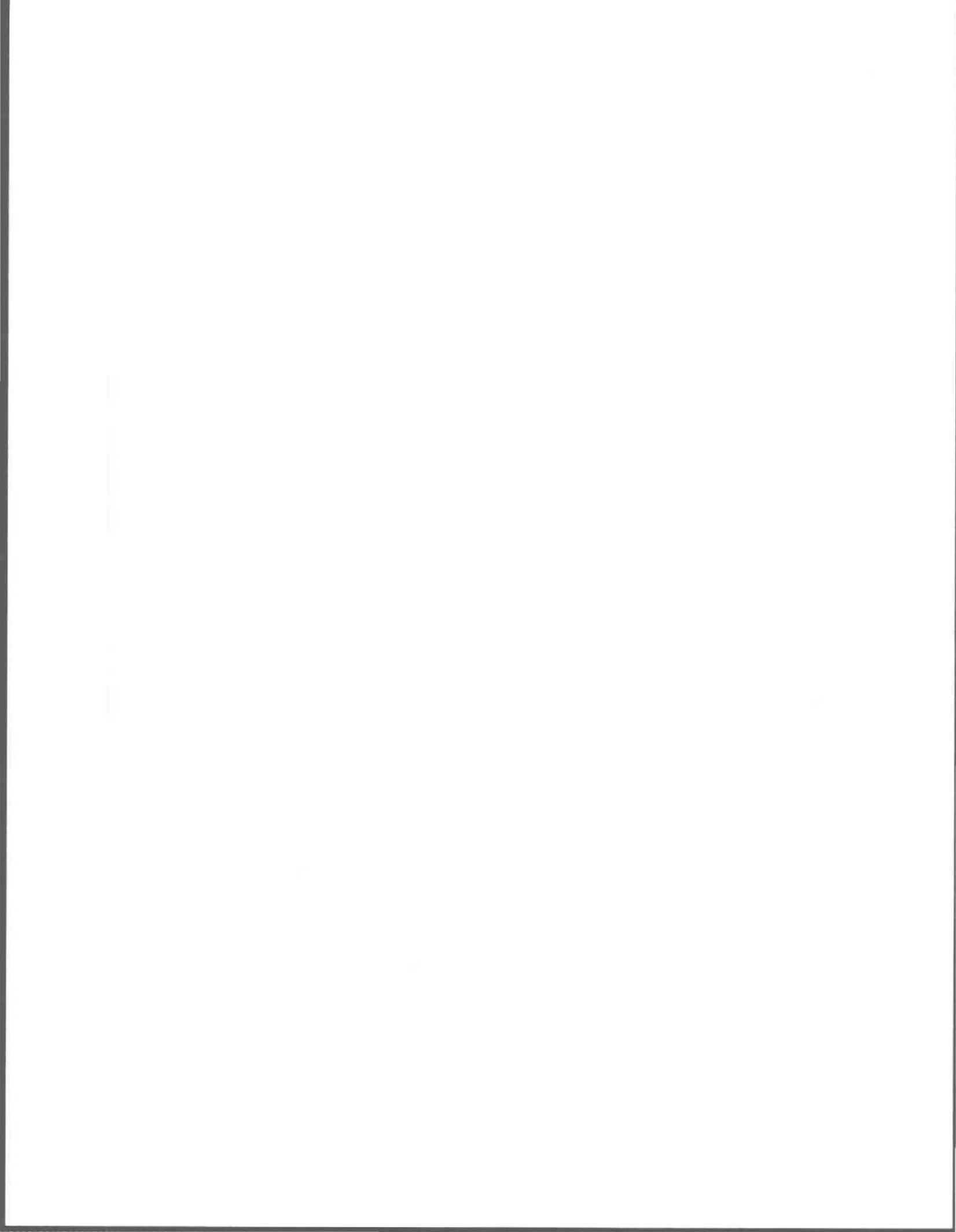
**ADSORPTION DE L'ION ARSÉNIATE SUR DES
OXYHYDROXYDES DE FER**

DÉCEMBRE 1993



*One may well despair of ever finding a concise
and fully adequate answer to the question
" how is pH defined?"*

Bates 1981



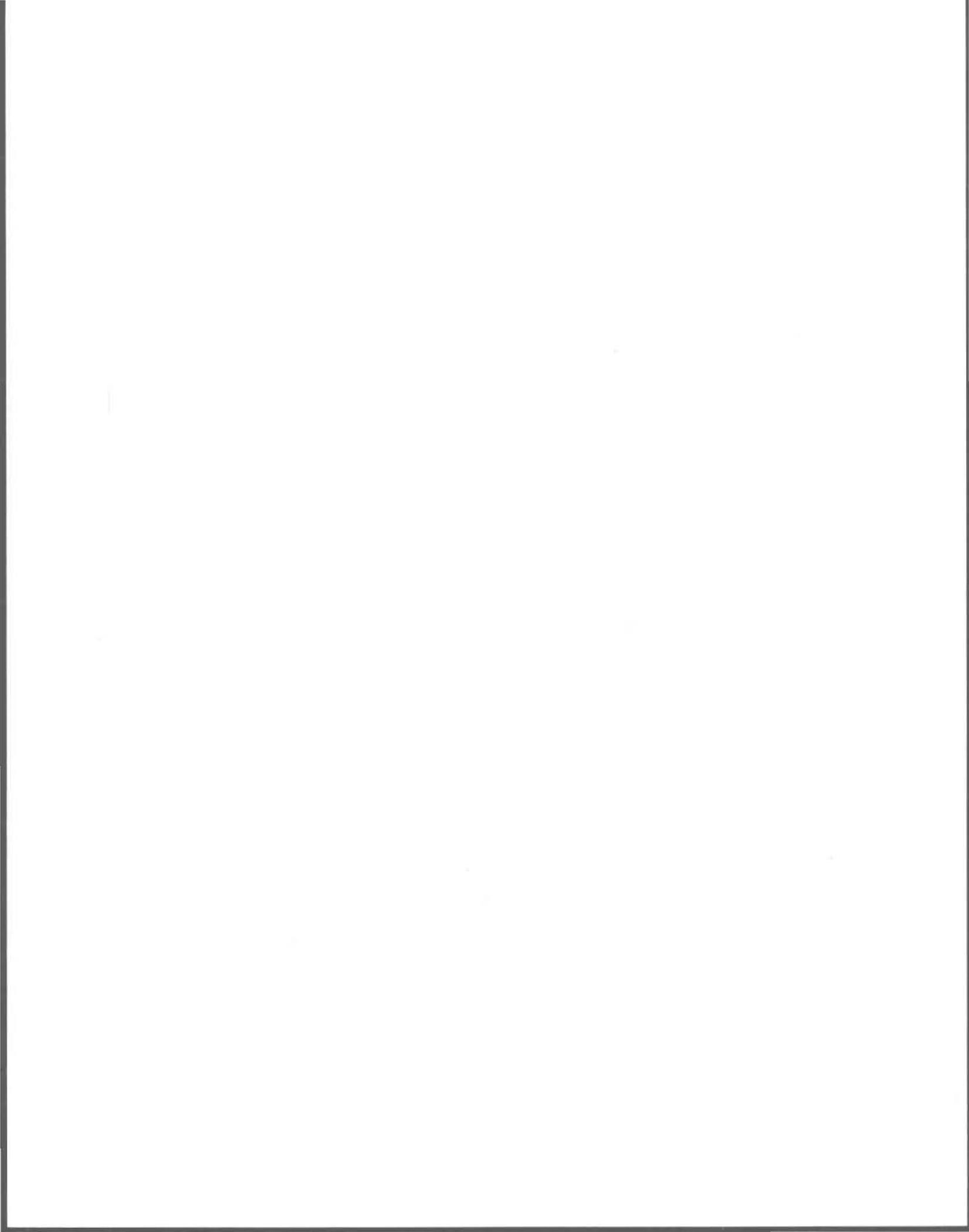
REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier André Tessier pour sa grande disponibilité, sa confiance et ses nombreux conseils. Les idées et commentaires toujours constructifs du "spécialiste" Richard De Vitre ont été très appréciés.

Je voudrais remercier Daniel Moisan et Jean-François Wilhelmy du Centre de Recherches Minérales pour les analyses de diffractions-X et de BET. Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'Université Laval avec la collaboration de Jean-Eudes Côté.

Je tiens à remercier l'organisme CRSNG pour la bourse ÉS A et les organismes subventionnaires suivants: CRSNG et FCAR pour les fonds ayant servi à financer ce projet.

Je tiens à souligner l'excellent travail du personnel du laboratoire et remercier tous ceux qui de près ou de loin ont fait en sorte que je puisse mener à bien ce projet. Et finalement, un merci particulier à Michelle et Pauline pour leur aide autant technique que morale...



RÉSUMÉ

L'arsenic est un élément toxique et possiblement cancérigène, qui arrive dans les océans et les eaux de surface lors de l'utilisation de pesticides contenant de l'arsenic, dans l'extraction et le raffinage de minerais de sulfures, et dans la combustion d'essences fossiles. Des études *in situ* suggèrent que l'arsenic est souvent associé aux oxyhydroxydes de fer dans les sédiments oxyques et qu'on le retrouve principalement sous forme arséniate As(V). Cette étude a été entreprise afin de mieux connaître la relation arsenic-fer dans les oxyhydroxydes de fer pour nous permettre de modéliser le transport et le cycle de l'arsenic dans les systèmes aquatiques. Des études de l'adsorption de As(V) sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques sont rares, presque exclusivement limitées à la phase "amorphe" et présentent quelques irrégularités.

L'adsorption de l'arséniate sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques a été menée dans l'intervalle de pH 7.5 à 12.5. Les oxyhydroxydes de fer synthétiques utilisés dans les expériences d'adsorption ont été identifiés dans des sédiments de lacs (goethite, lépidocrocite, ferrihydrite 2 lignes (oxyhydroxyde de fer "amorphe") et Si-ferrihydrite) et ont été caractérisés par diffraction des rayons-X et spectroscopie infrarouge. Des expériences ont été menées premièrement afin de déterminer le temps d'équilibration pour l'adsorption et s'assurer de la stabilité du pH pendant tout le temps d'équilibration. La répartition de l'As(V) entre la solution et les oxyhydroxydes de fer a ensuite été étudiée en fonction du pH à force ionique et concentrations totales d'arsenic et de fer constantes.

Pour prévoir la distribution de As(V) entre les phases particulaire et dissoute dans un grand éventail de systèmes aquatiques, il est nécessaire de trouver des façons de généraliser la répartition de cet élément; la théorie de complexation de surface est l'approche la plus prometteuse en ce sens. L'adsorption de As(V) a donc été interprétée selon la version couche diffuse du modèle de complexation de surface. Des constantes de complexation de l'As(V) avec les oxyhydroxydes de fer synthétiques ont été extraites à partir des données expérimentales à l'aide d'un logiciel d'optimisation non linéaire (FITEQL). Au moins deux constantes intrinsèques de formation de complexes de l'arséniate (K_3^{int} et K_4^{int}) avec la surface des oxyhydroxydes de fer ont été extraites pour les quatre oxyhydroxydes de fer synthétisés.

On a trouvé l'ordre suivant pour les constantes intrinsèques de complexation de surface de As(V) avec les oxyhydroxydes de fer: goethite < ferrihydrite 2 lignes < lépidocrocite < Si-ferrihydrite. Par contre, on a montré que l'efficacité d'un même poids d'oxyhydroxyde de fer pour adsorber As(V) peut suivre l'ordre inverse. Ceci montre qu'on ne peut se baser uniquement sur les valeurs relatives des constantes intrinsèques de complexation pour prédire l'efficacité d'adsorption d'un oxyhydroxyde de fer; il faut également tenir compte d'autres paramètres de surface (constantes d'acidité intrinsèques, concentration de sites, surface spécifique) et des conditions expérimentales (concentrations d'adsorbant et d'adsorbé).

Les valeurs de K_3^{int} et K_4^{int} ont ensuite été utilisées, avec les valeurs de constantes d'acidité intrinsèques, de concentrations de sites et de surface spécifique des différents oxyhydroxydes de fer et la géochimie de divers lacs pour prédire des valeurs de constantes globales conditionnelles (K_A) d'adsorption de l'arsenic sur les oxyhydroxydes de fer naturels de ces lacs.

Les valeurs de K_A ainsi obtenues ont alors été confrontées avec celles mesurées *in situ* pour ces mêmes lacs. Les résultats montrent que la Si-ferrihydrate et la goethite, contrairement à la ferrihydrate 2 lignes et la lépidocrocite, prédisent bien l'association de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer de lacs de pH situés entre 6 et 8. De façon générale, les valeurs de K_A prédites sont plus élevées (particulièrement pour les lacs plutôt acides) que les valeurs de K_A mesurées *in situ*. Pour mieux comprendre la répartition de l'arsenic entre l'eau et les oxyhydroxydes de fer naturels, on suggère d'étudier les effets compétitifs de la matière organique pour les sites d'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer et le rôle de la concentration de Si associé aux oxyhydroxydes de fer sur l'efficacité d'adsorption de ces oxyhydroxydes de fer.

TABLE DES MATIÈRES

| | Page |
|---|------|
| REMERCIEMENTS | iii |
| RÉSUMÉ | iv |
| TABLE DES MATIÈRES | vi |
| LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES | viii |
| I INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 Généralités sur l'arsenic..... | 1 |
| 1.2 Aspects de la chimie de l'arsenic en milieu aquatique..... | 3 |
| 1.3 Évidences d'association de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer en milieu naturel... 4 | 4 |
| 1.4 Mesures de l'affinité de l'arsenic pour les oxyhydroxydes de fer naturels..... | 7 |
| 1.5 Mesures des constantes d'adsorption de As(V) sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques..... | 10 |
| 1.6 Objectifs..... | 13 |
| II VERSION DU MODÈLE DE COMPLEXATION DE SURFACE UTILISÉ | 15 |
| 2.1 Généralités..... | 15 |
| 2.2 Acidité des groupements de surface..... | 18 |
| 2.3 Adsorption de l'arsenic sur les oxyhydroxydes de fer..... | 19 |
| III MATÉRIEL ET MÉTHODES | 21 |
| 3.1 Synthèse des oxyhydroxydes de fer..... | 21 |
| 3.1.1 Goethite (α -FeOOH)..... | 21 |
| 3.1.2 Oxyhydroxyde de fer amorphe (ferrihydrite 2 lignes)..... | 21 |
| 3.1.3 Lépidocrocite (γ -FeOOH)..... | 22 |
| 3.1.4 Ferrihydrite 6 lignes (Si-ferrihydrite)..... | 23 |
| 3.2 Caractérisation des oxyhydroxydes de fer..... | 24 |
| 3.2.1 Diffraction-X..... | 24 |
| 3.2.2 Infrarouge à transformée de Fourier..... | 24 |
| 3.2.3 Titrages acide-base..... | 25 |
| 3.2.4 Surface spécifique..... | 27 |
| 3.3 Contamination et pertes par adsorption..... | 28 |
| 3.4 Détermination du temps d'équilibration..... | 28 |
| 3.5 Protocole adopté pour les expériences d'adsorption à différents pH..... | 30 |
| 3.6 Méthodes d'analyse..... | 33 |
| 3.6.1 Dosage de l'arsenic..... | 33 |
| 3.6.2 Dosage du fer..... | 35 |
| 3.7 Extraction des paramètres..... | 35 |
| 3.7.1 Constantes d'acidité et concentration de sites de la Si-ferrihydrite..... | 35 |

| | | |
|------------|---|-------------|
| 3.7.2 | Constantes de complexation de l'As(V) avec les oxyhydroxydes de fer | 37 |
| 3.7.3 | Calcul de spéciation | 37 |
| IV | RÉSULTATS | 39 |
| 4.1 | Caractérisation des oxyhydroxydes de fer | 39 |
| 4.1.1 | Diffraction-X | 39 |
| 4.1.2 | Infrarouge à transformée de Fourier | 42 |
| 4.1.3 | Constantes d'acidité et concentration de sites des oxyhydroxydes de fer | 45 |
| 4.1.3.1 | Vérification de l'effet de l'électrolyte | 45 |
| 4.1.3.2 | Titrages acide-base | 45 |
| 4.1.4 | Surface spécifique | 48 |
| 4.2 | Contamination et/ou pertes par adsorption | 48 |
| 4.3 | Détermination du temps d'équilibration | 51 |
| 4.3.1 | Maintien du pH | 51 |
| 4.3.2 | Détermination du temps d'équilibration | 52 |
| 4.4 | Expériences d'adsorption à différents pH | 56 |
| V | DISCUSSION | 59 |
| 5.1 | Constantes d'acidité intrinsèques et concentration de sites de la Si-ferrihydrite | 59 |
| 5.2 | Constantes de complexation de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer | 61 |
| 5.2.1 | Simulations dans des conditions déterminées | 67 |
| 5.3 | Comparaison entre les valeurs d'adsorption d'arséniate mesurées et prédites | 73 |
| VI | CONCLUSION | 81 |
| VII | BIBLIOGRAPHIE | 83 |
| | ANNEXE 1: Résultats bruts des expériences d'adsorption à différents pH | xii |
| | ANNEXE 2: Résultats bruts des titrages acide-base de la Si-ferrihydrite | xvii |

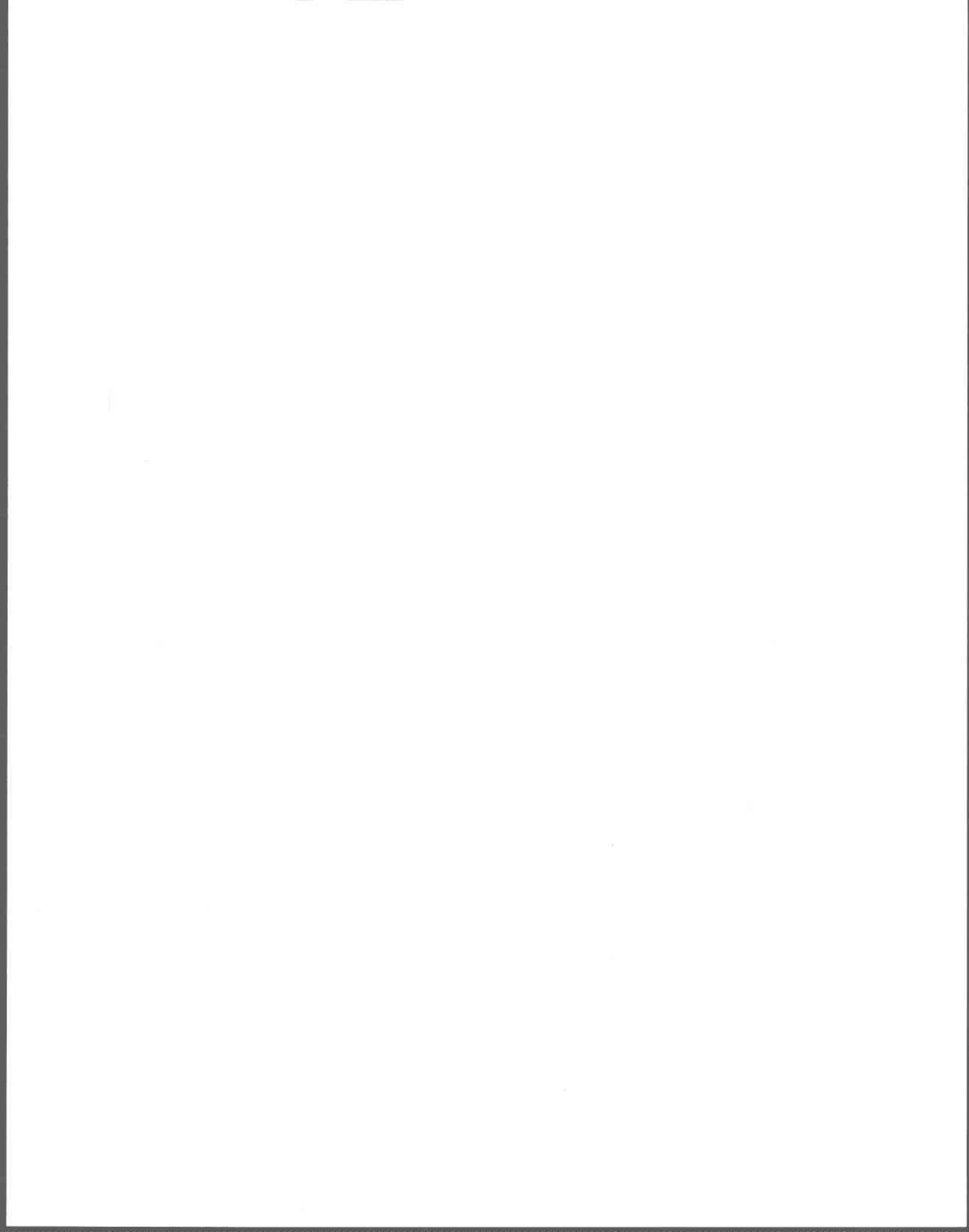
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Figures

| | Page |
|---|------|
| Figure 1.1: Profil de la concentration d'arsenic en fonction de la profondeur des sédiments du lac MacFarlane près d'une fonderie de Sudbury, Ontario. (Tiré de Nriagu, 1983)..... | 5 |
| Figure 1.2: Distribution des concentrations totales d'As et de Fe dans l'eau interstitielle en fonction de la profondeur à l'interface sédiment-eau du lac MacFarlane. (Tiré de Belzile et Tessier, 1990)..... | 5 |
| Figure 2.1: Représentation schématique d'un oxyhydroxyde de fer. (●): Fer; (○): Oxygène.(Modifié de Schindler, 1981)..... | 15 |
| Figure 2.2: (a) Schéma illustrant les différentes espèces adsorbées (M: métal et A: anion) dans la couche compacte et les contre-ions dans la couche diffuse et (b) la diminution du potentiel électrique avec la distance de la surface pour le modèle de couche diffuse (Modifié de Davis et Kent, 1991)..... | 16 |
| Figure 3.1: Système utilisé pour filtrer sous atmosphère d'azote..... | 32 |
| Figure 3.2: Solubilité des différents oxyhydroxydes de fer étudiés. Log de la concentration de fer dissous en fonction du pH..... | 33 |
| Figure 4.1: Spectres de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer synthétiques (a) Goethite, (b) Ferrihydrite 2 lignes, (c) Lépidocrocite et (d) Si-ferrhydrite..... | 41 |
| Figure 4.2: Spectres infrarouge des oxyhydroxydes de fer synthétiques (a) Goethite, (b) Ferrihydrite 2 lignes, (c) Lépidocrocite et (d) Si-ferrhydrite..... | 44 |
| Figure 4.3: Courbe de titrage du pH en fonction de la concentration totale d'acide ajouté (TOT) de l'électrolyte seul (NaNO ₃) à des concentrations 0.001 (◆), 0.005 (▲) et 0.01 M (⊕). La courbe en trait plein correspond à la courbe qu'on devrait obtenir pour de l'eau pure..... | 47 |
| Figure 4.4: Courbe de titrage du pH en fonction de la concentration totale d'acide ajouté (TOT) de la Si-ferrhydrite à des forces ioniques 0.001 (◆), 0.005 (▲) et 0.01 M (⊕). Les courbes sont optimisées à partir de la moyenne des constantes d'acidité et de la concentration de sites extraites..... | 47 |

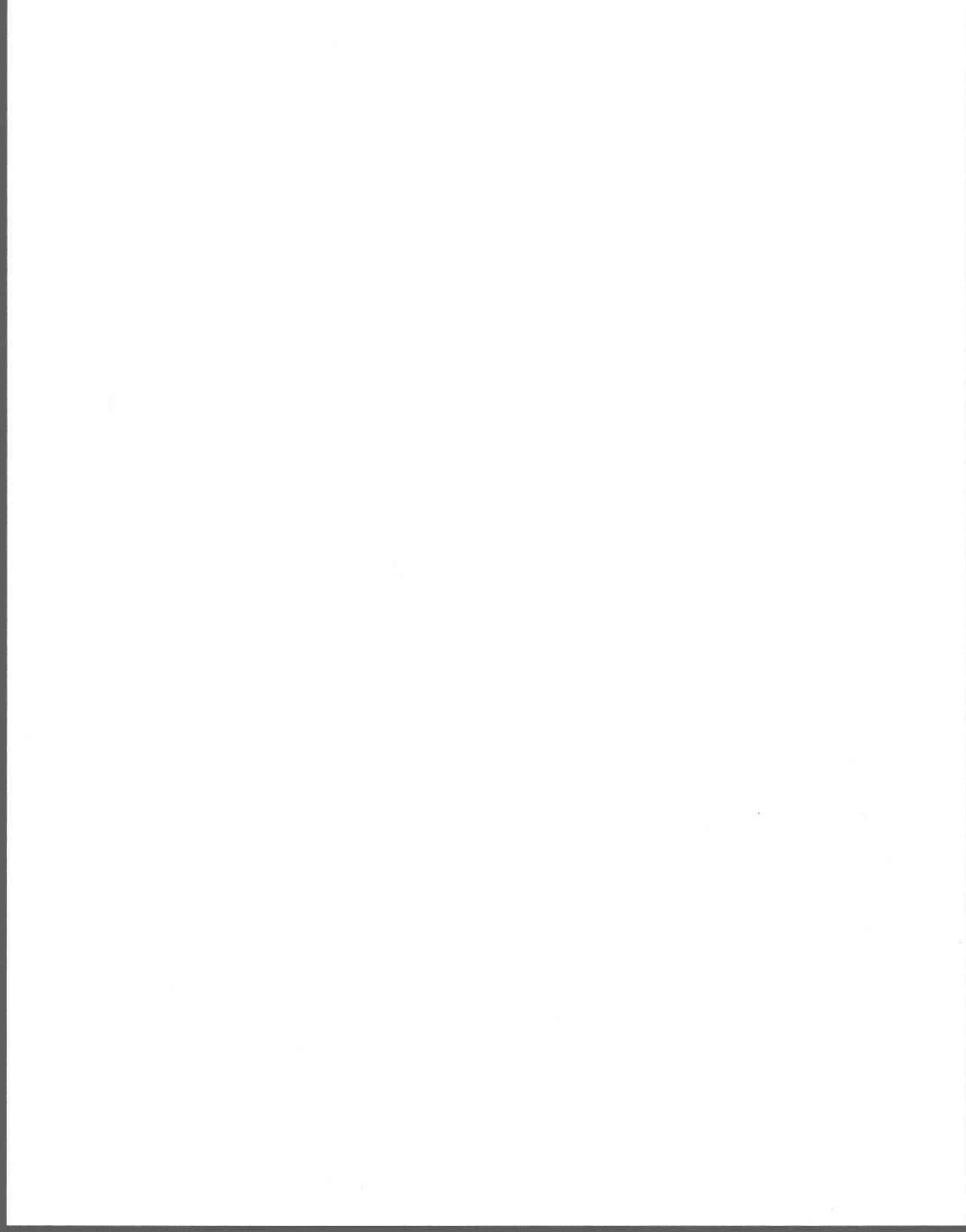
| | | |
|--------------|--|----|
| Figure 4.5: | Concentration d'arsenic dissous en fonction du temps de contact pour les expériences de contamination et/ou pertes par adsorption à pH 3 sur (a) bouteilles de HDPE, (b) électrode de pH et (c) seringue et aiguille. | 49 |
| Figure 4.6: | Concentration d'arsenic dissous en fonction du temps de contact pour les expériences de contamination et/ou pertes par adsorption à pH 11 sur (a) bouteilles de HDPE, (b) électrode de pH et (c) seringue et aiguille. | 50 |
| Figure 4.7: | Évolution du pH en fonction du temps dans des contenants en verre (○) et en HDPE (▲). | 51 |
| Figure 4.8: | Concentration d'arsenic total dissous en fonction du temps lors des expériences de cinétique d'adsorption sur (a) goethite à pH 10.80 et (b) lépidocrocite à pH 10.70. (◆): témoin et (▲): oxyhydroxyde de fer..... | 54 |
| Figure 4.9: | Concentration d'arsenic total dissous en fonction du temps lors des expériences de cinétique d'adsorption sur (a) ferrihydrite 2 lignes à pH 11.40 et (b) Si-ferrihydrite à pH 9.50. (◆): témoin et (▲): oxyhydroxyde de fer. | 55 |
| Figure 4.10: | Pourcentage d'arsenic adsorbé en fonction du pH lors des expériences d'adsorption sur (a) goethite et (b) lépidocrocite. Les courbes en trait plein sont des courbes optimisées. | 57 |
| Figure 4.11: | Pourcentage d'arsenic adsorbé en fonction du pH lors des expériences d'adsorption sur (a) ferrihydrite 2 lignes et (b) Si-ferrihydrite. Les courbes en trait plein sont des courbes optimisées. | 58 |
| Figure 5.1: | pH de charge zéro (pH_{zpc}) en fonction des constantes de complexation intrinsèques de l'arsenic ((a): $\text{Log } K_3^{\text{int}}$ et (b): $\text{Log } K_4^{\text{int}}$) avec (◆): goethite, (▲): ferrihydrite 2 lignes, (⊕): lépidocrocite et (○): Si-ferrihydrite. | 64 |
| Figure 5.2: | Spectres de diffraction-X de la ferrihydrite 2 lignes (a) fraîche et (b) vieillie 24 heures à pH 12. | 66 |
| Figure 5.3: | Optimisation de courbes du pourcentage d'adsorption de l'arsenic en fonction du pH dans des conditions standards de force ionique 0.01 M, concentration d'arsenic total de 200 nM, concentration de fer total de 1 mM pour (◆): goethite, (▲): ferrihydrite 2 lignes, (⊕): lépidocrocite et (○): Si-ferrihydrite. | 68 |
| Figure 5.4: | Pourcentage d'adsorption de l'arsenic en fonction du pH normalisé au pH_{zpc} (ΔpH) pour (◆): goethite, (▲): ferrihydrite 2 lignes, (⊕): lépidocrocite et (○): Si-ferrihydrite. | 70 |

- Figure 5.5: Pourcentage des espèces de surface des oxyhydroxydes de fer synthétiques en fonction du pH. (a): goethite; (b): ferrihydrite 2 lignes; (c): lépidocrocite; (d): Si-ferrihydrite. La trame indique la zone de pH pour laquelle on a obtenu des résultats d'adsorption. 71
- Figure 5.6 Pourcentage des complexes de surface en fonction du pH d'après les constantes de complexation intrinsèques déterminées pour (a): goethite, (b): ferrihydrite 2 lignes, (c): lépidocrocite et (d): Si-ferrihydrite. La trame indique la zone de pH pour laquelle on a obtenu des résultats d'adsorption. 72
- Figure 5.7: $\text{Log } K_A$ calculés à partir des expériences d'adsorption de l'arsenic réalisées sur (a) goethite et (b) lépidocrocite en fonction du $\text{Log } K_A$ de la littérature ((\blacklozenge): Belzile et Tessier (1990); (\blackplus): De Vitre et al. (1991) et (O): Alfaro De La Torre (1993)) (où 1 réfère à un ajout d'As et 2 à un autre ajout d'As plus élevé) obtenus à partir de données récoltées *in situ* 78
- Figure 5.8: $\text{Log } K_A$ calculés à partir des expériences d'adsorption de l'arsenic réalisées sur (a) ferrihydrite 2 lignes et (b) Si-ferrihydrite en fonction du $\text{Log } K_A$ de la littérature ((\blacklozenge): Belzile et Tessier (1990); (\blackplus): De Vitre et al. (1991) et (O): Alfaro De La Torre (1993)) (où 1 réfère à un ajout d'As et 2 à un autre ajout d'As plus élevé) obtenus à partir de données récoltées *in situ* 79



Tableaux

| | Page |
|--|------|
| Tableau I.1: Concentrations moyennes d'arsenic total dissous, et sources possibles d'arsenic dans des lacs du Canada. (Tiré de Azcue, 1992)..... | 2 |
| Tableau III.1: Erreurs estimées pour les données expérimentales provenant des titrages acide-base et des expériences d'adsorption. (Modifié de Dzombak et Morel, 1990)..... | 36 |
| Tableau IV.1: Réflexions (Å) et intensités relatives (I) caractéristiques (JCPDS, 1992) comparées à celles obtenues avec les oxyhydroxydes de fer synthétisés. | 40 |
| Tableau IV.2: Liste des principaux pics et leur attribution sur les spectres infrarouge des oxyhydroxydes de fer synthétiques..... | 43 |
| Tableau IV.3: Valeurs de surface spécifique mesurées par la méthode de BET pour la Si-ferrihydrite, la goethite, la lépidocrocite et la ferrihydrite 2 lignes..... | 48 |
| Tableau V.1: Valeurs des constantes d'acidité intrinsèques et de la concentration de sites de la Si-ferrihydrite extraites avec le logiciel FITEQL à partir des données des titrages acide-base..... | 60 |
| Tableau V.2: Valeurs des constantes d'acidité intrinsèques (pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int}) ramenées à dilution infinie, des pH de charge nulle (pH_{zpc}), de la concentration de sites (N_s), de la surface spécifique (A) et des constantes de complexation intrinsèques de l'arsenic avec les différentes formes d'oxyhydroxydes de fer synthétisées ($\text{Log } K_4^{int}$, $\text{Log } K_3^{int}$ et $\text{Log } K_2^{int}$) extraites à l'aide de FITEQL et ramenées à dilution infinie. SOS/DF est la variance générale (voir section 3.7.1)..... | 64 |
| Tableau V.3: $\text{Log } K_A$ prédits pour chaque oxyhydroxyde de fer en fonction des $\text{log } K_A$ <i>in situ</i> | 77 |
| Tableau A.1.1: Résultats bruts de l'expérience d'adsorption de l'arséniate sur la goethite. | xiii |
| Tableau A.1.2: Résultats bruts de l'expérience d'adsorption de l'arséniate sur la lépidocrocite..... | xiv |
| Tableau A.1.3: Résultats bruts de l'expérience d'adsorption de l'arséniate sur la ferrihydrite 2 lignes..... | xv |
| Tableau A.1.4: Résultats bruts de l'expérience d'adsorption de l'arséniate sur la Si-ferrihydrite .. | xvi |
| Tableau A.2.1: Résultats bruts des titrages acide-base de la Si-ferrihydrite. Vol HNO_3 : volume de HNO_3 ajouté; Vol NaOH: volume de NaOH ajouté cumulatif; TOT H: concentration totale d'acide (HNO_3) ajoutée; I: force ionique ajustée avec NaNO_3 | xvii |



I INTRODUCTION

1.1 Généralités sur l'arsenic

Tout au long de l'histoire, le mot arsenic a été synonyme d'empoisonnement et de mort. L'intérêt d'étudier l'arsenic vient donc en partie du fait que cet élément est reconnu pour sa toxicité. Plusieurs formes d'arsenic sont solubles dans l'eau et disponibles pour la prise en charge par le biote, l'incorporation dans les tissus biologiques et les matériaux du squelette et/ou l'adsorption sur des matériaux en décomposition lors de leur sédimentation à travers la colonne d'eau. Afin de satisfaire leur besoin en phosphore, les organismes aquatiques utilisent le phosphate dissous de l'environnement. L'arséniate, à cause de sa chimie semblable à celle du phosphate, peut être pris en charge par des organismes aquatiques et incorporé dans les molécules organiques (Andreae, 1986). L'arsenic inorganique peut être toxique pour la vie aquatique; ses effets biochimiques principaux sont le découplage de la phosphorylation oxydative (à travers sa compétition avec le phosphate inorganique) (Avron et Jagendorf, 1959) et sa liaison aux groupements sulphydriles des enzymes (Phillips, 1990). Par exemple, Planas et Healey (1978) ont étudié les effets de l'arséniate sur la croissance et le métabolisme du phosphore chez des algues d'eau douce. Ils ont observé une diminution du taux de croissance chez certaines algues en présence de 100 μM d'As (7.5 mg/L). Par ailleurs, Langston (1980) a observé que les organismes benthiques (bivalves) vivant dans des estuaires d'Angleterre où la concentration d'arsenic dans le sédiment était élevée (2500 $\mu\text{g/g}$), contenaient des concentrations d'arsenic significativement plus élevées (175 $\mu\text{g/g}$) que ceux vivant dans des estuaires moins pollués (12 $\mu\text{g/g}$ dans le sédiment et 20 $\mu\text{g/g}$ dans l'organisme).

L'arsenic est introduit dans les océans et les eaux de surface en partie par le lessivage des roches ignées et l'activité géothermique. L'utilisation de pesticides contenant de l'arsenic, l'extraction et le raffinage de minerais à base de sulfures (déposition atmosphérique et lessivage des déchets solides) et l'utilisation de combustibles fossiles contribuent également à la présence

d'arsenic dans les plans d'eau. La croûte terrestre contient en moyenne 3 mg de As/kg (Belzile, 1987) et il est principalement associé avec le soufre. Près des dépôts arsénifères ou des émissions industrielles, on en retrouve jusqu'à des centaines de mg/kg. Les eaux douces superficielles contiennent habituellement entre 0.001 et 0.1 mg/L (10-1000 nM) d'arsenic (Belzile, 1987). Au tableau I.1, on retrouve des valeurs de concentrations d'arsenic total dissous pour certains lacs du Canada contaminés ou non par certaines sources d'arsenic.

Tableau I.1: Concentrations moyennes d'arsenic total dissous, et sources possibles d'arsenic dans des lacs du Canada. (Tiré de Azcue, 1992)

| Lieu | As _T diss. (µg/L) | Sources d'As | Références |
|------------------------|---------------------------------|--------------|-------------------------------|
| 9 lacs, Sudbury (Ont.) | 0.31 | Fonderie | Nriagu (1983) |
| 6 lacs, (N.-Écosse) | 1.64 | Exp. minière | Mudroch & Clair (1986) |
| Lac Moira, (Ont.) | 75 | Exp. minière | Mudroch & Capobianco (1980) |
| Lac Osisko, (Qué.) | 1.2 | Fonderie | Arafat (1985) |
| 4 lacs, (Territ. N-O) | 1,160 | Exp. minière | Wagemann <i>et al.</i> (1978) |
| Lac Thompson, (Man.) | 5 | Exp. minière | Moore (1981) |
| Grand Lacs (Ont.) | | | |
| Supérieur (1983) | 0.55 | n.d.* | Rossmann & Barres (1988) |
| Michigan (1981) | 0.69 | n.d. | Rossmann (1984) |
| Huron (1981) | 0.70 | n.d. | Rossmann & Barres (1988) |
| Érié (1981) | 0.42 | n.d. | Rossmann & Barres (1988) |
| Ontario (1985) | 0.49 | n.d. | Rossmann & Barres (1988) |

* n.d.: non disponible

Dans les sédiments naturels "non contaminés", les niveaux d'arsenic se retrouvent à une valeur moyenne d'environ 3 µg/g (Azcue, 1992). La contamination des sédiments superficiels par l'arsenic peut causer diverses altérations écologiques et nuire à la faune et la flore présentes dans ces sédiments. En effet, l'interface sédiment-eau constitue l'habitat d'une communauté

diversifiée incluant des micro-algues, des plantes aquatiques à racines, des bactéries, des invertébrés benthiques et des poissons de fond.

1.2 Aspects de la chimie de l'arsenic en milieu aquatique

L'arsenic est classé comme un métalloïde car il possède des propriétés métalliques et non-métalliques. On peut rencontrer l'arsenic dans les états d'oxydation -III, 0, +III et +V dans les systèmes aquatiques. Le métal (As(0)) est très rare tandis que l'As(-III) est trouvé seulement à de très faibles valeurs de potentiel redox, pE (milieu très réducteur). Selon les prédictions thermodynamiques, l'arséniate (As(V)) devrait être la seule forme dissoute stable présente dans les eaux oxygènes, tandis que dans les systèmes anoxygènes, l'arsénite (As(III)) devrait être la forme dissoute stable. Toutefois, quelques chercheurs (Anderson et Bruland, 1991; Seyler et Martin, 1989) ont détecté la présence d'arsénite dans les milieux oxygènes en quantités supérieures à celles prédites par la thermodynamique. Ceci a été attribué à des transformations biologiques. En effet pendant les périodes d'activité biologique élevée, l'arséniate est pris en charge par les organismes aquatiques et l'arsénite est relargué dans l'eau. Les formes III et V sont présentes en faibles proportions dans presque tous les composés sulfurés communs et leurs produits d'oxydation. Au pE, que l'on rencontre dans les eaux oxygénées, les espèces de l'acide arsénique (As(V)) sont stables (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} et AsO_4^{3-}). Les réactions acides-bases en solution sont:



* À dilution infinie (Smith et Martell, 1976)

Dans des conditions réductrices douces, les espèces de l'acide arsénieux (As(III)) peuvent devenir stables (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- et HAsO_3^{2-}). Si le pE dans les milieux aquatiques est suffisamment bas (conditions réductrices) on peut y retrouver de grandes quantités d'espèces sulfurées. Ces conditions se rencontrent en milieu anoxyque (sédiment profond) où on peut retrouver des formes sulfurées de l'arsenic précipitées (As_2S_3 et AsS). Belzile et Tessier (1990) ont montré qu'à l'interface oxyque sédiment-eau de plusieurs lacs de l'Ontario et du Québec, les concentrations d'arsenic dissous sont fortement insaturées par rapport aux arsénates de Ca, Fe, Al ou aux oxydes d'As. On ne devrait donc pas retrouver ces phases solides en milieu oxyque et les concentrations d'arsenic dissous ne devraient pas être contrôlées par la solubilité de ces solides. Holm *et al.* (1979) ont fait ressortir l'importance l'adsorption et de l'action microbiologique dans la transformation des espèces de l'arsenic afin d'expliquer la distribution dans le sédiment des différentes formes d'arsenic.

1.3 Évidences d'association de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer en milieu naturel

Dans la littérature, on retrouve plusieurs évidences *in situ* que les oxyhydroxydes de fer constituent le piège le plus important pour l'arsenic dans les milieux aquatiques oxyques. Grâce aux profils de concentrations totales d'arsenic et de fer dans les sédiments observés par Nriagu (1983) pour plusieurs lacs de la région de Sudbury, on peut vérifier qu'une partie importante de l'arsenic est retrouvée dans les sédiments oxyques superficiels. Les profils obtenus montrent un enrichissement en arsenic dans les couches supérieures du sédiment où s'accumulent également les oxyhydroxydes de fer diagénétiques (Figure 1.1). L'arsenic peut être incorporé dans les sédiment par coprécipitation sur les oxyhydroxydes de fer pendant leur formation et/ou par adsorption sur des surfaces déjà formées. Dans ce texte, on regroupe ces processus dans le terme sorption.

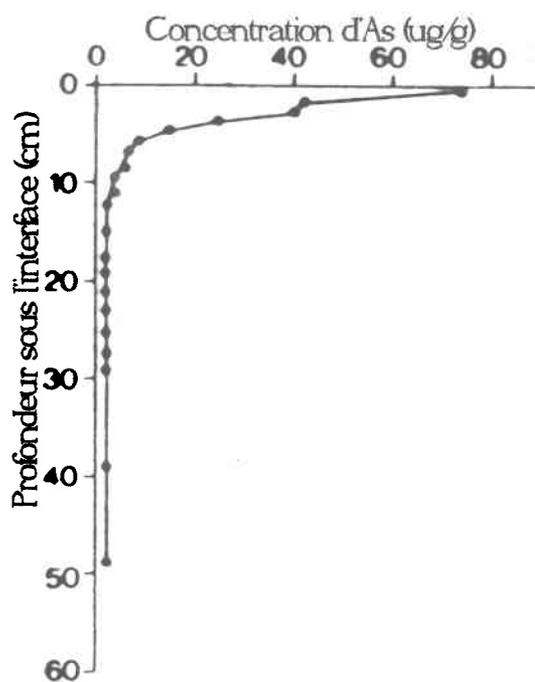


Figure 1.1: Profil de la concentration d'arsenic en fonction de la profondeur des sédiments du lac MacFarlane près d'une fonderie de Sudbury, Ontario. (Tiré de Nriagu, 1983)

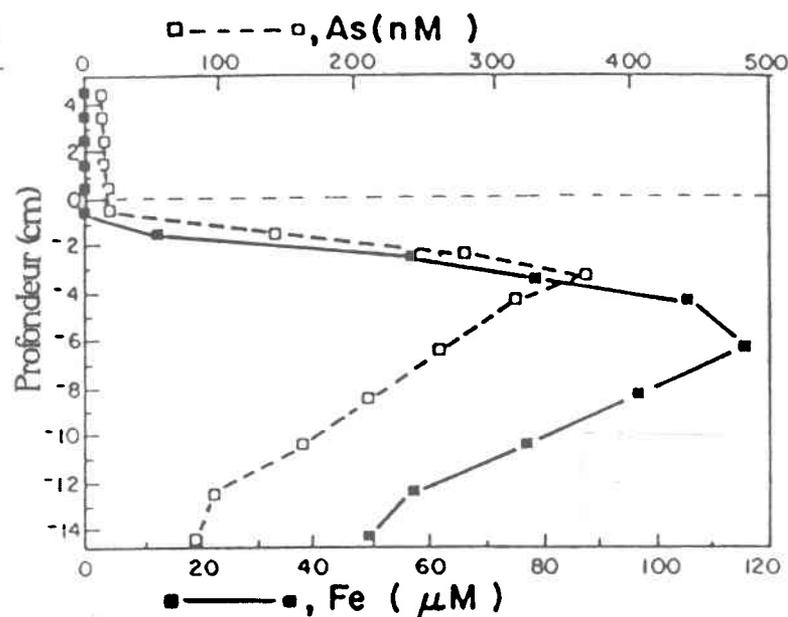


Figure 1.2: Distribution des concentrations totales d'As et de Fe dans l'eau interstitielle en fonction de la profondeur à l'interface sédiment-eau du lac MacFarlane. (Tiré de Belzile et Tessier, 1990)

Une étude menée par Langston (1983) a révélé de bonnes corrélations entre les concentrations d'arsenic et celles de fer et de manganèse dans les sédiments en suspension et les sédiments de fond superficiels de plusieurs estuaires. Effectivement, une grande proportion de l'arsenic sédimentaire est souvent extraite par des réactifs reconnus pour dissoudre les oxyhydroxydes de fer (Belzile, 1988). Une extraction chimique du sédiment avec de l'hydrochlorure d'hydroxylamine 1 M dans 25% (v/v) d'acide acétique a été utilisée pour extraire l'arsenic associé aux oxyhydroxydes de Fe et Mn. Les profils de concentration d'As et de Fe extraits par ces réactifs corrélaient très bien. Ainsi, les composants des sédiments qui seraient les plus efficaces pour sorber As, semblent être les oxyhydroxydes de Fe et Mn.

De très bonnes corrélations ont aussi été observées par Aggett et Roberts (1986) entre les vitesses de dissolution de l'arsenic et du fer par l'EDTA, ce qui n'était pas le cas entre celles d'As et de Ca ou de Mn. En effet, le pourcentage d'arsenic extrait était très bien corrélé avec le

pourcentage de fer extrait en fonction du temps. Ceci suggère que l'arsenic est associé avec les oxyhydroxydes de fer et qu'il est bien réparti à travers ceux-ci.

De plus, dans des expériences de laboratoire de digestion de sédiments oxyques, Edenborn *et al.* (1986) ont trouvé que l'arsenic était libéré en même temps que le fer, c'est-à-dire après la dissolution réductrice du manganèse. De la matière organique labile (plancton) a été ajoutée à des sédiments oxyques afin de diminuer progressivement le potentiel redox. Les oxyhydroxydes de Mn ont été les premiers à être réduits et donc à être dissous et pendant cette période de dissolution du Mn, une très faible quantité d'As a été relarguée du sédiment. Lorsque le pE a été suffisamment bas pour dissoudre les oxyhydroxydes de fer, des concentrations élevées de Fe et As dissous ont été détectées simultanément.

Un des principaux processus contrôlant les concentrations d'arsenic dans les systèmes aquatiques est donc la sorption sur les oxyhydroxydes de fer présents dans les sédiments. Belzile et Tessier (1990) ont montré une corrélation entre les profils de concentrations d'arsenic et de fer dissous dans les eaux interstitielles de plusieurs lacs situés en Ontario et au Québec. Sur la figure 1.2, on peut voir ce type de profil. On y remarque un pic de fer dissous, probablement Fe(II), à quelques centimètres sous l'interface sédiment-eau. La présence de ce pic, qui est dû à la réduction des oxyhydroxydes de fer par l'enfouissement et/ou la variation saisonnière du niveau de transition redox, indique qu'il y a diffusion verticale du Fe(II). Une partie du Fe(II) qui diffuse vers le haut à partir des sédiments anoxyques est oxydée en Fe(III) et retenu à la surface des sédiments sous forme d'oxyhydroxyde de fer diagénétique. L'autre partie peut diffuser en dehors des sédiments dans la colonne d'eau. La diffusion vers le bas dépend de la présence d'un piège à Fe(II), probablement des sulfures. Il pourrait alors y avoir formation de sulfure de fer dans la zone anoxyque. La concentration d'As montre un pic sous l'interface sédiment-eau, près du pic de fer. La diffusion de As vers le bas peut être associée à la formation de As_2S_3 ou à la coprécipitation avec les sulfures de fer. La diffusion de l'arsenic

vers le haut peut mener à sa libération dans l'eau ou à sa fixation dans le sédiment où les oxyhydroxydes de fer sont formés. De Vitre *et al.* (1991) ont recueilli des oxyhydroxydes de fer diagénétiques sur des collecteurs de téflon implantés verticalement dans les sédiments. Ils ont montré que de l'arsenic était aussi présent sur les plaquettes lors de la récolte des oxyhydroxydes de fer. Sur la figure 1.2, on voit que dans la région près de l'interface sédiment-eau, la concentration d'arsenic dans l'eau interstitielle diminue, ce qui implique qu'on devrait le retrouver dans la phase solide du sédiment. Alors, dans un profil de concentration d'arsenic dans le sédiment, on s'attend à retrouver une grande concentration d'arsenic à l'interface sédiment-eau, ce qu'on peut confirmer à la figure 1.1. Ceci nous permet de croire que le cycle géochimique de l'arsenic est fortement influencé par les oxyhydroxydes de fer.

Ainsi, les oxyhydroxydes de fer jouent un rôle important dans la géochimie de l'As. Notamment, ils constituent un piège pour l'arsenic en l'empêchant de diffuser dans la colonne d'eau. Il est donc important de quantifier l'association de As avec les oxyhydroxydes de Fe présents dans les sédiments oxyqués afin de prédire sa répartition entre l'eau et les oxyhydroxydes de fer sédimentaires dans diverses conditions environnementales.

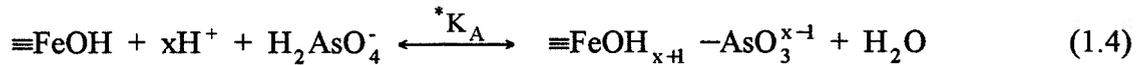
1.4 Mesures de l'affinité de l'arsenic pour les oxyhydroxydes de fer naturels

Des expériences *in situ* menées par De Vitre *et al.* (1991) ont démontré que seul l'arséniate est associé aux oxyhydroxydes de fer diagénétiques. Les oxyhydroxydes de fer récoltés sur des plaquettes de téflon implantés verticalement dans les sédiments ont été dissous dans un réactif ne changeant pas l'état d'oxydation de l'As. La concentration d'As(III) a été mesurée par polarographie et celle de l'arsenic total par spectrophotométrie d'absorption atomique avec fournaise de graphite. Les résultats obtenus indiquent clairement que seul As(V) est associé aux oxyhydroxydes de fer diagénétiques et suggèrent que l'arsenic inorganique dissous en

équilibre avec les oxyhydroxydes de fer diagénétiques devrait principalement être sous forme d'arséniate.

On retrouve dans la littérature des données montrant que la forme As(III) prédomine dans les eaux interstitielles anoxyques (Farmer et Lovell, 1986). La possibilité que As(III) soit oxydée par des composantes sédimentaires de surface a été envisagée par De Vitre *et al.* (1991). Ceci permettrait d'expliquer la présence de l'arséniate seul dans les oxyhydroxydes de fer diagénétiques. Les oxyhydroxydes de fer et manganèse ainsi que l'oxygène moléculaire sont les oxydants thermodynamiquement possibles de l'arsénite dans les sédiments (Oscarson *et al.* 1981). Par contre, l'oxydation de l'As(III) par O₂ est lente et peut être négligée pour des raisons de cinétique (Cherry *et al.*, 1979). De Vitre *et al.* (1991) ont récolté des oxyhydroxydes de fer et de manganèse naturels sur des collecteurs de téflon et ils ont synthétisé un oxyhydroxyde de fer à partir d'une oxydation lente d'un sel de Fe(II) et ils ont ensuite placé ces oxyhydroxydes en présence d'As(III). L'oxydation de As(III) en As(V) a été plus rapide (100% en 2 jours) en présence de l'oxyhydroxyde de Mn naturel que des oxyhydroxydes de Fe naturel et synthétique (50%-75% après 2 jours). Il est donc probable que l'arsénite inorganique, si présent dans les eaux interstitielles anoxyques, serait substantiellement oxydé pendant sa migration à travers les couches d'oxyhydroxydes de Fe et Mn des sédiments de surface. En absence d'une activité photosynthétique intense, les quantités d'arsénite présentes dans la colonne d'eau à la surface du sédiment oxyque devraient être très faibles.

Deux études où on a utilisé une version simplifiée du modèle de complexation de surface, ont permis d'estimer les constantes globales conditionnelles apparentes de sorption de As(V) sur les oxyhydroxydes de Fe sédimentaires (Belzile et Tessier, 1990; De Vitre *et al.*, 1991). Dans de telles expériences *in situ*, on ne peut déterminer toutes les constantes de complexation de l'arséniate avec les oxyhydroxydes de fer. On ne peut que déterminer une constante apparente d'équilibre globale (K_A^*) en considérant, par exemple, la réaction globale suivante:



où la notation "≡" réfère à des sites d'adsorption; $\equiv\text{FeOH}$ et $\equiv\text{FeOH}_{x+\text{H}} - \text{AsO}_3^{x-1}$ sont respectivement les sites des oxyhydroxydes de fer libres et ceux occupés par As. Si on fait l'hypothèse que l'As ne couvre qu'une faible surface, qu'on relie la concentration de sites libres à la concentration d'oxyhydroxyde de fer ($\equiv\text{FeOH} = N \cdot \{\text{Fe-oxyde}\}$, où N est la concentration de sites en mole/mole de Fe) et la concentration de sites occupés à l'As associé aux oxyhydroxydes de fer ($\equiv\text{FeOH}_{x+\text{H}} - \text{AsO}_3^{x-1} = \{\text{Fe-As}\}$), on obtient:

$$K_A = N \cdot K_A \cdot [\text{H}^+]^x = \frac{\{\text{Fe-As}\}}{\{\text{Fe-oxyde}\}[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} \quad (1.5)$$

où $\{\text{Fe-As}\}$ est la concentration d'arséniate associée à l'oxyhydroxyde de fer; $\{\text{Fe-oxyde}\}$ est la concentration d'oxyhydroxyde de fer et K_A est une constante globale conditionnelle qui est fonction du pH. On peut donc estimer K_A à partir de mesures *in situ* des paramètres de droite de l'équation 1.5. De Vitre *et al.* (1991) ont obtenu le rapport $\{\text{Fe-As}\}/\{\text{Fe-oxyde}\}$ en dissolvant les oxyhydroxydes de fer déposés sur des collecteurs de téflon. La concentration de H_2AsO_4^- ($[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$) a été calculée à partir de la concentration totale d'As dans la colonne d'eau (récoltée grâce à des dialyseurs) et les constantes d'acidité de l'acide arsénique. On notera que les deux travaux négligent la concentration d'arsénite dissous dans l'étude de l'adsorption de l'As inorganique sur des oxyhydroxydes de fer naturels; il s'agit probablement d'une simplification adéquate dans le cas de lacs peu productifs. De Vitre *et al.* (1991) ont montré que les valeurs de K_A qu'ils ont obtenues correspondent relativement bien à celles obtenues par Johnson (1984) et par Belzile et Tessier (1990). Ces derniers ont obtenu le rapport $\{\text{Fe-As}\}/\{\text{Fe-oxyde}\}$ par extraction chimique de sédiments oxyques superficiels. Les différences entre les résultats de De Vitre *et al.* (1991) et ceux de Belzile et Tessier (1990) viennent du fait que les plaques de téflon récoltent seulement des oxyhydroxydes de fer frais

(diagénétiques) tandis que l'extraction chimique de sédiments oxyques est probablement moins sélective et peut dissoudre l'arsenic associé à d'autres phases incluant des oxyhydroxydes de fer plus cristallins. Johnson (1984) a quant à elle travaillé sur des sédiments en suspension de la rivière Carnon en Angleterre. Les sédiments de cette rivière, contaminée par des rejets miniers, ont été récoltés par filtration. L'arsenic et le fer sur le filtre ont été dosés après extraction ainsi que l'arsenic dissous.

Alfaro De La Torre (1993) a réalisé une étude de la sorption de différents métaux dont l'As(V) sur des sédiments lacustres en laboratoire. Les expériences ont été effectuées sur des sédiments prélevés dans six différents lacs du Québec et de l'Ontario (présentant des valeurs de pH entre 4.16 et 7.92) après avoir enlevé ou non, par extraction chimique, différents composants soupçonnés d'être responsables de la sorption des éléments traces. D'après Alfaro De La Torre (1993), les valeurs de K_A obtenues pour la sorption de As(V) sur les oxyhydroxydes de fer pour ces différents lacs correspondaient relativement bien aux résultats obtenus par De Vitre *et al.* (1991), Belzile et Tessier (1990) et Johnson (1984).

1.5 Mesures des constantes d'adsorption de As(V) sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques

Les études d'adsorption de l'arséniate sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques sont plutôt rares et se limitent à l'oxyhydroxyde de fer amorphe (ferrihydrite ne présentant que deux lignes sur un spectre de diffraction-X) (Pierce et Moore, 1982; Leckie *et al.*, 1980) et à la goethite (Hingston *et al.*, 1971). Avec ces résultats, où on donne les concentrations totales de Fe et As(V) et les courbes du pourcentage d'arséniate adsorbé en fonction du pH, on peut calculer des constantes conditionnelles d'adsorption en utilisant l'équation 1.5.

En comparant leurs données pour des oxyhydroxydes de fer naturels avec celles de Pierce et Moore (1982) pour de faibles concentrations d'arséniate en présence d'oxyhydroxyde de fer

amorphe, De Vitre *et al.* (1991) ont observé que les données concordent assez bien. Ceci suggère que l'association de As(V) avec les oxyhydroxydes de fer naturels pourrait être décrite par des réactions d'adsorption. Par contre, les résultats obtenus par Leckie *et al.* (1980) ne concordent pas.

L'ensemble des résultats des expériences d'adsorption de l'arséniate sur la ferrihydrite 2 lignes synthétique a été interprété par Dzombak et Morel (1990) selon la version couche diffuse du modèle de complexation de surface (voir section 2 pour la description du modèle). Ils ont aussi suggéré les meilleures valeurs de constantes d'adsorption intrinsèques de l'arséniate avec la ferrihydrite 2 lignes à partir de toutes les données de la littérature. Toutefois, ces constantes d'adsorption intrinsèques ne parviennent pas à bien simuler ni les données expérimentales de Pierce et Moore (1982) ni celles de Leckie *et al.* (1989). Cette revue de littérature a donc mis en évidence l'inhomogénéité des résultats des différentes études. Ainsi, il semble qu'on ne possède pas de constantes d'adsorption sûres pour bien décrire l'adsorption de As(V) sur la ferrihydrite 2 lignes.

Ces expériences d'adsorption de As(V) sur la ferrihydrite 2 lignes ont été effectuées dans des conditions qui ne sont pas toujours bien définies. En effet, on ne mentionne pas de précautions afin de vérifier si le pH demeurerait constant pendant l'adsorption ou les manipulations subséquentes à la réaction d'adsorption. Comme le pH est un facteur très important influençant l'adsorption, une variation de ce paramètre au cours de l'expérience peut empêcher le système d'atteindre l'équilibre. De plus, aucune mesure de cinétique d'adsorption n'a été effectuée afin de déterminer le temps d'équilibration de l'adsorption de l'arséniate avec l'oxyhydroxyde de fer étudié.

Belzile et Tessier (1990) ont comparé leurs résultats obtenus de mesures *in situ* avec ceux obtenus par Hingston *et al.* (1971) à partir d'expériences en laboratoire effectuées sur la

goethite. Les données de Hingston *et al.* (1971) donnent des valeurs de K_A de près de 6 ordres de grandeur inférieures à celles de Belzile et Tessier (1990). Ces valeurs semblent vraiment trop différentes, ce qui nous pousse donc à étudier d'avantage l'adsorption de l'As(V) sur la goethite.

Par ailleurs, Fortin *et al.* (1993) ont montré que les oxyhydroxydes diagénétiques présents dans les sédiments de plusieurs lacs comprenaient de la lépidocrocite et de la ferrihydrite. La ferrihydrite identifiée par diffraction-X contient probablement du silicium. En effet, la cristallisation de la lépidocrocite est inhibée par la présence de silicium, ce qui permet à la ferrihydrite de cristalliser (Schwertmann et Thalmann, 1976). On ne retrouve aucune étude de l'adsorption de l'arséniate sur ces deux oxyhydroxydes de fer identifiés dans les sédiments lacustres. Ceci démontre qu'il existe un besoin de déterminer les constantes d'adsorption de As(V) sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques ressemblant à ceux retrouvés dans les sédiments naturels.

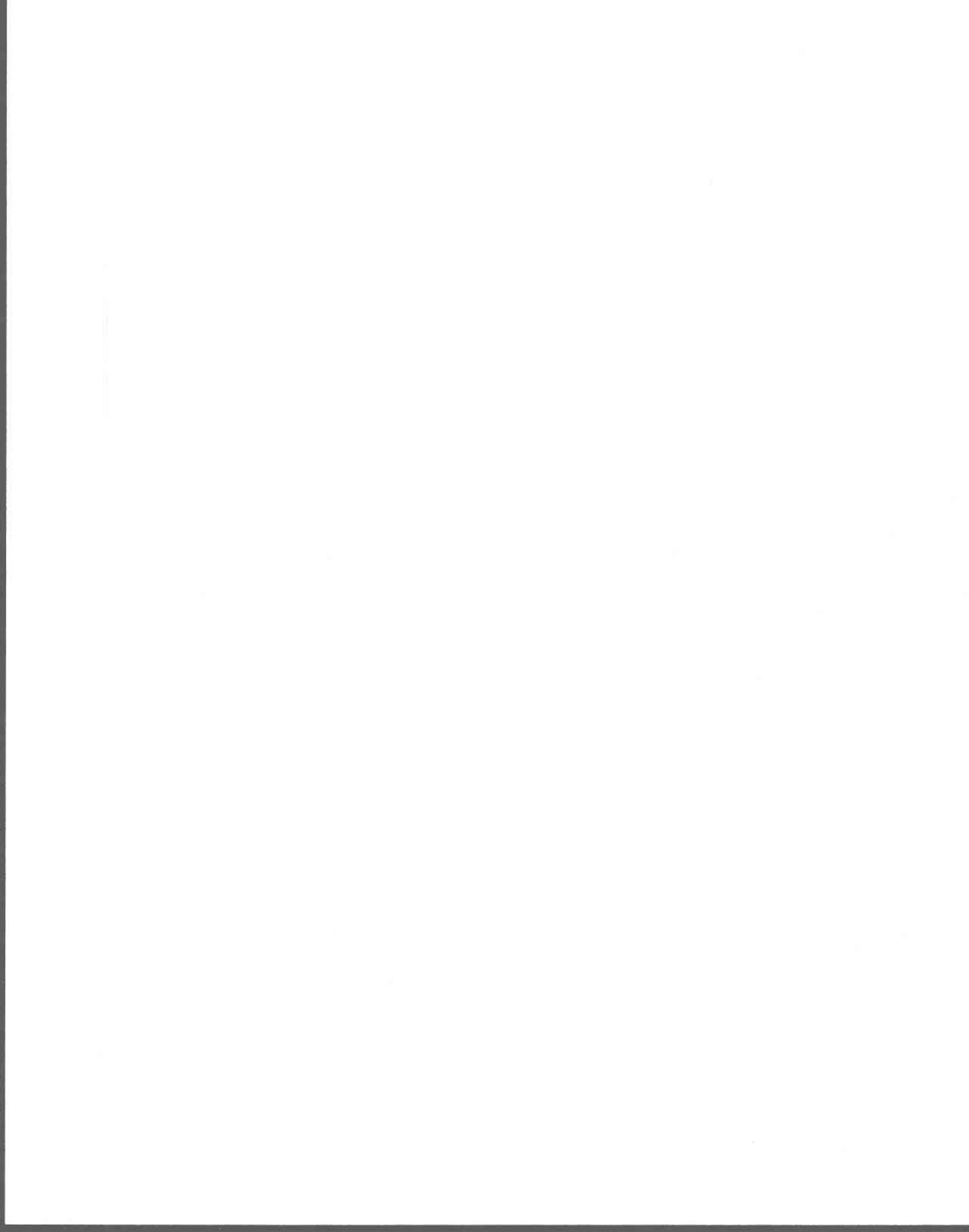
1.6 Objectifs

Dans ce qui précède, on a montré:

- 1) que les oxyhydroxydes de fer constituent un piège important pour l'arsenic (voir section 1.3)
- 2) que As(V) est la seule forme d'arsenic inorganique associée aux oxyhydroxydes de fer naturels (voir section 1.4)
- 3) que les constantes d'adsorption de As(V) sur la ferrihydrite 2 lignes et la goethite ne permettent pas de faire de bonnes prédictions quant à l'adsorption de As(V) sur les oxyhydroxydes de fer naturels (voir section 1.5)
- 4) qu'il n'existe pas de mesures de constantes d'adsorption de As(V) sur deux oxyhydroxydes de fer présents dans les sédiments (lépidocrocite et Si-ferrihydrite; voir section 1.5)

Les objectifs du présent travail étaient donc:

- i) de déterminer l'adsorption de l'arséniate sur la lépidocrocite, la goethite, la ferrihydrite 2 lignes et la Si-ferrihydrite synthétiques;
- ii) d'interpréter ces résultats selon la version couche diffuse du modèle de complexation de surface (SCM);
- iii) d'utiliser ces résultats pour interpréter la répartition de l'arséniate entre l'eau et les oxyhydroxydes de fer dans les sédiments observée dans plusieurs lacs.



II VERSION DU MODÈLE DE COMPLEXATION DE SURFACE UTILISÉ

2.1 Généralités

En présence d'eau, les oxyhydroxydes de fer sont couverts par des groupes hydroxyles (-OH) à la surface (Figure 2.1).

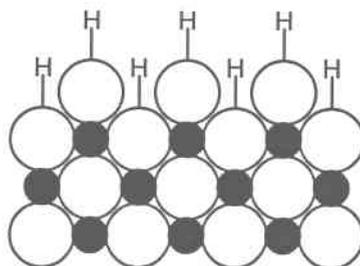


Figure 2.1: Représentation schématique d'un oxyhydroxyde de fer. (●): Fer; (○): Oxygène. (Modifié de Schindler, 1981)

Ces groupements sont des sites de réaction potentiels qui favorisent les liens avec les cations et les anions en solution. C'est en créant des liens grâce à ces groupements fonctionnels que les oxyhydroxydes de fer peuvent contrôler la concentration en solution de certains cations ou anions, par adsorption.

Il existe plusieurs versions du modèle de complexation de surface (capacité constante, couche diffuse, triple couche, ...) qui ont tous en commun les points suivants:

- i) la surface comprend des groupements fonctionnels hydroxyles qui peuvent former des complexes avec des solutés;
- ii) une description des réactions des solutés avec les groupements hydroxyles par la loi d'action de masse (constantes d'équilibre) et le bilan de matière (conditions de concentration);
- iii) la charge de la surface et le potentiel électrique de surface sont considérés dans les réactions chimiques des groupements fonctionnels de surface;

- iv) les constantes apparentes de liaison déterminées pour les équations de loi de masse sont des paramètres empiriques reliés à des constantes thermodynamiques par le coefficient d'activité rationnel des espèces de surface.

Les différences entre les versions du modèle viennent de l'endroit près de la surface où on situe les ions adsorbés. Dans la version capacité constante, un seul plan est considéré dans la région interfaciale pour l'adsorption de H^+ et OH^- et pour tous les ions adsorbés spécifiquement. Dans la version couche diffuse, on considère que les ions adsorbés réagissent chimiquement avec des groupements hydroxyles spécifiques de surface après avoir passé à travers le champ électrique interfacial de la surface. Dans cette version du SCM, on considère que l'interface oxyde/eau comprend deux couches de charge: une couche de surface et une couche diffuse de contre-ions dans la solution (Figure 2.2). Tous les ions adsorbés spécifiquement sont assignés à une couche de surface (couche compacte), et tous les contre-ions adsorbés non-spécifiquement sont assignés à la couche diffuse.

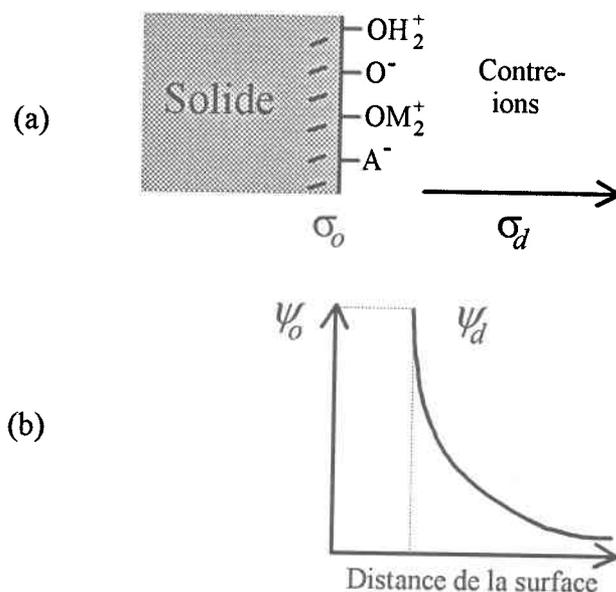


Figure 2.2: (a) Schéma illustrant les différentes espèces adsorbées (M: métal et A: anion) dans la couche compacte et les contre-ions dans la couche diffuse et (b) la diminution du potentiel électrique avec la distance de la surface pour le modèle de couche diffuse. (Modifié de Davis et Kent, 1991)

La version triple couche suggère que les ions H^+ et OH^- sont dans la couche la plus rapprochée de la surface du solide. Les ions adsorbés spécifiquement et l'électrolyte de support sont dans un second plan un peu plus éloigné de la surface à cause de leur dimensions et, plus loin, débute la couche diffuse. À la surface, on n'a donc que des molécules d'eau dissociées (premier plan), suivi par un plan regroupant les ions adsorbés spécifiquement et la couche diffuse représentant la plus faible distance d'approche pour les contre-ions.

La version couche diffuse du SCM a été choisie dans ce travail car elle est très utilisée dans la littérature pour représenter l'adsorption sur des oxyhydroxydes de fer. La seule table de constantes d'adsorption qui existe a été obtenue par interprétation de données expérimentales selon la version couche diffuse du SCM. De plus, cette version, qui est la plus simple version du SCM, représente les comportements d'adsorption de solutés sur les oxyhydroxydes de fer aussi bien que les versions plus complexes (Westall et Hohl, 1991).

Les espèces adsorbées peuvent être reliées aux espèces dans le coeur de la solution par un facteur exponentiel de Boltzman qui est fonction du potentiel (équation 2.1).

$$[i_s] = [i_c] e^{(-zF\Psi/RT)} \quad (2.1)$$

où $[i_s]$ est la concentration de l'ion "i" à la surface; $[i_c]$, la concentration de l'ion "i" dans le coeur de la solution; z, la charge de l'ion "i"; F, la constante de Faraday (C/mole); Ψ , le potentiel électrique (V); R, la constante des gaz (J/mole · K) et T, la température absolue (°K).

Selon le modèle SCM, l'énergie libre totale d'adsorption peut être divisée en deux termes:

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta G_{int}^\circ + \Delta G_{coul}^\circ \quad (2.2)$$

où ΔG_{coul}° est l'énergie requise pour amener les ions du coeur de la solution (où $\Psi=0$) au site où se fait l'adsorption qui est à un potentiel Ψ , et ΔG_{int}° est l'énergie libre chimique ou "intrinsèque".

Ainsi,

$$\Delta G_{\text{coul}}^{\circ} = \Delta z F \Psi \quad (2.3)$$

où Δz est le changement de charge de surface dû à l'adsorption.

Comme

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (2.4)$$

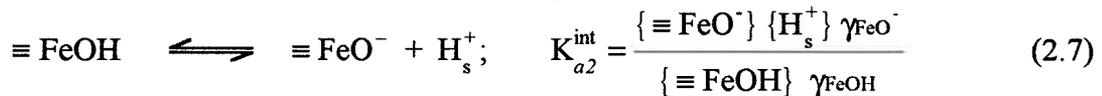
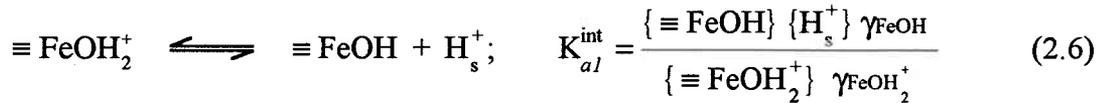
On peut donc réécrire l'équation 2.2 en y substituant les équations 2.3 et 2.4:

$$K^{\text{int}} = K^{\text{app}} e^{(\Delta z F \Psi / RT)} \quad (2.5)$$

où K^{int} est une constante d'équilibre intrinsèque ne dépendant pas de la charge de la surface et K^{app} est une constante d'équilibre apparente mesurable expérimentalement.

2.2 Acidité des groupements de surface

Une particule d'oxyde hydroxylée peut être vue comme un oxoacide ou -base polymérique. On peut donc traiter l'adsorption de H^+ et OH^- et des cations, anions et acides faibles en termes de réaction de coordination de surface à l'interface eau-oxyde. La charge de l'oxyhydroxyde de fer dépend du pH et résulte du transfert d'un proton à la surface amphotère:



où $\{\equiv \text{FeOH}\}$, $\{\equiv \text{FeOH}_2^+\}$ et $\{\equiv \text{FeO}^-\}$ sont des concentrations de sites (moles/g oxyde) et $\{\text{H}_s^+\}$ est l'activité de H^+ en solution à la surface. Les constantes d'acidité K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int} sont des constantes intrinsèques microscopiques d'équilibre car chaque perte de proton change la charge

sur le solide poly-acide et affecte l'acidité des groupements voisins. Comme on ne sait pas comment calculer les coefficients d'activité (γ) des espèces de surface, on fixe une valeur unitaire aux rapports $\gamma_{\text{FeOH}}/\gamma_{\text{FeOH}_2^+}$ et $\gamma_{\text{FeO}^-}/\gamma_{\text{FeOH}}$ (Dzombak et Morel, 1990).

Si on veut exprimer les K_a^{int} en fonction de l'activité de H^+ dans le coeur de la solution, on devra substituer la relation 2.1 dans les équations 2.6 et 2.7:

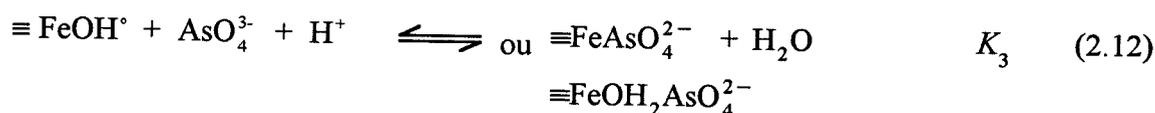
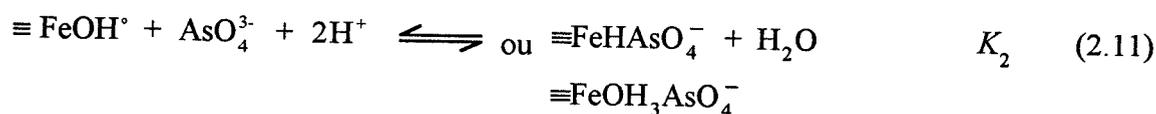
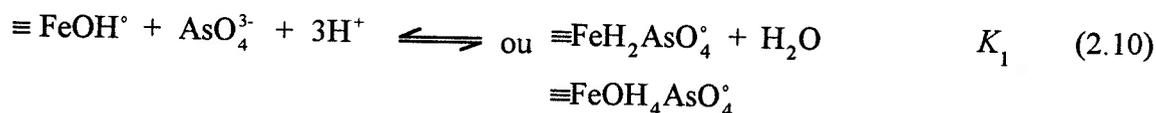
$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{\{\equiv \text{FeOH}\} \{\text{H}_c^+\}}{\{\equiv \text{FeOH}_2^+\}} e^{(-F\Psi_o/RT)} \quad (2.8)$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{\{\equiv \text{FeO}^-\} \{\text{H}_c^+\}}{\{\equiv \text{FeOH}\}} e^{(-F\Psi_o/RT)} \quad (2.9)$$

où Ψ_o est le potentiel électrique à la surface et $\{\text{H}_c^+\}$ est l'activité de l'ion H^+ dans le coeur de la solution.

2.3 Adsorption de l'arsenic sur les oxyhydroxydes de fer

L'adsorption d'anions sur les oxyhydroxydes de fer est dépendante du pH, mais contrairement aux cations, l'adsorption est plus élevée à de faibles valeurs de pH et diminue quand le pH augmente. L'adsorption de l'arséniate peut être décrite à l'aide de réactions telles que:



En principe, le champ électrostatique près des surfaces chargées de l'oxyde affecte l'adsorption des anions de la même façon qu'il influence l'échange des protons. L'effet des interactions électrostatiques non spécifiques sur l'adsorption des anions peut être considéré dans l'expression de la constante intrinsèque d'adsorption par un terme coulombique tel que décrit à l'équation 2.1.

III MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Synthèse des oxyhydroxydes de fer

3.1.1 Goethite (α -FeOOH)

La synthèse de la goethite a été réalisée selon la méthode de Atkinson *et al.* (1967) à partir d'un sel de Fe(III). Cette phase solide a été obtenue à l'aide d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.12 M) à laquelle on a ajouté une solution de KOH 2.5 M jusqu'à pH 12 dans un contenant en polyéthylène haute densité (HDPE). La solution a par la suite été vieillie au four à 60°C pendant 24 heures et le solide a été lavé cinq fois à l'eau ultra-pure en centrifugeant entre chaque lavage. Le rendement attendu était de 2.75 g et la masse obtenue de 2.64 g, ce qui donnait un pourcentage de rendement de 96%. Le solide obtenu était brun orangé lorsque séché à l'air ambiant et broyé.

3.1.2 Oxyhydroxyde de fer amorphe (ferrihydrite 2 lignes)

La synthèse de l'oxyhydroxyde de fer amorphe (ferrihydrite 2 lignes) a été obtenue selon la méthode de Davis (1977) à partir d'un sel de Fe(III). La ferrihydrite 2 lignes a été préparée dans une bouteille en HDPE en ajoutant du NaOH 1 M et 0.1 M goutte à goutte à une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.0124 M) préparée dans de l'eau ultra-pure préalablement dégazée et de force ionique 0.1 M (ajustée avec du NaNO_3) afin d'obtenir un pH final situé entre 7.5 et 8.5. On a dû faire barboter de l'azote dans l'eau pendant 12 heures à 25°C.

La suspension obtenue a par la suite été vieillie 4 heures sous azote puis centrifugée et lavée cinq fois à l'eau ultra-pure en centrifugeant entre chaque lavage. Une suspension fraîche devait être préparée avant chaque expérience d'adsorption car le vieillissement de la suspension entraînait la formation de goethite. Le rendement attendu en poids sec était de 0.66 g et la

masse obtenue de 0.61 g, ce qui donnait un pourcentage de rendement de 92%. Le solide sec était brun très foncé lorsque broyé.

3.1.3 Lépidocrocite (γ -FeOOH)

La synthèse de la lépidocrocite a été réalisée selon la méthode de Schwertmann et Thalmann (1976). L'oxyhydroxyde a été obtenu dans une bouteille en HDPE à partir d'une solution 0.1 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ préparée dans de l'eau ultra-pure dégazée, maintenue à pH constant et oxydée lentement avec de l'oxygène sans CO_2 . En effet, le CO_2 entraîne la formation de goethite, ce qui n'était pas désiré. Le pH a été maintenu constant à 6.0 ± 0.1 à l'aide d'un titrateur automatique (modèle ABU91, Autoburette) avec une solution de NH_4OH 3% (v/v).

L'expérience de synthèse a été menée durant 7 heures pendant lesquelles on a fait barboter de l'oxygène dans la solution à un débit d'environ deux bulles par seconde. Au dessus de la solution, on laissait passer un courant d'azote afin d'en saturer l'atmosphère pour minimiser l'invasion de CO_2 . Lorsque la réaction était terminée (le pH ne variait plus), on centrifugeait la suspension et le précipité était lavé cinq fois avec de l'eau ultra-pure et centrifugé entre chaque lavage. Le rendement attendu était de 2.23 g et la masse obtenue de 0.39 g, ce qui a donné un pourcentage de rendement de 17%.

La cristallisation de la lépidocrocite est influencée par la vitesse d'oxydation. Plus cette dernière est lente, plus le degré de cristallisation est élevé et vice-versa. La vitesse d'oxydation ($-\text{d}[\text{Fe(II)}]/\text{dt}$) dépend de plusieurs facteurs comme on le voit dans l'équation suivante (Stumm et Lee, 1961):

$$\frac{-\text{d}[\text{Fe(II)}]}{\text{dt}} = k \cdot [\text{Fe(II)}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot p_{\text{O}_2} \quad (3.1)$$

où k est la constante de vitesse ($8 \times 10^{13} \text{ L}^2/\text{min} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}$), $[\text{Fe(II)}]$ est la concentration de Fe(II), $[\text{OH}^-]$ est la concentration de OH^- et p_{O_2} la pression partielle de O_2 ($\sim 1 \text{ atm}$).

Ainsi, on peut se rendre compte que le pH influence beaucoup la vitesse d'oxydation. Donc le fait de choisir un pH faible (6.0) devrait nous donner une lépidocrocite assez cristalline. À ce pH, le temps de demie-réaction pour une concentration en Fe(II) 0.1 M a été calculé à environ une heure et demie. Par contre, il semble que la réaction n'ait pas été complète puisque le rendement obtenu était de seulement 17%.

3.1.4 Ferrihydrite 6 lignes (Si-ferrihydrite)

La synthèse de la Si-ferrihydrite a été réalisée selon la méthode de Schwertmann et Thalmann (1976). L'oxyhydroxyde a été obtenu à partir d'une solution 0.012 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ maintenue à pH constant et oxydée lentement avec de l'oxygène en présence de 0.0018 M $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ afin de limiter la formation de la lépidocrocite. Un rapport molaire Si/Fe dans la solution de 0.150 a été choisi afin d'obtenir environ 3.6% de Si (rapport molaire Si/Fe de 0.13) dans l'oxyhydroxyde ce qui se rapproche de ce que Carlson et Schwertmann (1981) ont trouvé dans les ferrihydrites naturelles. C'est aussi du même ordre de grandeur que les rapports molaires Si/Fe trouvés par Fortin *et al.* (1993) pour les oxyhydroxydes de fer diagénétiques récoltés dans plusieurs lacs sur des plaquettes de téflon (0.03-0.18). Le pH a été maintenu constant à 6.30 ± 0.05 à l'aide d'un titrateur automatique avec une solution de NH_4OH 1% (v/v).

La synthèse a duré 6 heures 30 minutes pendant lesquelles on a fait barboter de l'oxygène dans la solution à un débit d'environ deux bulles par seconde. Au dessus de la solution, on laissait passer un courant d'azote afin de saturer l'atmosphère pour minimiser l'entrée de CO_2 . Lorsque la réaction était terminée, on centrifugeait la suspension et le précipité était lavé cinq fois avec de l'eau ultra-pure et centrifugé entre chaque lavage. Le rendement attendu était de 1.93 g et la masse obtenue de 1.01 g, ce qui donne un pourcentage de rendement de 52%. Le solide obtenu était brun très foncé lorsque séché à l'air ambiant et broyé.

3.2 Caractérisation des oxyhydroxydes de fer

3.2.1 Diffraction-X

La diffraction-X est l'interaction des ondes électromagnétiques avec les atomes du cristal. Elle permet de déterminer les distances entre les plans atomiques (d_{hkl}) et l'angle auquel les rayons-X entrent et sortent du cristal en utilisant la loi de Bragg. Pour ces analyses, les oxyhydroxydes de fer synthétiques ont été séchés à température de la pièce et broyés. Les phases solides préparées ont été caractérisées par diffraction-X avec un diffractomètre Rigaku Rotaflex (radiation $\text{CuK}\alpha$) au Centre de Recherches Minérales du Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec.

3.2.2 Infrarouge à transformée de Fourier

La radiation provenant d'une source infrarouge qui passe à travers un échantillon est absorbée selon la structure et la composition de l'échantillon. La présence de pics d'absorbance à certaines longueurs d'onde indique la présence de groupements fonctionnels dans le composé, tandis que l'intensité de l'absorbance dépend de la concentration de ces groupements. Des pastilles de KBr contenant les oxyhydroxydes de fer ont été préparées en pesant 1 mg d'oxyhydroxyde de fer pour 300 mg de KBr selon la méthode utilisée par Schwertmann et Cornell (1991). Les spectres infrarouge ont été obtenus en absorbance à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Bomem Michelson MB-102) en utilisant l'azote sec comme référence. Un total de 10 balayages a été effectué pour chaque échantillon à une résolution de 2 cm^{-1} avec un détecteur DTGS 2 mm. Les spectres ont par la suite été traités à l'aide du logiciel Spectra Calc.

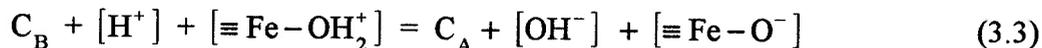
3.2.3 Titrages acide-base

Comme aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature au sujet des constantes d'acidité et de la concentration de sites de la Si-ferrihydrate, nous avons dû effectuer des titrages acide-base pour les déterminer. Le pH au point de charge nulle (pH_{zpc}), c'est-à-dire le pH auquel la concentration de charges positives est égale à la concentration de charges négatives à la surface de l'oxyhydroxyde de fer, peut également être obtenu à partir des courbes de titrage acide-base. Cette valeur est la même indépendamment de la force ionique si on utilise un électrolyte indifférent; en effet, les ions de l'électrolyte ne s'adsorbent pas spécifiquement sur l'oxyhydroxyde de fer donc ne contribuent pas à la charge de la surface. On peut obtenir le pH_{zpc} de la Si-ferrihydrate par des graphiques du pH en fonction de la concentration d'acide ajouté, au point de rencontre de courbes de forces ioniques différentes. Comme à tous les points d'une courbe de titrage la condition d'électroneutralité doit être vérifiée, dans le cas d'une suspension d'oxyhydroxyde de fer, l'équation complète peut s'écrire:

$$[\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+] - [\equiv\text{Fe}-\text{O}^-] = C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{X}] + [\text{Y}] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] - 2[\text{FeOH}^{2+}] - [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] \quad (3.2)$$

où C_A et C_B sont respectivement les concentrations d'acide et de base ajoutées au système; $[\text{X}]$ est la concentration de sites sur les parois pouvant réagir avec H^+ ou OH^- (bouteille); $[\text{Y}]$ est la concentration d'acide ou de base (contamination) pouvant être introduits par l'électrolyte; $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ sont les concentrations de bicarbonate et de carbonate pouvant être introduites par contamination avec le CO_2 de l'air; $[\text{FeOH}^{2+}]$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$ sont les concentrations de ces espèces provenant de la dissolution de l'oxyhydroxyde de fer.

L'importance de ces facteurs a été vérifiée à la section 4.1.3.1 et l'équation d'électroneutralité adaptée à notre système devient:



On doit donc titrer une suspension de l'oxyhydroxyde de fer dans la solution d'électrolyte indifférent. Comme on connaît les concentrations d'acide (C_A) et de base (C_B) ajoutées et qu'on mesure le pH, on peut tracer une courbe du pH en fonction de TOTH (C_A-C_B) telle que montrée à la figure 4.4.

La méthode utilisée pour les titrages est semblable à celle utilisée par Hayes *et al.* (1991). Les titrages acide-base ont été effectués à trois forces ioniques différentes (0.001, 0.005 et 0.01 M) de façon à déterminer le pH_{zpc} de la Si-ferrihydrite. Une suspension de Si-ferrihydrite a été introduite dans une bouteille de 60 mL en HDPE. La force ionique était ajustée avec du $NaNO_3$ de qualité Suprapur et le volume complété à 20 mL avec de l'eau ultra-pure de façon à avoir une surface d'oxyhydroxyde de fer d'environ $300 \text{ m}^2/\text{L}$. On a laissé le solide s'hydrater pendant environ 5 jours avant d'effectuer les titrages afin de permettre au système de s'équilibrer. Par la suite, de l'azote était barboté dans la suspension pendant environ une heure afin d'éliminer une bonne partie du CO_2 . Tout en barbotant, on a ajouté une quantité connue d'acide de concentration connue (HNO_3) afin d'abaisser le pH autour de 4 et ainsi favoriser le départ du CO_2 . De faibles volumes connus de NaOH de concentration connue ont ensuite été ajoutés en attendant que le pH soit stable entre chaque ajout (dérive < 0.1 unité/minute), jusqu'à un pH d'environ 10. De l'acide était rajouté au système afin de s'assurer qu'il n'y avait pas d'hystérèse. La force ionique était ensuite augmentée en ajoutant le sel $NaNO_3$. Après avoir laissé équilibrer environ 1 heure, on répétait le titrage avec la base, le système était réacidifié, on changeait de nouveau la force ionique et on titrait.

Les titres de l'acide et de la base ont été vérifiés par titrage d'une solution de sel (Tris-hydroxyméthyle)aminométhane (THAM) pour HNO_3 et potassium hydrogène phtalate (PHT) pour NaOH). La quantité de fer totale dans le système a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme en dissolvant une partie de la suspension dans de l'acide chlorhydrique concentré Aristar.

3.2.4 Surface spécifique

Pour déterminer la surface spécifique des oxyhydroxydes de fer, la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est parmi les méthodes les plus utilisées. Elle se base sur le principe que lorsqu'un gaz est mis en contact avec un solide (fine poudre) à une température près de la température de condensation du gaz, une certaine quantité de ce gaz est physiquement adsorbée à la surface du solide. Si le volume de gaz adsorbé à des séries de pressions de gaz connues est mesuré, il est possible de déterminer la surface spécifique du solide en faisant la moyenne de l'isotherme de BET.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de surface spécifique BET (modèle 2100 A de Micromeritics) au Centre de Recherches Minérales du Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec. L'échantillon en poudre a été placé à 200°C sous vide 20 heures afin d'éliminer l'eau adsorbée physiquement. Le gaz utilisé pour les analyses était l'azote à la température de l'azote liquide. La surface spécifique mesurée de cette façon donne en général des résultats très reproductibles mais Schwertmann et Cornell (1991) soutiennent que cette méthode sous-estimerait la valeur de surface spécifique dû à la formation d'aggrégats empêchant le gaz d'atteindre tous les pores. De plus, il semble que les résultats dépendent beaucoup de la période de désorption de l'eau adsorbée (Yates, 1975). Néanmoins, nous avons utilisé cette méthode afin de déterminer la surface spécifique de la Si-ferrihydrite puisqu'aucune donnée de la littérature n'était disponible.

3.3 Contamination et pertes par adsorption

Comme on voulait déterminer la quantité d'arséniate adsorbée sur des oxyhydroxydes de fer, il était très important de savoir s'il y avait contamination ou adsorption de l'arsenic par le matériel utilisé. On devait donc mettre les contenants de réaction, l'électrode de pH, la seringue et les aiguilles en contact avec des solutions d'arséniate et vérifier si la concentration d'arsenic variait en fonction du temps.

Deux pH extrêmes ont été étudiés: un pH acide de 3 et un pH basique de 11. Le pH acide a été ajusté avec du HNO_3 et le pH basique avec du NaOH . Pour chaque pH, on a effectué l'expérience en triplicata (concentration initiale d'arsenic entre 120 et 195 nM) avec un témoin à une force ionique égale à 0.01 ajustée avec du NaNO_3 . Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Orion Research modèle 701 A et d'une électrode de pH combinée Fisher.

Afin de vérifier s'il y avait contamination et/ou perte par adsorption, on a dû échantillonner en fonction du temps. Les échantillons prélevés ont été placés dans des contenants en polyéthylène pour spectrophotomètre d'absorption atomique avec fournaise de graphite et on a mesuré l'arsenic.

Lors de l'étude de la contamination et/ou adsorption par l'électrode de pH, la seringue et les aiguilles, on a dû faire tremper ce matériel environ trente minutes par jour dans les solutions d'arsenic. Pour ce qui est des autres expériences, on a laissé le matériel en contact avec la solution pendant trois jours.

3.4 Détermination du temps d'équilibration

Des expériences ont été menées pour déterminer le temps d'attente nécessaire pour les expériences d'adsorption. Pour ces expériences menées en triplicata, 30 mL d'une suspension de l'oxyhydroxyde de fer étudié était introduite dans chaque bouteille de 60 mL en HDPE et

ultrasonifiée pendant 10 minutes afin d'homogénéiser la suspension. La force ionique était ensuite ajustée à 0.01 M avec NaNO_3 et le volume était complété à 40 mL avec de l'eau ultra-pure pour avoir une concentration de fer de 1 mM. Par la suite, de l'azote était barboté dans les suspensions pendant 30 minutes afin d'éliminer une bonne partie du gaz carbonique. Lorsque les suspensions étaient dégazées, elles étaient introduites dans une enceinte fermée (Anaerobic system, modèle 1025 de Forma Scientific) sous atmosphère d'azote ultra-pur. Ceci est très important car la cinétique de réaction sert à déterminer le temps d'atteinte de l'équilibre d'adsorption de l'arsenic avec l'oxyhydroxyde de fer. Or, si le pH varie dû à une invasion de CO_2 pendant l'expérience de cinétique, le temps d'atteinte de l'équilibre sera faussé, puisque l'adsorption de l'arsenic sur les oxyhydroxydes de fer dépend du pH.

Le pH du milieu réactionnel était ajusté avec une solution de NaOH dont le volume à ajouter avait été estimé auparavant afin d'obtenir un volume final de la suspension de 40 mL. Le pH d'étude de la cinétique d'adsorption a été établi par la méthode d'essais et erreurs pour chaque phase solide. En effet, quelques essais ont été nécessaires afin de déterminer, pour chaque phase solide, le pH auquel on retrouvait environ 50% d'adsorption de façon à voir évoluer l'adsorption en fonction du temps. On ajoutait ensuite As(V) pour obtenir une concentration finale de 200 nM d'As. Une même concentration de As(V) était également introduite dans une bouteille contenant l'électrolyte sans suspension (témoin qui permettait de connaître la concentration de As(V) ajoutée). Les milieux réactionnels et le témoin étaient ensuite agités continuellement.

Des échantillons de suspension étaient prélevés à différents intervalles de temps. L'échantillonnage a été effectué dans la boîte à gants à l'aide d'une pipette calibrée à 1 mL avec laquelle on a prélevé des parties aliquotes de la suspension. Ces échantillons ont été placés dans des contenants coniques en polyéthylène qui ont été fermés hermétiquement avant de les sortir de la boîte à gants. Ces suspensions ont été centrifugées à 20 000 g (10 minutes) et les

surnageants récoltés à l'aide d'une seringue à travers le bouchon de façon à éviter le plus possible le contact de la solution avec le CO_2 . L'arsenic était ensuite dosé dans le surnageant. Le pH a été mesuré dans la boîte à gants à chaque échantillonnage afin de vérifier qu'il demeurait constant.

3.5 Protocole adopté pour les expériences d'adsorption à différents pH

Pour les expériences d'adsorption de As(V) sur la lépidocrocite, la goethite et la Si-ferrihydrate, des suspensions de l'oxyhydroxyde de fer étudié étaient introduites dans trois bouteilles de HDPE de 60 mL, ultrasonifiées et ajustées à des forces ioniques de 0.01 M ajustées avec du NaNO_3 (pour la lépidocrocite et la Si-ferrihydrate) ou 0.025 M correspondant au pH de départ (pour la goethite). Les concentrations de fer lors des expériences étaient de 1 mM. Une quatrième bouteille ne recevait que l'électrolyte indifférent (sans suspension) et servait de témoin. Après avoir barboté avec N_2 (30 minutes), toutes les bouteilles étaient introduites dans la boîte à gants et le pH dans les trois bouteilles contenant les suspensions était ajusté avec une solution de NaOH à des valeurs initiales qui variaient de 0.1 unité de pH d'une bouteille à l'autre. Le pH du témoin (sans oxyhydroxyde de fer) était ajusté à la même valeur que l'une des trois bouteilles contenant la suspension. On ajoutait ensuite As(V) dans les quatre bouteilles pour obtenir une concentration totale d'arsenic d'environ 200 nM.

Les milieux réactionnels étaient alors agités continuellement pendant le temps nécessaire à l'équilibration, tel que prédéterminé pour chaque oxyhydroxyde de fer dans les expériences de cinétique d'adsorption (voir section 3.4). Après ce temps, on mesurait le pH et on prélevait trois échantillons de 1 mL de suspension dans chaque bouteille. Le pH des milieux réactionnels était alors abaissé de 0.3 unités avec un volume connu de HNO_3 . On attendait de nouveau le temps nécessaire pour l'équilibration, on mesurait le pH et on prélevait des parties aliquotes de 1 mL de suspension. Cette procédure se répétait jusqu'à ce qu'on atteigne 100% d'adsorption.

Pour les expériences d'adsorption impliquant l'oxyhydroxyde de fer amorphe, on a ajouté simultanément des suspensions à autant de bouteilles qu'il y avait de valeurs de pH. Nous avons procédé de cette façon car cet oxyhydroxyde de fer est susceptible de se transformer en goethite (particulièrement aux valeurs de pH élevées); pour minimiser cette transformation, nous avons décidé de minimiser le temps de séjour de la suspension dans le milieu réactionnel. De plus, la force ionique n'a pas été ajustée avec NaNO_3 . Ce sont les seuls changements apportés à la procédure décrite pour les autres oxyhydroxydes de fer.

Les parties aliquotes de 1 mL de suspension prélevées après les temps d'équilibration l'ont été pour y effectuer trois types de mesures. L'une de ces parties aliquotes, prélevée après chaque temps d'équilibration, était placée, dans la boîte à gants, dans de petits contenants coniques de polyéthylène (2 mL) qui étaient fermés hermétiquement avec des bouchons de polyéthylène. Les échantillons étaient ensuite sortis de la boîte à gants et centrifugés (20 000 g; 10 minutes); une partie du surnageant était prélevée à travers le couvercle à l'aide d'une seringue et placée dans un autre contenant pour y doser Fe ($[\text{Fe}_{\text{sum}}]$) et As ($[\text{As}_{\text{sum}}]$) par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les concentrations d'arsenic mesurées dans le surnageant ($[\text{As}_{\text{sum}}]$) représentent en principe la somme d'As dissous ($[\text{As}_{\text{diss}}]$) et d'As adsorbé sur des colloïdes d'oxyhydroxydes de fer ($[\text{As}_{\text{coll}}]$) (équation 3.4) qui ne sont pas enlevés par centrifugation. À l'aide des relations 3.4, 3.5 et 3.6, on peut calculer la concentration d'arsenic dissous ($[\text{As}_{\text{diss}}]$).

$$[\text{As}_{\text{sum}}] = [\text{As}_{\text{coll}}] + [\text{As}_{\text{diss}}] \quad (3.4)$$

$$[\text{Fe}_{\text{sum}}] = [\text{Fe}_{\text{coll}}] + [\text{Fe}_{\text{diss}}] \quad (3.5)$$

$$\frac{\{\text{As}\}}{\{\text{Fe}\}} = \frac{[\text{As}_{\text{coll}}]}{[\text{Fe}_{\text{coll}}]} \quad (3.6)$$

Avec l'équation 3.5, on peut poser que la concentration de fer dans le surnageant ($[Fe_{\text{sum}}]$) est égale à la concentration de fer colloïdal ($[Fe_{\text{coll}}]$) puisque la concentration de fer dissous ($[Fe_{\text{diss}}]$) est très faible pour les pH étudiés (Figure 3.2). Dans l'équation 3.6, le terme $\{Fe\}$ correspond à la concentration de l'oxyhydroxyde de fer, $\{As\}$ à la concentration d'arsenic adsorbée, $[As_{\text{sum}}]$ et $[As_{\text{coll}}]$ à la concentration d'arsenic dosée dans le surnageant et colloïdale respectivement. Comme on connaît la concentration de Fe ($\{Fe\}$) ajoutée au système, la concentration d'As ($\{As\}$) adsorbée estimée et la concentration de fer colloïdal ($[Fe_{\text{coll}}]$), on peut calculer la concentration d'arsenic colloïdal ($[As_{\text{coll}}]$) par l'équation 3.6. Ensuite, à l'aide de la relation 3.4, on peut calculer la concentration d'As dissous ($[As_{\text{diss}}]$) puisqu'on connaît la concentration d'As dans le surnageant ($[As_{\text{sum}}]$).

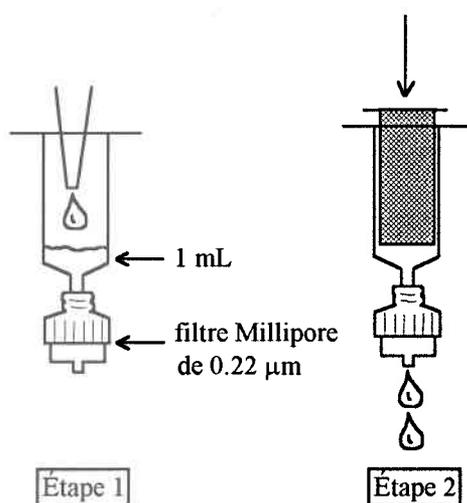


Figure 3.1: Système utilisé pour filtrer sous atmosphère d'azote

Certaines parties aliquotes de 1 mL n'ont été prélevés qu'à des valeurs de pH élevées, où l'adsorption de As(V) est faible et n'est pas mesurable si on se base sur des changements de concentration d'As mesurée ($[As_{\text{sum}}]$). Il est préférable, à ces hautes valeurs de pH, de mesurer plutôt la concentration d'arsenic adsorbé. Ces parties aliquotes de 1 mL ont donc été filtrées dans la boîte à gants (Figure 3.1) et on a ensuite digéré le filtre (0.1 mL de HCl concentré Ultrex pendant 2 heures); on a complété à un volume connu et on y a dosé Fe et As. Les

concentrations de Fe mesurées ont permis de calculer le volume de suspension filtré et celles de As ont permis de déterminer la concentration de As adsorbé à l'oxyhydroxyde de fer, ($\{As\}$).

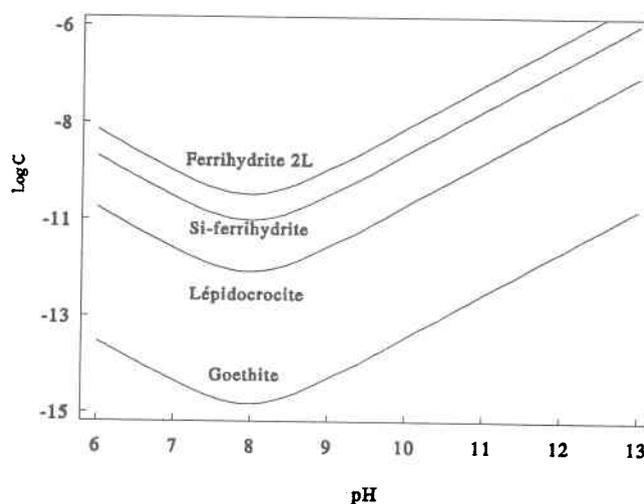


Figure 3.2: Solubilité des différents oxyhydroxydes de fer étudiés. Log de la concentration de fer dissous en fonction du pH.

D'autres parties aliquotes de 1 mL n'ont été prélevées qu'après le premier temps d'équilibration; elles ont été placées dans des contenants de téflon et acidifiées (1 mL de HCl concentré Ultrex) pour y dissoudre le fer et le doser par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme. Nous nous sommes basés sur ces mesures de concentrations de fer pour déterminer les concentrations totales de fer en suspension, $\{Fe\}$.

3.6 Méthodes d'analyse

3.6.1 Dosage de l'arsenic

Les concentrations d'arsenic ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique avec fournaise de graphite (Varian Techtron, Modèle SpectrAA-300; GTA-96). L'atomisation de l'arsenic doit se faire dans un gaz inerte afin d'éviter l'oxydation de la tige de graphite. C'est pourquoi l'argon a été utilisé; il amplifiait aussi le signal par rapport à l'azote. Afin d'optimiser davantage le signal lors de l'atomisation, on devait utiliser un modificateur de matrice avec

l'injection des échantillons dans l'appareil. Ce modificateur de matrice était composé de solutions de palladium 1000 mg/L, de nickel 1000 mg/L et de lanthane 1000 mg/L en volumes égaux. Le domaine de linéarité allait de 0 à 100 $\mu\text{g As/L}$ (1335 nM). Un échantillon certifié simulant la composition d'eau de rivière "NIST Certificate SRM 1643c" ($82.1 \pm 1.2 \mu\text{g/L}$) a été utilisé avec une dilution de quatre fois afin de vérifier la justesse de l'analyse. Pour un volume d'injection de 44 μL , la limite de détection calculée selon l'équation 3.7 pour la méthode de dosage utilisée était d'environ 1 $\mu\text{g As/L}$ (13 nM) dépendant de l'état de la tige de graphite et de la matrice étudiée.

$$\text{Limite de détection} = 2.37 \cdot \sigma \quad (3.7)$$

où σ est l'écart type sur la moyenne de 8 mesures différentes du même échantillon et 2.37 est la valeur de la fonction t pour une limite de confiance de 95% correspondant à 7 degrés de liberté. Afin de vérifier l'influence de la force ionique des échantillons sur les mesures d'arséniate, des échantillons de forces ioniques différentes ont été dosés. La force ionique a été ajustée avec du nitrate de sodium (NaNO_3). Les résultats de ces analyses nous ont démontré que des forces ioniques de la solution entre 0.01 et 1 M n'influençaient pas la limite de détection lors du dosage de l'arsenic par spectrophotométrie d'absorption atomique avec fournise de graphite.

Lorsque la concentration de As était plus faible que 2 $\mu\text{g/L}$, on a procédé à des injections multiples de plus grands volumes d'échantillon. En effet, jusqu'à cinq parties aliquotes de 60 μL étaient injectées successivement et soumises aux étapes préliminaires de séchage et l'échantillon était ensuite calciné puis atomisé. La limite de détection mesurée pour cette méthode de dosage était de 0.5 $\mu\text{g As/L}$ (7 nM).

3.6.2 Dosage du fer

Le fer colloïdal se retrouve en faibles concentrations dans les échantillons; aussi, sa concentration a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec fournaise de graphite (Varian Techtron, Modèle SpectrAA-300; GTA-96). Le domaine de linéarité va de 0 à 100 $\mu\text{g Fe/L}$ (1800 nM). Le volume de chaque injection a été fixé à 10 μL et on ajoutait 2 μL d'acide nitrique 0.25% afin d'aider à l'atomisation du fer colloïdal. La limite de détection mesurée pour cette méthode de dosage était de 5 $\mu\text{g Fe/L}$ (90 nM).

La concentration de fer total (dissous dans HCl concentré) a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (Varian Techtron, SpectrAA-20).

3.7 Extraction des paramètres

L'extraction des paramètres (constantes d'acidité intrinsèques, constantes intrinsèques d'adsorption de As(V) et concentration de sites) a été effectuée à l'aide du logiciel FITEQL (Westall, 1982) version 2.0. Il s'agit d'un programme itératif, d'optimisation non linéaire, basé sur la méthode de Gauss pour les problèmes sans contraintes. Il peut ajuster des paramètres (constantes d'équilibre, concentrations totales) dans un modèle d'équilibre chimique pour fournir le meilleur ajustement à des données expérimentales. Le modèle d'équilibre d'adsorption retenu ici est la version couche diffuse du modèle de complexation de surface, tel que décrit par Dzombak et Morel (1990).

3.7.1 Constantes d'acidité et concentration de sites de la Si-ferrihydrate

Les constantes d'acidité intrinsèques (voir section 2.2) ainsi que les concentrations totales de sites à la surface de la Si-ferrihydrate ont été obtenues avec FITEQL à partir des courbes de titrages acide-base de la Si-ferrihydrate (voir section 3.2.3) réalisés à plusieurs forces ioniques. Les erreurs estimées sur les données expérimentales, qu'il est nécessaire de fournir à FITEQL

pour calculer la fonction objective, sont regroupées dans le Tableau III.1. Avec chaque valeur optimisée, FITEQL analyse la propagation des erreurs et calcule la somme des carrés des écarts (SOS) et les degrés de liberté (DF). On retrouve dans le fichier de sortie, la variance générale qui est la somme des carrés des écarts divisée par le nombre de degrés de liberté (SOS/DF). Plus cette valeur se rapproche de 1, meilleure est l'optimisation. Et selon Westall (1982), une valeur comprise entre 0.1 et 20 indique un ajustement relativement bon.

Les données d'entrée sont les valeurs de H^+ ajouté, de H^+ mesuré (pH) à l'équilibre, ainsi que la valeur de surface spécifique.

Tableau III.1: Erreurs estimées pour les données expérimentales provenant des titrages acide-base et des expériences d'adsorption. (Modifié de Dzombak et Morel, 1990).

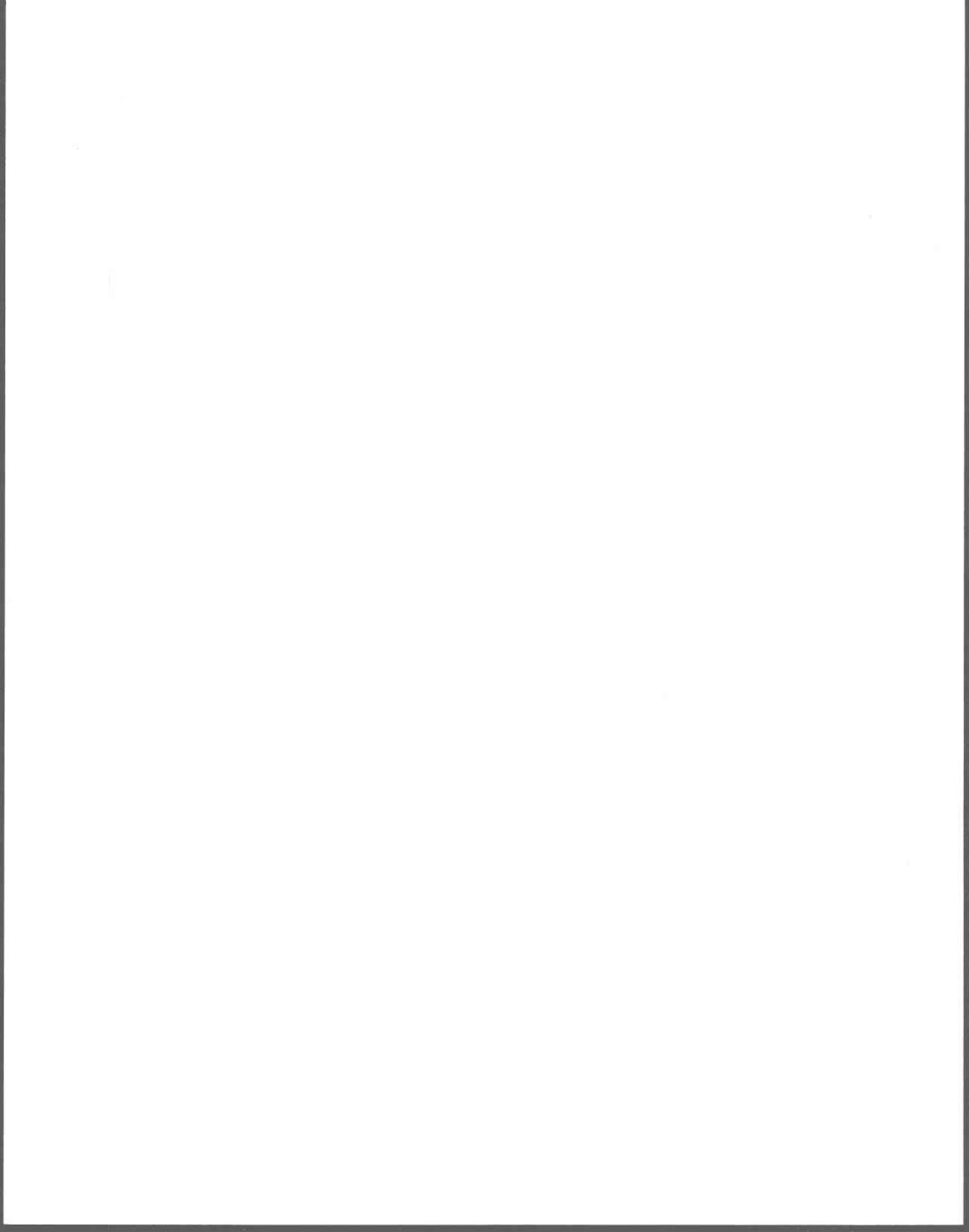
| Paramètre | Expérience | Erreur rel. | Erreur abs. | Note |
|------------------------|------------------------------------|-------------|--------------------|----------------------------------|
| ion libre H^+ | Titration acide-base | 0.10 | 0.0 | ± 0.04 unités pH |
| H^+ totale | Titration acide-base et adsorption | 0.01 | $0.01 \times \min$ | |
| ion libre H^+ | Adsorption | 0.05 | 0.0 | ± 0.02 unités pH |
| ion libre AsO_4^{3-} | Adsorption | 0.05 | 0.0 | ± 0.02 unités p AsO_4^{3-} |
| AsO_4^{3-} totale | Adsorption | 0.05 | $0.05 \times \min$ | |
| Fe totale | Adsorption | 0.05 | 0.0 | |

3.7.2 Constantes de complexation de l'As(V) avec les oxyhydroxydes de fer

Les constantes de complexation intrinsèques de l'As(V) avec les oxyhydroxydes de fer ont été obtenues avec FITEQL en analysant les courbes des expériences d'adsorption menées en fonction du pH tout en respectant le temps d'équilibration d'adsorption pour chaque oxyhydroxyde de fer étudié (voir section 3.5). Les données d'entrée sont ici les concentrations totales de As ajoutées, les concentrations d'arséniate libre, les concentrations de H^+ mesurées (pH) à l'équilibre, les constantes d'acidité intrinsèques, les concentrations de sites, les valeurs de surface spécifique et la stoechiométrie des réactions d'adsorption dont on veut obtenir les constantes d'adsorption intrinsèques. La concentration de l'ion libre se calcule à partir de la concentration d'arsenic en solution dosée et du pH. Les erreurs estimées sur les données expérimentales se retrouvent au Tableau III.1.

3.7.3 Calcul de spéciation

Les calculs de spéciation ont été effectués avec le logiciel d'équilibres chimiques HYDRAQL (Papelis *et al.*, 1988). Ce programme a en particulier été utilisé pour calculer les courbes du pourcentage d'arsenic adsorbé en fonction du pH, une fois que les constantes intrinsèques d'acidité et de complexation de surface avaient été extraites avec FITEQL. Il a aussi été utilisé pour calculer la concentration d' AsO_4^{3-} à partir de la concentration d'arsenic dissous ($[As_{diss}]$) et du pH. HYDRAQL a aussi été utilisé afin de calculer les courbes optimisées du pH en fonction de TOTH, une fois la concentration de sites et les constantes d'acidité extraites par FITEQL à l'aide des titrages acide-base réalisés pour la Si-ferrihydrite.



IV RÉSULTATS

4.1 Caractérisation des oxyhydroxydes de fer

4.1.1 Diffraction-X

Les spectres de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer synthétiques sont exprimés en intensité diffractée observée en fonction de l'angle de Bragg. Les spectres obtenus sont présentés à la figure 4.1, et les intensités relatives des bandes de distance d (Å) se retrouvent au tableau IV.1 où on les compare avec les réflexions caractéristiques de ces oxyhydroxydes de fer. Sur la figure 4.1, les lignes verticales correspondent aux réflexions et intensités caractéristiques des oxyhydroxydes de fer correspondants. On peut voir que les spectres de la goethite et de la lépidocrocite (figure 4.1 a et c) concordent bien avec ceux attendus. La Si-ferrihydrate donne six bandes sur le spectre de diffraction-X (figure 4.1 d). Ces pics peuvent être comparés avec ceux attendus pour de la ferrihydrate pure. La présence de silicium peut peut-être expliquer l'ordre d'intensité des pics obtenus par rapport à celui attendu. La ferrihydrate 2 lignes étant la phase la moins cristalline des quatre synthétisées, on devait donc s'attendre à obtenir un spectre de diffraction-X très peu cristallin. En effet, sur la figure 4.1b, on remarque seulement deux pics larges à 2.50 et 1.48 Å (35 et 63 degrés) ce qui correspond à un spectre de ferrihydrate moins bien cristallisé que celle dont le spectre apparaît sur la figure 4.1 d.

Tableau IV.1: Réflexions (\AA) et intensités relatives (I) caractéristiques (JCPDS, 1992) comparées à celles obtenues avec les oxyhydroxydes de fer synthétisés.

| Oxyhydroxyde de Fe | Expérimental | | Caractéristique | |
|-----------------------|------------------|-----|------------------|-----|
| | d_{hkl} | I | d_{hkl} | I |
| | (\AA) | (%) | (\AA) | (%) |
| Goethite | 4.21 | 100 | 4.18 | 100 |
| | 2.69 | 50 | 2.69 | 35 |
| | 2.45 | 90 | 2.45 | 50 |
| | 1.72 | 48 | 1.72 | 20 |
| Si-ferrihydrate | 2.52 | 66 | 2.50 | 100 |
| | 2.23 | 83 | 2.21 | 80 |
| | 1.98 | 57 | 1.96 | 80 |
| | 1.71 | 42 | 1.72 | 50 |
| | 1.51 | 78 | 1.51 | 70 |
| | 1.47 | 100 | 1.48 | 80 |
| Ferrihydrate 2 lignes | 2.50 | 70 | 2.50 | 100 |
| | 1.51 | 100 | 1.48 | 80 |
| Lépidocrocite | 6.28 | 100 | 6.26 | 100 |
| | 3.30 | 56 | 3.29 | 90 |
| | 2.47 | 43 | 2.47 | 80 |
| | 1.93 | 40 | 1.94 | 70 |
| | 1.73 | 15 | 1.73 | 40 |
| | 1.52 | 17 | 1.524 | 40 |

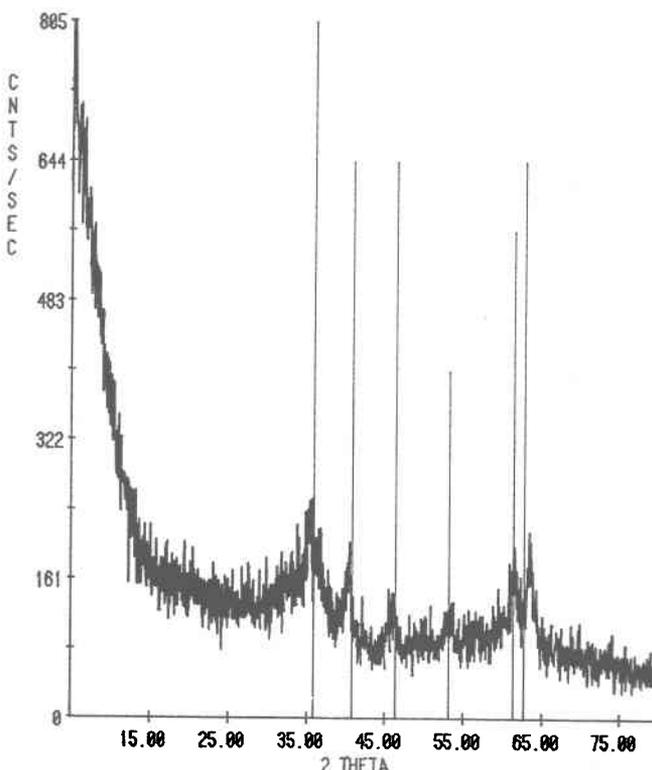
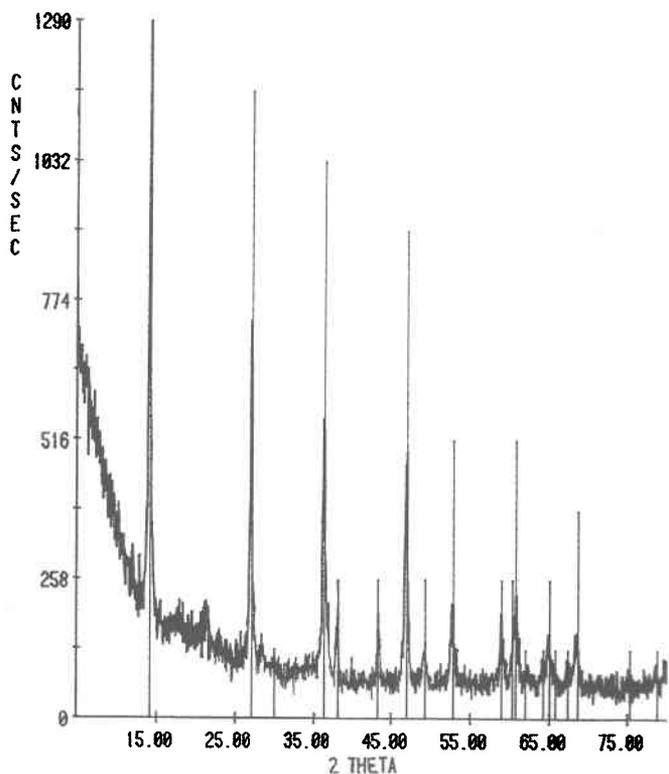
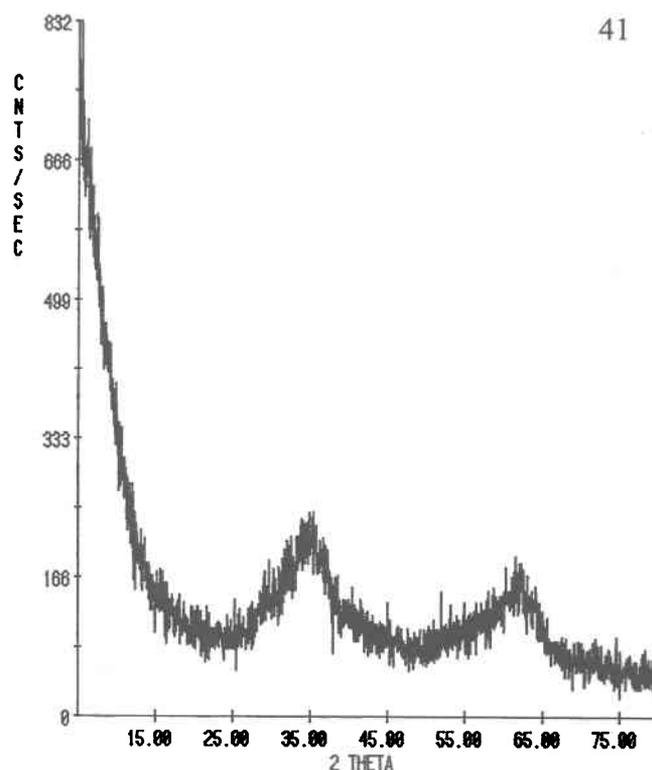
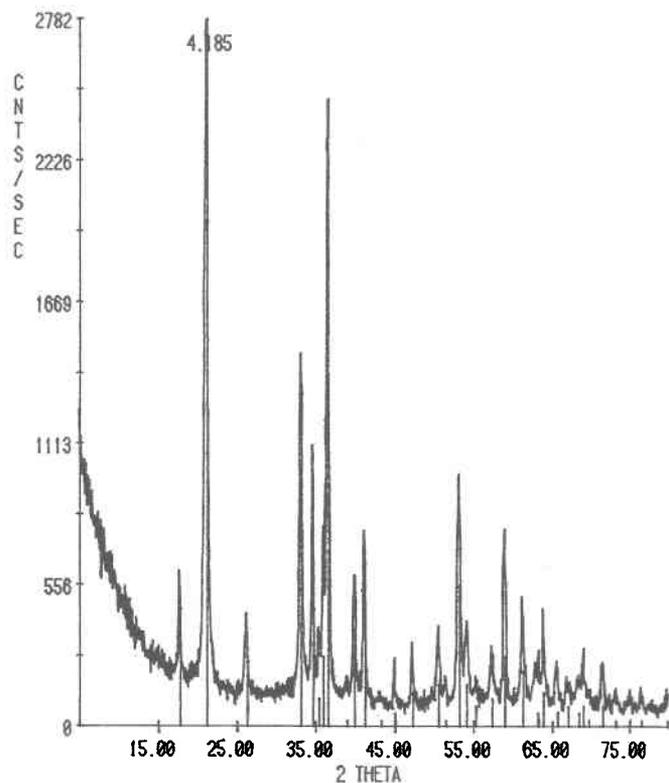


Figure 4.1: Spectres de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer synthétiques (a) Goethite, (b) Ferrihydrite 2 lignes, (c) Lépidocrocite et (d) Si-ferrihydrite.

4.1.2 Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une bonne méthode de caractérisation qui permet d'identifier rapidement si l'oxyhydroxyde de fer est cristallin. Elle est aussi très utile pour détecter la présence d'impuretés en faibles quantités (hématite, goéthite, nitrate ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) et carbonate (~ 1300 et $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$)). Les spectres infrarouge des oxyhydroxydes de fer synthétiques sont exprimés en absorbance en fonction de la longueur d'onde et sont présentés à la figure 4.2. La liste des pics et leur attribution respective se retrouve au tableau IV.2.

À première vue, les spectres infrarouge nous permettent de conclure rapidement que les oxyhydroxydes de fer dont les spectres apparaissent aux figures 4.2 a et c (goéthite et lépidocrocite) sont plus cristallins que les deux autres et que celui représenté à figure 4.2 b (ferrihydrite 2 lignes) est le moins cristallin des quatre. Tous les spectres nous montrent des bandes larges dans la région de 3000 cm^{-1} et une bande autour de 1640 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à la présence d'eau adsorbée sur les oxyhydroxydes et les groupements -OH des oxyhydroxydes de fer eux-mêmes. Les bandes d'absorbance obtenues avec la goéthite (Figure 4.2a) correspondent bien à celles attendues et on n'y retrouve aucun signe d'impureté. Le spectre de la lépidocrocite (Figure 4.2c) correspond assez bien aux valeurs caractéristiques mais la présence d'un petit pic à 890 cm^{-1} nous indique qu'il y a peut-être des traces de goéthite mêlée à la lépidocrocite synthétisée. La Si-ferrihydrite donne un spectre infrarouge (Figure 4.2d) qui correspond bien à celui attendu. On y voit aussi un petit pic à 1400 cm^{-1} qui est dû à la présence de nitrate qu'il n'a pas été possible d'éliminer malgré de nombreux lavages du solide. Schwertmann et Cornell (1991) ont observé le même pic après avoir soigneusement lavé le solide par dialyse. Il semble donc que le nitrate détecté ici soit sorbé sur la Si-ferrihydrite. Le pic large à 975 cm^{-1} nous indique la présence d'une elongation Si-O. Pour la silice, ce pic est localisé à 1080 cm^{-1} . Le déplacement à une fréquence plus faible pourrait alors être expliqué par la présence du lien Fe-O-Si. Ceci peut être confirmé par l'absence du pic à

975 cm^{-1} dans le spectre de la ferrihydrite 2 lignes (Figure 4.2b) qui ne contenait pas de silicium.

Tableau IV.2: Liste des principaux pics et leur attribution sur les spectres infrarouge des oxyhydroxydes de fer synthétiques.

| Oxyhydroxyde de fer | Fréquence (cm^{-1}) | Attribution |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Tous | Région 3000 [†] | Eau adsorbée (Élongation O-H) |
| Goethite | 1640 [†] | Eau adsorbée |
| | 890 ^{*†} | "Bending" O-H |
| | 795 ^{*†} | "Bending" O-H |
| | 640 [†] | Vibration Fe-O |
| Lépidocrocite | 1160,1020 et 750 ^{*†} | "Bending" O-H |
| | 1975 et 1890 [†] | non disponible |
| | 1635 [†] | Eau adsorbée |
| | 890 | Traces de goethite |
| | 585 [†] | Vibration Fe-O |
| | 535 [†] | Vibration Fe-O |
| Si-ferrihydrite | 1630 [†] | Eau adsorbée |
| | 1400 [†] | Nitrate NO_3^- |
| | 975 [*] | Élongation Si-O |
| | 695 ^{*†} | Élongation Fe-O |
| | 575 et 465 ^{*†} | Vibration Fe-O |
| Ferrihydrite 2 lignes | 1640 [†] | Eau adsorbée |
| | 710 ^{*†} | Élongation Fe-O |
| | 600 et 465 ^{*†} | Vibration Fe-O |

* Bandes caractéristiques de l'oxyhydroxyde de fer mentionné.

† Bandes observées aussi sur les spectres correspondants de Schwertmann et Cornell (1991).

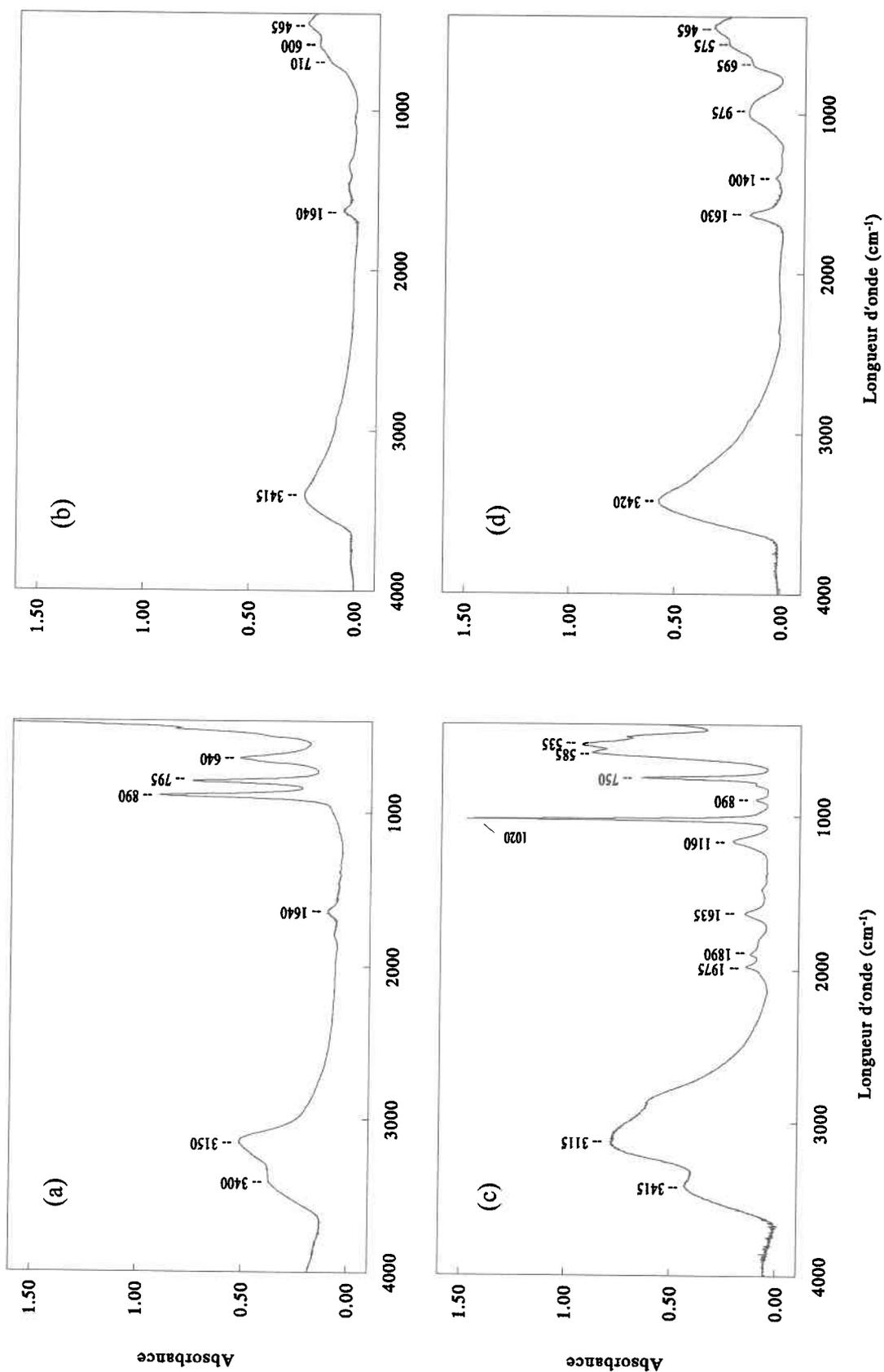


Figure 4.2: Spectres infrarouge des oxyhydroxydes de fer synthétiques (a) Goethite, (b) Ferrihydrate 2 lignes, (c) Lépidocrocite et (d) Si-ferrihydrate.

4.1.3 Constantes d'acidité et concentration de sites des oxyhydroxydes de fer

Des titrages acide-base (voir section 3.2.3) ont été réalisés afin de déterminer les constantes d'acidité intrinsèques de la Si-ferrihydrite ainsi que la concentration de sites à la surface de cet oxyhydroxyde de fer.

4.1.3.1 Vérification de l'effet de l'électrolyte

Des solutions de l'électrolyte seul ont été titrées afin de déterminer s'il y avait contamination de la solution par le NaNO_3 utilisé. Les courbes obtenues se retrouvent à la figure 4.3, sous forme de graphique du pH en fonction de la concentration totale de H^+ ajoutée (TOTH). On voit qu'il n'y a aucun effet de l'électrolyte puisque à une TOTH donnée tous les points de forces ioniques différentes ont un même pH. De plus, on peut éliminer l'effet du CO_2 et des sites possibles sur les parois dans l'équation 3.2 puisqu'on ne remarque aucun effet du gaz carbonique et des contenants sur les courbes de titrage de l'électrolyte seul comparé à celle qu'on devrait obtenir pour l'eau pure. De plus, on ne remarquait aucun effet d'hystérèse lorsqu'on ajoutait l'acide pour revenir au pH initial après un titrage basique, suggérant une contribution négligeable de $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ dans l'équation d'électroneutralité (équation 3.2). La contribution de la dissolution de l'oxyhydroxyde de fer à l'équation 3.2 est aussi négligeable; tel que montré à la figure 3.2 pour le domaine de pH étudié, les concentrations de FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ sont de l'ordre de 10^{-8} M tandis que les concentrations d'acide et de base ajoutées au système sont de l'ordre de 10^{-4} M. Ainsi, on peut simplifier la relation 3.2 par la relation 3.3 pour l'équation d'électroneutralité du système étudié.

4.1.3.2 Titrages acide-base

Les résultats détaillés de titrages acide-base sont données à l'Annexe 2. Les courbes de titrage de la Si-ferrihydrite sont représentées à la figure 4.4 sous forme de graphique du pH en

fonction de la concentration totale de H^+ ajoutée (TOTH). Le pH du point de rencontre des trois courbes de forces ioniques différentes est le pH_{zpc} de l'oxyhydroxyde de fer étudié. Si on compare cette valeur de pH_{zpc} de **5.80** avec la valeur de 6.20 de Anderson et Benjamin (1985) et la valeur de 6.10 de Schwertmann et Fechter (1982) pour une ferrihydrite contenant la même quantité de Si, on voit qu'elles concordent assez bien.

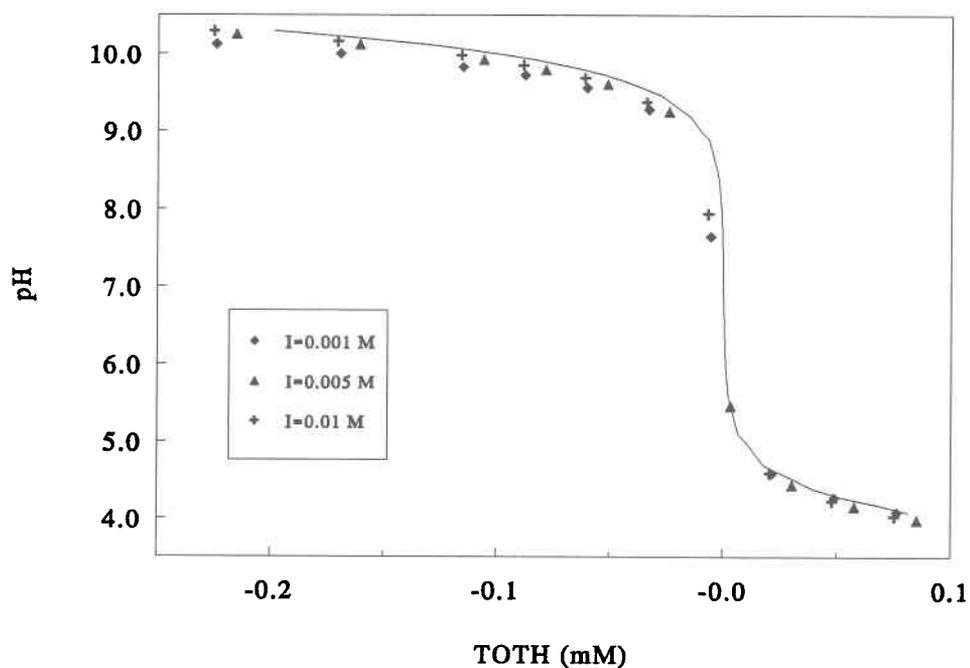


Figure 4.3: Courbe de titrage du pH en fonction de la concentration totale d'acide ajouté (TOT) de l'électrolyte seul (NaNO_3) à des concentrations 0.001 (◆), 0.005 (▲) et 0.01 M (⊕). La courbe en trait plein correspond à la courbe qu'on devrait obtenir pour de l'eau pure.

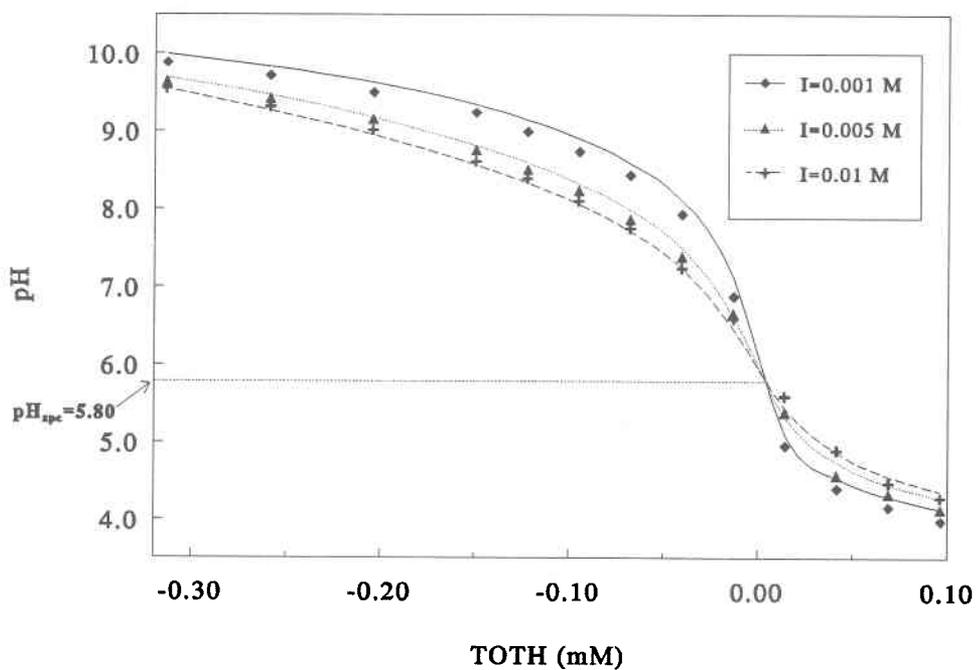


Figure 4.4: Courbe de titrage du pH en fonction de la concentration totale d'acide ajouté (TOT) de la Si-ferrihydrite à des forces ioniques 0.001 (◆), 0.005 (▲) et 0.01 M (⊕). Les courbes sont optimisées à partir de la moyenne des constantes d'acidité et de la concentration de sites extraites.

4.1.4 Surface spécifique

La valeur de surface spécifique de la Si-ferrihydrate mesurée par la méthode de BET décrite à la section 3.2.4 se retrouve au tableau IV.3 ainsi que les valeurs de la littérature utilisées pour la goethite, la lépidocrocite et la ferrihydrate 2 lignes.

Tableau IV.3: Valeurs de surface spécifique mesurées par la méthode de BET pour la Si-ferrihydrate, la goethite, la lépidocrocite et la ferrihydrate 2 lignes.

| Oxyhydroxyde de fer | A | Source |
|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| | (m ² /g) | |
| Si-ferrihydrate | 163 | Cette étude |
| Goethite | 66 | Mesueret et Fish (1992) |
| Lépidocrocite | 142 | Davies (1986) |
| Ferrihydrate 2 lignes | 600 | Dzombak et Morel (1990) |

4.2 Contamination et/ou pertes par adsorption

Les expériences visant à vérifier s'il y avait contamination et/ou pertes d'arsenic par adsorption sur le matériel utilisé ont été réalisées à deux pH extrêmes (3 et 11). Les résultats de ces tests sont représentés aux figures 4.5 et 4.6 sous forme de graphiques de l'évolution de la concentration d'arsenic en fonction du temps de contact. Un test de Student réalisé sur les droites des graphiques des figures 4.5 et 4.6 a montré que les pentes de toutes les droites n'étaient pas significativement différentes de zéro. C'est-à-dire qu'il n'y a aucune variation significative de la concentration d'arsenic total en fonction du temps. Ainsi, on peut conclure qu'il n'y a aucune contamination ni pertes par adsorption importantes à aucun des deux pH étudiés, et ce autant pour les contenants de réaction en polyéthylène que pour l'électrode de pH.

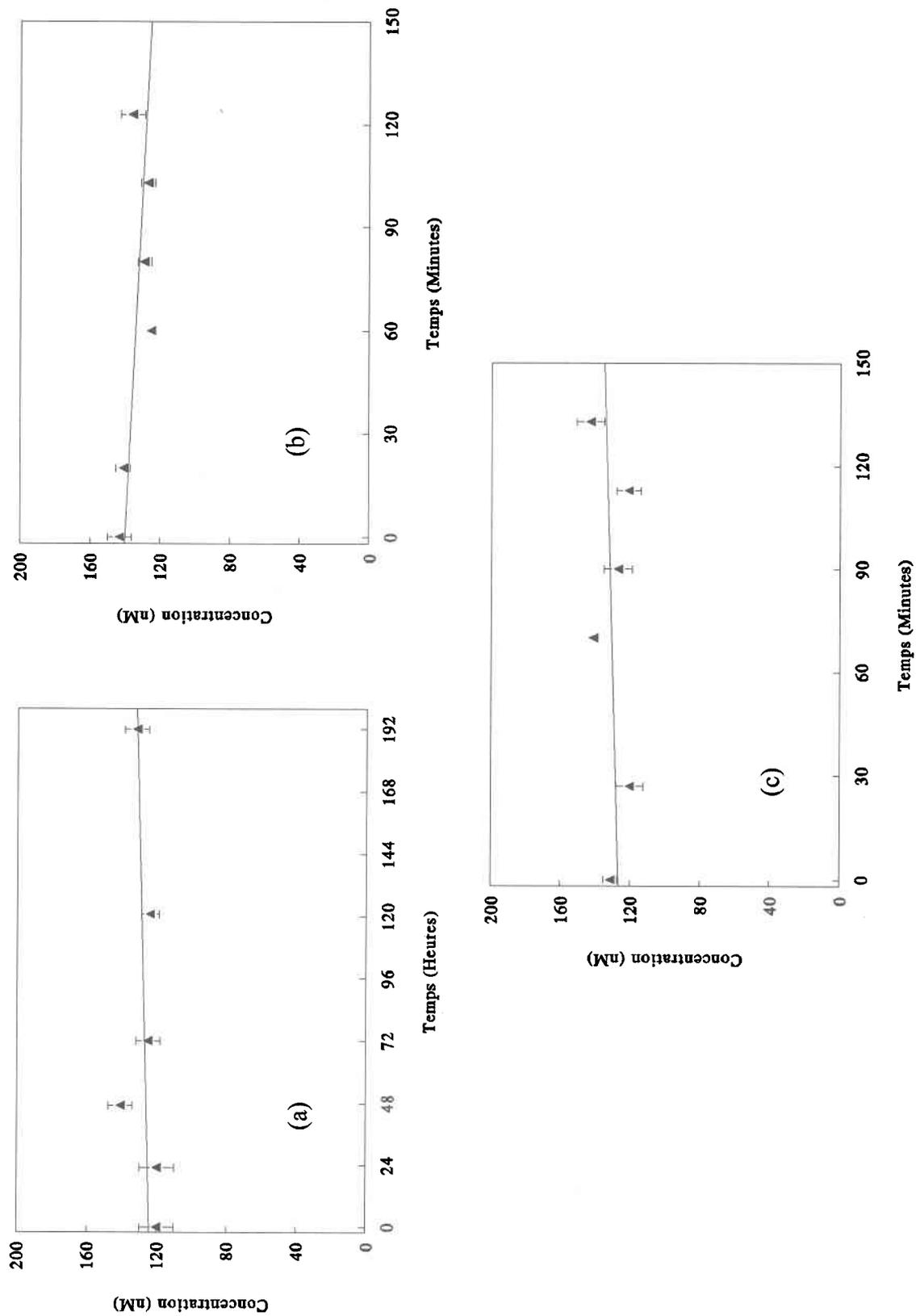


Figure 4.5: Concentration d'arsenic dissous en fonction du temps de contact pour les expériences de contamination et/ou pertes par adsorption à pH 3 sur (a) bouteilles de HDPE, (b) électrode de pH et (c) seringue et aiguille.

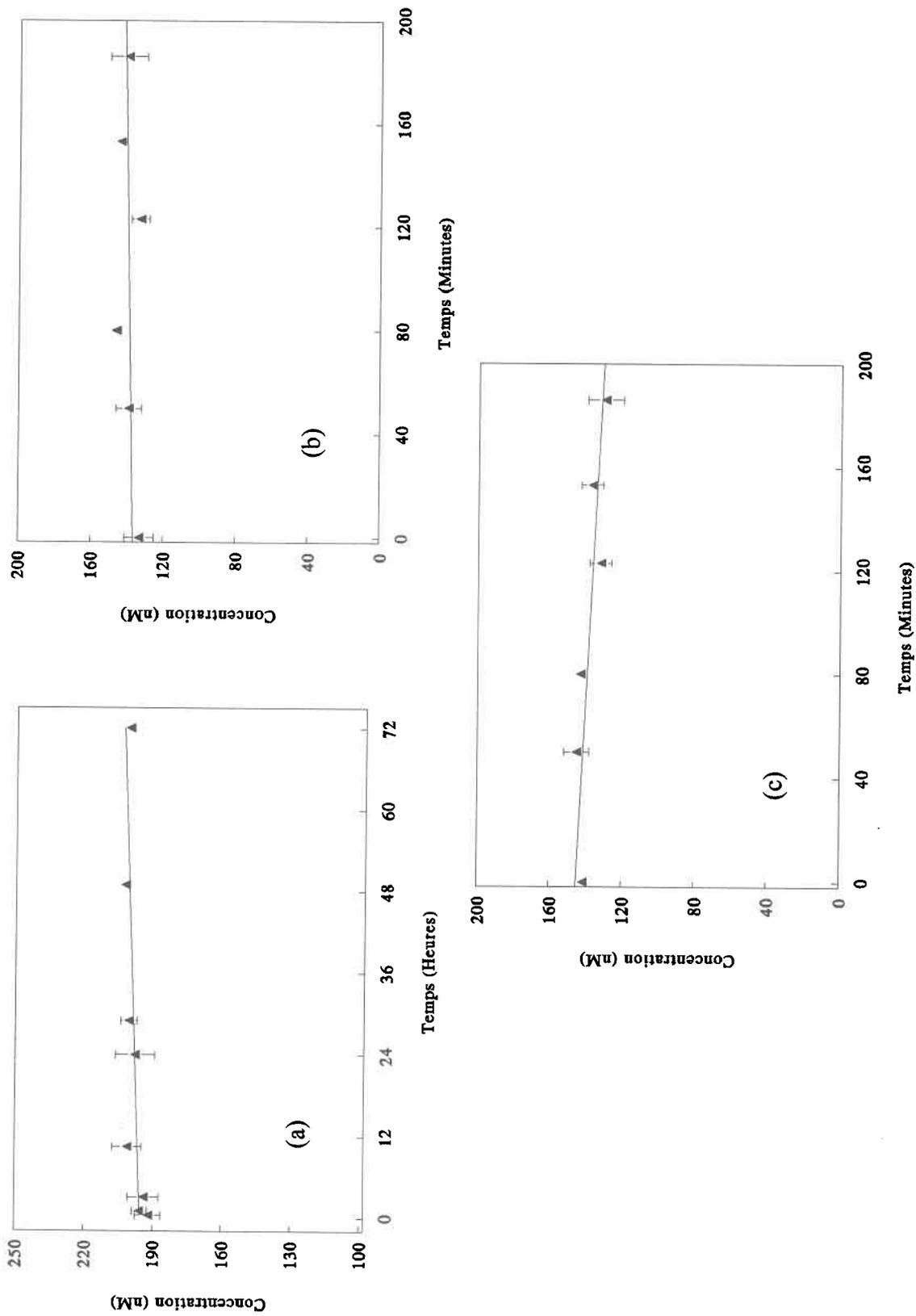


Figure 4.6: Concentration d'arsenic dissous en fonction du temps de contact pour les expériences de contamination et/ou pertes par adsorption à pH 11 sur (a) bouteilles de HDPE, (b) élektrode de pH et (c) seringue et aiguille.

4.3 Détermination du temps d'équilibration

4.3.1 Maintien du pH

Le principal problème rencontré lors des expériences de cinétique d'adsorption était le maintien du pH à une valeur fixe. L'utilisation de contenants en HDPE était une solution efficace au problème qu'occasionnait l'emploi du verre pour effectuer les expériences de cinétique d'adsorption. Sur la figure 4.7, on peut voir la variation de pH enregistrée en fonction du temps lorsque la solution est soit dans un contenant de verre ou de HDPE. Le graphique nous montre que le pH demeure stable très longtemps lorsque la solution est conservée dans un contenant de HDPE, contrairement à ce qui est observé lorsque la solution est conservée dans un contenant de verre.

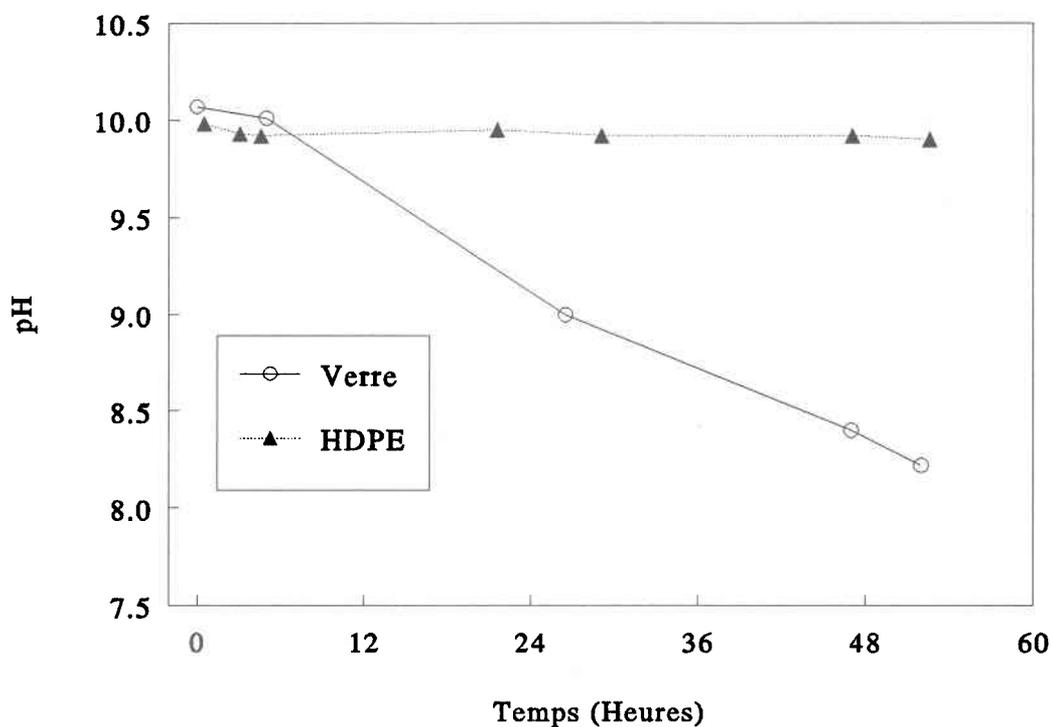


Figure 4.7: Évolution du pH en fonction du temps dans des contenants en verre (O) et en HDPE (▲).

4.3.2 Détermination du temps d'équilibration

Les expériences de cinétique d'adsorption ont été réalisées selon la procédure décrite à la section 3.4. Les résultats sont regroupés sous forme de graphiques de l'évolution de la concentration d'arsenic en fonction du temps à un pH fixe pour chaque oxyhydroxyde de fer synthétisé (Figures 4.8 et 4.9). Sur tous les graphiques, on remarque la présence d'un témoin ne contenant pas d'oxyhydroxyde de fer, ce qui nous démontre une fois de plus qu'il n'y a pas de contamination ni pertes par adsorption sur le matériel au cours de ces expériences. Ces graphiques nous permettent de déterminer les temps d'équilibration de l'adsorption de l'arsenic dissous avec les oxyhydroxydes de fer. On choisit le temps d'équilibration pour chaque oxyhydroxyde de fer étudié à l'endroit où la courbe de cinétique d'adsorption atteint un plateau; c'est-à-dire où il n'y a plus de variation de la concentration d'arsenic en fonction du temps.

La figure 4.8a nous montre la courbe de cinétique de l'adsorption de l'arsenic sur la goethite à pH 10.8. On peut voir qu'après 36 heures, l'équilibre semble atteint et nous avons choisi un temps de 72 heures pour l'équilibration de l'arsenic avec la goethite. La figure 4.8b nous montre la courbe de cinétique de l'adsorption de l'arsenic sur la lépidocrocite à pH 10.7. On peut voir qu'après 24 heures l'équilibre semble atteint et nous avons choisi ce temps pour l'équilibration de l'arsenic avec la lépidocrocite. La figure 4.9a nous montre la courbe de cinétique de l'adsorption de l'arsenic sur la ferrihydrite 2 lignes à pH 11.4. On peut voir qu'après 24 heures un plateau est atteint et nous avons choisi un temps de 24 heures pour l'équilibration de l'arsenic avec la ferrihydrite 2 lignes. La diminution observée après le plateau peut être attribué à la transformation de la ferrihydrite 2 lignes en goethite (voir section 5.2). La figure 4.9b nous montre la courbe de cinétique de l'adsorption de l'arsenic sur la Si-ferrihydrite à pH 9.5. On peut voir qu'après 24 heures l'équilibre semble atteint et nous avons choisi un temps de 24 heures pour l'équilibration de l'arsenic avec la Si-ferrihydrite.

On peut donc voir que l'équilibre d'adsorption de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer n'est obtenu qu'après un certain temps et que ceci est probablement dû à la diffusion de l'arséniate à l'intérieur des particules ou agrégats de particules d'oxyhydroxydes de fer coagulées, tel que suggéré pour les interactions du phosphate avec la ferrihydrite par Willett *et al.* (1988).

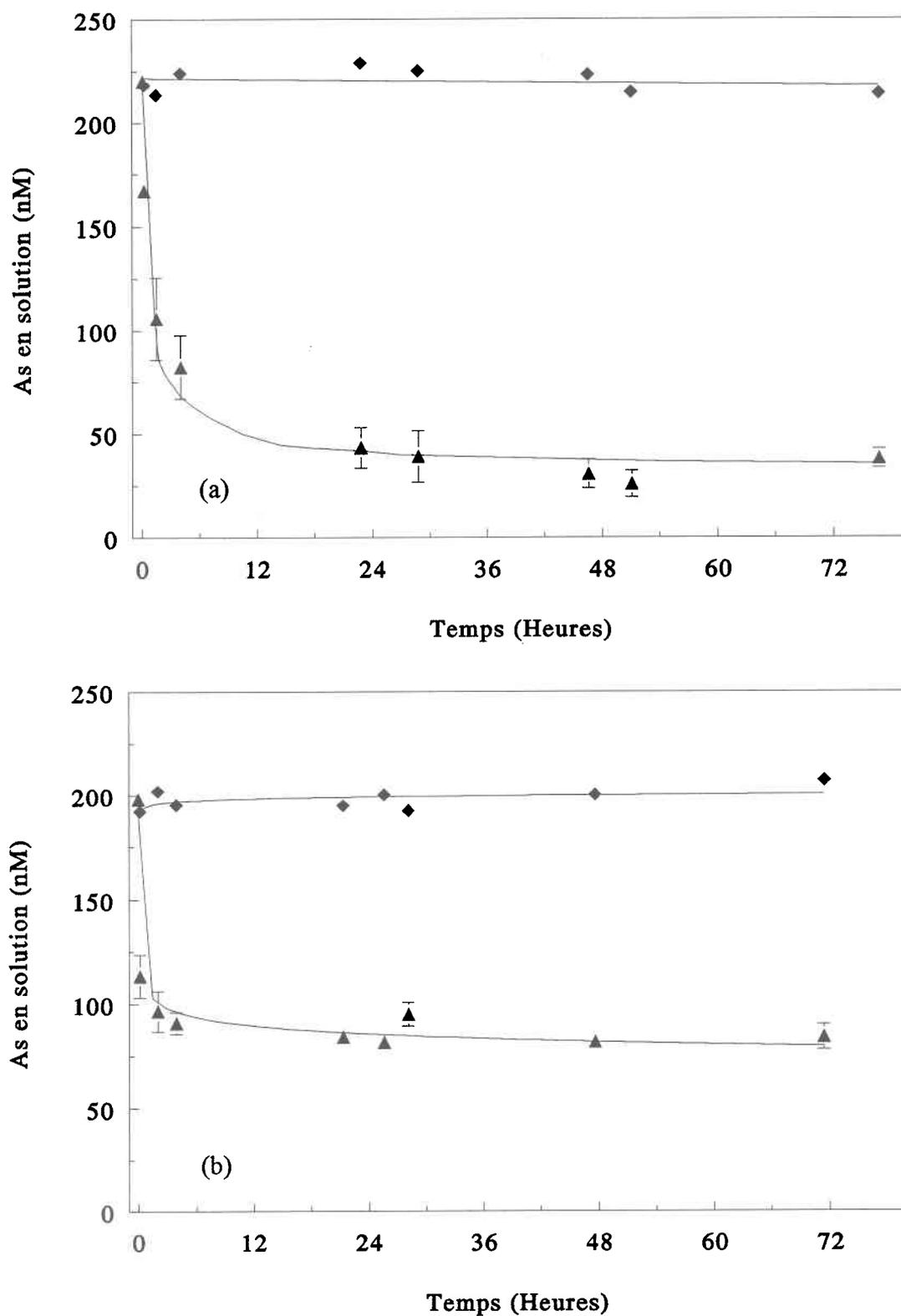


Figure 4.8: Concentration d'arsenic total dissous en fonction du temps lors des expériences de cinétique d'adsorption sur (a) goethite à pH 10.80 et (b) lépidocrocite à pH 10.70. (◆): témoin et (▲): oxyhydroxyde de fer.

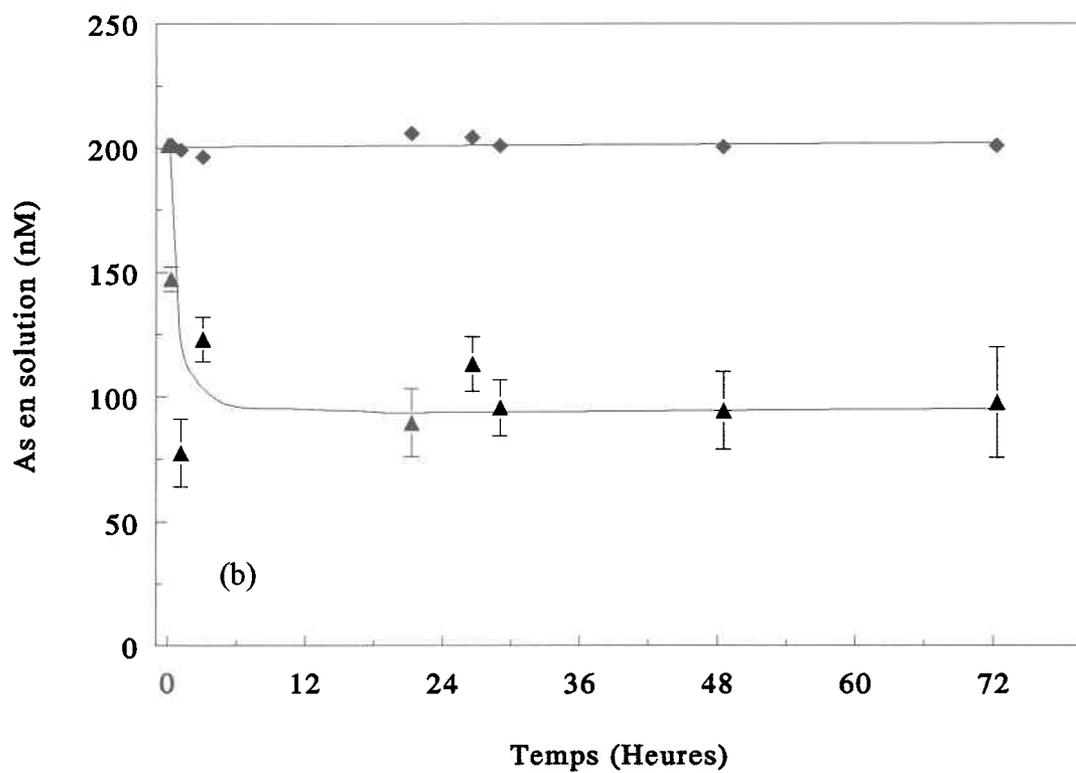
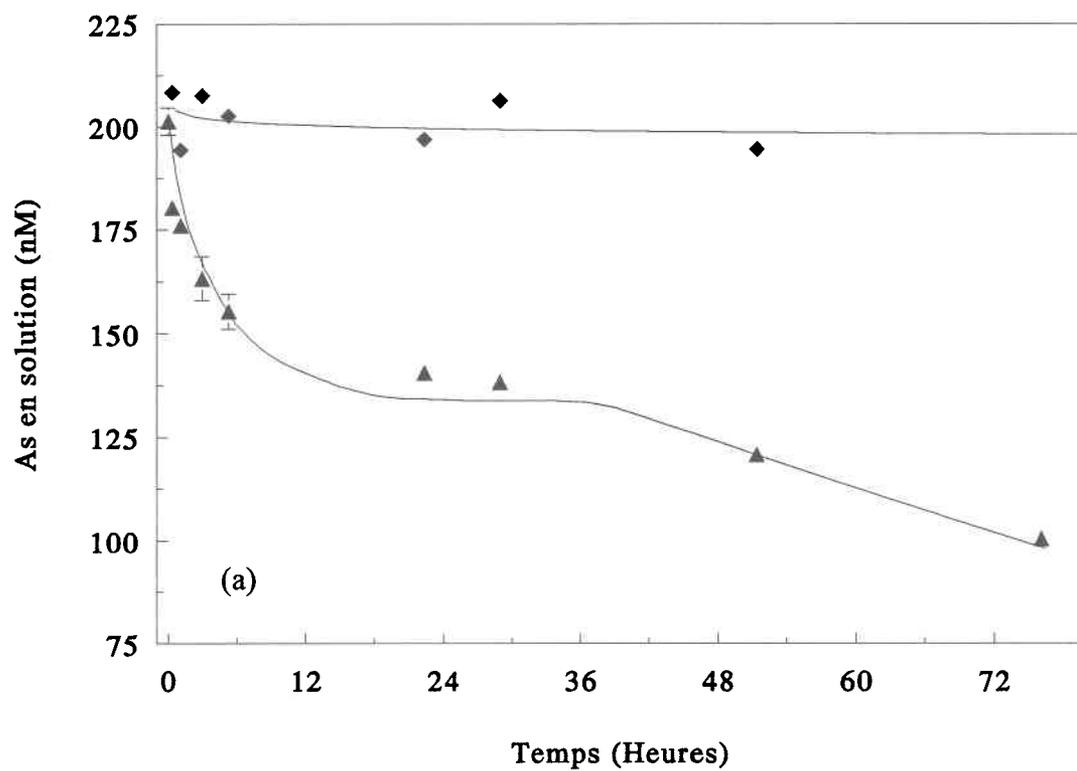


Figure 4.9: Concentration d'arsenic total dissous en fonction du temps lors des expériences de cinétique d'adsorption sur (a) ferrihydrite 2 lignes à pH 11.40 et (b) Si-ferrihydrite à pH 9.50. (♦): témoin et (▲): oxyhydroxyde de fer.

4.4 Expériences d'adsorption à différents pH

Les expériences d'adsorption ont été réalisées selon la méthode décrite à la section 3.5. Les résultats sont présentés en détail à l'Annexe 1. On peut exprimer ces résultats sous forme de graphiques du pourcentage d'arsenic adsorbé en fonction du pH (Figures 4.10 et 4.11) pour chaque oxyhydroxyde de fer étudié. Certains points expérimentaux ont été corrigés pour l'arsenic colloïdal selon les équations 3.4-3.6 de la section 3.5 (voir Annexe 1, tableaux A.1.1 à A.1.4). Les barres d'erreurs présentes sur les graphiques proviennent des variations sur les déterminations analytiques et tiennent compte de la propagation des erreurs sur les termes utilisés dans les calculs de pourcentages d'adsorption.

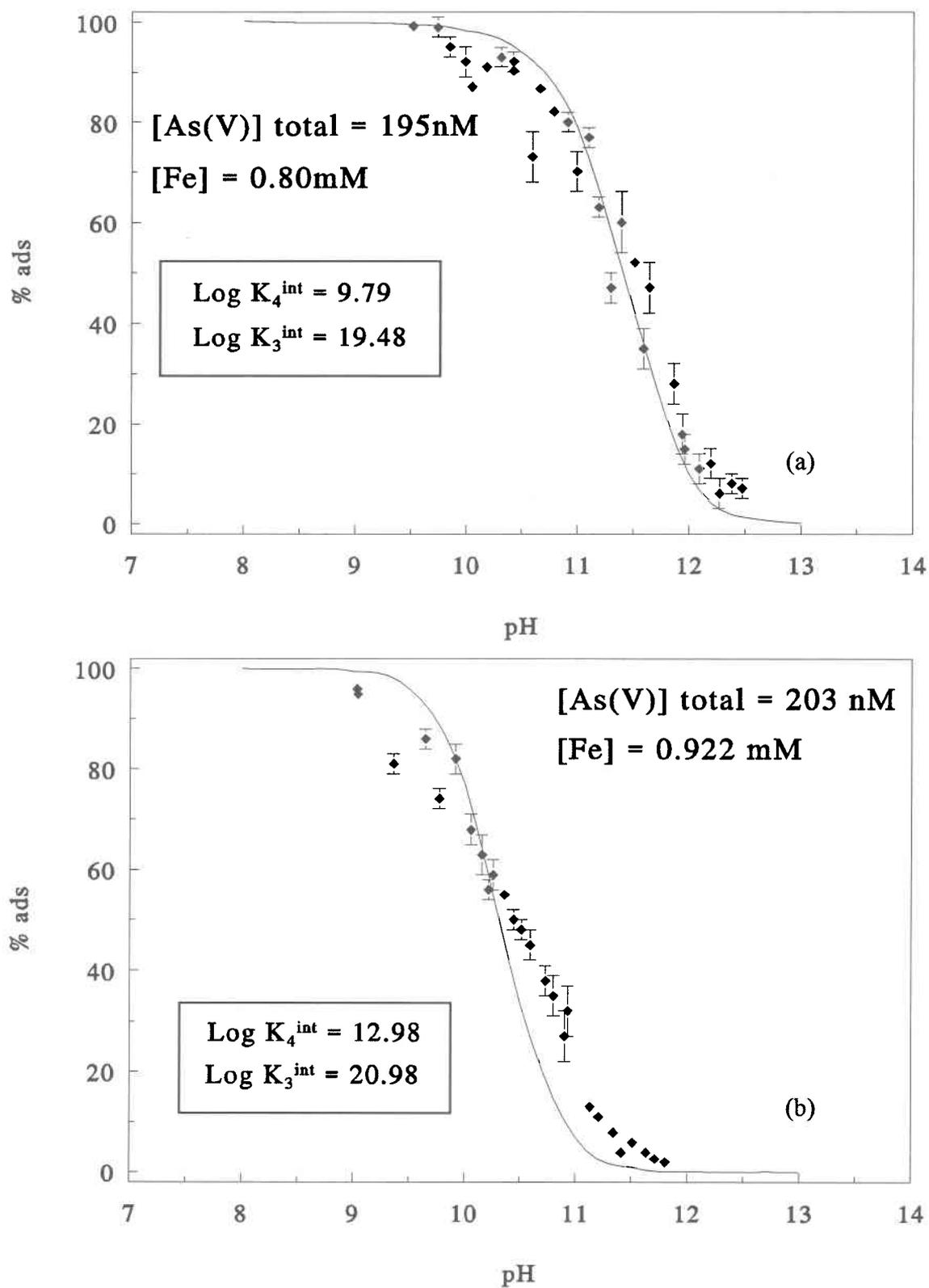


Figure 4.10: Pourcentage d'arsenic adsorbé en fonction du pH lors des expériences d'adsorption sur (a) goethite et (b) lépidocrocite. Les courbes en trait plein sont des courbes optimisées.

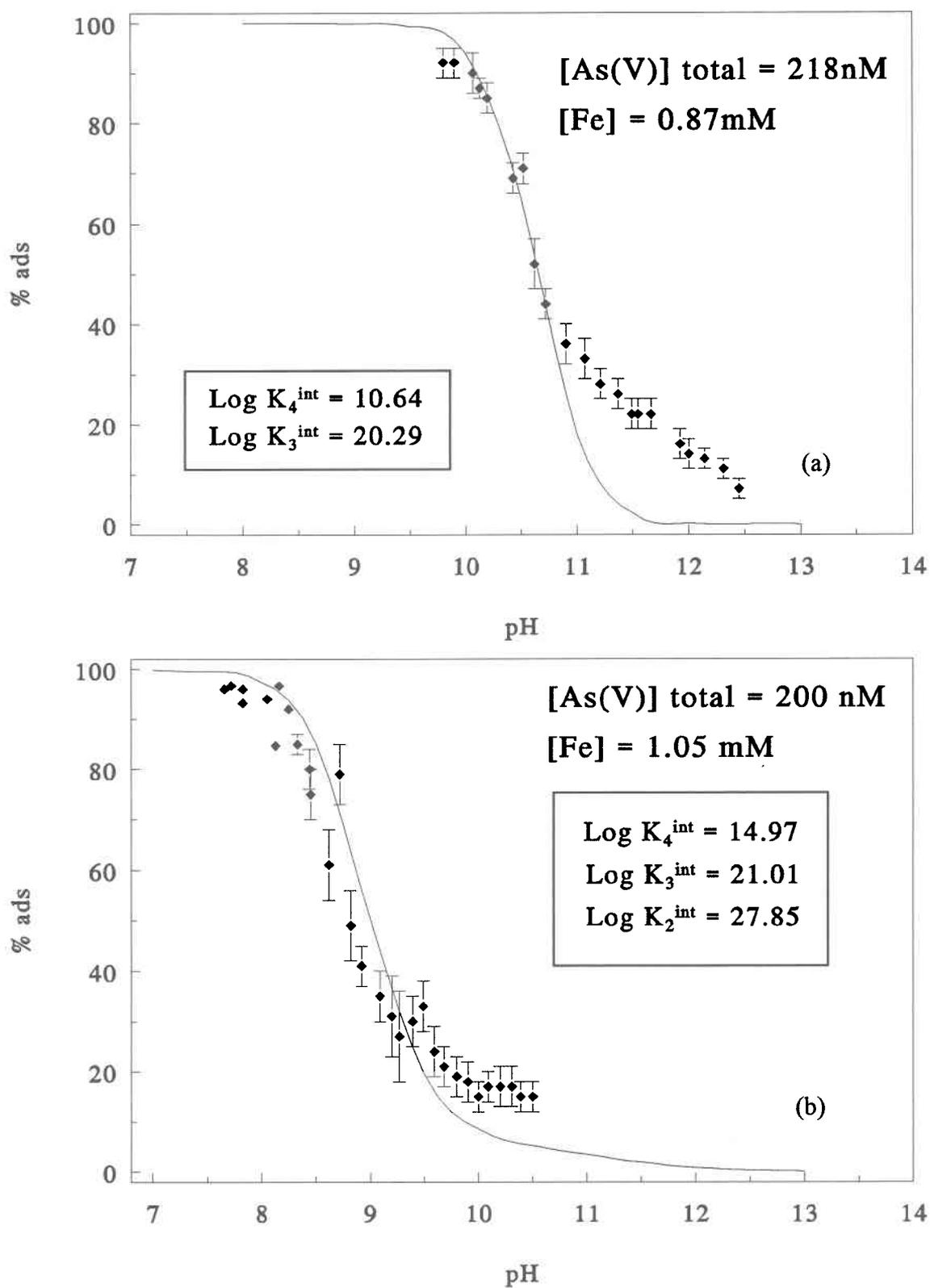


Figure 4.11: Pourcentage d'arsenic adsorbé en fonction du pH lors des expériences d'adsorption sur (a) ferrihydrite 2 lignes et (b) Si-ferrihydrite. Les courbes en trait plein sont des courbes optimisées.

V DISCUSSION

Les graphiques du pourcentage d'adsorption de l'arsenic en fonction du pH (Figures 4.10 et 4.11) ont tous la même tendance et la même forme, similaire à ce que Leckie *et al.* (1980) et Pierce et Moore (1982) ont obtenu: l'adsorption croît de 0% jusqu'à 100% sur une faible gamme de pH (~4 unités) à mesure que le pH diminue. Plusieurs réactions d'adsorption de As(V) impliquent une consommation de H^+ (voir équations 2.10 à 2.12); l'adsorption aura donc tendance à être favorisée à bas pH. De plus, une augmentation de la protonation multiplie les sites chargés positivement, accroît la force d'attraction entre la surface de l'oxyhydroxyde de fer et les anions (arséniate) et ainsi augmente la proportion d'arséniate adsorbée aux plus bas pH. Dans les régions de pH plus élevé, les sites chargés négativement dominent, l'effet de répulsion s'accroît et la proportion d'arséniate adsorbé diminue.

5.1 Constantes d'acidité intrinsèques et concentration de sites de la Si-ferrihydrite

Les constantes d'acidité intrinsèques et la concentration de sites de la Si-ferrihydrite ont été extraites à partir des données expérimentales de titrage acide-base regroupées à l'Annexe 2 et à l'aide du logiciel FITEQL (voir section 3.7.1) en utilisant la valeur de surface spécifique de $163 \text{ m}^2/\text{g}$ déterminée par la méthode de BET (voir section 4.1.4) et les erreurs estimées sur les données expérimentales (tableau III.1, section 3.7.1). Les valeurs obtenues pour les deux constantes d'acidité intrinsèques et la concentration de sites (N_s) sont regroupées au tableau V.1; ces valeurs de constantes d'acidité intrinsèques sont celles extraites par FITEQL ramenées à une dilution infinie en utilisant l'équation de Davies (1962). Les valeurs de SOS/DF nous montrent que les résultats obtenus pour les constantes d'acidité intrinsèques et la concentration de sites extraites permettent un bon ajustement des données expérimentales. La concentration de sites n'a pu être extraite de la courbe de titrage à la force ionique 0.001 M car aucune convergence n'a été atteinte. On a dû prendre la moyenne des concentrations de sites extraites

aux forces ioniques 0.01 et 0.005 M afin d'optimiser les constantes d'acidité intrinsèques à 0.001 M. Les courbes apparaissant à la figure 4.4 ont été obtenues avec HYDRAQL en utilisant comme données d'entrée les valeurs de TOTH (concentration totale d'acide ajouté), de surface spécifique (163 m²/g), ainsi que les valeurs moyennes des constantes d'acidité intrinsèques (pK_{a1}^{int} , pK_{a2}^{int}) et de la concentration de sites (N_s) données au tableau V.1. La figure 4.4 montre un bon ajustement des courbes aux points expérimentaux, en accord avec les valeurs de SOS/DF obtenues.

Tableau V.1: Valeurs des constantes d'acidité intrinsèques et de la concentration de sites de la Si-ferrihydrate extraites avec le logiciel FITEQL à partir des données des titrages acide-base.

| Force ionique | K_{a1}^{int} | $pK_{a1}^{int} \dagger$ | K_{a2}^{int} | $pK_{a2}^{int} \dagger$ | N_s | SOS/DF |
|---------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------|--------|
| (M) | ($\times 10^{-6}$ mol/L) | | ($\times 10^{-7}$ mol/L) | | (mol/mol Fe) | |
| 0.001 | 5.9 | 5.23 | 9.5 | 6.02 | n.c.* | 1.6 |
| 0.005 | 2.6 | 5.59 | 8.5 | 6.07 | 0.033 | 3.0 |
| 0.01 | 2.0 | 5.70 | 4.7 | 6.33 | 0.035 | 1.9 |
| Moyenne | 3.5±2.1 | 5.5 | 7.6±2.5 | 6.1 | 0.034 | --- |

† Les valeurs obtenues ont été rapportées à une dilution infinie en utilisant l'équation de Davies (1962)

* n.c.: non-convergence

Comme il a été mentionné précédemment (voir section 4.1.3.2), le pH_{zpc} mesuré pour la Si-ferrihydrate (5.8) correspond assez bien à celui attendu pour une ferrihydrate contenant une quantité semblable de silicium. En effet, Anderson et Benjamin (1985) ont montré que lorsque le rapport molaire Si/Fe augmente dans le solide de 0 à 0.35, le pH_{zpc} passe de 8 à 4. La même tendance a été observée par Schwertmann et Fechter (1982) qui ont expliqué ce comportement en proposant que le silicium dissous s'associe à la surface de la ferrihydrate et modifie ses caractéristiques de charge en transformant des groupements accepteurs de protons (FeOH) en groupements donneurs de protons (SiOH). Le changement du pH_{zpc} est une réponse à l'état d'hydratation de la surface et à la cristallinité de l'oxyhydroxyde de fer. Parks (1967) mentionne

que le pH_{zpc} d'un oxyhydroxyde mixte se situe entre les deux pH de charge nulle des composants du système. Sachant que la ferrihydrite ne contenant pas de silicium a un pH_{zpc} situé autour de 8 et que celui de la silice pure est d'environ 2, le pH_{zpc} d'un système binaire avec ces deux composants devrait se trouver entre ces deux valeurs et le résultat obtenu est 5.80. L'association entre le silicium et le fer dans la Si-ferrihydrite synthétisée a été vérifiée par infrarouge (voir section 4.1.2).

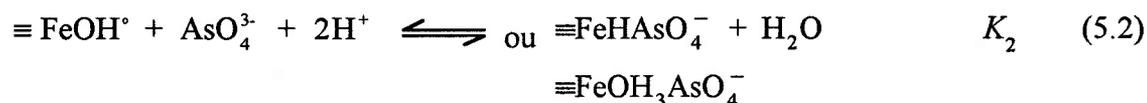
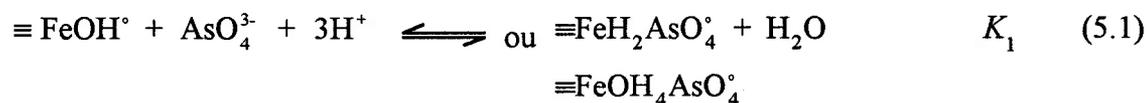
5.2 Constantes de complexation de surface de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer

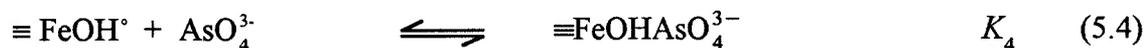
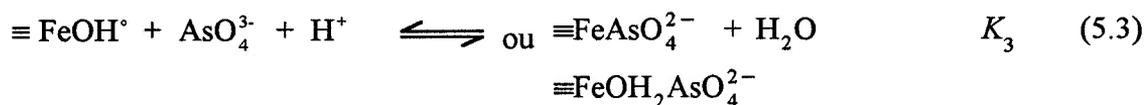
Les constantes de complexation intrinsèques de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer ont été extraites à partir des données expérimentales apparaissant à l'Annexe 1 (pH , $[\text{AsO}_4^{3-}]$ et $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$) et sur les figures 4.10 et 4.11, en utilisant FITEQL (voir section 3.7.2); les constantes intrinsèques des réactions de complexation de surface de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer (équations 2.10 à 2.13) ont été utilisées comme paramètres ajustables en fournissant les valeurs de constantes d'acidité intrinsèques (K_a^{int}), de concentration de sites (N_s) et de surface spécifique (A) qu'on retrouve au tableau V.2.

Les valeurs de constantes d'acidité (K_a^{int}) et complexation ($K_{\text{ads}}^{\text{int}}$) intrinsèques obtenues lors de l'optimisation avec FITEQL dépendent des valeurs de concentration de sites (N_s), de surface spécifique (A) et de la version du modèle de complexation de surface choisies pour extraire les valeurs de $K_{\text{ads}}^{\text{int}}$. C'est pourquoi, il est important d'utiliser des ensembles de valeurs consistantes pour K_a^{int} , N_s et A . Ainsi, les données utilisées pour la goethite proviennent de l'étude de Mesuere et Fish (1992). Ces derniers ont utilisé la version couche diffuse du SCM pour déterminer les constantes d'acidité intrinsèques de la goethite. De plus, la goethite utilisée pour leurs expériences a été synthétisée selon la méthode de Atkinson *et al.* (1967), la même que nous avons utilisée dans cette étude; ceci suggère que le solide utilisé dans notre étude est semblable à celui utilisé par Mesuere et Fish (1992). Dans le cas de la ferrihydrite 2 lignes, les

données (K_a^{int} , A, N_s) utilisées proviennent de l'étude de Dzombak et Morel (1990). La version couche diffuse du SCM a été utilisée par ces auteurs pour déterminer les valeurs de K_a^{int} en utilisant comme données d'entrée dans FITEQL des valeurs de N_s et A qui étaient les meilleurs estimés obtenus à partir d'une analyse des données de la littérature. Pour la lépidocrocite, l'ensemble des données (K_a^{int} , A, N_s) provient de l'étude de Davies (1986) qui a utilisé la version capacité constante du SCM pour déterminer les K_a^{int} . À notre connaissance, ce sont les seules données disponibles dans la littérature sur les valeurs de K_a^{int} de la lépidocrocite compatibles avec la version couche diffuse du SCM. D'après Stumm (1992), les contributions électrostatiques à l'adsorption calculées par les versions couche diffuse et capacité constante sont très semblables. La version capacité constante est en fait un cas particulier (surtout valable aux faibles potentiels de surface ou aux fortes forces ioniques) de la version couche diffuse du SCM. Pour l'extraction des constantes de complexation intrinsèques de l'arsenic avec la Si-ferrihydrite, nous avons utilisé les moyennes des constantes d'acidité intrinsèques (K_a^{int}) et de la concentration de sites (N_s) extraites à partir de données de titrages acide-base et de la surface spécifique déterminée par la méthode de BET (voir sections 4.1.3 et 4.1.4). Les constantes d'acidité de H_3AsO_4 utilisées dans les calculs sont données à la section 1.2 (voir les équations 1.1 à 1.3).

Dans le traitement des résultats avec le logiciel FITEQL, nous avons considéré les réactions de surface suivantes:





L'utilisation du logiciel FITEQL ne nous a pas permis d'extraire simultanément les quatre constantes de complexation intrinsèques de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer synthétiques. Pour tous les oxyhydroxydes de fer étudiés, aucune convergence n'a été observée en incluant K_1^{int} (équation 5.1) comme paramètre ajustable. De plus, il n'a pas été possible d'extraire plus d'une constante de complexation à la fois. Dans le cas de la Si-ferrihydrite, la convergence a été observée en utilisant la constante K_2^{int} correspondant à la réaction 5.2 comme seul paramètre ajustable. K_2^{int} a ensuite été utilisée comme paramètre connu pour extraire K_3^{int} correspondant à la réaction 5.3 en utilisant cette dernière constante comme paramètre ajustable. Enfin, connaissant K_2^{int} et K_3^{int} , K_4^{int} correspondant à la réaction 5.4 a pu être extraite. Dans le cas de la goethite, de la lépidocrocite et de la ferrihydrite 2 lignes, aucune convergence n'a été observée en utilisant K_2^{int} seul comme paramètre ajustable. K_3^{int} a premièrement été extraite puis K_4^{int} connaissant K_3^{int} . Les valeurs obtenues pour K_2^{int} , K_3^{int} et K_4^{int} sont regroupées au tableau V.2 où elles ont été ramenées à une dilution infinie. On peut voir que les valeurs des constantes intrinsèques extraites K_3^{int} et K_4^{int} suivent l'ordre: Si-ferrihydrite > lépidocrocite > ferrihydrite 2 lignes > goethite. Cet ordre est l'inverse des pH_{zpc} tel que démontré à la figure 5.1.

Plus une réaction de complexation de surface consomme de H^+ , plus elle est favorisée à bas pH. Ainsi, l'extraction des constantes de complexation intrinsèques K_1^{int} et K_2^{int} pour tous les oxyhydroxydes de fer ne serait possible qu'à partir de données expérimentales couvrant des domaines de pH plus faibles que ceux étudiés ici. Ces résultats pourraient être obtenus à partir d'expériences d'adsorption réalisées à des rapports molaires As/Fe plus élevés que ceux utilisés ici.

Tableau V.2: Valeurs des constantes d'acidité intrinsèques (pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int}) ramenées à dilution infinie, des pH de charge nulle (pH_{zpc}), de la concentration de sites (N_s), de la surface spécifique (A) et des constantes de complexation intrinsèques de l'arsenic avec les différentes formes d'oxyhydroxydes de fer synthétisées ($\text{Log } K_4^{int}$, $\text{Log } K_3^{int}$ et $\text{Log } K_2^{int}$) extraites à l'aide de FITEQL et ramenées à dilution infinie. SOS/DF est la variance générale (voir section 3.7.1).

| Oxyhydroxyde de fer | pK_{a1}^{int} | pK_{a2}^{int} | pH_{zpc} | N_s | A | $\text{Log } K_4^{int}$ | $\text{Log } K_3^{int}$ | $\text{Log } K_2^{int}$ | SOS/DF |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|------------|------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|
| | | | | (mol/ mol Fe) | (m^2/g) | | | | |
| Goethite [‡] | 7.90 | 10.70 | 9.50 | 0.015 | 66 | 9.79 | 19.48 | n.d. [†] | 14 |
| Ferrihydrite 2 lignes [*] | 7.29 | 8.93 | 8.11 | 0.2 | 600 | 10.64 | 20.29 | n.d. | 5 |
| Lépidocrocite [★] | 6.31 | 8.31 | 7.31 | 0.2 | 142 | 12.98 | 20.98 | n.d. | 12 |
| Si-ferrihydrite | 5.5 | 6.1 | 5.8 | 0.034 | 163 | 14.97 | 21.01 | 27.85 | 9 |

‡ Valeurs de pK_a^{int} obtenues par Mesuere et Fish (1992) avec la version couche diffuse du SCM en utilisant les valeurs de N_s et A indiquées

† n.d.: non déterminé car il n'y avait pas de convergence

* Valeurs de pK_a^{int} obtenues par Dzombak et Morel (1990) avec la version couche diffuse du SCM en utilisant les valeurs de N_s et A indiquées

★ Valeurs de pK_a^{int} obtenues par Davies (1986) avec la version capacité constante du SCM en utilisant les valeurs de N_s et A indiquées

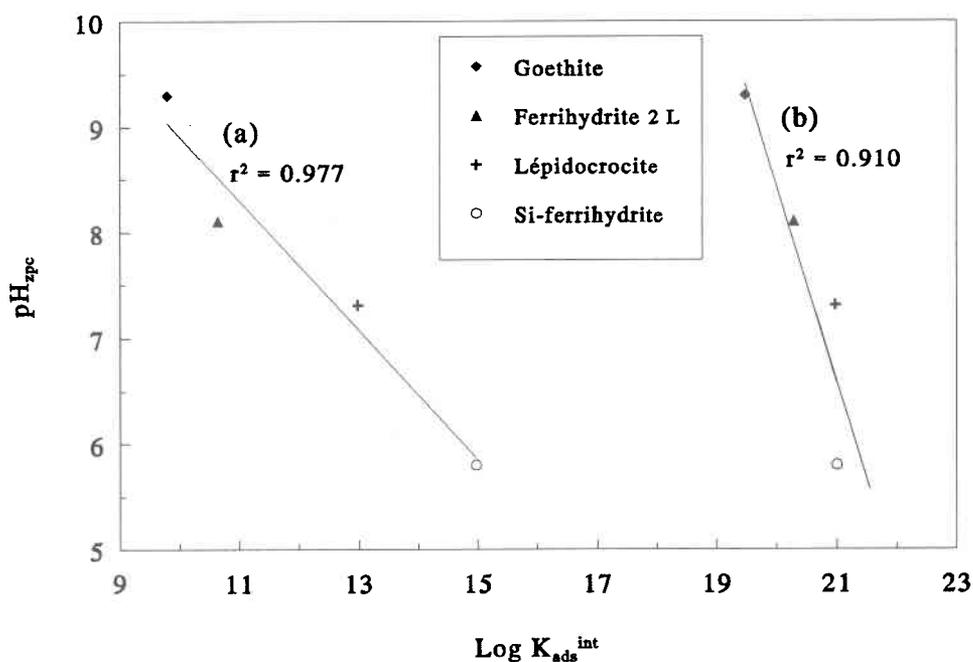


Figure 5.1: pH de charge zéro (pH_{zpc}) en fonction des constantes de complexation intrinsèques de l'arsenic ((a): $\text{Log } K_3^{int}$ et (b): $\text{Log } K_4^{int}$) avec (◆): goethite, (▲): ferrihydrite 2 lignes, (+): lépidocrocite et (○): Si-ferrihydrite.

Une fois les constantes intrinsèques d'adsorption de l'arsenic obtenues, on peut les utiliser dans le modèle d'équilibre HYDRAQL (voir section 3.7.3) pour générer des courbes de pourcentage d'adsorption de l'arsenic en fonction du pH, dans les conditions expérimentales utilisées (concentrations d'arsenic et de fer, concentration de sites et surface spécifique); on peut comparer ces courbes avec nos valeurs expérimentales de pourcentage d'adsorption à différents pH. Ces courbes sont représentées en trait plein sur les graphiques des figures 4.10 et 4.11. Pour les expériences d'adsorption effectuées sur la goethite, la lépidocrocite et la Si-ferrihydrate, les courbes optimisées expliquent assez bien le comportement observé expérimentalement. Un meilleur ajustement aurait probablement pu être obtenu si on avait mesuré pour tous les oxyhydroxydes de fer synthétisés leurs valeurs propres de constantes d'acidité intrinsèques, de concentration de sites et de surface spécifique plutôt que d'utiliser celles de la littérature. Par exemple l'ensemble des paramètres de surface (A , N_s , K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int}) employés pour la lépidocrocite provenaient d'une étude effectuée par Davies (1986) et il se peut que la lépidocrocite qu'il a utilisée soit différente de la nôtre. De plus, il a extrait ses constantes d'acidité intrinsèques en employant la version capacité constante du SCM qui est un cas spécial du modèle de couche diffuse (à force ionique élevée et pour de faibles potentiels électriques); de ce fait, les K_a^{int} peuvent être un peu différents de ceux qu'il aurait obtenus en utilisant la version couche diffuse. Afin de vérifier cette hypothèse, les caractéristiques de surface propres aux oxyhydroxydes de fer synthétisés devraient être mesurées.

Pour ce qui est de la ferrihydrate 2 lignes, on voit qu'à pH élevé ($pH \geq 11$) il semble y avoir une déviation des données expérimentales par rapport à la courbe prédite avec les valeurs de K_4^{int} et K_3^{int} obtenues pour cet oxyhydroxyde de fer. Ceci pourrait s'expliquer par une cristallisation de la ferrihydrate 2 lignes en goethite qui est favorisée à pH élevé. En effet, on a vu précédemment (section 3.1.1) que la synthèse de la goethite s'effectue en laissant vieillir une suspension d'oxyhydroxyde de fer amorphe à pH élevé. Afin de vérifier si on pouvait observer

une telle cristallisation dans nos conditions expérimentales, une suspension fraîche de ferrihydrite 2 lignes a été préparée dont une partie a été séchée immédiatement alors que l'autre partie a été placée dans une solution à pH 12 dans les mêmes conditions expérimentales que lors de l'étude de l'adsorption de As(V) (pendant 24 heures, dans la boîte à gants, sous atmosphère d'azote) puis séchée. Des spectres de diffraction-X (Figure 5.2) ont été effectués sur les deux solides et on peut très bien identifier les pics caractéristiques de la goéthite pour le deuxième échantillon (comparer avec la figure 4.1 a).

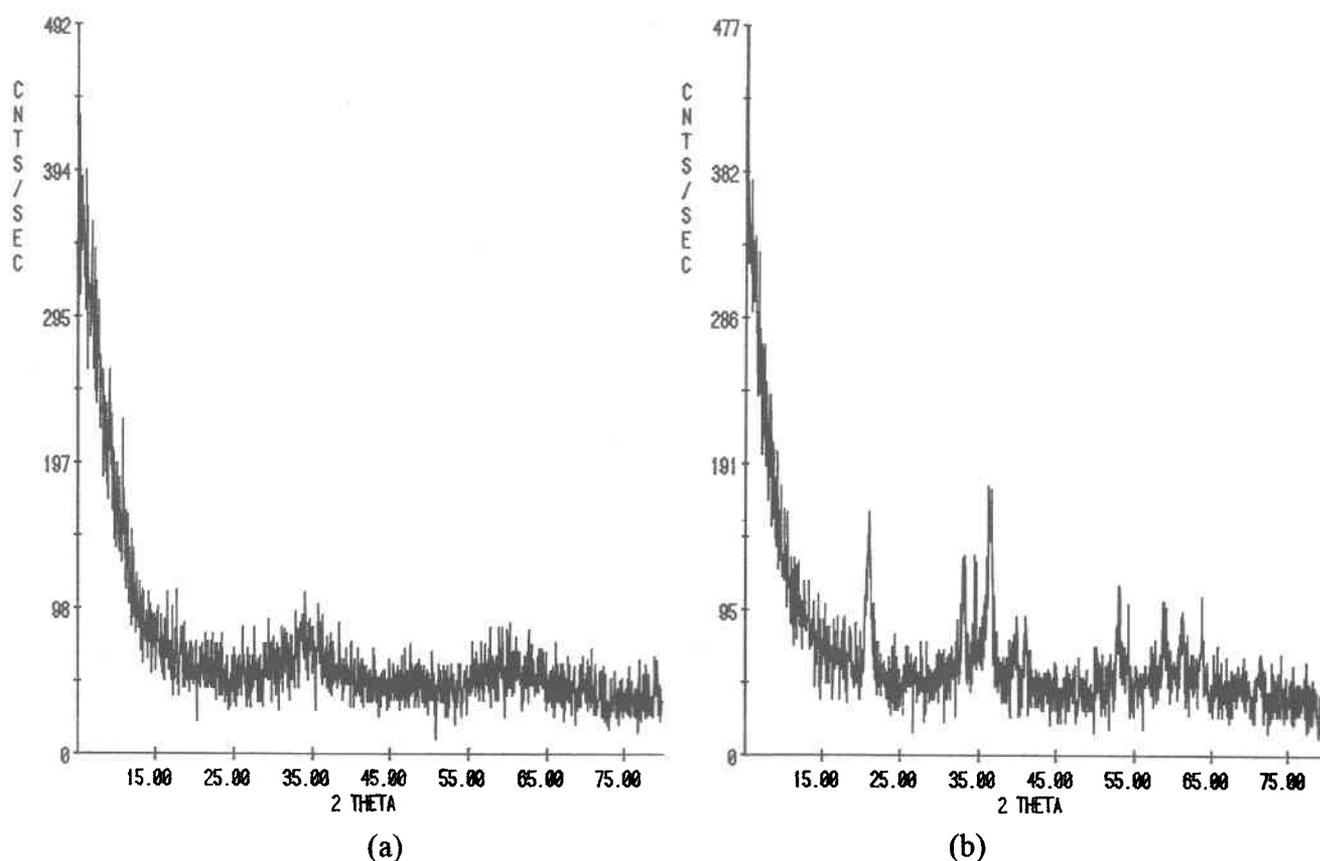


Figure 5.2: Spectres de diffraction-X de la ferrihydrite 2 lignes (a) fraîche et (b) vieillie 24 heures à pH 12.

Cette transformation de la ferrihydrite 2 lignes en goéthite explique probablement la forme de la courbe de cinétique d'adsorption de l'arsenic sur la ferrihydrite 2 lignes (figure 4.9 a). En effet, la diminution de la concentration d'arsenic dissous observée après le plateau à 24 heures est due à la présence d'un oxyhydroxyde de fer qui adsorbe plus efficacement l'arsenic que la

ferrihydrate 2 lignes; c'est le cas de la goethite (voir figure 5.3). De plus, ceci pourrait expliquer les difficultés éprouvées par Dzombak et Morel (1990) pour bien prédire dans certains cas les résultats d'adsorption obtenus à des valeurs de pH élevés; ces problèmes sont particulièrement évidents pour Ag^+ , AsO_4^{3-} et VO_4^{3-} .

5.2.1 Simulations dans des conditions déterminées

La force d'adsorption relative des différents oxyhydroxydes de fer peut être évaluée en comparant pour des solutions de conditions identiques, les constantes d'acidité intrinsèques, la masse adsorbée par unité de masse d'adsorbant, par unité de surface spécifique ou par mole de sites d'adsorption. Une façon particulièrement intéressante est de comparer les courbes de pourcentage d'adsorption des différents oxyhydroxydes de fer pour des conditions identiques de même force ionique, même concentration d'arsenic et même concentration de fer. Une telle comparaison a été réalisée à des concentrations d'oxyhydroxyde de fer de 1 mM en Fe, de 200 nM d'As et de force ionique 0.01 M identiques. Ces courbes ont été obtenues en utilisant HYDRAQL en spécifiant les conditions mentionnées, ainsi que les valeurs de K_a^{int} , A , N_s , du tableau V.2 pour simuler les courbes de pourcentage d'adsorption de l'arsenic en fonction du pH pour chacun des oxyhydroxydes de fer. Les résultats de ces simulations sont représentés sur la figure 5.3 et on y voit que, pour ces rapports As/Fe, l'adsorption suit la tendance: goethite > ferrihydrate 2 lignes > lépidocrocite > Si-ferrihydrate. Ceci va dans l'ordre inverse de la valeur des constantes d'adsorption intrinsèques extraites (Tableau V.2). On voit clairement que les constantes intrinsèques d'adsorption ne permettent pas seules de prédire la séquence des efficacités d'adsorption d'une même concentration des différents oxyhydroxydes de fer. Il faut aussi tenir compte de la surface spécifique, de N_s et des K_a^{int} . Un raisonnement basé uniquement sur les valeurs relatives des surfaces spécifiques peut aussi être trompeur; sur cette base, on s'attendrait à ce que la ferrihydrate 2 lignes ($A=600 \text{ m}^2/\text{g}$) adsorbe beaucoup plus d'arsenic que la goethite ($A=66 \text{ m}^2/\text{g}$). Toutefois, nos résultats démontrent que, pour les

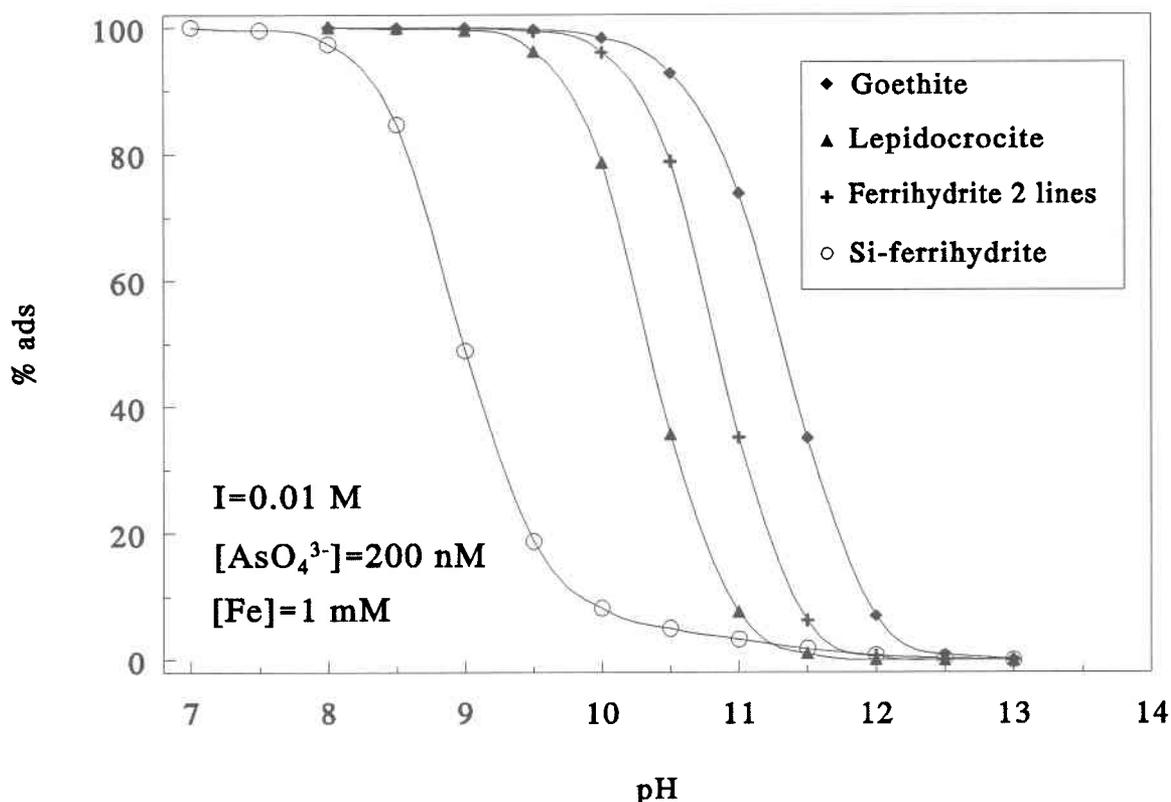


Figure 5.3: Optimisation de courbes du pourcentage d'adsorption de l'arsenic en fonction du pH dans des conditions standards de force ionique 0.01 M, concentration d'arsenic total de 200 nM, concentration de fer total de 1 mM pour (◆): goethite, (▲): ferrihydrite 2 lignes, (⊕): lépidocrocite et (O): Si-ferrhydrite.

rapports As/Fe utilisés, la goethite est, sur une base pondérale, un meilleur sorbant pour l'arsenic que les autres oxyhydroxydes de fer. Anderson et Benjamin (1985) ont aussi observé qu'un poids donné de goethite adsorbait plus de Cd, Co, Cu et Zn qu'un même poids de ferrihydrite. Ils ont attribué cette plus grande affinité pour la goethite à la constante de complexation de ces métaux avec la goethite qu'ils supposent plus élevée.

Dans le cas des anions, il semble que les effets électrostatiques aient plus d'impacts sur l'adsorption que dans le cas des cations. En effet, Anderson et Benjamin (1985) ont observé que les courbes d'adsorption du séléniate sur différents oxyhydroxydes de fer en fonction du pH se confondent lorsque le pH est normalisé par rapport au pH_{zpc} du solide, c'est-à-dire

lorsqu'on trace le pourcentage d'adsorption en fonction de $\Delta\text{pH}=\text{pH}-\text{pH}_{\text{zpc}}$. Ce comportement s'explique par le fait que la charge de surface sur un oxyhydroxyde est déterminée par ΔpH , peu importe la nature de cet oxyhydroxyde (Stumm, 1992). Si l'adsorption d'un ion sur différents oxyhydroxydes est purement de nature électrostatique, toutes les courbes de pourcentage d'adsorption en fonction de ΔpH obtenues pour des conditions expérimentales semblables (force ionique, concentration de l'ion et de l'adsorbant) devraient être confondues (Anderson et Malotky, 1979); en effet, en normalisant de la sorte, la charge de surface résultant de la protonation de la surface est la même pour tous les oxyhydroxydes à un ΔpH donné. La figure 5.4 montre le pourcentage d'adsorption de l'arséniate sur les différents oxyhydroxydes de fer en fonction de ΔpH si on utilise les mêmes conditions de concentration que celles utilisées pour le graphique de la figure 5.3. Si on compare les deux figures, on voit un resserement des courbes à la figure 5.4, ce qui suggère une contribution électrostatique importante. Cependant, les quatre courbes ne sont pas confondues, ce qui suggère également que l'adsorption de l'arséniate sur les oxyhydroxydes de fer est aussi un phénomène de complexation de surface, c'est-à-dire de formation de liaison covalente. La présence de liaisons covalentes entre l'arséniate et les groupements de surface de différents oxyhydroxydes de fer a aussi été observée grâce à des études EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) de la géométrie de l'arséniate adsorbé, par Waychunas *et al.* (1993).

L'effet de la charge de surface peut être observé qualitativement en traçant un graphique des espèces de surface en fonction du pH pour chaque oxyhydroxyde de fer (figure 5.5). On peut y voir que plus la deuxième constante d'acidité est élevée plus on a une concentration importante de $\equiv\text{FeO}^-$ à la surface dans le domaine de pH étudié. Pour la Si-ferrihydrate par exemple, ceci aurait un effet répulsif sur l'arséniate et contribuerait donc à diminuer son adsorption sur l'oxyhydroxyde de fer par rapport à la goethite.

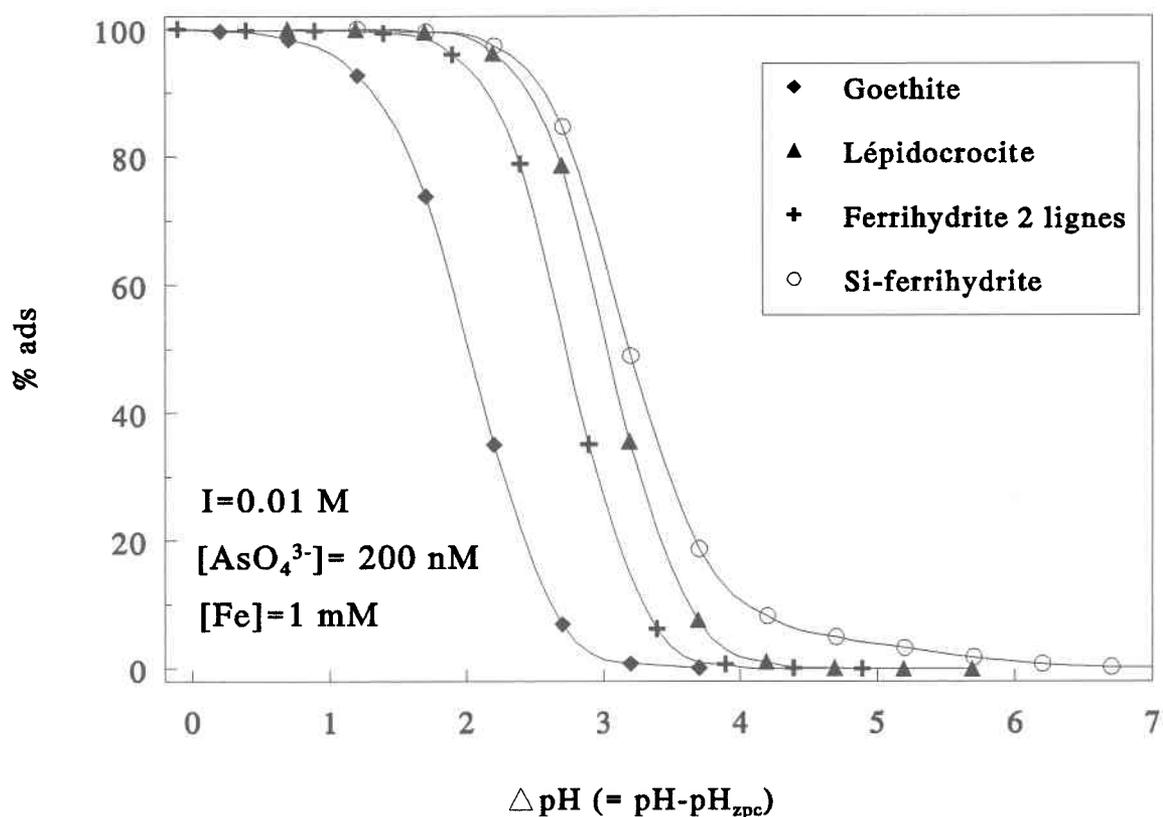


Figure 5.4: Pourcentage d'adsorption de l'arsenic en fonction du pH normalisé au pH_{zpc} (ΔpH) pour (◆): goethite, (▲): ferrihydrite 2 lignes, (+): lépidocrocite et (○): Si-ferrihydrite.

On peut tracer un graphique du pourcentage de complexe de surface de l'arsenic associé aux oxyhydroxydes de fer en fonction du pH à partir des constantes de complexation intrinsèques déterminées. On retrouve chacun de ces graphiques pour les oxyhydroxydes de fer synthétisés à la figure 5.6 où on y voit le pourcentage des espèces qui prédominent dans un certain domaine de pH. Pour avoir un graphique couvrant un plus grand domaine de pH, il faudrait effectuer des expériences à des rapports As/Fe plus élevés permettant d'extraire les constantes de complexation intrinsèques K_1^{int} et K_2^{int} .

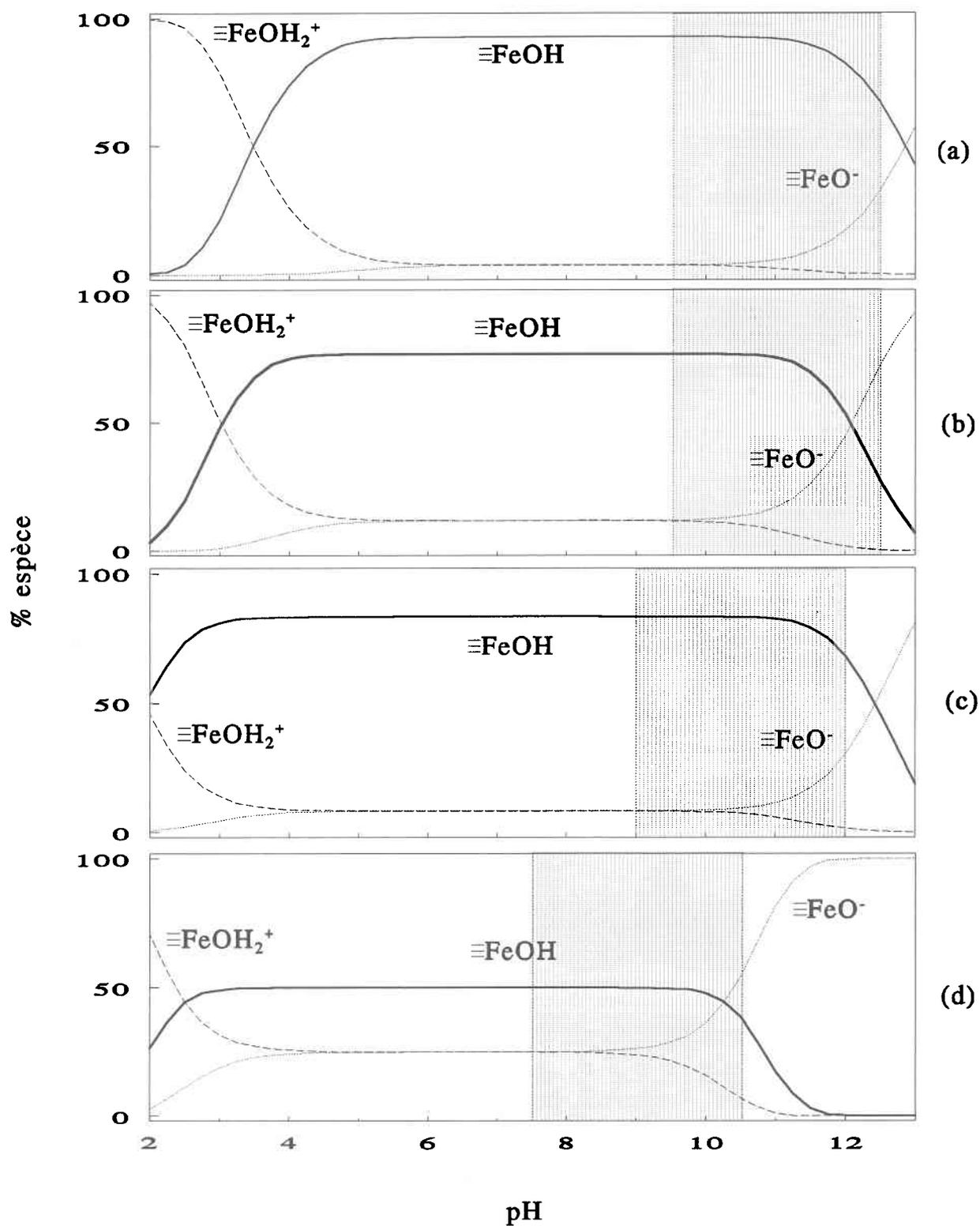


Figure 5.5: Pourcentage des espèces de surface des oxyhydroxydes de fer synthétiques en fonction du pH. (a): goethite; (b): ferrihydrite 2 lignes; (c): lépidocrocite; (d): Si-ferrihydrite. La trame indique la zone de pH pour laquelle on a obtenu des résultats d'adsorption.

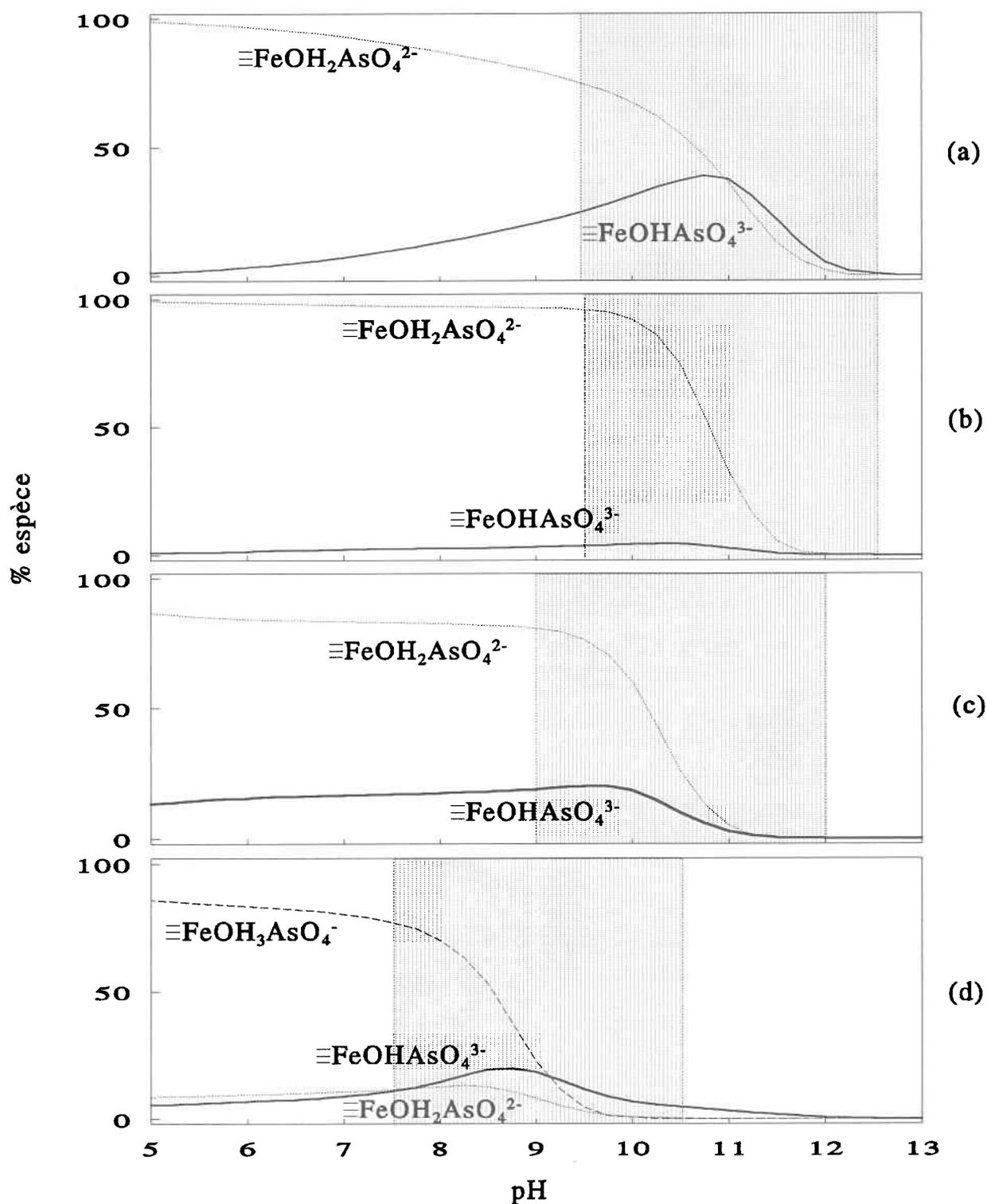


Figure 5.6: Pourcentage des complexes de surface en fonction du pH d'après les constantes de complexation intrinsèques déterminées pour (a): goethite, (b): ferrihydrite 2 lignes, (c): lépidocrocite et (d): Si-ferrihydrite. La trame indique la zone de pH pour laquelle on a obtenu des résultats d'adsorption.

5.3 Comparaison entre les valeurs d'adsorption d'arséniate mesurées et prédites

Comme on l'a mentionné précédemment (voir section 1.4), des valeurs de constantes globales conditionnelles d'adsorption de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer sédimentaires ont été obtenues par des mesures *in situ* en considérant la réaction globale 1.4. On a montré que la constante globale conditionnelle peut s'exprimer:

$$K_A = N \cdot K_A \cdot [H^+]^x = \frac{\{Fe-As\}}{\{Fe-oxyde\}[H_2AsO_4^-]} \quad (5.5)$$

La mesure de K_A par les différents auteurs diffère au niveau des techniques expérimentales utilisées pour déterminer les paramètres de droite dans l'équation 5.5. Dans tous les cas, $[H_2AsO_4^-]$ a été obtenue par la mesure de la concentration d'arsenic total dissous, suivi du calcul de la concentration de l'espèce $H_2AsO_4^-$ avec un modèle d'équilibre chimique; par contre, les rapports $\{Fe-As\}/\{Fe-oxyde\}$ ont été obtenus de diverses façons. De Vitre *et al.* (1991) ont utilisé des collecteurs de téflon qui récoltent seulement des oxyhydroxydes de fer diagénétiques jeunes et l'arsenic qui leur est associé; après avoir dissous les oxyhydroxydes de fer déposés, ils ont mesuré les concentrations d'As et de Fe dans l'extrait. Les valeurs de K_A obtenues se rapportent à des oxyhydroxydes de fer diagénétiques formés récemment. Quant à Belzile et Tessier (1990), ils ont dissous avec un agent réducteur ($NH_2OH \cdot HCl$) les oxyhydroxydes de fer présents dans les sédiments lacustres oxyques et ils ont mesuré les concentrations d'As et Fe dans ces extraits. Ces extractions dissolvaient les oxyhydroxydes de fer diagénétiques formés récemment (comme dans le cas de De Vitre *et al.* (1991)) et aussi d'autres oxyhydroxydes de fer. Pour sa part, Alfaro De La Torre (1993) a mesuré $\{Fe-oxyde\}$ dans des sédiments lacustres oxyques par extraction chimique, de la même façon que Belzile et Tessier (1990); par contre, elle a déterminé $\{Fe-As\}$ par des expériences d'adsorption de As(V) sur ces sédiments amputés ou non des oxyhydroxydes de fer.

Un des objectifs du présent travail était d'utiliser les résultats obtenus pour l'adsorption de As(V) sur les différents oxyhydroxydes de fer afin d'interpréter la répartition de l'arséniate entre l'eau et les oxyhydroxydes de fer dans les sédiments observée dans plusieurs lacs (voir section 1.6). Pour rencontrer au moins partiellement cet objectif, on peut comparer les valeurs de constantes globales d'adsorption K_A mesurées *in situ* avec celles prédites à partir des caractéristiques de surface des différents oxyhydroxydes de fer (K_a^{int} , N_s , A , K_{ads}^{int}) et de la géochimie des lacs. Le logiciel HYDRAQL a été utilisé pour calculer ces valeurs de K_A ; on y a introduit les constantes de complexation intrinsèques extraites (K_{ads}^{int}), les constantes d'acidité intrinsèques (K_a^{int}), la concentration de sites (N_s) et la surface spécifique (A) qu'on retrouve au tableau V.2 ainsi que les concentrations d'arsenic, le pH et les ions majeurs des lacs. Ceci nous a permis d'obtenir la concentration d'arsenic adsorbé ($\{Fe-As\}$) sur une concentration donnée d'oxyhydroxydes de fer ($\{Fe-oxyde\}$); la spéciation de l'arsenic dissous était également calculée. Pour un oxyhydroxyde de fer donné et un lac donné, on a donc pu calculer une valeur de K_A . L'ensemble de ces valeurs est donné dans le tableau V.3.

On peut comparer ensuite pour chaque lac, les valeurs de K_A prédites pour chaque oxyhydroxyde de fer avec les valeurs de K_A mesurées *in situ*. Une concordance des valeurs de K_A mesurées et prédites avec un oxyhydroxyde de fer est un indice que les caractéristiques d'adsorption de cet oxyhydroxyde de fer synthétique (K_a^{int} , K_{ads}^{int} , N_s , A) pourraient être utilisées pour modéliser l'adsorption de l'arséniate sur les oxyhydroxydes de fer des sédiments. Ceci permettrait d'utiliser toute la puissance du modèle de complexation de surface.

Pour des fins de représentation graphique, les valeurs de K_A ont été exprimées selon l'équation 5.6 plutôt qu'avec l'équation 5.5. On obtient l'équation 5.6 en additionnant l'équation 1.2 à l'équation 1.4 et en exprimant K_A tel que démontré à la section 1.4.

$$K_A = \frac{\{\text{Fe-As}\}}{\{\text{Fe-oxyde}\} [\text{AsO}_4^{3-}]} \quad (5.6)$$

La comparaison entre les valeurs de K_A calculées et celles obtenues *in situ* peut être effectuée au tableau V.3 ou en traçant un graphique du $\log K_A$ calculé en fonction du $\log K_A$ *in situ* (Figures 5.7 et 5.8). Ces graphiques montrent aussi la droite 1:1 qui correspond à une concordance parfaite des K_A prédits et des K_A mesurés *in situ*.

Les comparaisons les plus valables entre les valeurs de K_A prédites et calculées sont probablement celles pour les lacs de pH les plus élevés (c'est-à-dire aux valeurs de K_A faibles; voir tableau V.3). En effet, nos données expérimentales ne nous permettent pas d'extraire des valeurs de K_1^{int} et K_2^{int} (sauf pour la Si-ferrhydrite) qui pourraient être responsables d'une proportion importante de l'adsorption aux valeurs de faible pH. Pour les valeurs de pH élevé, on constate que la goethite et la Si-ferrhydrite conduisent à des valeurs de K_A prédites qui se rapprochent de celles mesurées *in situ*; ce n'est pas le cas de la ferrhydrite 2 lignes et de la lépidocrocite qui surestiment fortement l'adsorption de As(V), même à pH élevé. Il semble donc que la goethite et la Si-ferrhydrite sont les deux oxyhydroxydes de fer qui seraient les plus adéquats pour modéliser l'adsorption de As(V) sur les oxyhydroxydes de fer naturels dans des milieux de pH relativement élevés (pH>6).

Toutes les modélisations réalisées semblent nous donner une surestimation des valeurs de K_A par rapport aux valeurs mesurées *in situ*. Ceci implique que les modélisations simulent plus d'adsorption que ce que les mesures *in situ* suggèrent. Ceci est particulièrement vrai aux pH plus acides (grandes valeurs de K_A ; voir tableau V.3); notons que les valeurs de K_1^{int} et K_2^{int} (lorsqu'on aura la possibilité de les déterminer) accentueraient probablement la surestimation des valeurs prédites.

On peut avancer trois explications à cette observation:

- 1) La Si-ferrihydrate synthétisée présente un rapport Si/Fe plus petit que celui des oxyhydroxydes de fer naturels. Une comparaison des figures 5.6 b et d suggère en effet que la présence de Si dans la structure de la ferrihydrate diminue l'adsorption de As(V).
- 2) Dans le milieu naturel, il peut y avoir compétition entre As(V) et d'autres anions pour les sites d'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer naturels. Lors du calcul des valeurs de K_A prédites, nous n'avons pas tenu compte de cette compétition. Un candidat probable pour une telle compétition est la matière organique naturelle. Quelques études ont montré que la matière organique s'adsorbe de façon importante sur des oxyhydroxydes d'aluminium (Davis, 1980) et de fer (Tipping, 1981; 1986).
- 3) Les effets de la formation d'aggrégats et de la diffusion à l'intérieur des pores des oxyhydroxydes de fer sur l'adsorption du phosphate ont été étudiés par Anderson *et al.* (1985). Ces effets de la coagulation sur l'adsorption peuvent expliquer la surévaluation des K_A calculés par rapport à ceux provenant de mesures *in situ*. En effet, pour les oxyhydroxydes de fer synthétiques, il semble que la dimension des particules synthétisées était suffisamment faible pour rendre négligeables les effets de la diffusion dans les pores et de l'aggrégation des particules sur l'adsorption. Toutefois, en milieu naturel, on peut rencontrer des phénomènes d'aggrégation ce qui pourraient expliquer le fait qu'on mesure moins d'arsenic adsorbé *in situ* que la quantité calculée d'après les expériences de laboratoire.

Tableau V.3: Log K_A prédits pour chaque oxyhydroxyde de fer en fonction des log K_A *in situ*.

| Type d'oxyhydroxyde de fer | Lac | pH | Log K_A | | | | |
|--|--------------|------|----------------|----------------------------------|---------------|--------------------------|-----------------|
| | | | <i>in situ</i> | Calculé avec l'équation 5.6 pour | | | |
| | | | | Goethite | Lépidocrocite | Ferrihydrite 2 lignes | Si-ferrihydrite |
| DIAGÉNÉTIQUES (De Vitre <i>et al.</i> , 1991) | Mac Farlane | 6.93 | 10.13 | 10.36 | 11.35 | 11.47 | 10.62 |
| | Silver | 3.84 | 16.92 | 16.24 | 18.30 | 18.11 | 17.72 |
| | Tantaré | 5.64 | 11.80 | 13.37 | 14.44 | 14.50 | 13.83 |
| | Wavy | 4.71 | 14.03 | 14.76 | 15.93 | 15.94 | 15.35 |
| | Clearwater | 4.76 | 14.14 | 14.61 | 15.79 | 15.80 | 15.21 |
| SÉDIMENTAIRES (Belzile et Tessier, 1990) | Mac Farlane | 7.67 | 8.82 | 9.22 | 10.09 | 10.30 | 8.90 |
| | Silver | 3.99 | 14.93 | 15.98 | 17.67 | 17.56 | 17.09 |
| | Tantaré | 5.68 | 11.64 | 13.60 | 14.65 | 14.72 | 14.01 |
| | Tantaré | 5.68 | 12.35 | 13.35 | 14.42 | 14.48 | 13.81 |
| | Memphrémagog | 7.61 | 8.32 | 9.78 | 10.60 | 10.84 | 9.12 |
| | Tilton | 5.87 | 11.12 | 12.48 | 13.56 | 13.61 | 12.97 |
| | Wavy | 4.55 | 13.66 | 15.06 | 16.25 | 16.26 | 15.68 |
| | Clearwater | 4.83 | 12.47 | 14.50 | 15.66 | 15.68 | 15.09 |
| | Clearwater | 4.83 | 12.82 | 14.50 | 15.66 | 15.68 | 15.09 |
| (Alfaro De La Torre, 1993) | Mac Farlane | 7.70 | 7.88 | 8.34 | 9.30 | 9.44 | 8.61 |
| | Mac Farlane | 7.70 | 7.88 | 7.96 | 8.96 | 9.07 | 8.42 |
| | Silver | 4.16 | 14.99 | 15.38 | 16.79 | 16.74 | 16.22 |
| | Silver | 4.16 | 14.99 | 14.62 | 15.89 | 15.86 | 15.31 |
| | Tantaré | 5.65 | 10.94 | 11.82 | 12.93 | 12.95 | 12.36 |
| | Tantaré | 5.65 | 10.94 | 11.06 | 12.17 | 12.18 | 11.62 |
| | Memphrémagog | 7.92 | 7.58 | 7.69 | 8.67 | 8.80 | 8.04 |
| | Memphrémagog | 7.92 | 7.58 | 7.41 | 8.41 | 8.53 | 7.90 |

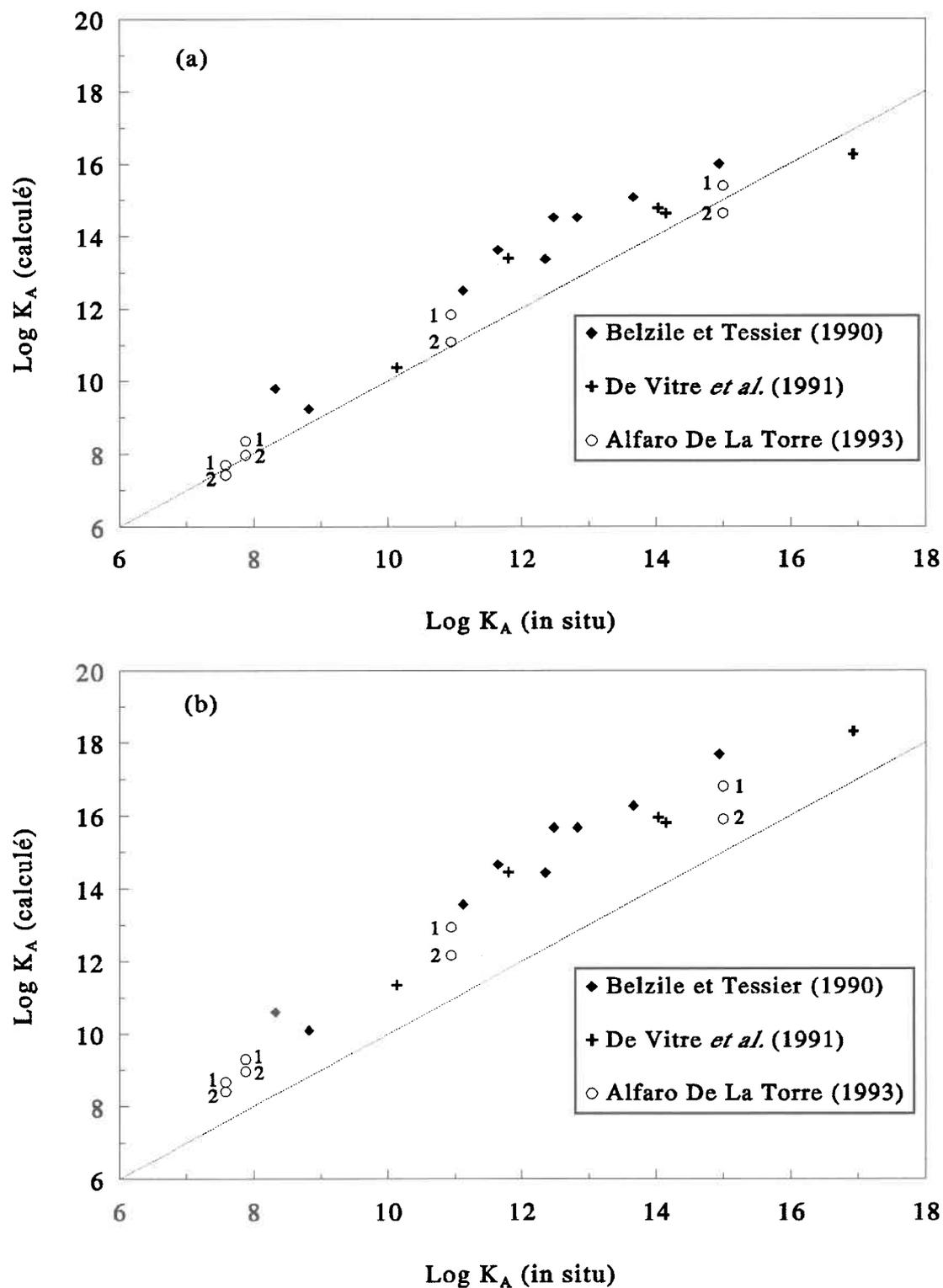


Figure 5.7: $\text{Log } K_A$ calculés à partir des expériences d'adsorption de l'arsenic réalisées sur (a) goéthite et (b) lépidocrocite en fonction du $\text{Log } K_A$ de la littérature ((◆): Belzile et Tessier (1990); (+): De Vitre *et al.* (1991) et (○): Alfaro De La Torre (1993)) (où 1 réfère à un ajout d'As et 2 à un autre ajout d'As plus élevé) obtenus à partir de données récoltées *in situ*.

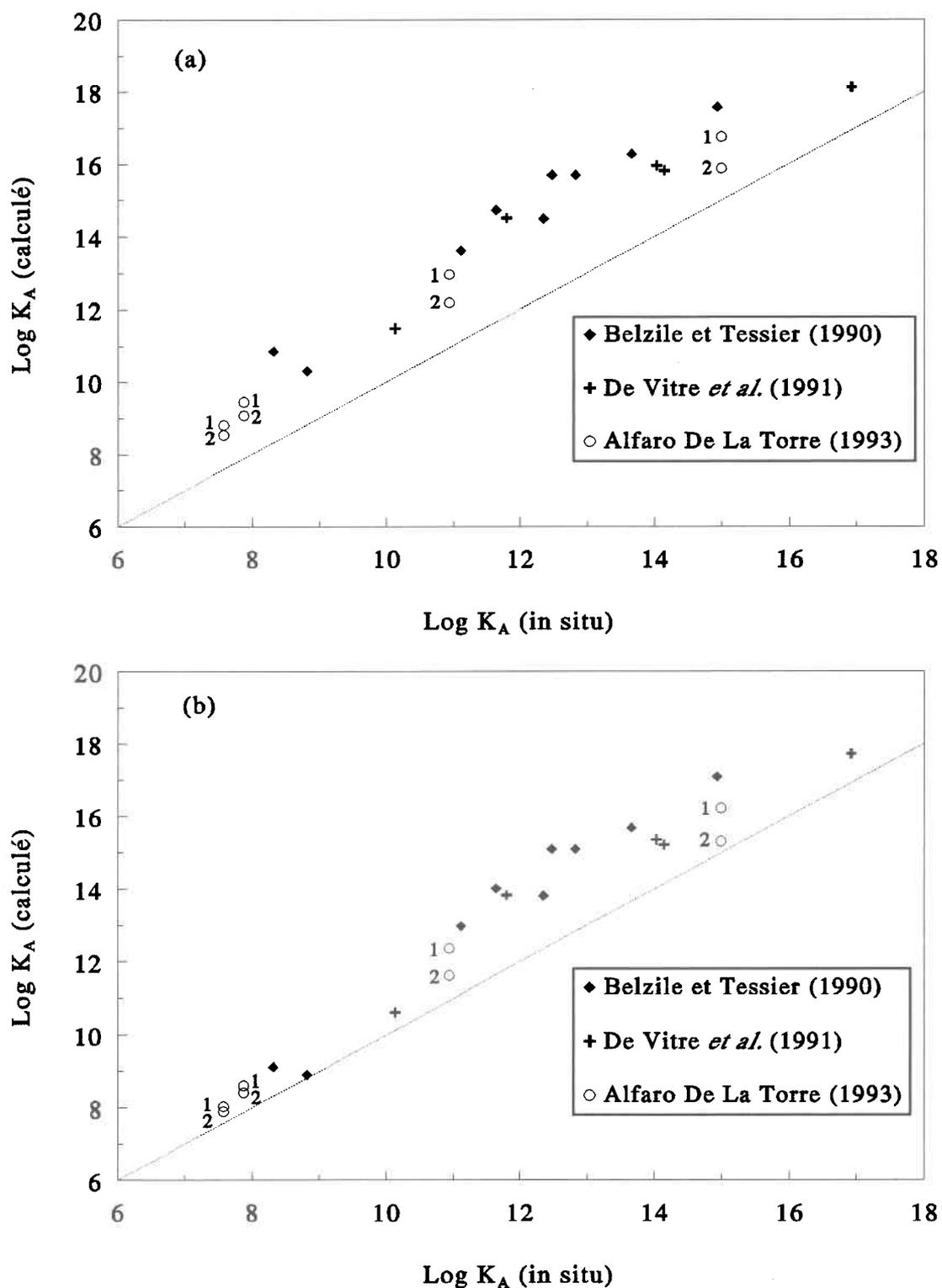
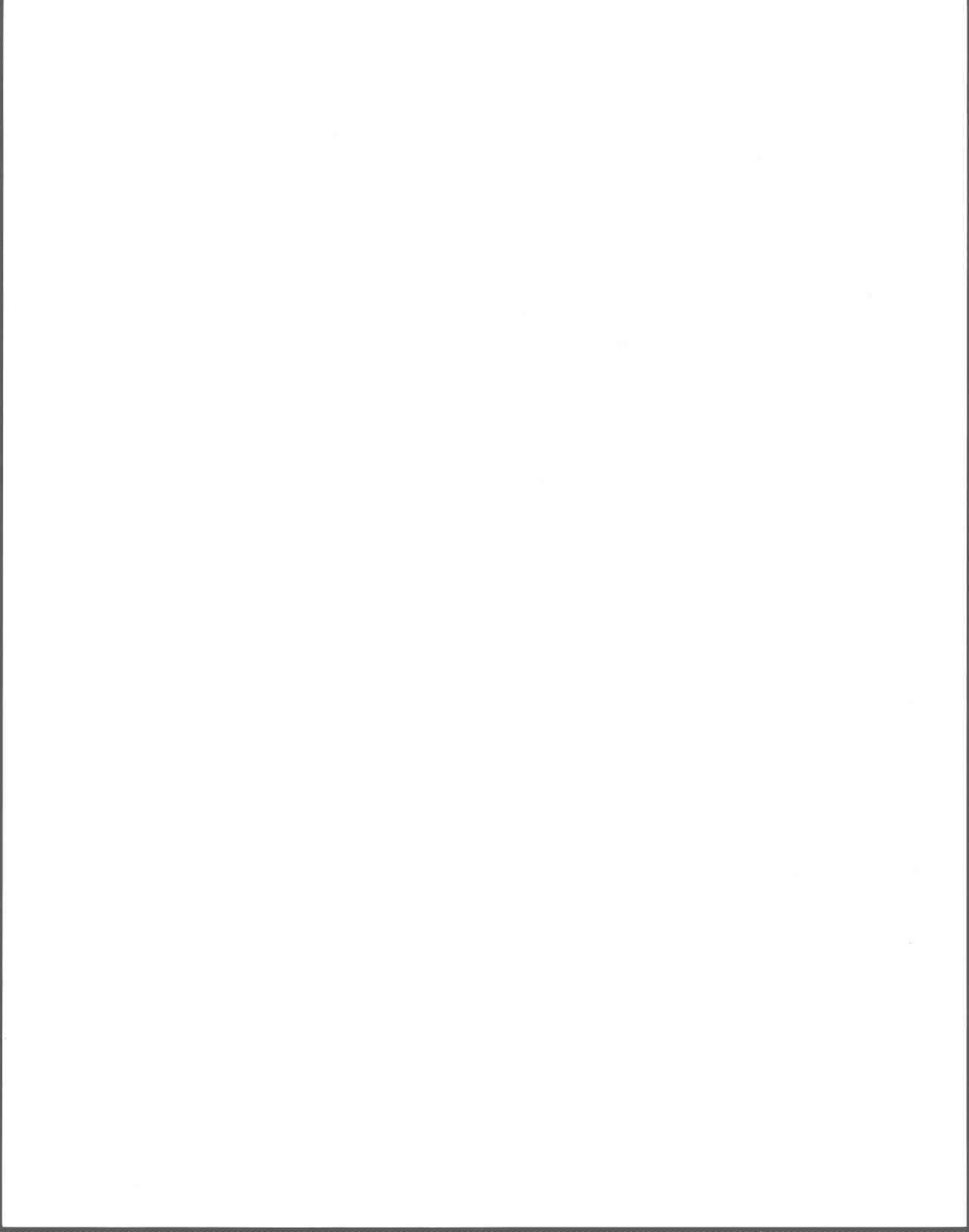


Figure 5.8: $\text{Log } K_A$ calculés à partir des expériences d'adsorption de l'arsenic réalisées sur (a) ferrihydrite 2 lignes et (b) Si-ferrihydrite en fonction du $\text{Log } K_A$ de la littérature (◆): Belzile et Tessier (1990); (+): De Vitre *et al.* (1991) et (○): Alfaro De La Torre (1993) (où 1 réfère à un ajout d'As et 2 à un autre ajout d'As plus élevé) obtenus à partir de données récoltées *in situ*.



VI CONCLUSION

L'adsorption de l'arséniate sur les oxyhydroxydes de fer dépend beaucoup des caractéristiques de surface des oxyhydroxydes de fer. Les constantes d'acidité intrinsèques, la surface spécifique et la concentration de sites des oxyhydroxydes de fer jouent un rôle majeur dans l'adsorption de l'arséniate et il serait important de déterminer expérimentalement ces paramètres pour chacun des oxyhydroxydes de fer synthétiques utilisés dans des travaux concernant l'adsorption. Les valeurs de constantes intrinsèques de complexation de surface de l'arsenic avec les oxyhydroxydes de fer synthétisés diffèrent entre elles, suivant la tendance: goethite < ferrihydrite 2 lignes < lépidocrocite < Si-ferrihydrite. On ne peut cependant se baser uniquement sur ces constantes pour prédire l'efficacité d'adsorption de l'arséniate par les différents oxyhydroxydes de fer dans des conditions déterminées; on a montré qu'on peut observer la tendance inverse dans certaines conditions expérimentales. L'adsorption de l'arséniate sur les oxyhydroxydes de fer semble résulter de la formation de liaisons covalentes entre l'arséniate et le fer à la surface des oxyhydroxydes de fer et d'interactions électrostatiques. La différence d'efficacité de l'adsorption de l'arséniate sur chacun des oxyhydroxydes de fer ne peut être entièrement expliquée par les phénomènes électrostatiques puisque les courbes de pourcentage d'adsorption de l'arséniate en fonction du pH normalisé au pH_{zpc} ne se confondent pas.

Les valeurs de K_A calculées pour chaque oxyhydroxyde de fer diffèrent entre elles d'au plus 2 ordres de grandeur pour un même lac dans les mêmes conditions, contrairement aux 6 ordres de grandeurs de différence observés auparavant entre la goethite et la ferrihydrite 2 lignes en comparant les données de Pierce et Moore (1982) avec celles de Hingston *et al.* (1971) (c.f. Belzile et Tessier, 1990).

La Si-ferrhydrite et la goethite synthétiques semblent plus représentatives des oxyhydroxydes de fer impliqués dans les processus d'adsorption de l'arsenic en milieu naturel que la ferrhydrite 2 lignes et la lépidocrocite, du moins pour les lacs de pH compris entre 6 et 8. Nos travaux suggèrent qu'il est possible de prédire la répartition de l'arsenic entre la phase dissoute et les oxyhydroxydes de fer présents dans les sédiments de ces lacs puisque les valeurs de K_A prédites sont semblables aux valeurs de K_A obtenues par des mesures *in situ*.

Il semble que l'adsorption de l'arsenic sur les sédiments naturels est représentée par plusieurs constantes de complexation où un complexe de surface est prédominant selon le pH du lac. Afin de modéliser l'adsorption de l'arsenic dans des milieux diversifiés, de nouvelles études en laboratoire seraient nécessaires pour extraire des constantes de formation d'autres complexes de l'arsenic avec la surface des oxyhydroxydes de fer afin de déterminer des constantes de complexation intrinsèques pour couvrir un large domaine de pH.

Finalement, des études sur la compétition de la matière organique avec l'arsenic pour les sites d'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer et des expériences pour préciser le rôle du silicium dans la structure de la ferrhydrite pourraient être effectuées afin de comprendre d'avantage leurs effets sur l'adsorption de l'arsenic sur les oxyhydroxydes de fer naturels.

VII BIBLIOGRAPHIE

- Aggett J., Roberts L.S. (1986) Accumulation of Arsenate and Phosphate in Hydro Lake Sediments by Measuring the Rate of Dissolution with Ethylenediaminetetraacetic Acid. *Environ. Sci. Technol.* **20**, (2), 183-186.
- Alfaro De La Torre C.A. (1993) Estimation des Constantes de Sorption de Métaux Traces sur les Différents Composants des Sédiments Aquatiques Oxygènes. Mémoire de maîtrise, Université du Québec, Ste-Foy, Québec.
- Anderson L.C.D., Bruland K.W. (1991) Biogeochemistry of Arsenic in Natural Waters: the Importance of Methylated Species. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 420-427.
- Anderson M.A., Malotky D.T. (1979) The Adsorption of Protolysable Anions on Hydrous Oxides at the Isoelectric pH. *J. Colloid. Interf. Sci.* **72**, 413-427.
- Anderson M.A., Tejedor-Tejedor M.I., Stanforth R.R. (1985) Influence of Aggregation on the Uptake Kinetics of Phosphate by Goethite. *Environ. Sci. Technol.* **19**, (7), 632-637.
- Anderson P.R., Benjamin M.M. (1985) Effects of Silicon on the Crystallization and Adsorption Properties of Ferric Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 1048-1053.
- Andreae M.O. (1986) Organoarsenic Compounds in the Environment. Dans Craig P.J. [Eds.] *Organometallic Compounds in the Environment*. John Wiley & Sons, New York.
- Arafat N.M. (1985) The Impact of Mining and Smelting on Trace Metal Distribution in Lake Sediments around Rouyn-Noranda, Quebec. *Water Poll. Res. J. Canada* **20**, (1), 1-8.
- Atkinson R. J., Posner A.M., Quirk J.P. (1967) Adsorption of Potential-Determining Ions at the Ferric Oxide-Aqueous Electrolyte Interface. *J. Phys. Chem.* **71**, (3), 500.
- Avron M., Jagendorf A.T. (1959) Evidence Concerning the Mechanism of Adenosine Triphosphate Formation by Spinach Chloroplasts., *J. Biol. Chem.* **234**, 967-972.
- Azcue, J.M. (1992) Biochemistry of Arsenic in Moira Lake, Ontario. Thèse de doctorat, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Belzile N. (1987) Étude Géochimique de l'Arsenic et du Sélénium dans les Sédiments du Chenal Laurentien. Thèse de doctorat, Université du Québec, Rimouski, Québec.
- Belzile N. (1988) The Fate of Arsenic in Sediments of the Laurentian Trough, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2293-2302.
- Belzile N., Tessier A. (1990) Interactions Between Arsenic and Iron Oxyhydroxydes in Lacustrine Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 103-109.

- Carlson L., Schwertmann U. (1981) Natural Ferrihydrites in Surface Deposits from Finland and their Association with Silica. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 421-429.
- Cherry J.A., Shaikh A.U., Tallmann D.E., Nicolson R.V. (1979) Arsenic Species as an Indication of Redox Conditions in Groundwater. *J. Hydrol.* **43**, 373-392.
- Davies C.W. (1962) *Ion Association*, Butterworths, Washington D.C.
- Davies S.H.R. (1986) Mn(II) Oxidation in the Presence of Lepidocrocite: The Influence of Other Ions. Dans Davis J.A., Hayes K.F. [Eds.] *Geochemical Processes at Mineral Surfaces. ACS Symp. Ser.* **323**, 487-502.
- Davis J.A. (1977) The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolyte Interface. Thèse de doctorat, Université de Stanford, Stanford, Californie.
- Davis J.A. (1980) Adsorption of Natural Organic Matter from Freshwater Environments by Aluminum Oxide. Dans Baker R.A. [Ed.] *Contaminants and Sediments. Vol. 2, Ann. Arbor. Science*, 279-304.
- Davis J.A., Kent D.B. (1991) Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. Dans Hochella M.F., White A.F. [Eds.] *Mineral-Water Interface Geochemistry. Chap. 5, Rev. Mineral.* **23**, 177-260. MSA.
- De Vitre R.R., Belzile N., Tessier A. (1991) Speciation and Adsorption of As on Diagenetic Iron Oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.* **36**, 1480-1485.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferrous Oxide.*, Wiley-Interscience, New York.
- Edenborn H.M., Belzile N., Mucci A., Lebel J., Silverberg N. (1986) Observations on the Diagenetic Behavior of Arsenic in a Deep Coastal Sediment. *Biogeochemistry* **2**, 359-376.
- Farmer J.G., Lovell M.A. (1986) Natural Enrichment of Arsenic in Loch Lomond Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2059-2067.
- Fortin D., Leppard G.G., Tessier A. (1993) Characteristics of Diagenetic Iron Oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, sous presse.
- Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O. (1991) Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data. *J. Colloid Interf. Sci.* **142**, 448-469.
- Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1971) Competitive Adsorption of Negatively Charged Ligands on Oxides Surfaces. *Diss. Faraday Soc.* **52**, 334-342.

- Holm T.R., Anderson M.A., Iverson D.G., Stanforth R.S. (1979) Heterogeneous Interactions of Arsenic in Aquatic Systems. Dans Jenne E.A. [Ed.] *Chemical Modeling in Aqueous Systems. Am. Chem. Soc. Symposium Series 93*, 711-736.
- JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1992) Mineral Powder Diffraction File. Int. Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA.
- Johnson C.A. (1984) The Sources Dispersion and Speciation of Trace Elements Derived from Acid Mine Drainage in the Carnon River and Restronguet Creek, Thèse de doctorat, Université de London, Cornwall.
- Langston W.J. (1980) Arsenic in U.K. Estuarine Sediments and its Availability to Benthic Organisms. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **60**, 869-881.
- Langston W.J. (1983) The Behavior of Arsenic in Selected United Kingdom Estuaries. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40**, (Suppl. 2), 143-150.
- Leckie J.O., Benjamin M.M., Hayes M., Kaufman G., Atlmann S. (1980) Adsorption (Coprecipitation) of Trace Element from Water with Iron Oxyhydroxide. Final Report, EPRI Cs-1513, Palo Alto, CA.
- Mesuere K., Fish W. (1992) Chromate and Oxalate Adsorption on Goethite. 1. Calibration of Surface Complexation Models. *Environ. Sci. Technol.* **26**, (12), 2357-2364.
- Moore J.W. (1981) Epipellic Algal Communities in a Eutrophic Northern Lake Contaminated with Mine Wastes. *Water Res.* **15**, 97-105.
- Mudroch A., Capobianco J.A. (1980) Impact of Past Mining Activities on Aquatic Sediments in Moira River Basin, Ontario. *J. Great Lakes Res.* **6**, (2), 121-128.
- Mudroch A., Clair T.A. (1986) Transport of Arsenic and Mercury from Gold Mining Activities through an Aquatic System. *Sci. Total Environ.* **57**, 205-216.
- Nriagu J.O. (1983) Arsenic Enrichment in Lakes Near the Smelters at Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1523-1526.
- Oscarson D.W., Huang P.M., Fefosse C., Herbillon A. (1981) Oxidative Power of Mn(IV) and Fe(III) Oxides With Respect to As(III) in Terrestrial and Aquatic Environments. *Nature*, **291**, 50-51.
- Papelis, C.H., Hayes K.F., Leckie J.O. (1988) *Hydraql: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface-Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface*. Technical Report No. 306, Environmental Engineering and Science, Stanford University.

- Parks G.A. (1967) Aqueous Surface Chemistry of Oxides and Complex Oxide Minerals. Isoelectronic Point and Zero Point of Charge. Dans Gould R.F. [Ed.] *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. Chap. 6. *Adv. Chem. Ser.*, **67**, 121-160.
- Phillips D.J.H. (1990) Arsenic in Aquatic Organisms: a Review, Emphasizing Chemical Speciation. *Aquat. Toxicol.* **16**, 151-186.
- Pierce M.L., Moore C.B. (1982) Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide. *Water Res.* **16**, 1247-1253.
- Planas D., Healey F.P. (1978) Effects of Arsenate on Growth and Phosphorus Metabolism of Phytoplankton. *J. Phycol.* **14**, 337-341.
- Rossmann R.R. (1984) Trace Metal Concentrations in the Offshore Waters of Lakes Erie and Michigan. *Special Report 108*. University of Michigan, USA.
- Rossmann R.R., Barres J. (1988) Trace Element Concentrations in Near-Surface Waters of the Great Lakes and Methods of Collection, Storage and Analysis. *J. Great Lakes Res.* **14**, (2), 188-204.
- Schindler P. (1981) dans Anderson N., Rubin A. [Eds.] *Adsorption of Inorganics at the Solid/Liquid Interface*, Ann. Arbor. Science, Ann. Arbor.
- Schwertmann U., Carlson L., Fechter H. (1984) Iron Oxide Formation in Artificial Ground Waters. *Schweiz. Z. Hydrol.* **46**, (2), 185.
- Schwertmann U., Cornell R. M. (1991) *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 137 p.
- Schwertmann U., Fechter H. (1982) The Point of Zero Charge of Natural and Synthetic Ferrihydrites and its Relation to Adsorbed Silicate. *Clay Minerals* **17**, 471-476.
- Schwertmann U., Thalmann H. (1976) The Influence of [Fe(II)], [Si], and pH on the Formation of Lepidocrocite and Ferrihydrite During Oxidation of Aqueous FeCl₂ Solutions. *Clay Minerals* **11**, 189-200.
- Seyler P., Martin J.M. (1989) Biogeochemical Processes Affecting Arsenic Species Distribution in a Permanently Stratified Lake. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1258-1263.
- Smith R.W., Martell A.E. (1976) *Critical Stability Constants: Inorganic Complexes*. Vol. **4**.
- Stumm W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley-Interscience, New York.
- Stumm W., Lee G.F. (1961) Oxygenation of Ferrous Iron. *Ind. Eng. Chem.* **53**, 143-146.

- Stumm W., Morgan J.J. (1981) *Aquatic Chemistry*, 2^{em} ed., Wiley-Interscience: New York, 780 p.
- Tipping E. (1981) Adsorption by Goethite (α -FeOOH) of Humic Substances from Three Different Lakes. *Chemical Geology* **33**, 81-89.
- Tipping E. (1986) Some Aspects of the Interactions Between Particulate Oxides and Aquatic Humic Substances. *Marine Chemistry* **18**, 161-169.
- Wagemann R., Snow N.B., Rosenberg D.M., Lutz A. (1978) Arsenic in Sediments, Water, and Aquatic Biota from Lakes in the Vicinity of Yellowknife, Northwest Territories, Canada. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **7**, 169-191.
- Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. (1993) Surface Chemistry of Ferrihydrite. I. EXAFS Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2251-2269.
- Westall J. C. (1982) *FITEQL: A Computer Programm for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data*. Version 2.0, Technical Report, Chemistry Department, Oregon State University, Corvallis, OR, 61 p.
- Westall J.C., Hohl H. (1980) A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide/Solution Interface. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **12**, 265-294.
- Willet I.R., Chartres C.J., Nguyen T.T. (1988) Migration of Phosphate into Aggregated Particles of Ferrihydrite. *J. Soil Sci.* **39**, 275-282.
- Yates D.E. (1975) The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolyte Interface. Thèse de doctorat, Université de Melbourne.

ANNEXE 1: Résultats bruts des expériences d'adsorption à différents pH

Légende des tableaux A.1.1 à A.1.4: $[As_{\text{sum}}]$ (moy) : concentration d'arsenic total moyenne dosée dans le surnageant; $[Fe_{\text{coll}}]$: concentration de fer colloïdal dosée dans le surnageant; $\{Fe\}$: concentration de fer total dans les suspensions; $[As_{\text{coll}}]$: concentration d'arsenic colloïdal calculée; $[As_{\text{diss}}]$ (moy): concentration d'arsenic dissous moyenne corrigée pour l'arsenic colloïdal; Fe_{filtre} : concentration de fer dans les filtres; $Vol_{\text{filtré}}$: volume d'échantillon filtré calculé; $\{As\}$: concentration d'arsenic adsorbé sur l'oxyhydroxyde de fer pour les échantillons filtrés; $[As_{\text{diss}}]$: concentration d'arsenic dissous; $\% As_{\text{ads}}$: pourcentage d'arsenic adsorbé calculé; $\text{Log}([AsO_4^{3-}])$: log de la concentration d'arséniate en solution.

* Dans le cas de la ferrihydrite 2 lignes et de la Si-ferrihydrite, pour certains échantillons, on a analysé le filtrat d'échantillons filtrés. $Moy As_{\text{filtrat}}$: concentrations moyennes d'arsenic dosées dans le filtrat; $[Fe_{\text{coll}}]$ (filtrat): concentrations de fer colloïdal dosées dans le filtrat; $[As_{\text{coll}}]$ (filtrat): concentrations d'arsenic colloïdal calculées; $[As_{\text{diss}}]$ 2 Moy: moyennes des valeurs d'arsenic dissous dans le surnageant et le filtrat corrigées pour l'arsenic colloïdal.

La concentration d'arséniate total (As_T) a été calculée pour la goethite et la Si-ferrihydrite, par la moyenne des concentrations mesurées de tous les témoins pendant ces expériences. Pour la lépidocrocite et la ferrihydrite 2 lignes, un seul témoin a été analysé qui correspond à la concentration d'arséniate totale utilisée dans les calculs.

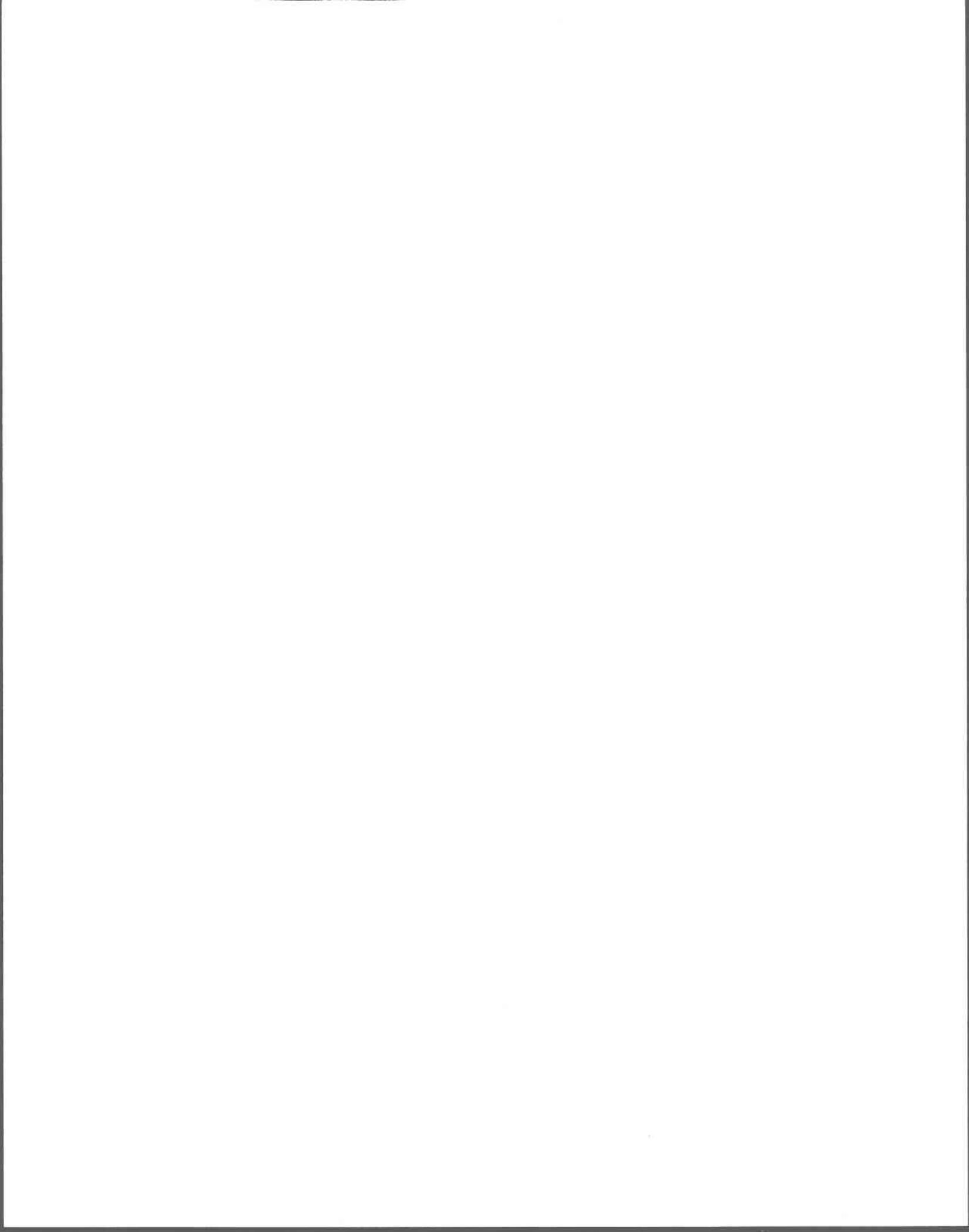


Tableau A.1.1: Résultats bruts de l'expérience d'adsorption de l'arséniate sur la goéthite.

| pH | Essai | No | [As _{sum}] (moy) (µg/L) | [Fe _{coll}] (µg/L) | {Fe} mM | [As _{coll}] (µg/L) | [As _{dis}] (moy) (µg/L) | Fe _{filre} nmoles/filtre | Vol _{filtré} (mL) | {As} (µg/L) | [As _{dis}] (µg/L) | %As _{ads} | Log ([AsO ₄ ³⁻]) |
|-------|-------|----|--------------------------------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------|---|
| 12.46 | BLANC | 0 | 15.7 ± 0.2 | | | | 15.7 ± 0.2 | 530 ± 20 | 0.62 ± 0.03 | 1.0 ± 0.4 | | 7 ± 3 | -6.70 |
| 12.47 | 1 | 0 | | | 0.858 ± 0.01 | | | 600 ± 30 | 0.75 ± 0.04 | 1.2 ± 0.3 | | 8 ± 3 | -6.74 |
| 12.38 | 2 | 0 | | | 0.797 ± 0.01 | | | 520 ± 30 | 0.62 ± 0.04 | 0.9 ± 0.4 | | 6 ± 3 | -6.74 |
| 12.27 | 3 | 0 | | | 0.843 ± 0.01 | | | | | | | | |
| 12.25 | BLANC | 1 | 14.8 ± 0.6 | | | | 14.8 ± 0.6 | 550 ± 30 | 0.66 ± 0.04 | 1.8 ± 0.4 | | 12 ± 3 | -6.77 |
| 12.19 | 1 | 1 | | | 0.830 ± 0.01 | | | 540 ± 20 | 0.70 ± 0.03 | 1.6 ± 0.4 | | 11 ± 3 | -6.78 |
| 12.09 | 2 | 1 | | | 0.777 ± 0.01 | | | 550 ± 30 | 0.67 ± 0.04 | 2.2 ± 0.4 | | 15 ± 4 | -6.82 |
| 11.96 | 3 | 1 | | | 0.826 ± 0.01 | | | | | | | | |
| 11.94 | BLANC | 2 | 14.5 ± 0.3 | | | | 14.5 ± 0.3 | 580 ± 30 | 0.71 ± 0.04 | 2.7 ± 0.5 | | 18 ± 4 | -6.83 |
| 11.86 | 2 | 2 | | | 0.767 ± 0.01 | | | 550 ± 30 | 0.72 ± 0.05 | 4.1 ± 0.5 | | 28 ± 5 | -6.90 |
| 11.64 | 3 | 2 | | | 0.818 ± 0.01 | | | 530 ± 20 | 0.65 ± 0.03 | 6.8 ± 0.6 | | 47 ± 6 | -7.09 |
| 11.60 | BLANC | 3 | 14.1 ± 0.3 | | | | 14.1 ± 0.3 | | | | 14.1 ± 0.3 | | |
| 11.59 | 1 | 3 | 9.7 ± 0.3 | 1700 ± 200 | 0.81 ± 0.01 | 0.16 ± 0.05 | 9.5 ± 0.4 | | | | 9.5 ± 0.3 | 35 ± 5 | -7.03 |
| 11.51 | 2 | 3 | 7.16 ± 0.03 | 500 ± 30 | 0.760 ± 0.01 | 0.08 ± 0.01 | 7.07 ± 0.03 | | | | 7.07 ± 0.03 | 52 ± 2 | -7.19 |
| 11.39 | 3 | 3 | 5.9 ± 0.7 | 110 ± 20 | 0.815 ± 0.01 | 0.020 ± 0.006 | 5.9 ± 0.7 | | | | 5.9 ± 0.7 | 59 ± 7 | -7.32 |
| 11.30 | BLANC | 4 | 14.7 ± 0.3 | | | | 14.7 ± 0.3 | | | | 14.7 ± 0.3 | | |
| 11.30 | 1 | 4 | 8.0 ± 0.3 | 2176 ± 3 | 0.80 ± 0.01 | 0.33 ± 0.04 | 7.7 ± 0.4 | | | | 7.7 ± 0.3 | 48 ± 5 | -7.22 |
| 11.19 | 2 | 4 | 5.8 ± 0.1 | 1900 ± 200 | 0.758 ± 0.008 | 0.40 ± 0.07 | 5.4 ± 0.2 | | | | 5.4 ± 0.1 | 63 ± 2 | -7.44 |
| 11.10 | 3 | 4 | 3.5 ± 0.3 | 300 ± 20 | 0.812 ± 0.006 | 0.07 ± 0.01 | 3.4 ± 0.3 | | | | 3.4 ± 0.3 | 77 ± 3 | -7.71 |
| 10.92 | BLANC | 5 | 14.2 ± 0.5 | | | | 14.2 ± 0.5 | | | | 14.2 ± 0.5 | | |
| 10.99 | 1 | 5 | 4.6 ± 0.3 | 600 ± 70 | 0.80 ± 0.01 | 0.13 ± 0.03 | 4.4 ± 0.4 | | | | 4.4 ± 0.3 | 70 ± 4 | -7.62 |
| 10.91 | 2 | 5 | 3.0 ± 0.2 | 290 ± 30 | 0.756 ± 0.009 | 0.08 ± 0.01 | 2.9 ± 0.2 | | | | 2.9 ± 0.2 | 80 ± 2 | -7.86 |
| 10.78 | 3 | 5 | 2.7 ± 0.1 | 400 ± 20 | 0.811 ± 0.007 | 0.10 ± 0.01 | 2.64 ± 0.08 | | | | 2.64 ± 0.06 | 82 ± 1 | -8.02 |
| 10.61 | BLANC | 6 | 13.6 ± 0.5 | | | | 13.6 ± 0.5 | | | | 13.6 ± 0.5 | | |
| 10.66 | 1 | 6 | 2.0 ± 0.1 | 98.6 ± 0.3 | 0.80 ± 0.01 | 0.026 ± 0.002 | 1.96 ± 0.06 | | | | 1.96 ± 0.06 | 87 ± 1 | -8.19 |
| 10.59 | 2 | 6 | 4.0 ± 0.6 | 380 ± 30 | 0.751 ± 0.009 | 0.09 ± 0.02 | 3.9 ± 0.6 | | | | 3.9 ± 0.6 | 73 ± 5 | -7.97 |
| 10.42 | 3 | 6 | 1.2 ± 0.2 | 320 ± 10 | 0.806 ± 0.007 | 0.088 ± 0.008 | 1.1 ± 0.2 | | | | 1.1 ± 0.2 | 92 ± 2 | -8.68 |
| 10.39 | BLANC | 7 | 13.9 ± 0.4 | | | | 13.9 ± 0.4 | | | | 13.9 ± 0.4 | | |
| 10.42 | 1 | 7 | 1.4 ± 0.3 | 100 ± 20 | 0.80 ± 0.01 | 0.028 ± 0.008 | 1.4 ± 0.3 | | | | 1.4 ± 0.3 | 90 ± 2 | -8.53 |
| 10.31 | 2 | 7 | 1.0 ± 0.3 | 80 ± 10 | 0.748 ± 0.009 | 0.025 ± 0.005 | 1.0 ± 0.3 | | | | 1.0 ± 0.3 | 93 ± 2 | -8.81 |
| 10.18 | 3 | 7 | 1.47 ± 0.01 | 470 ± 40 | 0.804 ± 0.007 | 0.13 ± 0.02 | 1.34 ± 0.03 | | | | 1.34 ± 0.01 | 90.8 ± 0.5 | -8.81 |
| 10.10 | BLANC | 8 | 13.6 ± 0.4 | | | | 13.6 ± 0.4 | | | | 13.6 ± 0.3 | | |
| 10.05 | 1 | 8 | 2.1 ± 0.1 | 710 ± 20 | 0.80 ± 0.01 | 0.18 ± 0.02 | 1.9 ± 0.1 | | | | 1.9 ± 0.1 | 87 ± 1 | -8.74 |
| 9.99 | 2 | 8 | 1.2 ± 0.3 | 80 ± 10 | 0.747 ± 0.009 | 0.024 ± 0.005 | 1.1 ± 0.3 | | | | 1.1 ± 0.3 | 92 ± 3 | -9.04 |
| 9.85 | 3 | 8 | 0.9 ± 0.2 | 60 ± 40 | 0.803 ± 0.007 | 0.02 ± 0.01 | 0.8 ± 0.2 | | | | 0.8 ± 0.2 | 94 ± 2 | -9.34 |
| 9.79 | BLANC | 9 | 13.1 ± 0.2 | | | | 13.1 ± 0.2 | | | | 13.1 ± 0.2 | | |
| 9.74 | 1 | 9 | 0.5 | 21 ± 3 | 0.80 ± 0.01 | 0.006 ± 0.001 | 0.454 ± 0.001 | | | | 0.2 ± 0.2 | 98 ± 2 | -9.95 |
| 9.67 | 2 | 9 | | | | | | | | | | | |
| 9.52 | 3 | 9 | 0.2 | 223 ± 8 | 0.802 ± 0.008 | 0.064 ± 0.004 | 0.166 ± 0.004 | | | | 0.1 ± 0.1 | 99.7 ± 0.8 | -10.70 |

As_T = 14.6 ± 0.7 µg/L

0.80 ± 0.03

Tableau A.1.2: Résultats bruts de l'expérience d'adsorption de l'arséniate sur la lépidocrocite.

| pH | Essai | No | [As _{san}] (moy) (µg/L) | [Fe _{coll}] (µg/L) | {Fe} mM | [As _{coll}] (µg/L) | [As _{dis}] (moy) (µg/L) | Fe _{filtre} nmoles/filtre (±0.05mL) | Vol _{filtré} (±0.05mL) | {As} | [As _{dis}] (µg/L) | %As _{ads} | Log ([AsO ₄ ³⁻]) |
|-------|-------|----|--------------------------------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|-----------|--------------------------------|--------------------|---|
| 11.80 | BLANC | 0 | 15.2 ± 0.5 | | | | 15.2 ± 0.5 | | | | | | |
| 11.89 | 1 | 0 | | | 0.931 ± 0.008 | | | 870 ± 40 | 0.93 | | | | -- |
| 11.80 | 2 | 0 | | | 0.945 ± 0.006 | | | 880 ± 40 | 0.93 | 0.3 ± 0.1 | 10.4 ± 0.4 | 2.0 ± 0.7 | -6.81 |
| 11.71 | 3 | 0 | | | 0.93 ± 0.02 | | | 920 ± 40 | 0.99 | 0.4 ± 0.1 | 9.4 ± 0.2 | 2.6 ± 0.7 | -6.83 |
| 11.63 | 1 | 1 | | | 0.925 ± 0.008 | | | 920 ± 50 | 0.99 | 0.6 ± 0.1 | 11.0 ± 0.4 | 3.9 ± 0.8 | -6.86 |
| 11.51 | 2 | 1 | | | 0.939 ± 0.006 | | | 900 ± 40 | 0.96 | 0.9 ± 0.2 | 9.8 ± 0.2 | 5.9 ± 0.9 | -6.91 |
| 11.41 | 3 | 1 | | | 0.93 ± 0.02 | | | 930 ± 40 | 1.00 | 0.6 ± 0.1 | 7.61 ± 0.05 | 3.9 ± 0.8 | -6.94 |
| 11.34 | 1 | 2 | | | 0.921 ± 0.008 | | | 900 ± 50 | 0.98 | 1.2 ± 0.2 | 8.3 ± 0.2 | 7.9 ± 0.9 | -6.99 |
| 11.13 | 2 | 2 | | | 0.92 ± 0.02 | | | 900 ± 40 | 0.97 | 2.1 ± 0.2 | 6.2 ± 0.3 | 13 ± 1 | -7.13 |
| 11.21 | 3 | 2 | | | 0.936 ± 0.006 | | | 900 ± 40 | 0.96 | 1.8 ± 0.2 | 7.84 ± 0.01 | 11 ± 1 | -7.07 |
| 10.93 | 1 | 3 | 10.4 ± 0.4 | 110 ± 20 | 0.918 ± 0.008 | 0.010 ± 0.002 | 10.4 ± 0.4 | | | | 10.4 ± 0.4 | 32 ± 5 | -7.36 |
| 10.73 | 2 | 3 | 9.4 ± 0.2 | 41.5 ± 0.7 | 0.92 ± 0.02 | 0.00 | 9.4 ± 0.2 | | | | 9.4 ± 0.2 | 38 ± 3 | -7.56 |
| 10.90 | 3 | 3 | 11.0 ± 0.4 | 77 ± 4 | 0.917 ± 0.008 | 0.006 ± 0.002 | 11.0 ± 0.4 | | | | 11.0 ± 0.4 | 27 ± 5 | -7.36 |
| 10.80 | 1 | 4 | 9.8 ± 0.2 | 18 ± 7 | 0.935 ± 0.006 | 0.00 | 9.8 ± 0.2 | | | | 9.8 ± 0.2 | 35 ± 4 | -7.48 |
| 10.44 | 2 | 4 | 7.61 ± 0.05 | 21 ± 1 | 0.92 ± 0.02 | 0.00 | 7.60 ± 0.05 | | | | 7.61 ± 0.05 | 50 ± 2 | -7.89 |
| 10.59 | 3 | 4 | 8.4 ± 0.2 | 415 ± 7 | 0.912 ± 0.008 | 0.056 ± 0.007 | 8.3 ± 0.2 | | | | 8.3 ± 0.2 | 45 ± 3 | -7.72 |
| 10.51 | 1 | 5 | 7.87 ± 0.01 | 200 ± 90 | 0.930 ± 0.006 | 0.028 ± 0.002 | 7.84 ± 0.01 | | | | 7.84 ± 0.01 | 48 ± 2 | -7.81 |
| 10.26 | 2 | 5 | 6.2 ± 0.3 | 11 | 0.91 ± 0.02 | 0.00 | 6.2 ± 0.3 | | | | 6.2 ± 0.3 | 59 ± 3 | -8.14 |
| 10.36 | 3 | 5 | 6.79 | 15 | 0.929 ± 0.006 | 0.00 | 6.79 | | | | 6.79 | 55 ± 1 | -8.01 |
| 10.22 | 1 | 6 | 6.8 ± 0.2 | 100 | 0.910 ± 0.008 | 0.017 ± 0.002 | 6.7 ± 0.2 | | | | 6.7 ± 0.2 | 56 ± 2 | -8.14 |
| 10.06 | 2 | 6 | 4.8 ± 0.3 | 91 ± 8 | 0.91 ± 0.02 | 0.019 ± 0.002 | 4.8 ± 0.3 | | | | 4.8 ± 0.3 | 68 ± 3 | -8.44 |
| 10.16 | 3 | 6 | 5.7 ± 0.5 | 70 ± 30 | 0.928 ± 0.006 | 0.013 ± 0.002 | 5.7 ± 0.5 | | | | 5.7 ± 0.5 | 63 ± 4 | -8.27 |
| 9.77 | 1 | 7 | 4.0 ± 0.2 | 300 ± 30 | 0.928 ± 0.006 | 0.065 ± 0.004 | 3.9 ± 0.2 | | | | 3.9 ± 0.2 | 74 ± 2 | -8.80 |
| 9.92 | 2 | 7 | 2.9 ± 0.3 | 400 ± 100 | 0.910 ± 0.008 | 0.097 ± 0.007 | 2.8 ± 0.4 | | | | 2.8 ± 0.4 | 82 ± 3 | -8.81 |
| 9.65 | 3 | 7 | 2.4 ± 0.3 | 900 ± 30 | 0.91 ± 0.02 | 0.23 ± 0.02 | 2.2 ± 0.3 | | | | 2.2 ± 0.3 | 86 ± 2 | -9.18 |
| 9.36 | 1 | 8 | 2.9 ± 0.2 | 300 ± 100 | 0.910 ± 0.008 | 0.072 ± 0.005 | 2.9 ± 0.2 | | | | 2.9 ± 0.2 | 81 ± 2 | -9.33 |
| 9.04 | 2 | 8 | 0.75 | 120 ± 20 | 0.928 ± 0.006 | 0.033 ± 0.001 | 0.717 ± 0.001 | | | | 0.717 ± 0.001 | 95.3 ± 0.2 | -10.26 |
| 9.03 | 3 | 8 | 0.71 | 300 ± 40 | 0.91 ± 0.02 | 0.085 ± 0.005 | 0.625 ± 0.005 | | | | 0.625 ± 0.005 | 95.9 ± 0.2 | -10.34 |

0.922 ± 0.009

Tableau A.1.3: Résultats bruts de l'expérience d'adsorption de l'arséniate sur la ferrihydrite 2 lignes.

| pH | Essai | [As _{eq}] (moy) | [Fe _{coll}] (µg/L) | {Fe} mM | [As _{coll}] (µg/L) | [As _{dis}] (moy) (µg/L) | Moy As _{filtrat} (µg/L) | [Fe _{coll}] (filtrat) (µg/L) | [As _{coll}] (filtrat) (µg/L) | [As _{dis}] 2Moy (µg/L) | Fe _{filtrat} nmoles/filtre | Vol _{filtré} (mL) | {As} (µg/L) | [As _{dis}] (µg/L) | %As _{ads} | Log([AsO ₄]) |
|-------|--------|---------------------------|------------------------------|---------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|--|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------|-----------------------------|--------------------|--------------------------|
| 12.45 | BLANC | 16.55 ± 0.01 | | | | 16.55 ± 0.01 | 16.03 | - | - | | | | | 16.3 ± 0.3 | 11 ± 2 | - |
| 12.31 | AMO 1 | | | 0.842 ± 0.005 | | | | | | | 750 ± 40 | 0.89 ± 0.05 | 1.8 ± 0.3 | | | -6.74 |
| 12.14 | AMO 2 | | | 0.872 ± 0.002 | | | | | | | 840 ± 40 | 0.96 ± 0.05 | 2.2 ± 0.3 | | 13 ± 2 | -6.78 |
| 12.45 | AMO 3 | | | 0.809 ± 0.004 | | | | | | | 760 ± 40 | 0.94 ± 0.05 | 1.2 ± 0.3 | | 7 ± 2 | -6.72 |
| 12.00 | AMO 4 | | | 0.856 ± 0.007 | | | | | | | 610 ± 20 | 0.71 ± 0.03 | 2.2 ± 0.4 | | 14 ± 3 | -6.80 |
| 11.92 | AMO 5 | | | 0.854 ± 0.005 | | | | | | | 730 ± 40 | 0.85 ± 0.05 | 2.6 ± 0.4 | | 16 ± 3 | -6.83 |
| 11.66 | AMO 6 | | | 0.858 ± 0.009 | | | | | | | 810 ± 40 | 0.94 ± 0.06 | 3.6 ± 0.4 | | 22 ± 3 | -6.94 |
| 11.55 | AMO 7 | | | 0.859 ± 0.005 | | | | | | | 790 ± 30 | 0.92 ± 0.04 | 3.6 ± 0.4 | | 22 ± 3 | -6.99 |
| 11.49 | AMO 8 | | | 0.854 ± 0.007 | | | | | | | 870 ± 40 | 1.02 ± 0.06 | 3.5 ± 0.4 | | 22 ± 3 | -7.01 |
| 11.37 | AMO 9 | | | 0.858 ± 0.007 | | | | | | | 810 ± 30 | 0.94 ± 0.04 | 4.2 ± 0.4 | | 26 ± 3 | -7.10 |
| 11.21 | AMO 10 | | | 0.865 ± 0.004 | | | | | | | 810 ± 40 | 0.94 ± 0.05 | 4.5 ± 0.5 | | 28 ± 3 | -7.21 |
| 11.07 | AMO 11 | | | 0.890 ± 0.005 | | | | | | | 880 ± 40 | 0.99 ± 0.05 | 5.4 ± 0.5 | | 33 ± 4 | -7.34 |
| 10.90 | AMO 12 | | | 0.888 ± 0.004 | | | | | | | 840 ± 40 | 0.95 ± 0.05 | 5.9 ± 0.5 | | 36 ± 4 | -7.50 |
| 10.72 | AMO 13 | 9.7 ± 0.3 | 4180 ± 30 | 0.888 ± 0.004 | 0.55 ± 0.06 | 9.2 ± 0.4 | 9.22 | 375 ± 5 | 0.054 ± 0.005 | 9.2 ± 0.3 | | | | 9.2 ± 0.3 | 44 ± 3 | -7.71 |
| 10.62 | AMO 14 | 8.1 ± 0.2 | 3600 ± 80 | 0.886 ± 0.004 | 0.6 ± 0.2 | 7.5 ± 0.3 | 8.69 | 970 ± 40 | 0.15 ± 0.02 | 8.5 ± 0.5 | | | | 7.9 ± 0.6 | 52 ± 5 | -7.87 |
| 10.52 | AMO 15 | 5.0 ± 0.3 | 1900 ± 200 | 0.881 ± 0.002 | 0.44 ± 0.07 | 4.6 ± 0.4 | 5.20 | 770 ± 50 | 0.17 ± 0.02 | 5.02 ± 0.02 | | | | 4.7 ± 0.3 | 71 ± 3 | -8.18 |
| 10.43 | AMO 16 | 5.4 ± 0.3 | 2500 ± 100 | 0.894 ± 0.002 | 0.55 ± 0.05 | 4.8 ± 0.3 | 5.55 | 410 ± 50 | 0.09 ± 0.01 | 5.5 ± 0.2 | | | | 5.1 ± 0.4 | 69 ± 3 | -8.24 |
| 10.20 | AMO 17 | 2.9 ± 0.4 | 1500 ± 100 | 0.868 ± 0.009 | 0.42 ± 0.05 | 2.4 ± 0.5 | 2.88 | 380 ± 30 | 0.11 ± 0.01 | 2.77 ± 0.07 | | | | 2.5 ± 0.4 | 85 ± 3 | -8.77 |
| 10.07 | AMO 18 | 2.8 ± 0.5 | 3000 ± 1000 | 0.89 ± 0.01 | 0.8 ± 0.3 | 2.0 ± 0.8 | 1.31 | 120 ± 10 | 0.036 ± 0.004 | 1.27 ± 0.04 | | | | 1.7 ± 0.6 | 90 ± 4 | -9.06 |
| 10.13 | AMO 19 | 2.8 ± 0.4 | 2300 ± 900 | 0.89 ± 0.01 | 0.6 ± 0.3 | 2.2 ± 0.7 | 2.38 | 385 ± 5 | 0.108 ± 0.006 | 2.3 ± 0.1 | | | | 2.2 ± 0.3 | 87 ± 2 | -8.90 |
| 9.90 | AMO 20 | 2.4 ± 0.4 | 2800 ± 200 | 0.874 ± 0.004 | 0.8 ± 0.1 | 1.6 ± 0.5 | 0.87 | 110 ± 1 | 0.035 ± 0.001 | 0.84 ± 0.01 | | | | 1.4 ± 0.5 | 92 ± 3 | -9.31 |
| 9.80 | AMO 21 | 2.9 ± 0.7 | 3380 ± 80 | 0.883 ± 0.007 | 1.0 ± 0.1 | 1.9 ± 0.8 | 0.69 | 54 ± 6 | 0.017 ± 0.002 | 0.67 ± 0.01 | | | | 1.3 ± 0.4 | 92 ± 3 | -9.46 |

0.87 ± 0.02

Tableau A.1.4: Résultats bruts de l'expérience d'adsorption de l'arséniate sur la Si-ferrilhydrite

| pH | Essai | No | [As _{mm}] (moy) | [Fe _{ad}] (µg/L) | {Fe} mM | [As _{ad}] (µg/L) | [As _{in}] (µg/L) | Moy As _{fixat} (µg/L) | [Fe _{ad}] (filtrat) (µg/L) | [As _{ad}] (filtrat) (µg/L) | Fe _{fixe} nmoles/filtre | Vol _{fixe} (mL) | [As] (µg/L) | [As _{fix}] (µg/L) | %As _{ad} | Log ([As _{ad}]) |
|-------|-------|----|---------------------------|----------------------------|---------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|-------------------|---------------------------|
| 10.52 | BLANC | 0 | 16.0 ± 0.6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 10.50 | 1 | 0 | | 1.10 ± 0.01 | | | | | | | 780 ± 40 | 0.71 ± 0.04 | 2.3 ± 0.4 | 16.0 ± 0.5 | 15 ± 4 | -7.61 |
| 10.39 | 2 | 0 | | 1.000 ± 0.007 | | | | | | | 1010 ± 40 | 1.01 ± 0.05 | 2.2 ± 0.3 | | 15 ± 3 | -7.71 |
| 10.31 | 3 | 0 | | 1.08 ± 0.01 | | | | | | | 910 ± 40 | 0.84 ± 0.04 | 2.6 ± 0.4 | | 17 ± 3 | -7.79 |
| 10.32 | BLANC | 1 | 16.5 ± 0.8 | | | | | | | | | | | | | |
| 10.20 | 1 | 1 | | 1.09 ± 0.01 | | | | | | | 760 ± 30 | 0.69 ± 0.04 | 2.6 ± 0.4 | | 17 ± 4 | -7.89 |
| 10.09 | 2 | 1 | | 0.999 ± 0.007 | | | | | | | 930 ± 40 | 0.93 ± 0.05 | 2.6 ± 0.3 | | 17 ± 3 | -7.99 |
| 10.00 | 3 | 1 | | 1.08 ± 0.01 | | | | | | | 980 ± 40 | 0.91 ± 0.05 | 2.2 ± 0.3 | | 15 ± 3 | -8.07 |
| 9.91 | BLANC | 2 | 16.3 ± 0.6 | | | | | | | | | | | | | |
| 9.90 | 1 | 2 | | 1.09 ± 0.01 | | | | | | | 820 ± 40 | 0.75 ± 0.05 | 2.7 ± 0.4 | | 18 ± 4 | -8.18 |
| 9.80 | 2 | 2 | | 0.997 ± 0.007 | | | | | | | 950 ± 50 | 0.95 ± 0.06 | 2.8 ± 0.4 | | 19 ± 4 | 8.28 |
| 9.68 | 3 | 2 | | 1.08 ± 0.01 | | | | | | | 1030 ± 50 | 0.96 ± 0.06 | 3.2 ± 0.4 | | 21 ± 4 | -8.41 |
| 9.56 | BLANC | 3 | 15.8 ± 0.8 | | | | | | | | | | | | | |
| 9.59 | 1 | 3 | 12.6 ± 0.6 | 430 | 1.09 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 | 12.6 ± 0.6 | 13.81 | 1680 | 0.06 ± 0.02 | 850 ± 50 | 0.78 ± 0.05 | 3.6 ± 0.5 | 15.8 ± 0.8 | 24 ± 5 | -8.51 |
| 9.49 | 2 | 3 | 14 ± 1 | 365 | 0.997 ± 0.007 | 0.01 ± 0.01 | 14 ± 1 | 13.12 | 770 | 0.04 ± 0.01 | 870 ± 50 | 0.87 ± 0.06 | 4.9 ± 0.5 | | 33 ± 5 | -8.66 |
| 9.39 | 3 | 3 | 11.1 ± 0.9 | 330 | 1.08 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | 11.1 ± 0.9 | 10.75 | 1170 | 0.10 ± 0.02 | 970 ± 50 | 0.90 ± 0.06 | 4.5 ± 0.5 | | 30 ± 5 | -8.75 |
| 9.23 | BLANC | 4 | 15.2 ± 0.4 | | | | | | | | | | | | | |
| 9.27 | 1 | 4 | 10.5 ± 0.4 | 225 | 1.09 ± 0.01 | 0.017 ± 0.003 | 10.5 ± 0.4 | 11.80 | 1150 | 0.07 ± 0.01 | | | | 15.2 ± 0.4 | 27 ± 9 | -8.84 |
| 9.20 | 2 | 4 | 10.1 ± 0.6 | 345 | 0.993 ± 0.007 | 0.032 ± 0.007 | 10.1 ± 0.7 | 10.98 | 950 | 0.07 ± 0.01 | | | | 11.0 ± 0.8 | 30 ± 8 | -8.94 |
| 9.09 | 3 | 4 | 9.7 ± 0.2 | 215 | 1.07 ± 0.01 | 0.020 ± 0.002 | 9.7 ± 0.2 | | | | | | | 10.4 ± 0.6 | 35 ± 5 | -9.08 |
| 8.90 | BLANC | 5 | 15.3 ± 0.5 | | | | | | | | | | | | | |
| 8.92 | 1 | 5 | 8.9 ± 0.2 | 540 | 1.09 ± 0.01 | 0.06 ± 0.01 | 8.8 ± 0.2 | | | | | | | 15.3 ± 0.5 | 41 ± 4 | -9.29 |
| 8.82 | 2 | 5 | 7.8 ± 0.6 | 500 | 0.990 ± 0.007 | 0.07 ± 0.01 | 7.7 ± 0.6 | | | | | | | 11.0 ± 0.8 | 49 ± 7 | -9.45 |
| 8.72 | 3 | 5 | 3.2 ± 0.7 | 310 | 1.07 ± 0.01 | 0.063 ± 0.007 | 3.2 ± 0.7 | | | | | | | 10.4 ± 0.6 | 79 ± 5 | -9.93 |
| 8.47 | BLANC | 6 | 13.4 ± 0.2 | | | | | | | | | | | | | |
| 8.62 | 1 | 6 | 5.8 ± 0.8 | 95 | 1.09 ± 0.01 | 0.012 ± 0.002 | 5.8 ± 0.8 | 11.80 | 1150 | 0.07 ± 0.01 | | | | 15.2 ± 0.4 | 62 ± 7 | -9.78 |
| 8.45 | 2 | 6 | 3.8 ± 0.5 | 530 | 0.989 ± 0.007 | 0.09 ± 0.01 | 3.7 ± 0.5 | 11.80 | 950 | 0.07 ± 0.01 | | | | 11.0 ± 0.8 | 75 ± 4 | -10.15 |
| 8.44 | 3 | 6 | 3.0 ± 0.5 | 270 | 1.07 ± 0.01 | 0.047 ± 0.004 | 3.0 ± 0.5 | 10.98 | | | | | | 10.4 ± 0.6 | 80 ± 4 | -10.25 |
| 8.13 | BLANC | 7 | 14.6 ± 0.2 | | | | | | | | | | | | | |
| 8.33 | 1 | 7 | 2.3 ± 0.2 | 250 | 1.08 ± 0.01 | 0.051 ± 0.002 | 2.3 ± 0.2 | | | | | | | 15.3 ± 0.5 | 14.6 ± 0.2 | -10.47 |
| 8.25 | 2 | 7 | 1.3 ± 0.1 | 145 | 0.989 ± 0.007 | 0.035 ± 0.001 | 1.2 ± 0.1 | | | | | | | 11.0 ± 0.8 | 85 ± 2 | -10.47 |
| 8.16 | 3 | 7 | 0.6 ± 0.1 | 450 | 1.07 ± 0.01 | 0.105 ± 0.003 | 0.53 ± 0.07 | | | | | | | 10.4 ± 0.6 | 92 ± 1 | -10.84 |
| 7.73 | BLANC | 8 | 14.0 ± 0.3 | | | | | | | | | | | | | |
| 8.13 | 1 | 8 | 2.4 ± 0.0 | 600 | 1.08 ± 0.01 | 0.115 ± 0.004 | 2.28 ± 0.00 | | | | | | | 15.3 ± 0.5 | 96.5 ± 0.6 | -11.29 |
| 8.05 | 2 | 8 | 0.9 ± 0.0 | 50 | 0.989 ± 0.007 | 0.012 ± 0.000 | 0.858 ± 0.000 | | | | | | | 11.0 ± 0.8 | 84.8 ± 0.8 | -10.68 |
| 7.83 | 3 | 8 | 0.6 ± 0.0 | 20 | 1.07 ± 0.01 | 0.0045 ± 0.0001 | 0.6055 ± 0.0001 | | | | | | | 10.4 ± 0.6 | 94.3 ± 0.3 | -11.17 |
| 7.46 | BLANC | 9 | 15 ± 1 | | | | | | | | | | | | | |
| 7.83 | 1 | 9 | 1.1 ± 0.0 | 545 | 1.08 ± 0.01 | 0.13 ± 0.01 | 0.97 ± 0.01 | | | | | | | 14.2 ± 0.2 | 96.0 ± 0.2 | -11.58 |
| 7.72 | 2 | 9 | 0.5 ± 0.0 | 170 | 0.99 ± 0.01 | 0.046 ± 0.004 | 0.464 ± 0.004 | | | | | | | 15 ± 1 | 93.5 ± 0.3 | -11.37 |
| 7.66 | 3 | 9 | 0.6 ± 0.0 | 60 | 1.07 ± 0.01 | 0.015 ± 0.001 | 0.565 ± 0.001 | | | | | | | 15 ± 1 | 96.9 ± 0.2 | -11.77 |

As_T = 15.0 ± 0.8 µg/L

1.05 ± 0.04

ANNEXE 2: Résultats bruts des titrages acide-base de la Si-ferrihydrate

Tableau A.2.1: Résultats bruts des titrages acide-base de la Si-ferrihydrate. Vol HNO₃: volume de HNO₃ ajouté; Vol NaOH: volume de NaOH ajouté cumulatif; TOT H: concentration totale d'acide (HNO₃) ajoutée; I: force ionique ajustée avec NaNO₃.

| pH | I | Vol HNO ₃ | Vol NaOH | TOT H |
|------|-------|----------------------|----------|---------|
| | (M) | (μL) | (μL) | (mM) |
| 3.99 | 0.001 | 20 | | 0.0964 |
| 4.17 | 0.001 | | 5 | 0.0691 |
| 4.41 | 0.001 | | 10 | 0.0418 |
| 4.96 | 0.001 | | 15 | 0.0144 |
| 6.88 | 0.001 | | 20 | -0.0129 |
| 7.93 | 0.001 | | 25 | -0.0402 |
| 8.43 | 0.001 | | 30 | -0.0676 |
| 8.73 | 0.001 | | 35 | -0.0949 |
| 8.99 | 0.001 | | 40 | -0.1222 |
| 9.23 | 0.001 | | 45 | -0.1495 |
| 9.49 | 0.001 | | 55 | -0.2042 |
| 9.71 | 0.001 | | 65 | -0.2588 |
| 9.88 | 0.001 | | 75 | -0.3135 |
| 4.14 | 0.005 | 105 | | 0.0962 |
| 4.34 | 0.005 | | 80 | 0.0689 |
| 4.58 | 0.005 | | 85 | 0.0416 |
| 5.39 | 0.005 | | 90 | 0.0142 |
| 6.67 | 0.005 | | 95 | -0.0131 |
| 7.39 | 0.005 | | 100 | -0.0404 |
| 7.86 | 0.005 | | 105 | -0.0678 |
| 8.23 | 0.005 | | 110 | -0.0951 |
| 8.50 | 0.005 | | 115 | -0.1224 |
| 8.76 | 0.005 | | 120 | -0.1497 |
| 9.15 | 0.005 | | 130 | -0.2044 |
| 9.42 | 0.005 | | 140 | -0.2590 |
| 9.64 | 0.005 | | 150 | -0.3137 |
| 4.29 | 0.01 | 190 | | 0.0961 |
| 4.48 | 0.01 | | 155 | 0.0688 |
| 4.90 | 0.01 | | 160 | 0.0415 |
| 5.60 | 0.01 | | 165 | 0.0141 |
| 6.60 | 0.01 | | 170 | -0.0132 |
| 7.24 | 0.01 | | 175 | -0.0405 |
| 7.75 | 0.01 | | 180 | -0.0679 |
| 8.10 | 0.01 | | 185 | -0.0952 |
| 8.39 | 0.01 | | 190 | -0.1225 |
| 8.61 | 0.01 | | 195 | -0.1498 |
| 9.01 | 0.01 | | 205 | -0.2045 |
| 9.31 | 0.01 | | 215 | -0.2591 |
| 9.54 | 0.01 | | 225 | -0.3138 |

Volume de suspension à titrer: 20 mL

Concentration des solutions titrantes: NaOH: 0.1093 M et HNO₃: 0.0964 M

Concentration de fer total: 11.42 mM