

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

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre.....

Série.....

**MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de  
**MAGISTER EN CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Analytique et physique**  
**Option : Traitement des Eaux**

Par

**Lamia Boukemara**

----- **Intitulé** -----

**Etude de l'Adsorption des ions Phosphate  
sur des Oxy-hydroxydes  
cas de l'hydroxyde de fer**

-----

Devant le Jury :

Président : Pr. Ammar Mennour Université Mentouri Constantine

Encadreur : Dr. Chahrazed Boukhalfa Université Mentouri Constantine

Examineurs : Pr. Châbane. Mouats Université Mentouri Constantine  
Pr. Kamel. Djebbar Université Mentouri Constantine

Mai 2009

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes parents*

*A mes frères, Kamel, Mouloud, AHCEN, Houssine. Et à ma sœur Sara*

*A mes amis*

*A tous ceux que j'aime*

*Avec mes meilleurs vœux de bonheur de santé et de prospérité*

## AVANT - PROPOS

Avant tout, je remercie **Dieu Tout puissant** qui m'a donné la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade là.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **Mme. Chahrazed Boukhalfa**, qui m'a dirigé tout au long de la réalisation de ce travail, pour ses interventions précieuses et ses conseils.

J'exprime ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail:

Je porte toute ma gratitude à **Mr. Ammar Mennour.**, professeur au département de chimie à l'université de Constantine pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance à **Mr. Kamel Djabbar** et à **Mr. Châbane Mouats** professeurs au département de chimie de l'université de Constantine, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Très nombreux sont les gens qui m'ont aidée, soutenue et encouragée de près ou de loin. Je leur exprime ma profonde reconnaissance, tout en m'excusant auprès d'eux de ne pas les citer,

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	6
<b>Synthèse bibliographique</b> .....	8
<b>Chapitre I</b> : Le phosphore dans l'environnement .....	10
<b>Chapitre II</b> : Les oxyhydroxydes de fer dans l'environnement.....	18
<b>Chapitre III</b> : L'adsorption.....	23
<b>Chapitre IV</b> : Les méthodes d'analyse.....	26
<b>Matériel et méthode</b> .....	37
<b>Résultat et discussion</b> .....	48
<b>Conclusion Générale</b> .....	79
<b>Références bibliographiques</b> .....	81
<b>Annexes</b> .....	85
<b>Tables des Matières</b> .....	89

# Introduction

## Introduction

Le phosphore est un des éléments constitutifs majeurs des tissus végétaux et animaux. Il se trouve dans l'environnement sous diverses formes ; en particulier, à l'état d'orthophosphate.

Le phosphore est introduit dans les écosystèmes aquatiques par les eaux de ruissellement qui permettent le développement du phytoplancton et des animaux situés aux divers niveaux des chaînes trophiques. Le retour des phosphates minéraux à l'eau s'effectue par l'intermédiaire de bioréducteurs.

Dans les sols et les sédiments, la disponibilité du phosphore dépend de son état physicochimique.

L'origine du phosphore dans les eaux usées est déduite de la connaissance des sources de phosphore naturel et de son utilisation.

En général, il provient du métabolisme humain, des produits lessiviels et de nettoyage et des rejets industriels des industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées.....

Avec l'augmentation de la demande en eau, sa réutilisation est devenue une nécessité. Cependant, la présence des ions phosphate à des concentrations élevées favorise le développement des algues. Ce qui nécessite leur élimination.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élimination des ions phosphate des eaux usées. En plus de l'élimination biologique, l'échange d'ion, la précipitation et l'adsorption sur le charbon actif, sont en général les méthodes d'éliminations utilisées.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination des ions phosphate en utilisant l'hydroxyde ferrique selon deux modes différents. Dans le premier, l'hydroxyde est préparé en présence des ions phosphate. Dans le deuxième cas, l'hydroxyde utilisé est déjà préparé.

Des essais macroscopiques sont réalisées afin de pouvoir étudier les effets des différents paramètres sur la rétention des ions phosphate par l'hydroxyde.

Les mécanismes de fixation sont évalués par les analyses des échantillons solides obtenus dans les différents essais.

Le présent manuscrit est divisé en trois parties :

La première partie concerne la synthèse bibliographique. Elle est divisée en quatre chapitres. Dans les deux premiers chapitres, on s'intéresse au phosphore et aux oxyhydroxydes de fer dans l'environnement. Le troisième chapitre concerne l'adsorption. Le quatrième chapitre est consacré aux différentes méthodes d'analyse utilisées.

Les modes opératoires réalisés dans l'étude expérimentale, sont traités dans la deuxième partie.

Les résultats obtenus sont discutés dans la troisième partie.

# **Synthèse Bibliographique**



# **Chapitre I**

## **Le phosphore dans l'environnement**

## Chapitre I : Le phosphore dans l'environnement

### I-1- Composés du phosphore

#### *Les oxacides de phosphore*

Les oxacides de phosphore sont plus nombreux que ceux de tous les autres éléments. Seul le silicium possède plus d'oxyanions que le phosphore (Greenwood et Earnshaw, 1984). Tous les atomes de phosphore des oxacides ont une coordinence 4 et possèdent au moins une double liaison P=O. Le groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  est appelé groupement phosphate. Dans les oxacides, tous les groupements phosphates comportent un groupe P-OH ionisable et la caténation est le résultat de liaisons P-O-P ou P-P. Ils comportent donc des liaisons P-O -Me ou H dont la distance moyenne est comprise entre  $1,43\text{Å}$  et  $1,56\text{Å}$ .

Les acides poly-phosphoriques se dépolymérisent rapidement dans l'eau. Ainsi, l'acide phosphorique est la seule forme soluble du phosphore présente dans les eaux naturelles (Zemoura, 2005).

#### *Les phosphates*

Les phosphates sont les formes minérales du phosphore, formés à partir des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ils sont généralement peu solubles dans l'eau. Les formes hydrogénées  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont beaucoup plus solubles (Chocat et Eurydice, 1997).

Les minéraux phosphatés terrestres connus ne comportent que des orthophosphates (degré d'oxydation du phosphore V). Près de 200 espèces minérales ont été recensées (Zemoura, 2005).

La forme sous laquelle se trouve le phosphore ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) dépend du pH. Dans les eaux naturelles (pH compris entre 5 et 8), on trouve essentiellement les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

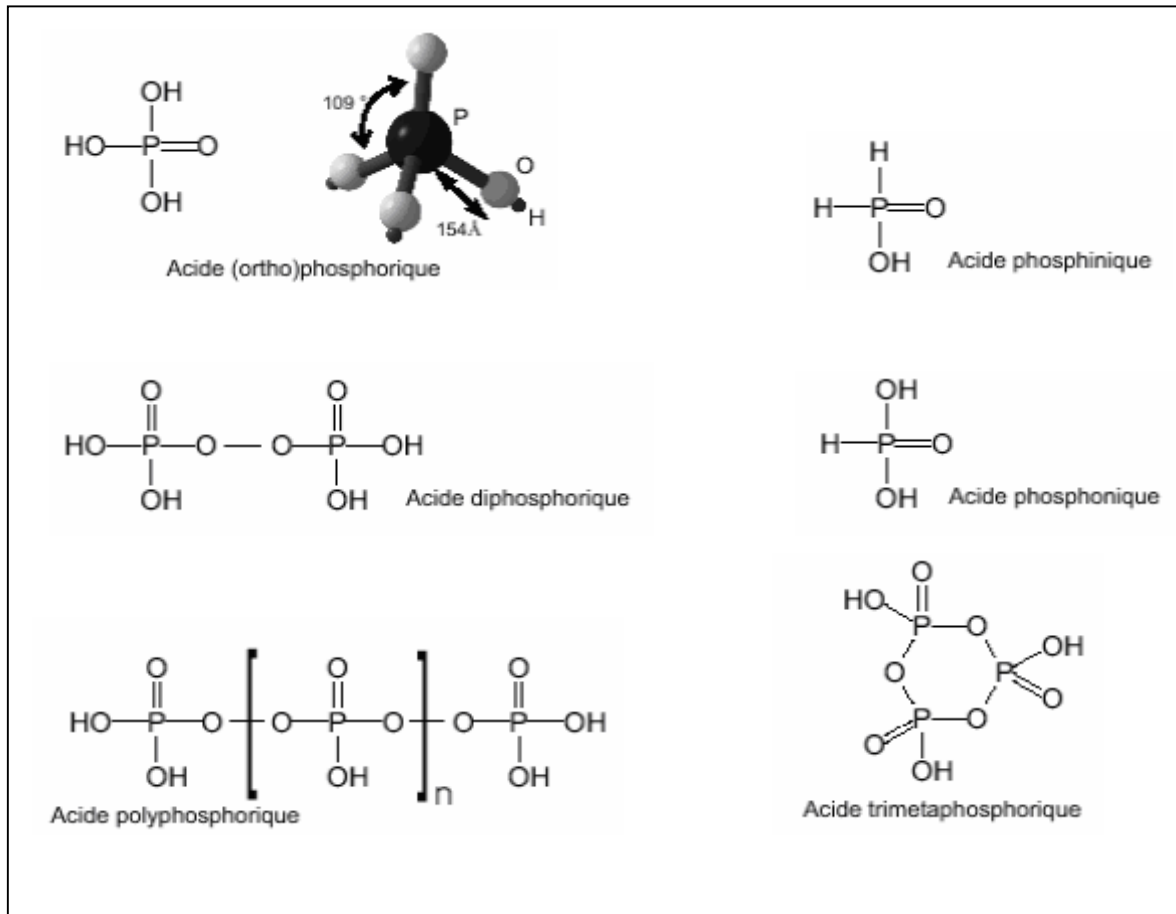


Figure 1 : Composés du phosphore (Vanden, 1999)

## I- 2- Le cycle du phosphore

Le phosphore constitue un des composants essentiels de la matière vivante, où il se rencontre à des taux relativement élevés. Le stock de phosphore disponible pour les êtres vivants est entièrement contenu dans la lithosphère. Les principales sources de phosphore inorganique sont constituées par des roches ignées comme les apatites, et les dépôts de phosphates sédimentaires. Le phosphore minéral est un élément rare dans la biosphère dont il ne constitue que 1% de la teneur totale en corps simple. Ce phosphore inorganique est mis en circulation par lessivage et dissolution dans les eaux continentales. Il est ainsi introduit dans les écosystèmes terrestres et absorbé par les végétaux qui l'incorporent dans diverses substances organiques et le font ainsi passer dans les réseaux trophiques. Les phosphates organiques sont restitués au sol avec les êtres vivants attaqués par les microorganismes et retransformés en orthophosphates minéraux, à nouveau disponibles pour les plantes vertes et autres autotrophes (Ramade, 1974).

Le phosphore est introduit dans les écosystèmes aquatiques par les eaux de ruissellement qui permettent le développement du phytoplancton et des animaux situés aux divers niveaux des chaînes trophiques limnique ou marines. Le retour des phosphates minéraux à l'eau s'effectue par l'intermédiaire de bioréducteurs.

La sédimentation incessante des matières organiques et en particulier des cadavres de poissons riches en phosphore s'accumulent sans cesse au fond des mers. Alors que, les phosphates organiques particuliers déposés en eaux peu profondes des zones intertidales et néritique peuvent être remis en circulation après minéralisation. Les phosphates déposés dans les grands fonds marins sont retirés de la biosphère et ne peuvent plus être recyclés. A l'échelle de la biosphère et sur une période courte, le cycle du phosphore n'est pas entièrement ouvert. Il se produit en effet un retour partiel des phosphates des océans vers les terres émergées. Celui-ci s'effectue surtout par l'intermédiaire des oiseaux de mer ichtyophages. L'homme contribue aussi, dans une certaine mesure, à ce recyclage en se livrant à la pêche d'animaux marins (Ramade, 1974).

Le phosphore constitue le principal facteur limitant pour les organismes autotrophes tant en milieu aquatique qu'en des biotopes terrestre. Cet élément contrôle ainsi la majeure partie de la production primaire de la biosphère. Le phosphore peut être considéré comme le grand régulateur de tous les autres cycles biogéochimiques (Ramade, 1974). Par ailleurs, il est un des corps les plus réactifs de l'environnement, et son cycle est piloté par un grand nombre d'interactions avec d'autres éléments chimiques.

Dans le sol, le phosphore « échangeable » se trouve sous forme d'anions mono, di ou triphosphates fixés aux cations  $Ca^{2+}$ , eux-mêmes adsorbés sur des micelles électronégatives. La disponibilité de ce phosphore pour la nutrition des plantes dépend du degré d'acidité du sol ; elle est maximale pour un pH compris entre 6 et 7. Mais, une grande partie du phosphore du sol se trouve incluse dans des phosphates de fer, d'aluminium, de manganèse...etc., qui sont insolubles. Cette réserve est parfois solubilisée grâce à l'action de bactéries et de champignons ou sous l'effet de conditions physico-chimiques particulières ; le cycle est alors débloqué. En milieu lacustre, dans des conditions bien oxygénées, le phosphore s'associe au fer ferrique insoluble, et précipite avec lui. Si l'association P-Fe atteint une couche dépourvue d'oxygène (fond d'un lac), le fer est réduit à l'état de fer soluble, et le phosphore est libéré dans l'eau ; il redevient disponible pour la photosynthèse, à condition d'être ramené dans la zone éclairée par la diffusion turbulente (Frontier et al., 2004).

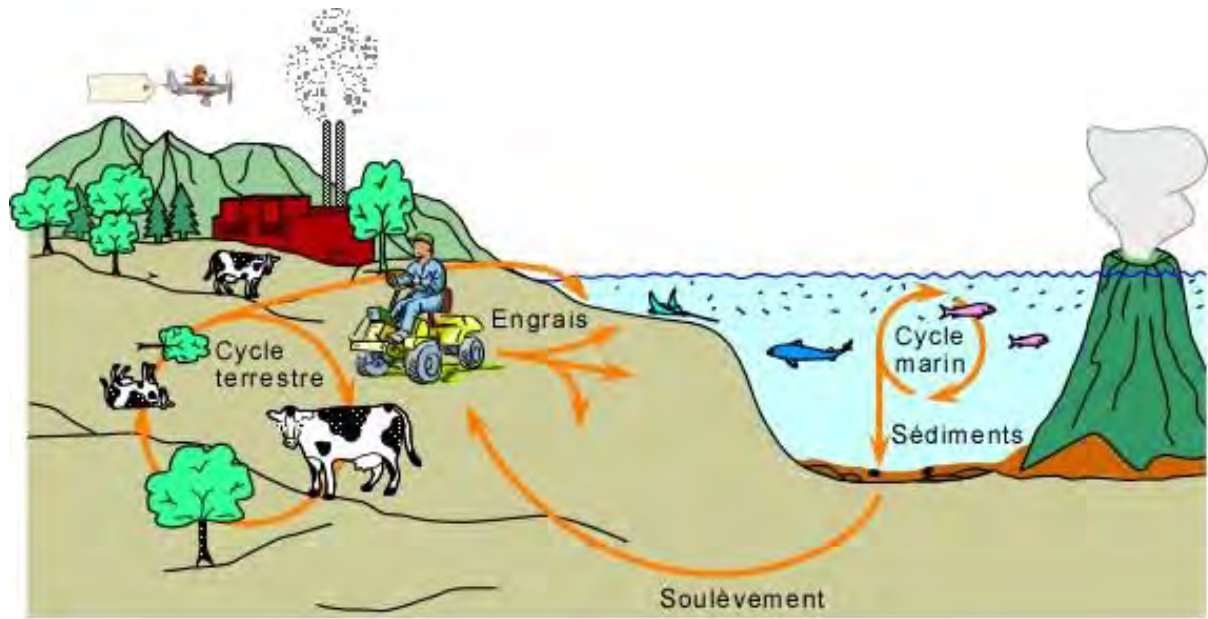


Figure2 : Cycle du phosphore

### I-3- Les formes du phosphore dans les écosystèmes aquatiques

Les écosystèmes reçoivent des dérivés phosphorés issus de l'érosion, de l'altération de roches ou de sols, de l'excrétion d'organismes et de la décomposition d'organismes.

Les formes inorganiques suivantes peuvent être trouvées dans les écosystèmes :

Phosphates : produits de dégradation de roches, sels d'excrétion, apports comme engrais et aliments ;

Pyrophosphates : constituent certains squelettes;

Tripolyphosphates: stockage de phosphore chez les bactéries et algues;

Polymétaphosphates: forme de stockage de phosphore, chaîne énergétique chez les organismes inférieurs, produits industriels;

Concernant les formes organiques, elles sont très nombreuses au sein des organismes vivants, animaux ou végétaux, plus ou moins modifiés (Martin, 1987).

La pollution des eaux superficielles par les phosphates est parfois préoccupante. La présence de phosphates dans les eaux souterraines est généralement le témoin d'une pollution par d'autres substances. On peut dire que si une nappe d'eau souterraine est polluée par des phosphates, c'est qu'elle l'est aussi par beaucoup d'autres éléments (Potelon, 1993).

L'origine du phosphore dans les eaux usées est déduite de la connaissance des sources de phosphore naturel et de son utilisation. Elle est multiple (Villebrun, 1989).

Le phosphore provient :

- du métabolisme humain : un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour. Il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau (Dernat *et al.*, 1994) ;
- des produits lessiviels et de nettoyage : 1 à 2 grammes de P par jour et par habitation;
- des rejets industriels : les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laveries industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées.

-des rejets agricoles qui sont retenus dans les sols et ne se retrouvent pas dans les eaux usées. Les eaux de surface peuvent éventuellement en contenir en raison de l'érosion et du ruissellement entraînant des particules de sol dans les cours d'eau (Deronzier et Choubert., 2002).

#### **I-4- Elimination du phosphore des eaux usées**

Plusieurs phénomènes physiques ou biologiques concourent à l'élimination du phosphore. L'épuration des eaux usées est généralement assurée par des stations d'épuration. Mais, d'autres techniques telles que l'épandage et l'assainissement individuel peuvent également être utilisées (Martin, 1987).

Dans les stations d'épuration, le phosphore est éliminé par décantation sous forme particulaire (Black et Veatch, 1971). Par assimilation due au métabolisme de la biomasse, complétée éventuellement par une accumulation intracellulaire et par précipitation chimique naturelle, favorisée par la présence de calcium, d'aluminium ou de fer dans les eaux (Martin, 1987).

##### **I-4-1- Le traitement biologique du phosphore**

Le traitement biologique, au sens large, englobe d'une part l'assimilation du phosphore par la biomasse pour ses besoins métaboliques minimaux, et d'autre part la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes au-delà de leurs besoins métaboliques.

Par convention, on parle de traitement biologique du phosphore lorsqu'il s'opère une suraccumulation du phosphore. L'assimilation ne permet en aucun cas une élimination poussée du phosphore puisque le rapport P/DBO<sub>5</sub> est nettement plus élevé que 0,01 et se situe à 0,04 environ (Deronzier et Choubert, 2002).

Dans le procédé d'élimination biologique du phosphore par boue activée, la biomasse est exposée à une alternance de conditions anaérobies et aérobies.

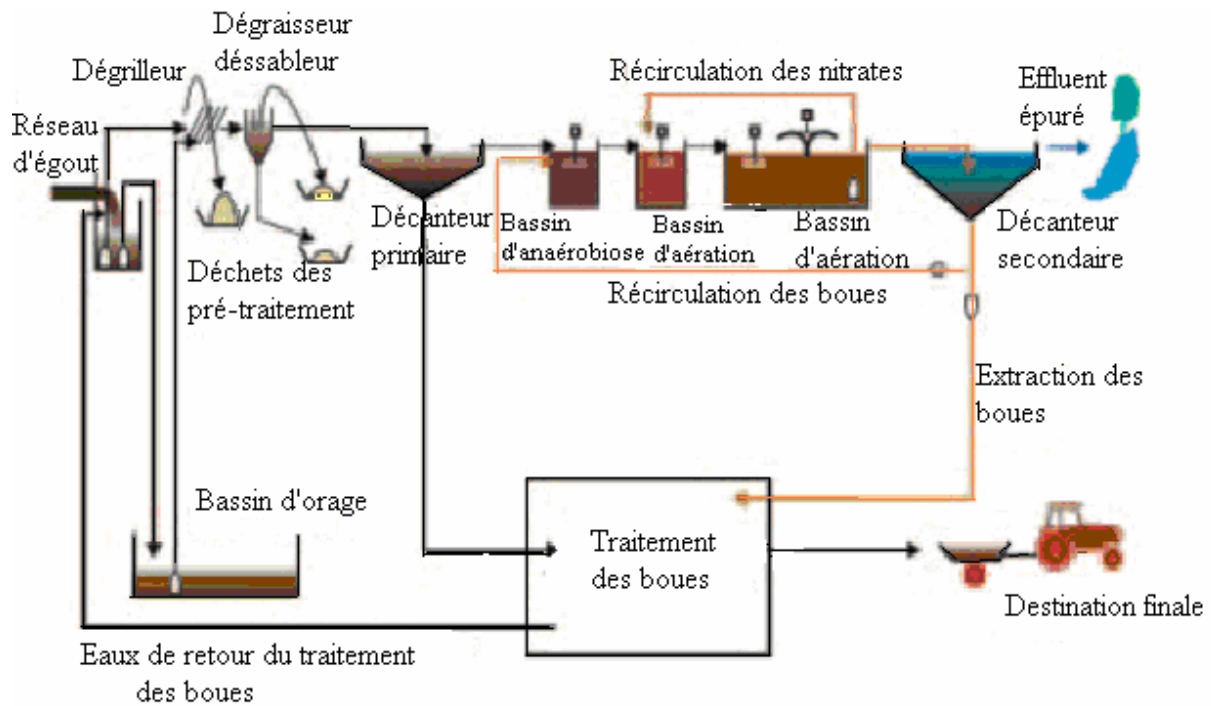


Figure 3: Schéma général d'une station d'épuration traitant biologiquement le phosphore. (Deronzier et Choubert., 2002).

- Dans le bassin d'anaérobiose, les bactéries déphosphatantes synthétisent un produit de réserve, les poly- $\beta$ -alcanoates (PHA), à partir du substrat facilement biodégradable des eaux usées et de l'énergie libérée par l'hydrolyse intracellulaire de polyphosphates. Il en résulte un relargage de phosphate dans le milieu externe
- Dans le bassin d'aération, les PHA et la matière organique contenue dans les eaux usées sont oxydés par les bactéries. La respiration produit l'énergie nécessaire aux bactéries qui régénèrent leurs stocks de polyphosphates et croissent.

L'élimination biologique du phosphore est liée à une réabsorption de P plus importante que le relargage. Les bactéries déphosphatantes sont des bactéries aérobies strictes; obtenant l'énergie seulement à partir de l'oxygène, ou bien des bactéries aérobies facultatives, tirant l'énergie en priorité de l'oxygène, puis des nitrates en absence d'oxygène (Comeau, 1997). Dans les deux cas, les bactéries stockent les phosphates sous forme de polyphosphates, et le carbone sous forme de PHA et de glycogène (Deronzier et Choubert., 2002).

Les cations tels que,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ , sont relargués en phase d'anaérobiose simultanément au relargage du phosphore. Leur présence autorise une précipitation du phosphore; on parle ainsi de précipitation naturelle ou biologiquement induite. En phase d'aération, ces ions sont

réabsorbés dans les cellules bactériennes en même temps que les phosphates après dissolution des précipités (Deronzier et Choubert., 2002).

#### **I-4-1- *Le traitement physicochimique du phosphore***

Le traitement du phosphore par voie physicochimique consiste à « piéger » le phosphore dissous sous forme particulaire. Ce changement de phase a lieu au contact de cations (ions calcium, magnésium ou ferriques) apportés soit par les eaux usées (précipitation naturelle), soit par ajout de réactifs à base de fer, d'aluminium ou de chaux.

Les principaux mécanismes intervenant sont (Maurer et Boller, 1998):

- précipitation chimique de complexes hydroxo-métalliques;
- adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités ;
- floculation et co-précipitation de matière colloïdale finement dispersée.

Ces trois mécanismes ont normalement lieu simultanément, et leur action combinée est responsable des hautes performances de déphosphatation généralement atteintes dans les stations de traitement chimique.

La séparation du phosphore particulaire de l'eau a ensuite lieu lors de la décantation avec des processus spécifiques comme la flottation ou la filtration (Deronzier et Choubert., 2002).



## **Chapitre II**

# **Les oxyhydroxydes de fer dans l'environnement**

## Chapitre II : Les oxyhydroxydes de fer dans l'environnement

Il existe une très grande variété d'oxydes et d'hydroxydes dans les sols, à partir des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes. Ils sont constitués pour l'essentiel de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium. Les principaux oxyhydroxydes bien cristallisés sont la silice ( $\text{SiO}_2$ ), l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), la boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) et le diaspore ( $\alpha\text{-AlOOH}$ ) (Flogeac, 2004).

Les oxyhydroxydes les plus courants dans les sols sont la goéthite et la silice (Sposito, 1989). Étant de bons adsorbants, les différents oxydes et hydroxydes métalliques présents dans les sols jouent un rôle important dans la rétention des ions métalliques dans la plupart des régions climatiques.

Les oxydes de fer constituent la majorité d'oxydes métalliques dans les sols. Ils contribuent souvent, dans le transport des éléments nutritifs et contaminants (Huang et Wang, 1997). Les différents oxydes du fer ont des groupes fonctionnels chimiquement réactifs. La complexation n'est pas le seul résultat dans la rétention des contaminants et des éléments nutritifs mais aussi l'altération des propriétés redox des phases du fer (Stumm et Sulzberger, 1992).

Les oxydes et hydroxydes amorphes comme le ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ ) sont toujours associés à d'autres minéraux, en particulier aux argiles, ce qui rend leur séparation délicate et leur description difficile. La surface spécifique moyenne de ces composés varie de 100 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$  et la capacité d'échange cationique de 2 à 6 me q/100 g (Calvet, 2003).

Les principaux oxydes de fer présents dans les sols sont: l'hématite, la goéthite, la lepidocrocite et le ferrihydrite (Blanchard, 2000).

### II-1 La goéthite

La goéthite est l'hydroxyde de fer le plus stable (Calvet, 2003). Sa forme cristalline correspond à un empilement hexagonal compact et, à la périphérie des cristaux, les atomes d'oxygène peuvent fixer un proton et former des sites de sorption de type  $\text{OH}^-$ . Cette propriété est intéressante en raison de ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques de surface de cet oxyde et notamment sur sa capacité à retenir les polluants organiques et inorganiques.

La goéthite possède d'autres sites constitués par des molécules d'eau liées à des cations  $\text{Fe}^{3+}$  situés sur la surface. Ces molécules d'eau sont des acides de Lewis qui peuvent se dissocier en libérant un proton et faire ainsi apparaître également des sites  $\text{OH}^-$  (Flogeac, 2004).

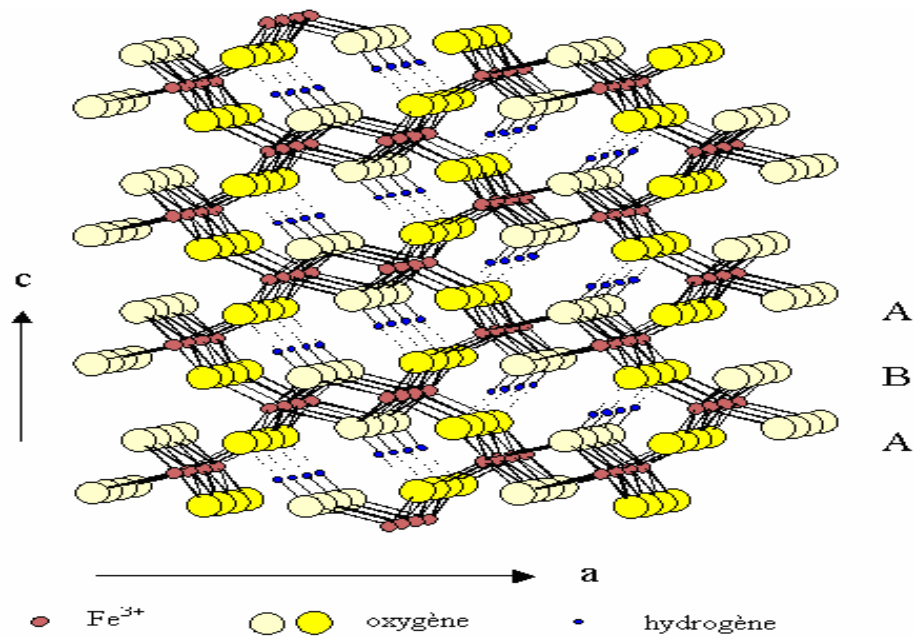


Figure 4 : Structure de la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )

## II -2- Le Ferrihydrite

Lorsque l'oxydation du fer en présence d'air humide est complète, il se forme un composé très mal cristallisé caractérisé par un diagramme X de poudre présentant plus ou moins de raies de diffraction selon l'état de cristallisation ( 2-line ou 6-line Ferrihydrite). Les analyses chimiques aboutissent à la formule brute  $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9 \text{H}_2\text{O}$  ; correspondant à un oxyde hydraté avec une faible substitution des oxygènes par des groupements OH :  $\text{Fe}_5(\text{OH})\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$ . La structure cristalline du 6-line Ferrihydrite peut être décrite comme la juxtaposition désordonnée de deux sous-ensembles structuraux (Jansen et al, 2002).

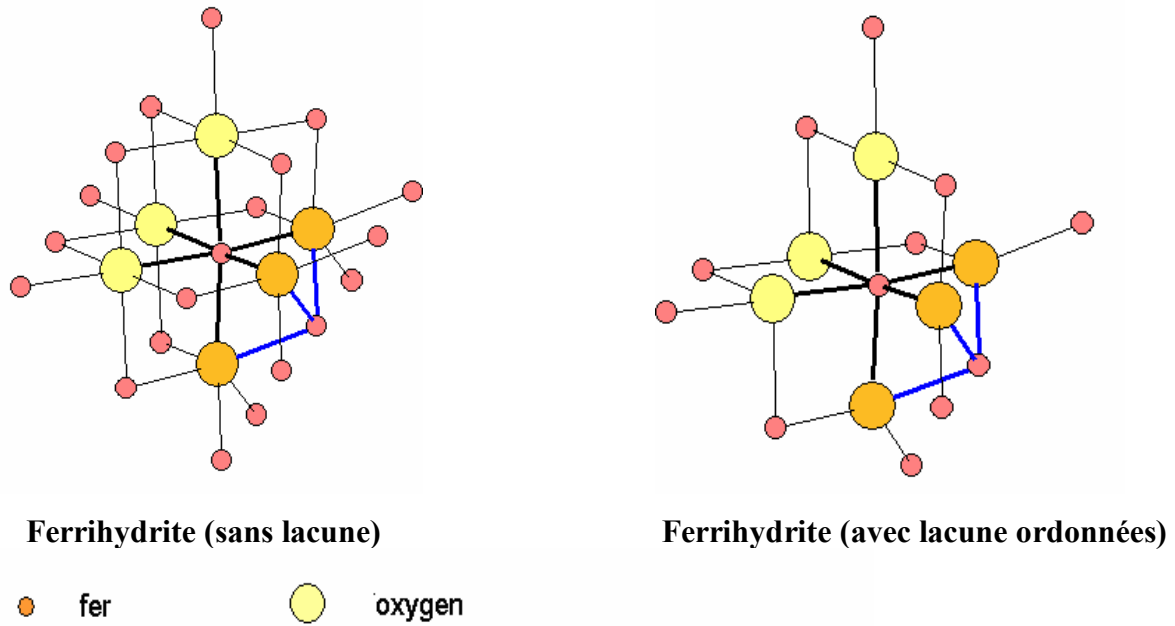


Figure 5: Structure du ferrihydrite

### II-3- L'Hématite

L'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est l'oxyde de fer le plus stable d'un point de vue thermodynamique. On la trouve en abondance dans la nature. Sa couleur rouge à l'état naturel est à l'origine de son nom, mais les cristaux ont une couleur grise métallique sombre (Wikipidia).

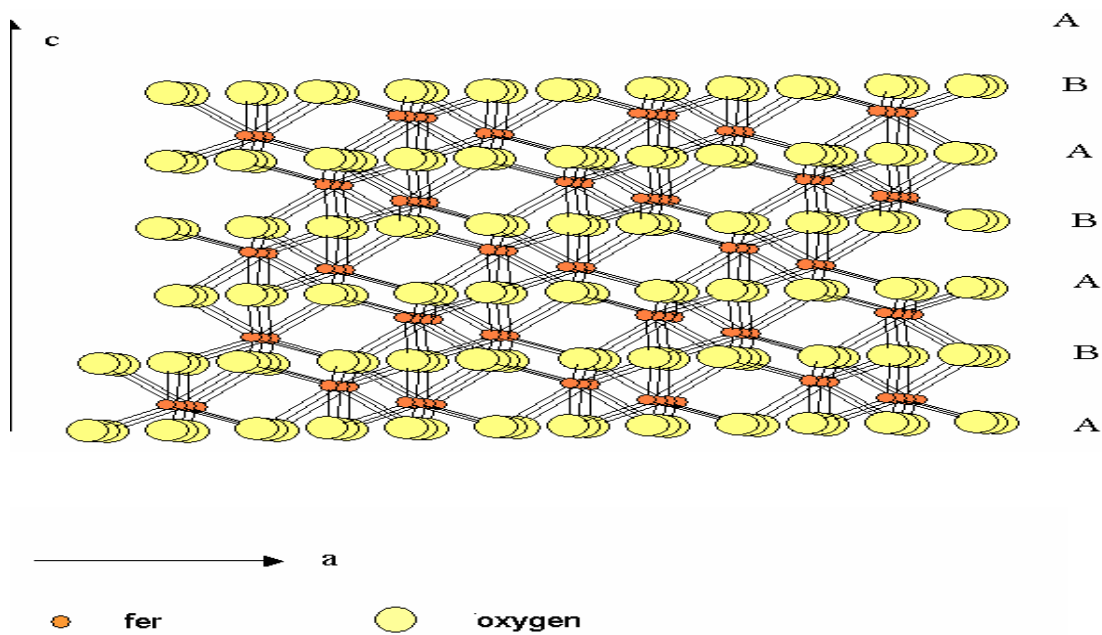


Figure 6 : Structure de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

## II-4- La lepidocrocite

La lepidocrocite  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  est un petit composant de sols dans les régions humides et modérées. La formation de cet oxy-hydroxyde est favorisée par l'oxydation rapide dans des conditions bien particulières (Huang et Wang, 1997).

La lepidocrocite se présente sous forme de cristaux brun rouges mais elle possède une couleur jaune orangée à l'état pulvérulent (lepidocrocite signifie « écaille de crocus » ; couleur safran en grec). Elle se forme généralement dans la nature, dans des milieux rendus réducteurs par la présence de matière organique et de certaines bactéries tirant leur énergie de la réduction du fer trivalent. Il est en effet probable que pour la formation de la lepidocrocite le passage par un précurseur contenant du fer divalent soit indispensable (Wikipedia, 2009).

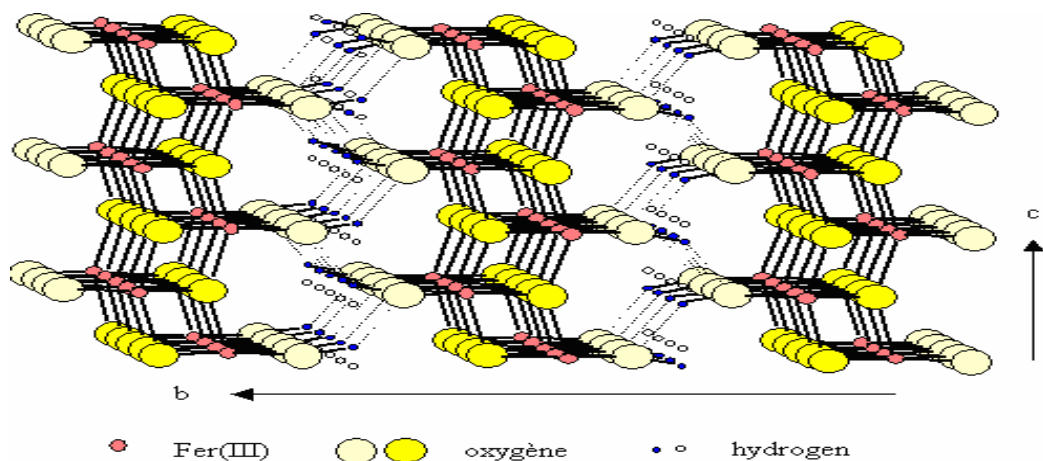


Figure 7 : Structure de la lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ )

# Chapitre III

## L'adsorption

## Chapitre III: L'adsorption

L'adsorption est définie comme étant l'accumulation nette de matériel sur une interface. Généralement, il s'agit de l'interface entre une phase solide et une phase liquide. Ce type de réaction diffère de la précipitation (Sposito, 1989). La molécule qui s'accumule ainsi est l'adsorbat ; la surface solide sur laquelle elle s'adsorbe est l'adsorbant.

Dans l'environnement aquatique, Stumm (1992) décrit l'adsorption comme l'accumulation de matière à l'interface eau -solide.

### III-1- Les modes de Complexation de surface

La fixation d'espèces chimiques à l'interface minéral/solution implique la formation de complexes entre ces espèces et les groupes fonctionnels de surface des minéraux.

Il existe deux modes de complexation de surface:

La complexation de surface de sphère interne, mettant en jeu un processus chimique ;

la complexation de surface de sphère externe, mettant en jeu un processus électrostatique.

#### III-1-1- La *complexation de surface de sphère externe*

Elle résulte de l'interaction électrostatique entre les ions aqueux et les groupements hydroxyle de surface de charge opposée aux espèces aqueuses. Dans ce cas, l'ion adsorbé conserve sa sphère d'hydratation, il est lié à la surface par des forces électrostatiques.

L'échange d'ions est une adsorption physique. Elle signifie que la liaison est électrostatique et que les deux espèces ne sont pas directement en contact, mais qu'elles le sont par l'intermédiaire de la couronne d'eau qui les entoure (Froideval, 2004).

#### III-1-2- La *Complexation de surface de sphère interne*

Elle implique la participation des groupements hydroxyle terminaux, qui se comportent comme des bases de Lewis et qui peuvent interagir avec des acides de Lewis, tels que les ions métalliques aqueux (Froideval, 2004).

Les deux espèces sont directement en contact et sont liées par une liaison covalente forte, qui les rend difficilement remobilisables.

La plupart des anions et de nombreux cations peuvent former des complexes de sphère interne grâce à un processus d'échange de ligands. Ce type d'adsorption est particulièrement fréquent à la surface d'oxydes minéraux déprotonés (Martinelli, 1999).

### **III-2- Les isothermes d'adsorption (Chitour, 1992)**

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour décrire la masse adsorbée comme une fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat à température constante.

En 1940 BRUNUVER, DEMING et TELLER ont proposé cinq types isothermes :

#### ***III-2-1- L'isotherme de type I:***

Cette isotherme est relative à une adsorption pour une couche monomoléculaire complète. Elle est relative à des solides microporeux de diamètre inférieure à  $25\text{\AA}$  environ.

#### ***III-2-2- L'isotherme de type II:***

Elle exprime la saturation totale de la première couche et la production de polycouche. C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non ou ayant des macropores (diamètre supérieur à  $500\text{\AA}$  environ).

#### ***III-2-3- L'isotherme de type III:***

Cette isotherme est relativement rare. Elle indique la formation de couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbat avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbat avec la surface adsorbante. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

#### ***III-2-4- L'isotherme de type IV et V:***

Les isothermes sont produites sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre  $15$  et  $1000\text{\AA}$ . Elles donnent lieu à une hystérésis. L'isotherme de type IV est similaire à l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Celle de type V est similaire à l'isotherme de type III, la polycouche démarre avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.



### III-3- Les modèles d'adsorption (Jolivet, 1994)

Des modèles d'isothermes, initialement appliqués à l'adsorption de gaz sur des solides, peuvent être utilisés pour l'adsorption en solution. Deux modèles sont le plus couramment utilisés:

#### III-3-1- L'équation de Langmuir:

Le modèle de Langmuir a pour hypothèses : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et l'absence d'interactions entre les espèces adsorbées et adjacentes sur la surface.

L'équation de Langmuir s'exprime sous la forme :

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{KC}{(1+KC)}$$

$\Gamma_{\max}$  est la concentration de surface maximale.

C est la concentration résiduelle.

$\Gamma$  est proportionnelle à C à faible concentration et tend vers  $\Gamma_{\max}$  à forte concentration.

Ce modèle est compatible avec la saturation.

#### III-3-2- L'équation de Freundlich:

Ce modèle est valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation. L'équation de Freundlich est de la forme :  $\Gamma = kC^{1/n}$  avec  $n > 1$ . En utilisant les coordonnées logarithmiques, l'équation peut s'exprimer sous la forme:

$$\ln \Gamma = \ln k + 1/n \ln C$$

# **Chapitre IV**

## **Les méthodes d'analyse**

### IV-1- La Spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible (G. Burgot et J. L. Burgot, 2006 ; F. Rouessac et A. Rouessac. 2004]

#### IV-1-1- Introduction

La spectroscopie d'absorption UV /Visible est l'une des méthodes d'analyse de la spectroscopie moléculaire les plus utilisées. Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules et de nombreuses déterminations quantitatives. Elle est aussi une méthode très précieuse en chimie - physique pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution.

#### IV-1-2- Principe

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV/visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190nm-800nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques.

#### IV-1-3-Appareillage

Un spectrophotomètre UV/Visible est constitué schématiquement (Figure 8):

- d'une source lumineuse ;
- d'une cellule de mesure ;
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal.

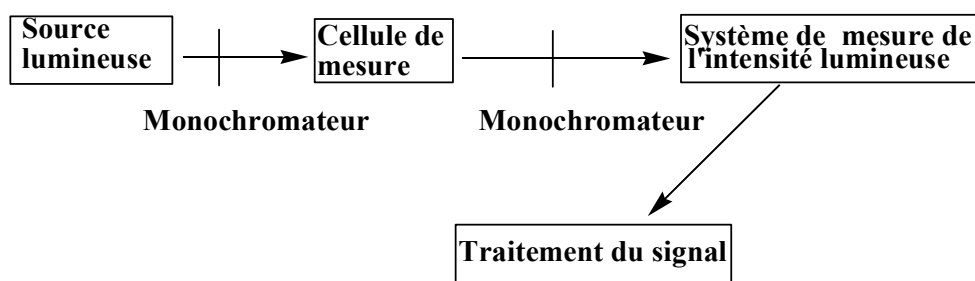


Figure 8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible

### ***Sources lumineuses***

Beaucoup de spectromètres comportent deux lampes à usage de sources:

- une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (<350 nm).
- une lampe à incandescence avec un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice (quartz) pour la partie visible du spectre (à partir de 350 nm). La lampe à arc xénon qui couvre tout le domaine de 200 à 1100nm, est utilisée pour les appareils de routine. Cette source plus énergétique est souvent utilisée. Elle est choisie comme source unique par les constructeurs lorsqu'il s'agit d'un appareil de routine allant de 300 à 1100nm.



Figure 9: lampe UV au deutérium

### ***Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur***

Le monochromateur, est un système qui permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission et de sélectionner les longueurs d'onde du spectre. Il est constitué d'une fente d'entrée, d'un système de dispersion et d'une fente de sortie (Figure 10).

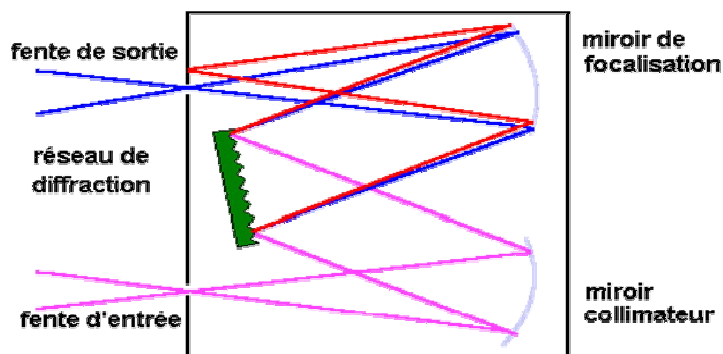


Figure 10: Monochromateur à réseau

## Cellules

La cellule d'analyse se présente sous forme de parallélépipède à base carrée de 1 cm de trajet optique ayant deux faces opposées polies.

On utilise des cuves en plastique transparent (milieu aqueux) ou en verre ordinaire (milieu aqueux et organique), destinées aux mesures dans le domaine du visible et des cuves en quartz pour les mesures dans le domaine de l'ultraviolet.

## Détecteurs

Le signal lumineux est convertit en signal électrique à l'aide d'un détecteur photo électrique.

On utilise soit un tube photomultiplicateur, soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium).

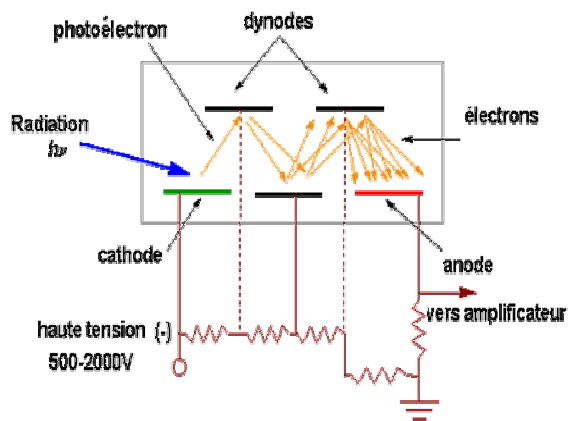


Figure 11: photomultiplicateur

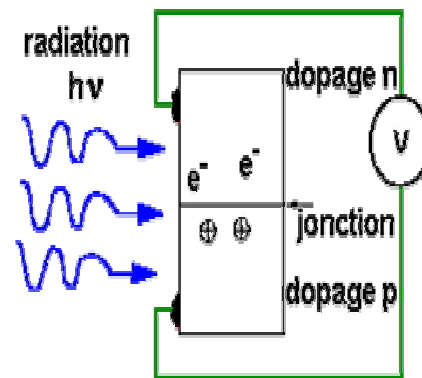


Figure12: photodiode

## IV-1-4 –Applications

La spectrophotométrie UV Visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative

### *Analyse qualitative (identification des substances)*

La méthode détecte les groupement fonctionnels chromophores mais ne permet pas l'identification certaine des molécules. Elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes spectrales (IR, RMN, spectrométrie de masse) ou chimiques.

### ***Analyse quantitative***

Les mesures en UV/Visible reposent sur la loi de Beer et Lambert ; qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

#### **La loi de Beer et Lambert:**

L'origine de cette loi remonte aux travaux du mathématicien français Lambert qui avait au XVIII<sup>ème</sup> siècle, défini les bases de la photométrie. Par la suite Beer, physicien allemand (XIX<sup>ème</sup> siècle), a posé une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante.

La loi de Beer - Lambert sous sa forme actuelle est :  $A = \epsilon_{\lambda}lc$ .

A: l'absorbance.

L: l'épaisseur (en cm) de la solution traversée.

C: la concentration molaire.

$\epsilon_{\lambda}$ : le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde  $\lambda$  à la quelle on fait la mesure.

Cette loi, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes:

La lumière utilisée doit être monochromatique.

Les concentrations doivent être faibles.

La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène.

Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

Les performances de la spectrophotométrie en font une méthode de choix pour l'analyse quantitative.

## IV-2- La Spectroscopie Infrarouge (Browning, 1974; F. Rouessac; A. Rouessac, 2004, Mendham et al., 2006)

### IV-2-1- Principe

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux variations de l'énergie de vibration moléculaire. Ces vibrations, qui impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire.

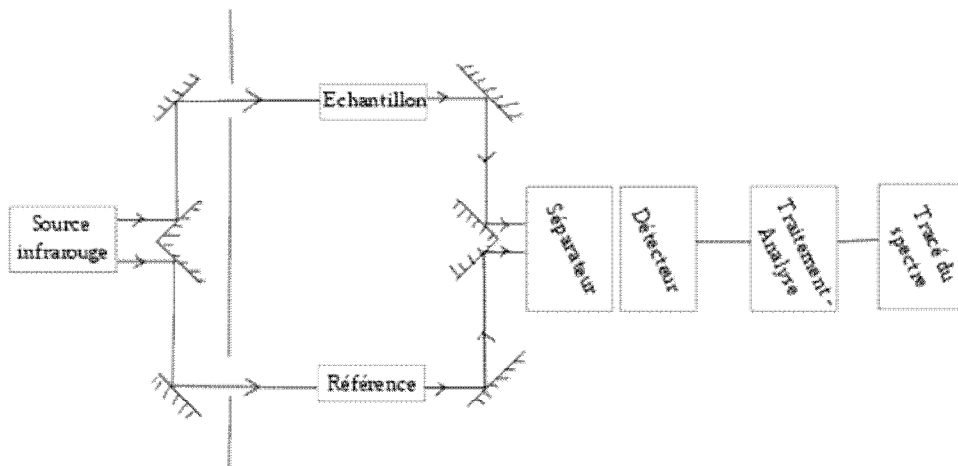


Figure13: Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge

### IV-2-2- Appareillage

Les spectres infrarouges enregistrent les pourcentages d'absorption en fonction du nombre d'onde. Les appareils utilisés pour les mesures dans le domaine de l'infrarouge moyen du spectre (de 2,5 à 50  $\mu\text{m}$ ) présentent un certain nombre de différences par rapport à ceux employés en spectrophotométrie UV/visible, du fait que le verre et le quartz absorbent fortement dans cette région des infrarouges et que les photomultiplicateurs sont insensibles à ces radiations. Pour éviter que le rayonnement ne traverse des épaisseurs de verre ou de quartz, les spectrophotomètres à infrarouge comportent souvent des miroirs à dépôt métallique qui présentent une bonne aptitude à réfléchir les rayonnements dans le domaine de l'infrarouge.

Les sources principales de rayonnement infrarouge utilisées dans les spectrophotomètres sont :

- un filament constitué des oxydes de zirconium, de thorium et de cérium agglomérés par un agent liant, appelé glower de Nernst ;

-un barreau de carbure de silicium appelé Globar.

Ces matériaux sont chauffés électriquement à des températures atteignant 1200-2000°C. Ces sources sont alimentées sous une tension de quelques volts.

Les détecteurs utilisés dans les spectrophotomètres IR peuvent être classés en trois catégories: les détecteurs thermiques, les détecteurs pyroélectriques et les détecteurs photoconducteurs.

Pour les spectromètres à transformée de fourrier, le détecteur qui doit pouvoir suivre les modulations rapides de l'intensité lumineuse, est un cristal pyroélectrique ou un semi-conducteur du type photodiode peu encombrants et légers. Ils ont une faible inertie thermique et une réponse instantanée et linéaire

#### **IV-2-3- APPLICATIONS**

Il a été prouvé empiriquement que les bandes d'absorption relatives à des composés des structures totalement différentes, mais possédant un groupement commun, se situent presque exactement à la même position. Cette dernière dépend dans une certaine mesure du reste de la molécule mais les variations des fréquences sont souvent très faibles.

##### ***Analyse qualitative***

Bien qu'elles aient établies de façon empirique, les fréquences caractéristiques peuvent être expliquées sur la base de l'invariabilité des constantes de force.

En général, toute modification de la structure de la molécule va entraîner une altération importante de l'une au moins des vibrations moléculaires. Ce qui explique les différences observées. C'est précisément le grand nombre de variations, chacune donnant naissance à une bande d'absorption et l'ensemble caractérisant la molécule, qui fait tout l'intérêt du spectre infrarouge pour la définition d'un composé. Par conséquent, de la spécificité du spectre d'un composé découle la première application fondamentale de la spectroscopie infrarouge et son utilisation purement empirique en tant que moyen d'identification.

On peut aussi utiliser l'absorption infrarouge pour la détection des impuretés ou additions. Dans ce cas, le procédé d'analyse consiste à comparer l'échantillon à un échantillon témoin de même épaisseur et à enregistrer le spectre différentiel. La détection des modifications de



composition dues au vieillissement ou à une réaction chimique fait aussi l'objet de l'application de l'IR.

### ***Analyse quantitative***

La précision des mesures d'absorbance et les possibilités de retraitement des spectres ont favorisé l'analyse quantitative par infrarouge. La méthode est devenue très utilisée parce qu'il est facile dans le moyen IR de repérer dans un spectre de mélange des bandes spécifiques au composé à doser.

Les intensités des bandes d'absorption sont utilisées en analyse quantitative de la même façon que les fréquences en analyse qualitative mais l'étude théorique des intensités est beaucoup plus complexe que celle des fréquences. D'une façon générale, l'intensité d'une bande est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire au cours de la vibration. Bien que cette exploitation théorique ait eu peu d'application d'ordre pratique, elle a contribué néanmoins à la définition des différents facteurs agissant sur l'intensité. Comme l'intensité d'une bande caractéristique varie peu en général d'une molécule à l'autre, on utilise ces 'intensités caractéristiques' pour l'analyse quantitative des groupements structuraux correspondants.

## **IV-3- La Spectroscopie d'absorption atomique**

(Browning 1974; F. Rouessac et A. Rouessac, 2004 ; G. Burgot et J. L. Burgot, 2006)

### **IV-3-1- Introduction**

En absorption atomique, les mesures se font sur des atomes à l'état fondamental. Bien que l'absorption atomique soit connue depuis la découverte des raies de Fraunhofer dans le spectre solaire au XVIIIème siècle, c'est seulement en 1955 que l'australien WALSH a démontré les possibilités d'application du phénomène au dosage des métaux en analyse chimique.

L'absorption atomique est la plus ancienne des techniques spectrales atomiques. Elle permet une analyse à moindre coût.

### **IV-3-2- Principe**

En absorption atomique, la concentration est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément restés à l'état fondamental lorsqu'ils sont éclairés par une source lumineuse convenable.

Un rayonnement monochromatique, émis par une lampe et correspondant à la raie de résonance de l'élément à doser est envoyé sur population d'atomes du même élément à l'état de vapeur.

Sur la base du principe de Boltzmann, le nombre  $N$  d'atomes excités est relié à toute température  $T$  au nombre d'atomes  $N_0$  à l'état fondamental par l'expression:

$$N_j = N_0 \cdot P_j / P_0 \cdot \exp(-E_j / KT)$$

Où  $P_j$  et  $P_0$  désignent respectivement les poids statistiques des états d'énergie  $E_j$  et  $E_0$ . La proportion d'atomes excités  $N_j / N_0$  est donc fonction de la température.

### IV-3-3- Appareillage :

Un appareil d'absorption atomique est constitué (Figure 14):

- d'une source lumineuse ;
- d'un système d'atomisation ;
- d'un monochromateur ;
- d'un détecteur.

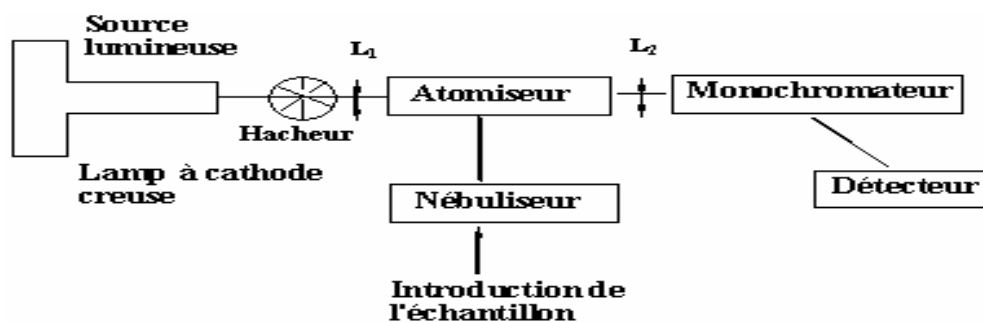


Figure 14 : Schéma de principe d'un appareil d'absorption atomique

#### *Source lumineuse*

Les appareils d'absorption atomique n'utilisent pas de sources continues. Un dispositif astucieux appelé **lampe à cathode creuse** permet de faire émettre les raies par l'élément que l'on veut doser.

Les appareils d'absorption atomique utilisent des lampes à décharge en présence d'argon ou de néon utilisés comme gaz de remplissage sous une pression de quelques centaines de pascals.

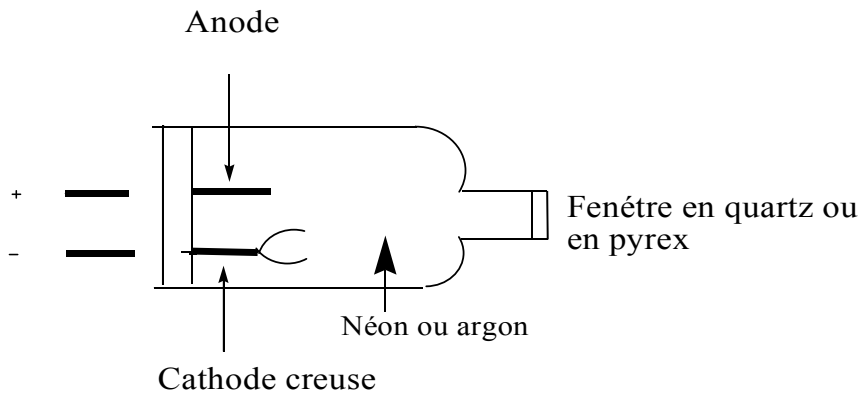


Figure 15: Lampe à cathode creuse (l'anode est en zirconium ou en tungstène)

### ***Système d'atomisation***

#### **La flamme**

Elle est utilisée en spectrométrie d'absorption atomique à flamme pour l'analyse des échantillons en solution. La flamme est alimentée par une source de carburant (gaz sous pression en bouteille) dont le débit est régulé par un détendeur et une source de comburant (oxygène en bouteille ou air comprimé à l'aide d'un compresseur dont le débit doit être stable). Les gaz se mélangent et sont enflammés dans le brûleur.

L'échantillon est transformé en un nébulisat fin et homogène à l'aide du système de nébulisation. Seules les gouttes les plus fines atteignent la source d'énergie. Ce phénomène constitue une limite pour l'analyse d'éléments traces déjà présents en faibles teneurs dans l'échantillon.

#### **L'atomiseur électrothermique, four à graphite**

L'atomiseur électrothermique permet un accroissement de la sensibilité. Ainsi, contrairement à l'atomiseur de flamme où seule une fraction de l'échantillon était atomisée, ici l'atomisation est totale et plus rapide. L'atomiseur électrothermique commercial le plus approprié en spectroscopie d'absorption atomique est le four à graphite.

L'atomisation se fait en trois étapes: l'évaporation, la pyrolyse et enfin l'atomisation proprement dite. Ce processus se fait à l'intérieur d'un tube en graphite ouvert aux deux extrémités et placé dans l'atomiseur (Figure 16). L'échantillon y est introduit par l'orifice central du tube.

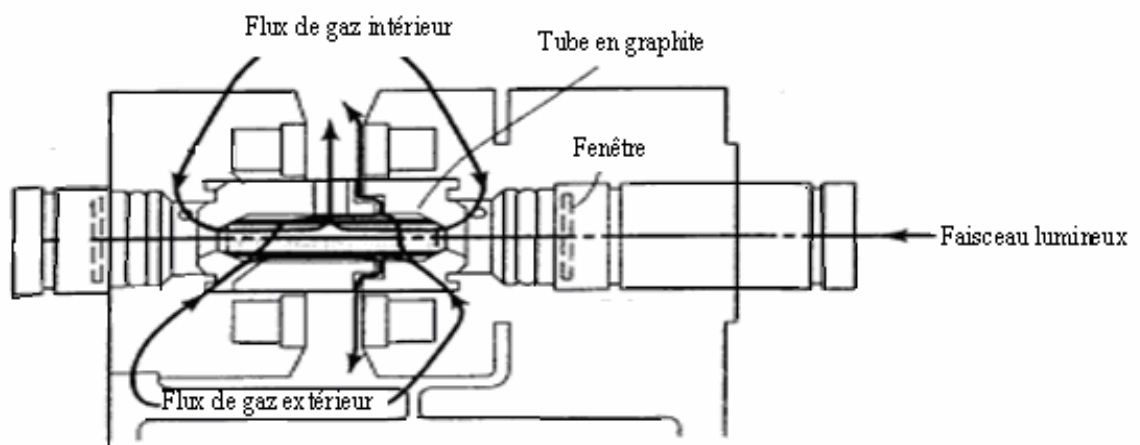


Figure 16 : Schéma du four à graphite

### ***Monochromateur***

Le monochromateur, placé entre l'atomiseur et le détecteur, sert à éliminer toutes les raies lumineuses dont les longueurs d'onde ne correspondent pas à celle de l'élément à doser.

# Matériel et Méthodes

## Matériel et Méthodes

### I- Etude Macroscopique

Les essais de fixation des ions phosphate sont réalisés en batch dans des béchers de 250ml.

#### I-1 Elimination des ions phosphates en présence des ions ferriques

##### I-1-1-Préparation des solutions

###### *Solutions de phosphate*

*Solution mère (10mM) :*

Dissolution de 0,3402g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans 250ml d'eau distillée.

*Solutions pour essais :*

Les solutions pour essais sont préparées à partir de la solution mère de phosphates à différentes concentrations par dilutions de différents volumes à 100ml.

Tableau 1: Préparation des solutions de phosphate pour essais

Concentration de la solution pour essais (mM)	1	2	3	4	5
Volume de la solution mère (ml)	10	20	30	40	50

###### *Solutions de fer (III)*

*Solution mère de fer (0.2M) :*

Dissolution de 20,2g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  dans 250ml d'eau distillée en présence de  $\text{HNO}_3$ .

*Solutions de fer (III) pour essais :*

Les solutions pour essais sont préparées à partir de la solution mère de fer à différentes concentrations par dilutions de différents volumes à 200ml.

Tableau 2: Préparation des solutions de fer pour essais

Concentrations (M)	0,1	0,01
Volume de la solution mère (ml)	100	10

### **I-1-2- Essais de fixation**

100ml de solutions mélanges pour essais sont préparées par la combinaison de la solution de fer et celle des phosphates choisies pour chaque essai dans un rapport 1/1.

Le pH est ajusté à l'aide d'une solution de NaOH [1N]. Les suspensions formées sont agitées pendant 60minutes dans tous les essais à l'exception de ceux où l'effet du temps est étudié.

Les pH d'équilibre sont mesurés.

Les surnageants sont séparés par centrifugation pendant 15 minutes.

Les ions phosphate et les ions de fer sont dosés dans les surnageants récupérés.

#### ***I-1-2-1- Effet du temps de contact***

Les solutions mélanges pour essais sont préparées par la combinaison de la solution de fer ( $10^{-1}M$ ) et celle des phosphates à différentes concentrations. Les suspensions formées à différents pH sont agitées pendant un temps variant de 20mn à 24h.

#### ***I-1-2-2- Effet du pH et de la concentration des phosphates***

Les solutions mélanges pour essais sont préparées par la combinaison de la solution de fer ( $5.10^{-2}M$ ) et celle des phosphates à différentes concentrations. Les suspensions formées sont agitées 60minutes.

#### ***I-1-2-3- Effet de la concentration des ions ferriques***

Les solutions pour essais sont préparées par la combinaison de la solution de fer à différentes concentrations et celle des phosphates (1,5mM). Les suspensions formées sont agitées 60minutes.

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

Les effets de la présence des ions sulfate, chromate et oxalate, ont été étudiés à différents pH pour une concentration de phosphate de 1,5mM et différentes concentrations d'ions compétiteurs. Les réactifs ( $Na_2SO_4$ ), ( $Na_2Cr_2O_7$ ,  $H_2O$ ), ( $(NH_4)_2(C_2O_4)$ ) ont été utilisés.

Tableau 3 : Préparation des solutions de phosphate en présence des différents anions pour essais.

Concentration de la solution des ions phosphates (mM)	1,5	1,5	1,5
Concentration de la solution de l'anion compétiteur (mM)	1	1,5	2

## **I-2- Elimination des ions phosphates par fixation sur l'hydroxyde de fer.**

### **I-2-1-Préparation de l'hydroxyde ferrique**

La méthode de préparation utilisée est celle décrite par Shwertmannite et Cornell (2000) : Dissolution de 40g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dans 500ml d'eau distillée en présence de quelque gouttes de  $\text{HNO}_3$ . L'hydroxyde est préparé par ajout de 330ml de NaOH (1N) jusqu' à pH 7-8 sous agitation magnétique.

La suspension formée est filtrée, le solide récupéré est lavé à l'eau distillée puis séché à l'aire libre et à température ambiante.

### **I-2-2-Essais de fixation**

Les solutions pour essais sont préparées par la combinaison de 100ml de la solution de phosphate et une masse de l'hydroxyde ferrique.

Le pH est ajusté à l'aide d'une solution de NaOH [1N]. Les suspensions sont agitées pendant 60minutes dans tous les essais à l'exception de ceux ou l'effet du temps est étudié.

Les pH d'équilibre sont mesurés.

Les surnageant sont séparés par centrifugation pendant 15 minutes.

Les ions phosphate et les ions de fer sont dosés dans les surnageants récupérés.

#### ***I-2-2-1-Effet du temps de contact***

Les solutions pour essais sont préparées par la combinaison de 100ml de la solution de phosphate (1mM; 2,5mM) et (0,2g; 0,5g) de l'hydroxyde ferrique respectivement.

Les suspensions sont agitées pendant un temps variant de 20mn à 24h.

#### ***I-2-2-2-Effet de la quantité du solide***

Les solutions pour essais sont préparées par la combinaison de 100ml de la solution de phosphate (1mM) et des masses d'hydroxyde variant de 0,01g à 0,4g.



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

Les solutions pour essais sont préparées par la combinaison de 100ml de la solution de phosphate (1mM) et 0,2g de l'hydroxyde ferrique.

Les suspensions à différents pH sont agitées pendant 60minutes.

### ***1-2-2-4- Effet de la concentration des phosphates***

Les solutions pour essais sont préparées par la combinaison de 100ml de la solution de phosphate à différentes concentrations et 0,2g de l'hydroxyde ferrique.

Les suspensions sont agitées pendant 60minutes.

### ***1-2-2-5- Effet de la présence des anions***

Les effets de la présence des ions sulfate, chromate et oxalate, ont été étudiés à différents pH pour une concentration de phosphate de 1mM et différentes concentrations d'ions compétiteurs. Les réactifs ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_2\text{O}_4$ ) ont été utilisés.

Tableau 4 : Préparation des solutions de phosphate en présence des différents anions pour essais

Concentration de la solution des ions phosphates (mM)	1	1	1
Concentration de la solution de l'anion compétiteur (mM)	0,5	1	1,5

## **II- Dosage des ions phosphates**

Les concentrations résiduelles de phosphates sont dosées par la méthode spectroscopique. UV/Visible en utilisant la loi de Beer - Lambert  $A = \epsilon_{\lambda}lc$ .

Expérimentalement, on commence par construire une courbe d'étalonnage  $A = f(c)$  à partir de solutions de concentrations connues, soumises au même traitement que l'échantillon. Cette courbe, le plus souvent assimilable à une droite pour les solutions diluées permet de déduire la concentration de la solution inconnue.

Nous avons utilisé la méthode de dosage des orthophosphates par spectrophotomètre d'absorption moléculaire (Rodier, 1996)

## II-1- Principe

En milieu acide et en présence de Molybdate d'ammonium, les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui est réduit par l'acide ascorbique, et développe une coloration bleu susceptible d'un dosage spectrophotométrique. Le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium.

## II-2- Réactifs

- Solution d'acide sulfurique (d=1.84 à 15% environ en volume)
- Solution de molybdate d'ammonium à 40g /l
- Solution d'acide ascorbique à 20g/l
- Solution de tartrate double d'antimoine et de potassium à 2.8g/l
- Réactif combiné

Solution d'acide sulfurique	50ml
Solution de tartrate double de potassium et d'antimoine	5ml
Solution de molybdate d'ammonium	15ml
Eau distillée	100ml

- Solution mère étalon à 50mg/l de P  
Solution fille étalon à 1mg/l

Préparée par dilution au 1/50 la solution précédente avec de l'eau distillée au moment de l'emploi.

## II-3- Dosage

Dans des fioles de 25ml, on introduit les solutions étalons ainsi que les différents réactifs selon le tableau :

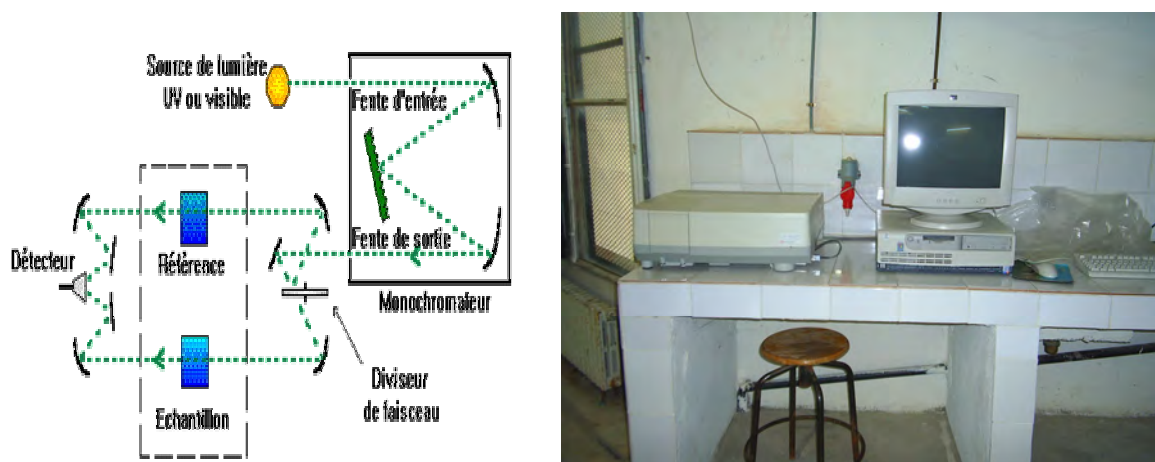
Tableau 5 : Établissement de la courbe d'étalonnage de phosphate

N° des fioles	T	1	2	3	4
Solution étalon de P (1mg /ml) (ml)	0	5	10	15	20
Eau distillée (ml)	20	15	10	5	0
Correspondance en mg de P	0	0,005	0,010	0,015	0,020

Après agitation, 1ml de solution d'acide ascorbique et 4ml de réactif combiné sont ajoutés successivement dans chaque fiole. Les solutions sont soigneusement agitées. Après 30 minutes, le temps de stabilisation de la coloration, les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux SHIMADZU 1650 PC (Figure 1) à la longueur d'onde de 700 nm en cuve de 1 cm.

### *Dosage des ions phosphate dans les échantillons*

Après vérification du pH, qui doit être compris entre 2 et 7. Les échantillons sont traités de la même manière que précédemment en utilisant 20ml de solution.



a : Schéma de principe d'un Spectrophotomètre à double faisceau

b : Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU 1650 PC

Figure 1 : Spectrophotomètre UV-Visible

Les mesures d'absorbance des solutions étalons sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 6 : La courbe d'étalonnage des ions phosphate

N°de fioles	1	2	3	4
Concentration (P) mg/l	0,2	0.4	0.6	0.8
Absorbance	0,118	0,222	0,353	0,471

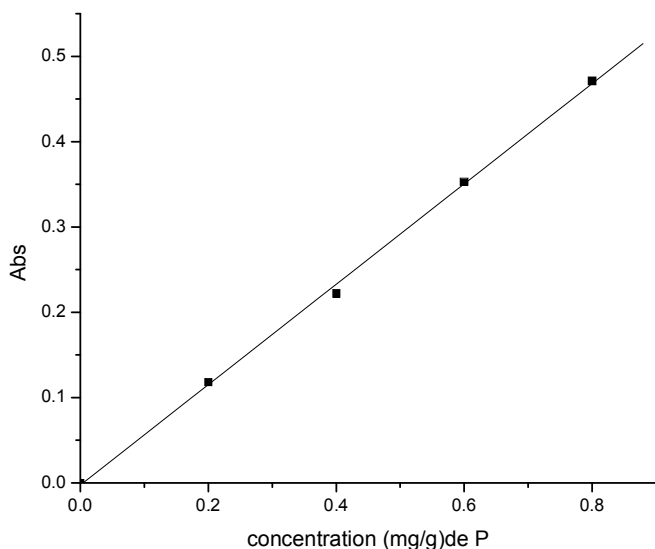


Figure 2 : Le tracé de la droite d'étalonnage du dosage des ions phosphate

### III -Dosage des ions ferriques

#### III-1- Principe

Les ions de fer sont dosés par absorption atomique. La mesure d'intensité lumineuse est faite à la longueur d'onde spécifique du fer (248,3nm) avec une flamme air/acétylène. En procédant par des mesures comparatives avec des solutions étalons.

$$A=k \cdot C$$

A: absorbance.

C: Concentration de l'élément.

k: coefficient propre à l'élément pour la longueur d'onde choisie.

L'appareil affiche l'absorbance en faisant le rapport des intensités transmises en l'absence, puis en présence de l'échantillon.

La linéarité n'est effective que pour les concentrations faibles, pour les milieux où l'effet de matrice est négligeable (Le domaine de linéarité pour le dosage du fer est de 5mg/l).

#### III-2- Réactifs

*Solution mère de fer (1000mg/l)*

*Solution fille de fer 10mg/l*

Les solutions étalons sont préparées dans des fioles de 50ml.

Tableau 7 : Préparation les solutions étalons de fer pour le dosage

Concentrations (mg/l)	1	3	4	5
Volume de la solution fille (ml)	5	15	20	25

### III-3- Dosage

Le dosage a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer 2380 (Figure 3).



Figure 3: Spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer 2380.

Tableau 8 : La courbe d'étalonnage de fer

N°de fioles	1	2	3	4
Concentration mg/l	1	3	4	5
Absorbance	0,010	0,0325	0,044	0,055

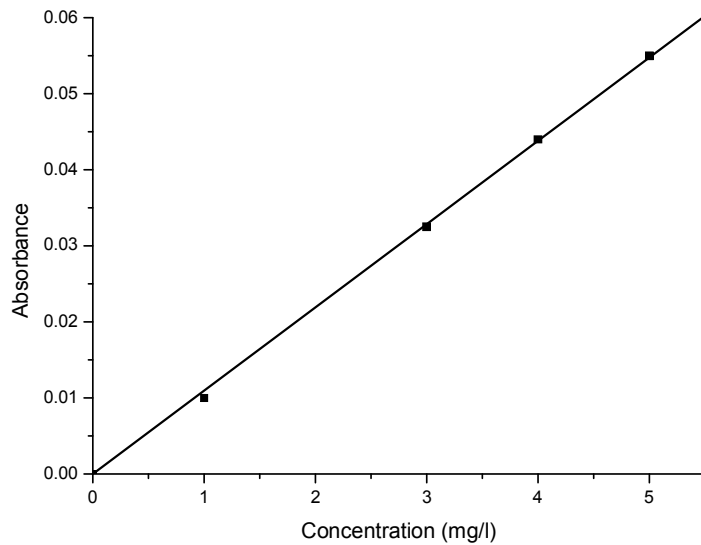


Figure 4 : Le tracé de la droite d'étalonnage du dosage des ions ferrique

#### IV - Analyse des solides

Les échantillons solides obtenus dans les différents essais de fixation des ions phosphate après filtration ainsi que l'hydroxyde de fer préparé en absence des ions phosphate sont séchés à l'air libre

L'échantillon d'hydroxyde de fer a été caractérisé par les méthodes: Microscopie électronique à balayage et microanalyse X (MEB, EDS), Analyse thermogravimétrique (ATG), Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et Analyse Infrarouge (IR).

Les solides formés par fixation des ions phosphate dans différents essais ont été caractérisés par IR.

#### Analyse IR

##### *Préparation des échantillons:*

Les échantillons solides obtenus en présence et en absence des ions phosphate sont broyés en présence de KBr sec (3%) dans un petit mortier en agate. Ce mélange est ensuite comprimé sous une pression de 5 à 8t/cm<sup>2</sup> avec une presse manuelle. La pastille frittée qui en résulte, d'aspect translucide, correspond à une dispersion de l'échantillon dans une matrice solide.

*Analyse*

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil IR Hyper Shimadzu E (Figure 5).



Figure 5 : Spectromètre IR Shimadzu E.

# Résultat et discussion



# I- Essais Macroscopiques

## I-1- Fixation des ions phosphates sur l'hydroxyde de fer fraîchement préparé

### I-1-1- Effet du temps d'agitation

L'effet du temps d'agitation a été suivi pour différentes concentrations des ions phosphate à différents pH (Figures 1). Les concentrations de phosphate de 0,5mM et 1mM ont été testées en présence d'une concentration des ions  $Fe^{3+}$  de 0,1M.

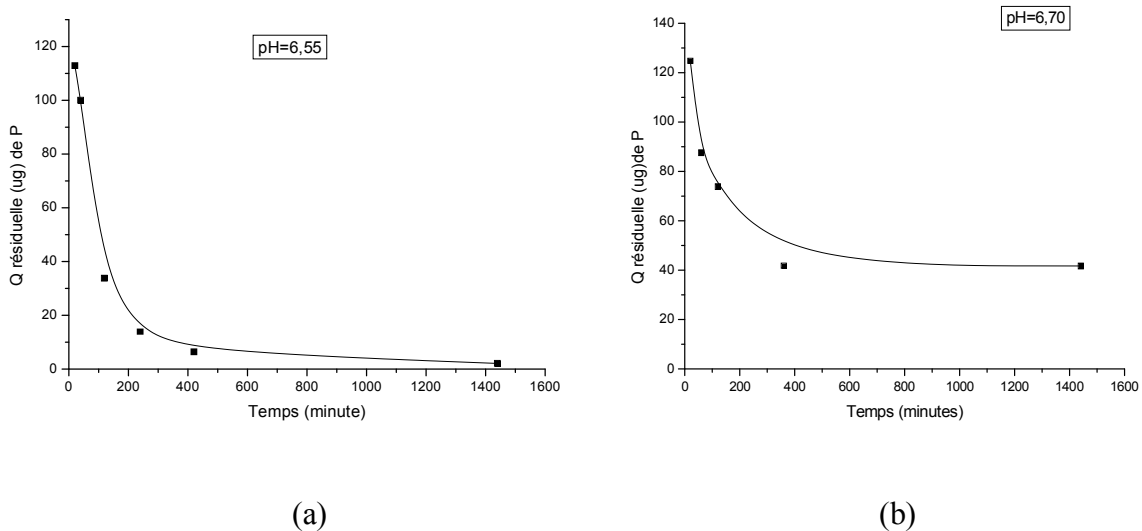


Figure N°1: Evolution de l'élimination des ions phosphate en fonction du temps d'agitation.

(a) concentration initiale de phosphate 0,5mM (pH=6,55);

(b) concentration initiale de phosphate 1mM (pH=6,70);

Les résultats obtenus pour une concentration de 0,5mM (Figure 1a), montrent une élimination rapide des ions phosphate, puisqu'au bout des vingt premières minutes, le taux d'élimination des ions de la solution dépasse 99%. Cette élimination augmente légèrement avec l'augmentation du temps.

La même évolution est remarquée pour une concentration de 1mM (Figure 1b), au bout de 20 minutes plus de 99% des ions phosphate sont éliminés de la solution.

La concentration résiduelle est nettement inférieure dans le cas de la faible concentration, surtout après la première heure d'agitation.

### **I-1-2- Effet du pH**

L'effet du pH a été étudié à différentes concentrations de phosphate variant de 0,5M à 2,5mM avec une concentration des ions ferrique de  $5.10^{-2}M$  et un temps d'agitation de 1heure.

Les ions phosphate ainsi que les ions ferriques résiduels ont été dosés dans les solutions récupérées après essais.

L'évolution de l'élimination des ions phosphate en fonction du pH, montre une augmentation avec l'élévation du pH. Le maximum de fixation est atteint au alentour de pH 5-5,5 (Figure 2).

L'évolution de la fixation des ions phosphate en fonction du pH montre la prédominance de l'effet de spéciation. A pH très acide, la prédominance de la forme  $H_3PO_4$  explique la faible fixation. Au alentour du pH du maximum de fixation l'espèce prédominante est  $H_2PO_4^-$ .

La concentration résiduelle des ions ferriques dépend du pH (Figure 3). Elle diminue avec l'augmentation de la concentration des ions phosphate. Ce qui suggère une forte interaction des ions phosphate avec le solide formé

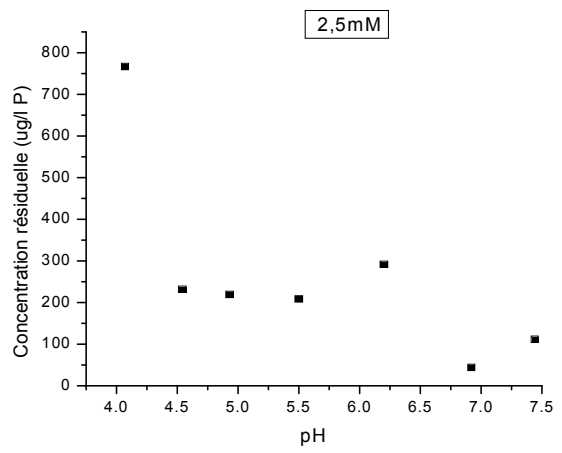
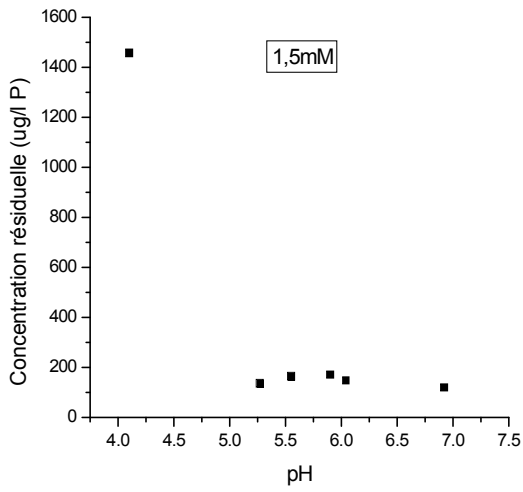
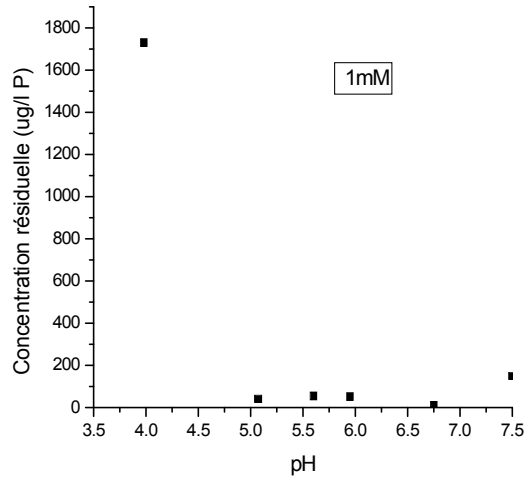
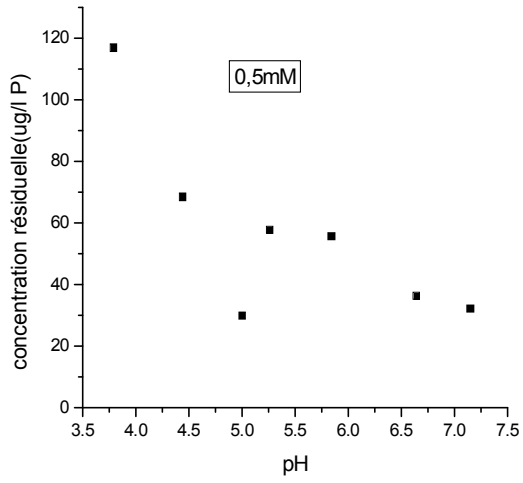


Figure N°2 : Evolution de l'élimination des ions phosphate en fonction du pH à différentes concentrations de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

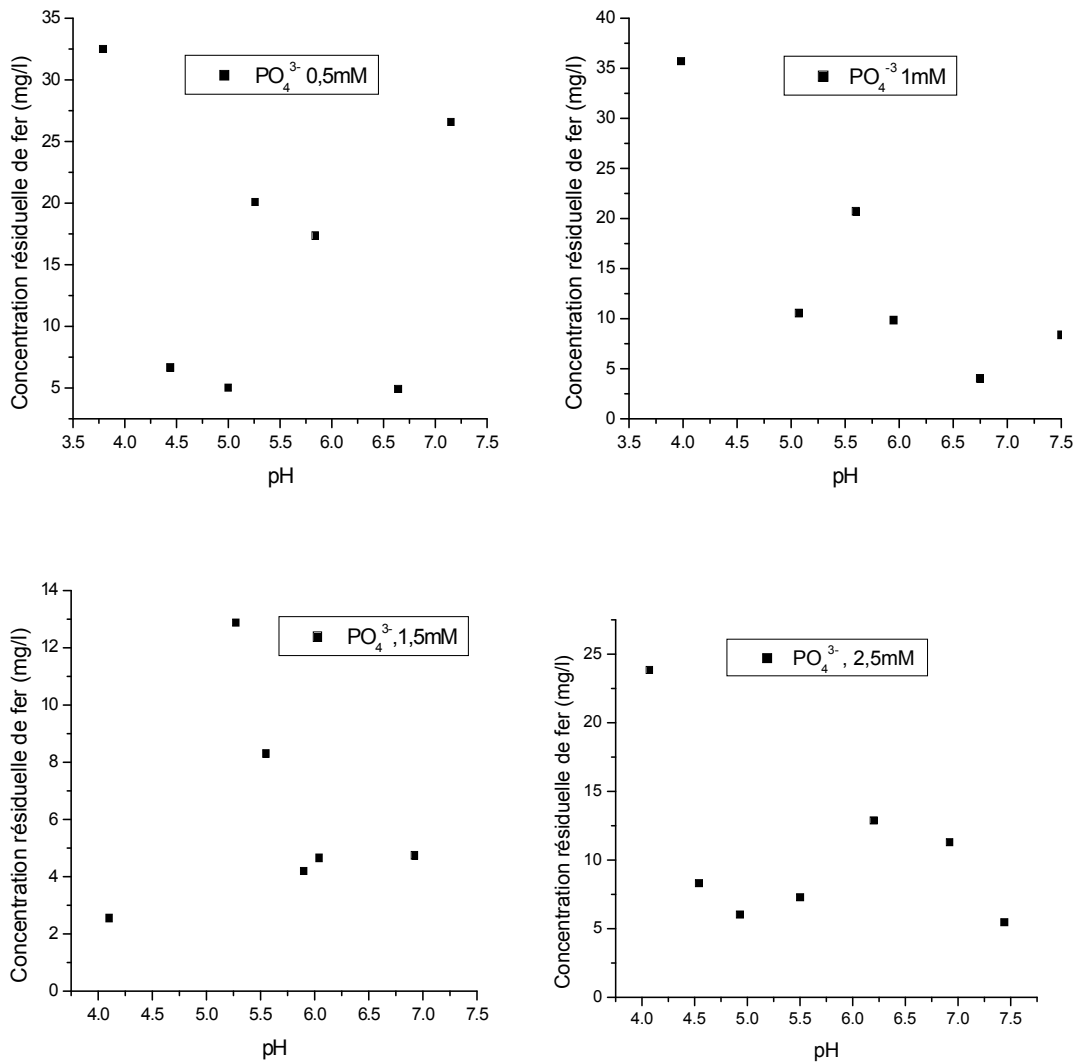


Figure N°3: Evolution de la concentration résiduelle des ions ferrique en fonction du pH à différentes concentrations de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### I-1-3- Effet de la concentration des ions phosphates

L'effet de la concentration des ions phosphate a été étudié pour une concentration en ions ferrique de  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , pH d'équilibre 5,0 et un temps d'agitation de 1heure.

Le taux d'élimination des ions phosphate diminue avec l'augmentation de leur concentration initiale, suggérant une saturation des sites de fixation sur la surface de l'hydroxyde ferrique formé (Figure 4).

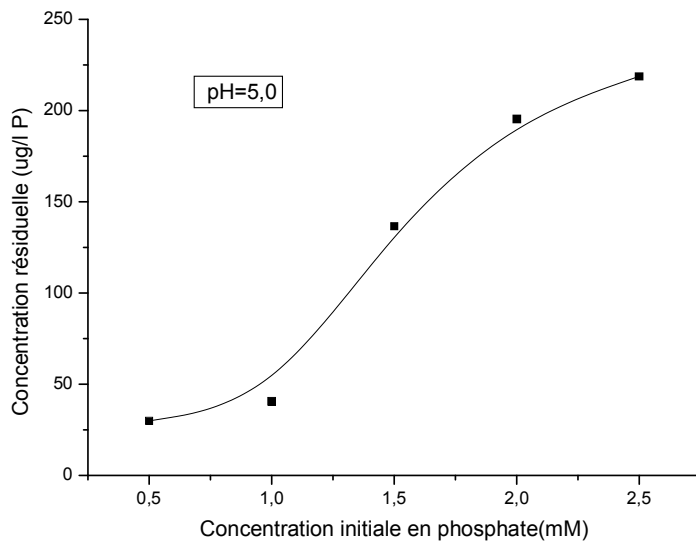


Figure N°4 : Evolution de l'élimination des ions phosphate pour une concentration des ions ferrique de  $5 \cdot 10^{-2}M$ .

#### I-1-4- Effet de la concentration des ions ferrique

L'effet de la concentration des ions ferriques a été étudié en fonction du pH avec une concentration initiale des ions phosphates de 1,5mM et un temps d'agitation de 1 heure.

Pour un pH de 5,46 (Figure 5), une augmentation proportionnelle de l'élimination des ions phosphate est remarquée avec l'augmentation de la concentration des ions ferriques.

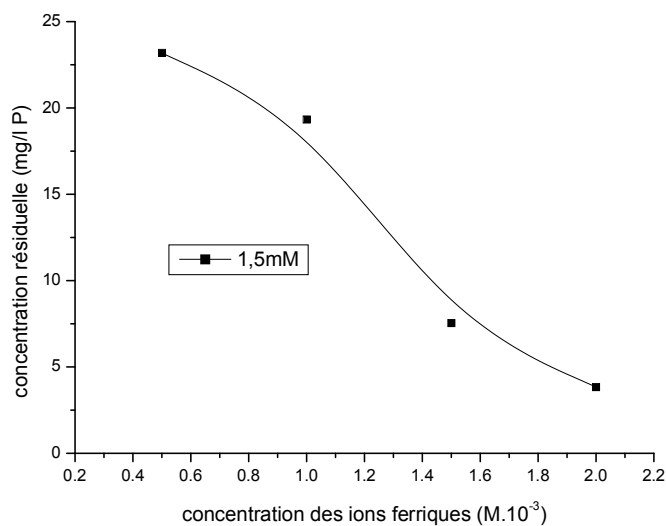


Figure N°5 : Evolution de l'élimination des ions phosphates en fonction de la concentration des ions ferrique.

temps d'agitation 1 heure ; concentration des ions phosphates 1,5mM ; pH : 5,46

Le long du domaine de pH étudié, l'évolution de la fixation des ions phosphate augmente avec l'augmentation de la concentration des ions ferrique (Figure 6). Ce qui confirme les résultats obtenus concernant l'effet de la concentration des ions phosphate.

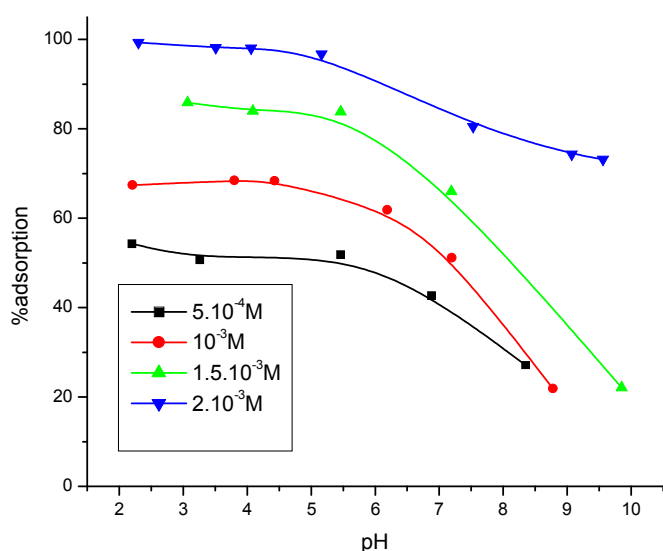


Figure N°6 : Evolution de la fixation des ions phosphates en fonction du pH à différentes concentrations des ions ferrique.

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

Parmi les anions étudiés, les ions oxalate ont un effet plus important sur la rétention des ions phosphate. Leur effet augmente avec l'augmentation de leur concentration. Pour une concentration en oxalate de 2mM, la fixation des ions phosphate est nettement diminuée dans le domaine de pH 5 – 7 ; traduisant une compétition significative entre les deux anions.

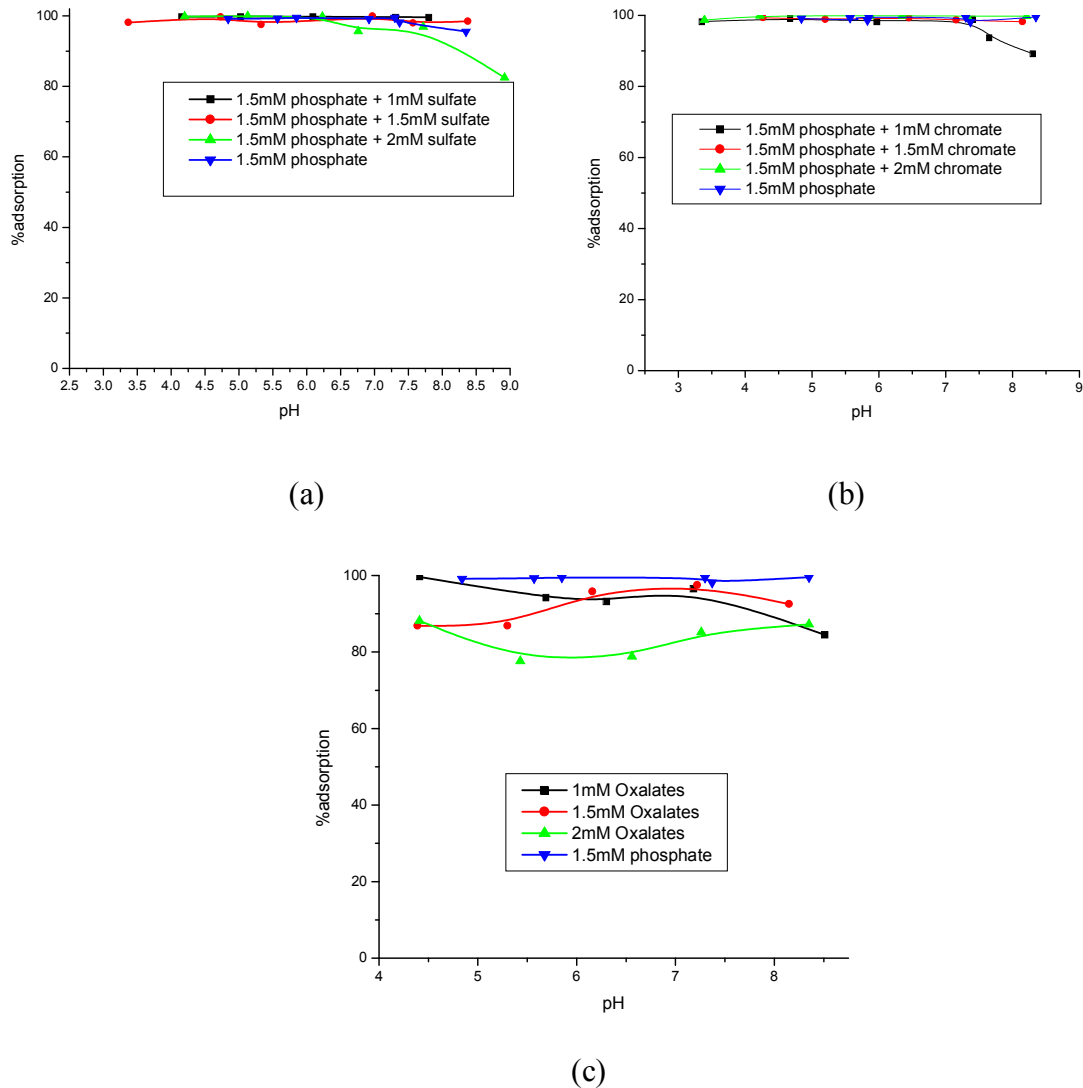


Figure N°7 : Evolution de la fixation des ions phosphates en présence des ions sulfate (a), chromate (b) et oxalate (c).

### I-1-6-Conclusion

L'élimination des ions phosphate par l'hydroxyde de fer fraîchement préparé est fortement liée au pH. Elle est maximale au alentour du pH 5,5. Avec l'augmentation de la concentration des ions phosphate, un léger déplacement de ce pH est remarqué.

Les effets de concentrations des ions phosphate et ferrique, montrent une certaine saturation des sites de fixation. La fixation des ions phosphate est influencée par la présence des ions oxalate. La présence des ions sulfate et chromate n'a pas d'effet.

## I-2- Fixation des ions phosphates sur l'hydroxyde de fer déjà préparé

### I-2-1- Effet du temps d'agitation

L'effet du temps d'agitation a été étudié pour différentes concentrations de phosphate et quantités du solide.

La quantité de phosphate adsorbée augmente rapidement au bout de quelques minutes (Figure 8). Cette élimination rapide peut montrer une fixation sur la surface ou une précipitation.

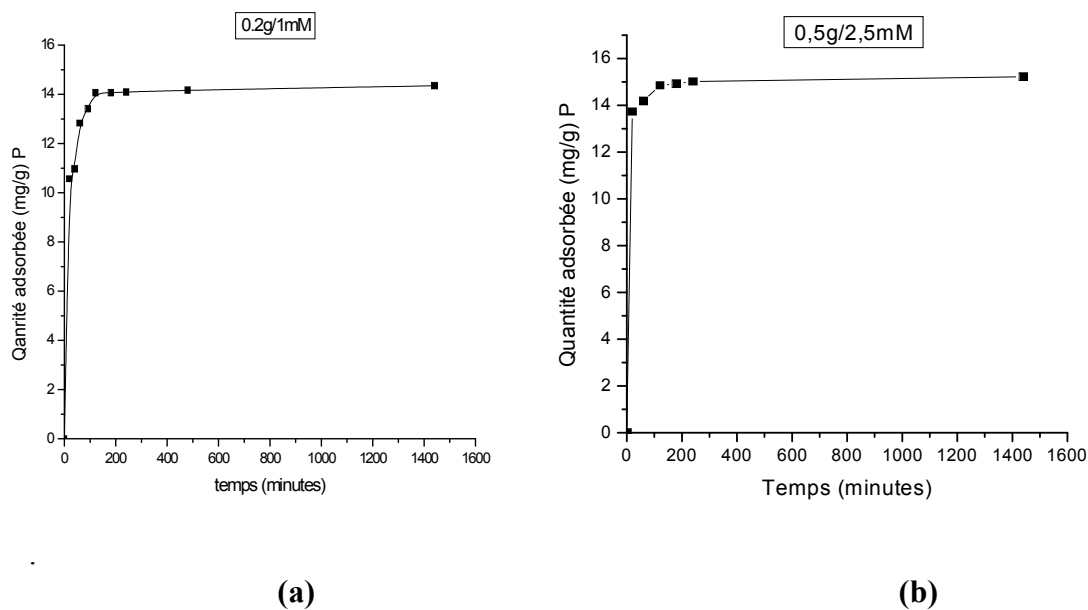


Figure N°8 : Evolution de la quantité adsorbée des ions phosphates en fonction du temps d'agitation, (a) quantité du solide 0,2g, concentration initiale en  $\text{PO}_4^{3-}$  de 1mM  
(b) quantité du solide 0,5g, concentration initiale en  $\text{PO}_4^{3-}$  de 2,5mM.

### I-2-2- Effet de la quantité du solide

L'évolution de la fixation des ions phosphate en fonction de la quantité du solide utilisé (Figure 9), montre une augmentation du taux d'élimination avec l'augmentation de la quantité du solide pour atteindre un maximum pour une masse de 0,3g.

La dissolution du solide reste faible pour les quantités testées (Figure 10).



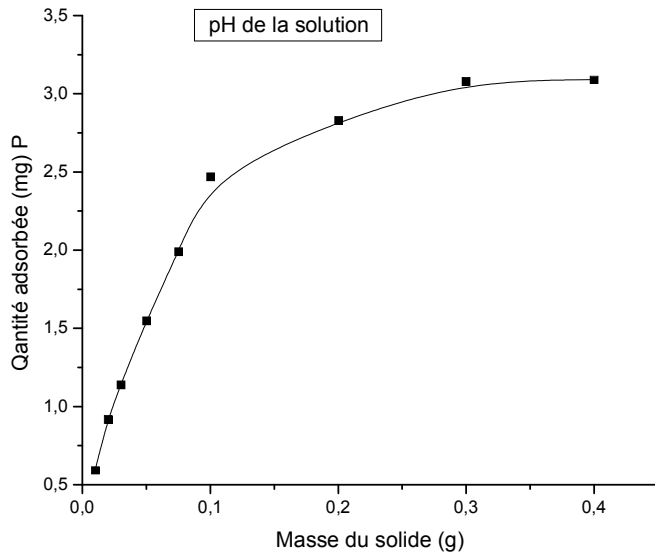


Figure N°9 : Evolution de la fixation des ions phosphates en fonction de la quantité du solide. Concentration en ions phosphate 1mM, 1 heure d'agitation.

### I-2-3- Effet de la concentration des ions phosphates

L'élimination des ions phosphate par le ferrihydrite augmente avec l'augmentation de leur concentration initiale en solution (Figure 10).

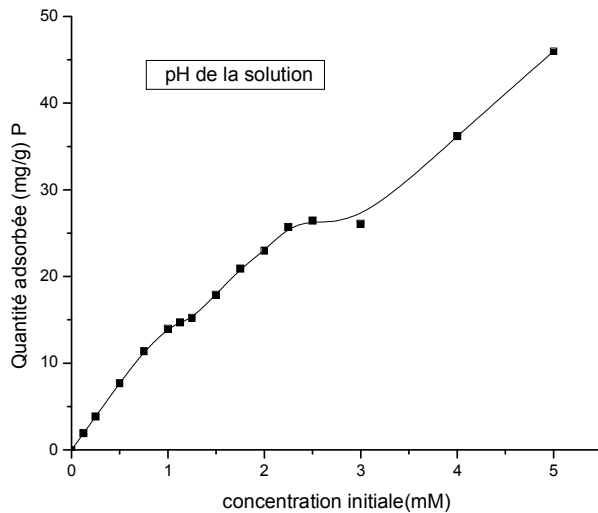


Figure N°10 : Evolution de la fixation des ions phosphates en fonction de la concentration des ions phosphate. Quantité du solide 0,2g, temps d'agitation 1 heure.

L'isotherme d'adsorption des ions phosphate (Figure 11), montre trois étapes. La première étape est caractérisée par une adsorption rapide suivie d'une deuxième étape moins rapide.

Une augmentation de la fixation des ions phosphate est observée pour les concentrations d'équilibre élevées.

Cette tendance suggère la formation de deux couches d'adsorption puis une précipitation.

La modélisation de l'isotherme en utilisant les différentes équations, montre que l'isotherme de Freundlich est la plus appropriée aux résultats expérimentaux (Figure 11b).

La linéarisation des trois isothermes utilisées (Figure12), montre que la meilleure régression est obtenue avec la linéarisation de Freundlich.

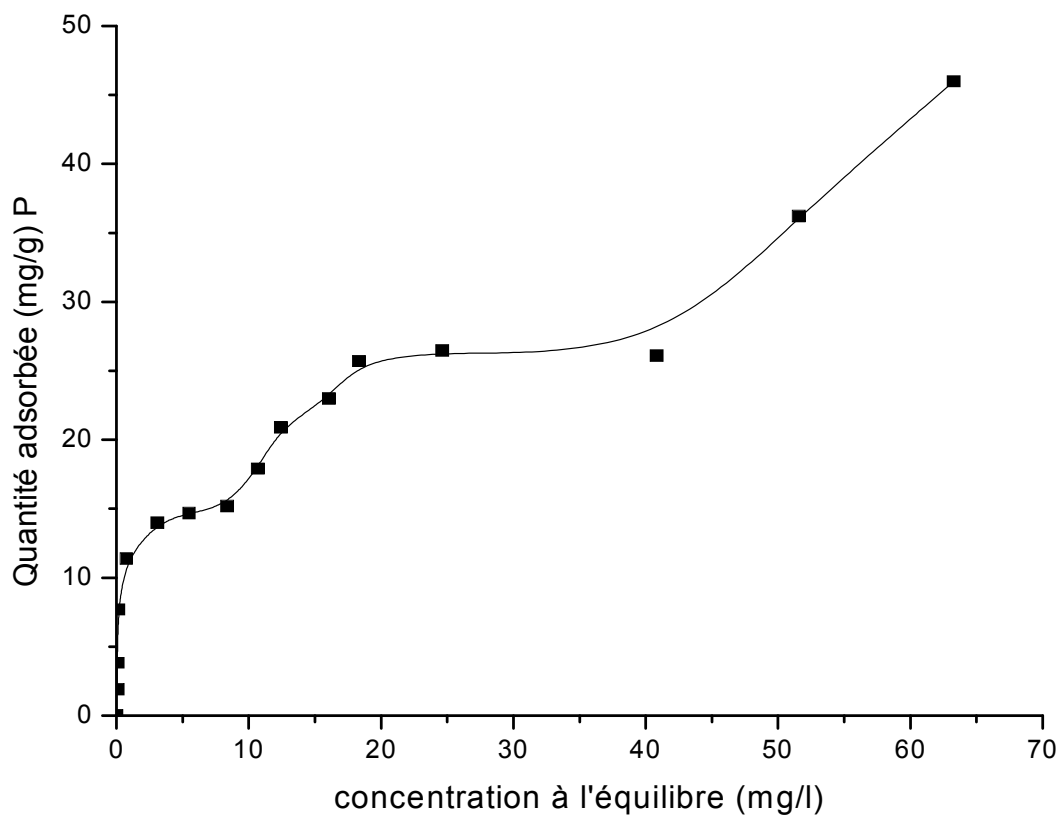


Figure N°11 : Isothermes expérimentale d'adsorption des ions phosphate sur le ferrihydrite.

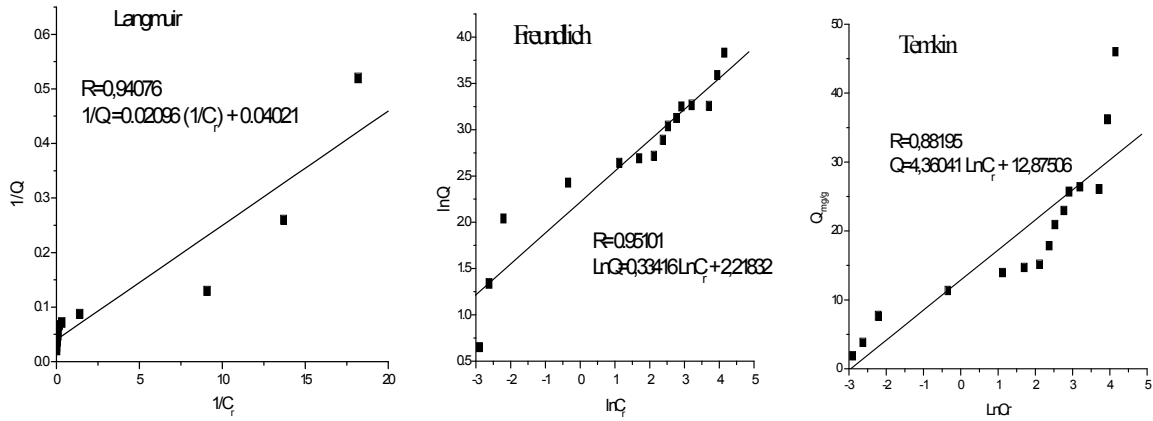


Figure N°12: Linéarisation des isothermes d'adsorption.

Les paramètres des trois modèles sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1: Paramètres des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin

Langmuir		Freundlich		Temkin	
$Q_{max}$	K	K	n	a	b
24,87	1,92	9,19	2,99	12,87	4,36

Nous avons aussi essayer de modéliser l'isotherme d'adsorption pour chaque étape. Les résultats obtenus, montrent que pour la première étape, l'isotherme de Langmuir est plus appropriée (Figure 13). Cependant, la deuxième étape est mieux décrite par l'équation de Freundlich (Figure 14).

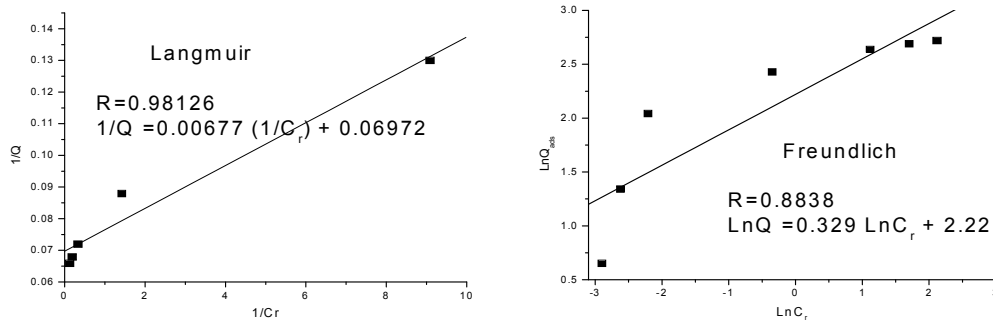


Figure N°13: Linéarisation des isothermes d'adsorption 1<sup>e</sup> étape.

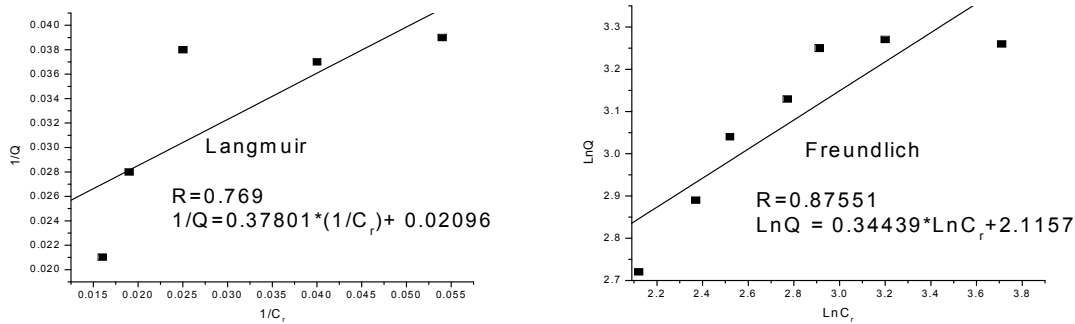


Figure N°14: Linéarisation des isothermes d'adsorption 2<sup>e</sup> étape.  
Les paramètres calculés pour chaque étape sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2: Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour les deux étapes d'adsorption.

Langmuir 1 <sup>ère</sup> étape		Freundlich 1 <sup>ème</sup> étape		Langmuir 2 <sup>ème</sup> étape		Freundlich 2 <sup>ème</sup> étape	
Q <sub>max</sub>	K	K	n	Q <sub>max</sub>	K	K	n
14,34	10,41	9,21	3,04	47,71	0.055	8,29	2,90

#### I-2-4- Effet du pH

L'effet du pH a été étudié pour une masse du solide de 0,2g, concentration des ions phosphates 1mM et un temps d'agitation 1 heure.

Les résultats obtenus (Figure 15), montrent que la fixation des ions phosphate est maximale à pH ≤3 avec une certaine stabilité jusqu'à pH 5,5. A pH supérieur, l'élimination des ions phosphate diminue graduellement avec l'augmentation du pH ; montrant une compétition avec les ions hydroxyles. Cette tendance d'évolution est en accord avec les résultats obtenus lors de l'adsorption des ions phosphate sur des adsorbants modifiés à base d'hydroxyde de fer (Shigetomi et al., 1981 ; Le Zeng et al., 2004).

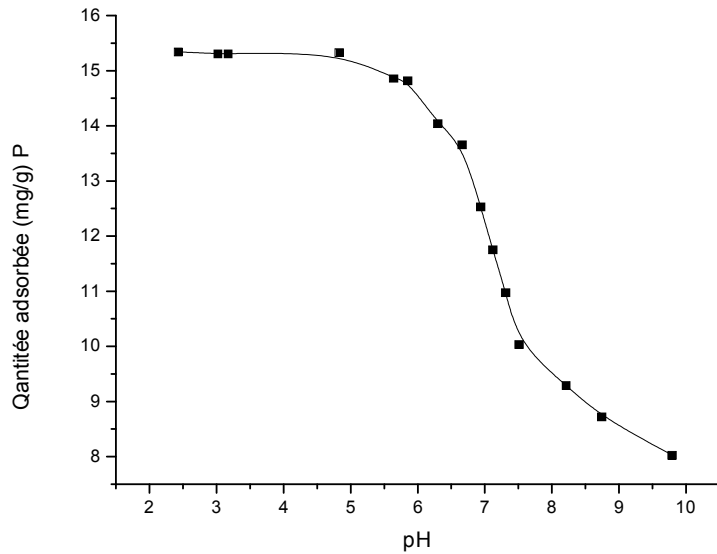


Figure N°15 : Evolution de la fixation des ions phosphates en fonction du pH

La protonation des ions phosphate dépend du pH. Avec l'augmentation du pH,  $H_3PO_4$  se dissocie en donnant  $H_2PO_4^-$ . A  $pH > 7$  l'espèce  $HPO_4^{2-}$  prédomine. Cette spéciation, suggère que les ions  $H_2PO_4^-$  sont mieux retenus par la surface de l'hydroxyde que les ions  $HPO_4^{2-}$ . Ce qui montre que la fixation des ions phosphate n'est pas due seulement à un échange d'anions. La diminution de la fixation des ions phosphate avec l'augmentation du pH a aussi une relation avec l'augmentation de la charge négative du solide dont le PZC est estimé à 6,92 (Mustafa et al., 2004). Ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre les ions phosphate et la surface de l'hydroxyde.

Excepté à  $pH < 3$  (Figure 16), les quantités de fer dissoutes sont négligeables. Ce qui n'a pas d'effet sur la rétention des ions phosphate.

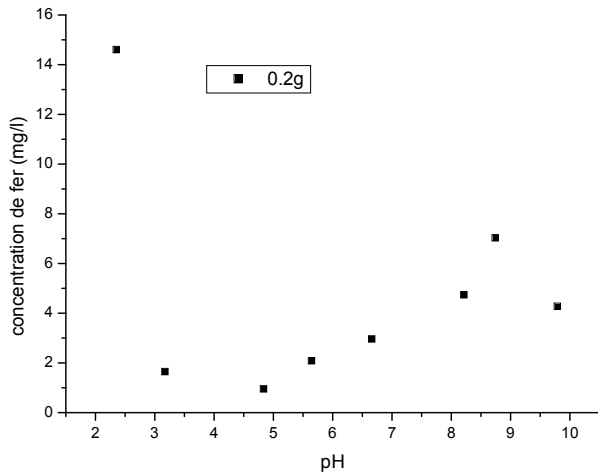
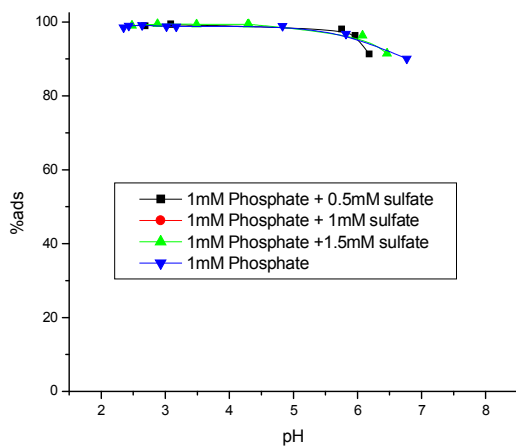


Figure N°17: Evolution de la concentration dissoute des ions ferrique en fonction du pH.

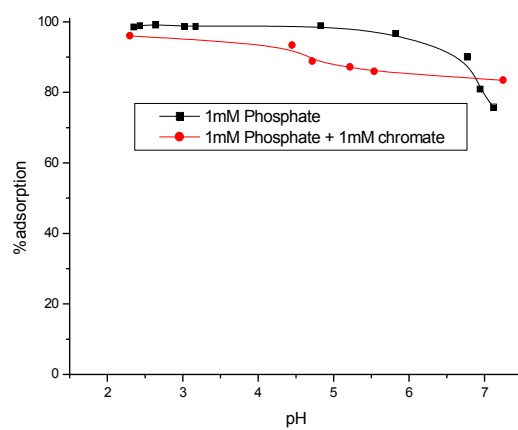
### I-2-5- Effet de la présence des anions

L'effet de la présence des anions a été étudié pour une concentration en ions phosphate de 1,5mM, 0,2g de solide et un temps d'agitation de 1heure.

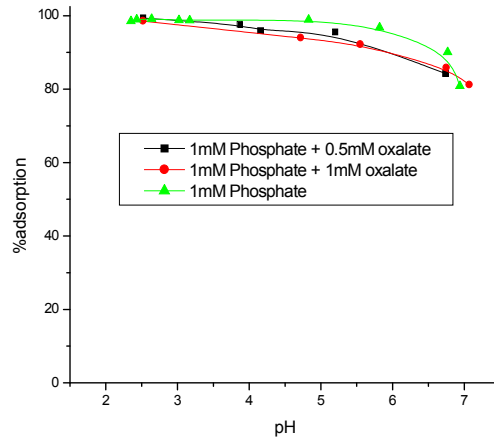
La présence des ions sulfate n'a pas d'effet sur la fixation des ions phosphate sur le ferrihydrite. Les ions chromates et oxalates montrent un effet compétiteur. L'augmentation de la concentration en ions oxalate n'a pas d'effet.



(a)



(b)



(c)

Figure N°17 : Evolution de la fixation des ions phosphates en présence des anions sulfate (a), chromate (b) et oxalate (c).

### I-2-6- Conclusion

Les résultats des analyses macroscopiques de la fixation des ions phosphate sur le ferrihydrite, montrent une bonne élimination à pH inférieur à 5. L'effet de concentration montre la possibilité de formation de deux couches d'adsorption avec précipitation à des concentrations élevées en phosphate.

Les ions chromates et oxalates entre en compétition avec les ions phosphates et diminuent leur élimination.

## II- Analyse des solides

### II-1- Caractérisation de l'hydroxyde ferrique préparé

#### II-1-1- Analyse MEB et EDS

Les spectres EDS obtenus, montrent l'absence des ions  $\text{Na}^+$  après lavage.

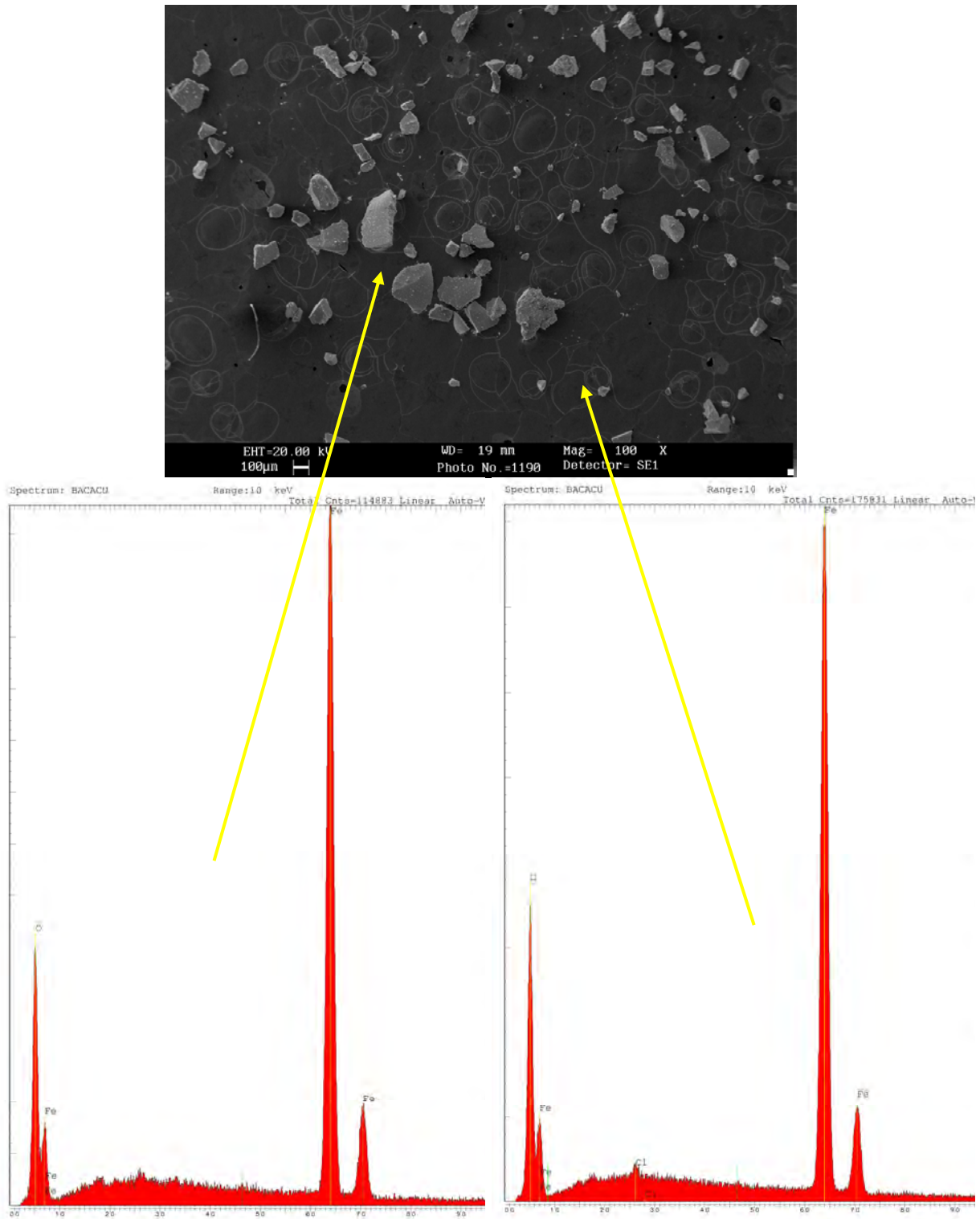


Figure N°18: Photographie MEB et Spectres EDS de l'hydroxyde de fer préparé



## II-1-2- Analyse IR

La bande large observée à la longueur d'onde  $3600\text{ cm}^{-1}$  (Figure 20), montre le caractère amorphe du solide. L'absence de bandes aux longueurs d'onde inférieures à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , montre la formation du ferrihydrite.

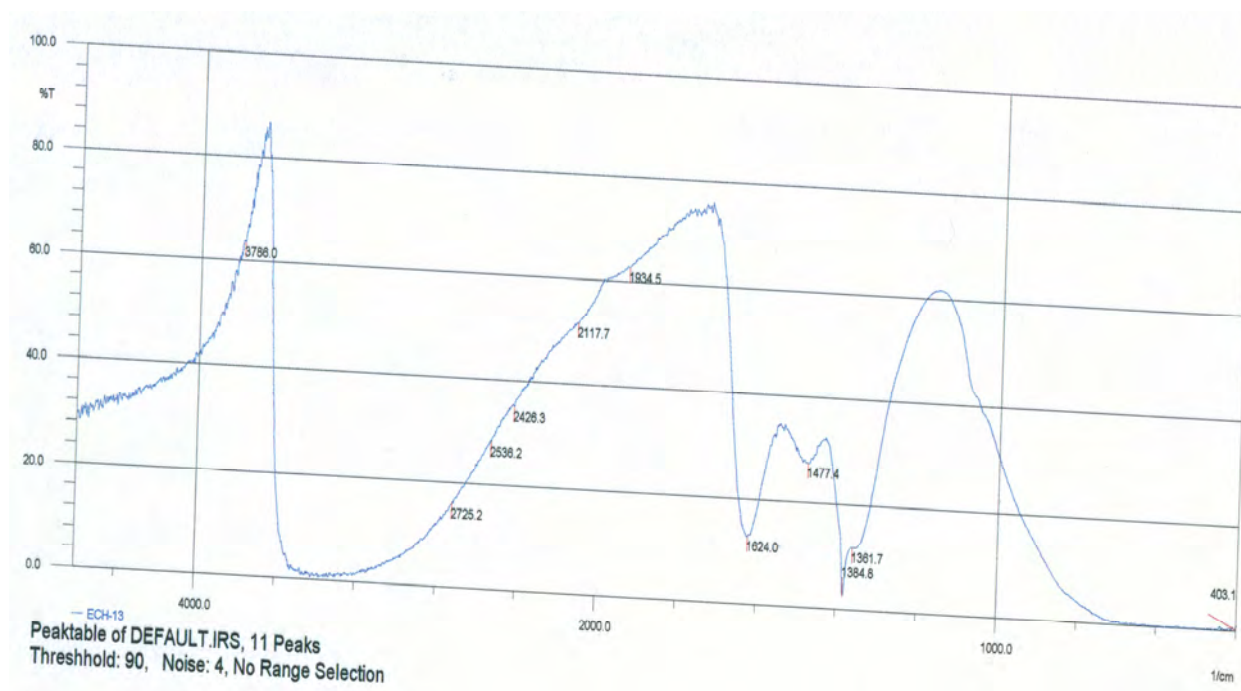


Figure N° 19 : Spectre IR de l'hydroxyde de fer préparé.

## II-1-3- Analyse thermique

### II-1-3-1 ATG

Une perte de masse d'environ 21% est observée au alentour de 100°C. Ce qui est en relation avec la déshydratation. Cette perte est accompagnée du pic endothermique observé en DSC (Figure 21).

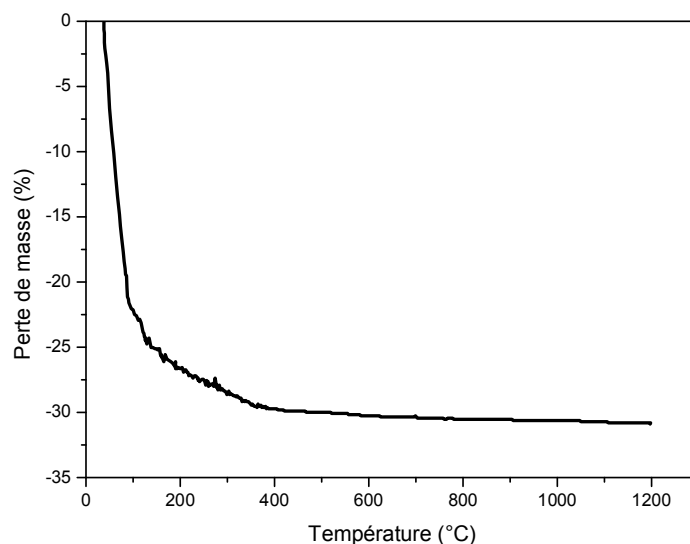


Figure N°20 : Evolution de la perte de masse obtenue par ATG pour le solide préparé.

### II-1-3-2 DSC

Le pic endothermique observé à 100°C est attribué à l'élimination de l'eau. Le pic exothermique observé dans l'intervalle de température 350°C - 400°C est du à une transformation de phase caractéristique du ferrihydrite.

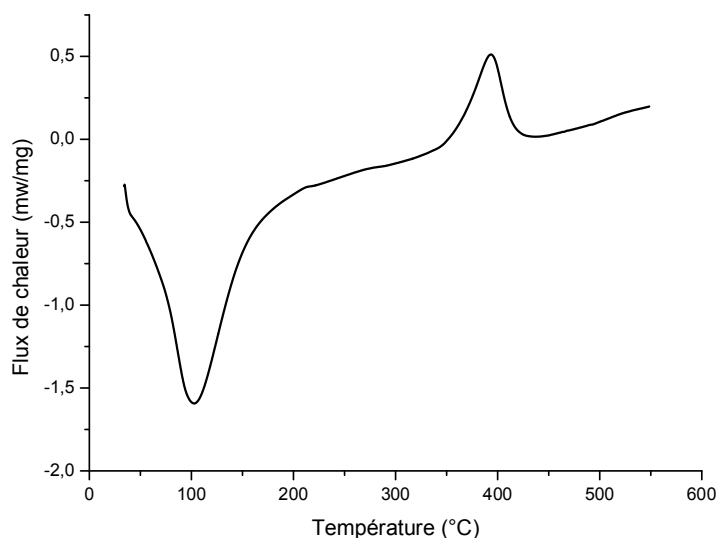


Figure N°21 : Spectre DSC du solide préparé.

Les résultats des analyses IR, ATG et DSC montrent que le solide formé a un caractère amorphe. Il présente les caractéristiques du 2-line ferrihydrite.

## II-2- Analyse IR des solides préparés en présence des ions phosphate

### II- 2-1 - Modes de coordination des ions phosphate

L'ion phosphate dans l'état libre appartient au groupe ponctuel moléculaire de symétrie élevée  $T_d$ . Ce groupe représente les molécules tétraédriques régulières (Nakamoto, 1997).

L'ion  $PO_4^{3-}$  libre présente une bande  $\nu_3$  asymétrique à  $\sim 1006\text{ cm}^{-1}$ .

L'ion  $HPO_4^{2-}$  a une symétrie  $C_{3v}$ ; la bande  $\nu_3$  donne deux bandes à  $1084,1$  et  $984,9\text{ cm}^{-1}$ .

L'ion  $H_2PO_4^-$  a une symétrie  $C_{2v}$ ; caractérisée par 3 bandes ( Delianny et al., 2007).

Par conséquent, en cas de diminution de la symétrie de l'ion phosphate par la formation de complexes, un dédoublement des bandes de vibrations se produit. L'ampleur de ce dédoublement dépendra alors de la symétrie du groupe ponctuel de l'ion dans son état lié.

## II-2-2- Analyse des solides préparés en présence des ions ferriques

### II-2-2-1 Analyse des solides préparés en absence des autres anions

Les spectres IR des solides obtenus par fixation des ions phosphate en présence des ions ferriques à pH 5,68 et 5,82 présentent une bande à  $1031.8\text{ cm}^{-1}$  et  $1022.2\text{ cm}^{-1}$  respectivement, qui peut être attribuée au groupement phosphate. Par conséquent, la formation de phosphate de fer.

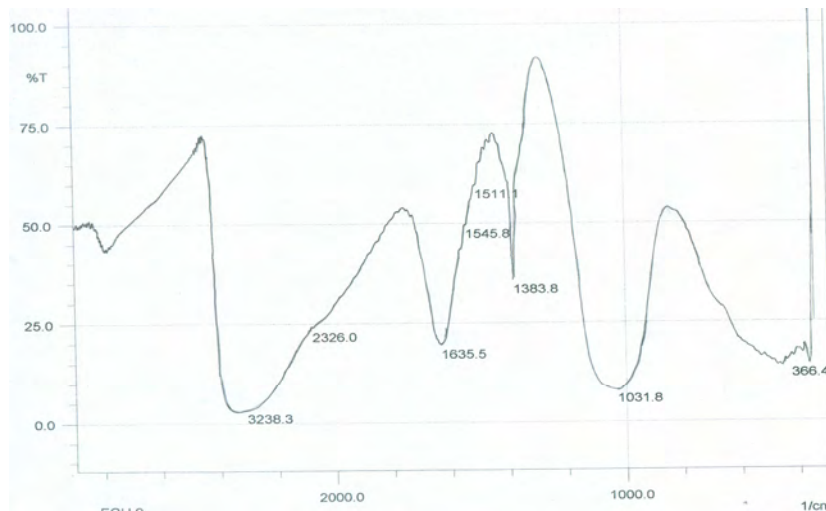


Figure 22 : Spectres IR de l'hydroxyde de fer préparé en présence des ions phosphate à pH 5,68.

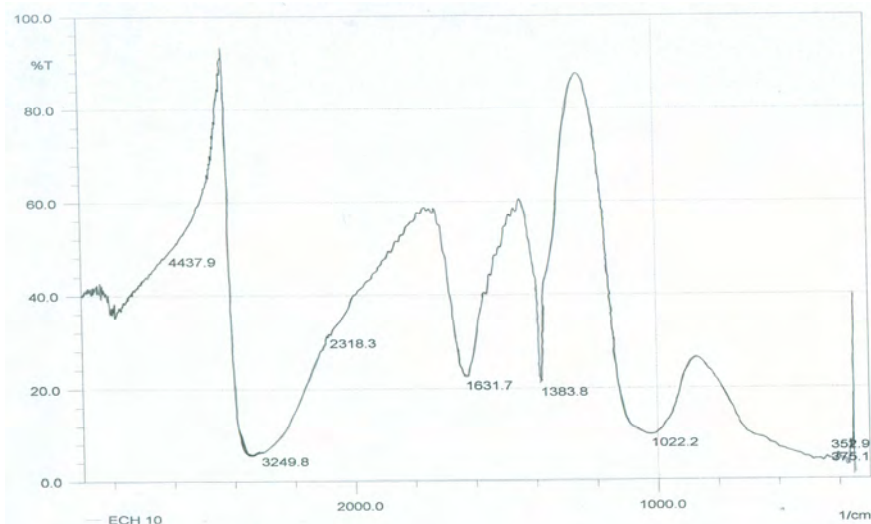


Figure 23: Spectre IR de l'hydroxyde de fer préparé en présence des ions phosphate à pH 5,82.

### *II-2-2-1 Analyse des solides préparés en présence des autres anions*

La présence des ions sulfate n'a pas d'effet sur le mécanisme de fixation des ions phosphate. La bande caractéristique de ions phosphate est toujours observée.

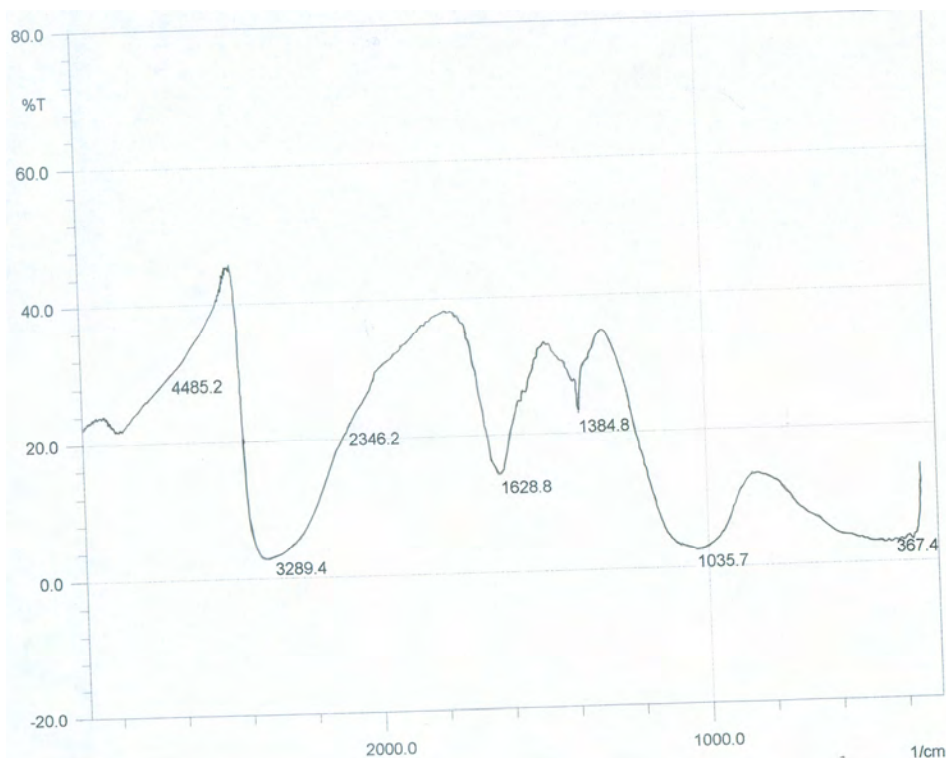
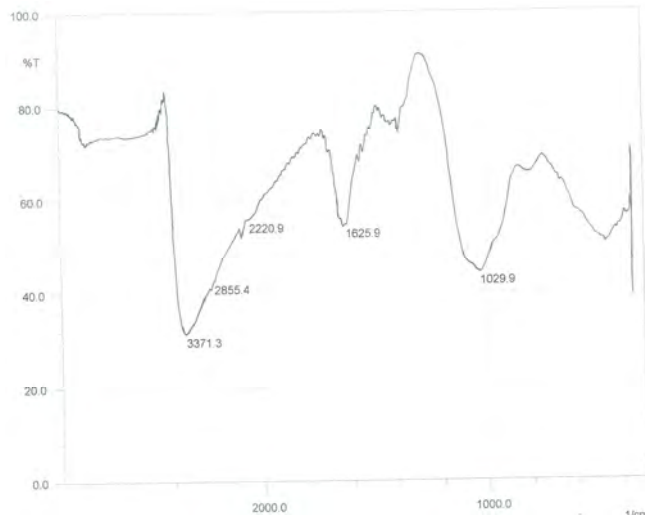
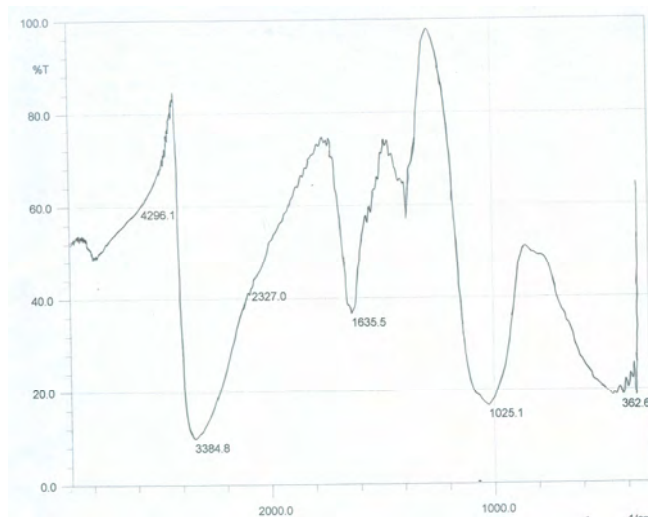


Figure24: Spectre IR de l'hydroxyde de fer préparé en présence des ions phosphate et sulfate à pH5,33 .

Les ions chromate montrent une interaction avec les ions phosphate à la surface de l'hydroxyde. Une certaine modification de la bande caractéristique des ions phosphate est observée. L'apparition des deux épaules, suggère la formation de complexe de sphère interne. L'effet de la présence des ions chromate est plus important à pH 4,27 (Figure 25(a)).



(a)



(b)

Figure25 : Spectre IR de l'hydroxyde de fer préparé en présence des ions phosphate et chromate à (a)pH 4,27 et (b) pH 6,45 respectivement.

En présence des ions oxalates, de nouveaux pics sont observés aux longueurs d'onde de 1284.5 et 1407.9  $\text{cm}^{-1}$ . Ils caractérisent la formation de complexe de sphère interne d'oxalate avec la surface de l'hydroxyde (Boukhalfa, 2006). Aucun effet sur l'interaction des ions phosphate n'est observé.

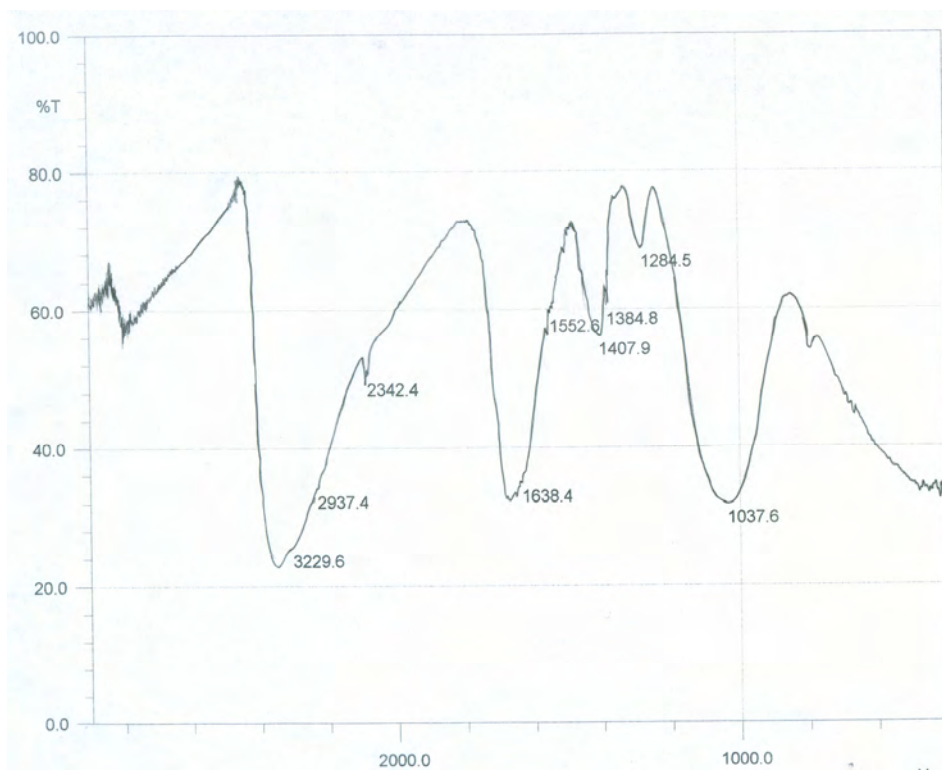


Figure 26: Spectre IR de l'hydroxyde de fer préparé en présence des ions phosphate et oxalate à pH 6,15.

## II-2-3- Analyse des solides préparés par fixation des ions phosphate sur le ferrihydrite

### II-2-3-1 Analyse des solides préparés en absence des autres anions

Le pH paraît avoir un effet sur le mécanisme de fixation des ions phosphate sur le ferrihydrite. Le spectre du solide obtenu à pH 3,17 (Figure 27), présente une large bande à  $\sim 1006 \text{ cm}^{-1}$ . Un léger épaulement est également observé. Avec l'augmentation du pH, la première bande est déplacée vers des longueur d'onde plus élevées et l'épaulement observé devient de plus en plus important. Ce qui peut être expliqué par la formation de complexe de sphère interne.

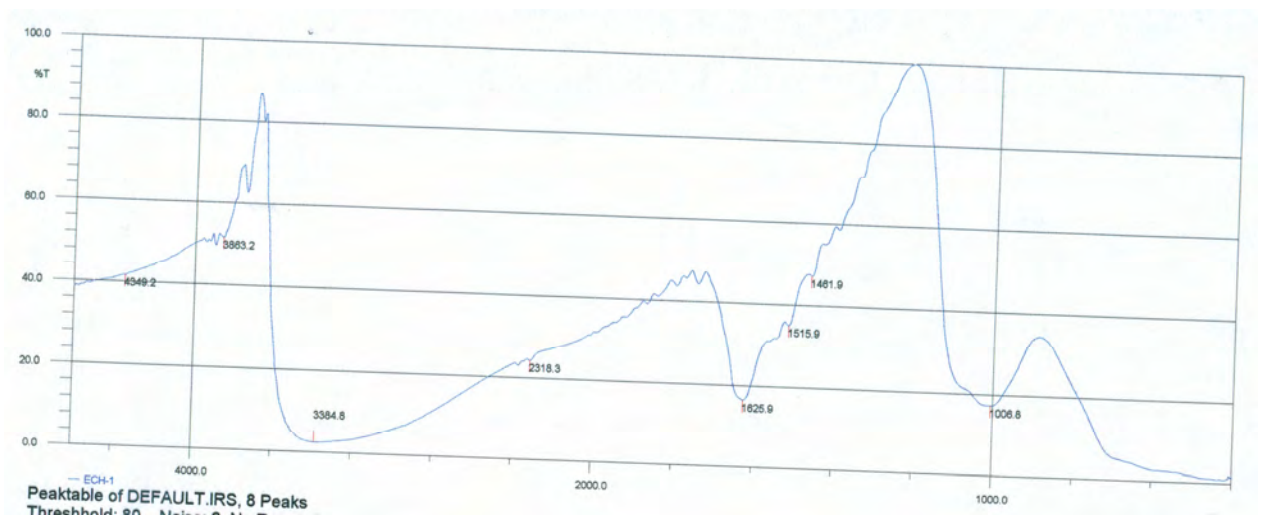


Figure N°27 : Spectre IR du ferrihydrite après fixation des ions phosphate à pH 3,17

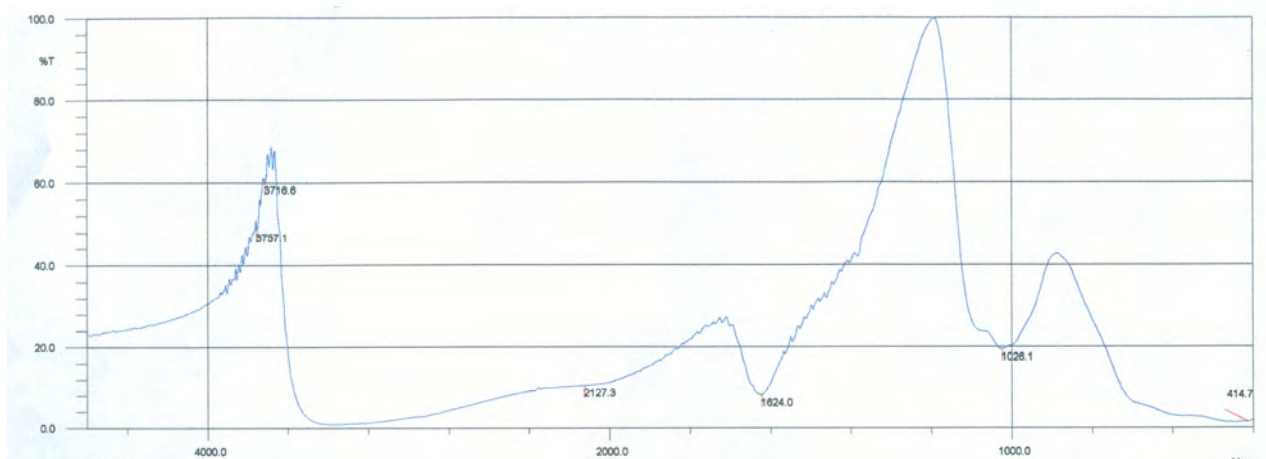


Figure N°28 : Spectre IR du ferrihydrite après fixation des ions phosphate à pH 5,49



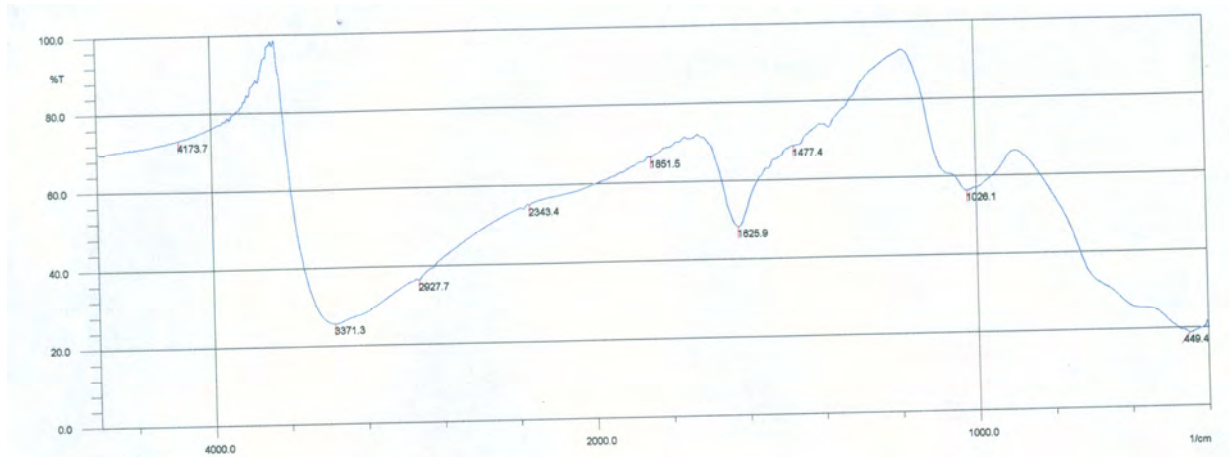


Figure N°29 : Spectre IR du ferrihydrite après fixation des ions phosphate à pH 6,3

### ***II-2-3-2 Analyse des solides préparés en présence des autres anions***

En présence des ions sulfate, une large bande à  $1035.7\text{cm}^{-1}$  est observée. Ce qui ne peut du seulement à la fixation des phosphate, à cause de l'interférence avec la bande caractéristique de la formation de complexe de sulfate (Boukhalifa, 2006).

En présence des ions chromate, la formation de complexe de sphère interne est déduite du dédoublement de la bande caractéristique des ions phosphate. Ce qui a été aussi observé dans le cas de l'élimination des ions phosphate par l'hydroxyde de fer fraîchement préparé.

En présence des ions oxalate, une certaine déformation de la bande est observée.

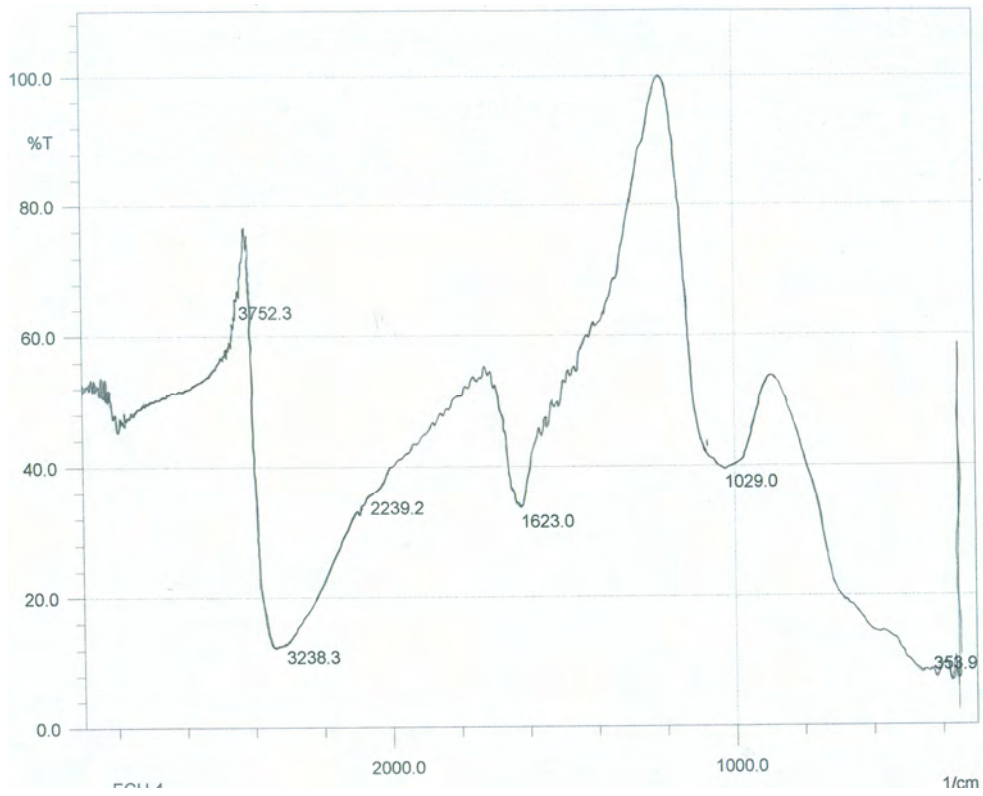
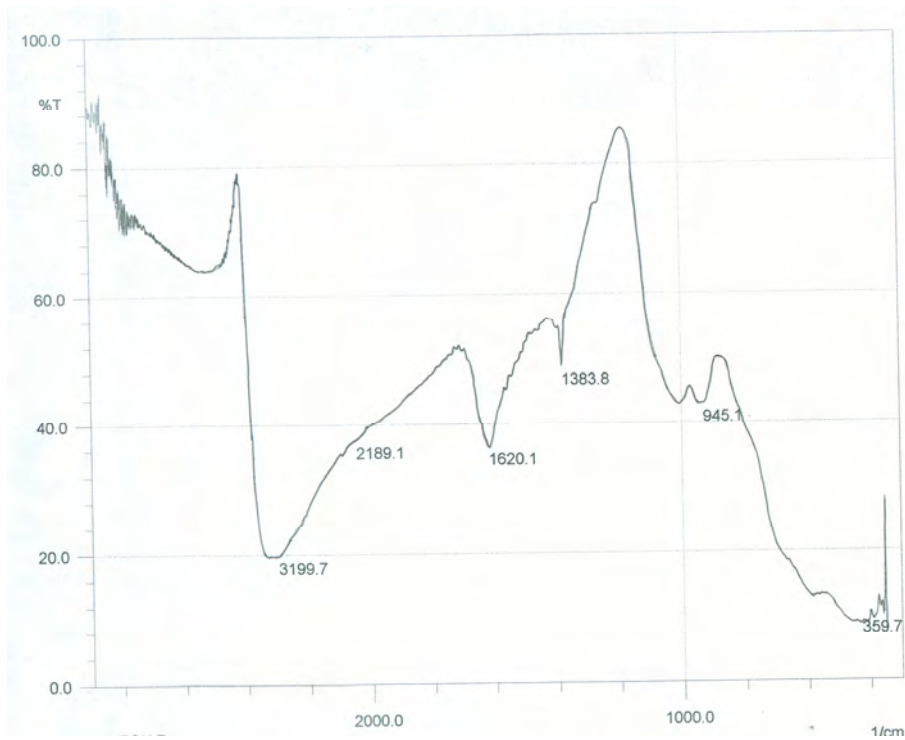
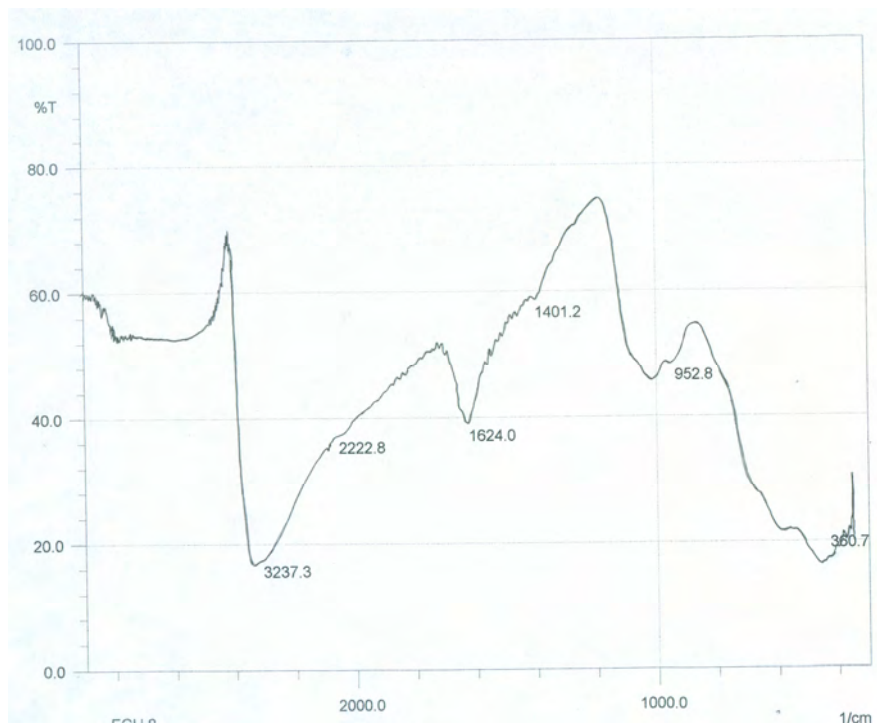


Figure N°30 : Spectre IR du ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions sulfate à pH 5,82.

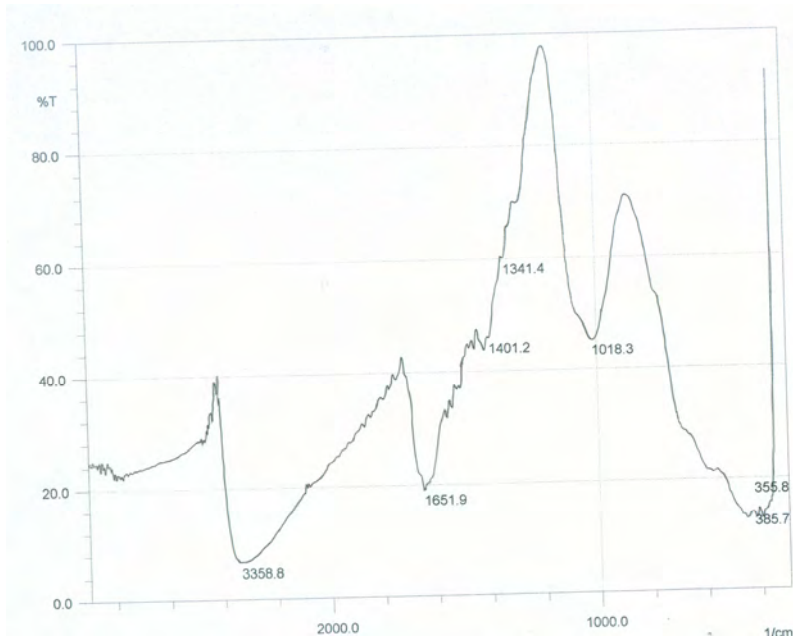


(a)

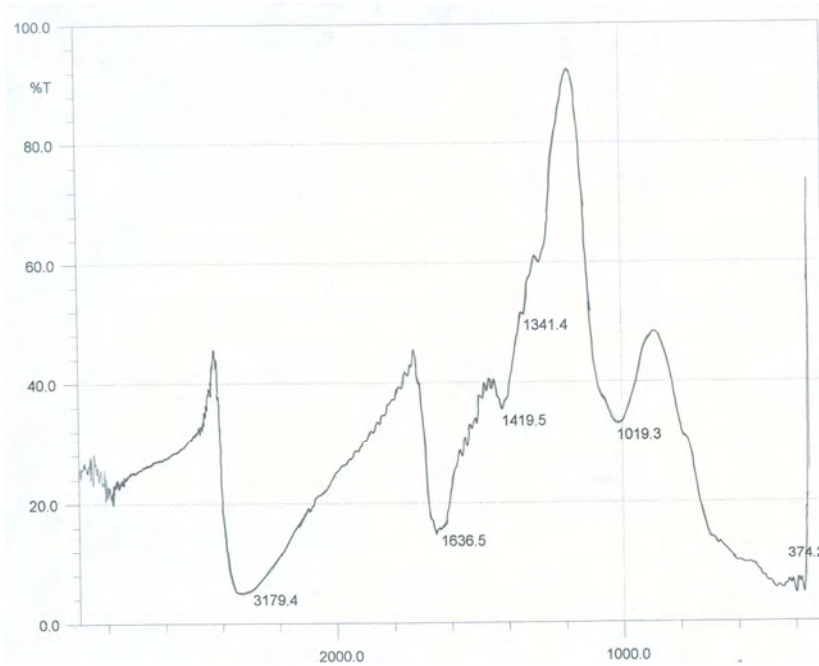


(b)

Figure N°31: Spectre IR du ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions chromate à (a)pH 4,72 et (b) pH 5,22.



(a)



(b)

Figure N°32 : Spectre IR du ferrihydrite après fixation des ions phosphate en présence des ions oxalate à : (a) pH 4,72 et (b) pH 5,03.

#### **II-2- 4- Conclusion**

Le mécanisme de fixation des ions phosphate dépend du pH. Avec l'augmentation du pH, la fixation des ions phosphate sur le ferrihydrite déjà préparé est caractérisée par une adsorption spécifique.

La présence des ions chromate a l'effet le plus important sur le mécanisme de fixation des ions phosphate.

# Conclusion Général

## Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude de la fixation des ions phosphate sur l'hydroxyde ferrique fraîchement préparé et déjà préparé.

Des expériences macroscopiques ont été réalisées, afin d'évaluer les effets des différents paramètres. Des analyses d'échantillons solides ont été utilisées pour essayer de déterminer les mécanismes de fixation.

Les résultats macroscopiques, montrent que la fixation des ions phosphate est liée au pH. Dans le cas de l'hydroxyde fraîchement préparé, elle est maximale au alentour du pH 5,5. Cependant, sur l'hydroxyde déjà préparé, elle est plus importante à pH inférieur à 5.

L'augmentation de la concentration en ions phosphate, favorise la formation de deux couches d'adsorption sur le ferrihydrite. Dans le cas de la fixation sur l'hydroxyde fraîchement préparé, une certaine saturation des sites de fixation est remarquée.

La présence des ions sulfate n'a pas d'effet sur la fixation des ions phosphate quelque soit le mode de fixation. Les ions oxalate montrent un effet compétiteur avec les ions phosphate. L'effet de la présence des ions chromate dépend du mode de fixation ; dans le cas de l'hydroxyde fraîchement préparé aucun effet n'est enregistré par contre, une certaine diminution du taux de fixation est observée dans le deuxième cas.

Les analyses des échantillons solides, révèlent que les interactions des ions phosphate dépend du pH. Et du mode de préparation de l'hydroxyde. Quand le pH augmente, l'interaction avec la surface du ferrihydrite déjà préparé devient de plus en plus forte par formation de complexe de sphère interne. Ce qui entraîne une diminution de la mobilité et la biodisponibilité de ces ions.

La présence des ions chromate entraîne une modification du mécanisme de fixation des ions phosphate.

Les résultats de cette étude montre que l'hydroxyde de fer, a des propriétés adsorbantes importantes pour les ions phosphate. Les taux d'élimination importants observés dans les deux modes de fixation, montre l'importance de son utilisation dans le domaine du traitement des eaux.

# Références Bibliographiques



## Références Bibliographiques

**Black et Veach 1971**

Process design manual for phosphorus removal. U.S. Environmental Protection Agency.

**Blanchard C. 2000**

Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France.

**Boukhalfa C. 2006**

Fixation des ions sulfate et cuivre (II) sur des surfaces de type Oxy-hydroxyde. Cas du Ferrihydrite. Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine.

**Browning D.R. 1974**

Méthodes spectroscopiques. Masson et Cie, VI<sup>e</sup> éditeurs, Paris.

**Burgot G. and Burgot J. L. 2006**

Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications. 2<sup>e</sup> édition. Lavoisier 75008. Paris.

**Calvet R. 2003**

Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris.

**Chitour C. 1992**

Physico-chimie des surfaces. Tome 2, Office des publications universitaires. Alger.

**Chocat B. and Eurydice 1997**

Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement. Paris: Tec et Doc Lavoisier.

**Comeau Y. 1997**

Procédés et conception de filières de déphosphatation biologique. Journées internationales d'étude des eaux : la déphosphatation des eaux usées, Liège, Palais des congrès, 22-23 mai, CEBEDOC éditeur.

**Deliyanni E.A., Peleka E.V. and Lazaridis N.L. 2007**

Comparative study of phosphate removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite hybrid surfactant-akaganeite. Separation and Purification Technology 52: 478-486.

**Dernat M., Elmerich P. and Pouillot M. 1994**

Vers une optimisation de la déphosphatation physicochimique, L'Eau, l'Industrie, les Nuisances 182.

**Deronzier and J-M Choubert. 2002**

Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées Lavoisier Paris.

**Flogeac K. 2004**

Etude de la Capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne.

**Frontier S. Pichod-viale D., Leprêtre A. Davoult D. and Luczak C. 2004**

Ecosystèmes, structure, fonctionnement, évolution. 3<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris.

**Froideval A. 2004**

Chimie de l'uranium (VI) à l'interface solution/minéraux, quartz et hydroxyde d'aluminium: expériences et caractérisations spectroscopiques. Thèse de Doctorat, Institut de recherches subatomiques UMR 7500. CNRS/IN2P3/ULP. France.

**Greenwood N.N. and Earnshaw A. 1984**

Chemistry of the elements. Butterworth Heinemann ltd, London.

**Huang, P.M. and M.K. Wang 1997**

Formation, Chemistry and Selected Surface. Properties of Iron Oxides. Adv. Geo. Ecology 30: 241-270

**Jansen A. Kyek W. Schäfer U. Schwertmann 2002**

Appl. Phys. A74: 1004-1006.

**Jolivet J.-P. 1994**

De la solution à l'oxyde, Inter éditions et CNRS éditions. Paris.

**Le Zeng, Xiaomei Li and Jindun Liu 2004**

Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using iron oxide tailings. Water Research, 38: 1318-1326.

**Martin G. 1987**

Point sur l'épuration et traitement des effluents; (eau, air) .volume 3, Lavoisier. Paris Cedex.

**Martinelli I. 1999**

Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France.

**Maurer M. and Boller M. 1998**

Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal, 4th Kollokollo Seminar on Activated Sludge Modelling, Denmark.

**Mendham, Denney, Barnes and Thomas 2006**

Analyse chimique quantitative de Vogel. 6<sup>ème</sup> Edition. De Boeck. Bruxelles.

**Mustafa S., Nawab G., Naeem A., Rehana N. and Dilara B. 2004**

Temperature effect on phosphate adsorption by iron hydroxide. Environmental Technology, 25: 1-6.

**Nakamoto K. 1997**

Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B Application in coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. A Wiley-Interscience Publication, New York.

**Potelon, J.L. 1993**

La qualité des eaux destinées à la consommation humaine : Guide de lecture et d'interprétation des analyses. La lettre du cadre territorial. Voiron .

**Ramade F, 1974**

Éléments d'écologie appliquée Ediscience /MC, Graw –Hill. Paris.

**Rodier J. 1996**

L'analyse de l'eau, Eaux naturelles, Eaux résiduaires et Eau de mer 8<sup>ème</sup> Edition. Dunod, Paris.

**Rouessac F and Rouessac A. 2004**

Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes. Dunod, Paris.

**Schwertmann U. and Cornell R.M. 2000**

Iron oxides in the laboratory preparation and characterization. Second Edition Germany Willey-VCH.

**Shigetoni Y. Doi A., Kojima T. and Wabuale 1981**

The adsorption behaviour of several phosphate ions on composite adsorbents made of hydrous Fe(III) oxide and polyacrylamide. Journal, Inorganic nuclear chemistry 43: 2129-2131.

**Sposito G. 1989**

The chemistry of soils, Oxford University Press, New York.

**Stumm W. 1992**

Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral- Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. John Wiley & Sons, Inc., New York.

**Stumm W. and Sulzberger B. 1992**

The cycling of iron in natural environments Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. Geochim. Cosmochim. Acta 56: 3233-3257.

**Vanden B.H. 1999**

Devenir du phosphore apporté sur les sols et risques de contamination des eaux de surface. Cas des boues de stations d'épuration. Thèse de doctorat, Université Rennes I, France.

**Villebrun J. F. 1989**

La déphosphatation biologique appliquée à la station d'épuration de Craon, Rapport de la DDAF de la Mayenne. France.

**Wikipidia. 2009 :** <http://www.wikipidia.org>

**Zemoura A. 2005**

Etude comparative de quelques méthodes de dosage du phosphore assimilable des sols calcaires en région semi-aride. Thèse de Magister, Université de Batna.

# Annexes

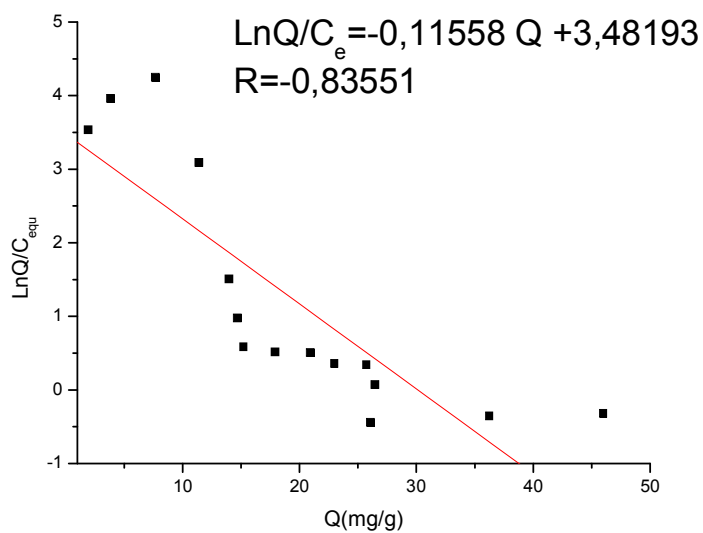
## Annexe 1

Évolution du pH d'équilibre lors de la fixation des ions phosphate sur le  
Ferrihydrite  
[PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>]=1 mM; 0,2g du solide (effet du pH)

pH <sub>0</sub>	2,4	2,69	2,3	2,8	3,3	5,54	5,31	5,34	6,08	6,46	6,97	7,62	7,92	9,02
pH <sub>equ</sub>	3,02	3,17	4,83	5,64	5,85	6,3	6,66	6,94	7,12	7,31	7,51	8,21	8,74	9,79

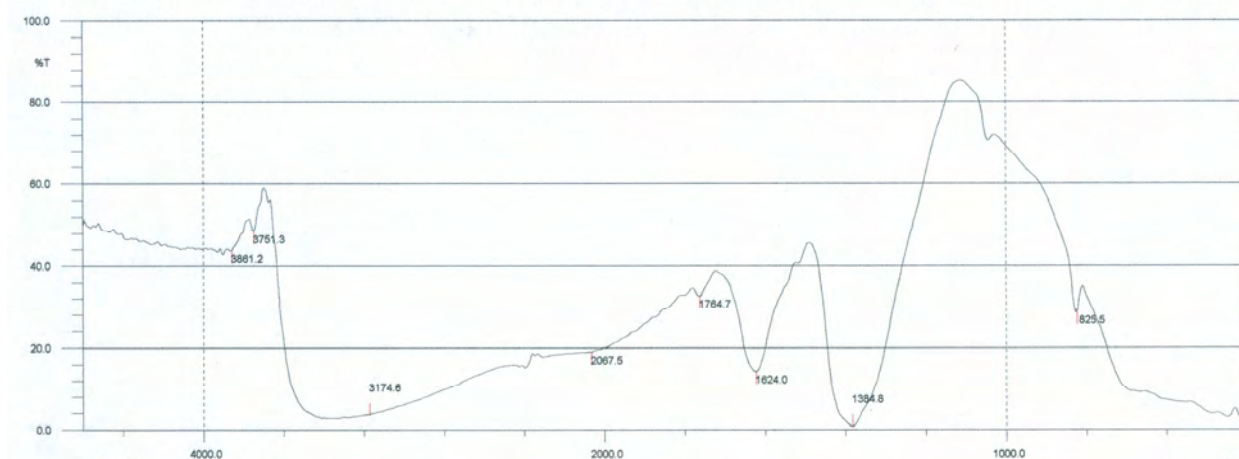
## Annexe 2

Isotherme d'adsorption des ions phosphate sur le Ferrihydrite  
(Modélisation d'Ilovich)

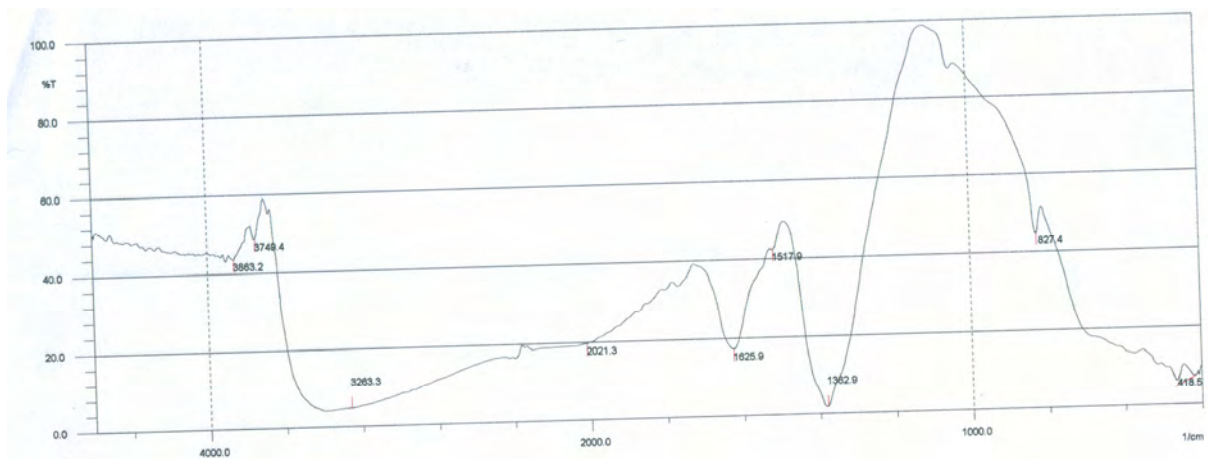


### Annexe 3

IR du solide préparé en présence des ions phosphate à pH: a-3,76; b- 4,84  
[Fe<sup>+3</sup> = 10<sup>-3</sup> M]



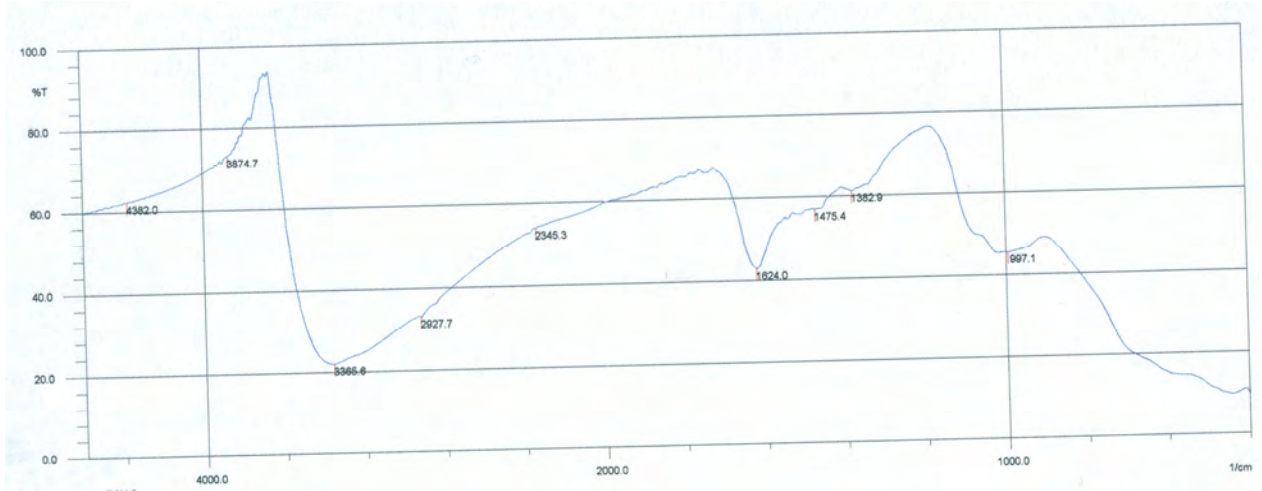
(a)



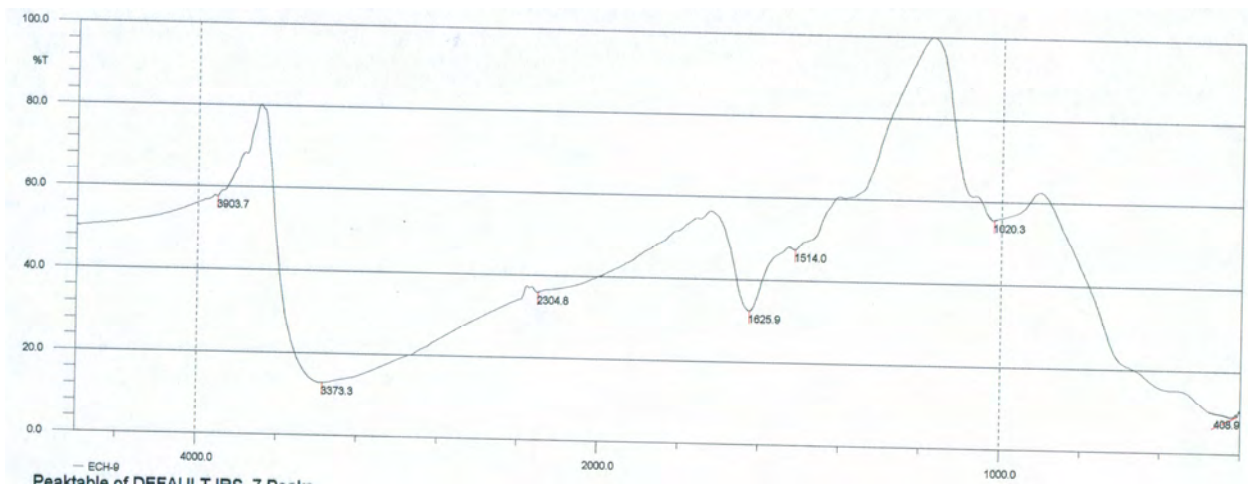
(b)

## Annexe 4

Spectres IR du Ferrihydrite après fixation des ions phosphate à pH:  
a- 7,12; b- 8,02



(a)



(b)



## Tables des Matières

<b>Introduction</b> .....	6
---------------------------	---

### Synthèse bibliographique

<b>Chapitre I : Le phosphore dans l'environnement</b> .....	8
<b>I-1- Les Composés du phosphore</b> .....	10
<b>I- 2- Le cycle du phosphore</b> .....	11
<b>I-3- Les formes du phosphore dans les écosystèmes aquatiques</b> .....	13
<b>I-4- L'élimination du phosphore des eaux usées</b> .....	14
- Le traitement biologique du phosphore.....	14
- Le traitement physicochimique du phosphore .....	16
<b>Chapitre II : Les oxyhydroxydes de fer dans l'environnement</b> .....	18
<b>II-1 -La goéthite</b> .....	18
<b>II-2 -Le Ferrihydrite</b> .....	19
<b>II-3- L'Hématite</b> .....	20
<b>II-4- La lepidocrocite</b> .....	21
<b>Chapitre III: L'adsorption</b> .....	23
<b>III-1- Les modes de Complexation de surface</b> .....	23
<b>III-1-1- La Complexation de surface de sphère externe</b> .....	23
<b>III-1-2- La Complexation de surface de sphère interne</b> .....	23
<b>III-2- Les isothermes de l'adsorption</b> .....	25
<b>III-3- Les modèles d'adsorption</b> .....	25
<b>III-3-1- L'équation de Langmuir</b> .....	25
<b>III-3-2- L'équation Freundlich</b> .....	25

<b>Chapitre IV: Les méthodes d'analyse</b> .....	27
<b>IV-1-Spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible</b> .....	27
<b>IV-1-1- Introduction</b> .....	27
<b>IV-1-2- Principe</b> .....	27
<b>IV-1-3-Appareillage</b> .....	27
- Sources lumineuses .....	28
-Le monochromateur .....	28
-Cellules .....	29
-Détecteurs .....	29
<b>IV-1-3 –Applications</b> .....	29
- Analyse qualitative (identification des substances) .....	29
- Analyse quantitative .....	30
<b>IV-2-La Spectroscopie Infrarouge.</b> .....	31
<b>IV-2- 1 Principe</b> .....	31
<b>IV-2-2- Appareillage</b> .....	31
<b>IV-2-3- Applications</b> .....	32
Analyse qualitative .....	32
Analyse quantitative .....	33
<b>IV-3-Spectroscopie d'absorption atomique</b> .....	33
<b>IV-3-1- Introduction</b> .....	33
<b>IV-3-2- Principe</b> .....	33
<b>IV-3-3- Appareillage</b> .....	34
Source lumineuse .....	34
Système d'atomisation .....	35
La flamme .....	35
Le four à graphite.....	35
Monochromateur .....	36

## **Matériel et méthode**

<b>1- Etude Macroscopique</b> .....	38
-------------------------------------	----

1-1- Elimination des ions phosphates en présence des ions ferriques .....	38
1-1-1-Préparation des solutions .....	38
1-1-2- Essais de fixation .....	39
I-2- Elimination des ions phosphates par fixation sur l'hydroxyde de fer .....	40
1-2-1-Préparation de l'hydroxyde ferrique.....	40
I-2-2-Essais de fixation .....	40
II- Dosage des ions phosphates .....	41
III -Dosage des ions ferriques .....	44
IV - <b>Analyse des solides</b> .....	46
Analyse MEB, EDS, ATG, DSC .....	46
Analyse IR .....	47
<b>Résultas et discussion</b> .....	48
<b>Conclusion Générale</b> .....	79
<b>Références bibliographiques</b> .....	81
<b>Annexes</b> .....	85
<b>Tables des Matières</b> .....	89

## *Résumé*

Ce travail est une contribution à l'évaluation de l'élimination des ions phosphates des eaux par fixation sur l'hydroxyde de fer.

Deux modes de fixation sont testés. Dans le premier, la fixation est réalisée sur l'hydroxyde de fer fraîchement préparé par précipitation homogène de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en présence des ions phosphate. Dans le deuxième cas, l'hydroxyde utilisé est préparé par précipitation des ions ferriques à pH 7-8 puis conservé.

Une série d'expériences macroscopiques sont réalisés afin d'étudier les effets des différents paramètre sur la fixation des ions phosphate.

Les effets du temps d'agitation, du pH, des concentrations des ions phosphate et de la présence des sulfate, chromate et oxalates sont étudiés. Les effets de la concentration des ions ferriques et de la quantité de l'hydroxyde sont étudiés respectivement dans le cas de l'hydroxyde fraîchement préparé et l'hydroxyde âgé.

Les mécanismes de fixation des ions phosphate, sont évalués à l'aide des analyses IR des échantillons solides obtenus dans les différents essais.

Les résultats des essais macroscopiques, montrent que la fixation des ions phosphate est fortement liée au pH dans les deux cas. Elle est maximale à pH acide. L'effet de la concentration des ions phosphate est lié au mode de fixation.

Une certaine saturation des sites de fixation est enregistrée dans le premier cas. Dans le cas de l'hydroxyde déjà préparé, l'augmentation de la concentration en ion phosphate entraîne une précipitation.

Quelque soit le mode de fixation, la présence des ions sulfate n'a pas d'effet sur la fixation des ions phosphate ; celle des ions oxalate entraînent une diminution de l'élimination. Cependant, l'effet de la présence des ions chromate dépend du mode de fixation ; dans le cas de l'hydroxyde fraîchement préparé, ces ions n'ont pas d'effet par contre dans le deuxième cas, un abaissement du taux de fixation est observé.

Les résultats des analyses IR des montrent que dans le cas de le mécanisme de fixation des ions phosphate dépend du mode de préparation de l'hydroxyde. Dans le cas de l'hydroxyde déjà préparé, une évolution en fonction du pH est observée. L'interaction avec la surface du ferrihydrite est plus forte à  $\text{pH} > 5$ .

La présence des ions chromate entraîne une modification du mécanisme de fixation des ions phosphate.

Mots clé: adsorption, phosphate, hydroxyde de fer, IR.

## Abstract

This work is a contribution to the evaluation of phosphate ions removal from aqueous solutions by using iron hydroxide.

Two modes of phosphate uptake are tested. In the first, the iron hydroxide used is freshly prepared by homogeneous precipitation of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in the presence of the phosphate ions. In the second case, the hydroxide used is prepared by precipitation of ferric ions at pH 7-8 conserved.

A series of macroscopic experiments are carried out in order to study the effects of several parameters on phosphate ions removal.

The effects of agitation time, pH, phosphate ions concentrations and the presence of sulfate, chromates and oxalates are studied. The effects of ferric ions concentration and hydroxide quantity are studied respectively in the case of the hydroxide freshly prepared and the old hydroxide

The mechanisms of fixation of the phosphate ions are evaluated using IR analyses of solids samples obtained in various tests.

The results of the macroscopic tests, show that the removal of phosphate ions is strongly related to the pH in both cases. It is maximum at acidic pH. The effect of the concentration of the phosphate ions is related to the mode of fixation.

A certain saturation of the sites of fixation is recorded in the first case. In the case of the hydroxide already prepared, the increase in the phosphate concentration involves a precipitation.

Whatever the mode used, the presence of the sulfate ions has no effect on phosphate ions adsorption. The presence of oxalate ions involve a reduction in phosphate removal. However, the effect of the presence of chromate ions depends on the uptake mode, in the case of the coprecipitation, no effect is observed in the second case, a lowering of the removal rate is observed.

The results of the IR analyses show that the mechanism of fixation of phosphate ions, depend on the mode of the hydroxide preparation. In the case of the hydroxide already prepared, an evolution with pH is observed. The interaction with the surface of the ferrihydrite is stronger with  $\text{pH} > 5$ .

Only the presence of the chromate ions leads to a modification in the mechanism of the phosphate ions fixation.

Key Words: adsorption, phosphate, iron hydroxide, IR

## ملخص

هذا العمل هو عبارة عن المساهمة في تقييم إزالة أيونات الفوسفات من المياه عن طريق التثبيت على هيدروكسيد الحديد.

طريقتين للتثبيت استعملت. في الحالة الأولى تم تثبيت أيونات الفوسفات على هيدروكسيد الحديد المحضر حديثاً بواسطة الترسيب المتجانس لنترات الحديد بوجود أيونات الفوسفات في الحالة الثانية الهيدروكسيد المستعمل تم تحضيره بواسطة ثم حفظه 8 إلى 7 من pH الترسيب لأيونات الحديد عند

سلسلة من التجارب العيانية أنجزت لدراسة تأثير مختلف العوامل على عملية تثبيت أيونات الفوسفات. تأثيرات عامل الوقت، درجة الحموضة، تركيز أيونات الفوسفات و وجود الكبريت، الكرومات و الأكسالات درست. تركيز أيونات الحديد و كمية الهيدروكسيد درست على التوالي في حالة تحضير هيدروكسيد الحديد حديثاً في حالة هيدروكسيد الذي اعد من قبل.

آليات تثبيت أيونات الفوسفات تم تقييمها باستخدام تحاليل الأشعة تحت الحمراء، للعينات الصلبة المحصل عليها في مختلف التجارب.

نتائج التجارب العيانية تبين أن تثبيت أيونات الفوسفات مرتبط ارتباطاً قوياً بدرجة الحموضة في كلتا الحالتين، و يكون هذا التثبيت في حالته القصوى عند درجة حموضة حمض. تأثير أيونات الفوسفات مرتبط بطريقة التثبيت، في الحالة الأولى نسجل نوعاً ما تشبع مواقع التثبيت، أما في الحالة الثانية فإن الزيادة في تركيز أيونات الفوسفات يؤدي إلى عملية الترسيب. أياً كانت وسيلة التثبيت فإن وجود أيونات الكبريت ليس لها تأثير على تثبيت أيونات الفوسفات أما أيونات الأكسالات فهي تسبب انخفاضاً في الإزالة. في حين تأثير أيونات الكرومات يتعلق بطريقة التثبيت. في حالة الهيدروكسيد المحضر حديثاً وجود هذه الأيونات ليس له تأثير عكس الحالة الثانية أين نلاحظ انخفاضاً في معدل التثبيت.

نتائج تحاليل الأشعة تحت الحمراء تبين أن آلية تثبيت أيونات الفوسفات مرتبطة بطريقة تحضير الهيدروكسيد فقط  $pH > 5$  يكون قوياً عند ferrihydrite حيث التفاعل مع سطح pH أما في الحالة الثانية فآلية التثبيت تتغير بتغير ال أيونات الكرومات تتسبب في تغيير آلية تثبيت أيونات الفوسفات.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، أيونات الفوسفات، هيدروكسيد الحديد، الأشعة تحت الحمراء.