

합성 Goethite에 의한 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 흡착 특성

김 정 두 · 유 수 용 · 문 명 준 · 감 상 규 · 주 창 식 · 이 민 규
부경대학교 화학공학부, 제주대학교 토목환경공학전공
(2003년 4월 2일 접수; 2003년 8월 26일 채택)

Adsorption Characteristics of Phosphate, Sulfate, and Copper Ions by Synthesized Goethite

Jung-Du Kim, Su-Yong Yoo, Myung-Jun Moon, Sang-Kyu Kam,
Chang-Sik Ju and Min-Gyu Lee

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
*Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
(Manuscript received 2 April, 2003; accepted 26 August, 2003)

Adsorption of phosphate, sulfate, and copper ion to goethite was investigated. Goethite was prepared in the alkaline solution. In the single adsorbate systems, the final equilibrium plateau reached within 20 min. The adsorption isotherms of the individual ions could be well described by the Langmuir equation. The maximum adsorption capacities (q_{max}) were calculated as 0.483 mmol/g and 0.239 mmol/g at pH 3 for phosphate and sulfate ion, and 0.117 mmol/g at pH 6 for copper ion, respectively. In competitive adsorption system with phosphate and sulfate, phosphate ion was a stronger competitor for adsorption on goethite than sulfate ion, which was consistent with higher affinity of phosphate ion for the surface compared to sulfate ion. The existence of sulfate ion enhanced the adsorption of copper ion but the adsorption of sulfate was inhibited when copper ion was present.

Key words : Goethite, Phosphate ion, Sulfate ion, Copper ion, Adsorption, Competitive adsorption

1. 서 론

금속산화물과 이온들 간의 상호반응은 이온들의 흡착특성이나 이온의 이동성 및 생체이용율에 영향을 미친다.¹⁻⁴⁾ 이온의 생체이용율은 이온들이 금속산화물에 흡착될 경우 각 이온들간의 상호작용에 의해서도 영향을 받으며, 상호작용의 정도는 일반적으로 흡착 표면에 대한 이온의 친화력, 이온 농도, 표면전하 및 pH에 영향을 받는다. 인산이온과 같이 금속산화물에 대한 친화력이 매우 높은 음이온들은 비소이온, 아셀렌이온, 몰리브덴이온, 셀렌이온, 황산이온 등과 같이 친화력이 낮은 이온들의 흡착능을 감소시킨다.⁵⁻⁹⁾ Hingston 등⁹⁾은 소량의 인산이

온이 존재하는 경우에도 무기질 음이온의 흡착능이 감소하였다고 하였다.

인은 식물들에 중요한 영양 물질중의 하나로서 토양에 넓게 퍼져 있고, 철 산화물 표면에 대해 높은 친화력을 가지고 있다. Venema 등¹⁰⁾은 철산화물에 의한 인산이온의 흡착은 양이온의 흡착능을 향상시킴을 보였다. 또한 자연환경에 매립된 유해성 폐기물 중에서 특히 중금속 성분은 인간과 생태계에 치명적인 피해를 입힐 수 있는 위험요소이므로 이들 거동에 대한 연구는 매우 중요하다. 자연환경에서 금속이온 이동의 주요 메카니즘은 흡착반응이며, 주로 수용액과 광물 매질의 표면 사이에서 일어나는 것으로 알려져 있어 산화물이나 토양 광물에 의한 금속이온들의 흡착에 대해 최근 많은 분야에서 연구되고 있다.¹¹⁾

자연계에 존재하는 금속산화물 중에서 철산화물은 철의 가수분해와 산화·환원 반응으로 goethite,

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1468
E-mail : mglee@pknu.ac.kr

magnetite, hematite 및 ferrihydrite 등과 같은 형태로 존재한다. 특히, 천연 goethite(α -FeOOH) 광물은 자연퇴적 환경 하에서 주로 형성되기 때문에 산화가 잘되는 토양에서 흔히 발견된다. Goethite는 높은 표면적과 표면 전하를 가지고 있으며, 토양 중에 인산이온, 몰리브덴이온, 황산이온과 같은 음이온들이나, 구리이온, 납이온 및 아연이온과 같은 양이온들의 농도를 조절하는 것으로 알려져 있다. 따라서 최근 많은 연구자들에 의해 흡착제로서 goethite의 사용 가능성에 대해 많은 주목을 받고 있다. Schwertmann 등¹²⁾은 goethite의 물리·화학적 특성을, Juang 등¹³⁾은 goethite에 의한 황산염과 구리의 흡착관계를 조사한 바 있고, Lee 등¹⁴⁾은 goethite 현탁액에서 인산이온과 프탈산의 단일 성분계 흡착과 인산이온-프탈산의 2성분계 흡착에서 유기산과 인산이온 사이의 경쟁 흡착에 대하여 연구하였다. Lee 등¹⁴⁾은 연구에서 인산이온과 유기산의 경쟁흡착에서 인산이온은 유기산에 영향을 받지 않았지만, 유기산은 인산이온에 의해 흡착능이 크게 감소된다는 것을 밝혔다. Wang 등¹⁵⁾은 goethite에 인산이온을 처리한 후 카드뮴 흡착과 탈착특성에 대하여 연구하여 인산이온으로 처리한 goethite의 경우가 처리하지 않은 경우의 goethite보다 카드뮴의 흡착량이 증가한다고 하였다.

이와 같이 많은 연구자들에 의해 goethite에 의한 흡착연구가 수행된 바 있으나 금속산화물에 의한 양이온 및 음이온들의 경쟁흡착에 대한 연구는 그리 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 금속산화물의 일종인 goethite를 직접 합성하고 합성한 goethite를 흡착제로 사용하여 인산이온, 황산이온 및 구리이온을 성분으로 한 2성분계에서의 흡착 특성을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 시약

본 연구에서 사용된 인산이온은 KH_2PO_4 , 황산이온은 K_2SO_4 , 구리이온은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 로 제조하였으며, 1급 시약을 사용하였다. pH변화 실험은 0.1 M HNO_3 와 0.1 M NaOH 를 사용하여 조절하였다. 용액의 제조는 탈이온화시킨 순수로 각 이온에 대해 10 mM의 표준원액(stock solution)을 제조한 후 각각 0.2~1.5 mM로 희석하여 사용하였다.

2.2. Goethite 합성

본 연구에서 goethite의 합성은 알칼리 용액에서 합성하였다. 먼저 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 용액 50 mL에 5M KOH 용액 90 mL를 천천히 떨어뜨려 혼합시키고, 이 혼합 용액을 순수 1 L로 희석시키고 60°C에

서 60 hr 반응시켰다. 이 때 pH는 12이상으로 유지시켜 주었다.

합성한 goethite에 대한 X-선 회절분석은 X선 회절장치(Phillips, X'Pert-MPD)를 사용하여 40 kv, 30 mA, Cu target, 주사속도 4°/min, $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$ 조건에서 분석하였다. 또한 합성한 goethite의 결정구조와 표면의 외형적 변화를 살펴보기 위해 전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 촬영하였다. 합성한 goethite의 비표면적은 BET 분석기(micromeritics, Gemini III 2375 surface area analyzer)로 측정하였다.

2.3. 흡착 실험

흡착 실험은 회분식으로 진행하였으며, 삼각플라스크에 대상이온 0.5 L를 넣은 다음에 합성한 goethite 0.5 g을 넣고 반응시켰다. 일정 시간 간격으로 용액을 채취하여 원심분리기(Centrifuge 5415C)를 이용하여 8,000 rpm에서 5분 동안 원심 분리하고 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과하여 상등액을 농도분석에 사용하였다. 인산이온과 황산이온의 농도는 이온크로마토그래피(DX-120, 420A)를 사용하여 분석하였고, 구리이온의 농도는 원자흡광도계(SHIMADZU AA-6701)로 분석하였다. 중금속 이온의 흡착 제거량은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{1000W} \quad (1)$$

여기서 q 는 goethite의 단위 중량 당 제거되는 이온의 양(mg/g), C_0 는 이온의 초기 농도(mg/l), C 는 용액 중 잔류 이온의 농도(mg/l), V 는 용해된 이온의 부피(l), 그리고 W 는 goethite의 무게(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Goethite 합성

철산화물은 Fe^{3+} 염 용액을 가수분해(goethite, hematite 및 ferrihydrite)시키거나 또는 Fe^{2+} 염 용액을 가수분해(lepdocrocite)시켜 실험실에서 합성할 수 있다.¹²⁾ 철산화물의 일종인 goethite를 합성 시에는 OH와 Fe^{3+} 의 농도를 goethite의 용해도적(solubility product) 이상으로 해주어야만 Fe^{3+} 염의 느린 가수분해를 통해 goethite가 형성되며, 그렇지 않은 경우에는 ferrihydrite로 침전된다. 따라서 토양 중에서 goethite의 결정은 Fe^{3+} 산화물이 변화되거나 유기리간드가 산화시에 방출되는 Fe^{3+} 이온이 존재하는 토양에서 생성된다. 본 연구에서 goethite의 합성은 pH 12이상의 알칼리 용액에서 합성하였으며, 합성된 goethite의 비표면적을 측정된 결과, 158 m²/g이

었다.

Fig. 1은 합성한 goethite를 20,000배 크기로 전자현미경 촬영 결과를 나타낸 것이다. 입자의 평균 크기는 1.5 μm 로 비교적 균일한 분포의 결정이 생성되었음을 확인할 수 있었다. Hamzaoui 등¹⁶⁾은 생성된 goethite 결정이 바늘모양의 침상구조나 막대구조로 되어 있으며, 옅은 노란 갈색을 띤다고 하였는데 본 연구에서는 그림에 나타낸 바와 같이 결정의 형태는 막대구조로 되어 있으며 옅은 노란 갈색을 띠었다.

Fig. 2는 합성한 시료의 X선 회절분석을 행한 결과를 나타낸 것이다. 합성한 goethite의 결정을 확인하기 위해 순수 goethite의 JCPD Standards Card 81-0464를 가지고 XRD를 비교해 본 결과, 2 θ 값이 22° 근처에서 최대 강도가 나타났으며 34°, 37°, 54°, 60~70° 등에서 goethite를 나타내는 피크가 확인되었다.

3.2. 단일성분계에서 goethite의 흡착특성

Fig. 3은 각 이온의 초기농도가 0.2 mM, goethite

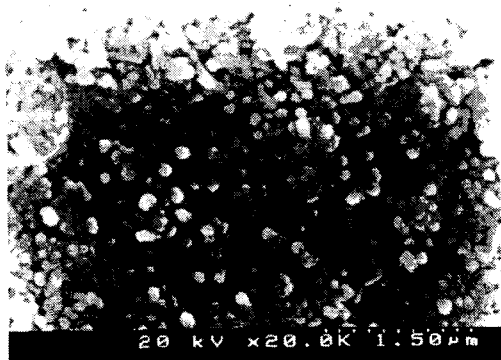


Fig. 1. Scanning electron microphotograph of goethite particles with a magnification of 20,000x.

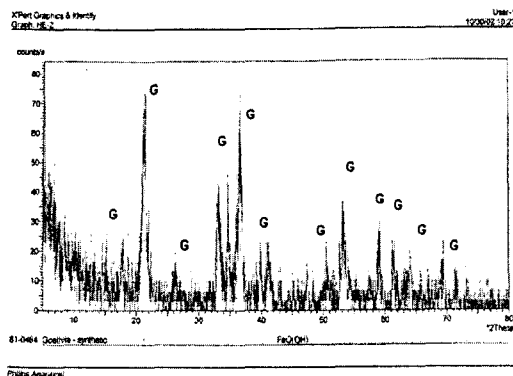


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the synthesized goethite.

의 주입량이 1 g/l일 때 pH 변화에 따른 각 이온들의 제거량을 살펴본 결과이다. 예비실험에서 살펴본 결과 흡착은 20~30분 이내에 평형에 도달함으로써 흡착실험은 각 반응에 대해 120분 동안 운전하였다. 음이온인 인산이온과 황산이온의 pH 변화에 따른 영향을 보면 두 이온 모두 pH가 증가함에 따라 흡착능이 감소하지만 인산이온에 비해 황산이온이 pH 변화에 더 민감한 것으로 나타났다. 또한 인산이온과 황산이온은 pH가 증가함에 따라 흡착능이 감소하는 것은 pH가 증가함에 따라 goethite 표면에 양으로 하전된 하전량이 감소함으로써 쿨롱 에너지와 화학적 에너지가 낮아지기 때문으로 사료된다. 이에 반해 구리이온은 pH가 증가함에 따라 흡착능이 증가하다가 pH 6 이상에서는 거의 일정한 흡착능을 나타내었다. pH가 낮아질수록 구리이온의 흡착능이 감소하는 것은 낮은 pH 영역 즉, 산성영역에서는 H⁺ 이온이 많아짐에 따라 구리이온의 흡착이 방해받기 때문으로 생각된다. 따라서 이후의 실험에서는 인산이온 및 황산이온은 pH 3에서 구리이온은 pH 6에서 실험을 행하였다.

Fig. 4와 5는 합성한 goethite에 의한 인산이온, 황산이온 및 구리이온에 대한 시간에 따른 제거 특성을 비교한 것이다. 실험은 goethite 시료의 양을 1 g/l로 주입하고 인산이온과 황산이온 이온의 초기 농도를 0.2, 0.6 및 2.0 mM로 달리하고, 구리이온은 초기 농도를 0.2 mM로 한 경우에 시간에 따라 용액 중에 잔존하는 각 이온의 농도변화를 조사하였다. 그림에서 알 수 있듯이 각 이온의 잔류이온 농도는 시간이 경과함에 따라 점차 감소하다가 20분 이후에는 평형에 도달하였다. 이는 goethite에 의한 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 흡착은 약 20분 이내로 빠른 시간 내에 진행되는 것을 보여준다.

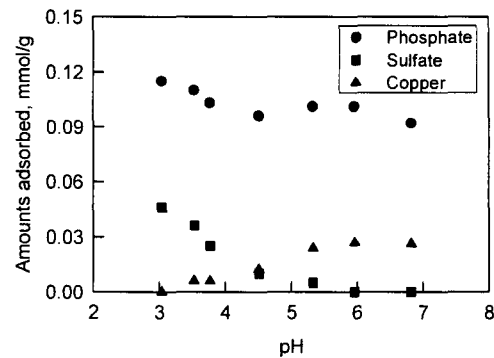


Fig. 3. Effect of pH on the adsorbed amount of phosphate, sulfate and copper ion in the single adsorbate system (initial solution concentration : 0.2 mM, goethite : 1 g/l).

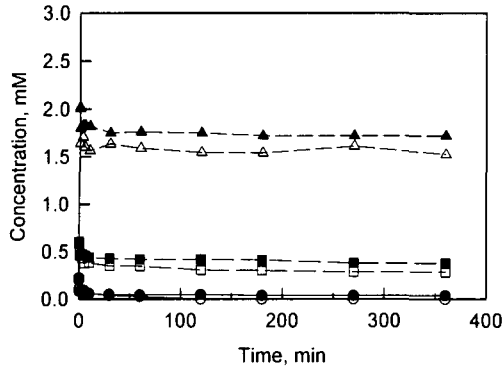


Fig. 4. Phosphate and sulfate ion concentration profiles at initial solution concentration of 0.2 mM (circle), 0.6 mM (rectangular), and 2.0 mM (triangle). Open symbol indicates phosphate ion and closed symbol indicates sulfate ion (pH : 3).

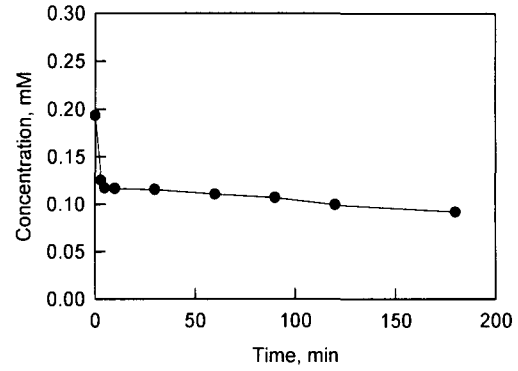


Fig. 5. Copper concentration profiles at initial solution concentration of 0.2 mM (pH : 6).

Fig. 6은 인산이온, 황산이온 및 구리이온이 단일 이온으로 존재할 경우에 각 이온의 흡착 평형관계를 나타낸 것이다. 앞서 Fig. 3에서 언급한 바와 같이 인산이온과 황산이온은 pH 3에서, 구리이온은 pH 6에서 실험을 실시하였다.

일반적으로 흡착 연구에서 대표적으로 사용되는 흡착 등온식으로는 Freundlich 식과 Langmuir 식이 있으며, Freundlich 식은 다음과 같이 표현된다.

$$q = KC_e^n \quad (1)$$

여기서 K는 흡착능, n은 흡착세기를 나타낸다. 또한 Langmuir 식은 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

여기서 q_{\max} 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수를 나타낸다.

실험결과를 식 (1)과 식 (2)에 대입하여 선형회귀법으로 구한 각 파라미터값들을 Table 1에 나타내었다. 합성한 goethite에 의한 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 흡착은 Freundlich 식보다는 Langmuir 식에 더 잘 부합하는 것으로 나타났다. 또한 실험결과와 Langmuir 식으로부터 구한 이론결과치는 Fig. 6에서 나타낸 것처럼 잘 일치하였다. Langmuir 식으로 구한 최대흡착량 q_{\max} 는 Table 1에서 보여지는 것처럼 인산이온의 경우 0.483 mmol/g, 황산이온 경우 0.239 mmol/g, 구리이온의 경우 0.117 mmol/g로 얻어졌다. 이러한 결과는 Geelhoed 등¹⁷⁾에 의한 인

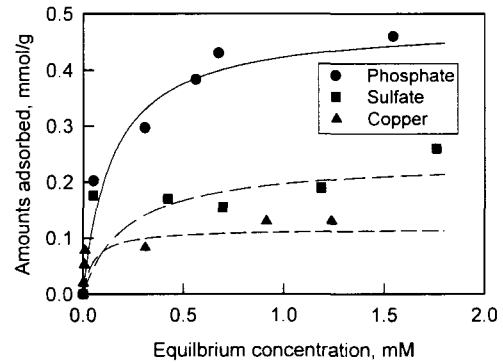


Fig. 6. Adsorbed amount versus equilibrium concentration in the single adsorbate system. Symbols indicate the experimental values and lines indicate the calculated values from Langmuir model (goethite : 1 g/l, phosphate and sulfate : pH 3, copper : pH 6).

산이온과 황산이온의 최대흡착량인 약 0.262 mmol/g 및 0.189 mmol/g과 비교할 때 본 연구에서 얻은 인산이온과 황산이온의 최대 흡착량은 약 2배 정도 높은 값을 나타내었다. 이는 본 실험에서 합성한 goethite의 비표면적은 158 m²/g로서 Geelhoed 등¹⁷⁾의 연구에서 합성한 goethite의 경우의 비표면적 값인 105 m²/g보다 높기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. 2성분계에서의 흡착 특성

인산이온, 황산이온 및 구리이온들이 각각 2성분계로 공존할 경우에 각 이온의 흡착능을 살펴보기 위하여 각 이온들의 초기 농도를 0.2 mM로 일정하게 한 2성분계 용액을 제조하여 pH 3.8에서 실험을 수행하였다. Table 2는 단일성분계와 2성분 용액계에서의 흡착결과를 요약하여 나타낸 것이다. Table 2에서 보면 인산이온과 황산이온이 서로 공존할 경

Table 1. Parameters of Langmuir and Freundlich model in the single adsorbate system

Ion	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mmol/g)	b	R^2	K	1/n	R^2
PO ₄ ³⁻	0.483	6.995	0.9695	0.431	0.237	0.843
SO ₄ ²⁻	0.239	4.649	0.9625	0.199	0.331	0.621
Cu ²⁺	0.117	18.67	0.8805	0.127	0.337	0.814

우에는 인산이온의 흡착량이 0.113 mmol/g인 반면 황산이온의 흡착은 0.008 mmol/g이었다. 동일한 조건에서 단일 이온의 경우 인산이온의 흡착량이 0.117 mmol/g, 황산이온의 흡착량이 0.046 mmol/g인 것과 비교할 때 인산이온이 공존 시 황산이온의 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 흡착에 대한 음이온들의 상호작용은 흡착점들에 대한 경쟁이나 금속산화물의 표면전하가 음이온 흡착에 영향을 미치기 때문으로서 인산이온과 황산이온이 공존 시에 황산이온의 흡착이 감소하는 것은 인산이온이 황산이온보다 goethite에 대한 친화력이 더 크기 때문으로 생각된다.⁶⁾

구리이온의 흡착이 단일이온으로 존재할 경우에는 흡착량이 0.006 mmol/g이었으나 황산이온과 공존하는 2성분계 흡착에서는 구리이온의 흡착량이 0.011 mmol/g로 더 높게 나타났다. 이러한 결과는 황산이온의 존재하에 구리이온의 흡착능이 증가한다는 Balistrieri와 Murray¹⁸⁾의 결과와 같았다. 구리이온과 황산이온의 2성분계에서 구리이온의 흡착능이 단일이온으로 존재시 보다 증가하는 것은 금속산화물과 물의 계면에서 금속산화물과 물의 표면전하가 변화하거나 또는 구리이온-황산이온의 ternary complexes가 형성된다는 Ali와 Dzombak¹⁹⁾의 결과로 설명된다.

인산이온과 구리이온이 공존할 경우에 구리이온의 흡착능은 황산이온과 공존 때보다 감소하는 것으로 나타났다. 단일 성분계와 2성분계에서의 흡착량을 비교해 보면 단일이온일 경우보다 2성분계에서 각 이온의 흡착량이 감소하는 것으로 나타났지만, 인산이온의 경우에는 높은 화학적 성질과 goethite와의 높은 친화력으로 다른 이온에 비해 흡착능의 감소는 적은 것으로 나타났다.

4. 결 론

자연계에 존재하는 금속산화물은 무기화합물과 유기물질의 운반자로서 중요한 역할을 하며, 금속산화물과 이온들간의 상호반응은 이온들의 흡착특성

Table 2. Comparison of adsorption capacity for competitive and noncompetitive adsorption of phosphate, sulfate, and copper ion (initial solution concentration : 0.2 mM, pH : 3.8)

Ions	Noncompetitive (mmol/g)	Competitive (mmol/g)		
		Binary 1	Binary 2	Binary 3
PO ₄ ³⁻	0.117	0.113		0.077
SO ₄ ²⁻	0.046	0.008	0.006	
Cu ²⁺	0.006		0.011	0.001
Sum		0.121	0.017	0.078

이나 이온의 이동성 및 생체이용율에 영향을 미친다. 본 연구에서는 금속산화물의 일종인 goethite를 직접 합성하고 합성한 goethite를 흡착제로 사용하여 인산이온, 황산이온 및 구리이온을 성분으로 한 2성분계에서의 흡착 특성을 조사하였다. Goethite에 의한 흡착은 흡착개시 20분 이내에 평형에 도달하였다. 단일 성분계에서 최대흡착량은 인산이온과 황산이온의 경우 pH 3에서 각각 0.483 mmol/g 및 0.239 mmol/g이었으며, 구리이온은 pH 6에서 0.117 mmol/g로 나타났다. 합성한 goethite에 의한 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 흡착은 Freundlich 식 보다는 Langmuir 식에 더 잘 부합하였다. 2성분계에서의 경쟁흡착 연구결과는 인산이온과 황산이온의 2성분계 흡착 경우 인산이온이 공존시에 황산이온의 흡착능은 감소하였으며, 인산이온과 구리이온이 공존할 경우에는 구리이온의 흡착능이 감소하였다. 한편, 단일 성분계와 2성분계에서의 각 이온의 흡착량을 비교시에는 단일이온일 경우보다 2성분계에서 각 이온의 흡착량이 감소하였지만, 인산이온의 경우에는 높은 화학적 성질과 goethite와의 높은 친화력으로 다른 이온에 비해 흡착능의 감소는 적은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) Barrow, N. J., 1969, Effects of adsorption of sulfate by sulfate by soils on the amount of sulfate present and its availability to plants, Soil. Sci., 108, 193-201.
- 2) Gebhardt, H. and N. T. Coleman, 1974, Anion adsorption by allophanic tropical soils; II. sulfate adsorption, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 38, 259-262.
- 3) Soltan, S., W. Romer, E. Adgo, J. Gerke and G. Schilling, 1993, Phosphate sorption by egyptian, ethiopian, and german soils and P uptake by rye (*Secale cereale* L.) seedlings, Z. Pflanze-

- nernadung Bodenkunde, 156, 501-506.
- 4) Filippelli, G. M. and M. L. Delaney, 1996, Phosphate geochemistry of equatorial pacific sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1479-1495.
 - 5) Hingston, F. J., A. M. Posner and J. P. Quirk, 1971, Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surface, *Diss. Faraday. Soc.*, 52, 334-342.
 - 6) Partitt, R. L., 1982, Competitive adsorption of phosphate and sulfate on goethite (α -FeOOH): a note, *New Zealand J. Sci.*, 25, 147-148.
 - 7) Ryden, J. C., J. K. Syers and R. W. Tillman, 1987, Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel, *J. Soil Sci.*, 38, 211-217.
 - 8) Manning, B. A. and S. Goldberg, 1996, Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 60, 121-131.
 - 9) Benjamin, M. M., K. F. Hayes and J. O. Leckie, 1982, Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 54, 1472-1481.
 - 10) Venema, P., T. Hiemstra and W. H. Van Riemsdijk, 1997, Interaction of cadmium with phosphate on goethite, *J. Colloid Interf. Sci.*, 192, 94-103.
 - 11) Barrow, N. J., 1988, Effects of time and temperature on the sorption of cadmium, zinc, cobalt and nickel by a soil, *Aust. J. Soil Res.*, 36, 941-950.
 - 12) Schwertmann, U. and R. M. Taylor, 1988, Iron oxides in minerals in soil environments, *Soil Sci. of America, Madison*, 379-438pp.
 - 13) Juang, R. S. and W. L. Wu, 2002, Adsorption of sulfate and copper on goethite in relation to the changes of zeta potentials, *J. Colloid Interf. Sci.*, 249, 22-29.
 - 14) Lee, S. M., B. J. Choi and T. W. Lee, 2000, Competitive adsorption of organic acid and phosphate in goethite Suspension, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 16(3), 357-364.
 - 15) Wang, K. and X. Baoshan, 2002, Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate, *Chemosphere*, 48, 665-670.
 - 16) Hamzaoui, A., A. Mgaidi, A. Megriche and M. El Maaout, 2002, Kinetic study of goethite formation from ferrihydrite in alkaline medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5226-5231.
 - 17) Geelhoed, J. S., H. Tjisse, H. Willen and R. Van, 1997, Phosphate and sulfate adsorption on goethite ; single anion and competitive adsorption, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(12), 2389-2396.
 - 18) Balistrieri, L. and J. W. Murray, 1981, The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater, *Am. J. Sci.*, 281, 788-806.
 - 19) Ali, M. A. and D. A. Dzombak, 1996, Interactions of copper, organic, and sulfate in goethite suspensions, *Geochim. Cosmochimica Acta*, 60(24), 5045-5053.