ROYAUME DU MAROC
Université Mohammed V - RABAT -
جامعة محمد الخامس – الرباط –
Faculté des sciences
كلية العلوم
CENTRE D'ETUDES DOCTORALES - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'Ordre : 3506

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES**

Structure de recherche : *Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux et Environnement*
Discipline : *Chimie*
Spécialité : *Chimie Appliquée des Matériaux et Environnement*

Présentée et soutenue le 15/07/2021 par:

Mhamed HMAMOU

Hydroxyde de fer (III): Chimie de surface et complexation de surface appliquée à l'adsorption des polluants ; le chrome (VI) et l'acide citrique.

Devant le jury

Abdelkebir BELLAOUCHOU	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V – Rabat.	Président
Abdellatif EL HAMMADI	PES, Faculté Multidisciplinaire de Taroudant, Université Ibn Zohr, Agadir	Examinateur / Rapporteur
Abdellah ALBOURINE	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir	Examinateur / Rapporteur
Mohamed ALAOUI El BELGHITI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V – Rabat.	Examinateur / Rapporteur
Bouchaib AMMARY	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V – Rabat.	Examinateur
Ahmed EL YAHYAOUI EL IDRISSI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V – Rabat.	Directeur de thèse
Zakia DRIOUICH	Ingénieur d'Etat en chef principal, Département de la Pêche Maritime, Rabat	Invitée
Saidati. BOUHLASSA	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V – Rabat.	Invité

Année universitaire : 2020-2021

DÉDICACE

A la personne qui est la source de succès dans ma vie, avec ses prières, ses encouragements et sa tendresse, ma très chère mère.

A celui qui était toujours près de moi, mon cher père.

A mon Epouse Ouafae et mes chères enfants,

Rania, Mohamed Ali et Nour.

A mes frères, mes sœurs, et leurs petites familles.

A mes collègues du Laboratoire de Chimie appliquée des matériaux et environnement

A tous ceux que j'aime et je respecte.

Je dédie ce travail.

ABSTRACT:

The technique used to determine the sorbent surface parameters PZC and IEP when studying the surface chemistry of iron (III) hydroxide was to follow the initial pH variations of iron (III) hydroxide suspensions as a function of hydration time. Examination of the pH=f (tct) variations and their derivative curves smoothed by polynomial equations allowed the deduction of the values of PZC=7.5±0.1 and IEP = 7.6±0.1. Thus, the potentiometric determination of the suspension with Fe (III) content equal to 40 mg/L shows that the latter presents a basic character with a mass content of active site equal to about 9.3x10-6.

The study of the adsorption of citric acid by iron (III) hydroxide is carried out by examining the distribution of citrate ions between the solid and liquid phases as a function of the mass of the adsorbent, the contact time and pH. The graphical exploitation of the experimental data allowed defining the preponderant adsorption reactions, to define the nature and order of the surface complexes and to calculate their formation constants. The identified species are C10, C11 and C1-1, and their formation constants are respectively logK10=1.265; logK11=-5.345 and logK1-1=7.87.

In order to develop a method for the study of the surface complexation of chromium (VI), we have carried out the study of the adsorption of this element on iron(III) hydroxide. It is essentially based on the measurement of the partition coefficient, D, defined as the ratio of chromium in the solid and liquid phases. This parameter depends on the contact time, pH and surface of the adsorbent. The exploitation of the experimental data, in particular, logD and $\partial \log D / \partial pH$, as a function of the pH, the mass of iron(III) and the contact time allowed to specify the nature and to identify the predominant Cr(VI) species in the studied media. Indeed, five types of mono-dentate and bidentate complexes are involved. They result from two intrinsic complexation reactions and three other reactions by exchange of 1H+, 2H+and 1OH-. These are the species C_{00}, C_{11}, C_{21}, $C_{1\text{-}1}$ $C_{2\text{-}1}$ and C_{12}, whose stability constants are respectively: $\log K_{00}$ = 1.81±0.04, $\log K_{11}$ = -3.53±0.07, $\log K_{21}$ = -1.03±0.23, $\log K_{1\text{-}1}$ = 7.15±0.14 and $\log K_{2\text{-}1}$ = 9.62±0.53, $\log K_{12}$ = -8.8±0.40

Keywords: Iron hydroxide, Citric acid, chromium (VI), surface chemistry (PZC-IEP), adsorption, surface complexation, potentiometry (MTT-PTT).

RÉSUMÉ :

La technique mise à profit pour déterminer les paramètres PZC et IEP de la surface sorbante lors de l'étude de la chimie de surface de l'hydroxyde de fer (III) consistait à suivre les variations de pH initial des suspensions d'hydroxyde de fer (III) en fonction du temps d'hydratation. L'examen des variations pH=f (t_{ct}) et de leurs courbes dérivées lissées par des équations polynomiales a permis de déduire les valeurs de PZC=7,5±0,1 et IEP = 7,6±0,1. Ainsi, le dosage potentiométrique de la suspension de teneur en Fe(III) égale à 40 mg/L, montre que cette dernière présente un caractère basique de teneur massique en site actif égale environ à $9.3x10^{-6}$.

L'étude de l'adsorption de l'acide citrique par l'hydroxyde de fer (III), est menée par l'examen de la répartition des ions citrates entre les phases solide et liquide en fonction de la masse de l'adsorbant, du temps de contact et de pH. L'exploitation graphique des données expérimentales a permis de définir les réactions d'adsorption prépondérantes, de définir la nature et l'ordre des complexes de surface et de calculer leurs constantes de formation. Les espèces identifiées sont C_{10}, C_{11} et C_{1-1}, et leurs constantes de formation sont respectivement $\log K_{10}$=1,265 ; $\log K_{11}$=-5,345 et $\log K_{1-1}$=7,87.

Dans l'objectif de développer une méthode pour l'étude de la complexation de surface du chrome(VI), nous avons réalisée l'étude de l'adsorption de cet élément sur l'hydroxyde de fer (III). Elle repose essentiellement sur la mesure du coefficient de partage, D, défini comme étant le rapport du chrome dans les phases solide et liquide. Ce paramètre dépend du temps de contact, de pH et de la surface de l'adsorbant. l'exploitation des données expérimentales, notamment, logD et $\frac{\partial logD}{\partial pH}$, en fonction du pH, de la masse de fer(III) et du temps de contact a permis de spécifier la nature et d'identifier les espèces de Cr (VI) prédominantes dans les milieux étudiés. En effet, cinq types de complexes mono-dentés et bidentés sont ainsi mis en jeu. Ils résultent de deux réactions de complexation intrinsèque et de trois autres réactions par échange de $1H^+$, $2H^+$et $1OH^-$. Il s'agit des espèces C_{00}, C_{11}, C_{21}, C_{1-1} C_{2-1} et C_{12}, dont les des constantes de stabilité sont respectivement : $\log K_{00}$ = 1,81±0,04, $\log K_{11}$ = -3,53±0,07, $\log K_{21}$ = -1,03±0,23, $\log K_{1-1}$ = 7,15±0,14 et $\log K_{2-1}$ = 9,62±0,53, $\log K_{12}$ = -8,8±0,40.

Mots clés : Hydroxyde de Fer, Acide Citrique, Chrome (VI), Chimie de Surface (PZC-IEP), Adsorption, Complexation de Surface, Potentiometrie (MTT-PTT).

Remerciements

Le travail qui va être presenté ici est le resultat des travaux de recherche menés au laboratoire de Chimie appliquée des matériaux et environnement de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction du Professeur **Ahmed EL IDRISSI EL YAHYAOUI**.

Je tiens d'abord à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir permis de mener à terme ce travail. Je tiens à remercier Mes Professeurs **S. BOUHLASSA** et **A. EL YAHYAOUI EL IDRISSI**, Mes encadrants, qui ont bien voulu m'accueillir dans leur laboratoire pour la première fois et m'ont guidé et suivi tout le long de mes études supérieurs avec un intérêt constant et une attention particulière.

Mr **A. EL YAHYAOUI**, a dirigé ce travail avec une inlassable disponibilité et un esprit ouvert à la discussion, je dois beaucoup à sa compréhension et sa bonté, et j'espère que je n'ai trop abusé de sa disponibilité et de ses vacances au cours de l'élaboration de ce travail. Je le prie de trouver encore ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur **S. BOUHLASSA**, sa haute culture scientifique et l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches. Une fois de plus il m'honore en assistant à cette thèse. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur **Abdelkebir BELLAOUCHOU**, Professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, m'honore d'avoir accepté la présidence de cette thèse, malgré ses lourdes préoccupations, qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

C'est avec un grand plaisir, que je remercie Monsieur **Abdellatif EL HAMMADI**, Vice-Doyen de la faculté Multidisciplinaire de Taroudant, pour ses encouragements et son assistance, qui a bien voulu se déplacer pour participer au jury de cette thèse.

Je suis très honoré par la présence au sein du jury de Monsieur **Abdellah ALBOURINE**, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir, qui malgré ses lourdes préoccupations a bien voulu consacrer quelques journées à l'examen de ce mémoire, je lui suis très reconnaissant. Je tiens également à remercier infiniment Monsieur **Mohamed ALAOUI EL BELGHITI**, Professeur au département de chimie à la faculté des sciences de Rabat, qui a bien voulu consacrer son temps précieux pour examiner ce travail et participer à son jury.

Aussi, il m’est agréable de remercier chaleureusement Monsieur **Bouchaib AMMARY**, membre du laboratoire, pour les bons conseils qu’il n’a cessé de me prodiguer et des échanges scientifiques fructueux qu’on a eu ensemble. Ainsi, il a accepté sans réserve d’examiner ce travail. Qu’il trouve ici l’expression de ma profonde gratitude.

Madame **Zakia DRIOUICH**, Ingénieur d’Etat en chef principal et Secrétaire Générale du Département de la pêche maritime, m’honore aujourd’hui par sa présence au sein de ce jury, malgré ses lourdes préoccupations. Je tiens à lui formuler mon estime et ma profonde gratitude pour le soutien et l’appui qui n’a cessé de me prodigué le long de mon parcours professionnel ainsi que pour l’intérêt qu’elle a toujours porté à mon travail.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents, Mon épouse, mes enfants, mes frères et sœurs, mes amis et tous ceux qui me sont chers.

Et enfin, mes meilleurs sentiments d’amitié à tous les membres du laboratoire, qui m’ont offert aide et assistance pour aboutir à la réalisation de ce travail, que je dédie à tous ceux qui me sont chers.

PUBLICATIONS

1- Mhamed Hmamou, Fatima Ezzahra Maarouf, Bouchaib Ammar, and Abdelkebir Bellaouchou. « **Surface Complexation of Chromium (VI) on Iron (III) Hydroxide: Mechanisms and Stability Constants of Surfaces Complexes”**, *Indones. J. Chem., 2021, 21 (3), 679 – 689.* DOI: 10.22146/ijc.6063.

2- M. Hmamou, F. Maarouf , B. Ammary1, and A. Bellaouchou, ‘’**ADSORPTION OF CITRIC ACID ON IRON (III) HYDROXIDE: MECHANISMS AND STABILITY CONSTANTS OF SURFACE COMPLEXES”**. *Rasayan Journal Of Chemistry, 2021, 14 (2), 1255-1264.* http://dx.doi.org/10.31788/ RJC.2021.1426231.

3- Hmamou, M.; Sbihi, K.; Ammary, B.; Bellaouchoub, A. **‘’Liquid-liquid extraction of zinc from phosphoric acid solution by acid di (2-ethylhexyl) phosphoric’’.** Materials Today: Proceedings 24(2020)1-6. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.528.

4- Hmamou, M.; Ammary, B.; Bellaouchoub, A .; EL Hammadi, A. **“Liquid-liquid extraction of Zinc from phosphoric acid solution by acid di (2-ethylhexyl) phosphoric “**, *Materials Today: Proceedings 24(2020)52-59*. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.528.

5- Hmamou, M.; Maarouf F., Lhimer S., Khalil H., *(***2020)**, **Determination of the zero point charge (PZC) and the isoelectronic point (IEP) of the iron(III) hydroxide,** *Der pharma chemica*, 12*(1)*, 22-27.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE……. ……...1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE……..……..6
I-Généralités sur la chimie du fer……..……..…7
I-1- Configuration électronique…… ……7
I-2- Présence du fer dans l'environnement…….…7
I-3- hydrolyse du Fe(III)……...…… …..8
I-4- Spéciation des espèces de Fe(III)……..……...8
I-5- Les oxyhydroxydes de fer III)…….....9
II- Chimie de surface et propriétés physicochimiques de l'hydroxyde de fer…….... 9
II-1- La charge de surface…….....10
II-2- Point de charge nulle PZC…… ……...11
II-3- Point isoélectrique (IEP)…….…… 11
II-4- Le potentiel Zêta……..….12
II-5- Origine des charges électriques de surface……..……12
III-Elimination de la matière organique « Acide citrique »……..……13
III-1- Généralités sur l'acide citrique……13
III-2- Complexation de l'acide citrique par le fer(III)…….…...14
III-3- Utilisation de l'acide citrique……....14
III-4- effets nocifs de l'acide citrique…….……...14
IV- Elimination des métaux lourds « Chrome »……....15
IV-1- Propriétés physico-chimiques……..……15
IV-2- Domaines d'application du chrome (VI)……..…...15
IV-3- Toxicité du chrome(VI)……..….16
IV-4- L'acide chromique……..……17
V-Aspects physico-chimiques des interactions solide-liquide……..…17
V-1- Interface solide-liquide…….....17
V-2- Complexation de surface…….……17
V-2-1- La charge électrostatique de la surface d'un colloïde…….……18
V-2-2- Modèles de complexation de surface…….…19
V-2-3-Organisation de la double couche électrique……19
V-2-3-1-Théorie de la double couche……..……...19
V-2-4-Modèles des sites de surface……22
V-2-4-1- Description du modèle 2-pk monosite……...…...22
V-2-4-2- Description du modèle 1-pK multisites (MUSIC)……...…….22
V-2-4-3- Description du modèle 1-pK monosite…….....23

V-2-5- Réactions de complexation de surface……...23
V-2-6- Réactions avec les cations…….....24
V-2-7- Réactions avec les anions……...……24
V-2-8- Nature des complexes de surface……...…24
V-2-8-1 Complexes de sphère interne……24
V-2-8-2- Complexes de sphère externe……..26
V-2-9- Sites de surfaces d'adsorption…….26
V-3- Précipitation……26
V-4- Echange ionique……..28
VI- Adsorption……..29
VI-1- Adsorption spécifique-chimisorption……...29
VI-2- Adsorption non spécifique-adsorption physique……..29
VI-3- Mécanismes d'adsorption…….30
VI-4- Principaux facteurs influençant l'adsorption……30
VI-5- Principaux adsorbants industriels…….30
VI-6- Choix de l'adsorbant……...….31
VI-7 -Matières en suspension et colloïdes……...……..31
VI-7-1- Les particules colloïdales……...……...32
VI-7-2- Les types de colloïdes……...……32
VI-7-2-1- Les colloïdes hydrophiles ……...……..32
VI-7-2-2-Les colloïdes hydrophobes……..32

CHAPITRE II : CHIMIE DE SURFACE DE L'HYDROXYDE DE FER…… .33
Introduction……...……34
I -Produits et matériaux utilisés……...…...34
I-1- Préparation des solutions……..….34
I-2- Etude de la chimie de surface des suspensions d'hydroxyde de fer…….….34
II-Etude des variations pH=f(t_{ct})……...35
III- Etude des variations $\partial pH / \partial t)t_{ct}=f(pH)$……...38
III-1- Point de charge nulle et point isoélectrique……38
III-2- Calcul de la concentration des sites actifs……..……....40
Conclusion…….……41

CHAPITRE III : LES COMPLEXES DE SURFACE Fe (III)-Acid Citrique ….……...43
Introduction…….…..44
I- Etude de l'adsorption de l'acide citrique par l'hydroxyde de fer…….….44
I-1-Produits et matériaux utilisés…….….44

I-2-Préparations des solutions…….….44
I-2-1-Solution de fer(III)……...…44
I-2-2 -Solution de permanganate de potassium……...…..44
I-2-3-Solution d'acide citrique……...……...44
I-2-4-Solution d'hydroxyde de sodium…….44
I-3- Mesure de pH…….44
I-4-. Mode opératoire……....44
I-5- Principe de mesure de l'indice permanganate……45
I-6- Mesure des paramètres du système de partage……...45
I-7- Réaction d'adsorption des acides faibles……46
II- Mécanisme d'adsorption et de complexation des ions citrates……....47
II-1- Etude des variations logD=f (pH)…… ……....47
II-1-a- Teneur en variations fer égale à 0,2 ; 03 ; 0,5 et 1,0 g/L …… ...47
II-1-b- Effet de la masse de l'adsorbant……....53
II-2-Complexation de l'acide citrique sur l'hydroxyde de fer…….....54
II-2-a- Effet de la masse de l'adsorbant à pH constant……..55
II-2- b-Mécanisme d'adsorption et complexation de surface……....56
II-2-c- Etude des $logK_{/n}$=f(n)…….....59
II-2-d- Distribution des espèces de surface en fonction du pH…….....61
Conclusion……...……..64

CHAPITRE IV : ADSORPTION DU CHROME SUR L'HYDROXYDE DE FER..…….……65

PARTIE A : ADSORPTION DU CHROME……66
Introduction……...66
I-Etude de l'adsorption du Cr(VI)……66
I-1- Mode opératoire……66
I-2- Principe de mesure de spectrophotométrie UV visible…….66
I-3-Dosage du chrome (VI) par la diphénylcarbazide (DPC)……..67
I-4 Mesure des paramètres du système de partage……...67
II- Etude de l'adsorption du Chrome (VI)……68
II-1- Etude des variations logD =f (pH)… ……..……...68
II-1-a- Teneur en fer 60 mg/L…… ……68
II-1-b- Teneur en fer 100 mg/L…….…72
II-1-c- Teneur en fer 300 mg/L…… ……..…76
Conclusion …….…..82

Partie B : COMPLEXATION DE SURFACE…….....84
Introduction……..….84
I- Définition de la nature des complexes de surface……...……..84
I-1- Réaction de complexation de surface……84
I-2- Etude des variations $\frac{\partial logD}{\partial pH})_m = n$ en fonction du pH……..…….. 85
I-3- Etude des variations pH=f(logm)……. 87
II- Etude de l'ordre des complexes……...…87
II-1- Etude des variations A_{ln}= logK_{ln} + llogm……..…….….87
II-2- Etude des variations $A_{/n}$=llogm+log $K_{/n}$=f(n)…… …89
II-3- Calcul de l'ordre ''l'' des complexes…….....91
II-4- Etude des variations des constantes de formation des complexes de surface
log$K_{/n}$=f(n)……....92

Conclusion……..….97

CONCLUSION GENERALE……..98

REFERECES BIBLIOGRAPHIQUES…….……..101

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Diagramme de distribution des complexes monomères de Fe(III) en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à 0,03 M selon Faust et Hoigné (Lu M.C, 2000).

Figure I-2 : Réactions de protonation/déportation des sites actifs d'un sorbant.

Figure I-3 : Diagramme de la réparation des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.

Figure I-4: Phénomènes à l'interface solide –liquide.

Figure I-5: Potentiel électrique de particules colloïdales.

Figure I-6 : Illustration des complexes internes et externes à l'interface solide- solution.

Figure I-7 : Illustration de phénomènes de précipitation et de Co précipitation de Surface.

Figure I-8: Schéma conceptuel décrivant la place des modèles d'échange d'ions et ceux de complexation de surface dans la description des réactions d'adsorption entre une phase solide et une phase liquide (modifié d'après Peynet, 2003).

Figure II- 1: Variations pH=f(t_{ct}) d'une suspension d'hydroxyde de fer(III) de 20 mg/L obtenues à pH_i=(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) ;

Figure II- 2: Variations pH=f(t_{ct}) d'une suspension d'hydroxyde de fer(III) de 40 mg/L obtenues à pH_i=(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) ;

Figure II- 3: Variations pH=f(t_{ct}) d'une suspension d'hdroxyde de fer(III) de 60 mg/L obtenues à pH_i=(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) ;

Figure II-4 : Variations $pH/\partial t_{ct}=f(pH_i)$ obtenues pour la suspension de 20 mg/L ;

Figure II-5 : Variations $\partial pH/\partial t_{ct}=f(pHi)$ obtenues pour la suspension de 40 mg/L ;

Figure II-6 : Variations $pH/\partial t_{ct}=f(pHi)$ obtenues pour la suspension de 60 mg/L ;

Figure II-7 : Titrage du système Hcl (0,05N)-hydroxyde de fer (m=40 mg/L) par NaOH (0.05M) ;

Figure III-1: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,2 g/L à t_{ct}=1 h;

Figure III-2: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,2 g/L à t_{ct}=4 h**;**

Figure III-3: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=0,2 g/L à t_{ct}=1 h et 4 h**;**

Figure III-4: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,3 g/L à t_{ct}=1 h;

Figure III-5: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=0,3 g/L à t_{ct}=4 h;

Figure III-6: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=0,3 g/L à t_{ct}=1 h et 4 h;

Figure III-7: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=0,5 gL à t_{ct}=1 h;

Figure III-8: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,5 g/L à t_{ct}=4 h;

Figure III-9: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,5 g/L à t_{ct}=1 h et 4 h;

Figure III-10: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=1,0 g/L à t_{ct}=0,5 h;

Figure III-11: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=1,0 g/L à t_{ct}=1 h;

Figure III-12: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=1,0 g/L à t_{ct}=4 h;

Figure III-13: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=1,0 g/L à t_{ct}=24 h;

Figure III-14: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=1,0 g/L à t_{ct}=0,5; 1; 4 et 24 h;

Figure III-15 : Variations logD=f(pH) obtenues à t_{ct}=1h pour des masses de fer(III) égales à 0,2; 0,3; 0,5 et 1,0 g;

Figure III-16 : Variations logD=f(pH) obtenues à t_{ct}=4 h pour des masses de fer(III) égales à 0,2; 0,3; 0,5 et 1,0 g;

Figure III-17 : Variations logD = f(logm) obtenues à t_{ct}=1 h et à pH = 3 ; 4 ; 6 et 9 ;

Figure III-18 : Variations logD = f(logm) obtenues à t_{ct}=4 h et à pH = 3 ; 4 ; 6 et 9 ;

Figure III-19 : Variations n=f(pH) obtenues pour m=0,2 g/L et t_{ct}=1 h et 4 h ;

Figure III-20 : Variations n=f(pH) obtenues pour m=0,3 g/L et t_{ct}=1 h et 4 h **;**

Figure III-21 : Variations n=f(pH) obtenues pour m=0,5 g/L^{-1} et t_{ct}=1h et 4h ;

Figure III-22 : Variations n=f(pH) obtenues pour m=1,0gL et t_{ct}=0,5 ; 1 ; 4 et 24 h ;

Figure III-23 : Variations logarithmiques du pH optimal de l'adsorption intrinsèque en fonction de la masse du fer(III) ;

Figure III-24 : Variations $logK_{1n}$=f(n) obtenues à partir de m=0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L ;

Figure III-25 : Spéciation de l'acide citrique en fonction du pH ;

Figure III-26 : Répartition des complexes C_{10} ; C_{11} et C_{1-1} en fonction du pH pour une teneur en fer égale à 0,2 g/L ;

Figure III-27 : Répartition des complexes C_{10} ; C_{11} et C_{1-1} en fonction du pH pour une teneur en fer égale à 0,3 g/L ;

Figure III-28 : Répartition des complexes C_{10} ; C_{11} et C_{1-1} en fonction du pH pour une teneur en fer égale à 0,5 g/L ;

Figure III-29 : Répartition des complexes C_{10} ; C_{11} et C_{1-1} en fonction du pH pour une teneur en fer égale à 1,0 g/L.

Figure IV-1 : Variation logD en fonction du pH obtenue pour m=60 mg/L à t_{ct}=0,5 h.

Figure IV-2 : Variation logD en fonction du pH obtenue pour m=60 mg/L à t_{ct}=1 h;

Figure IV-3 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=60 mg/L à t_{ct}=2 h;

Figure IV-4 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=60 mg/L à t_{ct}=3 h;

Figure IV-5 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=60 mg/L à t_{ct}=4 h;

Figure IV-6 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=60 mg/L à t_{ct}=26 h ;

Figure IV-7 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=60mg/L à t_{ct}=0,5 ; 1, 2 ; 3, 4 et 26 h ;

Figure IV-8 : Variation logD en fonction du pH obtenue pour m=100 mg/L à t_{ct}=0,5 h ;

Figure IV-9 : Variation logD en fonction du pH obtenue pour m=100 mg/L à t_{ct}=1h ;

Figure IV-10 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=100 mg/L à t_{ct}=2 h ;

Figure IV-11 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=100 mg/L à t_{ct}=3 h ;

Figure IV-12 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=100 mg/L à t_{ct}=4 h ;

Figure IV-13 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=100 mg/L à t_{ct}=26 h ;

Figure IV-14 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=100 mg/L à t_{ct}=0,5 ; 1, 2 ; 3, 4 et 26 h ;

Figure IV-15 : Variation logD en fonction du pH obtenue pour m=300 mg/L à t_{ct}=0,5h ;

Figure IV-16 : Variation logD en fonction du pH obtenue pour m=300 mg/L à t_{ct}=1 h ;

Figure IV-17 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=300 mg/L à t_{ct}=2 h ;

Figure IV-18 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=300 mg/L à t_{ct}=3 h ;

Figure IV-19 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=300 mg/L à t_{ct}=4 h ;

Figure IV-20 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=300 mg/L à t_{ct}=26 h ;

Figure IV-21 : Variations logD en fonction du pH obtenues pour m=300 mg/L à t_{ct}=0,5 ; 1, 2 ; 3, 4 et 26 h ;

Figure IV-22 : variations n=f(pH) obtenues pour m=60 mg/L à t_{ct}=0,5 ;1 ;2 ;3 ;4 et 26 h ;

Figure IV-23 : variations n=f(pH) obtenues pour m=100 mg/L à t_{ct}=0,5 ;1 ;2 ;3 ;4 et 26 h ;

Figure IV-24 : variations n=f(pH) obtenues pour m=300 mg/L à t_{ct}=0,5 ;1 ;2 ;3 ;4 et 26 h ;

Figure IV-25 : Variations logarithmiques du pH optimal de l'adsorption intrinsèque en fonction de la masse du fer(III) ;

Figure IV-26 : Variation $A_{/n}$=f(n) pour la teneur en fer de 60 mg/L ;

Figure IV-27 : Variation $A_{/n}$=f(n) pour la teneur en fer de 100 mg/L ;

Figure IV-28 : Variation $A_{/n}$=f(n) pour la teneur en fer de 300 mg/L ;

Figure IV-29: Variation A*l*1=f(logm) pour des valeurs de n≥0;

Figure IV-30: Variation A*l*-1=f(logm) pour des valeurs de n≤0;

Figure IV-31: Variation A*l*0=f(logm) pour des toutes les valeurs de n;

Figure IV-32 : Variations $logK_{/n}$=f(n) obtenues à partir de m=60 ; 100 et 300 mg/L ;

Figure IV-33 : Diagramme de la réparation des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH ;

Figure IV-34. Distribution des espèces du Cr(VI) en fonction du pH (Weng et al., 2008) ;

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Constantes de formation des différentes formes du complexe de Fe-Citrate en solution à T = 25 °C et à force ionique égale à 1,0.

Tableau I-2 : Divers propriétés physico-chimiques du chrome (État ordinaire Solide).

Tableau II-1 : Modélisation des variations pH=f(t_{CT}), obtenues pour la suspension 20 mg/L ;

Tableau II-2 : Modélisation des variations pH=f(t_{CT}), obtenues pour la suspension 40 mg/L ;

Tableau II-3 : Modélisation des variations pH=f(t_{CT}), obtenues pour la suspension 60 mg/L ;

Tableau III-1 : Equations des polynômes logD=f(pH) pour les teneurs en fer égales à 0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g de fer pour différents temps de contact ;

Tableau II-2 : Equations des polynômes des fonctions logD=f(logm) à des pH égalent à 3 ; 4 ; 6 et 9 ;

Tableau III-3 : Equations des segments logD=f(pH) et valeurs des paramètres ‘’n’’ et $logK_{ln}$;

Tableau III-4 : Les valeurs des constantes de complexassions de surface de l’acide citrique (HA) avec l’hydroxyde de fer(III) ;

Tableau IV-1 : Equations polynomiales des variations logD=f(pH) pour m=60, 100 et 300 mgL^{-1} à 0,5 h$\leq t_{ct} \leq$26 h ;

Tableau IV-2 : Equations et valeurs des paramètres ‘’n’’, R^2 et A_{ln}, obtenues pour les différents segments de courbes logD=f(pH) ;

Tableau IV-3 : Equations et valeurs des paramètres ‘’n’’, R^2, A_{ln} et $logK_{ln}$ obtenues pour les différents segments de courbes logD=f(pH).

Tableau IV-4 : Les valeurs des constantes de complexassions de surface de l’acide chromique (H_2A) avec l’hydroxyde de fer(III) ;

LISTE DES ACRONYMES

PZC : Point de charge nulle

IEP : Point isoélectrique

Q : Charge de surface

PMT : Potentiometrie à masse variable

PTT : Potentiometrie à temps variable

$\overline{>S-OH}$, $\overline{>S-OH_2}^+$ et $\overline{>SO^-}$: Sites actifs

D : Coefficient de partage

P : Pourcentage

pH : cologarithme décimal de $|H^+|$

pH_{op} : pH optimal

m : masse

l : ordre du complexe de surface

n : nature des espèces adsorbées

C*l*n : Complexe de surface d'ordre l et de nature n

K_{ln} : Constant de complexation de surface de l'espèce C_{ln}

$P(C_{ln})$: fraction du complexe C_{ln}

t_{ct} : Temps de contact

R^2 : coefficient de corrélation

$Fe(OH)_3$: hydroxyde de fer

$KMnO_4$: permanganate de potassium

$FeCl_3$: Chlorure de fer

Cr : Chrome

H_2CrO_4 : Acide chromique

$HCrO_4^-$: Hydrogénochromate

CrO_4^{2-} : Chromate

$Cr_2O_7^{2-}$: Dichromate

$C_6H_8O_7$: Acide citrique

$BaCl_2$: Chlorure de Barium

NaOH : hydroxyde de sodium

HCl : Acide chlorhydrique

Ka : Constante d'acidité

ϕ_s : phase solide

CCM : Modèle a capacitance constante

DDLM : Modèle à double couche diffuse

TLM : Modèle à triple couche

SCM : Modèle de complexation de surface

INTODUCTION GENERALE

Les oxydes et les hydroxydes des minéraux sont très répandus dans la nature et sont souvent présents sous forme de particules en suspension dans les milieux aquatiques. Dans une large mesure, les processus chimiques mis en jeu dans les milieux aqueux, sont régis par les phénomènes de surface. Les ox(hydrox)ydes jouent un rôle particulier dans ce cas. En effet, l'interaction de la matière organique et inorganique dissoute dans le milieu aqueux est fortement liée aux propriétés physico-chimiques de surface de ces suspensions.

La théorie de la complexation de surface décrit les réactions de sorption en tant que réactions chimiques entre les groupes fonctionnels de surface (sites) et les espèces chimiques dissoutes. Les premiers modèles de complexation de surface ont été développés il y a environ 50 ans (Stumm, W., et al, 1970 ; Schindler, P.W. et Kamber, 1968 ; Schindler, P.W., et Gamsjäger, 1972). Depuis lors, plusieurs travaux de recherche se sont intéressés au développement de modèles plus efficaces pour une meilleure exploitation des données expérimentales. Cependant, Ils reposent tous sur les hypothèses avancées par Dzombak et Morel (Dzombak, D.A., et Morel, M.M., 1990), qui supposent que : La sorption sur les oxydes a lieu à des sites de surface de coordinations spécifiques de manière analogue aux réactions de complexation en solution. Les réactions de sorption peuvent être décrites quantitativement par des équations de loi de masse. La charge de surface résulte des réactions de sorption elles-mêmes et que l'effet de la charge de surface sur la sorption peut être pris en compte en appliquant un facteur de correction aux constantes de la loi de masse pour les réactions de surface.

Toutefois, il convient d'indiquer à ce propos que ces modèles sont essentiellement traités par des méthodes numériques. C'est pour cela que nous avons développé une technique de calcul graphique basée sur le partage de l'impureté organique ou inorganique entre les phases solide et liquide. Cette technique repose sur le partage de ces impuretés entre la phase solide et liquide, qui dépend de plusieurs paramètres physicochimiques tels le pH et le temps de contact. La quantification de ce partage permet de définir la nature des complexes de surface et de calculer leurs constantes de complexation.

En outre, les diverses méthodes, techniques, procédures et protocoles de séparation sont liées aux problèmes de la dépollution. En effet, les éléments polluants introduits de manière importante dans l'environnement et plus particulièrement dans l'eau, sont de nature organique, ou inorganique.

Les polluants organiques tels les détergents et colorants concentrés proviennent généralement des eaux résiduaires domestiques, de l'industrie du textile, des industries chimiques et pétrochimiques. Ces polluants sont à l'origine, dans la plupart des cas, de la contamination des milieux aquatiques. Parmi ces composés, on cite les acides organiques et leurs dérivés, notamment, l'acide oxalique, l'acide acétique et l'acide citrique. La présence de ces acides dans les courants d'eau est indésirable même à de faibles teneurs. Quant aux polluants de

nature métallique, à savoir, les éléments traces tels les métaux lourds (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se…) qui sont des éléments naturels, dont l'activité humaine a contribué d'une façon notable, à leur répartition, leur concentration, et leur spéciation.

Parmi ces éléments traces, le chrome est utilisé dans de nombreux procédés industriels, à savoir, dans la métallurgie, la tannerie …etc. Des quantités importantes de cet élément indésirable se retrouvent par conséquent rejetées dans le milieu environnemental. C'est la raison pour laquelle la présence de cet élément dans la nature est sévèrement contrôlée. La dose maximale admissible (DMA) dans l'eau potable fixé par US-EPA **(**Environmental Protection Agency) est de 0,05 mg/l (Zachara et al., 2004). Pour être en parfait accord avec cette norme, le traitement des effluents industriels avant leur rejet dans la nature devient une opération cruciale. C'est la forme hexavalente qui est la plus problématique, car elle est toxique et de grande mobilité dans les écosystèmes. Cette mobilité est favorisée principalement par la solubilité élevée de Cr(VI).

A l'instar de certains composés organiques, l'acide citrique joue un rôle primordial dans le métabolisme de tous les organismes vivants. Il est biodégradable, non toxique et utilisé dans l'industrie alimentaire comme acidifiant (soda, bonbons acidulés), correcteur d'acidité, agent de levuration, dans la composition d'arôme. Mais comme tout acide, il est irritant de la peau et peut particulièrement attaquer l'émail dentaire et conduire à la dissolution de la floraison dentaire. Il favorise aussi la biosorption de métaux tels le plomb et l'aluminium, ce qui peut nuire à l'activité du cerveau et conduire à des troubles de mémoire et d'apprentissage.

L'analyse bibliographique révèle un déficit concernant l'étude de la dépollution organique. En ce qui concerne les phénomènes de pollution dus au chrome et d'autres éléments traces, de nombreux travaux sont conduits par différentes techniques. Ces dernières concernent, la décantation, la filtration, la précipitation **(**Zhou et Shinoda., 1993), l'échange ionique (Tiravanti et al 1997), l'extraction par solvant (Pagilla et al, 1999). L'adsorption par l'oxyde de fer (Bruce Manning et al, 1996) occupe une place de choix pour réduire les teneurs de certains métaux lourds dont on peut citer l'arsenic. Le modèle de complexation de surface à capacité constante est exploité pour définir le mécanisme d'adsorption mis en jeu en fonction du pH. Il a permis de décrire de manière satisfaisante l'adsorption de l'arsenic sur trois minéraux argileux, ce qui prouve que la modélisation de la complexation de surface est d'une grande importance pour prédire l'adsorption dudit élément dans les sols.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le concept de complexation de surface tel qu'il est décrit pour interpréter divers phénomènes et données expérimentales de l'interface hydroxyde de fer/eau. Aussi, nous avons développé davantage ce concept dans une certaine mesure en reformulant une théorie de complexation de surface tenant compte non seulement des

paramètres pH et teneur en adsorbat, mais aussi du temps de contact (hydratation) entre les deux phases solide-liquide. L'introduction du paramètre temps de contact constitue, alors une contribution originale de notre équipe de recherche au développement de la théorie de complexation de surface. De nombreux travaux de recherche menés dans ce sens, ont ainsi fait l'objet de multiples publications dans des journaux scientifiques de pointe (ELLOUZI, K., et al, 2016 ; Bjijou, W., et al, 2016 ; HMAMOU. M., et al, 2020).

Par ailleurs, la caractérisation de la surface de ces oxydes servant de base pour la complexation de surface, permet de mieux connaitre leur interaction avec les polluants organique et inorganique, d'une part, et aussi de pouvoir optimiser leur emploi dans la dépollution des eaux. Ce processus est mis en œuvre sur différents adsorbants conventionnels et non conventionnels comme par exemple, les zéolites, les ox(hydro)ydes de fer (III), le charbon actif….etc.

Actuellement les ox(hydro)ydes de fer font l'objet de recherches appliquées dans plusieurs secteurs compte tenu de leurs grandes surfaces spécifiques et leur réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments. Les ox(hydro)ydes de Fe(III) en solution aqueuse ont fait également l'objet de nombreuses études et ont montré une efficacité non négligeable dans la dépollution des eaux. D'où le choix de l'hydroxyde de fer comme adsorbant lors de ce travail.

Les propriétés acido-basiques de ce matériau ainsi que sa chimie de surface sont examinées par la méthode de titrage potentiométrique. Deux techniques sont mises à profit à ce propos, le titrage potentiométrique à masse variable (PMT) et le titrage potentiométrique à temps variable (PTT).

Le pouvoir adsorbant de l'hydroxyde de fer des ions de Cr(VI) et des ions citrates est déterminé par l'étude du coefficient de distribution D (D est le coefficient de distribution de l'adsorbat entre la phase solide et la phase liquide). Le mécanisme d'adsorption est basé sur l'interaction à la surface de l'adsorbant solide entre les sites actifs ($\overline{> S - OH}$) et les ions chromates H_iCrO_4 (i=0,1 ou 2) et les ions citrates. Pour cela, la sorption de Cr(VI) et des citrates de la solution aqueuse a été expérimentée en fonction de différents paramètres : le temps de contact, la quantité de l'adsorbant et le pH d'équilibre des solutions de chromates et des citrates. La méthode d'échange d'ions choisie dans ce travail est analogue à celle des pentes utilisée dans l'extraction liquide-liquide. L'exploitation de cette méthode étudie le partage de Cr (VI) et des citrates entre la phase liquide et solide et permet de mettre en évidence la nature des complexes de surface prédominants et de calculer les valeurs de leurs constantes de formation (K_{1n}).

Le manuscrit a été structuré après cette introduction générale qui donne une idée sur la nature du problème à étudier ainsi que sur les objectifs à atteindre autours de quatre chapitres.

Le premier chapitre étant une étude bibliographique exhaustive sur l'adsorption par complexation de surface (modèles, mécanismes, sites de surface, double couches électrique…), la pollution des eaux par les cations et les matières organiques et l'importance de leur élimination, l'acide citrique, le chrome le fer et les ox(hydrox)ydes de fer.

Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales employées, les protocoles établis, les conditions de préparation de différentes solutions et les méthodes d'analyse et de dosage utilisées, relatives à l'étude de la chimie de surface de l'hydroxyde de fer. Y sont aussi présentés les résultats qui en découlent, notamment, la détermination de ses paramètres physico chimiques, en l'occurrence, les valeurs du point de charge nulle (PZC) et du point iso électronique (IEP).

Le troisième chapitre est réservé complètement aux résultats et leur discussion ainsi que les conditions expérimentales concernant l'adsorption par coprecipitation de l'acide citriques sur l'hydroxyde de fer, en identifiant les différents types de complexes de surface avec les valeurs de leurs constantes de formation.

Le quatrième chapitre renferme deux parties. La première relate une description des techniques expérimentales employées, des protocoles établis, des conditions de préparation de différentes solutions et des méthodes d'analyse et de dosage utilisées relatives à l'adsorption du chrome par l'hydroxyde de fer, alors que la deuxième partie traite la théorie de complexation de surface de Cr(VI) sur l'hydroxyde de fer et faisant ressortir les différents types de complexes de surface avec les valeurs de leurs constantes de formation.

Finalement une conclusion générale récapitule tous les résultats importants auxquels cette étude a abouti et dessine les perspectives de développement de ce travail.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Le présent travail est consacré à la chimie de surface de l'hydroxyde de fer(III), l'adsorption et la complexation de surface de l'acide citrique et du chrome par ce matériau. Pour ce faire il est important de rappeler succinctement les propriétés physicochimiques de ces éléments. Ce chapitre rapporte ainsi quelques généralités bibliographiques concernant, les polluants organique et inorganique, à savoir, l'acide citrique et le chrome. Il donne un bref aperçu sur, le fer, les oxydes de fer et ses formes combinées, servant comme adsorbants efficaces dans le processus de séparation des polluants par adsorption. Il présente aussi un rappel synthétique sur les mécanismes physicochimiques du phénomène d'adsorption, de la chimie de surface des matériaux adsorbants et de la complexation de surface.

I-Généralités sur la chimie du fer

Pour Faciliter la compréhension du développement de nos expériences en vue d'une étude complète, il nous semble utile de rappeler quelques propriétés chimiques de ce métal.

I-1- configuration électronique

Le fer est le 26ème élément selon la classification périodique avec une masse atomique de 55,8g de numéro atomique (Z=26) et de configuration électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$. Il appartient à la première série de transition, caractérisée par la variété des degrés d'oxydation de ses éléments. Cet élément peut se trouver à l'état d'oxydations 2 et 3, mais la valeur la plus stable est (III).

I-2- Présence du fer dans l'environnement

Le fer est le quatrième élément en abondance sur terre, avec une part de 6% de la croûte terrestre. Le fer métallique avec toutes ses formes combinées est omniprésent dans l'environnement humain (construction, architecture, automobile, transports, machines, outils, réacteurs, câbles, aimants, pigments, peintures, encres, coloration des céramiques et du verre, photogravure, bandes magnétiques et la catalyse en chimie organique …etc). Aussi, cet élément est important à la vie de nombreuses espèces grâce à son rôle dans l'activité des protéines et des enzymes (Langford C.H et Carey J.H ., 1975), en assurant le transport d'oxygène dans les vaisseaux sanguins via l'hémoglobine, dont il est un principal constituant. On note également son rôle majeur dans les activités microbiennes dans le sol (Wagner I et al ., 1980).

La présence du fer dans les sources naturelles d'approvisionnement en eau est attribuable à la décomposition des roches et des minéraux, aux eaux acides de drainage des mines (Merk Index, Ninth ed., 1976), aux eaux de lessivage de décharges contrôlées (Kortum V et al, 1961), aux effluents d'égouts (Halladja. S., 2000), ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer (Kawaguchi.H., 1992). On trouve généralement le fer dans les eaux de surface sous forme de sels contenant du Fe(III) lorsque le pH est supérieur à 7. La plupart de

ces sels sont insolubles, ils coagulent et sédimentent vers les couches profondes en entraînant les traces de métaux toxiques. En milieu réducteur, comme dans certaines eaux souterraines, ou certains réservoirs, et en l'absence de sulfure et de carbonate, on peut trouver du Fe(II) soluble en concentration élevée (Mazelier P.,1997).

Le fer peut être complexé par différents types de ligands carboxylates (Christensen H., 1988), phénolates (Jayson G.G et al., 1973 ; Castini C et al., 2002), anions inorganiques tels que les ions chlorures (Brand N., 2000), et il peut aussi être engagé dans des réactions d'oxydoréduction avec d'autres éléments tels que le chrome (Loffler L et al., 2006), ou le cuivre (Mohapatra M et al., 2005).

I-3- hydrolyse du Fe(III)

L'hydrolyse de l'ion ferrique Fe(III) largement étudiée, conduit généralement à la formation d'hydroxocomplexes monomères, dimères et polymères, dont la nature a fait l'objet de plusieurs études qui sont parfois divergentes.

En 1991, McBride M.B et Kung K.H, ont montré qu'en solution aqueuse les atomes de fer(III) sont hydratés par 6 molécules d'eau formant un octaèdre régulier qui constitue la sphère interne de coordination ou d'hydratation (McBride M.B et Kung K.H., 1991), tandis que A.Anderson et C.Yost**,** ont décrit le processus d'hydrolyse des sels ferriques en solution aqueuse, d'une façon simplifiée. Ce processus repose sur quatre principales étapes, à savoir :

- la formation d'espèces de bas poids moléculaire tels que les monomères $Fe(OH)_2^+$; $FeOH^{2+}$et les dimères $Fe_2OH_2^{4+}$;
- La formation d'un polymère rouge cationique tel que $Fe_3OH_3^{6+}$; $Fe_3OH_4^{5+}$; $Fe_3OH_5^{4+}$;
- le vieillissement des polymères et la précipitation du fer ferrique sous forme d'hydroxyde $Fe(OH)_3$ et d'oxyde FeOOH ; Fe_2O_3 (Eric C.Yost et Marc A.Anderson., 1984).

I-4- Spéciation des espèces de Fe(III)

Le comportement du Fe(III) en solution aqueuse est très complexe et dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration initiale et la température.

Ainsi, en milieu non complexant acide et neutre les différents équilibres qui régissent le comportement de Fe(III) en solution aqueuse sont représentés par les équations suivantes :

$$Fe^{3+} + H2O \leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad K_1 \qquad \textbf{(I-1)}$$

$$Fe^{3+} + 2H2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+ \qquad K_2 \qquad \textbf{(I-2)}$$

$$2Fe^{3+} + 2H2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \qquad K3 \qquad \textbf{(I-3)}$$

dont les constantes d'hydrolyse K_1, K_2 et K_3, représentent les constantes des équilibres. Les valeurs de ces constantes obtenues à 298K et à force ionique 0.03 sont (Lu M.C, 2000):

$K_1 = 2{,}7\ 10^{-3}$ mol/L

$K_2 = 1{,}3\ 10^{-4}$ mol/L

$K_3 = 6{,}0\ 10^{-4}$ mol/L

La figure I-1 représente la distribution des 3 complexes aqueux de Fe(III) de bas poids moléculaire en fonction du pH (Lu M.C, 2000).

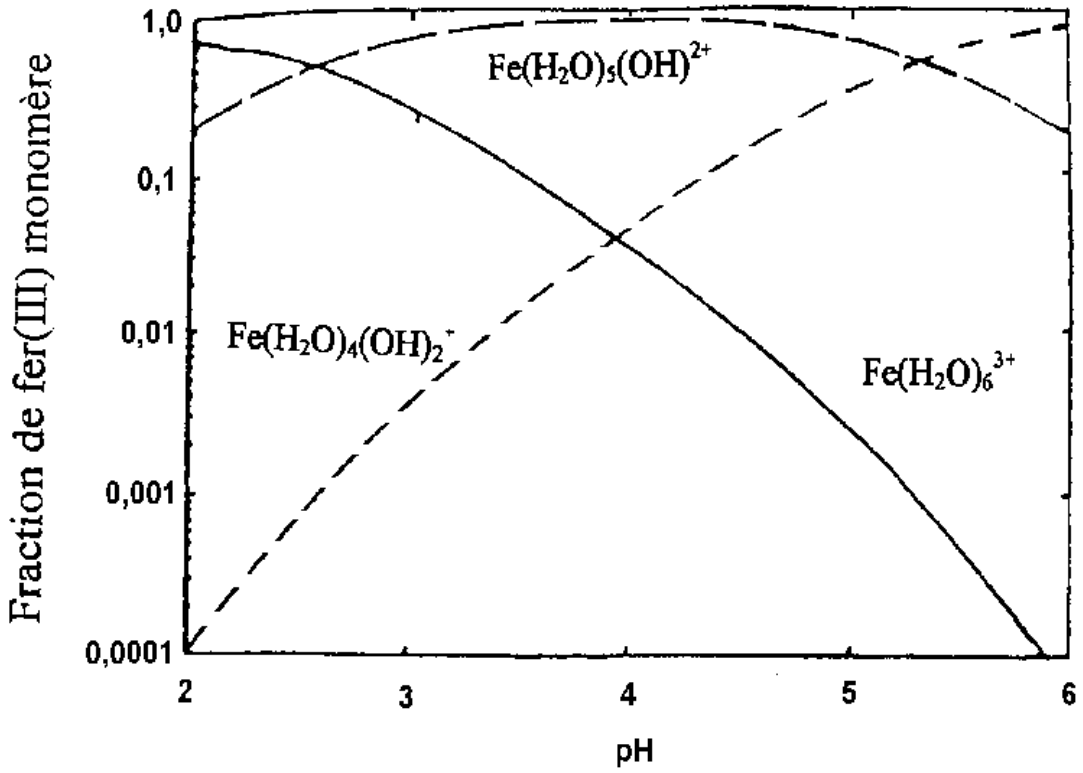


Figure I.1 : Diagramme de distribution des complexes monomères de Fe(III) en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à 0,03 selon Faust et Hoigné (Lu M.C, 2000).

I-5- Les oxyhydroxydes de fer III)

Les oxyhydroxydes de fer regroupent une grande diversité de phases oxydes- hydroxydes, notamment, l'oxyde de fer Fe_2O_3 et l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. qui ont une surface spécifique variant de 10 à 100 m^2/g (Waychumas, G.A, et al 2003). Cette caractéristique offre à ces matériaux une grande capacité d'adsorber les éléments traces dans les eaux de surface et souterraines. Ces matériaux possèdent des groupes fonctionnels hydroxyles amphotères qui subissent des réactions de protonation ou de déprotonation pour produire des charges de surface positives ou négatives en fonction du pH et du point de charge nulle (PZC).

II- Chimie de surface et propriétés physicochimiques de l'hydroxyde de fer (III)

La chimie de surface joue un rôle crucial dans le processus d'interaction impliqué dans le procédé de biosorption (Jolivet, J-P., 1994 ; Parks GA., 1965 ; Bérubé YD. et al., 1968). La surface du substrat sorbant est mieux décrite par les paramètres électrochimiques tels le point de charge nulle (PZC) et le point isoélectrique (PIE) (Rosenberg M. et Doyle RJ., 1990). En effet Le pH, pour lequel la charge de surface est nulle autrement dit la somme des charges

positives est égale à celle des charges négatives, est d'un intérêt particulier, car il n'y a plus de répulsion électrique entre les différentes particules. Dans le cas de la mobilité électro phorétique, ce pH est appelé point isoélectrique (IEP). Les valeurs de pH à PZC ou à IEP varient du fait de l'adsorption spécifique des cations ou anions à la surface des particules ou du fait de la présence d'hétérogénéités ou d'impuretés de surface (Morrison SR., 1980).

L'interaction sorbant-sorbat est caractérisée par le point de charge zéro PZC. Ce point décrit l'état de surface des matériaux sorbants lorsque la densité de charge électrique est égale à zéro. Ce point est d'une importance fondamentale dans la science de la surface. Il détermine la facilité avec laquelle un substrat est capable d'adsorber des ions potentiellement nocifs (Russel WB. et al. 1989 ; Lyklema, J.1995 ; Kirby, BJ, 2010 ; Hunter, R.J., 1989).

Ainsi, le phénomène de sorption dépend de plusieurs facteurs dont la charge électrique du biosorbant et son comportement vis-à-vis du sorbat ou polluant, régit par les forces coulombiennes.

Généralement, la technique mise à profit dans ce cas est la potentiomètrie qui consiste à réaliser des titrages acido-basiques sur des suspensions à base de sorbant en fonction de la force ionique µ. Lorsque le pH= PZC, ce titrage devient indépendant de µ. Lorsque le pH est inférieur au PZC, la charge de surface nette est positive cette charge est allouée au caractère basique du matériau. Cependant quand le pH est supérieur au PZC, celle-ci est négative et le caractère du sorbant est acide (Sastri MVC., 1942 et Pignon-Metivier, 2001). Cette situation se traduit par le graphe suivant.

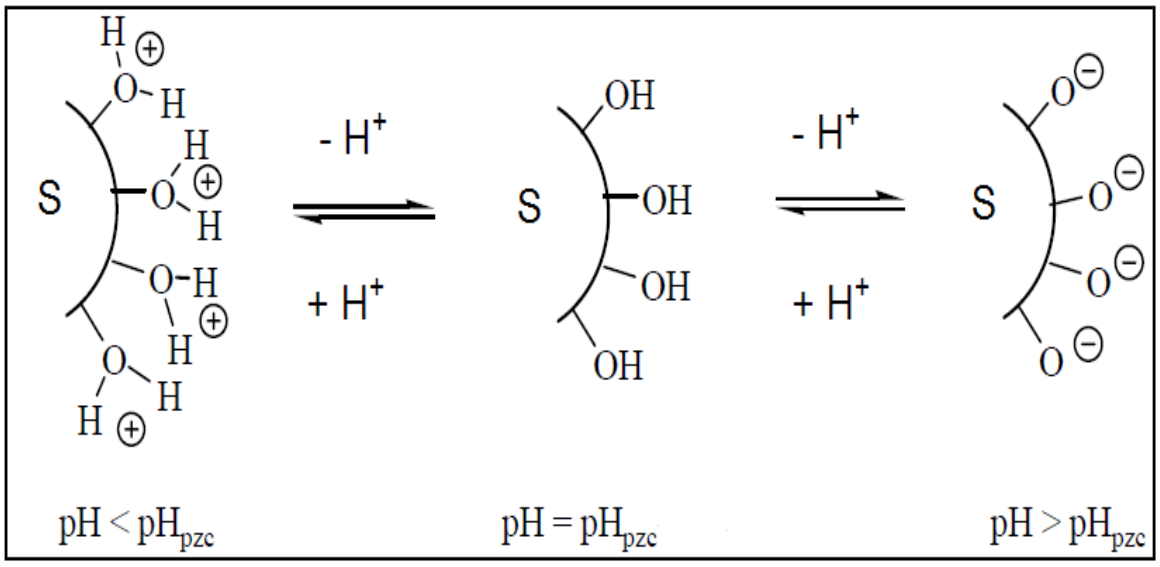


Figure I-2 : Réactions de protonation/ deprotonation des sites actifs d'un sorbant.

II-1- La charge de surface

Les groupements hydroxyles ($\overline{> S - OH}$) formés à la surface sont ionisables. Ils peuvent se protoner ou se déprotoner, générant ainsi une charge de surface. Elle dépend du degré d'ionisation de ces groupes fonctionnels, qui par réaction acide-base en solution, portent une

charge positive, nulle ou négative suivant la nature de l'oxyde et les caractéristiques de la solution en contact, comme le pH.

La densité de charge de surface (appelée souvent simplement charge de surface), rapportée à l'unité de surface, résulte du bilan des charges positives et négatives. Elle dépend de la concentration des protons dans la solution, donc du pH.

Par ailleurs, des anions ou des cations, impuretés ou espèces volontairement ajoutées peuvent se fixer en surface et modifier la charge. La présence de cette charge perturbe la distribution des ions en solution au contact avec le solide créant ainsi l'interface solide liquide ou double couche.

Expérimentalement, la charge de surface, σ_0, est calculée au moyen de la relation de l'éléctroneutralité.

$$|\overline{>S-OH_2}^{+}| + |H^+| + |B^+| = |\overline{>S-O}^{-}| + |OH^-| + |A^-| \qquad \textbf{(I-5)}$$

$$\sigma_0 = |\overline{>S-OH_2}^{+}| - |\overline{>S-O}^{-}| = -|H^+| - |B^+| + |OH^-| + |A^-| \qquad \textbf{(I-6)}$$

Où : $|\overline{>S-OH_2}^{+}|$ et $|\overline{>S-O}^{-}$ sont respectivement les concentrations en sites positifs et négatifs.

- $|H^+|$ et $|OH^-|$ sont respectivement les concentrations des ions H^+ et OH^- mesurées au moyen de l'électrode de pH.
- $|B^+|$ et $|A^-|$sont respectivement les concentrations en base et en acide ajoutées (Carine. M, 2007).

II-2- Point de charge nulle « PZC »

Pour beaucoup d'auteurs, le point de charge nulle (PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle. Autrement dit, le PZC correspond au pH où le bilan des protons, H^+, sorbés et désorbés est nul sans que la charge de surface soit nécessairement nulle. Le PZC, généralement déterminé par tirage acide-base, peut ne pas correspondre à une charge nulle, soit à cause d'une charge initiale, soit à cause de sorptions spécifiques d'espèces autres que H^+ (Carine. M., 2007).

En ce qui concerne, l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$, les études menées par Apello et Pstma ont conduit à la valeur de pH_{pzc} qui est de 8.5 (Appelo, C.A.J et Pstma, D., 2005).

II-3- Point isoélectrique (IEP)

Outre les ions OH^- et H^+ qui participent aux réactions acide-base avec les groupements hydroxyles de surface, d'autres espèces ioniques sont généralement présentes au niveau de l'interface et dans certains cas ces espèces peuvent se fixer sur l'oxyde par adsorption spécifique. On parle alors de point isoélectrique (IEP) qui correspond au pH où la

concentration des espèces positives en surface est égale à la concentration des espèces négatives.

Le IEP correspond à une charge effective nulle. Il est déterminé généralement par des méthodes électrocinétiques (électrophorèse, zétamétrie...) à la différence du PZC qu'on obtient le plus souvent par des méthodes de titrage. Notons que les valeurs de PZC et IEP seront égales en l'absence d'adsorption spécifique.

L'observation d'une différence entre ces deux valeurs est en fait un bon moyen pour mettre en évidence la sorption spécifique ou bien détecter la présence d'impuretés de type anionique ou cationique qui se traduira par la suite soit par une diminution, soit par une augmentation du IEP. Cette théorie sera abordée en détail dans le deuxième chapitre qui concerne l'étude de la chimie de surface de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$.

II-4- Le potentiel Zêta

Il s'agit de la charge qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent
quand elle est en solution. C'est un potentiel électrique mesuré au niveau du diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension au sein d'un milieu liquide. Il permet de caractériser la charge électrique au voisinage de la surface de la particule en fonction de son environnement.

Il s'agit de la charge qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. C'est un potentiel électrique mesuré au niveau du diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension au sein d'un milieu liquide. Il permet de caractériser la charge électrique au voisinage de la surface de la particule en fonction de son environnement.

C'est aussi un bon indicateur des interactions entre les particules et les espèces chargées présentes en solution.

II-5- Origine des charges électriques de surface

La charge électrique totale d'un minéral peut se décomposer en deux termes :

*La charge intrinsèque ;

*La charge de surface variable ;

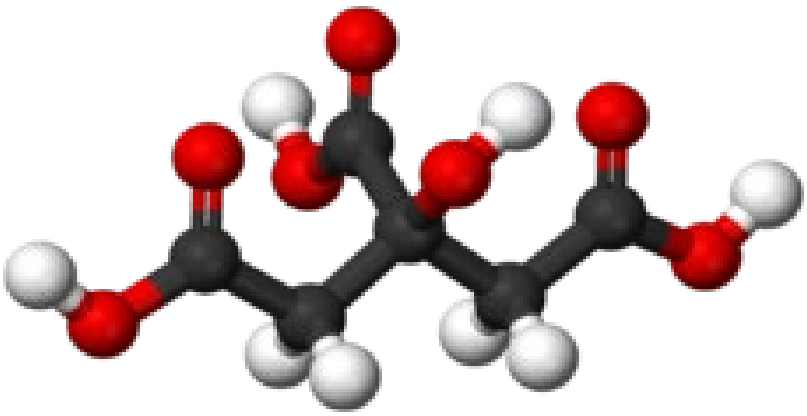
La charge intrinsèque est conditionnée par la structure et plus particulièrement par les substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Cette charge est fixe et indépendante de la composition de la solution. La charge de surface variable est créée par la protonation ou la déprotonation des sites fonctionnels et est différenciée de celle causée par les réactions chimiques entre les groupes fonctionnels de surface et les ions présents dans la solution. Les ions adsorbés peuvent être des ions déterminant le potentiel, c'est-à-dire des ions constitutifs de la structure du solide, ou des ions spécifiques. Ces derniers possèdent une affinité pour la surface, de nature chimique et non électrostatique. Ils peuvent s'adsorber sur une surface non

chargée ou de signe opposé. Ces ions ont donc la capacité de déplacer le PZC. Cette interaction dépend de la nature de l'ion adsorbé.

III-Elimination de la matière organique « Acide citrique »

III-1- Généralités sur l'acide citrique

L'acide citrique (acide 2-hydroxy-1,2, 3-propane tricarboxylique) dont le nom provient du citron est un acide alpha hydroxylé de formule chimique $C_6H_8O_7$(anhydre), $C_6H_8O_7,H_2O$ (monohydrate) est très diffus dans la nature. (MORETTI et FELIPPONE, 2000). Il est solide, blanc, incolore, inodore, d'une saveur excessivement aigre. Il intervient dans le métabolisme de nombreux animaux et plantes. En effet, l'acide citrique transporte le fer depuis les racines des plantes vers les feuilles où le complexe de citrate de fer(III) est efficacement photo-réactif, et ce pour minimiser les symptômes de la chlorose générée par le manque de fer dans les feuilles (Bienfait et Scheffers, 1992).



Formule semi développée et représentation 3D de l'acide citrique

C'est un triacide qui dispose de trois 3 fonctions carboxyliques avec 3 pKa voisins, ce qui donne l'avantage d'une plage tampon large. Les équilibres de dissociation sont représentés par les équations suivantes :

$$H_3A + H_2O \leftrightarrow H_2A^- + H_3O^+ \quad Ka_1 \quad (I\text{-}7)$$

$$H_2A^- + H_2O \leftrightarrow HA^{2-} + H_3O^+ \quad Ka_2 \quad (I\text{-}8)$$

$$HA^{2-} + H_2O \leftrightarrow A^{3-} + H_3O^+ \quad Ka_3 \quad (I\text{-}9)$$

avec ($A^{3-} = Cit^{3-} = C_6H_5O_7^{3-}$).

Les valeurs Co-logarithmiques des constantes de dissociation sont respectivement pK_{a1}=3,13 ; pK_{a2}=4,76 et pK_{a3}=6,4.

III-2- Complexation de l'acide citrique par le fer(III)

Dans la littérature, Hamm et al (Hamm, et al., 1954) ont montré que le complexe de Fe/Citrate est un complexe de stœchiométrie 1:1. ils ont proposé plusieurs formes des complexes de Fe/Citrate en fonction du pH. La forme $FeHCit^{+}$ est considérée comme majoritaire dans les milieux très acides pH<2, alors que FeCit domine dans la gamme de pH compris entre 2 et 3, tandis que l'espèce $FeOHCit^{-}$ est abondante lorsque le pH varie entre 4 et 6. En milieu très basique, le pourcentage d'abondance du complexe $Fe(OH)_2Cit^{2-}$ est presque totale (Hamm et al., 1954; Field, T.B., et al., 1974).

Quant aux constantes de formations de ces complexes, elles ont fait l'objet de plusieurs études (Hamm et al., 1954) et sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau I-1 : Constantes de formation des différentes formes du complexe de Fe-Citrate en solution à T = 25 °C et à force ionique égale à 1,0

La forme du complexe	Constante de formation du complexe (K)
$FeHCit^{+}$	$2{,}0\times10^{6}$
FeCit	$7{,}0\times10^{11}$
$FeOHCit^{-}$	$2{,}5\times10^{9}$
$Fe(OH)2Cit^{2-}$	$8{,}0\times10^{1}$

III-3- Utilisation de l'acide citrique

L'acide citrique depuis longtemps et jusqu'à nos jours connait une importance particulière dans les différents domaines. En industrie agroalimentaire, il est utilisé comme additif alimentaire, en l'occurrence dans les boissons et les confitures (MEYER. A., et al. 2004). Il aussi est utilisé dans les détergents pour complexer les métaux grâce à son pouvoir de séquestrer les ions métalliques pour former des complexes hydrosolubles (Terrence et al., 1974 ; Hamm et al., 1954 ; Lanford et Quinan, 1948 ; Bobtelsky et Jordan, 1947).

Néanmoins, en industrie pharmaceutique, il est largement utilisé dans la production des produits cosmétiques et permet la conservation des produits sanguins. En outre, il favorise la croissance des os en facilitant l'assimilation du calcium et réduisant la taille de ses cristaux.

III-4- Effets nocifs de l'acide citrique

L'acide citrique est biodégradable et n'est pas toxique pour l'homme ni pour l'environnement. Cependant, comme tout acide, il est irritant de la peau et des yeux et peut provoquer des

brûlures s'il entre en contact prolongé avec des muqueuses. Il doit donc être utilisé avec quelques précautions.

Par ailleurs, l'acide citrique peut être néfaste pour la santé. En effet, il peut attaquer l'émail dentaire, il favorise aussi la bio-sorption de métaux comme le plomb ou l'aluminium. Ce qui peut porter atteinte à l'activité du cerveau et conduire à des troubles de mémoire et d'apprentissage.

IV- Elimination des métaux lourds « chrome »

IV-1- Propriétés physico-chimiques du chrome.

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr avec une masse atomique de 51,996 g, de numéro atomique (Z=24) et de configuration électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$, il appartient au groupe 6 du tableau périodique et fait partie de la famille des métaux de transition caractérisée par la variété des degrés d'oxydation de ses éléments. Le chrome est souvent en substitution de fer et peut se trouver à l'état d'oxydations (III) et (VI).

Le tableau I-2, regroupe un certain nombre de propriétés physico-chimique de ce métal à l'état ordinaire solide.

Tableau I-2 : Divers propriétés physico-chimiques du chrome (État ordinaire Solide).

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] $3d^5\ 4s^1$
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13,1
Oxyde	Acide
Point de fusion	1 875 °C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol^{-1}
Énergie de vaporisation	34,3 kJ mol^{-1}
Volume molaire	$7{,}23\times10^{-6}$ m^3mol^{-1}
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

IV-2- Domaines d'application du chrome (VI).

Le chrome est caractérisé par sa solidité, sa dureté et sa résistance à la corrosion. Il est largement employé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome, d'acier inoxydable, d'acier rapide, des alliages de fonte et des alliages non ferreux. Il sert aussi à la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaises, de mortiers et de produits mis en forme par moulage.

En industrie chimique, généralement se sont les bichromates qui sont les plus utilisés, particulièrement, dans la tannerie, la peinture, la teinture, la céramique et le traitement du bois (Gode F et al.., 2005 ; Langård S., 1982; USEPA, 1984b ; Nriagu J.O., 1988).

Cependant, le stockage inadapté, les structures défaillantes et l'activité humaine par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels…), a changé sa répartition et sa concentration naturelles le rendant dangereux. Cet élément présent dans les eaux de surface souterraines cause de graves problèmes sur la santé humaine et le milieu récepteur.

IV-3- Toxicité du chrome(VI)

Le chrome hexavalent est considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques pour l'être humain (Torresdey J.LG., et al.., 2000 ; Karthikeyan T., et al.., 2005). Sous cette forme, le chrome est très soluble dans l'eau, ce qui lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes, et constitue par conséquent un grave problème pour la santé.

Par ailleurs, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline (Alloway B.J., 1995 ; DeFlora S., 1989 ; Otabbong E., 1990), toutefois une carence peut être à l'origine des éruptions cutanées, de l'anémie et même du cancer (Otabbong, 1990; Norseth T., 1981 ; Mohanty K., et al.., 2005).

IV-4- L'acide chromique en milieu aqueux.

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 qui se dissocie sous forme ionique ($HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-}) selon les équations suivantes :

$$H_2CrO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCrO_4^- \qquad pKa_1=1,14 \qquad (I\text{-}10)$$

$$HCrO_4^- + H2O \leftrightarrow H3O^+ + CrO_4^{2-} \qquad pKa_2=6,34 \qquad (I\text{-}11)$$

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, est donné par la figure I-3.

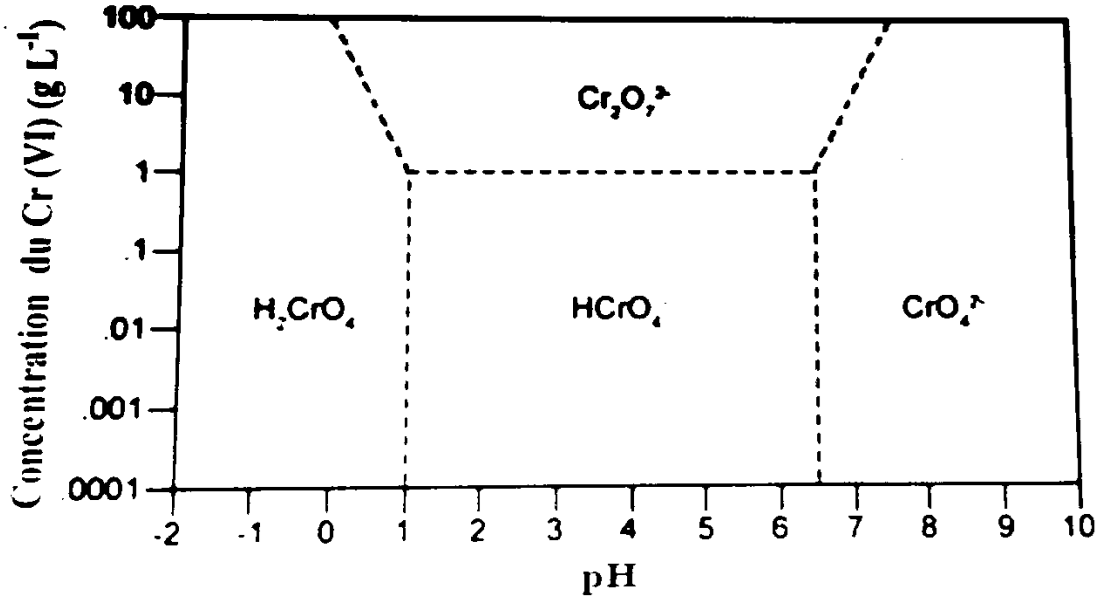


Figure I-3 : Diagramme de la répartition des espèces chromiques en fonction du pH.

V-Aspects physico-chimiques des interactions solide-liquide

V-1- Interface solide-liquide

Une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse constitue un système biphasé. Les deux phases solide et liquide en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges, qui mettent en jeu des réactions physiques et/ou chimiques. La figure I-4, schématise l'échange des espèces qui peut avoir lieu à l'interface solide/solution.

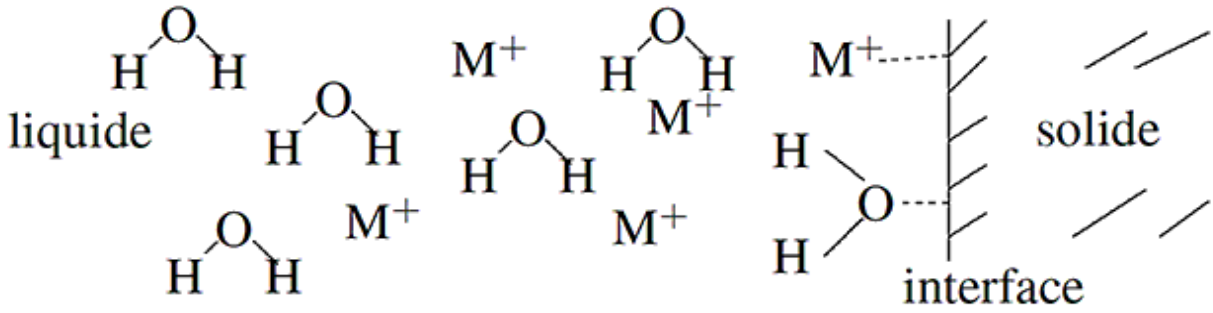


Figure I-4: Phénomènes à l'interface solide –liquide.

V-2- Complexation de surface

Il est évident que les phénomènes de complexation et de précipitation sont les majeures réactions de remédiation in situ des sols contaminés par les métaux lourds. Les modèles de complexation de surface décrivent la sorption basée sur l'équilibre de réaction de surface. À l'instar de la complexation aqueuse, les réactions de complexation de surface sont considérées comme des réactions rapides et sont contrôlées par la thermodynamique des réactions.

Le mode de fixation sur une surface poreuse consiste en la création de liaisons covalentes entre le matériau et les ions métalliques. Le couplage covalent se fait généralement avec un

matériau fonctionnalisé insoluble dans l'eau capable de complexer ou de précipiter les espèces métalliques en solution. Lorsque le matériau est fonctionnalisé par des substances complexantes, l'interaction solide- métal implique des sites favorisant la complexation par la surface fonctionnalisée, qui s'opère en deux étapes. Elle consiste en l'activation de la surface peu active du matériau, afin de lui donner une nouvelle réactivité chimique, pour retenir une bonne quantité du métal. La nature exacte des réactions chimiques impliquées dépend fortement du type de surface.

Une propriété fondamentale de la surface d'oxyde métallique est sa tendance à développer une charge de surface lorsqu'il est en contact avec l'eau. Cela va générer des effets électrostatiques dans le voisinage de la particule chargée. La charge de surface est donc un paramètre très important par rapport aux nombreuses caractéristiques des matériaux dispersés. Par exemple, il affecte la stabilité colloïdale et la capacité de sorption des différentes espèces ioniques à partir de la phase aqueuse.

Dans la théorie de complexation de surface, les réactions de sorption sont décrites en termes de réactions chimiques entre des groupes fonctionnels de surface (sites) et des espèces chimiques dissoutes.

Afin de tenir compte également des effets électrostatiques mentionnés ci-dessus une description de la nature d'une surface chargée doit être incluse.

V-2-1- La charge électrostatique de la surface d'un colloïde

La charge de surface portée par les particules colloïdales provient de l'ionisation de leurs groupements de surface. Ces groupements de type $\overline{>S-OH}$ sont amphotères et peuvent s'ioniser, selon le pH de la solution en, $\overline{>S-O}^{-}$ ou $\overline{>S-OH_2}^{+}$. Ce sont ces entités ioniques qui interviennent dans les interactions répulsives entre suspensions colloïdales. La distribution de ces charges est hétérogène à proximité de la surface solide. En effet, la surface des particules est entourée principalement de contre-ions, alors que les co-ions (ions de même charge que ceux de surface) sont repoussés loin de la suspension. L'ensemble des charges de surface et les contre-ions, est dit double-couche électrique ou double-couche ionique**.**

IV-2-2- Modèles de complexation de surface

Les premiers modèles de complexation de surface ont été développés il y a environ 50 ans (Stumm, W., et al.., 1970 ; Schindler, P.W. et al., 1972). Depuis lors, un grand nombre de publications ont été consacrées à l'élaboration des modèles plus ou moins sophistiqués de sorte que les données expérimentales peuvent être très bien exploitées. Toutefois, les concepts fondamentaux sur lesquels sont basés tous les modèles de complexation de surface, restent presque les mêmes. Dzombak et Morel (Dzombak, D.A. and Morel, M.M, 1990) résument ces concepts comme suit :

- La sorption d'oxydes a lieu dans des sites spécifiques de la surface de coordination d'une manière analogue à des réactions de complexation en solution.
- Les réactions de sorption peuvent être décrites quantitativement par les équations de la loi de masse.
- L'effet de la charge de surface sur la sorption peut être pris en considération par l'application d'un facteur de correction dérivé de l'impact des interactions coulombiennes dans la double couche sur la loi de masse (équilibre) des réactions de surface.

Les modèles de complexation de surface sont des modèles couplant une certaine géométrie de l'interface solide/solution, encore appelée double couche électrique à un modèle de site de surface.

V-2-3-Organisation de la double couche électrique

V-2-3-1-Théorie de la double couche

Les surfaces des particules minérales sont le plus souvent chargées. Plusieurs effets peuvent être à l'origine de cette charge. Le premier d'entre eux, et qui doit être invoqué quel que soit la nature de la particule minérale investiguée, vient du fait que les atomes présents à la surface des particules ne sont pas dans le même environnement que ces mêmes atomes au cœur de la particule. Le nombre de coordination de l'atome de surface est donc réduit par rapport à celui du même atome au cœur du cristal car des liaisons sont manquantes. Pour pallier à cet état énergétique non favorable, les atomes de surfaces adsorbent des molécules d'eau. Par effet Wien, ces molécules d'eau adsorbées peuvent se dissocier et former des groupements de surface de type $\overline{>S-OH}$. Ces groupements peuvent aisément capter ou libérer des protons H^+ en fonction du pH du milieu pour former des espèces de surface chargées telles que : $\overline{>S-OH_2}^+$, $\overline{>S-O}^-$.

Le fait que les particules soient chargées induit la création d'une double couche électrique autour d'elles. Cette zone est appelée interface solide/solution dans laquelle des ions et contre-ions s'organisent pour compenser la charge de surface.

Les différents modèles de complexation de surface existants dans la littérature ne différent entre eux que par la façon dont les ions s'organisent quantitativement et géométriquement dans la double couche pour compenser la charge de surface. Parmi ces modèles on cite les suivants :

a. théorie de Helmholtz : une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée) ;

b. - théorie de Gouy-Chapman : Les premiers à avoir décrit la double couche électrique sont Gouy et Chapman. Ils considèrent que les ions et contre-ions sont des charges ponctuelles qui s'organisent dans une double couche dite « diffuse », régie par l'équation de Poisson-Boltzmann décrivant la relation charge/potentiel. Ce modèle suppose que les contre-ions

balançant la charge de surface n'aient pas une taille excessive et soient directement adsorbés à la surface, la couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde et la neutralité est obtenue à une plus grande distance (couche diffuse) ;

c- théorie de Stern : Cette théorie combine les deux théories précédentes. En effet, Stern a pris en compte que les ions et contre-ions avaient une dimension (rayon ionique) et pouvaient être entourés d'une sphère d'hydratation. De ce fait, certains contre-ions ou ions ne pouvaient s'approcher qu'à une distance finie de la surface chargée sur un plan nommé plan de Stern. La zone entre la surface chargée et ce plan est dénommée couche de Stern. Généralement, les ions adsorbés sont sous forme de complexes de sphère interne (perte totale ou partielle de leur sphère d'hydratation par rapport à leur sphère d'hydratation dans l'eau bulk), localisés directement sur la surface chargée de la particule (c'est le cas le plus souvent des ions de l'eau H^+ et OH^-) (Grahame, D.C., 1947).

En revanche, les ions ou contre-ions présentant une sphère d'hydratation significative (complexe de sphère externe) sont localisés sur le plan de Stern (Sposito G ., 1986).

Parfois, la couche de Stern est subdivisée en deux sous-couches, dénommées couches interne et externe de Stern ou de Helmholz (Figure I-5), pour prendre en compte l'adsorption de différents solutés différant par leur sphère d'hydratation et/ou d'encombrement stérique.

La figure I-5 : montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales.

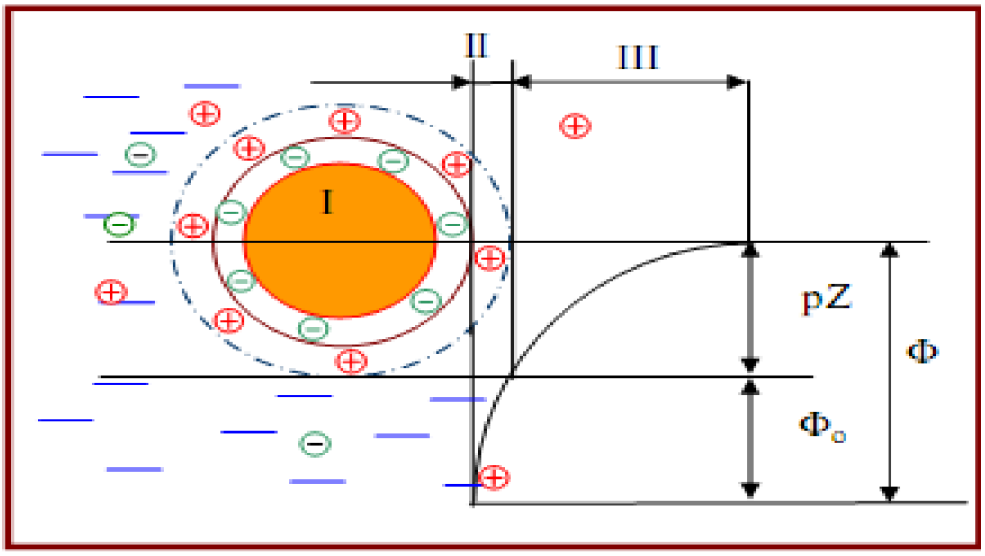


Figure I-5: Potentiel électrique de particules colloïdales

I : Particule colloïdale

II : Couche adhérée de Stern

III : Couche diffuse de Gouy-Chapman

Φ : Potentiel total à l'interface

Φo : Potentiel différentiel dans la couche adsorbée

pZ : Potentiel zéta

Un colloïde se caractérise par deux potentiels (Sposito. G., 1986) :

- Le potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
- Le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.

Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde mais Malheureusement, non mesurable par des méthodes simples (Sposito. G., 1986).

Le potentiel zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse (Zhang. Y et al., 2008).

$$Z = \frac{k * \mu * me}{\varepsilon}$$

pZ : potentiel Zéta (V)

k : fonction du diamètre de la particule et de l'épaisseur de la double couche

μ : viscosité dynamique ;

me : mobilité éléctrophoretique

ε : constante diélectrique du milieu

Dans tous les cas, les ions (ou contre-ions) sont localisés sur un plan et de ce fait les couches de Stern (interne ou externe) peuvent être assimilés à des condensateurs plans idéaux (2 plans chargés séparés par du vide). Dans ce cadre, la charge de surface du plan le plus chargé (en valeur absolue) est reliée linéairement à la différence de potentiel régnant entre ce plan et le plan le moins chargé via un paramètre appelé capacitance.

Le modèle pour lequel seule la couche interne de Stern est présente et pour lequel la couche diffuse est négligée est appelé modèle à capacité constante (CCM). Ce modèle est utilisé généralement pour des forces ioniques importantes et lorsque les espèces sont adsorbées sous la forme de complexes de sphère interne. Il a été développé davantage par Schindler, Gamsjäger et Stumm. Dans ce modèle, le potentiel électrique dans la solution décroit en fonction de la distance x depuis la particule chargée.

Le modèle de double couche diffuse (DDLM) suppose que tous les ions soient adsorbés sur la surface chargée, qui plus est plane et infinie. En revanche, il suppose l'existence d'une couche diffuse. Il a été proposé entre autre par Stumm et al. (1970) et Huang and Stumm (1973).

Notons que tous ces modèles ont principalement été proposés pour des oxy-hydroxydes de fer tels que la goethite, l'hématite et la ferrihydrite.

V-2-4-Modèles des sites de surface

Le modèle basé sur la charge de surface des oxyhydroxydes est appelé modèle de complexation de surface. Les modèles les plus simples sont le modèle 2-pk monosite et 1-pk monosite, le plus élaboré est le modèle 1-pK multisites (MUSIC).

V-2-4-1- Description du modèle 2-pk monosite

En plus des modèles d'organisation de la double couche électrique (CCM, DDLM, TLM), il faut ajouter un modèle qui décrit les sites présents à la surface des particules et leurs charges électriques associées. Le premier a été développé pour des oxydes et oxy-hydroxydes de fer (Parks G.A., et al, 1965) et était basé sur une description à 2pK de la réactivité du site de surface (site amphotère susceptible de capter et libérer un proton dans la gamme de pH de stabilité de l'eau). Ce modèle considère que la charge portée par le site de surface (>S ou >O) est un nombre entier (+1, 0, -1), indépendant de son environnement cristallographique à la surface du minéral. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que les groupements fonctionnels hydroxyles (OH) sont d'un seul type et qu'ils sont des sites amphotères capables de se protoner ou se déprotoner. Ils peuvent se trouver sous une des trois formes : $\overline{>S-O}^{-}$, $\overline{>S-OH_2}^{+}$ ou $\overline{>S-OH}$ (où M=S représente l'atome métallique de l'oxyde). On suppose que les réactions acide-base sont réversibles. Les constantes de réactions qui leur sont associées sont données par la loi d'action de masse. Ces réactions acide-base et les constantes de réactions associées peuvent être écrites de la manière suivante :

$$\overline{>S-OH} + H^+ \leftrightarrow \overline{>S-OH_2}^{+} \qquad K^+ = |\overline{>S-OH_2}^{+}| \,/\, |\overline{S-OH}|\,|H^+| \qquad \textbf{(I-12)}$$

$$\overline{>S-OH} \leftrightarrow \overline{>S-O}^{-} + H^+ \qquad K^- = |\overline{>S-O}^{-}|\,|H^+| \,/\, |\overline{>S-OH}| \qquad \textbf{(I-13)}$$

Où K^+ et K^- représentent les constantes d'équilibre des réactions acide-base, K^+ étant la constante de protonation et K^- la constante de déprotonation. Les termes entre crochets représentent les concentrations en sites de surface et $|H^+|$ la concentration des ions H^+ à la surface.

Au point de charge nulle, la concentration en sites positifs est égale à la concentration en sites négatifs, on peut écrire alors :

$|\overline{>S-OH_2}^{+}| = |\overline{>S-O}^{-}|$

D'après **(I-12)** et **(I-13)** on peut écrire :

$$|H^+|^2 = K^- / K^+ \qquad \textbf{(I-14)}$$

Comme au point de charge nulle pH = PZC, le PZC peut être exprimé à partir de l'équation **(I-14)** par :

$$pH_{PZC} = \tfrac{1}{2}\,(pK^- - pK^+) \qquad \textbf{(I-15)}$$

Ce modèle est le plus utilisé pour caractériser la réactivité de surface des solides. Mais sa faiblesse est qu'il ne considère qu'un seul type de site et que ce site est amphotère. En effet, il est fort probable que les constantes K^+ et K^- dépendent de l'orientation cristallographique des surfaces et de la nature des sites fonctionnels $\overline{>S-OH}$.

V-2-4-2 Description du modèle 1-pK multisites (MUSIC)

Pour tenir compte de la position cristallographique et donc de la coordination des atomes de surface, le modèle MUSIC a été proposé (Hiemstra, T., et al., 1989). Cette approche est basée sur le principe de Pauling (1929) proposé pour des structures ioniques pour lesquelles la charge portée par un cation est entièrement compensée par les charges négatives des anions avec lequel il est coordonné. Ce principe permet de prédire la valence de liaison v d'un cation metallique (M ou S) en fonction de sa coordinance et du nombre d'anions avec lequel il est coordonné selon la relation suivante :

La réactivité des groupes de surface qui est liée à la protonation et à la deprotonation de $\overline{>S-OH}$ dépend du nombre de coordination du métal et des atomes d'oxygène de surface. Ainsi la charge partielle **δ** portée par le groupe $\overline{>S-OH}$ est donnée par :

$$\delta = n\,v - p \qquad \textbf{(I-16)}$$

Avec : n : le nombre d'atome (M=S) liée à l'oxygène de surface.

v : la valence de la liaison S-O

p: le nombre de protons portés par l'atome d'oxygène.

Les réactions de protonation de la surface sont :

$$\overline{>S_n-O}^{(nv-2)} + H^+ \leftrightarrow \overline{>S_n-O}^{(nv-1)} \qquad K_{n,1} \qquad \textbf{(I-17)}$$

$$\overline{>S_n-O}^{(nv-1)} + H^+ \leftrightarrow \overline{>S_n-O}^{(nv)} \qquad K_{n,2} \qquad \textbf{(I-18)}$$

Où : $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$, représentent les constantes d'équilibre.

V-2-4-3- Description du modèle 1-pK monosite

Le modèle 1-pK monosite est un cas particulier du modèle MUSIC. L'hypothèse considérée est que le solide est constitué d'un seul type de site de surface réactif (Bolt, G.H., et al 1982). La réaction mise en jeu dans ce cas est :

$$\overline{>S-OH^{\frac{1}{2}-}} + H^+ \leftrightarrow \overline{>S-OH_2^{\frac{1}{2}+}} \qquad \textbf{(I-19)}$$

La constante d'équilibre acide-base, K, est alors écrite ainsi :

$$K = |\overline{>S-OH_2^{\frac{1}{2}+}}| \,/\, |\overline{>S-OH^{\frac{1}{2}-}}|\,|H^+|$$

Au PZC, $|\overline{>S-OH_2^{\frac{1}{2}+}}| = |\overline{>S-OH^{\frac{1}{2}-}}|$, K prend alors la forme de :

$$K = 10^{PZC} \qquad \textbf{(I-20)}$$

V-2-5- Réactions de complexation de surface

Dans les modèles SCM traditionnels, toutes les réactions sont considérées à l'équilibre. À titre d'exemple, les réactions de protolyse de surface, où H^+ se transfère entre les produits chimiques, sont données par :

$$\overline{>S-OH} + H^+ \leftrightarrow \overline{>S-OH_2}^+ \qquad K^+ = |\overline{>S-OH_2}^+| \,/\, |\overline{S-OH}|\,|H^+| \qquad \textbf{(I-21)}$$

$$\overline{>S-OH} \leftrightarrow \overline{>S-O}^- + H^+ \qquad K^- = |\overline{>S-O}^-|\,|H^+| \,/\, |\overline{>S-OH}| \qquad \textbf{(I-22)}$$

Où, le $\overline{>S-OH}$ représente une espèce ou un groupe fonctionnel sur une surface solide. Dans la première réaction, $\overline{>S-OH}$ gagne un H^+ et devient chargé positivement. Dans la deuxième réaction, $\overline{>S-OH}$ perd un H^+ et devient chargé négativement. Les constantes d'équilibre apparent K_{app} décrivent la relation entre les activités de différentes espèces, écrites dans le même format que nous le faisons pour les complexations aqueuses, sauf que nous incluons maintenant les activités des espèces solides.

V-2-6- Réactions avec les cations

les réactions d'adsorption des cations métalliques M de charge positive m, sont représentées par les équations données ci-après :

$>\overline{SOH} + M^{m+} \Leftrightarrow \overline{>SOM^{m-1}} + H^+$, $K1=|\overline{>SOM^{m-1}}||H^+| / |>\overline{SOH}||M^{m+}|$ **(I-23)**

$2>\overline{SOH} + M^{m+} \Leftrightarrow \overline{>(SO)2M^{m-2}} + 2H^+$, $K2=|\overline{>(SO)2M^{m-2}}||H^+|^2 / |>\overline{SOH}|^2|M^{m+}|$ **(I-24)**

V-2-7- Réactions avec les anions

Pour un ligand anionique L avec une charge négative *l*, les réactions sont représentées par:

$>\overline{SOH} + L^{l-} + H^+ \Leftrightarrow \overline{SOH_2L^{(l-1)-}}$, $K1=|\overline{SOH_2L^{(l-1)-}}| / |>\overline{SOH}||L^{l-}||H^+|$ **(I-25)**

$>\overline{SOH} + L^{l-} + 2H^+ \Leftrightarrow \overline{SOH_2HL^{(l-2)-}}$, $K2=|\overline{SOH_2HL^{(l-2)-}}| / |>\overline{SOH}||L^{l-}||H^+|^2$ **(I-26)**

Dans ces réactions, $>\overline{SOH}$, $\overline{>SOH_2^+}$, $>\overline{SO^-}$ représentent les sites de surface pour le groupe fonctionnel sorbant, alors que, $\overline{>SOM^{m-1}}$, $\overline{>(SO)2M^{m-2}}$, $\overline{SOH_2L^{(l-1)-}}$, $\overline{SOH_2HL^{(l-2)-}}$ représentent les complexes de surface.

V-2-8- Nature des complexes de surface

V-2-8-1 Complexes de sphère interne

Les cations en solution aqueuse, en particulier ceux des métaux de transition, sont prompts à former des complexes avec des ligands *aqua* H_2O ou *hydroxo* HO^-. La figure I-6, illustre les processus analogues à la surface d'un oxyde métallique ayant développé des sites de surface. Au contact d'un site de surface $\overline{>S-OH}$, les espèces cationiques forment un complexe de sphère interne**,** dans lequel les liaisons chimiques formées entre le métal et la surface sont fortes et constituent un facteur de non-réversibilité. La géométrie la plus favorable du complexe dépend de la configuration électronique du métal comme des équilibres thermodynamiques de complexation, et peut être monodentée (mise en jeu d'un seul site de surface) ou bidentée (mise en jeu de deux sites de surface). Les constantes de formation de ces complexes mettent en évidence la libération d'ions H^+ en solution. Ce mode de complexation serait thermodynamiquement favorisé lorsque le pH de la solution augmente.

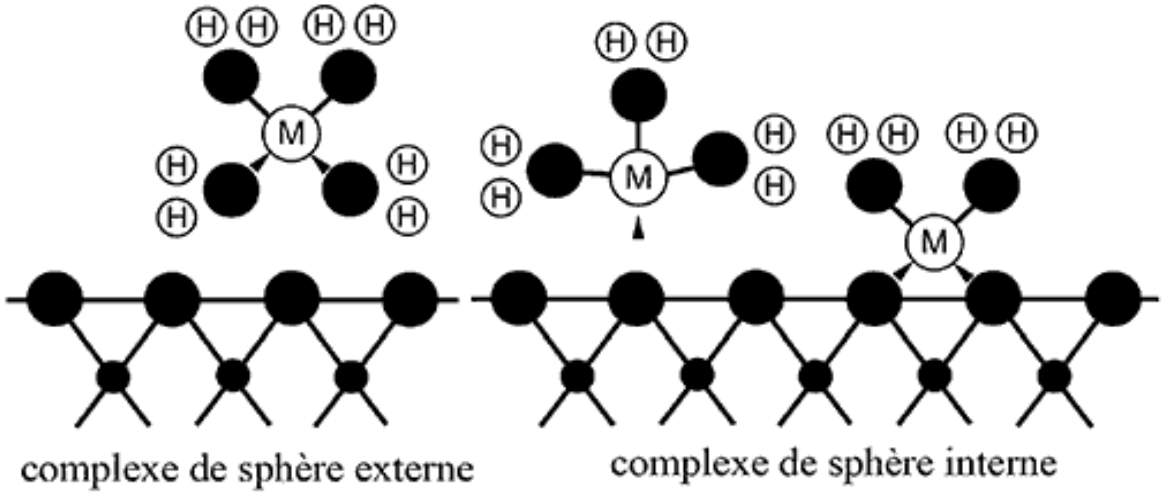


Figure I-6 : Illustration des complexes internes et externes à l'interface solide- solution

Nous donnons ci-dessous des exemples de complexes de sphère interne pour les cations (Na^+, Cr^{3+}, Pb^{2+}…) et les anions (CrO_4^-, SeO_3^{2-}…).

$$>\overline{S-OH} + M^{m+} \leftrightarrow \overline{>S-OM}^{m-1} + H^+ \quad \text{monodenté}$$

$$\begin{matrix} >\overline{S-OH} \\ >\overline{S-OH} \end{matrix} + M^{m+} \leftrightarrow \begin{matrix} \overline{>S-O} \\ \overline{>S-O} \end{matrix} \diagdown\!\diagup M^{(m-2)+} + 2H^+ \quad \text{bidenté}$$

$$>\overline{S-OH} + L^{l-} \leftrightarrow \overline{>S-L}^{(l-1)-} + OH^- \quad \text{mononucléaire}$$

$$\begin{matrix} >\overline{S-OH} \\ >\overline{S-OH} \end{matrix} + L^{l-} \leftrightarrow \begin{matrix} \overline{>S} \\ \overline{>S} \end{matrix} \diagdown\!\diagup L^{(l-2)-} + 2H^+ \quad \text{binucléaire}$$

La réactivité des anions vis-à-vis de la surface est appréhendée différemment. Dans ce cas, c'est le métal inhérent à la surface S qui constitue l'atome central du complexe de surface. La formation de ce dernier équivaut à un échange de ligand entre l'anion réactif L^{l-} et l'ion hydroxyde OH^-. Dans ce cas, la coordinence de l'anion est déterminée par les équilibres thermodynamiques de formation du complexe, lequel peut être mononucléaire (un seul atome métallique S de surface) ou binucléaire (deux atomes S). La libération d'ions OH^- en solution traduit le fait que l'abaissement du pH de la solution favorise la sorption des anions par complexation de surface.

En outre, au contact d'un site de surface protonné $\overline{>S-OH_2}^+$, les anions peuvent également former un complexe de sphère externe régi par les interactions faibles (forces de dispersion, forces de Van der Waals, liaisons hydrogène) et les forces électrostatiques entre la sphère de solvatation de l'anion et la surface positivement chargée. Enfin, citons le cas de complexes

ternaires qui peuvent être observés par mise en présence d'un mélange d'électrolytes anioniques et cationiques au contact d'une surface hydroxylée.

V-2-8-2- Complexes de sphère externe

Les complexes de sphère externe sont généralement, des cations et anions solvatés comme le montre la figure I-6.

V-2-9- Sites de surfaces d'adsorption

Pour différents minéraux, le nombre de sites de surface diffère considérablement en fonction de leurs propriétés de surface. L'abondance des sites de surface est importante pour déterminer la capacité totale de sorption.

Les concentrations des sites de surface sont accessibles, soit par le calcul en utilisant des modèles de sorption théoriques basés sur l'électrostatique, soit expérimentalement par des méthodes de titrage acido-basique ou potentiometrique. En effet, la réactivité des sites de surface est cinétiquement dominée par les réactions acido-basiques, et les sites $\overline{>S-OH}$ sont considérés comme des bases de lewis qui réagissent avec les cations métalliques, tandis que les sites $\overline{>S-OH_2}^{+}$ sont des acides de lewis qui réagissent avec les anions. En conséquence, l'adsorption des cations et oxoanions est considérée comme une série de réactions compétitives vis-à-vis des sites de surface.

Au cours de ce travail, nous avons adopté la méthode potentiometrique basée sur le dosage acido-basique pour le calcul des concentrations des sites de surface.

V-2-9- 1-Differents types des sites d'adsorption

Les produits chimiques organiques et inorganiques sont généralement sorbés au niveau des groupes fonctionnels de surface hydroxyles qui sont situés au niveau des liaisons rompues et aux sites de bordure ou périphériques sur les minéraux ayant des charges négatives excessives (Baeyens, B., et Bradbury, M.H., 1997). Deux types de sites de sorption sont identifiés : les sites "forts" $\overline{>S-OH}$ qui ont une faible capacité et une affinité de sorption élevée et dominent l'absorption d'adsorbat à de faibles concentrations et les sites "faibles" $\overline{>SW-OH}$ caractérisés par une capacité considérablement grande, mais une affinité de sorption beaucoup plus faible.

V-3- Précipitation.

C'est le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous formes d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures (Macchi G, et al.., 1996 ; Sugiyama .S, et al.., 2003). Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (Ks).

Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé. Ce phénomène est réversible en fonction de pH et de la concentration en éléments de la solution. Les réactions de précipitation vont aussi dépendre d'autres paramètres comme la température ou le potentiel d'oxydoréduction.

La précipitation est considérée comme le phénomène le plus important, après l'adsorption, parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides. Elle conduit à la formation d'une nouvelle phase. La précipitation, généralement après dissolution, correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide selon l'équilibre général :

$$nM^{a+}(aq) + mL^{b-}(aq) \leftrightarrow M_nL_m(s) \qquad \textbf{(I-27)}$$

Le précipité formé s'édifie en deux phases : la nucléation (formation du noyau de cristallisation stable) et la croissance du cristal. On distingue alors la nucléation homogène, qui correspond à la formation du noyau en solution, et la nucléation hétérogène où le noyau germe sur la surface des particules minérales.

Un autre mécanisme de sorption d'ions métalliques a été décrit, en relation directe avec les réactions d'oxydoréduction. Lorsqu'un élément possède plusieurs degré d'oxydation qui conditionnent sa solubilité en phase aqueuse, il peut être oxydé ou réduit au contact de la surface d'un oxyde métallique source d'électrons, et former un précipité localisé sur cette même surface.

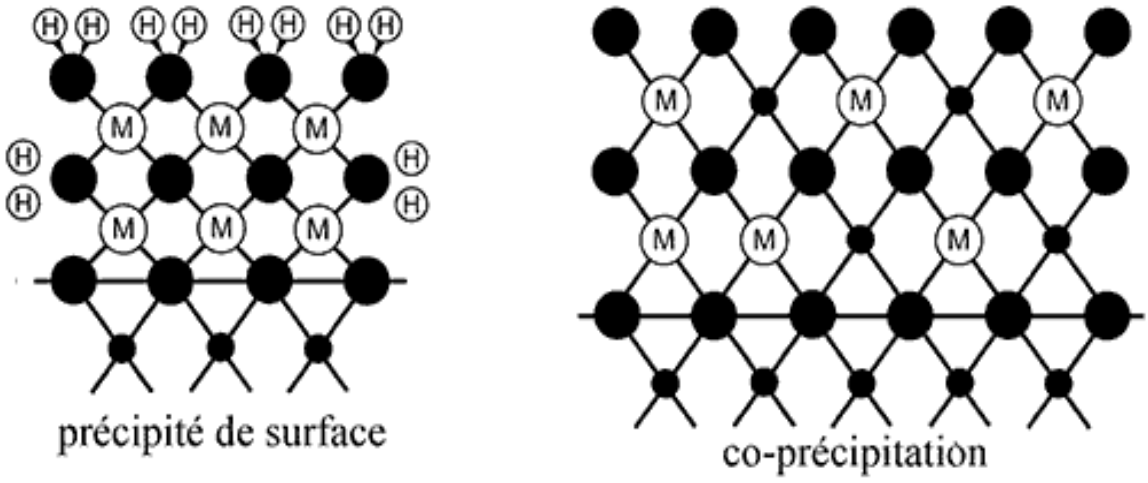


Figure I -7 : Illustration de phénomènes de précipitation et de Co-précipitation de surface

C'est le cas des espèces du fer(III), mobiles en solution et qui au contact d'oxy-hydroxydes de manganèse ou d'aluminium, peuvent être réduites en fer(II) qui précipite sous forme de carbonates ou de sulfures, tandis que des conditions oxydantes les font repasser au degré (III) et les font retrouver leur mobilité. Ces équilibres d'oxydoréduction sont particulièrement importants pour les éléments-traces métalliques ou les actinides issus de déchets nucléaires. Leur migration et leur biodisponibilité dans la géosphère dépendent fortement de leur degré

d'oxydation, et la diversité minérale des sols contribue, par des réactions redox à l'interface solide-liquide, à diminuer leur mobilité. Expérimentalement, le tracé d'isothermes de sorption qui ne ferait pas apparaître le palier de saturation, même aux concentrations élevées d'adsorbat en phase aqueuse, apporte un indice sur la possible formation d'un précipité de surface.

V-4- Echange ionique

L'échange ionique constitue une étape particulière après l'adsorption. Une réaction d'échange ionique est le remplacement d'un ion adsorbé par un ion de la solution.

L'échange ionique est un phénomène de surface qui est par nature stoechiométrique, isoionique ou hétéro-ionique, et pouvant impliquer des réactions de physisorption, mais également de chimisorption. Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur le rendement des réactions d'échange ionique en particulier la nature du métal et de la surface de l'adsorbant

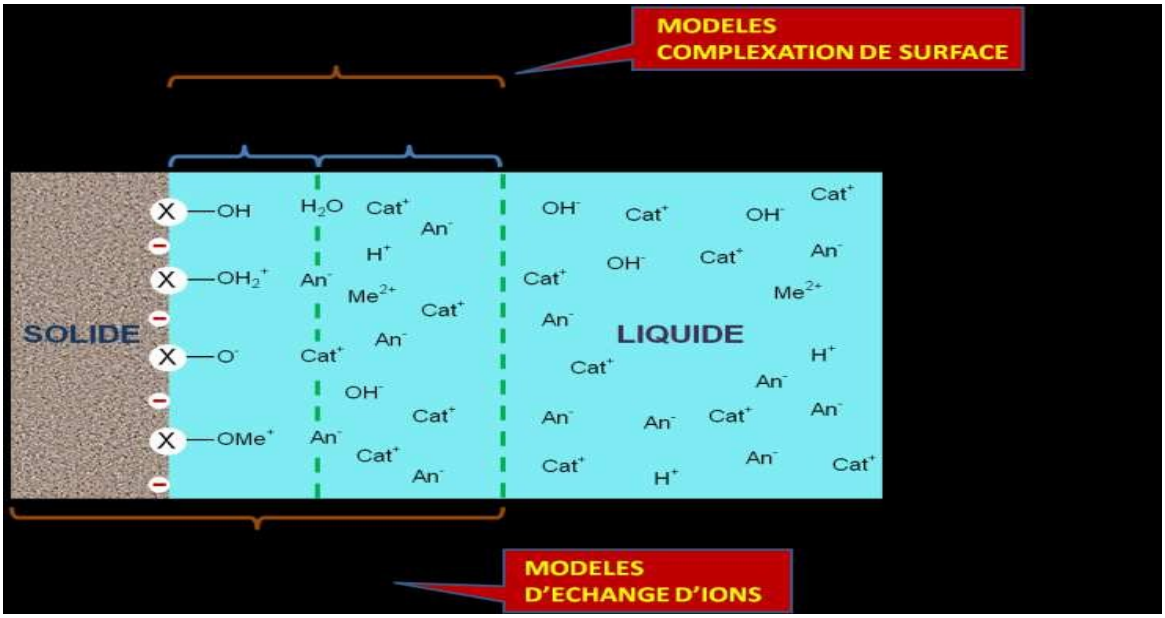


Figure I-8: Schéma conceptuel décrivant la place des modèles d'échange d'ions et ceux de complexation de surface dans la description des réactions d'adsorption entre une phase solide et une phase liquide (modifié d'après Peynet, 2003)

L'échange d'ions est un modèle qui n'a pas pour but de décrire des mécanismes à l'échelle atomique, mais il est couramment employé pour les solides qui ont une charge de surface fixe, dues à des lacunes ou des substitutions dans leur réseau cristallin, et qui sont capables de fixer des ions de charge opposée. C'est typiquement le cas des argiles, qui sont pour la plupart des phyllosilicates à structure lamellaire ou en feuillets. L'espace entre les feuillets permet d'accueillir des ions métalliques (Na^+, Ca^{2+}, etc.) qui peuvent diffuser dans la matrice solide *via* ces plans interfoliaires, et se substituer les uns aux autres en fonction de facteurs électrostatiques et structuraux.

VI- Adsorption.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Deux types d'adsorption peuvent être envisagées, l'adsorption spécifique et non spécifique.

De par l'importance de cette technique dans le présent travail, il est utile de présenter dans ce chapitre les notions fondamentales sur lesquels repose le phénomène d'adsorption ainsi que l'impact de différents paramètres sur le rendement et la capacité de ce processus dans l'élimination de différents polluants de milieux neutres ou acides, tels que l'acide citrique présent dans les effluents à la fin de la chaine, qui est un objet de ce travail.

VI-1- Adsorption spécifique-chimisorption

L'adsorption spécifique est assimilable à la formation d'un complexe de sphère interne, de sorte que, le soluté et les sites de surface sont en contact direct. Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifique). Il s'agit de la chimisorption, dont les trois principaux types de liaisons chimiques existants entre atomes sont :

- **Ionique** : un transfert d'électrons s'opère entre les atomes, l'attraction électrostatique de ces ions de charge opposées conduit à la liaison du composé.
- **Covalente** : partage plus ou moins égal d'électrons.
- **Covalente de coordination** : les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires : liaison de coordination dative.

Compte tenu de la nature des liaisons mises en jeu, les complexes formés sont très stables, rendant les cations difficilement échangeables. Ce type de réaction dépend essentiellement de la structure électronique du cation métallique et celle des groupes fonctionnels de surface.

VI-2 Adsorption non spécifique-adsorption physique

L'adsorption physique non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre ions) situés dans la couche diffuse. Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont généralement désignés comme des ions indifférents. Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation métallique et la charge surfacique de la particule solide. Les liaisons mises en jeu sont faibles et de type électrostatique.

Ce mécanisme dépend de pH qui contrôle la valeur et la densité des charges de surface et détermine l'activité des protons qui peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface. Généralement les espèces adsorbées selon ce mécanisme d'interaction électrostatique sont dites ‘’Complexes de sphère externe’’.

VI-3- Mécanismes d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont**.**

- Liaison de London-Van Der Waals.
- Liaison ionique.
- Liaison hydrogène.
- Liaison covalente.
- Liaison par transfert de charge.

L'adsorption de biomolécules par les surfaces de l'hydroxyde de fer est le résultat de différents types d'interactions dans lesquelles plusieurs paramètres expérimentaux doivent être pris en considération. Les caractéristiques du support, de la solution et les propriétés intrinsèques de l'adsorbat sont des facteurs largement discutés pour élucider les mécanismes d'adsorption (Benaziz, L., 2002; Barroug, A., et al., 2008 ; Al-Kattan, A., et al., 2010).

Les mécanismes qui gouvernent les phénomènes à l'interface d'hydroxyde de fer restent mal élucidés et divers modes d'adsorption ont été proposés (Norde, W., et al., 1995; Josse, S., 2003 ; Chen, W.Y., et al., 2007 ; Jouillard, A., et al., 2010).

- Interactions coulombiennes adsorbant-adsorbat ;
- Déshydratation de la partie hydrophobe de la surface du support et/ou des molécules d'adsorbat (interactions hydrophobes) ;
- Réaction d'échange ionique entre ions minéraux de la surface et groupements fonctionnels de l'adsorbat;
- Dissolution du minéral ;
- Réaction de complexation et/ou précipitation.

VI-4- Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées.
- La taille de ces molécules.
- La nature de leurs groupements fonctionnels, leur pKa et leur solubilité
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, …).
- Le pH du milieu (Talidi.A, 2006 ; Mekaoui M. 2001).

VI-5- Principaux adsorbants industriels

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon

la nature des molécules présentes dans le mélange (Humphrey J. et al., 2001). Dans ce sens, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, atteignant même quelques milliers de m^2/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants (SLEJKO E.L et al, 1985): les charbons actifs (A. Netzer A., 1984 ; R. Leyva-Ramos R et al.., 2002), les zéolithes (Koller E, 2005 ; Coulson.J.M, Richardson. J.F, 1979), les gels de silice (Coulson.J.M, Richardson. J.F, 1979), les argiles activées et les oxyhydroxydes de fer. Nous avons choisi au cours de ce travail l'hydroxyde de fer tenant compte des critères précités.

VI-6- Choix de l'adsorbant

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides microporeux, qui disposent généralement des propriétés suivantes :

- Une porosité interne bonne
- Une surface spécifique importante ;
- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Une bonne résistance aux contraintes mécaniques et au contact du fluide ;

Les adsorbants sont caractérisés par certaines propriétés physiques dont les plus importantes sont, le degré de vide externe, la masse volumique et la surface spécifique.

VI-7 -Matières en suspension et colloïdes

L'eau contient de nombreux composés qui peuvent se regrouper en trois catégories:

- ***Matières en suspension (MES):*** Ces produits peuvent être d'origine minérale (sables, limons, argiles...) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acides humiques ou fulviques par exemple). A ces composés s'ajoutent les micros-organismes tels que bactéries, plancton, algues et virus. Ces substances sont responsables, en particulier, de la turbidité et de la couleur.
- ***Matières colloïdales :*** (moins de 1 micron) : Ce sont des MES de même origine que les précédentes mais de plus petite taille, dont la décantation est excessivement lente. Elles sont également génératrices de turbidité et de couleur**.**

- ***Matières dissoutes :*** (moins de quelques nanomètres) : Ce sont généralement des cations ou des anions. Une partie de la matière organique est également sous forme dissoute. On trouve aussi des gaz (O_2, CO_2, H_2S, ...).

VI-7-1- Les particules colloïdales :

Les particules colloïdales sont des matières inertes ou vivantes (argiles, hydroxydes métalliques, micro-organisme, fibres, pulpes, protéines, etc.…) qui ont une taille très petite comprise entre 1nm et 1µm (Boursalil ., 2011). L'origine des colloïdes est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles (Carrot. J. I. et al 1995).

VI-7-2- Les types de colloïdes :

Les particules colloïdales sont classées en deux catégories suivant leur comportement vis-à-vis de l'eau. Il s'agit des particules hydrophobes et hydrophiles**.**

VI-7-2-1- Les colloïdes hydrophiles :

Les hydrophiles sont des micromolécules complexes à nombre élevé d'atomes, et qui englobent la plupart des corps de la chimie organique. Les particules hydrophiles déshydratées se dispersent spontanément dans l'eau et sont entourées de molécules d'eau qui préviennent tout contact ultérieur entre ces particules. Parmi les substances de cette nature, on peut citer les protéines, les savons, la gélatine et la matière organique naturelle. Les colloïdes hydrophiles sont plus difficiles à déstabiliser que les solutions hydrophobes. En effet, il faut agir d'abord sur les molécules d'eau qui les entourent pour permettre leur agglomération.

VI-7-2-2-Les colloïdes hydrophobes :

Les hydrophobes sont des micelles ou agrégats de molécules simples, dissoutes et qui comprennent la plupart des corps de la chimie minérale. Les particules hydrophobes ne sont pas entourées de molécules d'eau, leur dispersion dans l'eau n'étant pas spontanée. On doit la faciliter à l'aide de moyens chimiques ou physiques. Ce sont en général des particules minérales telles que la silice et les argiles (Boursalil., 2011).

CHAPITRE II

CHIMIE DE SURFACE DE L'HYDROXYDE DE FER

Introduction

Les polluants organiques rejetés dans le milieu aquatique proviennent essentiellement des rejets liquides industriels et des eaux usées. Ces dernières sont d'origine domestique, agricole ou hospitalière (Axis l'univers documentaire, Hachette, 2009; Stellman, J.M, 2012, Hade A. et al, 2003 ; François R., 2014 ; Lasserre F. et Descroix, L, 2003 ; Chevallier H., 2003). En ce qui concerne les polluants inorganiques réputés toxiques, dont on peut citer le chrome hexavalent, ils sont indésirables et exigent par conséquent un traitement préalable pour réduire leurs teneurs avant leurs déversements dans la nature (LeGeros R.Z., 1991; Li, X.W et al.., 2006; Kim S.et al., 2002; Josef S., 1985 ; Namasivayam. C. et al, 1994). De nombreuses méthodes sont utilisées à cet effet, telles la précipitation (Zhou, X, et al, 1993), l'échange d'ions (Tiravanti G. et al, 2007), l'extraction par solvant (Pagilla K.R et Canter L.W. et al., 1999) et l'adsorption (Bruce, M.A, 2006). Cette dernière est l'un des procédés les plus utilisés pour réduire la teneur en oligo-éléments provenant de différentes sources de pollution. Divers adsorbants naturels tels la silice, les zéolithes, le charbon et l'hydroxyde de fer sont utilisés à cet égard (Hmamou M., et al., 2020). L'hydroxyde de fer est réputé par sa non-toxicité et sa grande surface spécifique qui est de l'ordre 100m^2/g (Waychumas G.A et al, 2003 ; Ruch, B. 2010). L'optimisation des conditions expérimentales exige la maitrise de la chimie de surface de ce sorbant ferrique qui consiste à déterminer ses paramètres physico-chimiques de surface, à savoir, le point de charge zéro (PZC) et le point isoélectrique (IEP).

C'est dans cet objectif que les propriétés physicochimiques de surface de l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_3$, sont examinées par la technique de titrage potentiométrique, à savoir le titrage potentiométrique à masse variable (PMT), le titrage potentiométrique à temps variable (PTT) et la méthode de dérivée $\frac{\partial pH}{\partial t} = f(pH)$ (Ellouzi K. et al, 2016 ; Bjijou, W., 2016 ; Hmamou M. et al, 2020).

I- Produits et matériaux utilisés

I-1- Préparation des solutions

Les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique et n'ont subi aucun traitement préalable. Les suspensions colloïdales d'hydroxyde de fer sont préparées par addition rapide de NaOH (0,05 M) à des solutions acides de fer (III). Les solutions utilisées correspondent à des teneurs de fer (III) de 20, 40 et 60 mg par litre de solutions.

I-2- Etude de la chimie de surface des suspensions d'hydroxyde de fer

La réactivité de surface mesurée par échange d'ions ou par adsorption d'espèces organiques ou inorganiques par l'hydroxyde de fer dépend, outre des paramètres PZC et IEP, du temps d'hydratation ou de contact.

Pour déterminer la valeur du point de charge zéro (PZC) et celle du point isoélectrique (IEP), nous avons utilisé la technique potentiométrique conventionnelle. Celle-ci permet de suivre l'évolution du pH des suspensions colloïdales en fonction du temps de contact. Ces suspensions sont obtenues par dissolution de différentes masses de chlorure de fer (m = 0,5 ; 1,0 et 1,5 g), soit 20, 40 et 60 mg/L de fer (III) dans 25 ml de NaOH (0,05 M). Le temps de contact varie entre 15 minutes et 72 heures dans un intervalle de pH initial (pH_i) compris entre 3 et 11. Les valeurs de pH_i sont ajustées par ajout de NaOH (0,05 M) ou du HCl (0,05 M).

Le phénomène de protonation/déprotonation impliqué dans le comportement acide-base du substrat est décrit principalement, par les réactions suivantes :

$$\overline{>S-OH} + H^+ \leftrightarrow \overline{>S-OH_2}^+ \qquad \textbf{(II-1)}$$

$$\overline{>S-OH} \leftrightarrow \overline{>S-O}^- + H^+ \qquad \textbf{(II-2)}$$

La détermination des valeurs de PZC de l'hydroxyde considéré est conduite par l'exploitation des variations $\frac{\partial pH}{\partial tct} = f(pH)$

II-Etude des variations pH=f(t_{ct})

L'évolution du pH des suspensions de fer colloïdal de teneurs égales à 20 ; 40 et 60 mg/L est examinée en fonction du temps de contact (t_{ct}) qui a varié entre 0 et 72 h. Pour cela, le suivi du pH en fonction du temps est effectué pour des échantillons de masses m=0,5, 1,0 et 1,5 g mis en suspension dans 25 ml d'hydroxyde de sodium 0,05 M. Les figures II-1 à II-3 reportent les variations pH=f(t_{ct}), qui correspondent ainsi aux différentes teneurs examinées.

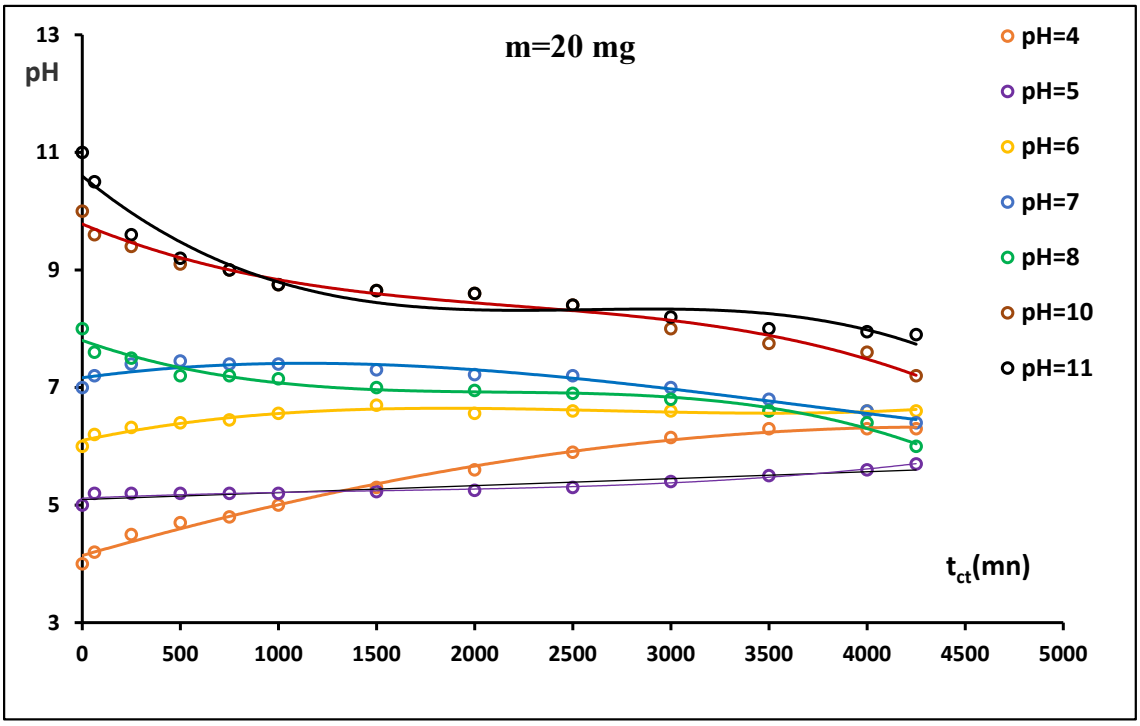


Figure II- 1: Variations pH=f(t_{ct}) d'une suspension d'hydroxyde de fer(III) de 20 mg/L obtenues à pH_i=(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11).

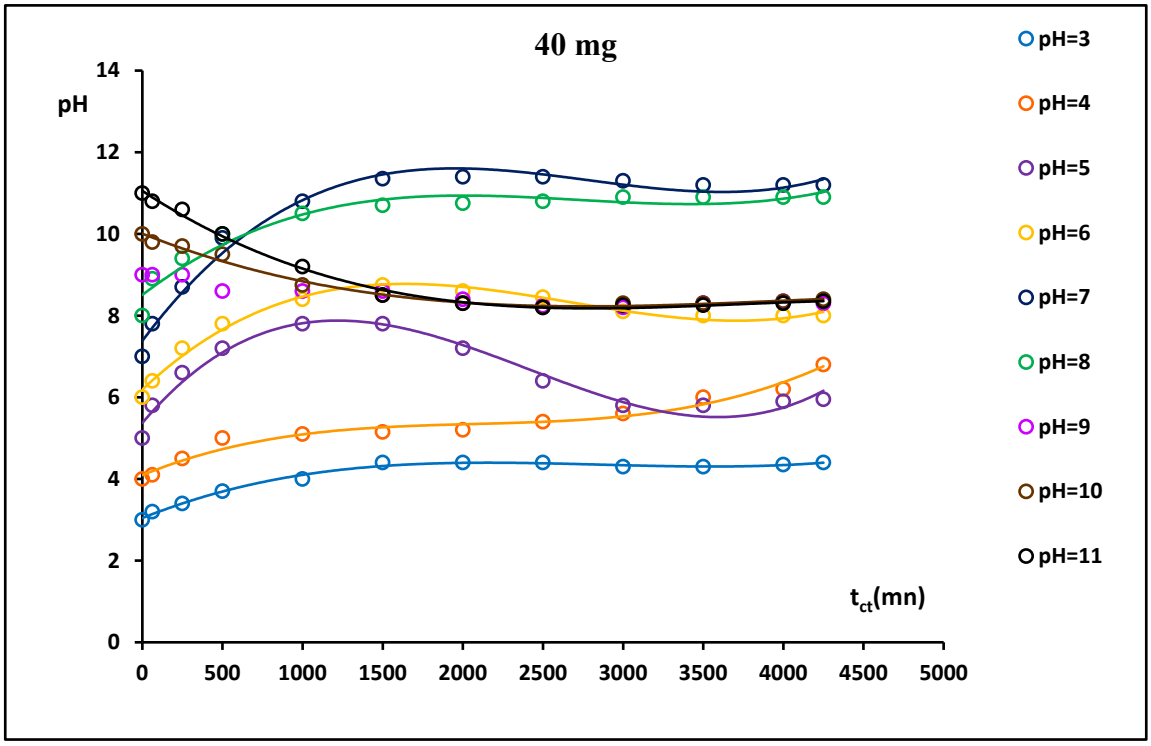


Figure II-2: Variations pH=f(t_{ct}) d'une suspension d'hydroxyde de fer(III) de 40 mg/L obtenues à pH_i=(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11).

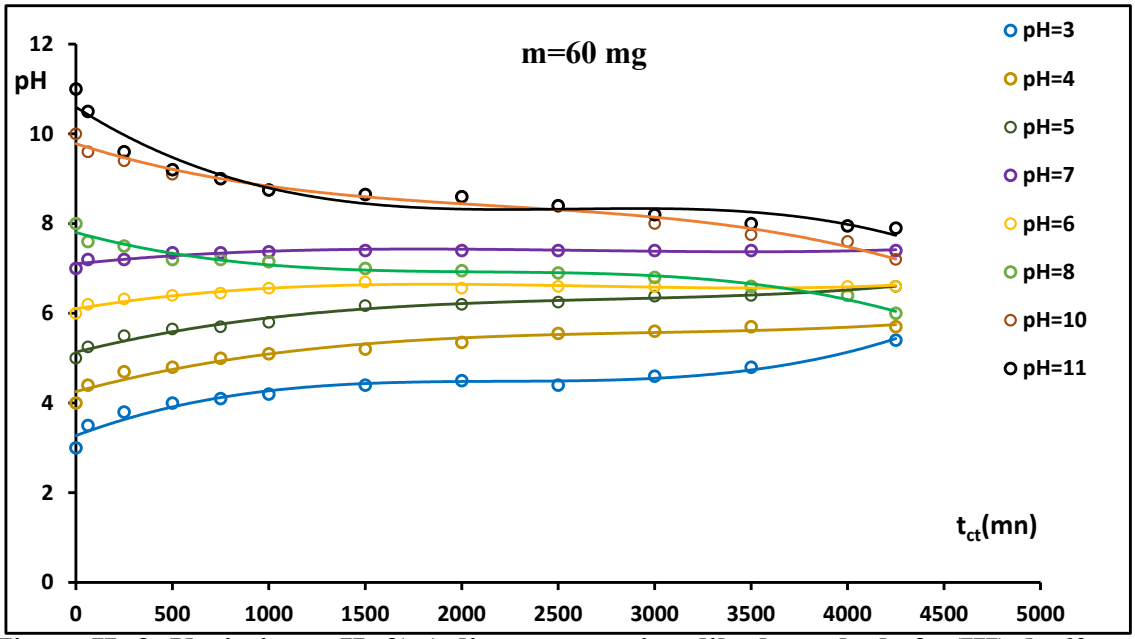


Figure II- 3: Variations pH=f(t_{ct}) d'une suspension d'hydroxyde de fer(III) de 60 mg/L obtenues à pH_i=(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11)

On constate dans tous les cas une variation du pH au cours des 200 premières minutes suivie d'une stabilisation vers 500 minutes. Cette variation est généralement due à l'échange des ions H^+ et OH^- avec les sites fonctionnels actifs $\overline{> S-OH}$ présents à la surface de l'adsorbant. En effet, lorsque le pHi est compris entre 6,5 et 8, la variation d'acidité de la suspension devient moins significative. Ce résultat est dû à l'effet de la charge de surface, qui contribue à la stabilité du pH, lorsque celle-ci est proche de zéro. Ainsi, nous pouvons d'abord estimer que les valeurs de PZC et d'IEP de l'adsorbant étudié sont comprises entre 6,5 et 8. Ces résultats

sont comparables aux données bibliographiques (Dzombak, D.A.. 1990). Cependant, ces résultats semblent insuffisants et nécessitent de plus en plus de précision. Dans cet objectif, la méthode de mesure pH=f(t_{ct}) doit être associée à une autre technique afin d'atteindre des valeurs précises de PZC et IEP. La méthode utilisée à cet effet, est la dérivée de la fonction pH=f(t_{ct}).

A cet effet, les variations pH=f(t_{tc}) sont lissées par des équations polynomiales d'ordre 3 et de coefficient de détermination (R^2)>0,92. Ces fonctions sont données dans les tableaux II-1 ; II-2 et II-3:

Tableau II-1: Modélisation des variations pH=f(t_{ct}) obtenues pour la suspension 20 mg/L

pH_i	Fonction polynomiale (y)	Coefficient de corrélation (R^2)
4	$2E\text{-}10x^3 - 9E\text{-}07x^2 + 0{,}0017x + 4{,}2203$	0,97
3	$6E\text{-}11x^3 - 5E\text{-}07x^2 + 0{,}0011x + 3{,}1682$	0,93
5	$1E\text{-}10x^3 - 5E\text{-}07x^2 + 0{,}0006x + 5{,}1273$	0,92
6	$2E\text{-}10x^3 - 8E\text{-}07x^2 + 0{,}0014x + 6{,}0985$	0,98
7	$5E\text{-}10x^3 – 2E\text{-}06x^2 + 0{,}0025x + 7{,}0836$	0,96
8	$-2E\text{-}10x^3 + 1E\text{-}06x^2 - 0{,}0017x + 8{,}0387$	0,96
9	$-1E\text{-}10x^3 + 6E\text{-}07x^2 - 0{,}0011x + 8{,}9499$	0,94
10	$-2E\text{-}10x^3 + 1E\text{-}06x^2 - 0{,}0019x + 9{,}9844$	0,99
11	$-6E\text{-}10x^3 + 3E\text{-}06x^2 - 0{,}0044x + 11{,}047$	0,99

Tableau II-2: Modélisation des variations pH=f(t_{ct}) obtenues pour la suspension 40 mg/L

pHi	Fonction polynomiale (y)	Coefficient de corrélation (R^2)
11	$-1E\text{-}10x^3 + 1E\text{-}06x^2 - 0{,}0025x + 10{,}865$	0,97
10	$3E\text{-}11x^3 + 2E\text{-}08x^2 - 0{,}0011x + 9{,}8807$	0,98
9	$-3E\text{-}11x^3 + 2E\text{-}07x2 - 0{,}0008x + 8{,}9434$	0,97
8	$-1E\text{-}10x^3 + 9E\text{-}07x^2 - 0{,}0016x + 7{,}9791$	0,68
7	$4E\text{-}11x^3 - 3E\text{-}07x^2 + 0{,}0007x + 7{,}0851$	0,90
6	$2E\text{-}10x^3 - 1E\text{-}06x^2 + 0{,}0027x + 6{,}1469$	0,93
5	$7E\text{-}11x^3 - 6E\text{-}07x^2 + 0{,}0013x + 5{,}0105$	0,97
4	$2E\text{-}11x^3 - 2E\text{-}07x^2 + 0{,}001x + 4{,}2386$	0,95

3	$9E\text{-}11x^3 - 7E\text{-}07x^2 + 0{,}0015x + 3{,}2111$	0,95

Tableau II-3: Modélisation des variations pH=f(t_{ct}) obtenues pour la suspension 60 mg/L

pH_i	Fonction polynomiale (y)	Coefficient de corrélation (R^2)
11	$1E\text{-}12x^3 + 5E\text{-}08x^2 - 0{,}0008x + 11{,}015$	1
10	1E-11x3 + 6E-09x2 - 0,0008x + 10,019	1
9	-4E-11x3 + 3E-07x2 - 0,001x + 8,9811	1
8	-1E-11x3 + 1E-07x2 - 0,0006x + 7,9488	0,99
7	7E-11x3 - 6E-07x2 + 0,0014x + 7,0809	0,94
6	1E-10x3 - 8E-07x2 + 0,0019x + 6,0764	0,99
5	7E-11x3 - 5E-07x2 + 0,0015x + 5,0954	0,99
4	6E-11x3 - 5E-07x2 + 0,0013x + 4,2171	0,97
3	5E-11x3 - 5E-07x2 + 0,0016x + 3,0881	0,99

III- Etude des variations $\frac{\partial pH}{\partial tct} = f(pH)$

III-1- Point de charge zéro et point isoélectrique

Les propriétés acido-basiques d'une suspension ionique sont fortement définies par la charge (Q) de cette espèce. Pour les suspensions solides, cette charge change de nature (signe) au point IEP. Ce point est dans le cas des mesures de zêta-métrie, le point de changement de signe de ζ noté aussi Z. En ce qui concerne les mesures potentiométriques, lorsque ce point correspond à la charge nulle (PZC), il n'est autre que le point d'inflexion des variations pH=f(t_{ct}). Ce paramètre PZC peut donc être obtenu à partir de la dérivée de la fonction pH=f(t_{ct}) qui sont donc lissées par des équations polynomiales. La charge Q d'une suspension solide varie donc en fonction du pH du milieu de suspension. La nature électrostatique (charge positive ou négative) de cette charge change aussi avec le temps de contact (tct). En effet, à partir du point PZC, on assiste à une inversion du signe de Q. Le point PZC est donc le point d'inflexion obtenu à partir des variations $\frac{\partial pH}{\partial tct} = f(pH)$.

Les Variations $\frac{\partial pH}{\partial tct} = f(pH)$ qui correspondent aux différentes suspensions colloïdales examinées sont présentées sur les figures II-4 à II-6.

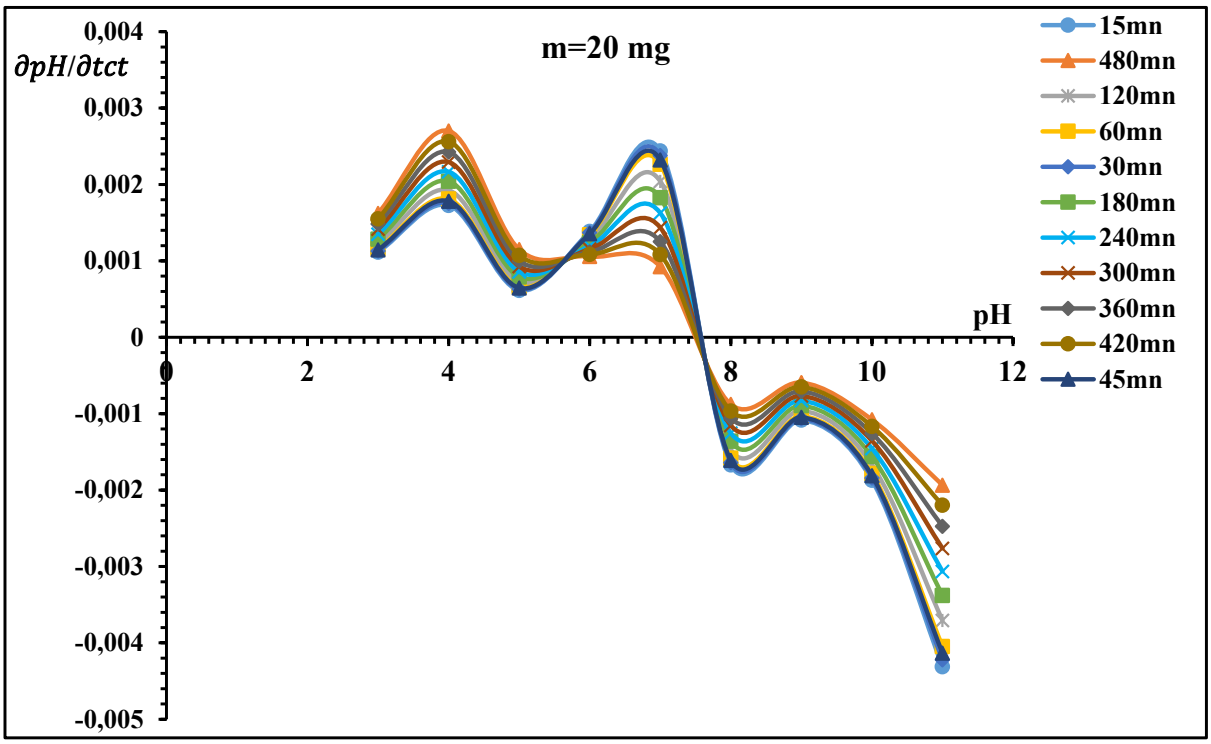


Figure II-4 : Variations $\frac{\partial pH}{\partial tct} = f(pH)$ obtenues pour la suspension de 20 mg/L.

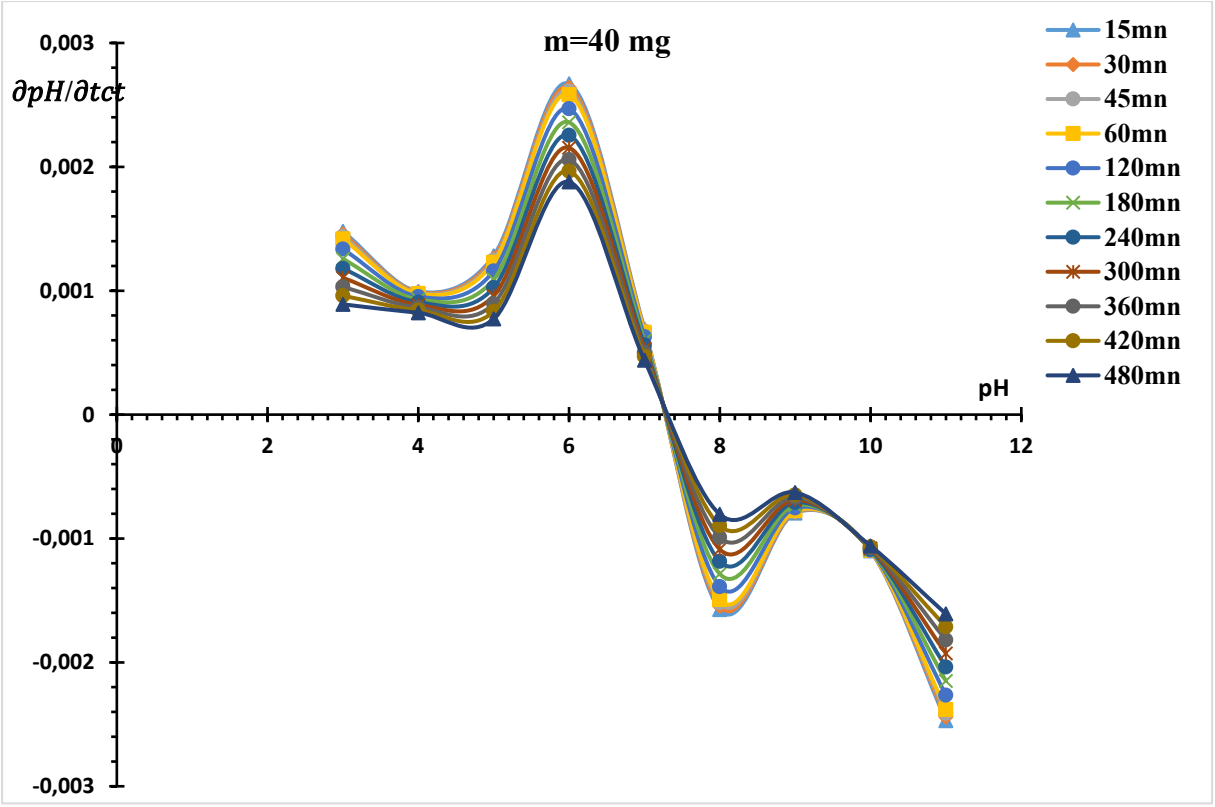


Figure II-5 : Variations $\frac{\partial pH}{\partial tct} = f(pH)$ obtenues pour la suspension de 40 mg/L.

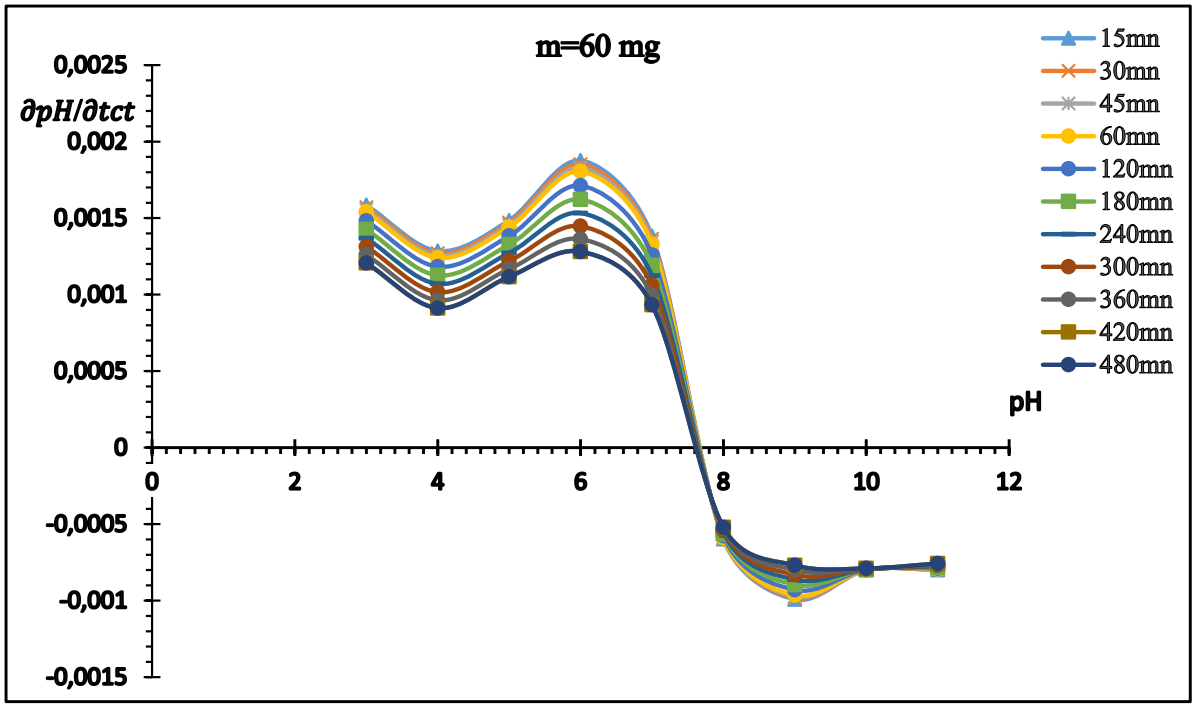


Figure II-6 : Variations $\frac{\partial pH}{\partial tct} = f(pH)$ obtenues pour la suspension de 60 mg/L.

L'analyse de ces variations révèle un recoupement des courbes $\frac{\partial \mathrm{pH}}{\partial \mathrm{t}_{ct}} = \mathrm{f(pH)}$ entre elles et avec l'axe OX. Ce sont ces valeurs qui définissent le point isoélectrique et le point de zéro charge.

Le point PZC est identifié comme étant le point d'intersection des courbes $\frac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{dt}_{ct}} = \mathrm{f(pH)}$ avec l'axe OX, alors que le point IEP correspond au point d'intersection de ces courbes entre elles. Les figures II-4, II-5 et II-6 mettent en évidence les valeurs de PZC et IEP.

- Les substrats 20 et 60 mg/L, montre IEP = 7,8 et 7,4 <PZC<7,7. Cette différence entre les valeurs PZC et IEP est due à une légère adsorption des ions chlorures.
- Le substrat de 40 mg/L indique une non adsorption des ions électrolytes et conduit à IEP = PZC = 7,4±0,2. C'est cette dernière valeur déterminée en absence de toute sorption des ions électrolytes qui définit le point isoélectrique. On note que cette valeur est en accord avec les données de la littérature (Dzombak, D.A et Morel, F.M., 1990).

III-2- Calcul de la concentration des sites actifs

Par ailleurs, dans la théorie de complexation de surface, les sites actifs jouent un rôle primordial et participent quantitativement aux réactions de surface, traduites généralement par les phénomènes de protonation/déprotonation. A cet effet, il devient souhaitable de procéder au calcul de la teneur de ces sites, afin de mieux prédire la qualité d'adsorption.

Pour se faire, nous avons procédé à titre indicatif au titrage potentiometrique de l'acide chloridrique HCl (0.05 M) et du système $Fe(OH)_3$ de teneur en fer égale à 40mg/L par la solution de NaOH (0.05 M). Le temps de contact a varié entre 24 et à 72 heures.

Les variations du pH en fonction du volume de NaOH, pour les système $Fe(OH)_3$ sont illustrées dans la figure ci-après.

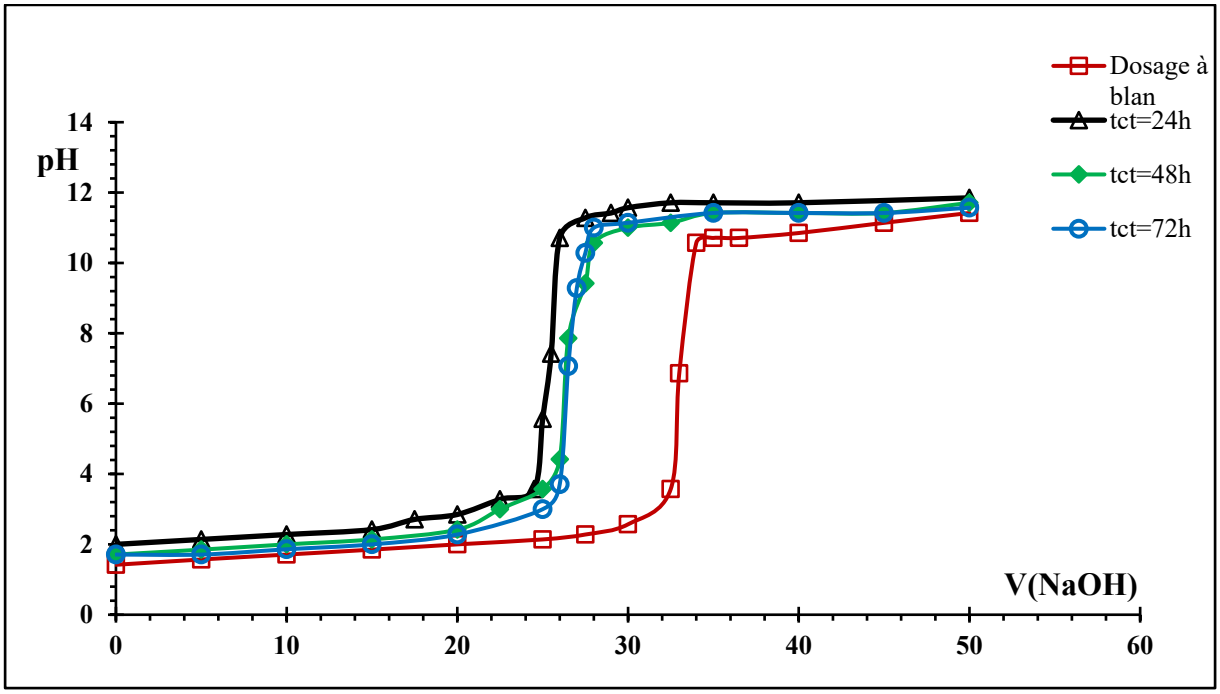


Figure II-7 : Titrage du système HCl (0,05 M)-hydroxyde de fer (m=40 mg/L) par NaOH (0.05 M).

L'examen de ce graphe révèle, que le volume de neutralisation des suspensions ferriques est inférieur à celui du blanc. Ceci s'explique par le caractère basique de l'hydroxyde considéré. Toutefois, le temps de contact demeure sans influence notable sur la répartition des sites actifs (n_{site}).

Le dépouillement des données expérimentales, permet d'obtenir $n_{site}=3{,}75x10^{-4}$, soit 0.375 M ou $9{,}4x10^{-3}$ sites/Kg de fer (III). Il convient de noter que ce caractère basique témoigne de la prédominance, en milieu acide de l'espèce cationique de surface qui correspond à l'espèce $\overline{>S-OH_2}^{+}$. L'équation de neutralisation mise en jeu dans ce cas, est la suivante :

$$\overline{>S-OH} + H^{+} \leftrightarrow \overline{>S-OH_2}^{+} \qquad \textbf{(II-3)}$$

Conclusion

Dans cette étude, nous avons procédé à la détermination du point isoelectrique et du point de charge zéro de l'hydroxyde de fer. La technique mise à profit concerne les variations du pH initial des suspensions en fonction du temps d'hydratation. Ces variations $pHi=f(t_{ct})$ montre une évolution continue vers des valeurs de pH voisines du point de charge zéro et qui correspondent à des valeurs comprises entre 6,5 et 8.

Pour plus de précision, les courbes dérivées de premier ordre $pHi=f(t_{ct})$ sont lissés par des équations polynomiales. La dérivée de ces équations permet d'établir les variations $\frac{\partial pH}{\partial tct} = \boldsymbol{f(pH)}$ de déterminer les valeurs de PZC et de IEP qui sont égales à 7,4±0,2. Une légère

adsorption des ions chlorure conduit à 7,5±0,1. Par ailleurs, la teneur en sites actifs déterminée pour la suspension colloïdale considérée est de l'ordre de $9.4x10^{-3}$/Kg de fer (III).

CHAPITRE III

LES COMPLEXES DE SURFACE

Fe (III)-Acide Citrique

Introduction

Les processus d'adsorption aux interfaces solide-liquide interviennent directement dans différents domaines (biologie, géologie, minéralogie, procédés industriels...). L'analyse du coefficient de distribution D est un facteur essentiel pour l'étude de la sorption de l'acide citrique par l'hydroxyde de fer. Il dépend de trois variables, qui sont la masse de la suspension colloïdale (m), le pH du milieu aqueux et le temps de contact (t_{ct}).

I- Etude de l'adsorption de l'acide citrique sur l'hydroxyde de fer

I-1-Preparations des solutions

I-1-1-Solution de fer(III)

La solution mère de fer(III) 10g/L, est préparée par la dissolution de 10g de chlorure de fer ($FeCl_3$) dans un 1 litre d'eau distillée. Les solutions de concentration 0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L sont obtenues par dilution de la solution mère.

I-1-2 -Solution de permanganate de potassium

La solution titrante $1{,}5.10^{-3}$ M de $KMnO_4$ est préparée par dilution d'une solution mère de teneur égale à 0,79 g/L.

I-1-3-Solution d'acide citrique

Les solutions d'acide citrique sont obtenues par dilution de volumes bien déterminés de la solution mère ($53\ 10^{-3}$ M). Cette dernière est obtenue par la dissolution d'une quantité de 630,42 mg d'acide citrique ($C_6H_8O_7$, H_2O) dans un volume de 1000 ml d'eau distillée.

I-1-4-Solution d'hydroxyde de sodium

La solution mère d'hydroxyde de sodium (1 M), est obtenue par dissolution d'une quantité de NaOH pastilles dans de l'eau distillée, à laquelle on ajoute le chlorure de baryum ($BaCl_2$) afin d'éliminer les carbonates CO_3^{2-} sous forme de $BaCO_3$. Apres filtration, la solution basique obtenue, est dosée par titrage à l'aide d'une solution standard « Merck » d'acide chlorhydrique.

I-2- Mesure de pH

Les pH des solutions sont mesurées à l'aide d'un pH-METRE Metrohm de précision 10^{-3} unité, muni d'une électrode double concentrique préalablement étalonnée par des solutions tampons de concentration connues en H_3O^+. Une burette automatique permettant l'addition de 10^{-2} ml, est associé à ce pH mètre.

I-3- Mode opératoire

Les études d'adsorption sont menées par co-précipitation avec $Fe(OH)_3$. Les masses de Fer(III) utilisées dans ce cas sont égales à 0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g. Le temps de contact a varié dans le domaine 0,5 h-24 h. La concentration de l'acide citrique dans les milieux examinés est

égale à $2{,}710^{-3}$ M. Le pH des solutions est ajusté par des solutions décimolaires de NaOH et HNO_3.

La valeur du coefficient D ou du pourcentage P de fixation est déterminé par comparaison de la teneur de l'acide citrique dans la solution avant et après adsorption.

La co-précipitation de l'acide citrique est réalisée avec 100 ml de solution d'oxy(hydrox)ide ferrique amorphe à différents pH et concentrations de Fe^{3+}.

I-4- Partage de l'acide citrique entre les phases solide et liquide

I-4-a- Mesure de l'indice permanganate

Le dosage de l'acide citrique est réalisé par la technique volumétrique dite indice permanganate. Cette technique consiste à un dosage direct de cet acide par le permanganate de potassium en milieu acide selon la réaction d'oxydo-réduction suivante :

$$18MnO_4^- + 5C_6H_8O_7 + 54H^+ \longrightarrow 18Mn^{2+} + 30\,CO_2 + 47H_2O \qquad \textbf{(III-1)}$$

À cette fin, et après la co-précipitation suivie de la séparation des deux phases, un échantillon de 20ml (V_1) de la phase liquide acidifiée avec 1ml d'acide sulfurique $2x10^{-2}$ M, est dosé directement avec la solution de permanganate ($2{,}7x\ 10^{-3}$ M).

I-4-b- Mesure du coefficient de distribution

La concentration de l'acide citrique étant de l'ordre de 10^{-5}M reste faible comparée à celle de la teneur des sites actifs ($\sim 10^{-2}$M). Ceci permet ainsi de négliger la masse du réactif consommé lors de l'équilibre de partage de l'acide citrique entre les deux phases.

Ainsi, la teneur du composé de l'hydroxyde de fer reste pratiquement égale à la teneur initiale de ce réactif. De ce fait on obtient :

$$\mathbf{logD = logK_{ap} + \mathit{l}logm + npH} \qquad (\mathbf{0 < l < 2}) \qquad (\mathbf{III-2})$$

K_{ap} est la constante globale ou apparente de formation des complexes, "m" est la quantité de sorbant en g/L,

Le partage de l'acide citrique entre les deux phases solide et liquide est donné par l'expression suivante:

$$D = \frac{[\overline{C_6H_8O_7}]}{[C_6H_8O_7]} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]} \qquad \textbf{(III-3)}$$

Avec :

$[HA]_0$=[=concentration initiale de l'acide citrique

$[\overline{HA}]$=quantité d'acide citrique fixée par l'hydroxyde de fer.

La loi de conservation de matière permet d'écrire.

$$[HA]_0 = [\overline{HA}] + [HA] = 10^{-5}\,M \qquad \textbf{(III-4)}$$

Si "P" désigne le pourcentage de fixation de l'acide citrique par l'ox(hydrox)ide de fer(III), on obtient :

$$\mathbf{P} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]0} = \frac{[HA]}{[HA] + [\overline{HA}]}$$

$$\Rightarrow \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{P}} = \frac{[\overline{HA}] + [HA]}{[\overline{HA}]} = \mathbf{1} + \frac{[HA]}{[\overline{HA}]}$$

$$\Rightarrow \mathbf{D} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{1} - \mathbf{P}} \qquad (\mathbf{III-5})$$

Ainsi le dosage de l'acide citrique dans le milieu de suspension avant et après adsorption permet de déterminer P et D.

I-5- Réaction d'adsorption des acides faibles

La réaction d'adsorption de l'acide citrique est décrite comme suit :

$$l > \overline{SOH} + H_{3-y}A^{-y} <=> \overline{(> SOH)_l H_{(3-y-n)}A} + nH^+; \quad K_{ln} \qquad \textbf{(III-6)}$$

y=0; 1; 2; 3 et n=[0-3] tel que (y+n)≤3

Avec :

$$\mathbf{H_1 + H_{-1} = H_2O} \qquad \textbf{(III-7)}$$

Le symbole H_n représente les atomes H si n>0 et les groupements hydroxyles si n<0

Les espèces surlignées appartiennent à la phase solide.

La constante de complexation de surface pour cet équilibre est :

$$\mathbf{K_{ln}} = \frac{|\overline{(>SOH)\ H_{3-y-n}A}\ |\ |H^+|^n}{|\ \overline{H_{3-y}A^{-y}}\ |\ |\ >\overline{SOH}\ |^l} \qquad \textbf{(III-8)}$$

$$\mathbf{K_{ln}} = \frac{|\overline{(>SOH)\ H_{i-n}A}\ |\ |H^+|^n}{|\ \overline{H_{3-y}A^{-y}}\ ||\ m^l\ |} = \frac{D.|\ H^+|^n}{m^l} \qquad \text{avec: } m = |\overline{>S-OH}\ |$$

Donc:

$$\mathbf{logD = logK_{ln} + \mathit{l}logm + npH} \qquad \textbf{(III-9)}$$

L'étude de la variation de la valeur du coefficient de distribution D en fonction du pH, permet de définir le mécanisme d'adsorption, d'identifier la nature des espèces adsorbées et de calculer les constantes K_{ln}.

En effet:

$$\frac{\partial logD}{\partial pH} = n \qquad \textbf{(III-10)}$$

Et $$\frac{\partial logD}{\partial logm} = l \qquad \textbf{(III-11)}$$

Les résultats expérimentaux de l'adsorption des ions citrates sur l'hydroxyde de Fer(III) sont donnés sous forme de courbes représentant les variations de logD=f(pH).

Les opérations de co-précipitation sont réalisées avec des teneurs initiales (m) en fer(III) égalent à 0,2 ; 0,3, 0,5 et 1,0 g/L.

II- Mécanisme d'adsorption et de complexation des ions citrates

Pour examiner le mécanisme d'adsorptions des ions citrates par l'hydroxyde de fer, nous avons examiné les variations logD=f(pH) à des durées de contact (t_{ct}) égalent à : 1h, 2h, 3h, 4h et 26h, et des teneurs en fer qui sont de 0,2, 0,3, 0,5 et 1,0 g/L. En présence de concentration constante d'acide citrique (2,7 10^{-3} M).

Tous les résultats obtenus sont donnés sous forme de courbes illustrant les variations logarithmiques de D, en fonction des paramètres physico-chimiques précités. La co-precipitation de l'acide citrique HA par $Fe(OH)_3$ est examinée en fonction de pH, qui a varié entre 3 et 12. Les résultats obtenus sont portés sous forme de courbes logD=f(pH).

II-1- Etude des variations logD=f(pH)

II-1-1- Teneurs en fer égale à 0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L

Les résultats expérimentaux de l'adsorption des ions citrates sur l'hydroxyde de fer (III) sont donnés sous forme de courbes représentant les variations de logD=f(pH) pour des teneurs en fer égales à 0,2; 0,3; 0,5 et 1,0 g/L. Ces courbes sont illustrées par les figures III-1 à III-14.

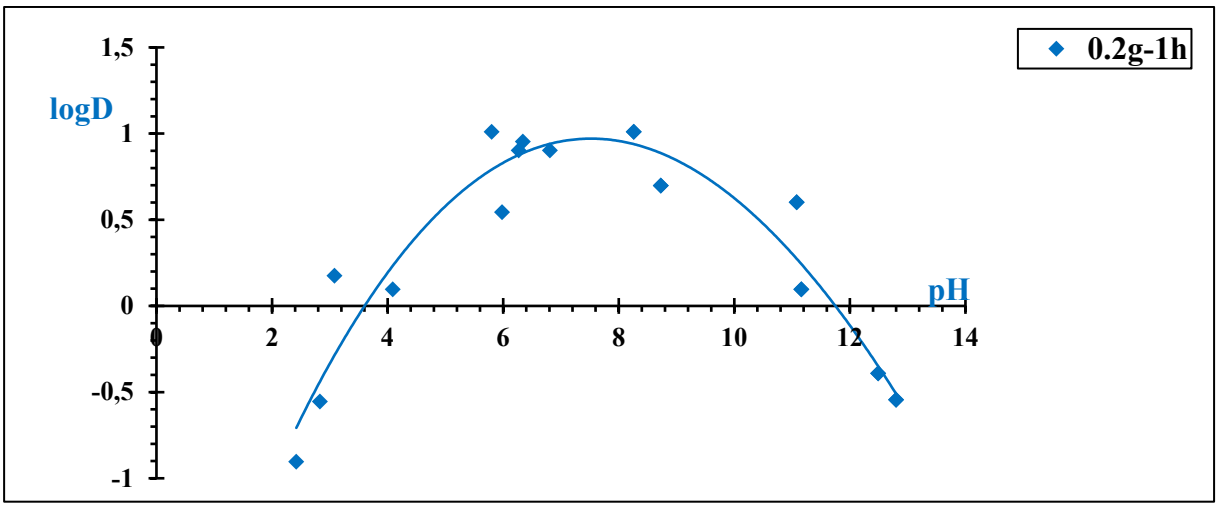


Figure III-1: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,2 g/L à t_{ct}=1 h.

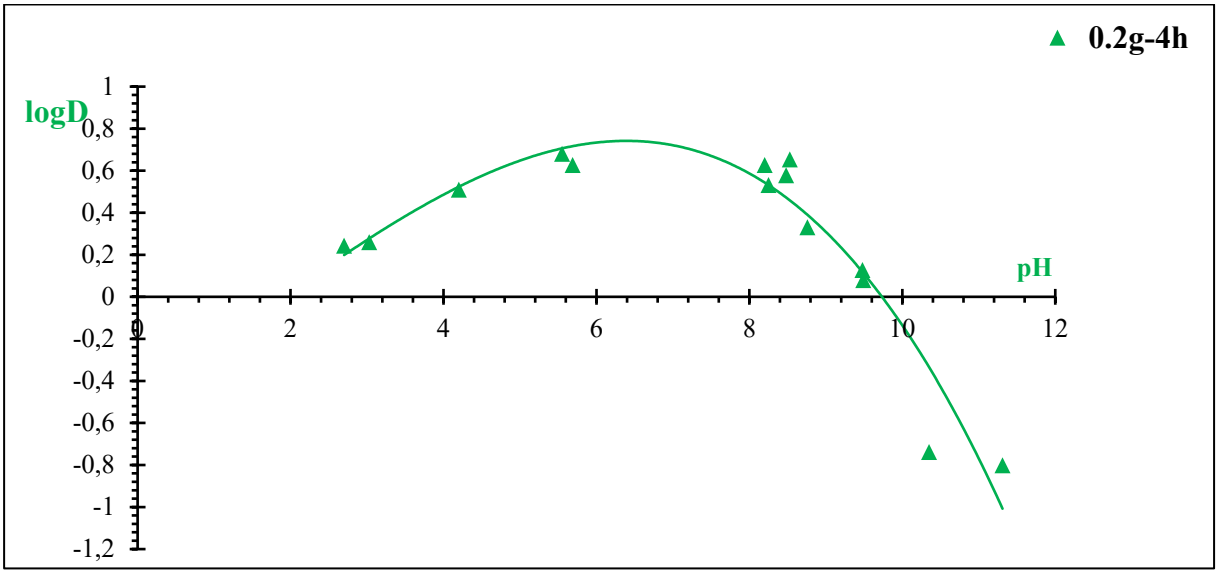


Figure III-2: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,2 g/Là t_{ct}=4 h.

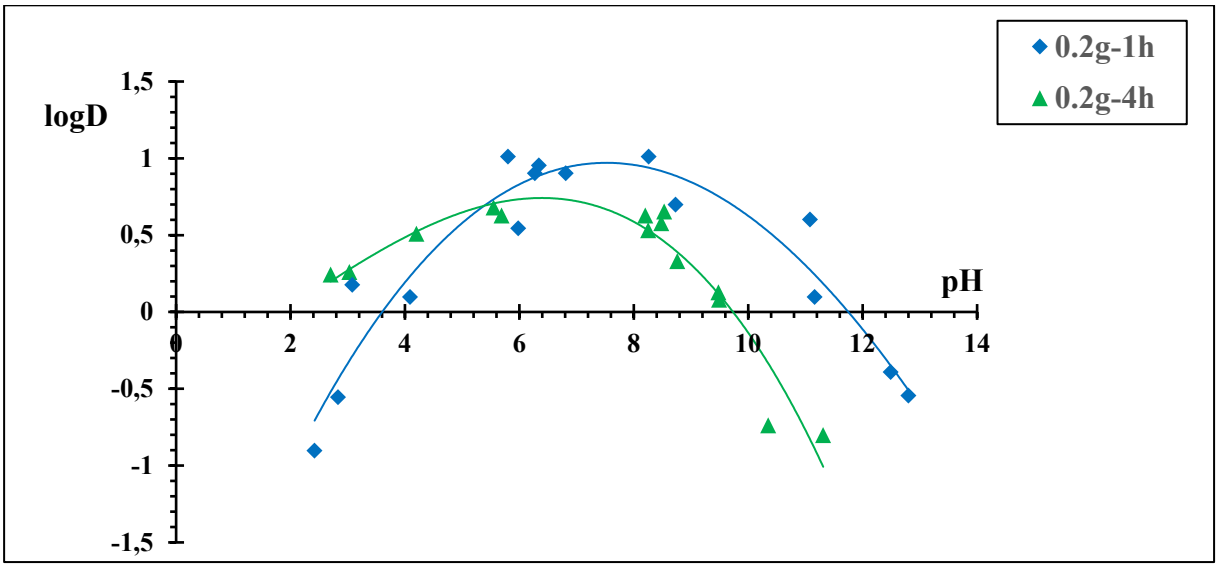


Figure III-3: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,2 g/L à t_{ct}= 1 h et 4 h.

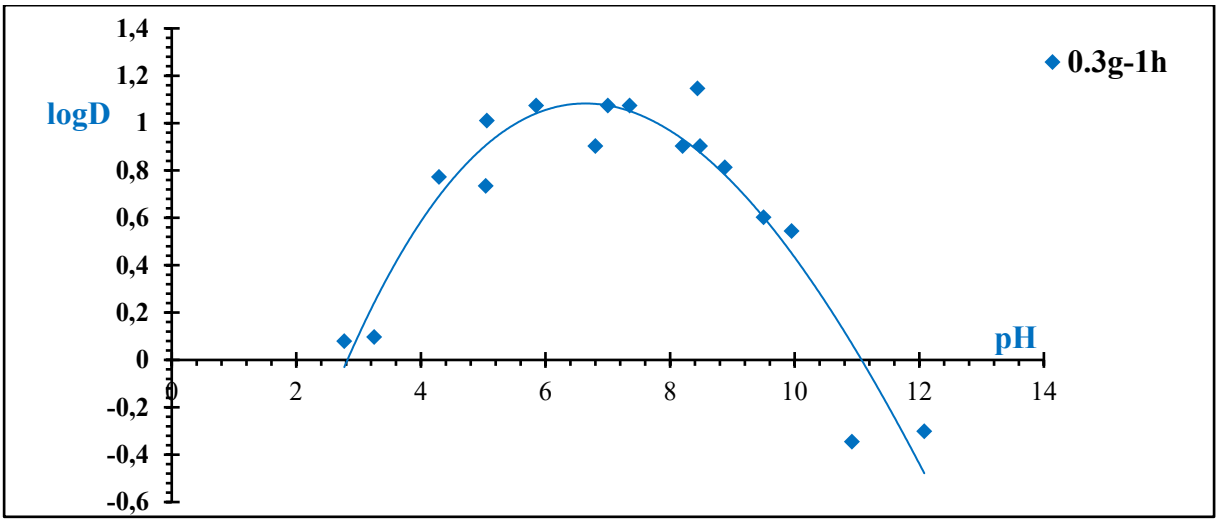


Figure III-4: Figure III-3: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,3 g/L à t_{ct}= 1 h.

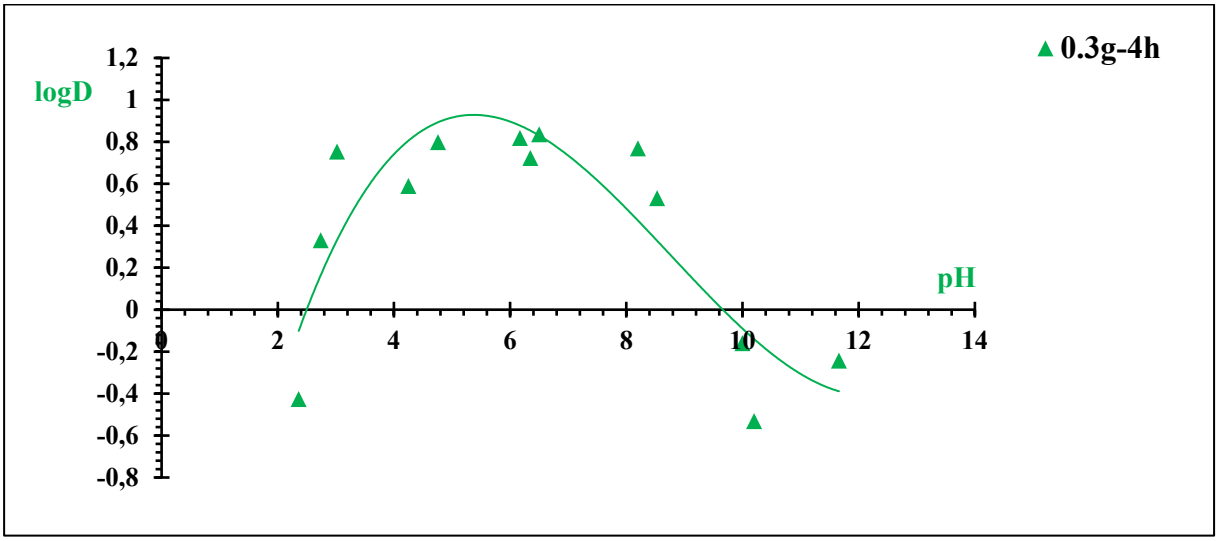


Figure III-5: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,3 g/L à t_{ct}= 4 h.

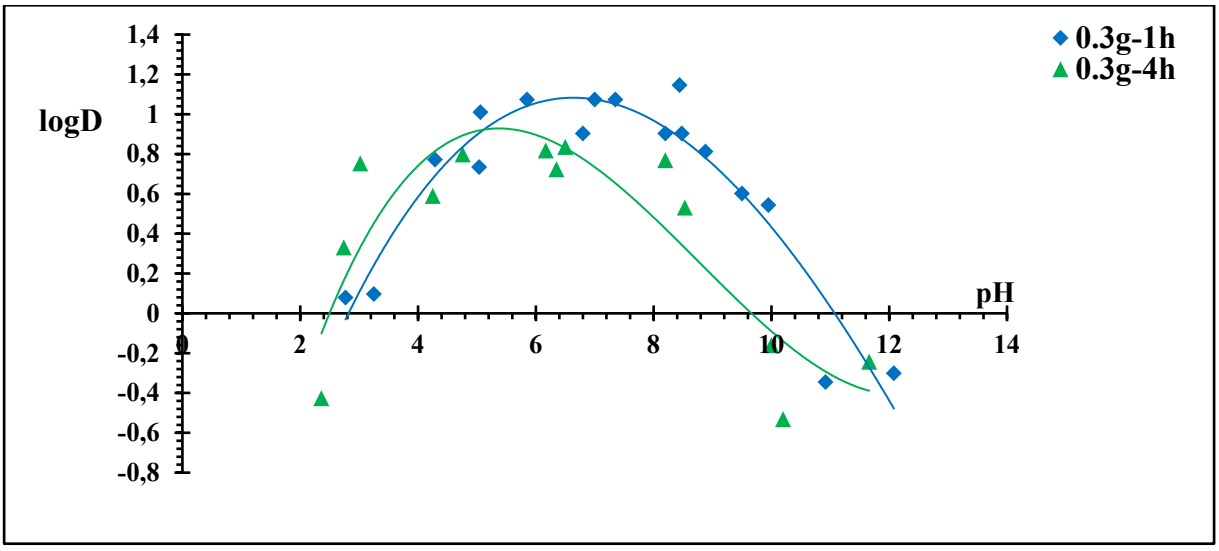


Figure III-6: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,3 g/L à t_{ct}= 1 h et 4 h.

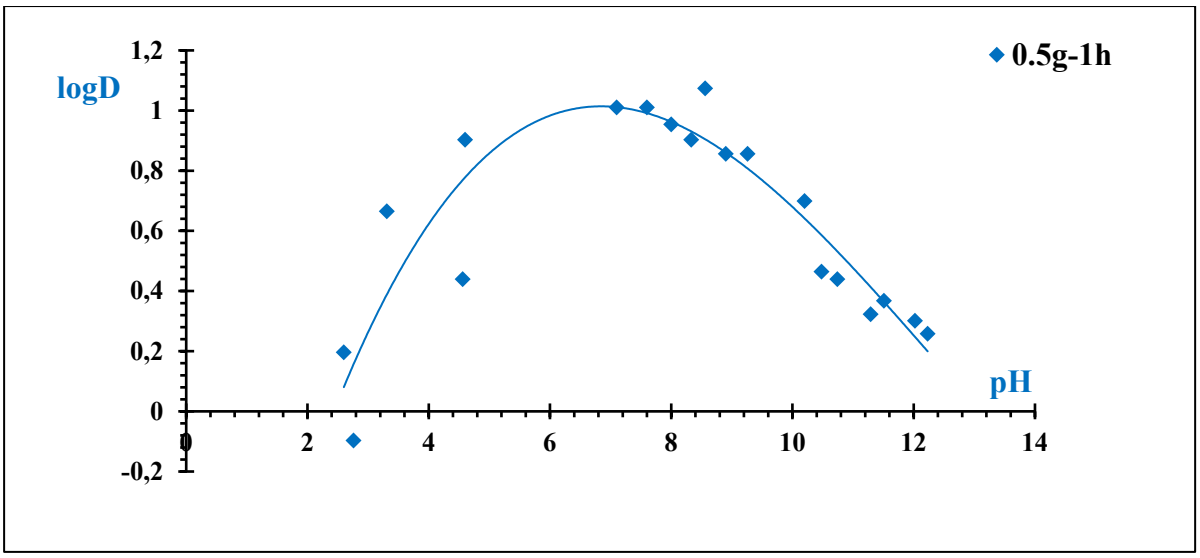


Figure III-7: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,5 g/L à t_{ct}= 1h.

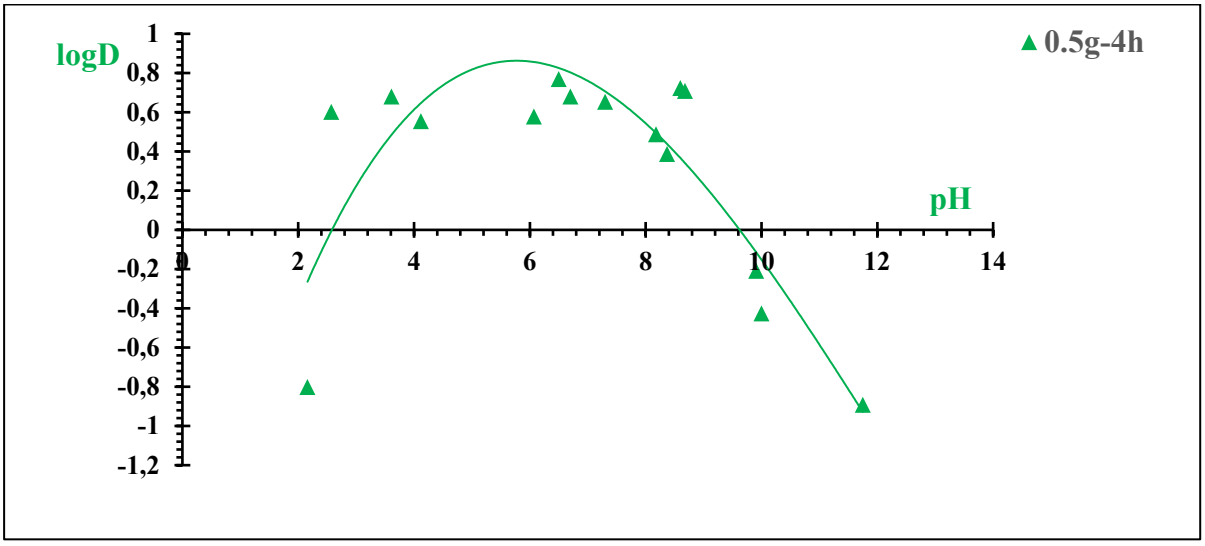


Figure III-8: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,5 g/L à t_{ct}= 4 h.

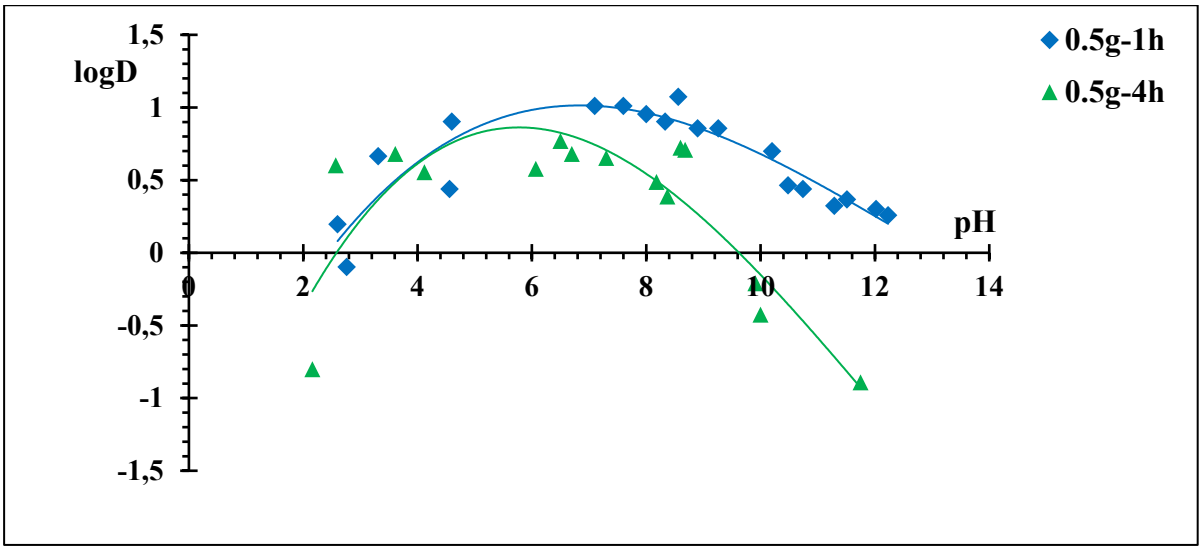


Figure III-9: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=0,5 g/L à t_{ct}= 1 h et 4 h.

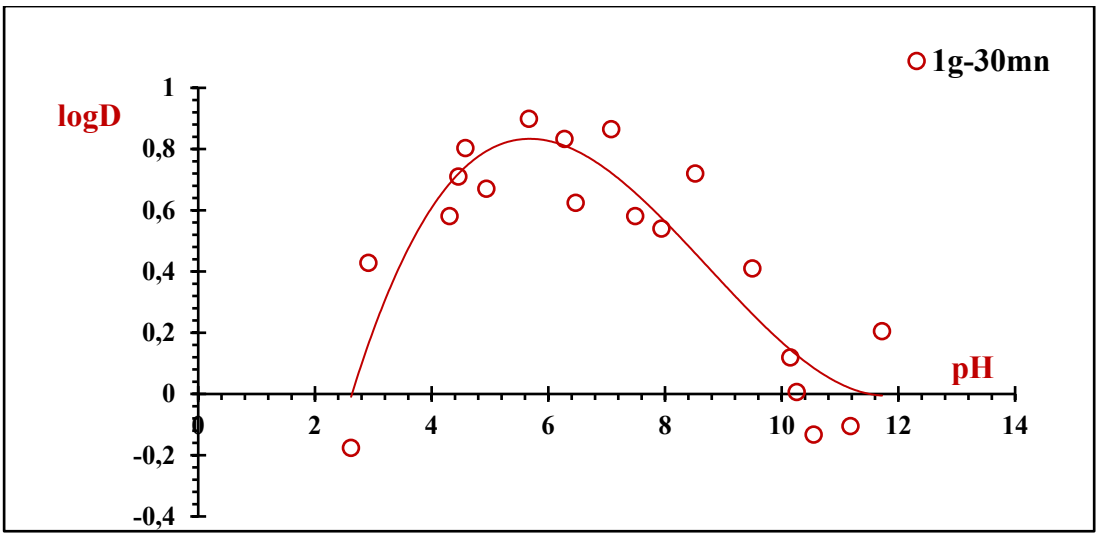


Figure III-10: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=1,0 g/L à t_{ct}= 0,5 h.

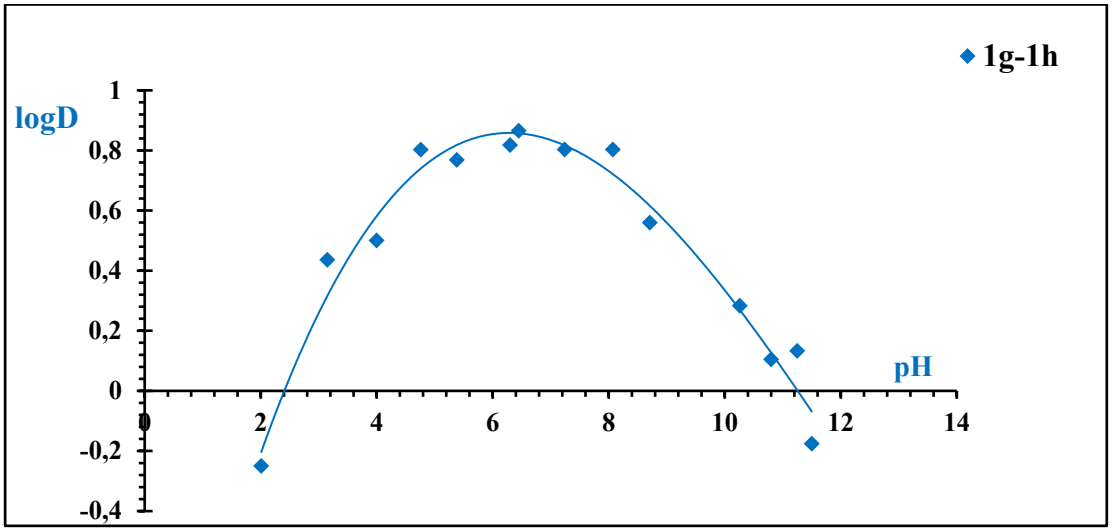


Figure III-11: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=1,0 g/L à t_{ct}= 1 h.

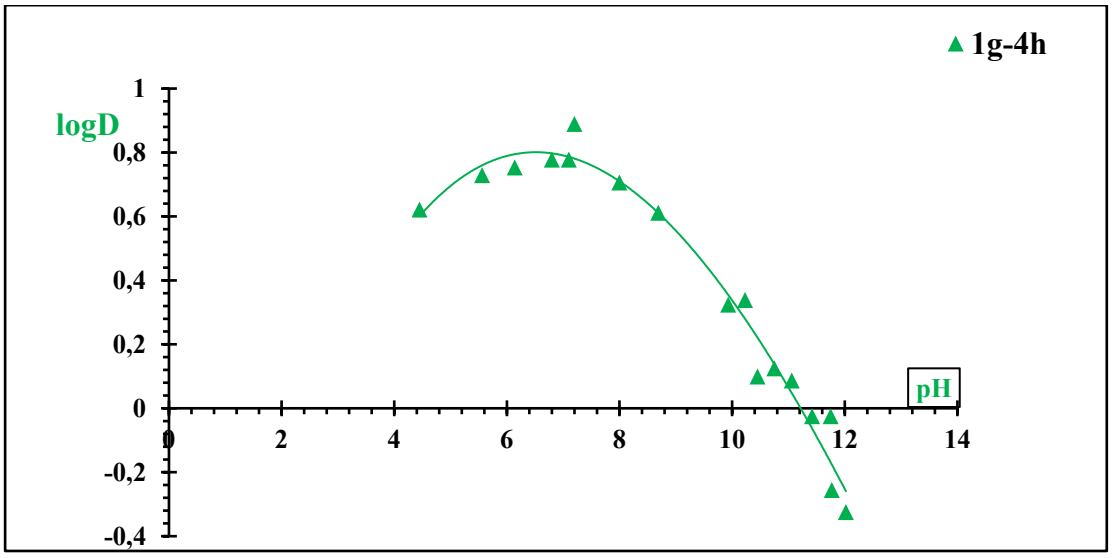


Figure III-12: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=1,0 g/L à t_{ct}= 4 h.

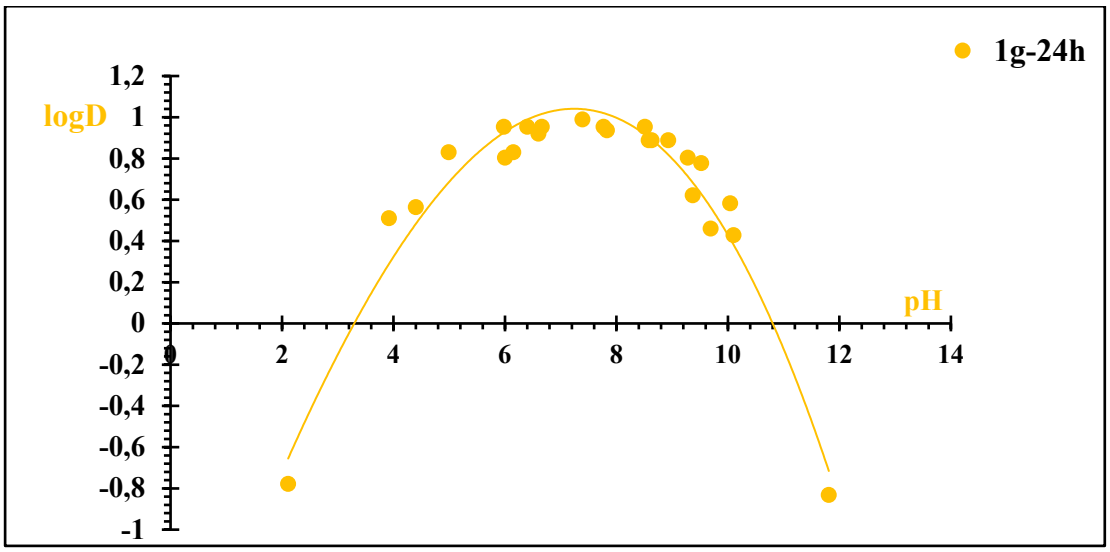


Figure III-13: Variations logD=f(pH) obtenues pour m=1,0 g/L à t_{ct}= 24 h .

La figure III-14, regroupe les variations simultanées de logD obtenues dans tous les cas examinés.

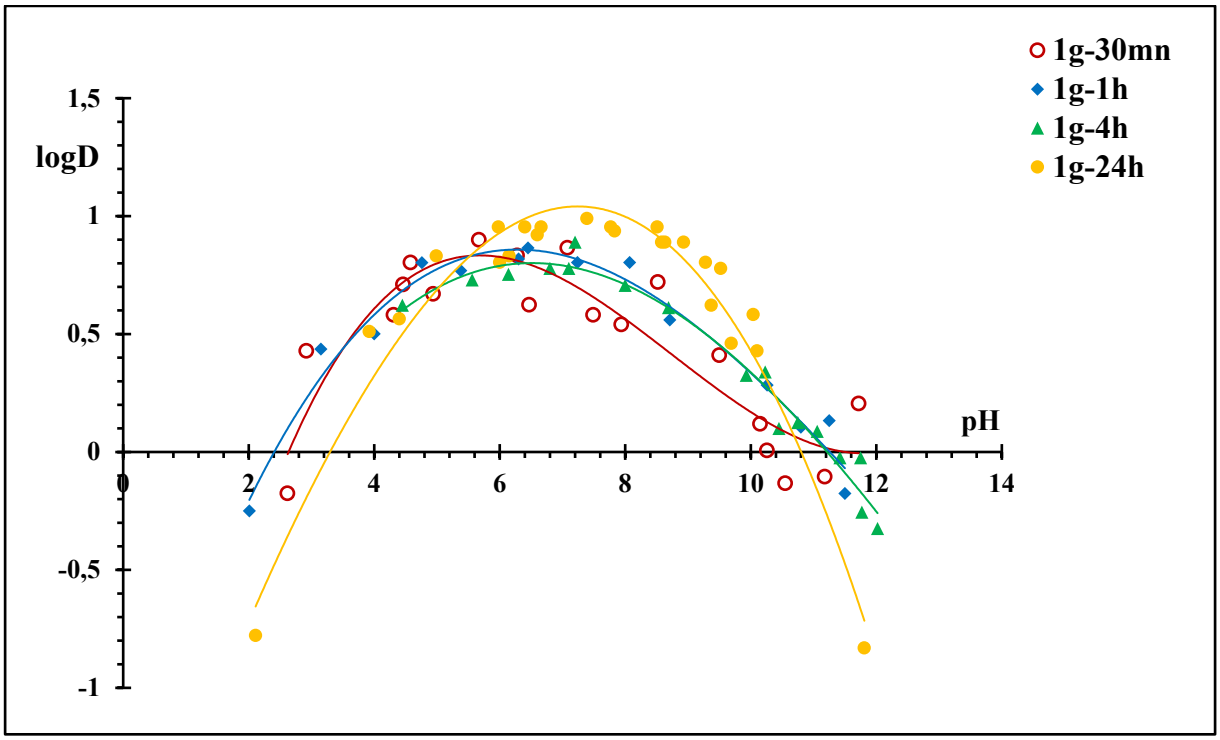


Figure III-14: Variations logD=f(pH) obtenue pour m=1,0 g/L à t_{ct}= 0,5; 1; 4 et 24 h.

Les équations polynomiales relatives aux tracés logD=f(pH) pour les teneurs en fer égalent à 0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L, obtenues pour différents temps de contact sont regroupées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Equations des polynômes logD=f(pH) pour les teneurs en fer égales à 0,2; 0,3; 0,5 et 1 g/L de fer pour différents temps de contact.

m(g)	Temps de contact (h)	Equation (y)	Coefficient de corrélation (R^2)
0,2	1h	$0,0011x^3-0,0836x^2+1,0719x-2,8273$	0,9003
	4h	$-0,0038x^3+0,0217x^2+0,189x-0,3848$	0,9085
0,3	1h	$0,0023x^3-0,1114x^2+1,174x-2,4769$	0,8936
	4h	$0,0086x^3-0,2261x^2+1,6847x-2,9312$	0,774
0.5	1h	$0,0025x^3-0,092x^2+0,9129x-1,7143$	0,8301
	4h	$0,0038x^3-0,1382x^2+1,2178x-2,2882$	0,7528
1,0	0.5h	$0,0073x^3-0,1925x^2+1,4765x-2,6884$	0,8266
	1h	$-0,0434x^2+0,585x-1,1181$	0,9469
	4h	$0,0016x^3-0,0741x^2+0,7668x-1,4808$	0,9725
	24h	$-0,002x^3-0,0303x^2+0,7622x-2,10$	0,9542

Ces résultats montrent que les variations de log(D) avec le pH sont décrites par une équation paraboliques avec un coefficient de corrélation ((R^2)≥85%).En effet , logD augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum dans le domaine de pH compris entre 4,5 et 8,5 et au-delà de pH 8,5, logD diminue presque linéairement. Cette variation est liée particulièrement au phénomène de protonation/déprotonation des sites actifs $\overline{> S-OH}$ de la surface du sorbant combinée à celle de l'adsorbat. Ce type de variation est généralement caractéristique de l'adsorption des acides faibles, dont l'adsorption est maximale au voisinage de leur pK_{ai} . Pour notre cas, les valeurs des pK_{ai} sont égales à pK_{a1} = 3,13, pK_{a2} = 4,76 et pK_{a3} = 6,4. Lorsque le pH devient supérieur à pK_{a3} = 6,4, l'acide citrique est principalement sous forme anionique, ce qui conduit à une répulsion avec la surface du sorbant lorsqu'elle est négative. On note que le pH de charge nulle (PZC) de l'hydroxyde de fer(III) est de l'ordre de 7. Ainsi la surface de cet hydroxyde est chargée positivement dans le cas pH< PZC, et négativement pour pH > PZC.

Ces résultats laissent apparaitre un maximum dans le domaine 4,5< pH < 8,5. Deux recoupements, sont observés à pH égal à 5,2 et 9,8. Il semble que le premier recoupement a lieu à pH = pK_a des sites actifs $\overline{> S-OH}$ de l'hydroxyde de Fer(III) dont le pKa est voisin de 5,4. Le deuxième recoupement intervient lorsque la charge ou le potentiel de la surface du matériel sorbant devient nul.

II-1-2- Effet de la masse de l'adsorbant

On reporte sur la figure III-15 les variations logD=f(pH) qui correspondent à m= 0,2, 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L et un temps de contact (t_{ct}) égal à une heure.

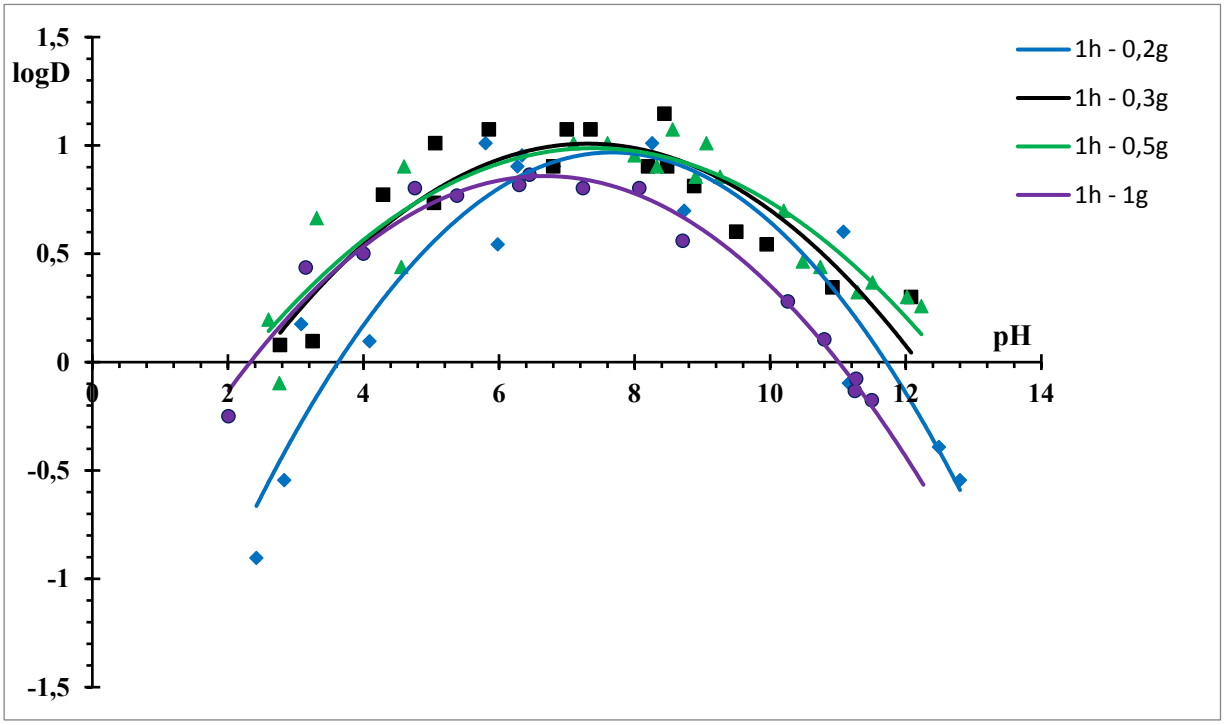


Figure III-15 : Variations logD=f(pH) obtenues à t_{ct}=1 h pour des masses de fer(III) égales à 0,2; 0,3; 0,5 et 1,0 g/L.

On note un effet négligeable de la teneur du sorbant pour m>0,2 g dans le domaine acide. Dans le domaine basique cet effet logD devient non négligeable. Toutefois il n'y a pas de relation simple de cet effet avec m.

la figure III-16, montre aussi les variations logD=f(pH) qui correspondent à m= 0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L et un temps de contact (t_{ct}) égale à 4 heures.

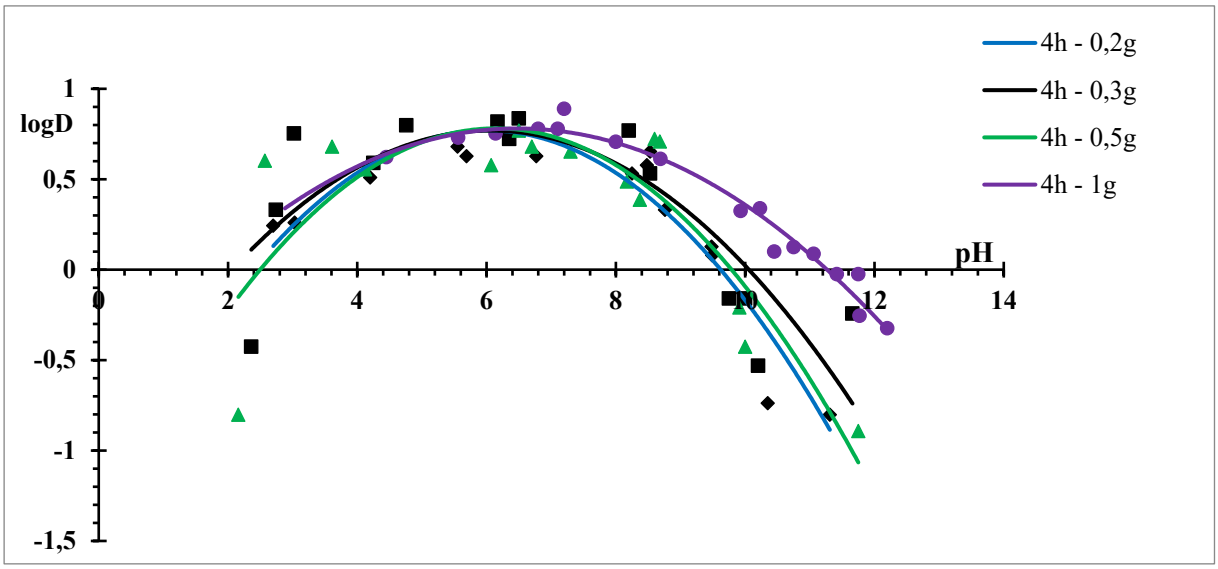


Figure III-16 : Variations logD=f(pH) obtenues à t_{ct}=4h pour des masses de fer(III) égales à 0,2; 0,3; 0,5 et 1,0 g/L.

On note dans ce cas aussi un effet négligeable de la masse de l'hydroxyde de fer(III) dans la zone acide. Cependant cet effet devient significatif pour des pH supérieurs à 6,5 environ. En effet l'adsorption est d'autant plus importante que la masse « m » est élevée.

II-2-Complexation de l'acide citrique sur l'hydroxyde de fer

II-2-1- Effet de la masse de l'adsorbant à pH constant

A partir des résultats précédant, nous avons déduit les variations logD=f(logm) à pH =Cte. La figure III-17 montre les résultats obtenus dans ce cas.

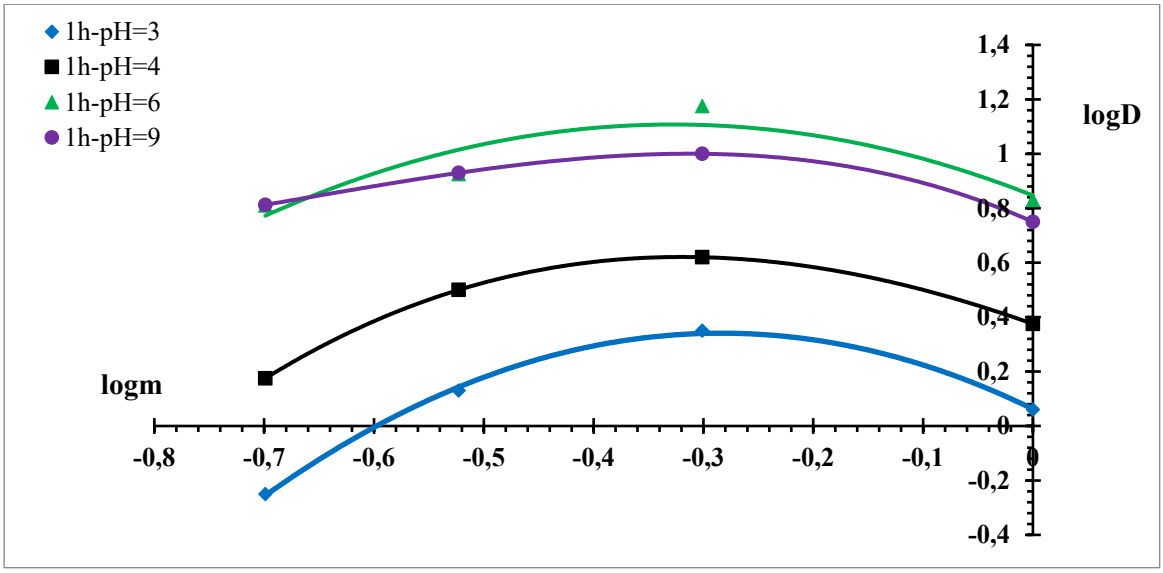


Figure III-17 : Variations logD = f(logm) obtenues à t_{ct}=1 h et à pH = 3 ; 4 ; 6 et 9.

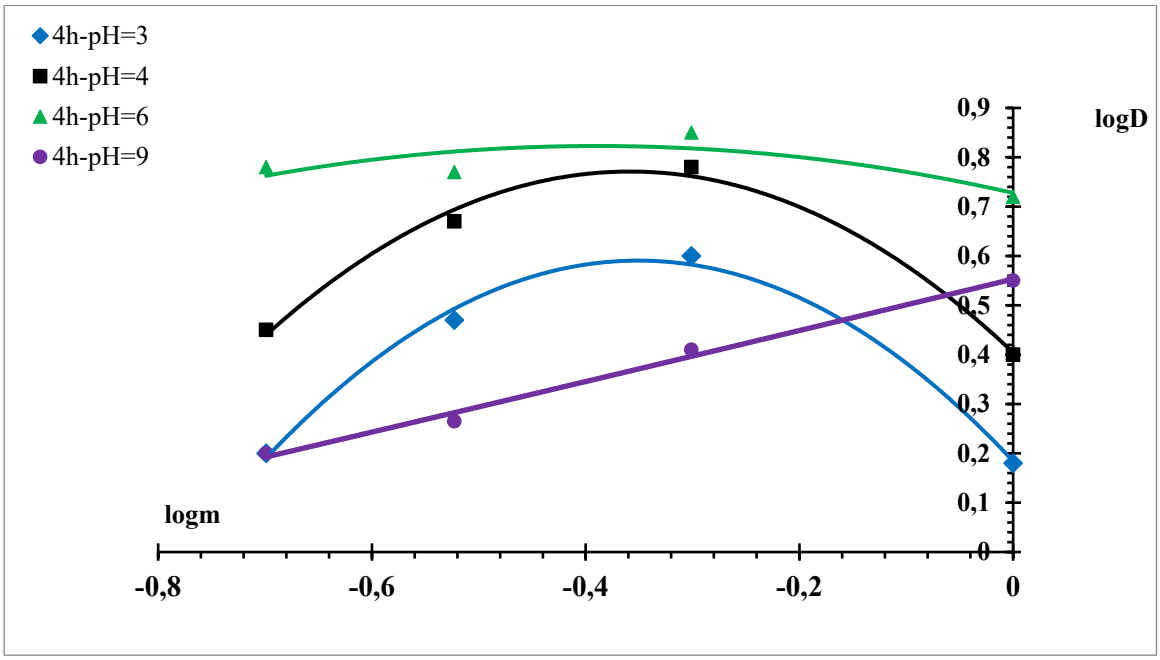


Figure III-18 : Variations logD = f(logm) obtenues à t_{ct}=4 h et à pH = 3 ; 4 ; 6 et 9.

Les équations polynomiales décrivant les figures logD=f(logm) pour les teneurs en fer égales à 0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L, relatives aux valeurs de pH 3 ; 4 ; 6 et 9 sont données dans le tableau III-2.

Tableau III-2: Equations des polynômes des fonctions logD=f(logm) aux pH 3 ; 4 ; 6 et 9

pH	Temps de contact (h)	Equation (y)	Coefficient de corrélation (R^2)
3	1	$3{,}4593x^2-1{,}9631x+0{,}0624$	0,9983
	4	$-3{,}301x^2-2{,}316x+0{,}184$	0,992
4	1	$-2{,}829x^2-1{,}700x+0{,}372$	0,997
	4	$-2{,}854x^2-2{,}0458x+0{,}4044$	0,9895
6	1	$-2{,}430x^2-1{,}592x+0{,}846$	0,827
	4	$-0{,}6279x^2-0{,}4888x+0{,}7277$	0,637
9	1	$-1{,}7391x^2-1{,}2866x+0{,}7539$	0,9787
	4	$0{,}516x+0{,}5527$	0,9925

*L*a diminution de logD observée pour des valeurs de logm supérieur à -0.3 (m>0,5 g/L) est fort probablement due à la diminution du caractère basique au profit du caractère acide de l'hydroxyde de fer, sous l'effet de la masse de fer dans l'équilibre d'hydrolyse $2 \overline{> S-OH} + H_2O \leftrightarrow \overline{> S-OH_2}^{+} + \overline{> S-O}^{-}$.

Ces résultats montrent que les variations obtenues sont parfaitement décrites (R^2=1) par des équations d'ordre 2, dans tous les cas. Un maximum est toujours obtenu pour logm=-0,3 (m=0,5 g). Toutefois, pour définir le coefficient stœchiométrique moyen des sites

$\overline{> S - OH}$ qui interviennent dans la réaction d'adsorption, nous avons déterminé les pentes des droites logD=f(logm) obtenues dans le domaine -0,7 < logm < -0,3. Il ressort des résultats ainsi obtenus que ces pentes sont de l'ordre de 1 pour pH<6 et de zéro à pH=6. Ceci permet par conséquent de déduire que les complexes de surface sont monodentés dans notre cas. La pente zéro obtenue à pH = 6, indique que dans les conditions optimales la réaction de complexation est presque totale est de ce fait elle devient indépendante de m.

Il est important de noter que les résultats obtenus permettent d'avoir l=1, l étant le nombre de molécules de l'adsorbant engagées dans le complexe.

II-2- 2- Mécanisme d'adsorption et complexation de surface

L'examen de logD=f(pH) permet d'aboutir à la valeur de ''n'', et d'en déduire par conséquent le mécanisme d'adsorption mis en jeu dans ce cas.

Les figures III-19 à III-22, illustrent les variations de 'n' en fonction du pH, obtenue pour m=0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L aux différents temps de contact.

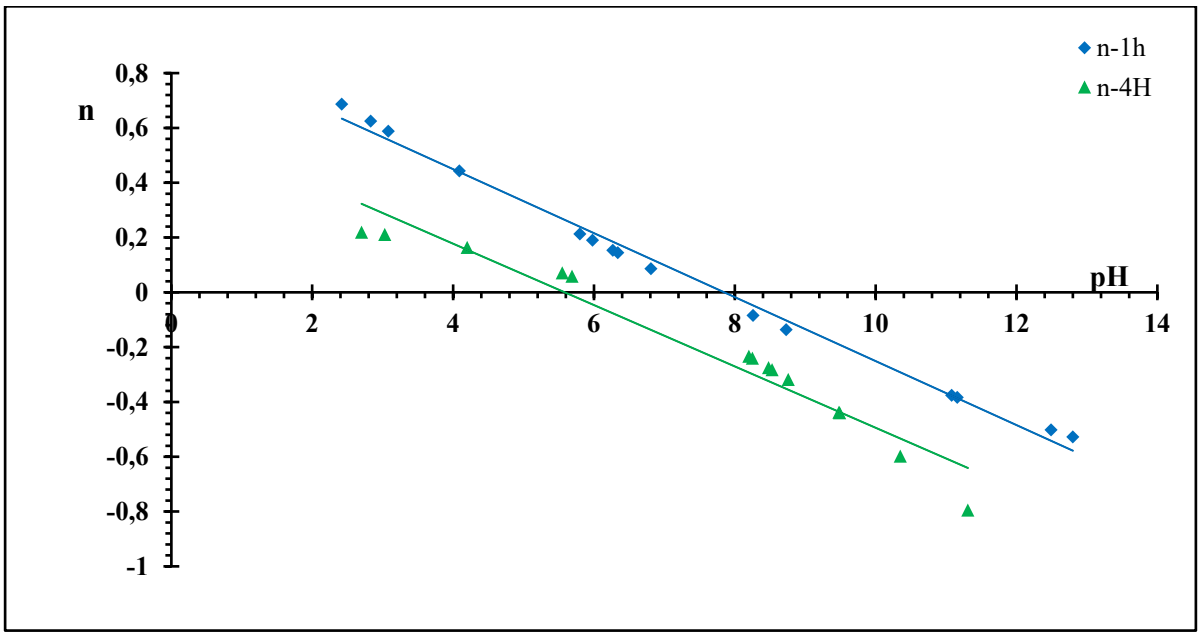


Figure III-19 : Variations n=f(pH) obtenues pour m=0,2 g/L et t_{ct}=1 h et 4 h.

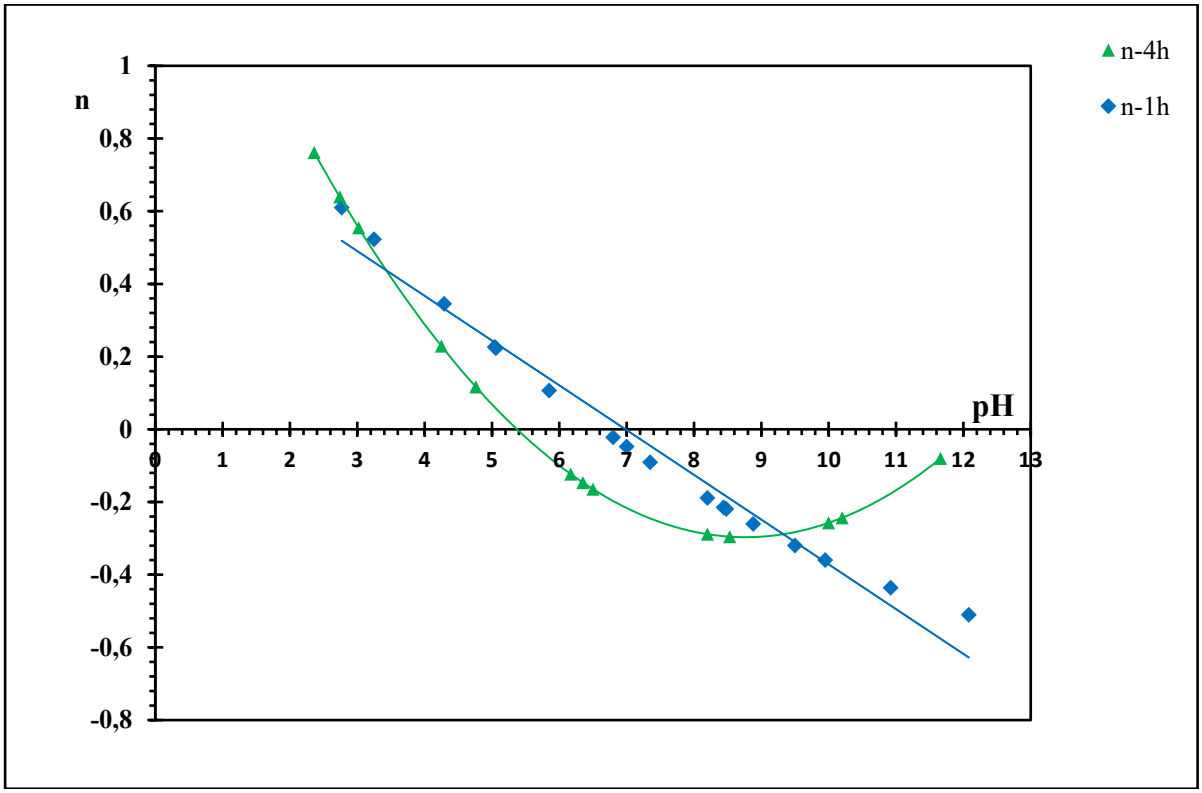


Figure III-20: Variations n=f(pH) obtenues pour m=0,3 g/L à t_{ct}=1 h et 4 h.

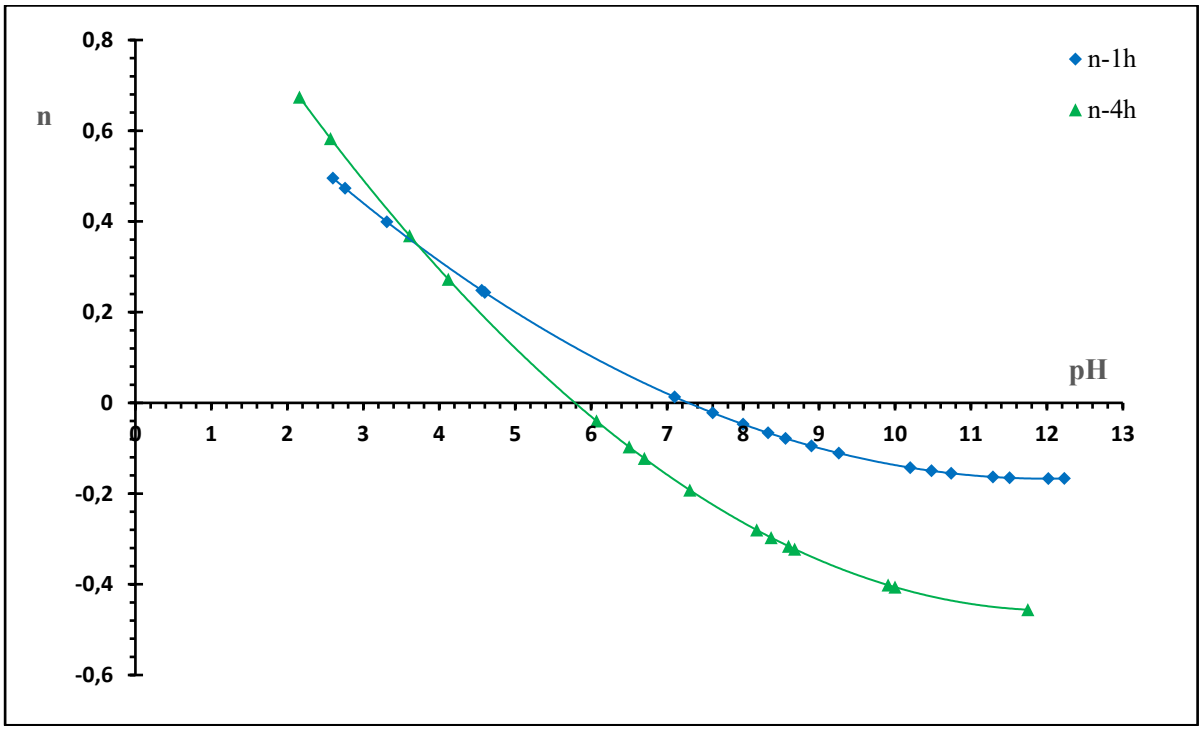


Figure III-21 : Variations n=f(pH) obtenues pour m=0,5 g/L et t_{ct}=1 h ; 4 h.

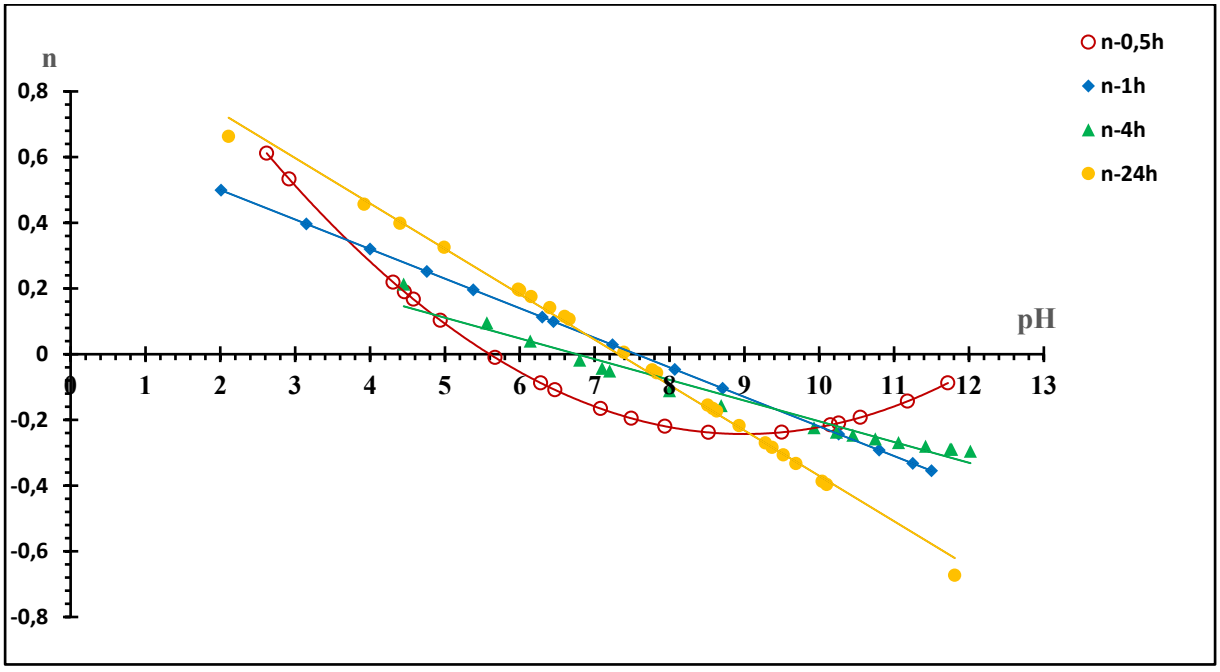


Figure III-22 : Variations n=f(pH) obtenues pour m=1,0 g/L et t_{ct}=0,5 ; 1 ; 4 et 24 h.

Il apparait ainsi que ''n'' varie entre -1 et +1, et que les espèces associées à l'adsorption intrinsèque (n=0) prédominent dans le domaine de pH compris entre 5 et 8. Cependant, les complexes de surface dû à l'échange protonique (n=+1) sont généralement majoritaires dans les milieux très acides (pH<4). Quant à l'espèce qui correspond à n=-1, celle-ci prédomine dans les milieux basiques.

L'effet de la masse sur la distribution des espèces 'n=f(logm)' est examinée en fonction de l'acidité des milieux de suspension. La figure III-23 reporte les variations de pH optimal de l'adsorption intrinsèque.

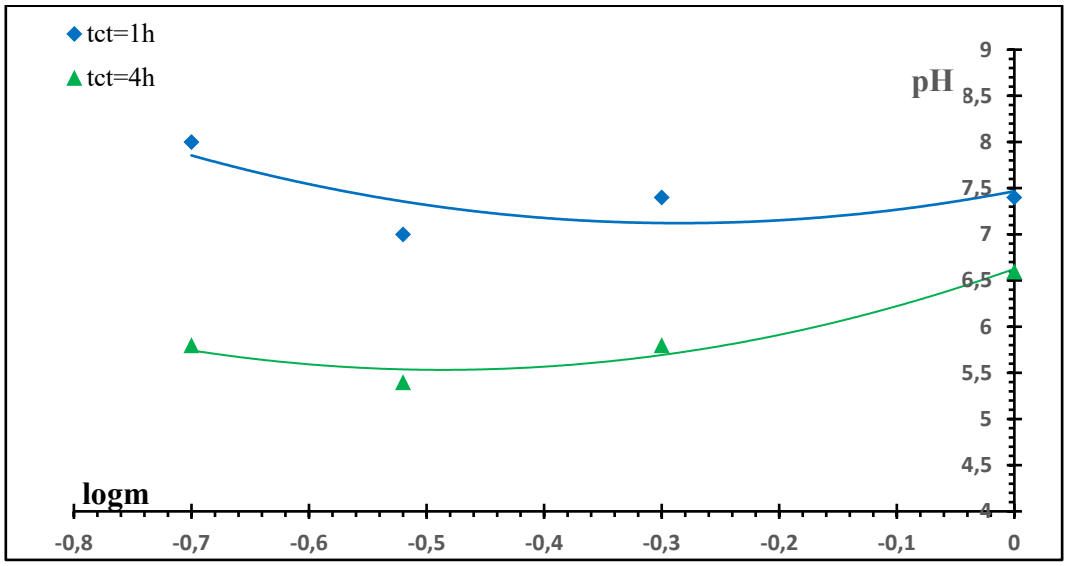


Figure III-23: Variations logarithmiques du pH optimal de l'adsorption intrinsèque en fonction de la masse du fer(III).

L'examen de ces variations montre que le pH optimal (pH_{op}) relatif à l'adsorption intrinsèque dépend de la masse de la suspension et diminue lorsque le temps de contact augmente. On note que la valeur minimale de pH_{op} correspond à m=(0,33±0,03) g.

II-2-3- Etude des variations $logK_{ln}=f(n)$

Les constantes d'équilibre de complexation (K_{ln}) sont obtenues à partir des segments de droites des courbes logD=f(pH) obtenues pour les différentes teneurs de « m » variant entre 0,2 et 1,0 g/L aux pH≤6. La pente de ces segments conduit à la valeur de 'n'. L'ordonnée à l'origine de ces droites égale à $A_{ln}= logK_{ln} + logm$ permet d'aboutir à la valeur de $logK_{ln}$, qui est A_{ln}-logm.

En effet, le Tableau III-3, regroupe l'ensemble des équations des segments considérés, les valeurs de ''n'', les valeurs de A_{ln} et les valeurs de $logK_{ln}$ qui permettent le calcul des constantes de formation des complexes identifiés. L'affinement de ces segments (y) est décrit par des équations de premier ordre, dont le coefficient de corrélation, R^2, est souvent supérieur à 85%.

Tableau III-3 : Equations des segments logD=f(pH) et valeurs des paramètres ''n'' et $logK_{ln}$.

m(g)	**Expression de y**	**''n''**	**$logK_{ln}=A_{ln}$-logm**
	0,3753x-1,4709	0.3753	-0.7709
	0,3957x-1,5423	0.3957	-0.8423
0,2	0,3087x+3,5652	0.3087	4.2652
	0,5023x-1,865	0.5023	-3.565
	0,0446x+0,6339	0.0446	1.3339
	0,1443x-0,1471	0.1443	-0.634
	-0,5134x+4,8802	-0.5134	5.58
	-0,0188x+0,7349	-0.0188	1.4349
	0,3542x-0,9224	0.3542	-0.4
0,3	0,3852x-1,0337	0.3852	-0.5117
	-0,285x+3,1935	-0.285	3.7155
	-0,2436x+2,4021	-0.2436	2.9241
	0,0382x+0,7291	0.0382	1.0301
	0,2938x-0,6263	0.2938	-0.3253
0,5	-0,184x+2,4818	-0.184	2.7828
	0,5402x-1,4241	0.5402	-1.12
	-0,284x + 2,6912	-0.284	3.2622
	0,3673x-0,9184	0.3673	-0.9184

	-0,2688x+2,8375	-0.2688	2.8375
	-0,2276x+2,5718	-0.2276	2.5718
	0,3616x-0,8858	0.3616	-0.8858
1,0	0,0054x+0,7759	0.0054	0.7759
	0,0588x+0,3786	0.0588	0.3786
	-0,2342x+2,6182	-0.2342	2.6182
	0,57x-1,9154	0.57	-1.9154
	-0,5026x + 5,3607	-0.5026	5.3605

La figure III-24, illustre les variations $\log K_{ln}$ en fonction de 'n'.

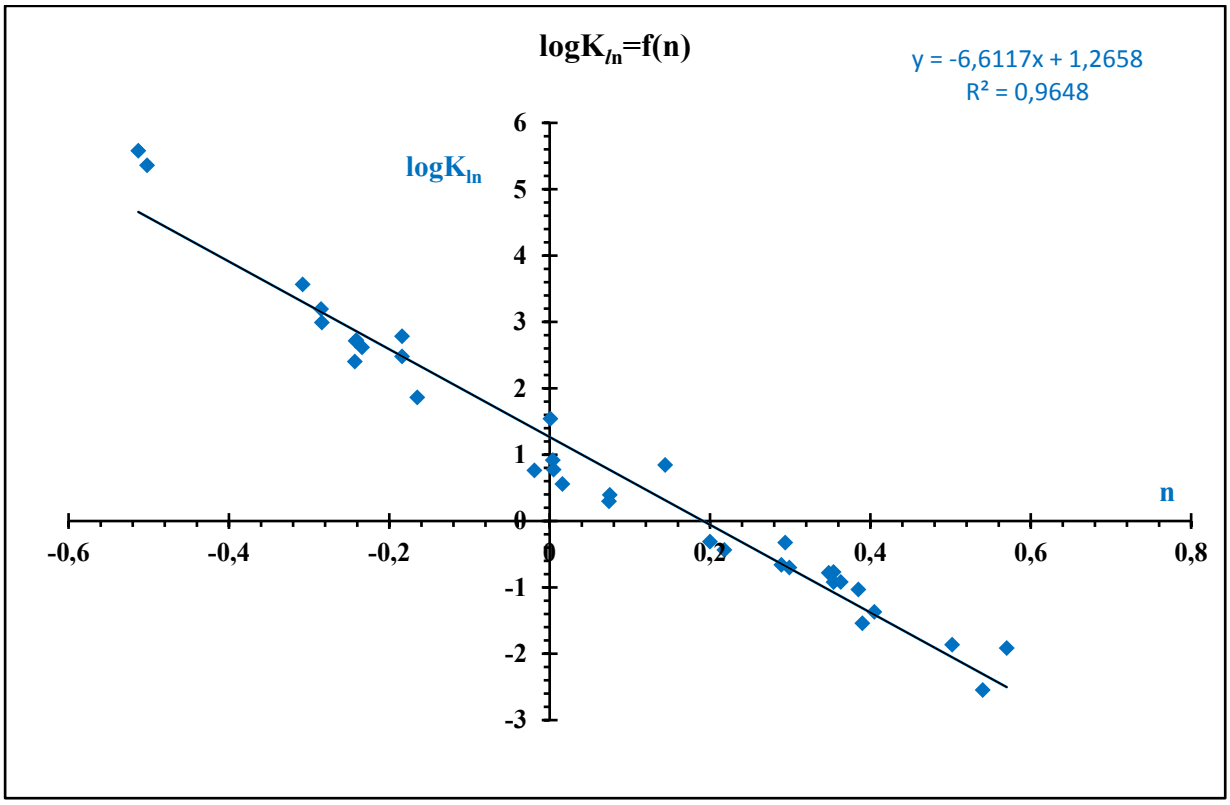


Figure III-24 : Variations $\log K_{1n}$=f(n) obtenues à partir de m=0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 1,0 g/L

On constate que les variations $K_{/n}$=f(n) sont décrites par une équation linéaire, dont le coefficient R^2=0.98 et ce dans tout le domaine de 'n' exploré. Les valeurs des constantes intrinsèques, K_{1n}, qui correspondent à une adsorption de nature physique (espèce C_{10}) et par échange de H^+(C_{11}) et de OH^- (C_{1-1}) sont définies à partir de l'équation de la droite dont l'expression est $\log K_{1n}$ = -6,611.n + 1,265.

La définition des complexes de surface exige la connaissance du diagramme de distribution des espèces citriques en fonction du pH. Ce diagramme est donné dans la figure III-25. On rappelle que, les valeurs des pK_a de cet acide sont respectivement pk_{a1}=3.132 , pk_{a2}=4.76 et pka3=6.4.

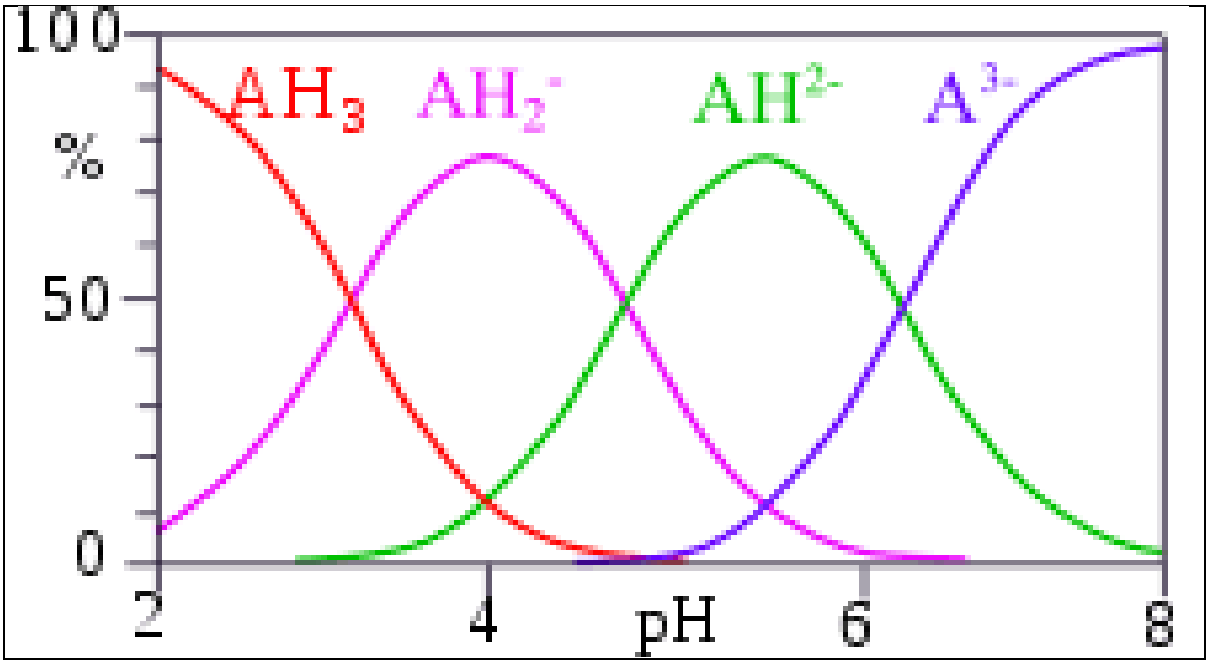


Figure III-25 : Spéciation de l'acide citrique en fonction de pH

Les valeurs logarithmiques des constantes de complexation obtenues à partir de l'équation $\log K_{ln} = -6{,}611.n + 1{,}265$, sont données sur le tableau III-4.

Tableau III-4 : Les valeurs des constantes de complexation de surface de l'acide citrique (H_3A) avec l'hydroxyde de fer(III).

(l,n)	Reactions de Complexation de surface	$\log K_{ln}$	pH
(1,0)	$\overline{>SOH_2^+}$ +HA^{-2} ⇔ $\overline{>SOH_2^+ - H_1A^{(-2)}}$	1,265	5<pH<6,5
(1,1)	$\overline{>SOH_2^+}$ + $H_{3-y}A^{(-y)}$ ⇔ $\overline{>SOH_2^+ - (H_{3-y}A)H_{-1}^{(-1-y)}}$ + H^+ , $y = 0; 1; 2$	-5,345	pH<6
(1,-1)	$\overline{>SO^-}$ +A^{3-} + H_2O ⇔ $\overline{>S(OH)(A^{3-})}$ + OH^-	7,87	pH>7,5

Le domaine de prédominance des complexes identifiés est définit à partir du diagramme de spéciation des espèces de l'acide citrique.

II-2-4- Distribution des espèces de surface en fonction du pH

Les valeurs de ''n'' égales à 1; 0 et -1, relative aux espèces de surface désignées par (l,n) ou C_{ln} correspondent respectivement à C_{11}, C_{10} et $C_{1\text{-}1}$. La répartition de ces complexes en fonction de pH, obtenue à partir des variations n=f(pH) est donnée sur les figures III-26 ; III-27 ; III-27 et III-28.

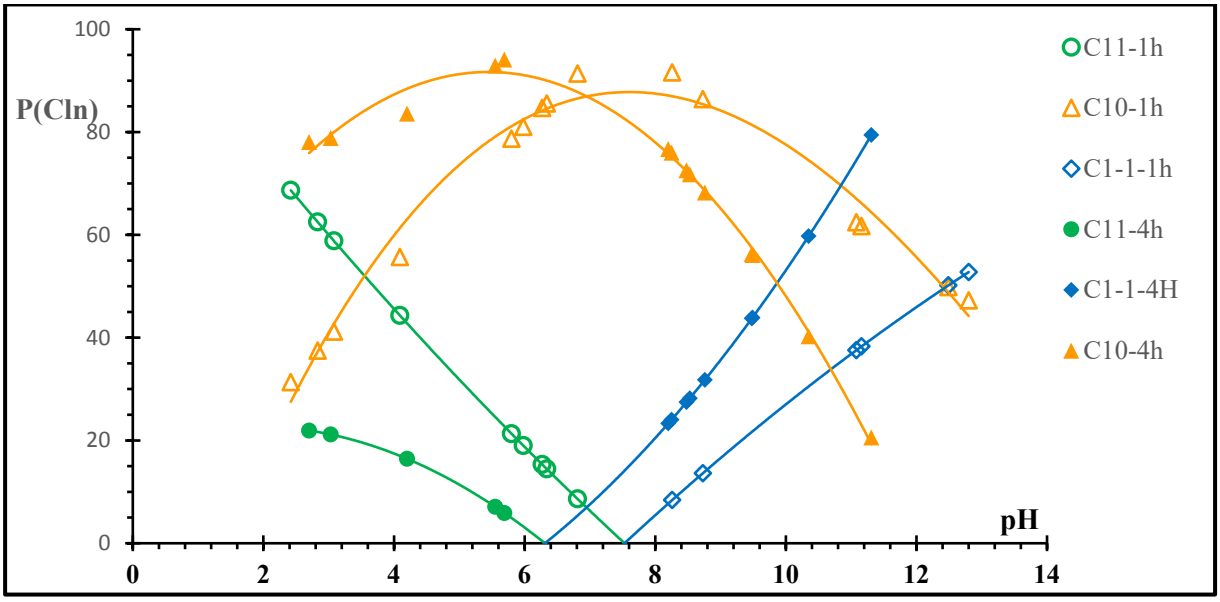


Figure III-26 : Répartition en % des complexes C_{10} ; C_{11} et $C_{1\text{-}1}$ en fonction du pH pour une teneur en fer égale à 0,2 g/L.

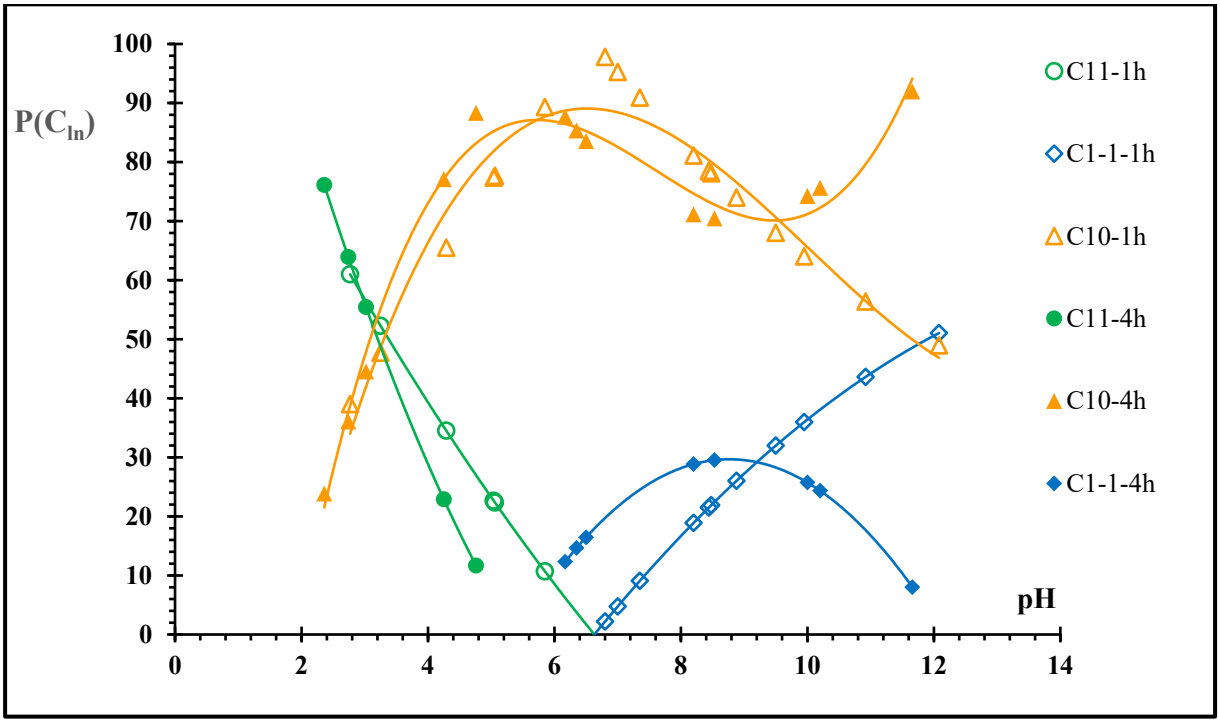


Figure III-27 : Répartition en % des complexes C_{10} ; C_{11} et $C_{1\text{-}1}$ en fonction de pH pour une teneur en fer égale à 0,3 g/L.

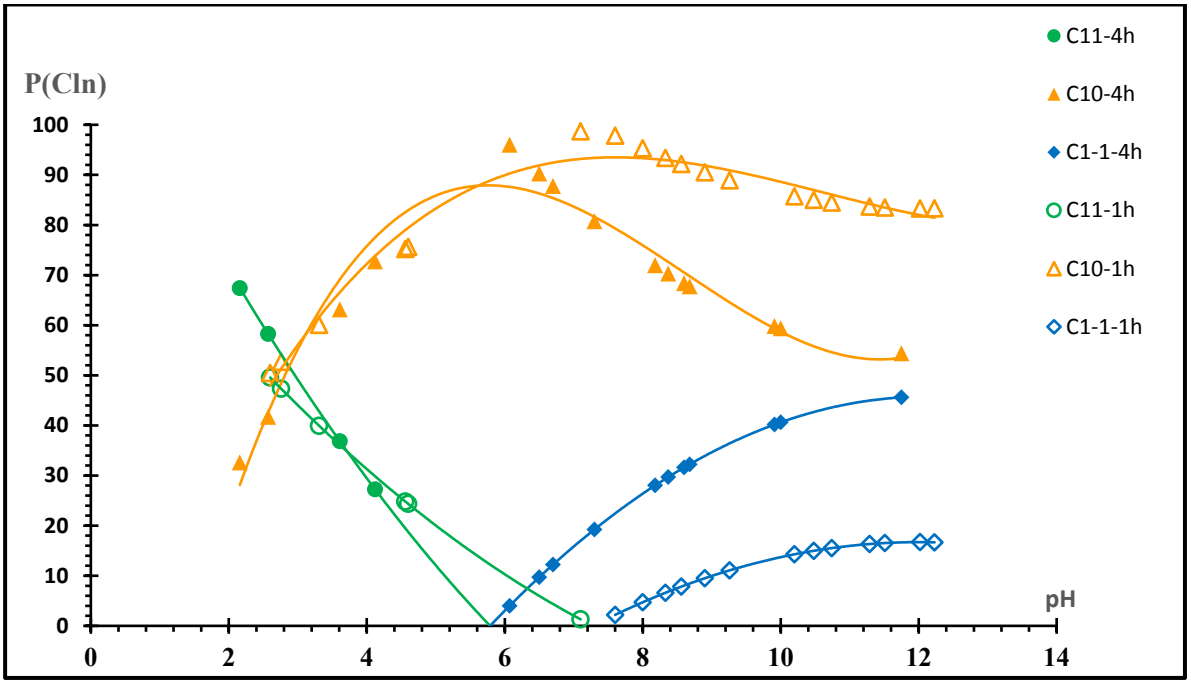


Figure III-28 : Répartition en% des complexes C_{10} ; C_{11} et C_{1-1} en fonction de pH pour une teneur en fer égale à 0,5 g/L.

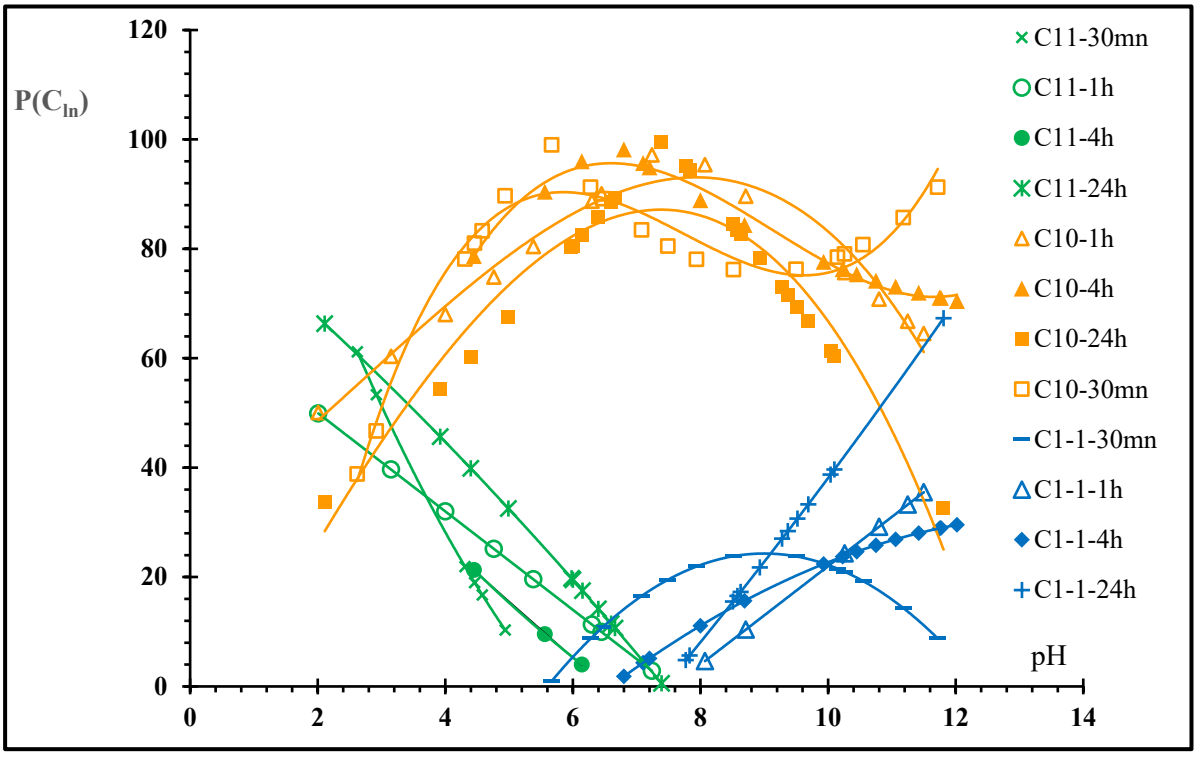


Figure III-29: Répartition en % des complexes C_{10} ; C_{11} et C_{1-1} en fonction de pH pour une teneur en fer égale à 1,0 g/L.

Ces variations montrent que la complexation est presque totale sous la forme C_{10}, et ce dans l'intervalle pH 6 - 7, laquelle demeure majoritaire dans tous les milieux basiques explorés. Cependant, le complexe C_{11} est prépondérant pour des pH inferieurs à 3. En ce qui concerne l'espèce C_{1-1}, elle apparait généralement à des valeurs de pH comprises entre 5,5 et 6,5. Cette espèce demeure minoritaire dans toute la gamme de pH explorée.

Ceci permet de définir les réactions de complexation prépondérantes d'ordre 1 qui sont :

n=0

$$(\overline{>SOH}) + H_2A^- = \overline{(>SOH)(H_2A)}$$

n=1

$$(\overline{>SOH}) + H_3A = \overline{(>SOH)(H_2A)} + H^+$$

$$(\overline{>SOH}) + H_2A^- = \overline{(>SOH)(HA)} + H^+$$

$$(\overline{>SOH}) + HA^{2-} = \overline{(>SOH)(A)} + H^+$$

n=-1

$$(\overline{>SOH}) + A^{3-} = \overline{>SA} + OH^-$$

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons mené une étude d'adsorption de l'acide citrique, élément représentant la famille des acides organiques faibles, par l'hydroxyde de fer(III). A cet effet nous avons examiné le partage de cet acide entre les phases solide et liquide en fonction de la masse du sorbant, du temps de contact et de pH.

L'exploitation graphique des résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude, a permis la mise en évidence des réactions d'adsorption prépondérantes, qui sont des réactions par échange ioniques de H^+, OH^- et/ou réaction intrinsèque (zéro échange). Ella a aussi conduit à la mise en évidence et à la formulation des complexes de surface en fonction de l'acidité des milieux explorés. Ces espèces sont C_{10}, C_{11} et $C_{1\text{-}1}$, dont les constantes de complexation sont calculées à l'aide des courbes transformées de données expérimentales brutes. Les valeurs logarithmiques de ces constantes sont respectivement de $\log K_{10}$=1,265 ; $\log K_{11}$=-5,345 et $\log K_{1\text{-}1}$=7,87.

CHAPITRE IV

- **PARTIE A : ADSORPTION DU CHROME (VI) SUR L'HYDROXYDE DE FER**

- **PARTIE B : COMPLEXATION DE SURFACE DU CHROME (VI) SUR L'HYDROXYDE DE FER**

Partie A : Adsorption du chrome

Introduction

Les processus d'adsorption du chrome qui interviennent aux interfaces solide-liquide sont décrits par la méthode de complexation de surface. Pour cela, nous avons procédé à l'analyse du coefficient de distribution D. Ce coefficient, est un paramètre essentiel pour l'étude de l'adsorption de Cr(VI) par l'hydroxyde de fer ferrique. Comme discuté auparavant, il dépend de trois variables qui sont la masse de la suspension solide, le pH du milieu aqueux et le temps de contact.

I-Etude de l'adsorption du Cr(VI)

I-1. Mode opératoire

Un volume de 100 ml d'une solution (10^{-5} M) de H_2CrO_4 est mis au contact de solution du chlorure de Fer (2 g/L) de teneurs égales à 60, 100 et 300 mg/L. Après ajout de NaOH, la co-précipitation de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ est réalisée dans un domaine de pH compris entre 2 et 12 environ, les études de co-précipitation sont menées pour des temps de contact de 1, 2, 3, 4 et 26h , un prélèvement de 5 ml est effectuée après décantation et la concentration en Cr(VI) est directement mesurée au spectrophotomètre. Le pH initial est ajusté par des solutions décimolaires de NaOH ou HNO_3.

La valeur du coefficient D ou du pourcentage P de fixation est déterminé par comparaison de la teneur de Cr(VI) dans la solution avant et après adsorption.

I-2- Principe de mesure de spectrophotométrie UV visible

Par absorption d'un photon de fréquence V, un atome qui initialement est à l'état fondamental d'energie E1, devient excité et passe à l'état d'énergie E2 telle que :

E2-E1=hV

h: étant la constante de Plank

Ainsi, ce phénomène d'adsorption, s'il a lieu, conduit à une atténuation de l'intensité I du faisceau incident, qui traverse le nuage atomique contenant l'élément absorbant. Cette atténuation est fonction, entre autres, de la concentration C de cet élément.

En effet, l'intensité I du faisceau émergent est donnée par une relation semblable à celle de Beer Lambert :

$$\frac{I}{I0} = e^{-\varepsilon lC}$$

$$A = -log\frac{I}{I0} = \varepsilon lc$$

Avec :

$log\frac{I}{I0}$ = Absorbance = A.

ε = coefficient d'extinction molaire de la substance à la longueur d'onde.

C = concentration molaire de cette substance.

l = Distance que le faisceau lumineux parcourt dans l'échantillon.

I0 = intensité du faisceau lumineux.

I = intensité du faisceau après absorption.

Cette technique d'analyse repose sur le report de l'absorbance sur la droite d'étalonnage A=f(C). Cette droite est établie à l'aide de solutions étalons du chrome (VI).

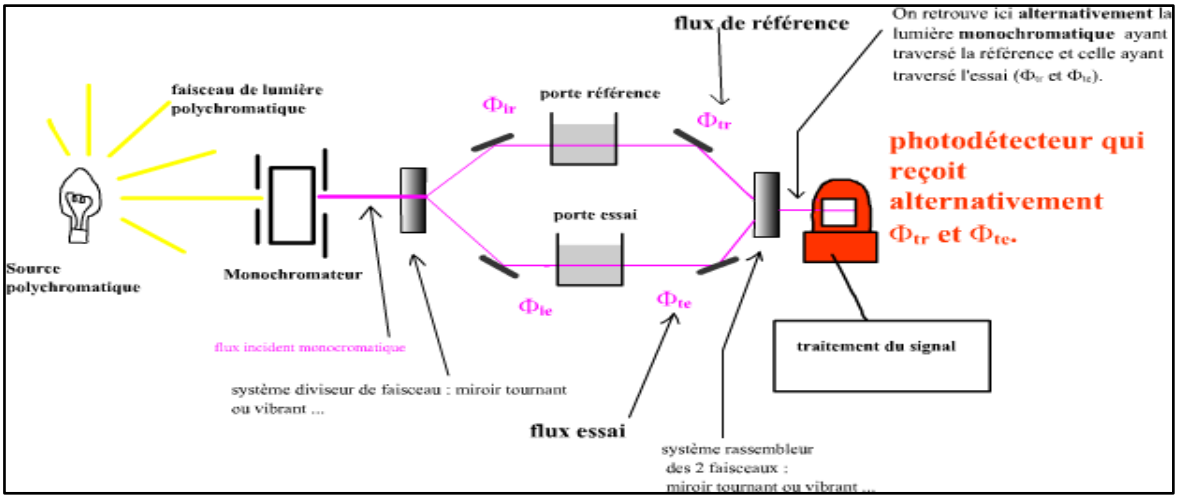


Schéma optique d'un spectrophotomètre

I-3-1-Dosage du chrome (VI) par la diphénylcarbazide (DPC)

Le dosage du Chrome est réalisé par la technique spectrophotométrique UV-visible. En solution légèrement acide, le chrome hexavalent réagit avec la diphénylcarbazide pour donner une coloration rouge-violette qui est suivie par spectrophotométrie UV-visible.

Le protocole adopté dans ce but consiste à introduire 0,2 ml de l'agent complexant de diphénylcarbazide dans un prélèvement de 5ml acidifié par 4ml d'une solution d'acide sulfurique. Le spectrophotomètre utilisé à cette fin est de marque GBC type 902.

I-4- Mesure des paramètres du système de partage

Le coefficient de distribution D est un facteur primordial pour l'étude du mécanisme d'adsorption de Cr(VI) par l'hydroxyde de fer. Il dépend de trois variables qui sont la masse de la suspension solide, le pH du milieu aqueux et le temps de contact. La concentration de Cr(VI) étant de l'ordre de 10^{-5}M reste faible comparée à celle des sites actifs (mol/L), ce qui permet ainsi de négliger la masse du réactif consommé au cours de l'équilibre de partage. Ainsi, la teneur de de l'hydroxyde de fer reste pratiquement égale à la teneur initiale de ce réactif.

Le coefficient de distribution D est donné dans ce cas, par l'expression suivante :

$$\boldsymbol{logD = logK_{ln} + llogm + npH}$$

L'hydroxyde de fer est obtenu par précipitation de $Fe(OH)_3$ en présence de CrO_4^{2-} (10^{-5} M) de pH bien défini variant entre 2 et 12.

Le coefficient de partage D est défini par la relation qui suit :

$$\boldsymbol{D = \frac{Cr(VI)\ |\Phi s}{|Cr(VI)|}} \qquad (\boldsymbol{IV-1})$$

Avec :

|Cr(VI) |Φs = quantité ou concentration de Cr(VI) fixée par l'hydroxyde de fer.

|Cr(VI) | = concentration de Cr(VI) dans le milieu de suspension après un temps de contact donné.

$$\boldsymbol{|Cr(VI)|\phi s = |Cr(VI)|0 - |Cr(VI)|} \qquad \textbf{(IV-2)}$$

Avec :

| Cr(VI) |$_0$ =10^{-5} M.

Si P désigne le pourcentage de fixation du Chrome sur la phase solide alors, on a :

$$\boldsymbol{P = \frac{|Cr(VI)|\ |\Phi s}{|Cr(VI)|0} = \frac{|Cr(VI)|\Phi s}{(|Cr(VI)|\ +\ |Cr(VI)|\Phi s)}} \qquad (\mathbf{IV-3})$$

$$\boldsymbol{\Rightarrow \frac{1}{P} = \frac{(|Cr(VI)|\ +\ |Cr(VI)|\Phi s)}{|Cr(VI)|\Phi s} = 1 + \frac{|Cr(VI)|}{|Cr(VI)|\Phi s}}$$

$$\boldsymbol{\Rightarrow \frac{1}{P} = 1 + \frac{1}{D}}$$

$$\boldsymbol{\Rightarrow D = \frac{P}{(1-P)}} \qquad (\mathbf{IV-4})$$

Ainsi le dosage du Cr(VI) dans le milieu de la suspension avant et après adsorption de Cr(VI) permet de déterminer les facteurs P et D.

II- Etude de l'adsorption du chrome (VI)

Pour examiner le mécanisme d'adsorption du chrome par l'hydroxyde de fer, nous avons étudié les variations logD=f(pH) à des durées de contact (t_{ct}) égales à 1, 2, 3, 4 et 26 h, et des teneurs ''m'' en fer de 60, 100 et 300 mg/L.

Tous les résultats obtenus sont donnés sous forme de courbes illustrant les variations logarithmiques de D, en fonction des paramètres physico-chimiques précités.

II-1- Etude des variations logD=f (pH)

II-1-1- Suspension 60 mg/L de fer

Les résultats log(D)=f(pH) relatifs à m=60 mg/L sont reportés sur les figures IV-1 à IV-6.

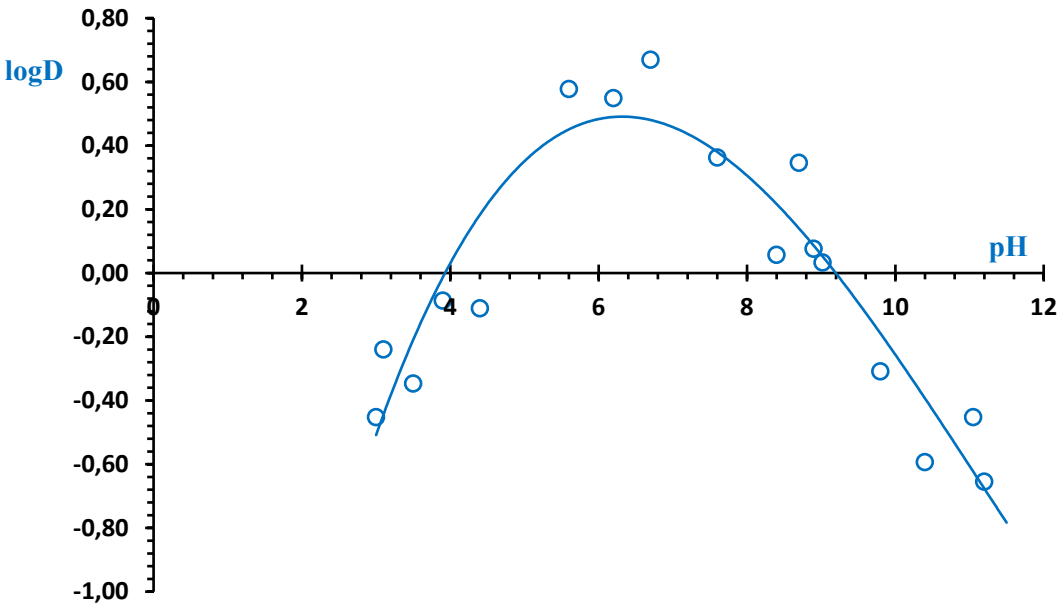


Figure IV-1: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=60 mg/L à t_{ct}=0,5 h.

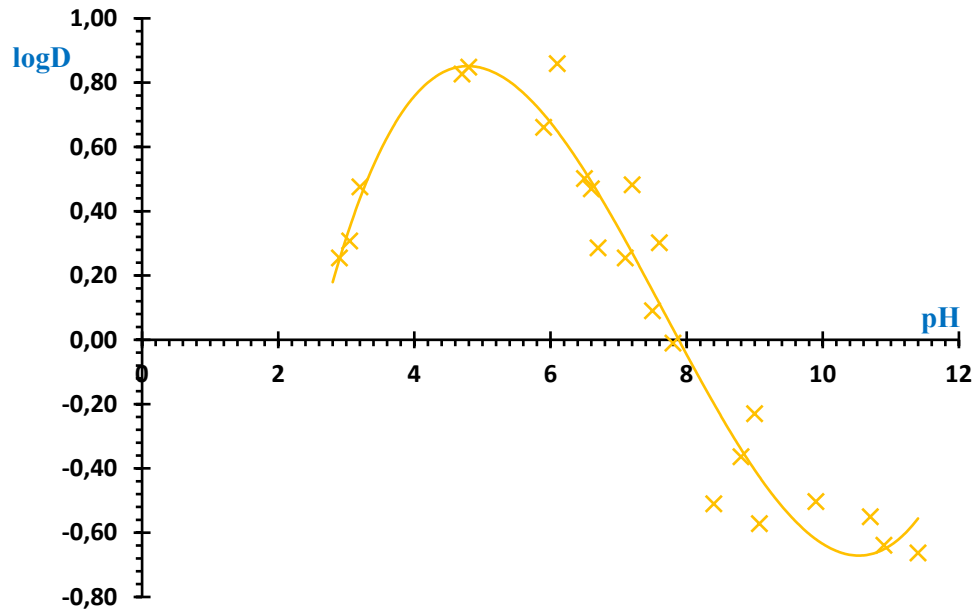


Figure IV-2: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=60 mg/L à t_{ct}=1 h

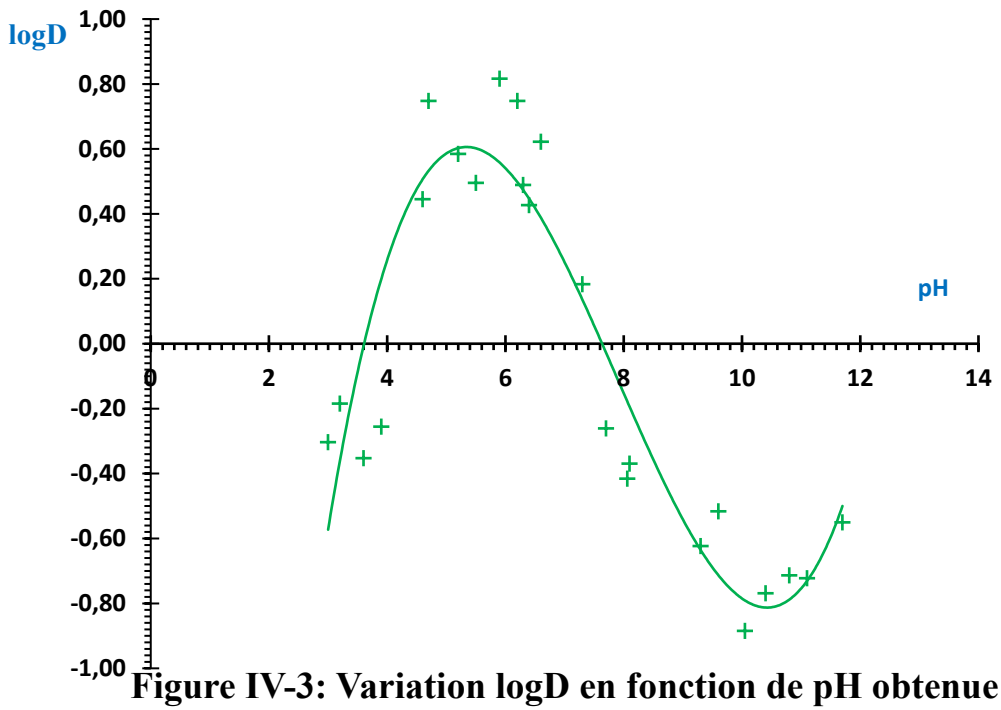


Figure IV-3: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=60 mg/L à t_{ct}=2 h

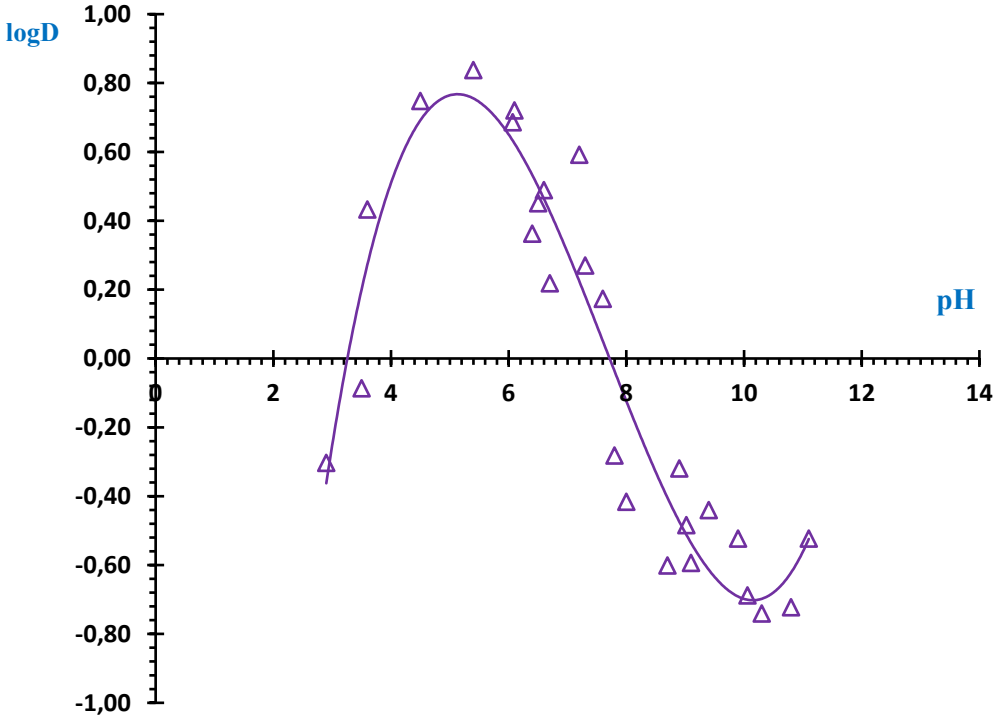


Figure IV-4: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=60 mg/L à t_{ct}=3 h

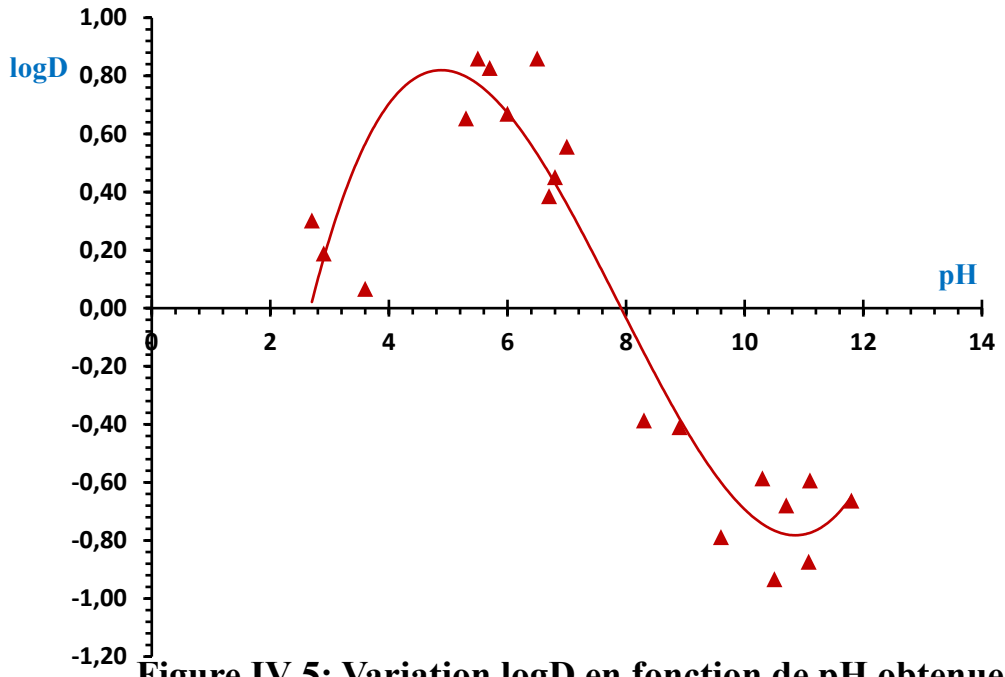


Figure IV-5: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=60 mg/L à t_{ct}=4 h.

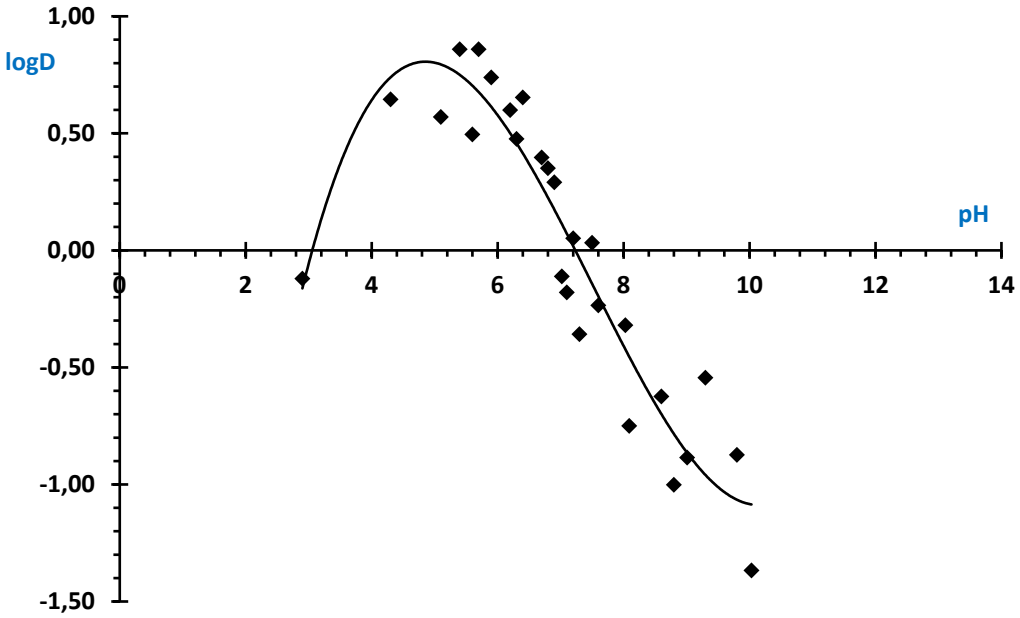


Figure IV-6: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=60 mg/L à t_{ct}=26 h.

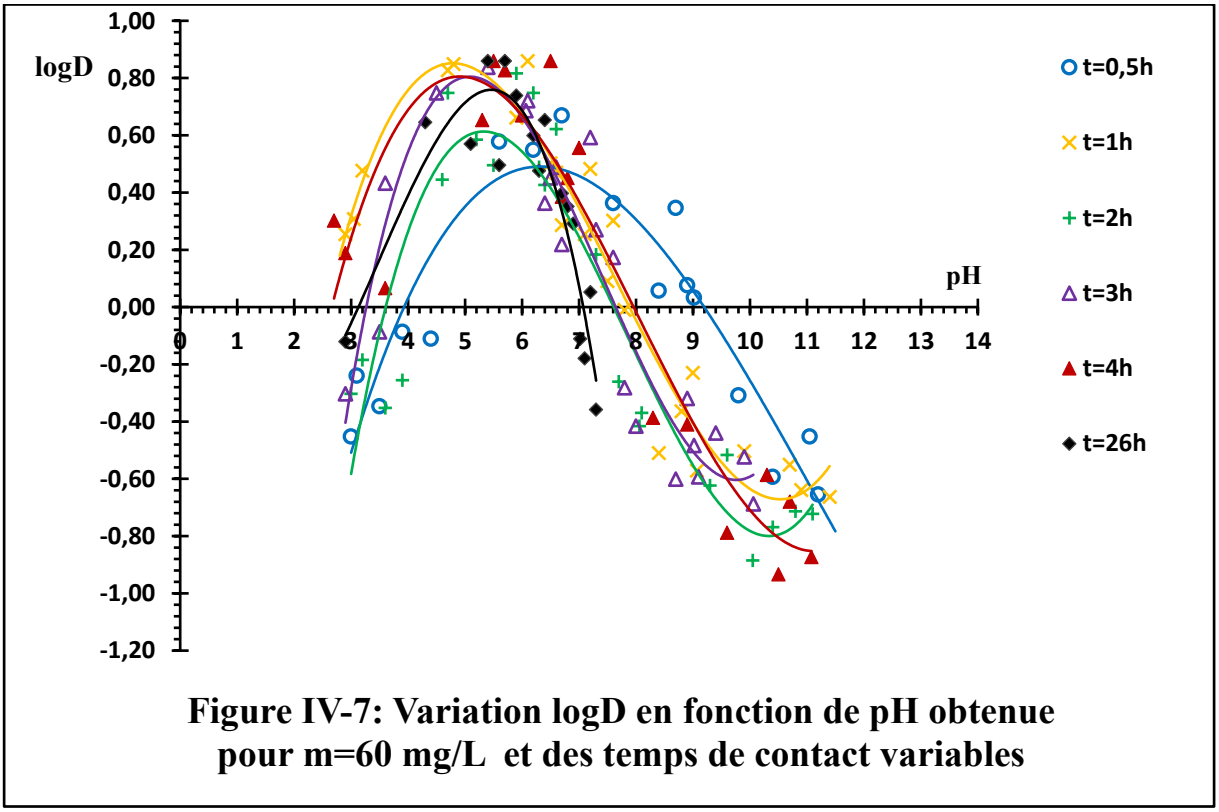


Figure IV-7: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=60 mg/L et des temps de contact variables

Pour comparer ces variations entre elles, nous les avons regroupées dans la figure IV-7.

Il ressort des résultats obtenus que logD augmente avec le pH dans le domaine acide. Cette augmentation est associée à une deprotonation des sites $\overline{>S-OH_2}^{+}$ conduisant ainsi à une adsorption maximale pour des valeurs de pH comprises entre 4,8 et 6,4. Il convient de signaler, comme indiqué ci-après, que le pH 6,4 coïncide exactement avec la valeur pK_{a2} de H_2CrO_4. Par conséquent l'interaction entre l'anion $HCrO_4^-$ devient de plus en plus faible lorsque le pH augmente, ce qui explique la diminution de D par la suite aux pH≥6,4.

Il est fort intéressant de noter un recoupement de toutes les courbes vers pH=7 qui est comparable au point de charge zéro (PZC) de l'hydroxyde de fer (III).

Un minimum de partage ou d'adsorption est atteint au voisinage de pH 10, quelque soit la teneur en fer et le temps de contact examinés. Ce minimum de D correspondrait à une décomplexation presque totale de la forme acide de l'adsorbant, et au début probablement de la formation de complexes par la forme $\overline{>S-O}^{-}$ prépondérante normalement en milieu basique.

III-1-2- Suspension 100 mg/L de fer

Les résultats logD=f(pH) relatifs à m=100 mg/L, sont reportés sur les figures IV-8 à IV-14.

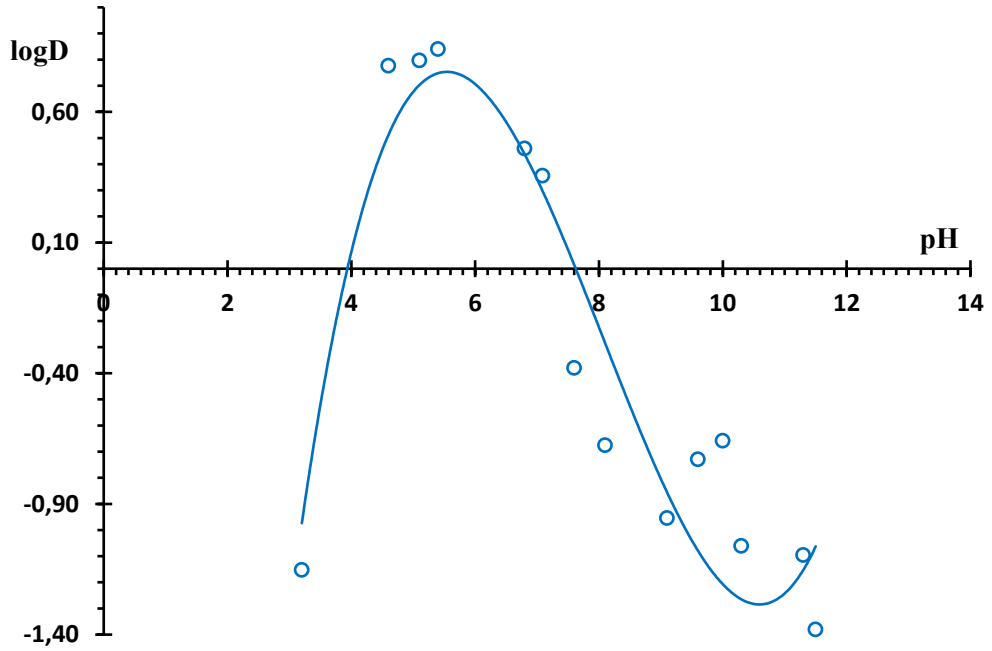


Figure IV-8: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=100 mg/L à t_{ct}=0,5 h.

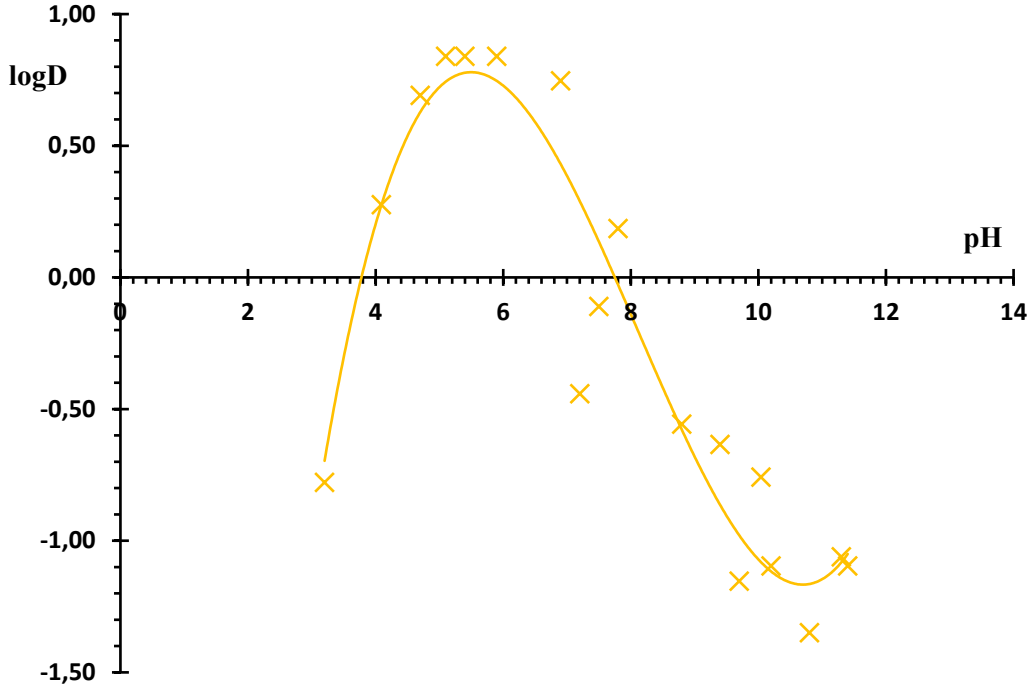


Figure IV-9: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=100 mg/L à t_{ct}=1 h.

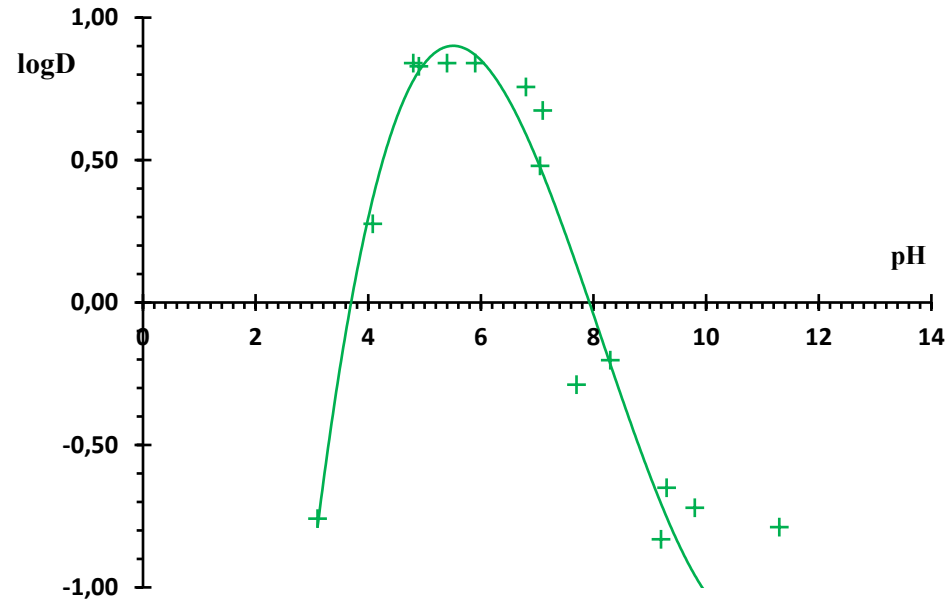


Figure IV-10: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=100 mg/L à t_{ct}=2 h.

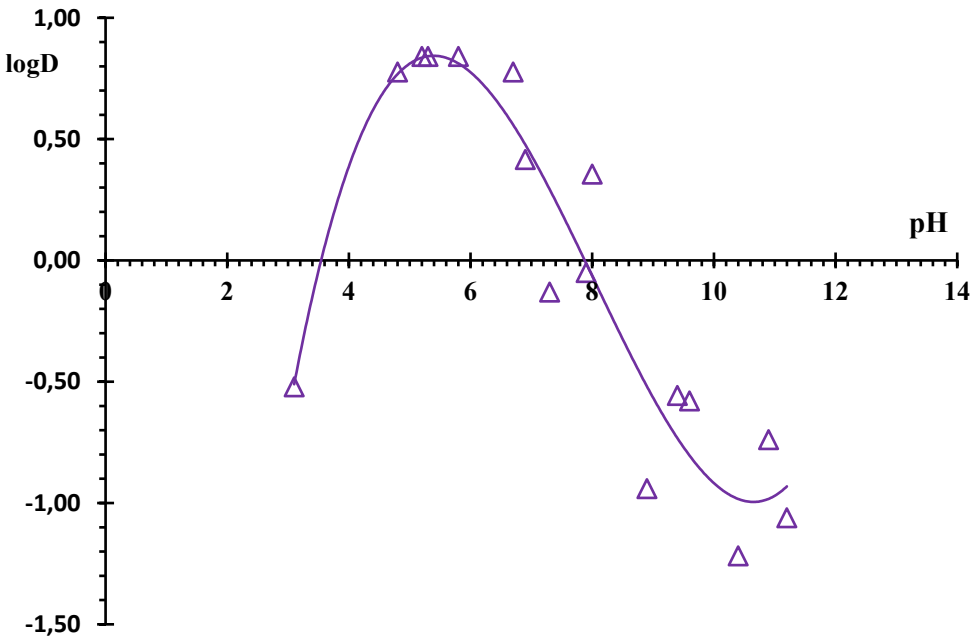


Figure IV-11: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=100 mg/L à t_{ct}=3 h.

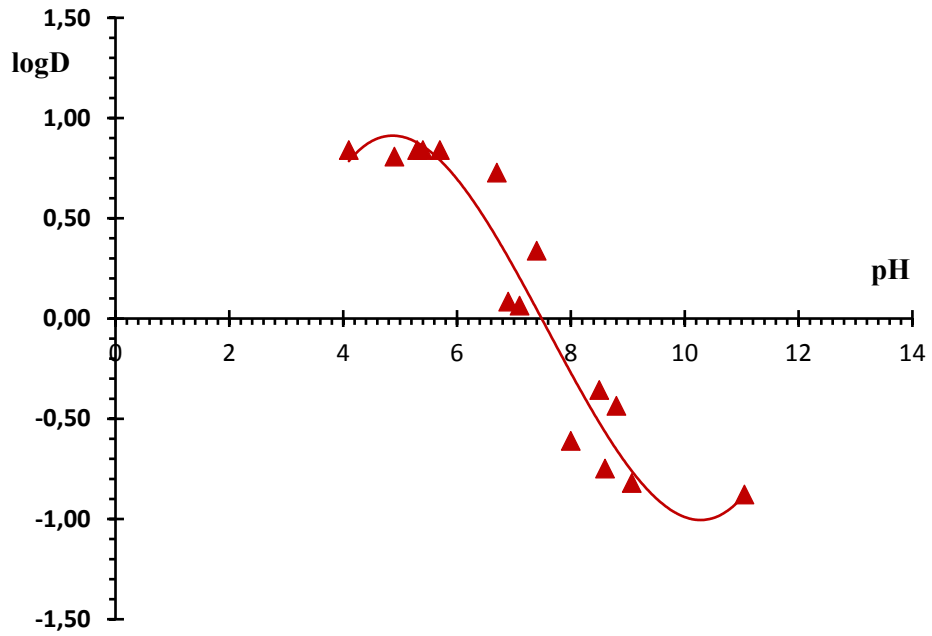


Figure IV-12: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=100 mg/L à t_{ct}=4 h.

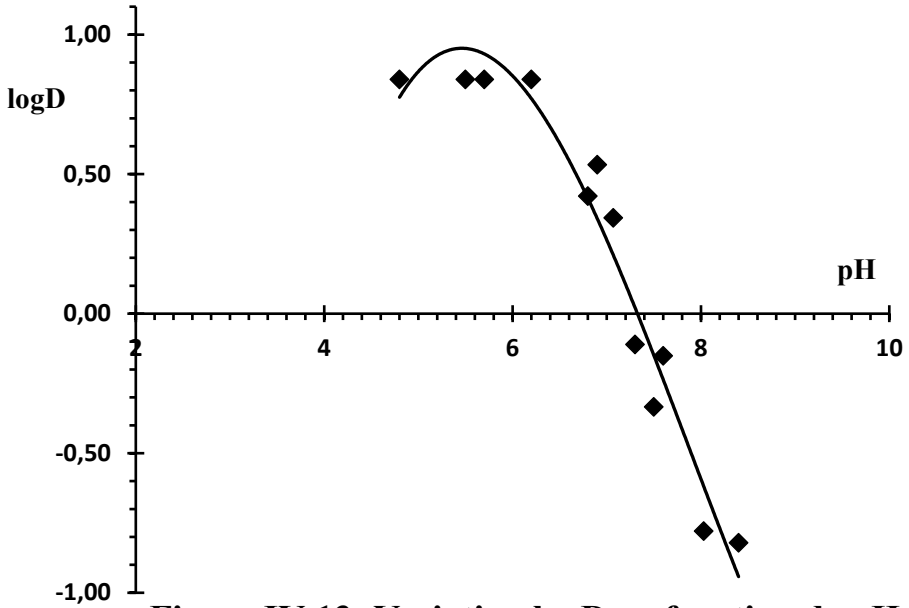


Figure IV-13: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=100 mg/L à t_{ct}=26 h.

Il apparait intéressant de noter que, dans le cas de m=100 mg/L, l'ajustement de pH à des valeurs inférieures à 4 est impossible. En fait, la suspension considérée présente un caractère tampon et toute tentative se traduit par des valeurs de pH voisines de 4.

La figure **IV-14** regroupe l'ensemble des variations logD = f(pH) pour m=100 mg/L à des temps de contact, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 26 h.

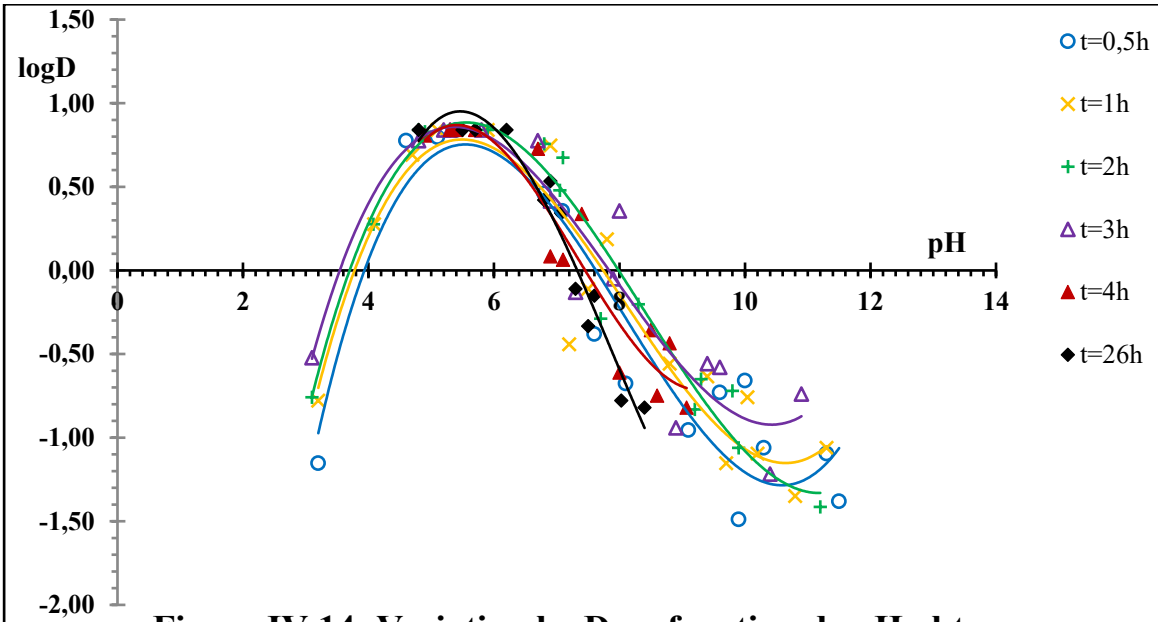


Figure IV-14: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=100 mg/L et des temps de contact variables.

Il ressort de ces courbes, une absence presque totale de l'effet de temps de contact en particulier dans les milieux acides. Une adsorption maximale est obtenue dans la gamme de pH comprise entre 5 et 6. En outre, une adsorption de 50 % de chrome est observée aux voisinages de pH 4 et 7,5. Comme dans le cas précèdent le minimum d'adsorption se situe aux alentours de pH 10 à 11.

II-1-3- Suspension 300 mg/L de fer

Les résultats log(D)=f (pH) relatifs à m=300 mg/l sont reportés sur les figures IV-15 à IV-21.

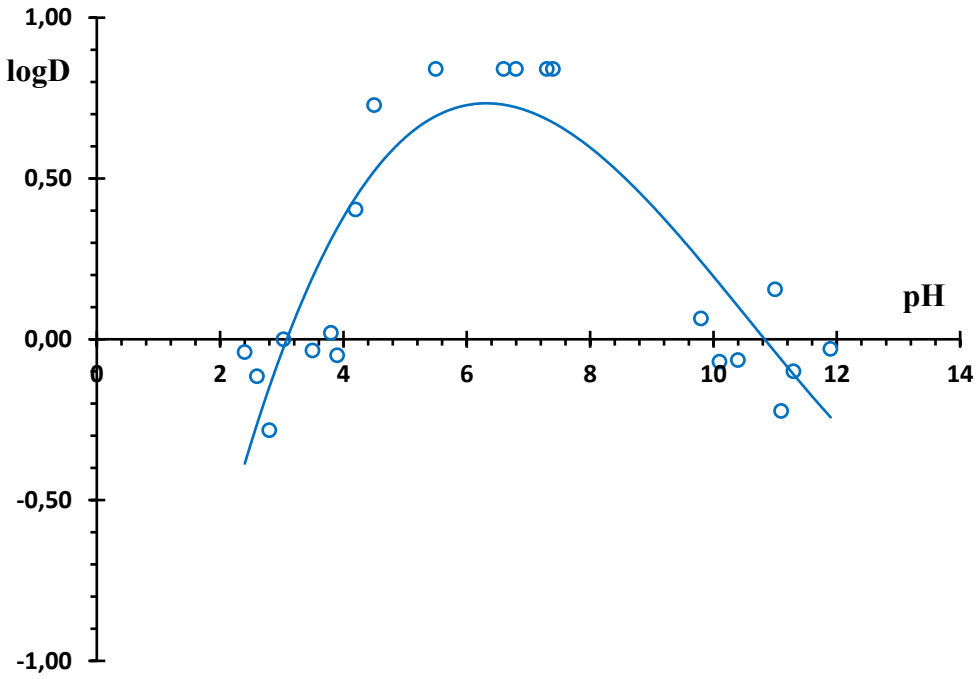


Figure IV-15: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=300 mg/L à t_{ct}=0,5 h.

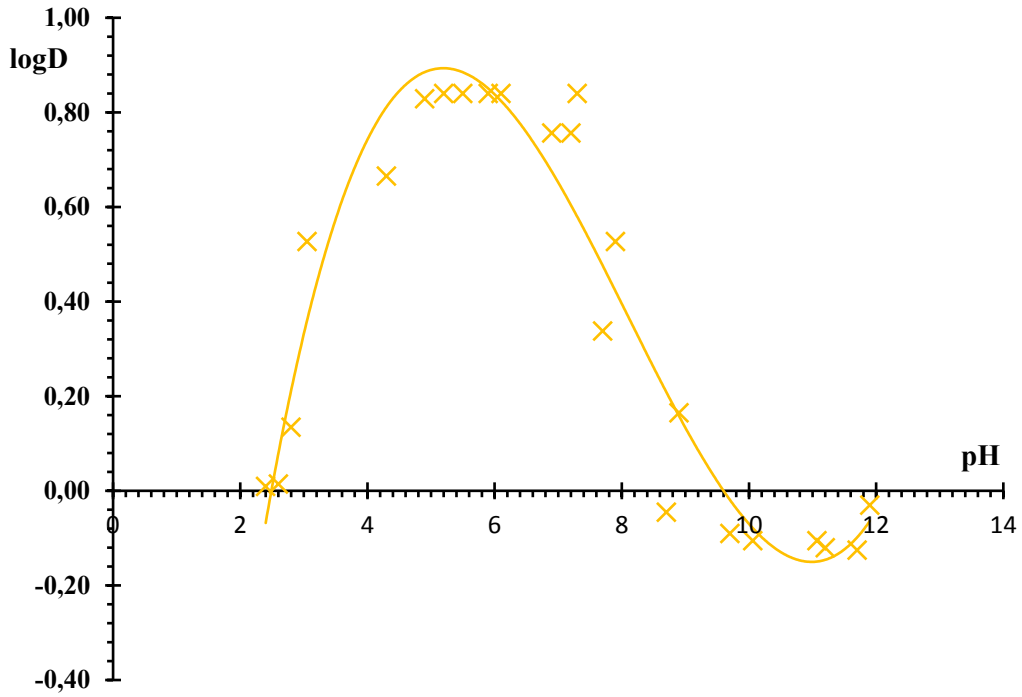


Figure IV-16: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=300 mg/L à t_{ct}=1 h.

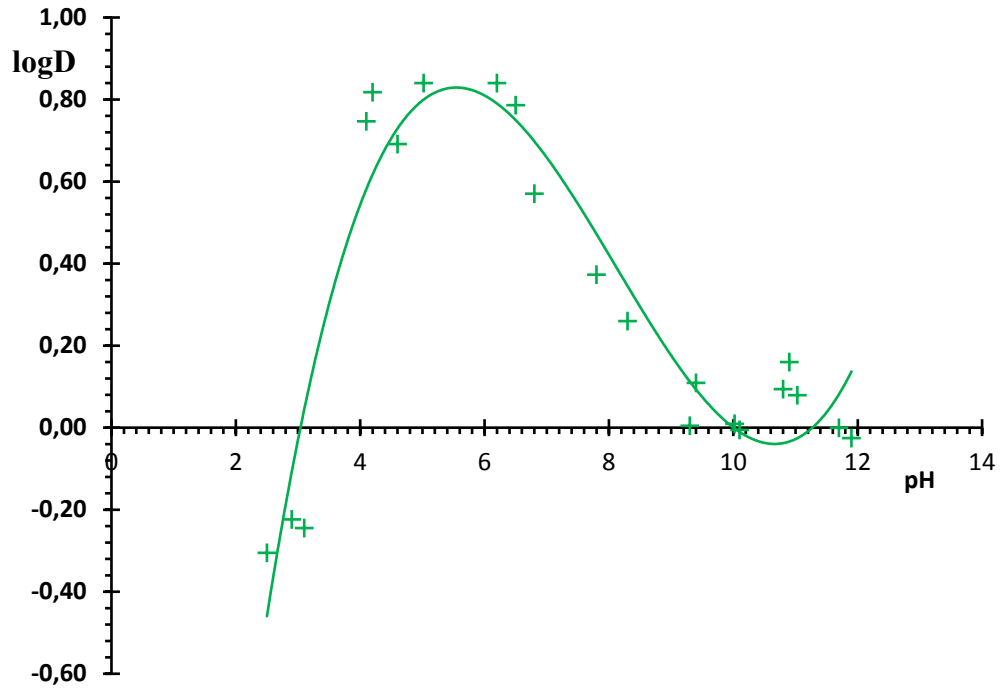


Figure IV-17: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=300 mg/L à t_{ct}=2 h.

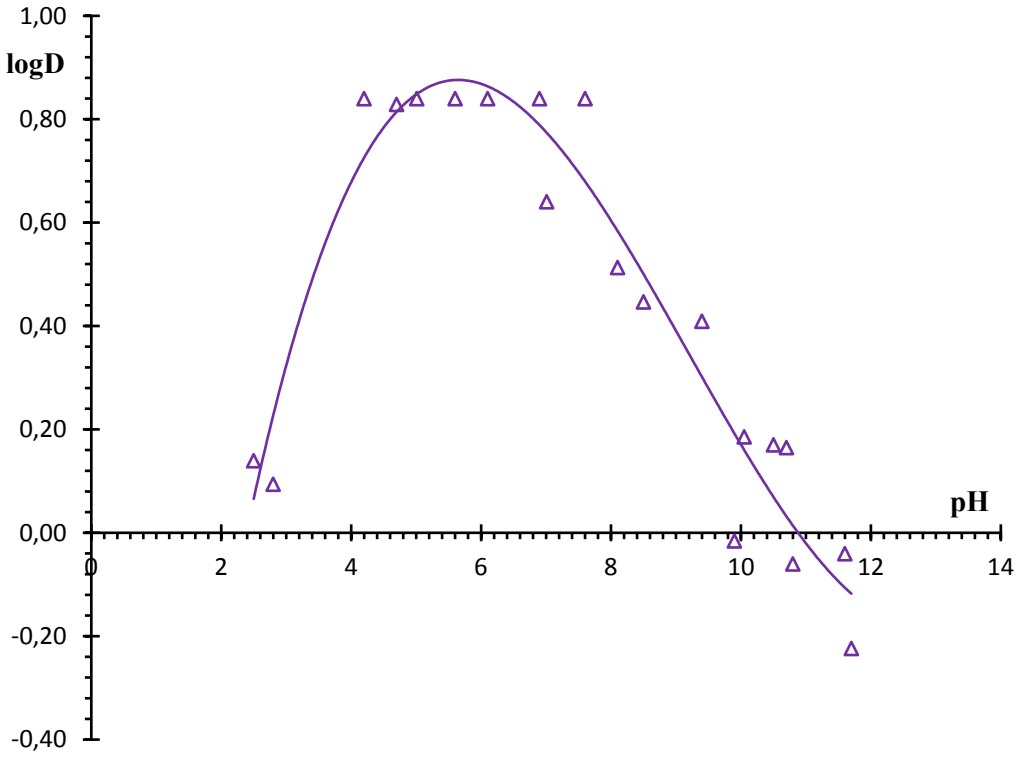


Figure IV-18: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=300 mg/L à t_{ct}=3 h

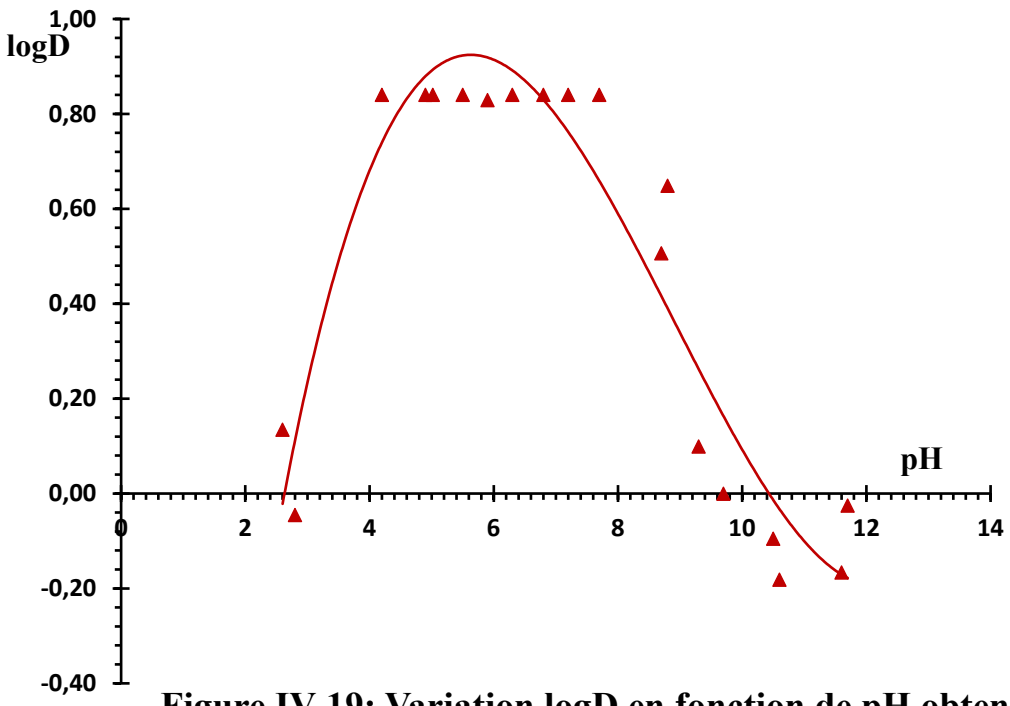


Figure IV-19: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=300 mg/L à t_{ct}=4 h.

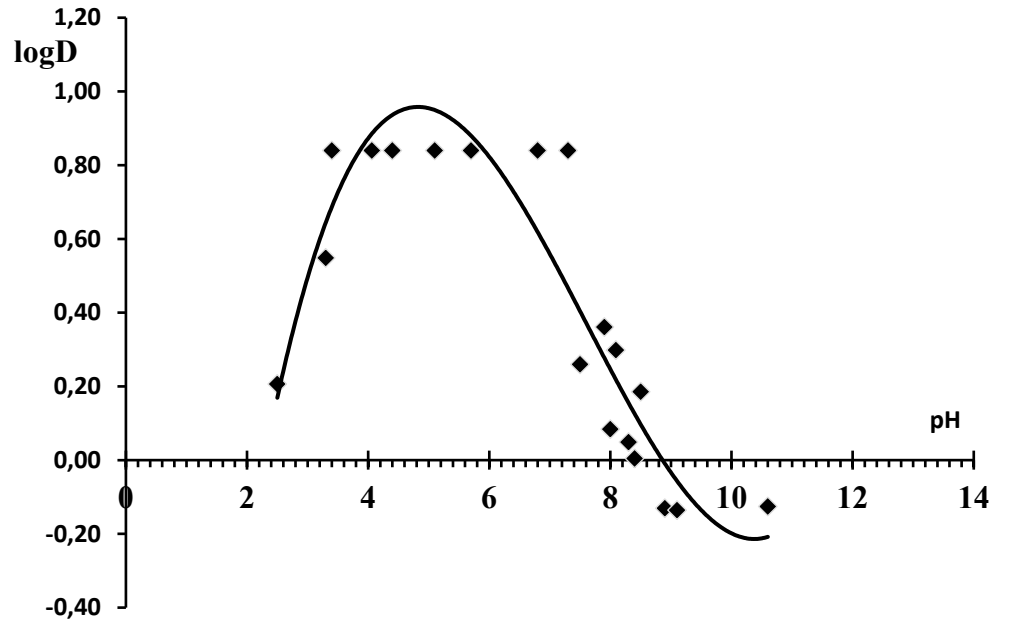


Figure IV-20: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=300 mg/L à t_{ct}=26 h.

La figure IV-21 regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour m=300 mg/L à des temps variables.

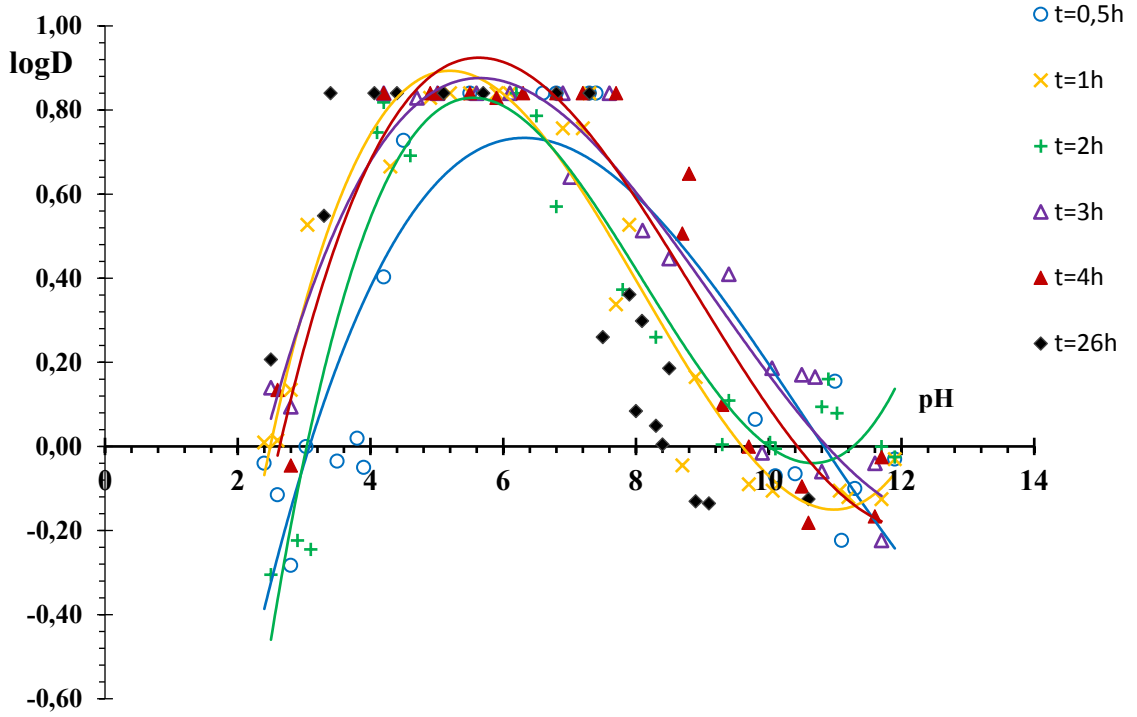


Figure IV-21: Variation logD en fonction de pH obtenue pour m=300 mg/L et des temps de contact variables.

Comme dans les cas des précédentes teneurs en hydroxyde de fer les maxima de complexation se situent dans la même gamme de pH (entre 5 et 6,4) et les minima dans le domaine 10 à11.

Les équations polynomiales d'ordre 3 décrivant les variations logD=f(pH) obtenues dans les différentes conditions expérimentales examinées sont regroupées dans le tableau IV-1. Les coefficients de corrélation associés à ces équations sont souvent supérieurs à 90%.

Tableau IV-1 : Equations polynomiales des variations logD=f(pH) pour m=60, 100 et 300 mg/L à 0,5 h≤t_{ct}≤26 h.

m(mgL^{-1})	Temps de contact (h)	Equation (y)	Coefficient de corrélation (R^2)
60	0,5	$0,0051x^3-0,1706x^2+1,5443x-3,7438$	0,880
	1	$0,0161x^3-0,3694x^2+2,4309x-4,0843$	0,938
	2	$0,0216x^3-0,5106x^2+3,6059x-7,3784$	0,881
	3	$0,0233x^3-0,533x^2+3,633x-6,9826$	0,910
	4	$0,015x^3-0,3552x^2+2,3926x-4,1457$	0,910
	26	$0,0257x^3-0,577x^2+3,7883x-6,9213$	0,970

100	0,5	$0,0317x^3-0,7672x^2+5,5837x-12,024$	0,888
	1	$0,0277x^3-0,6726x^2+4,8847x-10,347$	0,908
	2	$0,0284x^3-0,6916x^2+5,0362x-10,598$	0,947
	3	$0,0253x^3-0,6087x^2+4,3586x-8,9255$	0,906
	4	$0,0242x^3-0,5496x^2+3,6314x-6,5312$	0,9244
	26	$0,0506x^3-1,1963x^2+8,5427x-18,258$	0,957
300	0,5	$0,0044x^3-0,1391x^2+1,2314x-2,6011$	0,760
	1	$0,0107x^3-0,2606x^2+1,8377x-3,1258$	0,923
	2	$0,013x^3-0,3151x^2+2,2992x-4,4407$	0,888
	3	$0,0059x^3-0,1638x^2+1,2813x-2,2067$	0,927
	4	$0,008x^3-0,2142x^2+1,6493x-3,0025$	0,911
	26	$0,0137x^3-0,3124x^2+2,0575x-3,2361$	0,864

On remarque que, les valeurs maximales de logD sont obtenues pratiquement pour des pH_{max} compris entre 5 et 6. Dans les milieux acides, les variations logD=f(pH) varient de façon linéaire jusqu'à atteindre un maximum à pH_{max}, puis diminuent rapidement lorsque le pH continue à augmenter. Il apparait que dans toutes les conditions explorées, pH_{max} dépend du temps de contact. Il convient aussi de signaler que les valeurs des pentes $\frac{\delta logD}{\delta pH}$ pour m donnée, varie avec la durée d'hydratation. Ceci indique l'absence de réaction prédominante, et témoigne de la complexité du phénomène d'adsorption mis à profit dans ce cas, et qui semble faire intervenir plusieurs réactions de fixation de Cr(VI) par l'hydroxyde de fer. Les variations de la rétention du chrome(VI) en fonction de l'acidité du milieu de suspension sont dues au phénomène de protonation/déprotonation des groupes de surface $\overline{> S-OH}$ du sorbant, et de l'acide H_2CrO_4 dont les constantes de première et seconde acidité sont respectivement pK_{a1} = 0,75 et pK_{a2} = 6,45 (Samake D. et al ., 2008; Zachara J.M. et al ., 1988; Grossl V. et al., 1997). Selon le diagramme de prédominance, Cr(VI) existe essentiellement sous forme d'hydrogenochromate ($HCrO_4^-$) à pH≤5.0 (≥95%), de chromate (CrO_4^{2-}) pour pH≥7.6 (95%) et sous forme d'un mélange de ces deux espèces entre pH 5,0 et 7,6.

Par ailleurs, les mécanismes de sorption électrostatique et chimique peuvent être très rapides, de sorte que la cinétique ne peut être mise à profit pour différencier entre ces deux processus (Lorphensri O. et al., 2006). Les conditions d'adsorption maximale sont exhibées lorsque la charge de surface du sorbant est opposée à celle du sorbat. Ainsi, la fixation des acides faibles

est maximale à des valeurs de pH voisines du pKa de ces acides ou du PZC de la surface des matériaux absorbants (Samake D et al ., 2008; Harding I.S. et al ., 2005). Tenant compte de ces considérations, l'espèce H_2CrO_4 dont la première acidité est élevée, doit être totalement fixée par l'hydroxyde de fer(III) dont la surface est positive jusqu'aux alentours de pH 7, ce qui n'est pas souvent le cas des autres adsorbants. En effet, il ressort des études antérieures que l'adsorption de Cr(VI) est en général, maximale à des valeurs de pH inférieures à 4 pour différents absorbants tels que certains (oxy)hydroxydes métalliques (Zachara et al ., 1988; Demetriou A. et al., 2012; Chowdhury S.R et al., 2010 ; Hsia T.H. et al ., 1993), biosorbants naturels tels par exemple, l'écorce de mélèze (Aoyama M. et al., 2001 ; Dhanakumar S. et al., 2007 ; Krishna R.V.et al., 2012), les feuilles de thé bouillies (Talokar A.Y., 2011) et le charbon actif (Aoyama .M. et al., 2001; Gholipour M. et al., 2011).

Des études de variation de l'adsorption du chrome hexavalent avec le pH sont menées pour d'autres adsorbants tels que les argiles (Bhattacharyya G.K. et al., 2006), les sables couverts d'oxydes (Bhatacharya G.K. et al., 2006; Hong-Wen, M., et al., 2010), la zéolite (Pandey P.K. et al., 2010), le chitosan (Schmuhl R.et al., 2001; Soundarrajan M. et al., 2013) et l'hydroxyapatite (Asgari G. et al., 2012). Les conditions optimales d'adsorption sont obtenues dans ces cas, dans le domaine de pH compris entre 5 et 7. L'interprétation de ces résultats considère que l'interaction des sites $\overline{>S-OH}$ est beaucoup plus importante avec les ions H^+ qu'avec le sorbat, ce qui conduit ainsi à une faible rétention de Cr(VI) dans les milieux acides. Lorsque le pH est supérieur à pH_{max}, Cr(VI) présente un comportement de sorption typiquement anionique et l'adsorption diminue avec l'augmentation du pH, comme c'est le cas de la rétention des anions sur les oxydes de fer (Dzombak D.A. et al., 1985; Farley K. J. et al., 1985; Zachara J.M et al., 1987). Ce comportement d'adsorption fait intervenir le phénomènes de protonation des sites hydroxylés, et l'hydrolyse du chrome(VI) (Dzombak D.A.et al., 1985; Farley K.J. et al., 1985; Zachara D.A. et al., 1987; Correa F.G. et al., 2010). Ainsi, lorsque le pH devient supérieur à pH_{max}, la rétention de Cr(VI) met à profit l'interaction de $HCrO_4^-$ et / ou CrO_4^{2-} avec des groupes de surface de type >SOH plutôt qu'avec les groupes $\overline{>S-OH_2}^+$ qui prédominent à pH inférieur à pH_{max} (Correa F.G et al., 2010). Les pentes $\frac{\partial logD}{\partial pH}$ des variations logD=f(pH) obtenues dans des milieux légèrement acides ou basiques, varient de façon significative avec l'adsorption de l'espèce CrO_4^{2-}. Les différentes pentes obtenues dans ces conditions, indiquent que le chrome est fixé sous formes de diverses espèces selon divers mécanismes réactionnels (Müller A. et al., 1992).

Conclusion

L'étude de l'adsorption du chrome (VI) sur l'hydroxyde de fer est réalisée dans le but de développer une méthode pour l'étude de la complexation de surface de ce matériau. Cette

adsorption est quantifiée par le coefficient de distribution $D = \frac{[\overline{Cr(VI)}]}{[Cr(VI)]}$, avec $[Cr(VI)]$ et $[\overline{Cr(VI)}]$ les teneurs respectives du chrome en phase liquide et en suspension. Les données logD=f(pH) permettent de préciser les espèces adsorbées prédominantes dans les milieux aqueux étudiés. On note que l'adsorption est presque totale pour pH=pH_{max} =5 à 7. Lorsque le pH est inférieur à pH_{max} la rétention de Cr(VI) met à profit l'interaction de $HCrO_4^-$ avec des groupes de surface de type $\overline{> S - OH_2}^+$, qui sont prédominants dans ce cas et qui interviennent dans l'adsorption par échange protonique. Lorsque le pH devient supérieur à pH_{max}, cette rétention se fait par interaction de l'anion CrO_4^{2-} avec les sites de type $> \overline{S - OH}$ ou $\overline{> \boldsymbol{S - O^-}}$**.**

On note aussi que, dans toutes les conditions explorées, les pH_{max} dépendent du temps de contact, lorsque celui-ci varie de 0,5 h à 26 h. En effet, le pH_{max} diminue quand le temps de contact augmente. Et que les valeurs des pentes $\frac{\partial logD}{\partial pH}$ pour m donnée, varie avec la durée d'hydratation, indiquant une meilleur adsorption du chrome (VI).

Partie B : Complexation de surface

Introduction

Les oxydes et hydroxydes de fer sont largement utilisés grâce à leur grande capacité à immobiliser différents métaux lourds tels que Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{2+}…etc (Chafki et al., 2011). Malgré l'usage de ces ox(hydrox)ydes dans les opérations de dépollution, les mécanismes mis en jeu demeurent peu explorés.

C'est pour cela que le présent travail, vise à étudier le mécanisme de rétention des ions chromates en solution par l'hydroxyde de fer. Le but est de préciser la nature des complexes de surface de l'hydroxyde de fer ferrique. A cet effet, la méthode adoptée repose sur l'analyse graphique qui permet de définir la nature des espèces et de délimiter le domaine de leur prédominance.

I-Définition de la nature des complexes de surface

I-1- Réaction de complexation de surface

La réaction d'adsorption du chrome est décrite de façon analogue à celle adoptée dans l'adsorption de l'acide citrique :

$$l > \overline{SOH} + H_iA^{(i-2)+} \Leftrightarrow \overline{(> SOH)_l\ H_{(1-n)}A^{(l-n-2)+}} + nH^+; \quad K_{ln} \quad \textbf{(IV-5)}$$

avec $l = 1; 2$; $i=0; 1; 2$ et $A^{2-}=CrO_4^{2-}$

Tenant compte de l'expression de "D" donnée par :

$$D = \frac{\left|\overline{(> SOH)_l\ H_{(1-n)}A^{(l-n-2)}}\right|}{|\ H_iA(^{i-2})^+|} \qquad (\mathbf{IV-6})$$

Il y a lieu de rappeler que les charges sont omises, et que la constante de complexation de surface est :

$$K_{ln}=\frac{\left|\overline{(>SOH)_l\ H_{(1-n)}A^{(l-n-2)}}\right|\ |H^+|^n}{|\ \overline{H_iA^{(i-2)+}}||>\overline{SOH}|^l} \qquad \textbf{(IV-7)}$$

$$K_{ln}=\frac{\left|\overline{(>SOH)_l\ H_{(1-n)}A^{(l-n-2)}}\right|\ |H^+|^n}{\left|\overline{H_iA^{(i-2)+}}\right|\ m^l}=\frac{D}{m^l}|H^+|^n \qquad \text{avec} \quad |>\overline{SOH}|=m$$

$\log K_{ln} = \log D - l\log m - np\mathrm{H}$

$$\mathbf{\log D = \log K_{ln} + l\log m + npH} \qquad \textbf{(IV-8)}$$

A partir de cette expression, l'étude de la variation de la valeur du coefficient de distribution D en fonction du pH permet de vérifier le mécanisme de formation supposé mis en jeu, de définir la nature "n" des espèces adsorbées et de calculer les constantes $K_{/n}$.

$$\begin{cases} \dfrac{\partial logD}{\partial pH} = n & (IV-9) \\ \dfrac{\partial logD}{\partial logm} = l & (IV-10) \end{cases}$$

I-2- Etude des variations $\frac{\partial logD}{\partial pH})_m = n$ en fonction du pH

Généralement l'adsorption fait intervenir des mécanismes qui varient avec le pH, et conduisent à des courbes logD=f(pH) qui sont le plus souvent non linéaires. C'est pour cela que nous avons procédé aux lissages des courbes considérées dans diverses régions de pH, par des équations polynomiales d'ordre 3.

Les variations n=f(pH) obtenues pour m=60, 100 et 300 mg/L sont reportées sur les figures IV-22, IV-23 et IV-24.

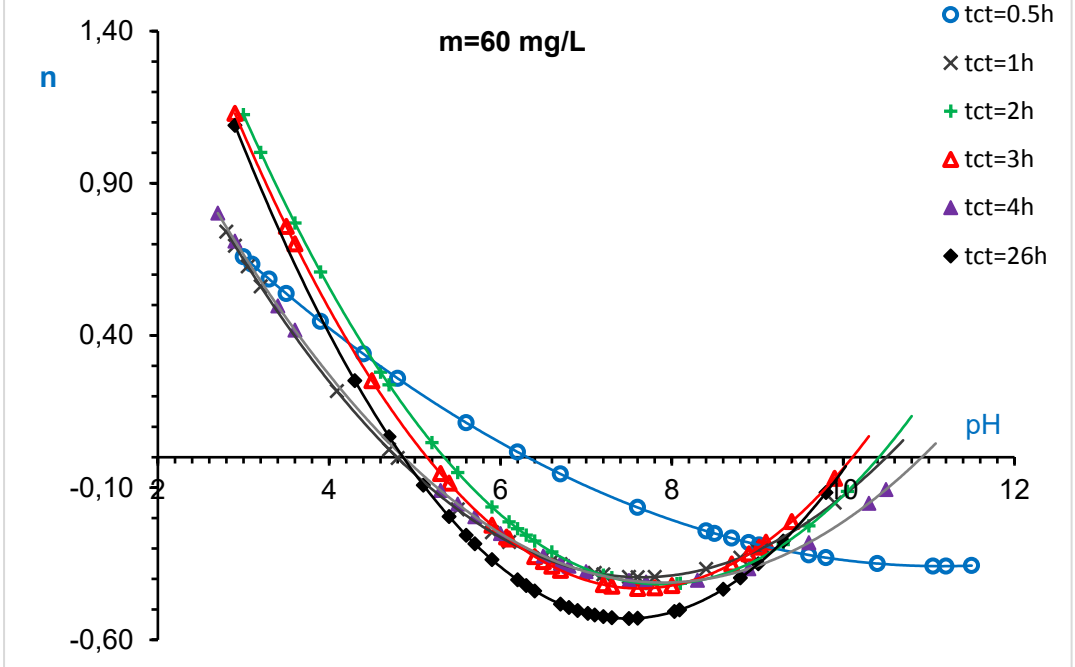


Figure IV-22: Variations n=f(pH) obtenues pour m=60 mg/L à des temps de contact constant**s**

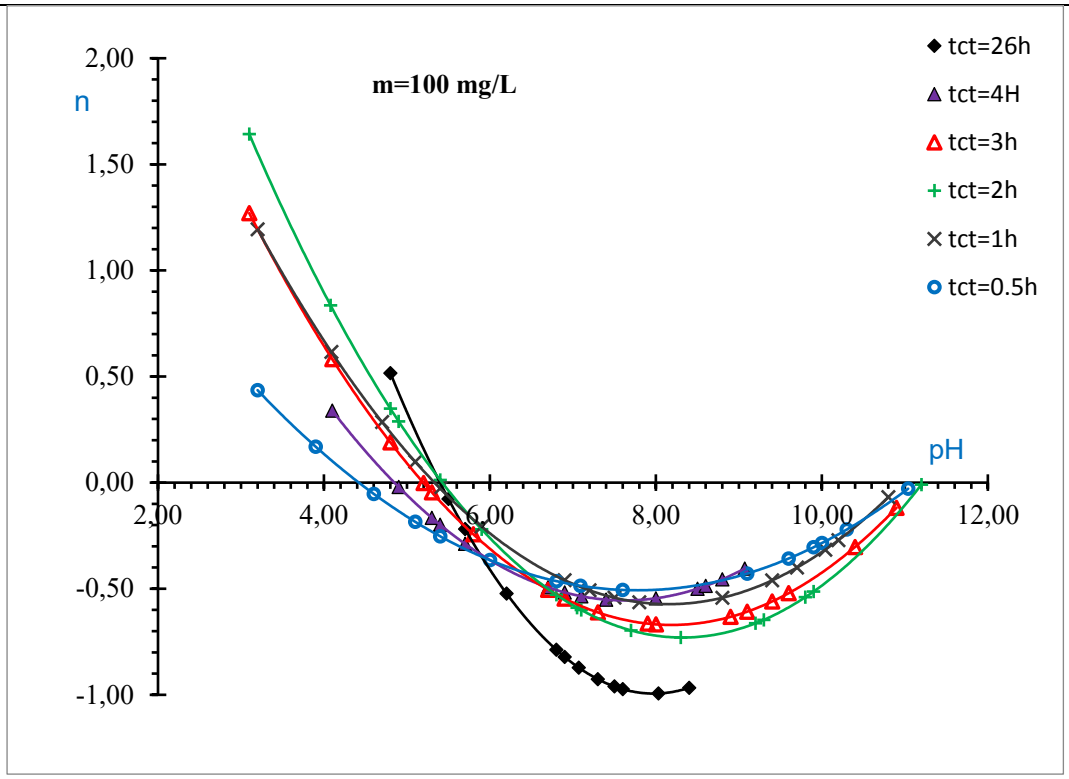


Figure IV-23: variations n=f(pH) obtenues pour m=100 mg/L à des temps de contact constants

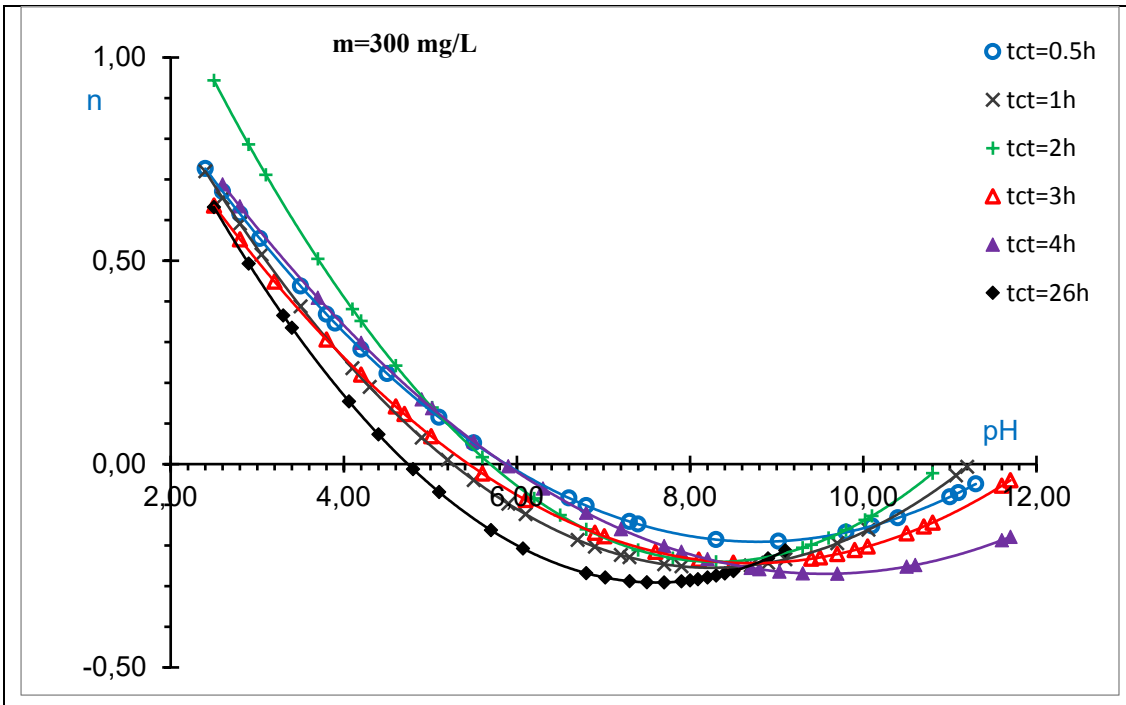


Figure IV-24: variations n=f(pH) obtenues pour m=300 mg/L à des temps de contact constants

Il ressort des résultats obtenus que ‘’n’’ dépend du recouvrement de surface. Le paramètre ‘’n’’ varie entre -1 et 1 pour m=60 et 300 mg/L et entre -1 et 2 pour 100 mg/L. Ces résultats montrent que les pentes des courbes n=f(pH) varient avec le pH et le temps de contact. Ces

variations sont similaires dans tous les cas examinés. Par conséquent, le phénomène de protonation/déprotonation prédomine lors de l'adsorption du chrome par l'hydroxyde de fer, dans tous les milieux en suspension étudiés. L'échange ionique maximal, H_3O^+/OH^-, caractérisé par $0,9<|n|<1,4$ intervient dans l'intervalle de pH compris entre 2.5 et 8. Il est important de signaler que les résultats obtenus montrent que la stœchiométrie de cet échange correspond à un nombre décimal. Ceci permet donc de considérer que Cr(VI) est fixé par le matériau selon des mécanismes différents. La combinaison de ces mécanismes conduit à la prédominance de deux complexes de surface (C_{ln}) dont la nature dépend de l'acidité du milieu aqueux. Ainsi, les espèces de surface susceptibles de prédominer sont C_{l0}, C_{l1}, C_{l-1} et C_{l2}.

Le recoupement des variations n=f(pH) a lieu au point IEP correspond aux coordonnées (-0,4 , 9), (-0,5, 7) et (-0,3, 8,8) relatives à m=60, 100 et 300 mg/L. On remarque que l'IEP varie avec la charge des anions adsorbés. En effet, plus la concentration des anions chromates ($HCrO_4^-$) est faible ($pH \leq pK_{a1}$) plus la valeur du point isoélectrique est faible.

I-3- Etude des variations pH=f(logm)

L'effet de la masse sur la distribution des espèces ''n=0'' est examinée en fonction de l'acidité des milieux de suspension. La figure IV-25 reporte les variations des pH optimals de l'adsorption intrinsèque.

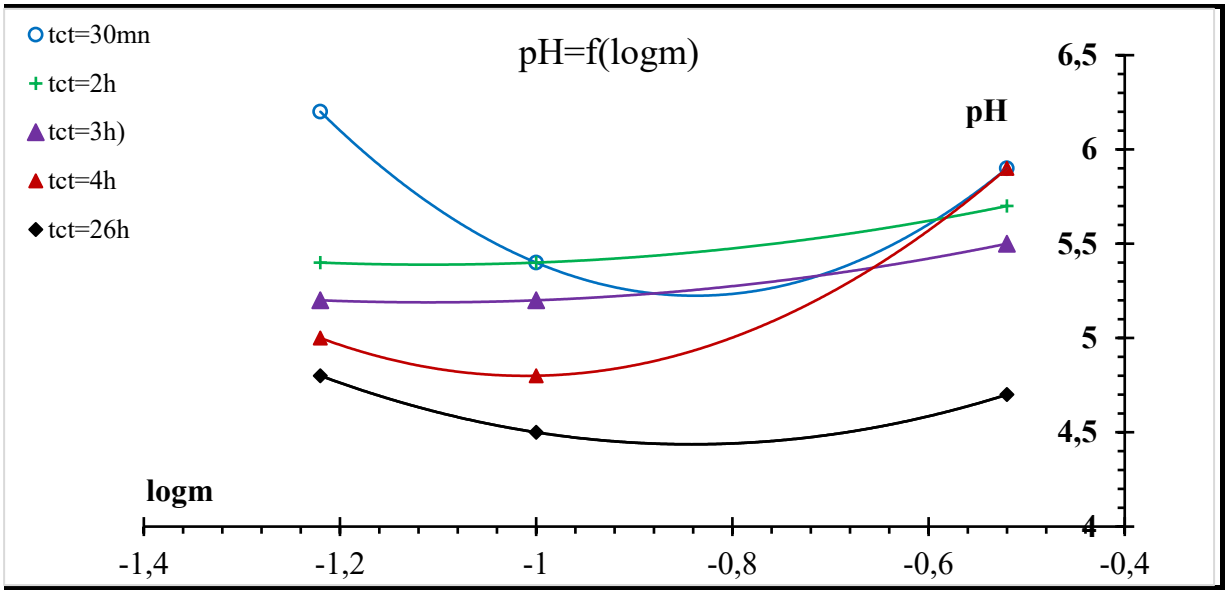


Figure IV-25: Variations logarithmiques de pH optimal de l'adsorption intrinsèque en fonction de la masse du fer(III).

L'examen de ces variations montre que le pH optimal (pH_{op}) relatif à l'adsorption intrinsèque dépend de la masse de la suspension et diminue lorsque le temps de contact augmente. On note que la valeur minimale de pH_{op} correspond à m= (100±10) mg.

II- Etude de l'ordre des complexes

II-1- Etude des variations $A_{ln} = \log K_{ln} + l\log m$

Les constantes d'équilibre de complexation de surface sont obtenues à partir des segments de droites des courbes logD=f(pH). La pente de ces segments conduit à la valeur de ''n'' alors que l'ordonnée à l'origine conduit à la valeur de A_{ln}= logK_{ln} + *l*logm. Les segments définis correspondent généralement aux domaines de pH de complexation et décomplexation.

Le Tableau **IV-3**, illustre l'ensemble des équations des segments de droites des courbes logD=f(pH), les valeurs de ''n'', les valeurs de A_{ln} et les valeurs de K_{ln} permettant le calcul des constantes de formation des complexes mis en jeu.

Tableau IV-3 : Equations et valeurs des paramètres ''n'', R^2 et A_{ln}, obtenues pour les différents segments de courbes logD=f(pH).

m(mg)	Equation (y)	R^2	''n''	A_{ln}
	0,3061x-1,3228	0,9392	0.3061	-1.3228
	-0,2918x+2,6311	0,9166	-0.2918	2.6311
60	0,2948x-0,5571	0,9646	0.2948	-0.5571
	-0,274x+2,2327	0,8562	-0.274	2.2327
	0,4233x-1,6409	0,8097	0.4233	-1.6409
	-0,3705x+2,862	0,911	-0.3705	2.862
	0,6686x-2,226	0,8475	0.6686	-2.226
	-0,3253x+2,5519	0,8838	-0.3253	2.5519
	0,2229x-0,472	0,803	0.2229	-0.472
	-0,2929x+2,4068	0,8548	-0.2929	2.4068
	0,3538x-1,0771	0,8692	0.3538	-1.0771
	-0,4593x+3,3324	0,8875	-0.4593	3.3324
	0,9539x-4,0491	0,901	0.9539	-4.0491
100	-0,4084x+2,9914	0,745	-0.4084	2.9914
	0,7499x-2,9993	0,9213	0.7499	-2.9993
	-0,3645x+2,7802	0,8193	-0.3645	2.7802
	0,7452x-2,9152	0,9176	0.7452	-2.9152
	-0,4097x+3,2684	0,8663	-0.4097	3.2684
	0,6464x-2,4898	0,9717	0.6464	-2.4898
	-0,3702x+2,9365	0,8269	-0.3702	2.9365
	-0,3374x+2,5207	0,8462	-0.3374	2.5207
	-0,5296x+3,8153	0,83	-0.5296	3.8153
	0,3416x-1,091	0,7571	0.3416	-1,091
	-0,214x+2,2983	0,8914	-0.214	2.2983
300	0,3008x-0,6535	0,8861	0.3008	-0.6535

	-0,1828x+1,9039	0,8373	-0.1828	1.9039
	0,0097x+0,7853	0,5495	0.0097	0.7853
	0,5515x-1,7499	0,8853	0.5515	-1.7499
	-0,1384x+1,5246	0,8039	-0.1384	1.55246
	0,3339x-0,7342	0,9161	0.3339	-0.7342
	-0,1778x+1,9637	0,9029	-0.1778	1.9637
	0,3618x-0,8906	0,8854	0.3618	-0.8906
	-0,0003x+0,8401	0,0047	-0.0003	0.8401
	-0,1967x+2,1056	0,8497	-0.1967	2.1056
	0,3326x-0,5199	0,7615	0.3326	-0.5199
	-0,2422x+2,2073	0,7553	-0.2422	2.2073

II-2- Etude des variations $A_{ln}=$*l*logm+log $K_{ln}=f(n)$

Les figures IV-26, IV-27 et IV-28, représentent les variations $A_{ln}=f(n)$ pour des teneurs égales à 60, 100 et 300 mg/L.

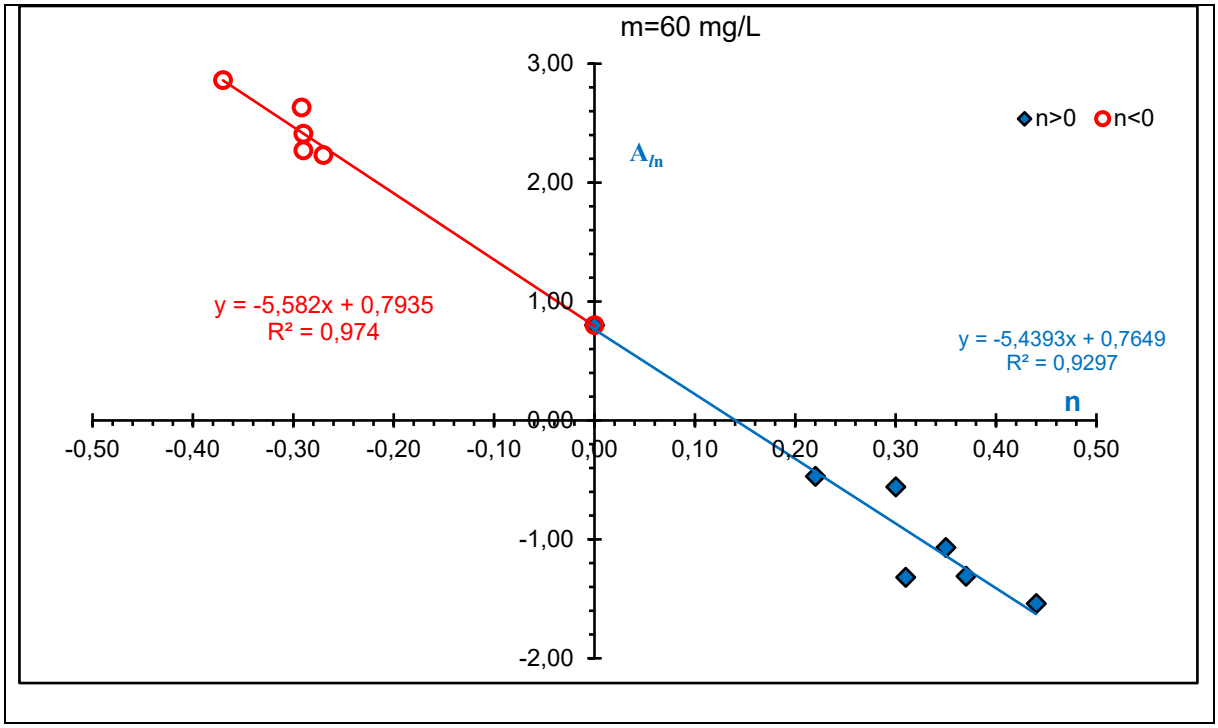


Figure. IV-26. Variations $A_{ln}=f(n)$ pour la teneur en fer de 60 mg/L

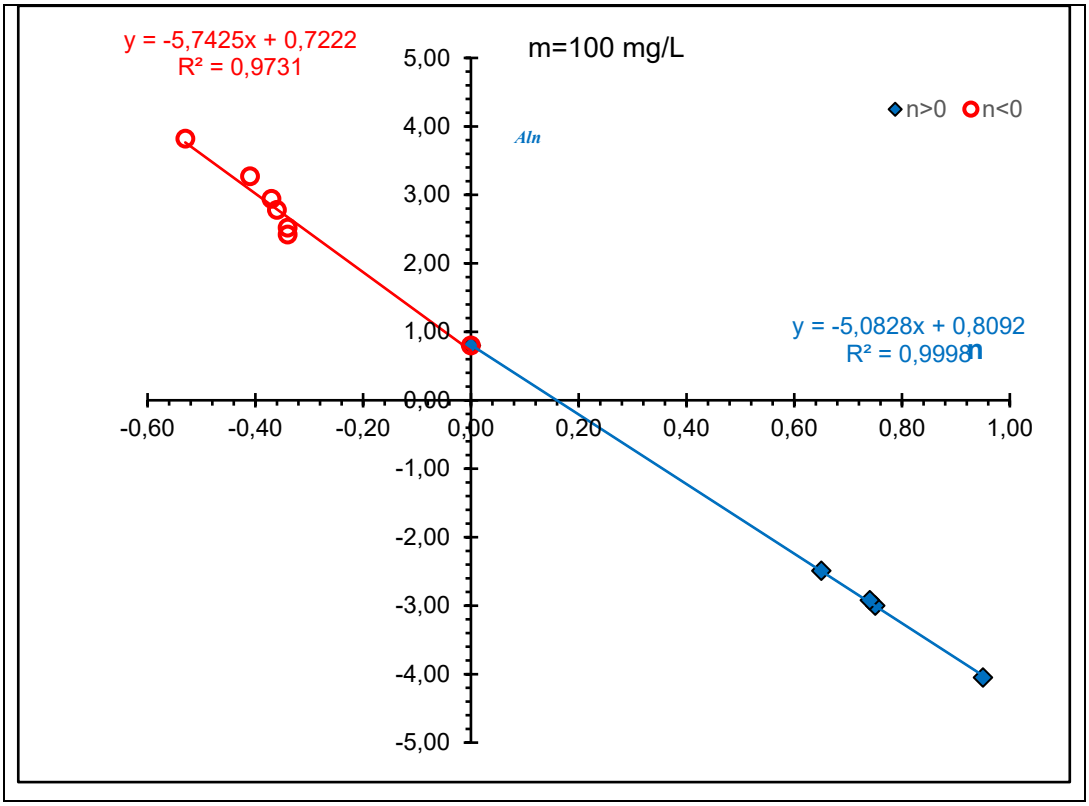


Figure IV-27. Variations A_{ln}=f (n) pour la teneur en fer de 100 mg/L.

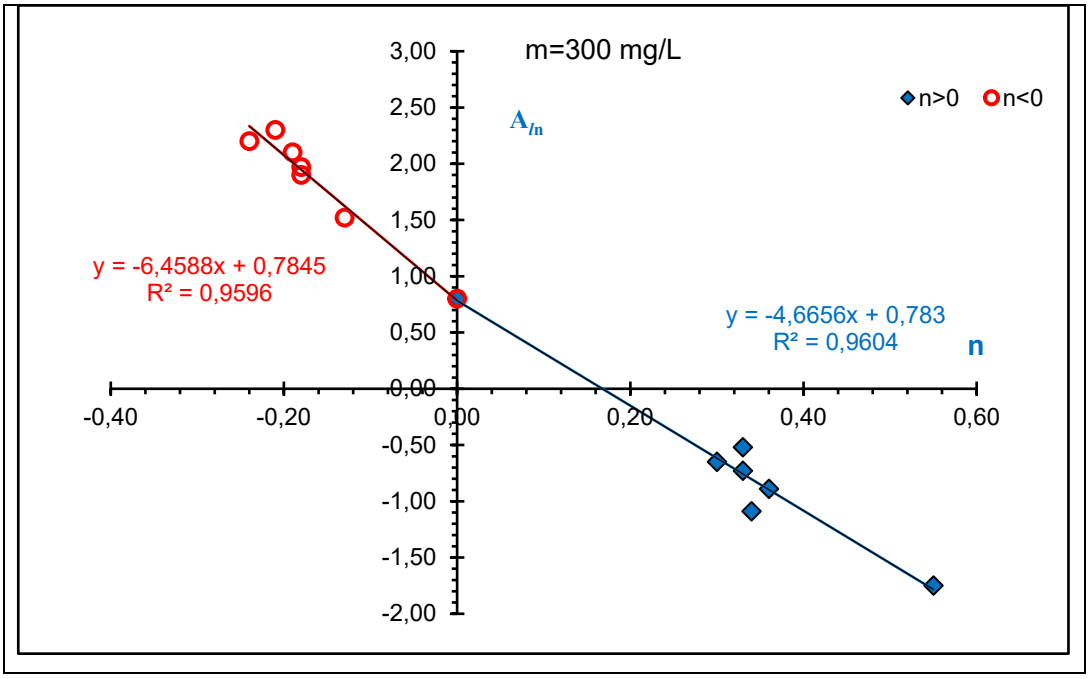


Figure IV-28: Variations A_{ln}=f (n) pour la teneur en fer de 300 mg/L.

On constate que ces variations sont linéaires dans toute la gamme de ‘’n’’ explorée. Elles permettent le calcul des valeurs de $(A)_{l1}$; $(A)_{l0}$ et $(A)_{l-1}$ relatives aux différentes teneurs de fer. Ainsi, l'équation de la courbe peut être écrite sous la forme log(A*l*n)=log(A*l*0)+nlog(An-A*l*0). Cette équation peut être obtenue de manière thermodynamique en considérant que |n| présente également la fraction de la réaction d'échange 1 H^+ ou 1 OH^- qui contribue à la réaction d'adsorption globale.

II-3- Calcul de l'ordre ''*l*'' des complexes.

L'ordonnée à l'origine des variations logD=f(pH) est égale à $A_{ln}=l\log m+\log K_{ln}$. L'étude des variations $A_{ln}=f(n)$ pour n=1 ; 0 et -1 permet de déterminer *l* et $\log K_{ln}$. les valeurs $(A)_{l1}$; $(A)_{l0}$ et $(A)_{l-1}$ obtenues sont reportées en fonction de logm dans les figures IV-29 ; IV-30 et IV-31.

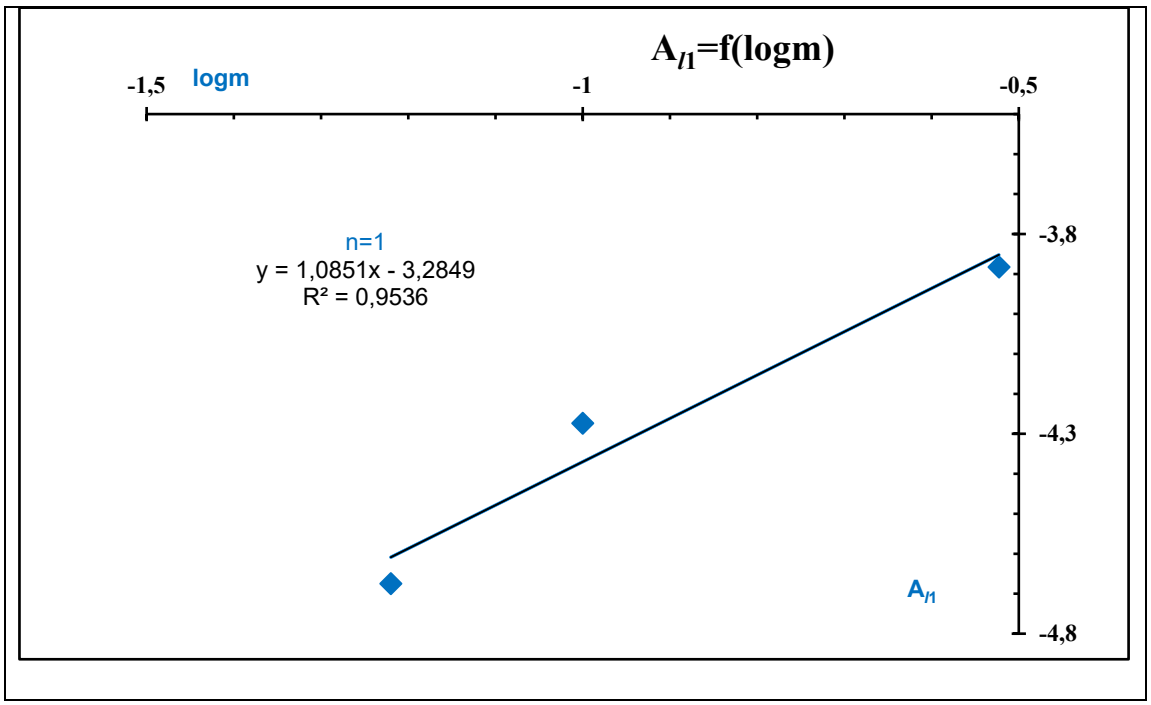


Figure IV-29: Variation A_{l1}=f(logm) pour n=1.

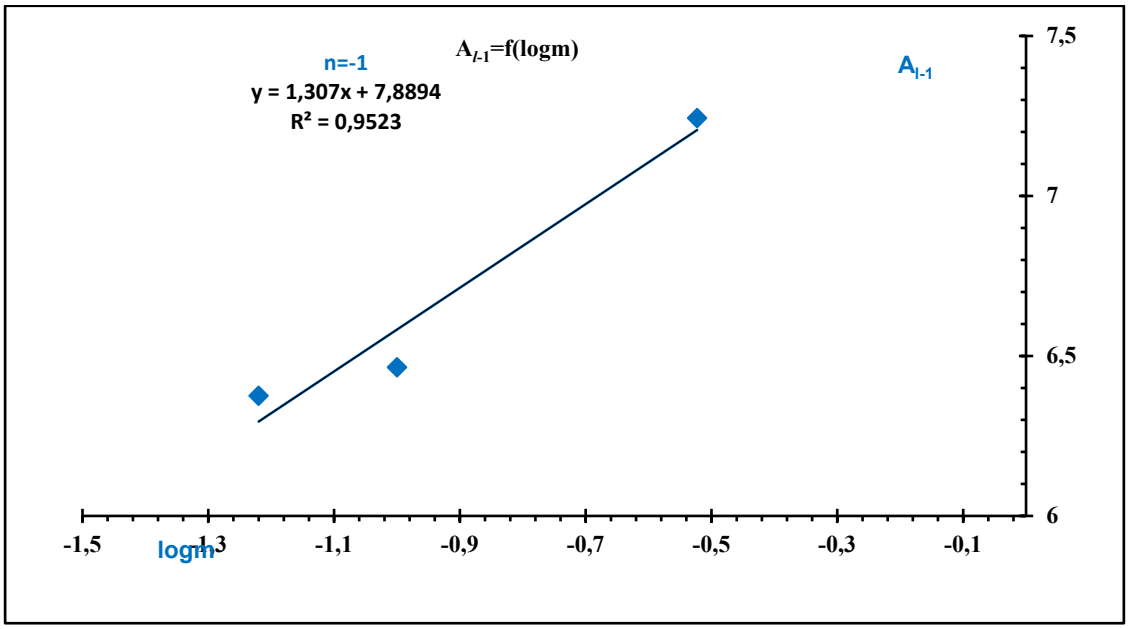


Figure IV-30: Variation A_{l-1}=f(logm) pour n=-1.

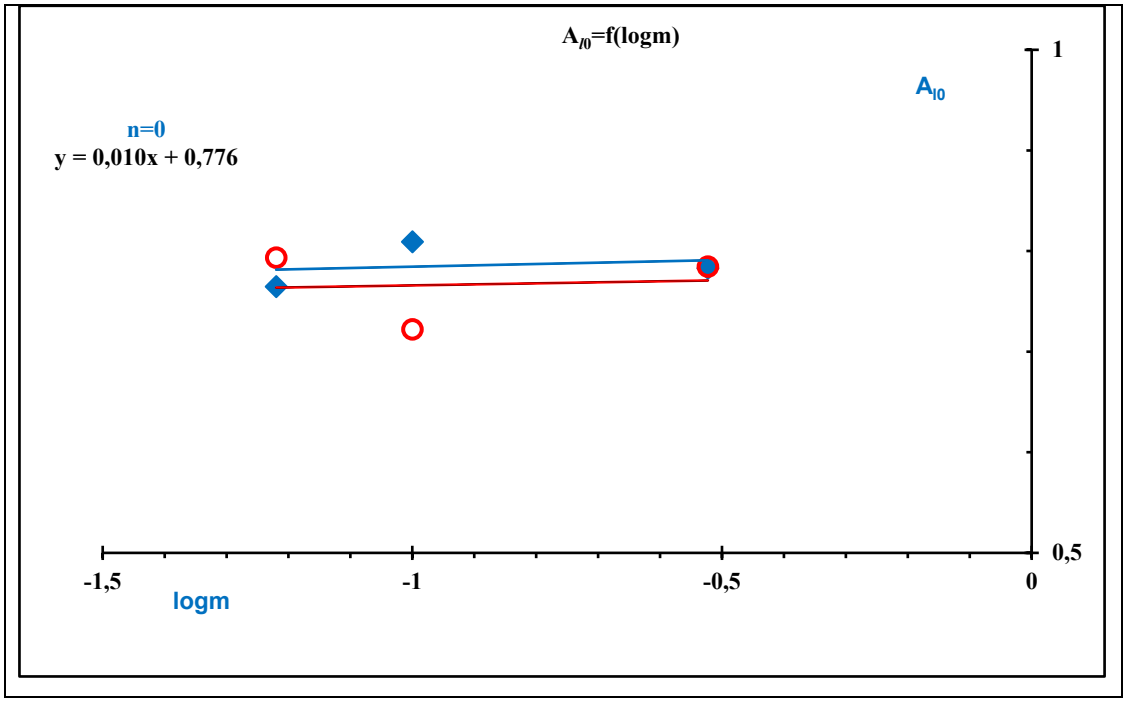


Figure IV-31 : Variation A_{l0}=f(logm) pour n=0.

Les figures IV-29 ; IV-30 et IV-3, montrent que les graphiques A_{ln}=f(logm) sont linéaires dont les valeurs de pentes correspondent au paramètre "l".

$$\frac{\partial Aln}{\partial logm} = \mathbf{1.1};$$ pour n=1

et

$$\frac{\partial Aln}{\partial logm} = \mathbf{1.3}$$ pour n=-1

De ce fait, le processus d'adsorption combine des mécanismes d'absorption mononucléaires et binucléaires. En conséquence, les valeurs des constantes de complexation de surface $logK_{1.1,1}$ et $logK_{1.3,-1}$ obtenues à partir de la valeur à l'origine de ces variations sont égales à $logK_{1.1,\,1}$=-3,28, et $logK_{1.3,-1}$=7,89.

Par ailleurs la Figure IV-31 qui illustre les variations A_{l0}=f(logm) est une constante caractérisée par A_{l0}=$logK_{l0}$ et ne dépend pas de m et par conséquent ne permettent pas d'obtenir la valeur *l* pour la réaction intrinsèque. Cela signifie que cette adsorption moins conséquente (pente faible) du Cr(VI) est, essentiellement contrôlée par la diffusion du film. On peut noter que cette sorption de surface externe est caractérisée par *l* = 0, dans ces conditions.

II-4- Etude des variations des constantes de formation des complexes de surface $logK_{ln}$=f(n)

Il ressort de cette étude que les espèces de surface susceptibles de prédominer sont C_{00}, C_{11}, $C_{1\text{-}1}$, C_{21} et $C_{2\text{-}1}$. Les constantes d'équilibre de complexation sont obtenues à partir des segments de droites des courbes logD=f(pH). La pente de ces segments conduit à la valeur de

‘’n’’ alors que l’ordonnée à l’origine A_{ln}= $logK_{ln}$ + *l*logm et par conséquent à la valeur de $logK_{ln}$=A_{ln}-*l*logm.

En effet, comme *l*=1, le Tableau IV-3 est complété alors par une colonne renfermant directement les valeurs logarithmiques de K_{ln}. Il illustre ainsi l’ensemble des équations des segments de droites de courbes logD=f(pH), les valeurs de ‘’n’’, les valeurs de A_{ln} et les valeurs de K_{ln} permettant le calcul des constantes de formation des complexes mis en jeu.

Tableau IV-3 : Equations et valeurs des paramètres ‘’n’’, R^2, A_{ln} et $logK_{ln}$ obtenues pour les différents segments des courbes logD=f(pH).

m(mg)	Equation (y)	R^2	‘’n’’	A_{ln}	$logK_{ln}$ avec l=1
60	0,3061x-1,3228	0,9392	0.3061	-1.3228	-0,1028
	-0,2918x+2,6311	0,9166	-0.2918	2.6311	3.8529
	0,2948x-0,5571	0,9646	0.2948	-0.5571	0.6647
	-0,274x+2,2327	0,8562	-0.274	2.2327	3.4545
	0,4233x-1,6409	0,8097	0.4233	-1.6409	-0.4191
	-0,3705x+2,862	0,911	-0.3705	2.862	4.0838
	0,6686x-2,226	0,8475	0.6686	-2.226	-1.0042
	-0,3253x+2,5519	0,8838	-0.3253	2.5519	3.7737
	0,2229x-0,472	0,803	0.2229	-0.472	0.7498
	-0,2929x+2,4068	0,8548	-0.2929	2.4068	3.6286
	0,3538x-1,0771	0,8692	0.3538	-1.0771	0.1447
	-0,4593x+3,3324	0,8875	-0.4593	3.3324	4.5542
100	0,9539x-4,0491	0,901	0.9539	-4.0491	-3.4091
	-0,4084x+2,9914	0,745	-0.4084	2.9914	3.9914
	0,7499x-2,9993	0,9213	0.7499	-2.9993	-1.9993
	-0,3645x+2,7802	0,8193	-0.3645	2.7802	3.7802
	0,7452x-2,9152	0,9176	0.7452	-2.9152	-1.9152
	-0,4097x+3,2684	0,8663	-0.4097	3.2684	4.2684
	0,6464x-2,4898	0,9717	0.6464	-2.4898	-1.4898
	-0,3702x+2,9365	0,8269	-0.3702	2.9365	3.9365
	-0,3374x+2,5207	0,8462	-0.3374	2.5207	3.5207
	-0,5296x+3,8153	0,83	-0.5296	3.8153	4.8153
300	0,3416x-1,091	0,7571	0.3416	-1,091	-0.5682
	-0,214x+2,2983	0,8914	-0.214	2.2983	2.8211
	0,3008x-0,6535	0,8861	0.3008	-0.6535	-0.1307
	-0,1828x+1,9039	0,8373	-0.1828	1.9039	2.4267

	0,0097x+0,7853	0,5495	0.0097	0.7853	1.3081
	0,5515x-1,7499	0,8853	0.5515	-1.7499	-1.2219
	-0,1384x+1,5246	0,8039	-0.1384	1.55246	2.0752
	0,3339x-0,7342	0,9161	0.3339	-0.7342	-0.2114
	-0,1778x+1,9637	0,9029	-0.1778	1.9637	2.4865
	0,3618x-0,8906	0,8854	0.3618	-0.8906	-0.3678
	-0,0003x+0,8401	0,0047	-0.0003	0.8401	1.3629
	-0,1967x+2,1056	0,8497	-0.1967	2.1056	2.6284
	0,3326x-0,5199	0,7615	0.3326	-0.5199	0.0029
	-0,2422x+2,2073	0,7553	-0.2422	2.2073	2.7301

Les variations $\log K_{In}=f(n)$ associée aux différents complexes monodentés de surface obtenues pour des teneurs en fer égalent à 60 ; 100 et 300mg est présentée sur la figure IV-32.

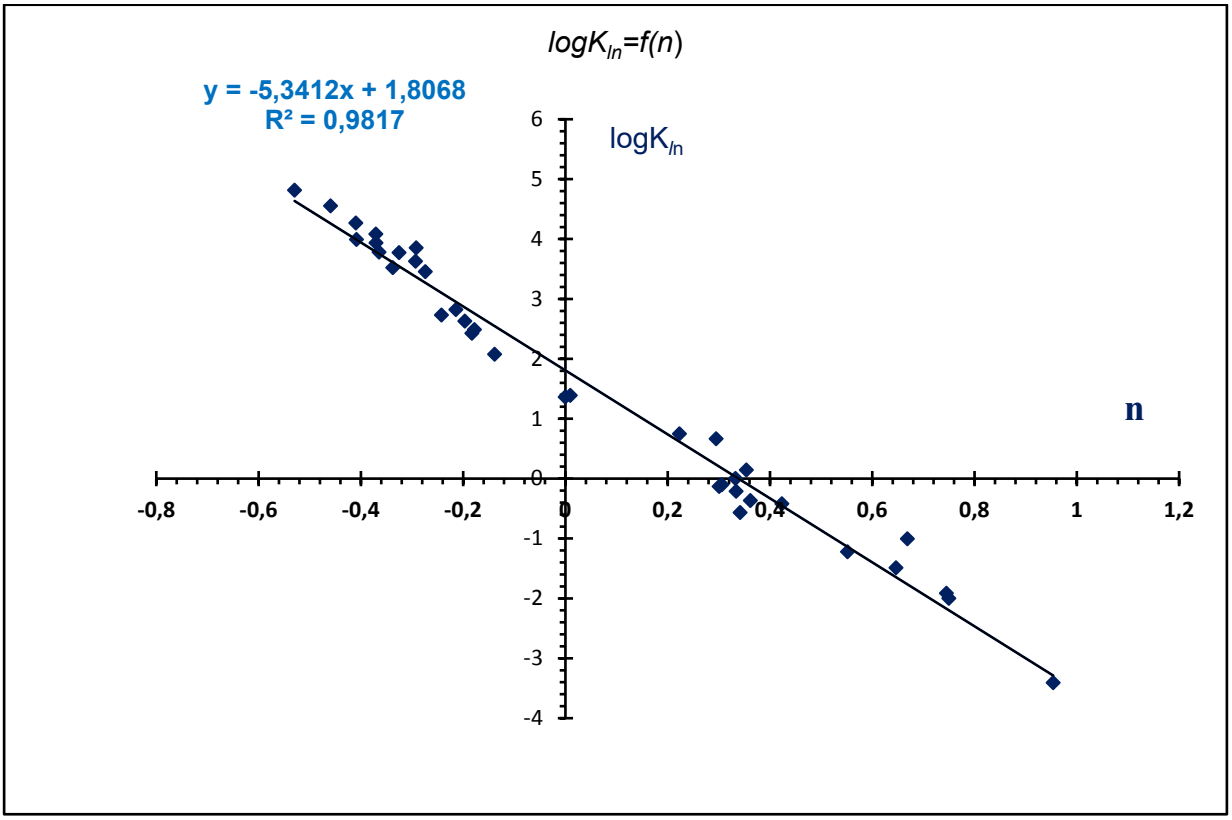


Figure IV-32 : Variations $\log K_{In}=f(n)$ obtenues à partir de m=60; 100 et 300 mg/L.

On constate que les variations $K_{In}=f(n)$ sont linéaires (R^2=98%) dans tout le domaine de 'n' exploré. Les valeurs des constantes intrinsèques, K_{In}, qui correspondent à une adsorption de nature physique (C_{I0}) et par échange de H^+(C_{I1}) et de OH^{-1} (C_{I-1}) sont définies à partir de l'équation de la droite dont l'expression est $\log K_{In}$ = -5.3412.n + 1.8068.

Comme il est mentionné auparavant les valeurs de "n" sont comprises entre -1 et 1. Par conséquent, les constantes K_{I0}, K_{I1} et K_{I-1} sont les intersections entre les coordonnées y

associées respectivement aux points (0,0), (1,1) et (1,-1) de $\log K_{ln} = f(n)$. Ces informations indiquent que les constantes intrinsèques K_{l0} ou K_{00} (indépendantes de *l*), sont telles que $\log K_{00}=1,81$, $\log K_{11}=-3,53$ et $\log K_{1\text{-}1}=7,15$. La valeur de la constante apparente liée à n=0,35 est telle que logK1,0.35=0.

En outre, la réaction d'adsorption associée à la constante apparente $K_{1.z,1}$ est composée d'une réaction mononucléaire (z%) et d'une réaction binucléaire ((1-z)%). Ce résultat peut être utilisé pour calculer $\log K_{2,\pm1}$ selon :

$K_{1.1,1}= (K_{11})^{0,9}(K_{21})^{0,1}$

$K_{1.3,-1}= (K_{1\text{-}1})^{0.7}(K_{2\text{-}1})^{0.3}$

Ces relations permettent d'obtenir $\log K_{21}=-1,03$ et $\log K_{2\text{-}1}=9,62$.

Il convient de noter que par manque de données expérimentales dans l'intervalle $1\leq n\leq 2$, les coordonnées du point (1, 2) sont définies à partir l'équation de la droite $\log K_{1n}=f(n)$. Il en ressort que la valeur $\log K_{12}=-8,8$.

La définition des complexes de surface exige la connaissance du diagramme de distribution des espèces chromiques en fonction du pH. Ce diagramme est donné dans la figure **IV-33**, sachant que les valeurs des constantes d'acidité de cet acide sont respectivement **pk_{a1}=1.14** et **pk_{a2}=6.34**.

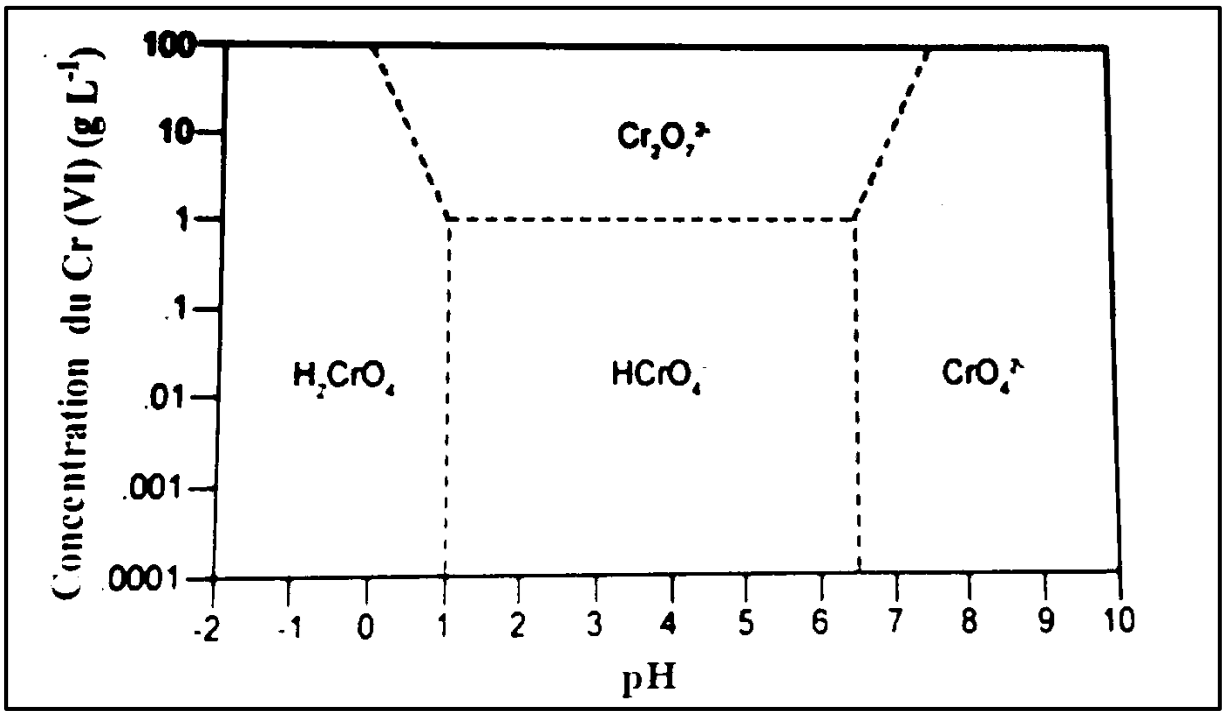


Figure IV-33 : Diagramme de la réparation des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.

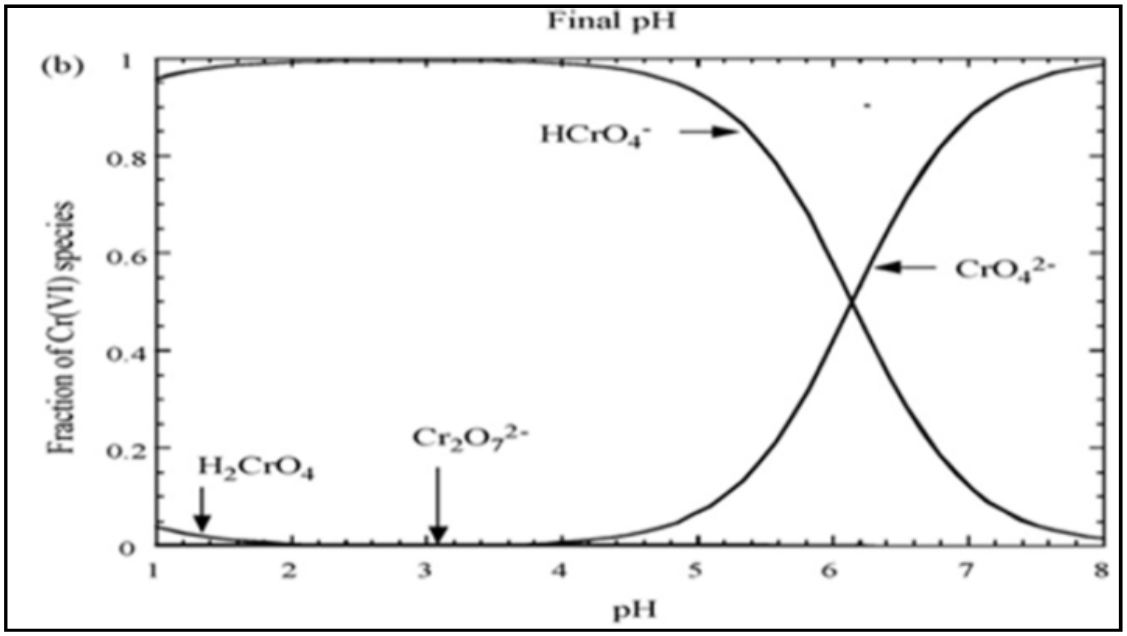


Figure IV-34. Distribution des espèces du Cr(VI) en fonction du pH (Weng et al., 2008)

Compte tenu du fait que les espèces adsorbées sont des complexes mono- et bidentés, le tableau IV-4 résume les résultats obtenus.

Tableau IV-4 : Les valeurs des constantes de complexation de surface de l'acide chromique (H_2A) avec l'hydroxyde de fer(III).

(*l*,n)	Reactions de Complexation Surface	logK_{ln}	pH
(0,0)	$\overline{> SOH_2^+}$ +$H_{2-y}A^{(y-2)}$ ⇔ $\overline{(> SOH_2^+)(H_{2-y}A)^{-y}}$, y = 1; 2	1.81±0.04	pH≤5.5
(1,1)	$\overline{> SOH_2^+}$ + $H_{2-y}A^{(y-2)}$ ⇔ $\overline{> SOH_2^+ - (H_{2-y}A)H_{-1}^{(y-3)}}$ + H^+ , y=1 ; 2	-3.53±0.07	pH≤5.5
(2,1)	$2\overline{> SOH_2^+}$ + $H_{2-y}A^{(y-2)}$ ⇔ $\overline{> (SOH_2^+) - (H_{2-y}A)H_{-1} - S^{(y-3)}}$ + $H_2O + H^+$ y=1; 2	-1.03±0.23	pH≤5.5
(1,-1)	$\overline{> SO^-}$ +A^{2-} +H_2O ⇔ $\overline{> (SOH - A)^{2-}}$+ OH^-	7.15±0.14	pH≥5.5
(2,-1)	$2\overline{> SO^-}$ +A^{2-} + H_2O ⇔ $\overline{> (SOH - A - SO)^{4-}}$ + OH^-	9.62±0.53	pH≥5.5

Conclusion

Nous avons au cours du présent travail étudié la coprécipitation du Chrome (VI) par l'hydroxyde de fer(III). A cet effet, nous avons déterminé la distribution de cet élément entre les phases aqueuses et solides en fonction de pH, la masse de fer(III) et le temps de contact.

L'exploitation des variations logD=f(pH) nous ont permis d'identifier les complexes de surface formés. Cinq types de complexes sont ainsi identifiés. Ces complexes résultent de deux réactions de complexation intrinséque (sans échange de H_3O^+) et de trois autres réactions par échange de $1H^+$et $1OH^-$. Par ailleurs, nous avons examiné l'ordre de ces complexes, lequel définit le nombre de noyaux de fer liés au chrome et les résultats trouvés dans ce cas indiquent que les complexes sont mono- dentés et bi-dentés aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. Ces espèces sont $\overline{>S(OH_2^+)(HA^-)}$; $\overline{>S(OH_2^+)(A^{2-})}$; $\overline{>S(OH_2^+)(H_1A^{-1})}$; $\overline{>S(OH_2^+)(A^{2-})}$; $\overline{>S(OH_1^0)(A^{2-})}$; $\overline{>(SOH_2^+)_2-\left(H_{2-y}A\right)H_{-1}^{(y-3)}}$; $\overline{>(SOH_2^+)_2-\left(H_{2-y}A\right)H_{-1}^{(y-3)}}$; $\overline{>S(OH)(A^{2-})}$ et $\overline{>(SOH_2^+-A-SOH)^{4-}}$.

Les constantes de complexation de ces espèces ont été calculées à l'aide des courbes transformées des données expérimentales brutes. Les valeurs logarithmiques de ces constantes sont: $\log K_{00}$ = 1,81±0,04, $\log K_{11}$ = -3,53±0,07, $\log K_{21}$ = -1,03±0,23, $\log K_{1\text{-}1}$ = 7,15±0,14 et $\log K_{2\text{-}1}$ = 9,62±0,53.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons en premier lieu procédé à l'étude de la chimie de surface de l'hydroxyde de fer, utilisé généralement comme adsorbant pour l'élimination des impuretés organique et inorganique des milieux aquatiques, notamment, les métaux à l'état de traces et les acides carboxyliques, en l'occurrence, l'acide citrique et le chrome par complexation de surface. La technique mise à profit pour déterminer le point de charge nulle PZC (point of zéro charge) et le point isoélectrique (IEP) de la surface sorbante, concerne le suivi des variations du pH initial des suspensions d'hydroxyde de fer(III) en fonction du temps d'hydratation. Ces variations pH=f (t_{ct}) montrent à priori que les valeurs de PZC et IEP sont comprises entre 6,5 et 8. Cependant, et pour plus de précision, la courbe dérivée de premier ordre pH=f(t_{ct}) lissée par des équations polynomiales a permis de déduire les valeurs de PZC=7,5±0,1 et IEP = 7,6±0,1.

Le dosage potentiométrique d'une suspension dont la teneur en Fe(III) est égale à 40mg/L, montre que cette dernière présente une teneur massique en site actif égale environ à $9.3x10^{-6}$.

Aussi, nous avons réalisé une étude d'adsorption de l'acide citrique, élément représentatif de la famille des acides organiques faibles, par l'hydroxyde de fer (III). A cet effet, nous avons examiné la répartition des ions citrates entre la phase solide et la phase liquide en fonction de la masse de l'adsorbant, du temps de contact et de pH. L'exploitation graphique et l'analyse de l'ensemble des données expérimentales ont permis de définir les réactions d'adsorption prépondérantes, qui sont des réactions par échange de 1 H^+, 1OH^- et 0 échange et par conséquent de définir la nature et l'ordre des complexes de surface et de calculer leurs constantes de formation à partir des courbes transformées. Il s'agit des espèces C_{10} ; C_{11} et C_{1-1}, dont les valeurs logarithmiques des constantes de formation sont respectivement $logK_{10}$=1,265 ; $logK_{11}$=-5,345 et $logK_{1-1}$=7,87.

L'étude de l'adsorption du chrome (VI) sur l'hydroxyde de fer est réalisée dans le but de développer une méthode pour l'étude de la complexation de la surface de cet élément. Le coefficient de partage, D, définit comme étant le rapport du chrome dans les phases solide et liquide, dépend du temps de contact, de pH et de la surface de la couverture. Le traitement des données logD = f(pH) nous a permis de spécifier les espèces de Cr (VI) prédominantes dans les milieux aqueux étudiés. On note que l'adsorption est presque totale pour pH=pH_{max} =5 - diminue7. Lorsque le pH est inférieur à pH_{max} la rétention de Cr(VI) tire parti de l'interaction de $HCrO_4^-$ avec des groupes de surface de type $\overline{> \boldsymbol{S-OH_2}}^+$, qui sont prédominants dans ce cas et qui interviennent dans l'adsorption par échange protonique. Lorsque le pH devient supérieur à pH_{max}, cette rétention se fait par interaction de l'anion CrO_4^{2-} avec les sites de type $> \overline{SOH}$.

On note aussi que, dans toutes les conditions explorées, les pH_{max} dépendent du temps de contact, lorsque celui-ci varie de 0.5 h à 26 h. En effet, le pH_{max} diminue quand le temps de contact augmente. Et que les valeurs des pentes $\frac{\partial logD}{\partial pH}$ pour '**n'** donné, varient avec la durée d'hydratation, contribuant à une meilleure adsorption du chrome (VI).

En outre, l'exploitation des données relatives à la distribution du chrome entre les phases aqueuses et solides en fonction de pH, de la masse de fer(III) et du temps de contact, a permis d'identifier les différents types de complexes de surface formés . Cinq types de complexes sont ainsi identifiés. Ces complexes résultent de deux réactions de complexation intrinséque (sans échange de H_3O^+) et de deux autres réactions par échange de 1 H^+, et 1 OH^-.

Par ailleurs, nous avons examiné l'ordre ''*l*'' de ces complexes qui définit le nombre de noyaux de fer liés au chrome. Les résultats trouvés dans ce cas indiquent que les complexes sont mono-dentés et bidentés aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique, les valeurs logarithmiques des constantes de stabilité de ces espèces complexes sont ainsi : $logK_{00}$ = 1,81±0,04, $logK_{11}$ = -3,53±0,07, $logK_{21}$ = -1,03±0,23, $logK_{1\text{-}1}$ = 7,15±0,14 et $logK_{2\text{-}1}$ = 9,62±0,53.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Al-Kattan, A., Errassifi, F., Sautereau, A.M., Sarda, S., Dufour, P., Barroug, A., Dos Santos, I., Combes, C., Grossin, D., Rey, C., Drouet, C., (**2010)**, *Adv. Eng. Mater.,* 12(7), 224-233.

Alloway B.J., (1995), Heavy Metals in soils, Second edition, Blackis Academic and Professional, London, 368.

Aoyama, M., Tsuda, M., (**2001)**, *Bois Sci.Technol.,* 35,425-434.

Appelo, C. A. J., and D. Pstma., **(2005)**, *Geochemistry. Groundwater. and pollution*, 2nd ed., 649 pp., CRC Press, Taylor and Francis group, Boca Raton, FL.

Asgari, G., Rahmani, A.R., Faradmal, J., Mohammadi, A.S., **(2012)**, *J. Res. Santé Sci*. 12(1), 45-53.

Axis the documentary universe. *Hachette*. (**2009)**, *8*, 284.

Baeyens B., Bradbury M.H., (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.,* 27, 199–222.

Barroug, A., Legrouri, A., Rey, C., **(2008)**, *Key Eng. Mater.,* 361, 79-82.

Benaziz, L., (**2002),** Réactivité de phosphates de calcium vis-à-vis d'acides aminés et conséquences biologiques", Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad, Maroc,.

Bérubé YD., De BruynP L., **(1968),** Adsorption at the Rutile-Solution Interface II. Model of the Electrochemical Double Layer, *Journal of Colloid and Interface Science, 28*, 92-105.

Bhattacharyya, G.K. , Gupta, S.S., **(2006)**, *Ind. Eng. Chim. Res.,* 45: 7232-7240.

Bienfait, H. F., Scheffers, M. R., **(1992)**, *Plant Soil., 143*, 141.

Bjijou, W.; El Yahyaoui, A.; Bouhlassa, S.; Alaoui El Belghiti, M., (**2016)**, *Der pharma chemica*, *8(13)*, 258-261.

Bobtelsky, M., Jordan, J., **(1947)**, *J. Amer. Chem. Soc., 69*, 2286.

Bolt, G.H. and van Riemsdijk, W.H., (1982), in *Soil Chemistry, B. Physio-Chemical Models*, G.H. Bolt, Editor., Elsevier: Amsterdam. p. Ch 13.

BoursaliI., (2011), Etude expérimentale de la coagulation-floculation par le sulfate ferrique et le chlorure ferrique des matières en suspension, Mémoire d'ingénieur d'état en géologie, Département des sciences de la terre et de l'univers. Faculté des sciences de la nature et de la vie et des sciences de la terre et de l'univers, Université AbouBekrBelkaïd, Tlemcen, Algeria.

Brand, N., Mailhot, G and Bolte, M., (**2000)**, *Chemosphere,* 40 395.

Bruce, M. A.; Goldberg, S., (**2006)**, *Soil Sci. Soc. Amer. J.,* 60, 121-131.

Carine. Mansour, (2007), Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaire à réacteur à eau sous pression. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, France.

Carrot J. I., M. Bao, P. Castro and M. J. Bao, **(1995)**, traitement of tannery effluent by a two step coagulation/floculation process, *water research,* 29, 2605-2608.

Castini C.,Sarakha M.,and Mailhot G,and Bolte M, **(2002)**, *Sci.Total environ.,* 298,219**.**

Chen, W.Y., Lin, M.S., Lin, P.H., Tasi, P.S., Chang, Y., Yamamoto, S., (**2007)**, Colloids Surf. A., *Phys. Chem. Eng. Asp.,* 295(1-3): 274-283.

Chevallier, H., *Ellbore.* (**2007)**, *1*, 161.

Chevallier, H.; (2007), L'eau, un en jeu pour demain: état des lieux et perspectives. Editions Ellébore, Page 161.

Chowdhury, S. R., Ernest Yanful, K., J., (**2010)**, *Enviro. Management.*, 91, 2238-2247.

Christensen H, Sehested K., (**1988)**, *J. Phys. Chem.,* 92,3007

Correa, F.G, Gómez, J.S. Martínez, J.B., (**2010)**, Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología, Mexique.

Coulson.J.M, Richardson. J.F., **(1979)**, *Chemical Engineering.,* vol 3, 2nd Edition,.

DeFlora S., Wetterhahn K.E., **(1989)**, *Life Chemi Reports*., 7, 169-244.

Demetriou, A. , Pashalidis, I., (**2012)**, *Global NID Journal.*, 14, 32-39.

Dhanakumar, S., Solaraj, G., Mohanraj, R., Pattabhi, S., (**2007)**, *Indian J. Sci. Technol.,* 1(2), 1-6.

Dzombak, D.A , Morel, F.M.M., (**1985)**, l'adsorption des contaminants inorganiques dans des poches des effluents provenant des centrales électriques alimentées au charbon, Institute of technology Cambridge, USA.

Dzombak, D.A. and Morel, M.M., **(1990)**, Surface Complexation Modeling*, Hydrous Ferric Oxide*., New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore: John Wiley & Sons.

Dzombak, D.A.; Morel, F.M. *EDS*. **1990**, *1*, 130-156.

ELLOUZI, K., (**2016)**, these de Doctorat, Mohamed V University, Faculty of Sciences**,** Rabat, Morocco.

Ellouzi, K.; El Yahyaoui, A.; Bouhlassa, S., (**2016)**, *Der pharma lettre.*, *8(1)*, 237-245.
Eric C. Yost" and Marc A. Anderson., (**1984)**, Absence of Phenol Adsorption on Goethite *Environ. Sci. Technol.,* 18, 101-106.

Farley, K.J. , Dzombak, D.A. , Morel, F.M.M., (**1985)**, *J. colloïde et surface Sci.,* 106, 226-242.

Field, T. B., Mccourt, J. L., Mcbryde, W. A. E., **(1974)**, *Can. J. Chem., 53*, 3119.

François R., (**2014),** *Univer Sciences Dunod., 1,* 150-170*.*
Gholipour, M., Mollashahi, M., Hashemipour, H., ARPN J., (**2011),** Engineering and Applied Sci., 6, 10-18.

Gode. F, Pehlivan. E., **(2005)**, *J. Hazard. Mater*., 119, 175–182.

Grahame, D.C., **(1947)**, *Chem. Rev.,* **47,** 441.

Grossl, V., Eick, M., Sparks, D., Goldberg, S., Ainsworth, C.C., (**1997)**, *Enviro. Sci. Technol.,* 31, 321-326.

Hade, A.; Nos Lacs: Les connaître pour mieux les protéger. *The Fides Editions*, **2003**, *7*, 720.
Halladja .S., **(2000)**, mémoire **,** Université Mentouri, Constantine, Algeria.

Hamm, R. E., Schull, C. M., Grant, D. V., **(1954)**, *J. Amer. Chem. Soc., 76*, 2111.

Harding, I.S., Rashid, N., Hing, K.A., (**2005),** *Biomaterials.,* 26, 6818–6826.

Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., and Bolt, G.H., **(1989)**, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of hydroxides: A new approach I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants*. J. Colloid Interface Sci.,* 133, 91.

Hmamou, M.; Maarouf F., Lhimer S., Khalil H., *(***2020)**, *Der pharma chemica*, 12*(1)*, 22-27.

Hmamou, M.; Sbihi, K.; Ammary, B.; Bellaouchoub, A., **(2020)**, *Materials Today: Proceedings., 24, 52-59*. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.528

Hong-Wen, M., Xiu-Wen, W., Yan-Rong, Z., (**2010)**, *Applied Clay Sci.,* 48, 538-541.

HNancollas. G., (**1992)**, *Pure & Appl. Chern.,* 64 (11), 1673-1678.

Hsia, T.H., Lo, S.L., lin, C.F.,. Lee, D.Y., (**1993)**, *Chemosphere.,* 26, 1897-1904.

Humphrey. J., Keller. G. E., **(2001)**, Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris,

Hunter RJ., (1989), *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press.

Jayson G.G., Parson B.J., Swallow,A.J., **(1973),** *J.Chem.Soc.Faraday Trans*., 69,236.

Jolivet J P., **(1994)**, De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes, Inter Éditions et CNRS Éditions.

Joseph S., Langerwerf A. **(1985)**, trivalent chromium, a recyclable raw material of the leather industry: a questionable genotoxic substance, *J. Soc. Leather Tech. Chemists.,* 69, 166-174.

Josse, S., (2003), Synhtèse d'analogues de C-nucléosides pyrroliques et nouvelle méthode de thioglycosylation directe. Stratégie innovante pour le traitement local de la résorption osseuse", Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Nantes, France.

Juillard, A., Falgayrac, G., Cortet, B., Vieillard , M-H., Azaroual, N., Hornez, J-C., Penel, G., **(2010)**, *J. Bone,* 47(5), 895-904.

Karthikeyan, T, Rajgopal, S, Miranda, L. R., **(2005)**, *J. Hazard. Mater.*, 124, 192-199.

KAWAGUCHI, H., (**1992),** *Chemosphere.,* 24(12), 1707-1712.

Kim, S.; Kong, Y.-M. ; Lee, I.-S. ; Kim, H.E. **(2002)**, *J. Mater. Sci. Mater Med.*, *13*, 307-310.

Kirby BJ. (2010), Micro et Nanoscale Mécanique des fluides. Transport en dispositifs micro fluidiques Cambridge, University Press., ISBN 978-0-521-11903.

Koller E., **(2005)**, Aide-mémoire, Génie Chimique, 2eme édition. Edition Dunod, Paris, ISBN 210049, 1776.

Kortum, Vogel et Andrusow, (**1961),** Dissociation constants of organic compounds, IUPAC Butterwoths Londres**.**

Krishna, R.V., Swamy, A.V.V.S., (**2012),** *Int. J. Enviro. Sci. Res.,* 2, 119-125.

Lanford, O. E., Quinan, J. R., **(1948)**, *J. Amer. Chem. Soc., **70***, 2900.

Langård. S., (1982), *Elsevier Biomedical Press*., Amsterdam.

Langford C.H. et Carey J.H., **(1975)**, *Can. J. Chem.,* 53, 2430.

Lasserre, F. Descroix, L., (**2003),** *L'Harmattan*., *1*, 5-7.

Lasserre, F. Descroix, L., **(2003)**, Eaux et territoires: Tensions, coopérations et géopolitique de l'eau. volume1, Editions L'Harmattan, .

LeGeros, R. Z., **(1991)**, Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Monographs in Oral Sciences; Myers, H., Ed., Karger Basel., Vol. 15

Leyva-Ramos.R, L. A. B. Jacome, J. M. Barron, L. F. Rubio, R. M. G. Coronado, **(2002)**, *J. Hazard. Mater.,* 90, 27-38.

Li, X.W. ; Yasuda, H.Y. ; Umakoshi, Y., (2006), *J., Mater. Sci. : Mater. Med*., *17*, 573-581.

Loffler, **L.,** Mader W., (**2006)**, *J. Eur. Ceram. Soc.,* 26, 131.

Lorphensri, O., Intravijit, J., Sabatini, D.A.,. Kibbey, T.C.G , Osathaphan, K. ,Saiwan, C. (**2006)**, *Water Res.,* 40, 1481-1491.

Lyklema J., (1995), Fundamentals of Interface and Colloid Science, volume II. Academic Press London.

M.C. Lu, (**2000)**, Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite, *Chemosphere*., 40, 125–130.

Macchi G., D. Marani, M. Pagano, G. Bagnuolo, (1996), A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation, Water Research, 30, 3032-3036.

Mazelier, P., **1997**), these, university Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.

Mc Bride M. B. et Kung K.H., (**1991)**, *Environ.Toxicol.and Chem.,* 10, 441.

Mekaoui.M., (2001), Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation de l'herbicide tribenuron méthyle(TBM) dans le sol et l'eau". Thèse de Doctorat d'état. Université Mohammed 5. Faculté des Sciences, Rabat. Maroc.

Merck Index, Ninth ed., **1976.**

MEYER, A., DEIANA J., BERNARD A., **(2004)**, Cours de microbiologie générale avec problèmes et exercices corrigés. 2e Ed, DOIN éditeurs, France, pp 204-205.

Mohanty. K., Jha. M., Meikap. B.C., Biswas. M.N., **(2005)**, *Chem. Eng. Sci.,* 60, 3049–3059.

Mohapatra, **M.** Sahoo, S.K. Mohanty, C.K. Das, R.P. Anand, S., (**2005)**, *Mater. Chem. Phys*., 94, 417.

MORETTI et FELIPPONE, 2000, Acide citrique par fermentation. Pressindustria SpA - Biassono (MI), Italie.

Morrison S.R., **(1980)**, The Solid Liquid Interface, Electrochemistry at semi-conductor and oxidised metal electrodes, Plenum Press, New York, pp 49.

Müller, A., Sigg, L., (**1992)**, *J. Colloïde et Interface Sci.,* 148, 517-532.

Namasivayam C. Senthilkumar S. **(1994)**, Treatment of tannery wastewater using "Waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide*. Intern. J. Environmental Studies.,* 46, 311-321.

Netzer.A, D. E. Hughes., (1984), Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon, *Water research.,* 18, 927-33.

Norseth T., (1981), *Environmental Health Perspectives*., 40, 121- 130.

Nriagu. J.O, Nieboer. E., (1988), éds., John Wiley and Sons, Toronto, Italie.

Otabbong. E, (1990), *Soil Sci. Plant Anal.,* 21, 687- 703.

Pagilla, K.R.; Canter, L.W., (**1999),** *J. Enviro. Eng.*, *125*, 243-248.

Pandey, P.K., Sharma, S.K., Sambi, S.S., (**2010)**, *Int. J. Environ. Sci. Technol.,* 7(2), 395-404.

Parks G.A., (1965), The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems, *Chemical Reviews.,* Vol.65, pp. 177-198.

Pignon-Metivier H., **(2001)**, Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone actif, couplage ultrafiltration - Adsorption, Nantes, Université de Nantes, p244.

Qafoku, O., Smith, S.C., Szecsody, J.E., Traina, S.J., Warner, J.A., (**2004)**, *Geochim.Cosmochim*., Acta 68, 13-30.

Rosenberg M. et Doyle RJ., **(1990)**, Microbial ceII surface hydrophobicity: history, measurement and significance. III Doyle R.J. and Rosenberg M. (Eds) : "Microbial cell surface hydrophobicity", *Amer. Soc. for Microbiol*., 1-37.

Ruch, B., (**2010)***, UFR science and technology of materials and processes, 1,* 150-170.
Russel WB., Saville DA., et Schowalter WR., 1989. Des dispersions colloïdales. Cambridge University Press.

Samake D., (**2008),** Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Université Joseph Fourier-Grenoble et de Bamako, Mali.

Sastri MVC. , (**1942)**, Studies on Active Carbon. Part IV. Adsorption of Methylene Blue by Activated Charcoal: Effect of Anions and Cations. General Chemistry Section, India Institute of Science, Bangalore, India, pp. 145-161.

Schindler, P.W. and Kamber, H.R., **(1968)**, Die Acidität von Silanolgruppen, *Helv. Chim.,* Acta **51,** 1781.

Schindler, P.W. et Gamsjäger, H., **(1972)**, Acid-base reactions of the TiO_2 (Anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO_2 suspensions. *Kolloid Z. Z. Polym.,* 250, 759.

Schmuhl, R., Krieg, H.M., Keizer, K., (**2001)**, *L'eau SA.,* 27,1-8.

Slegko E.L., DEKKER M., **(1985)**, Adsorption Technology: a step-by-step aPProach to process evaluation and Application, Ed M.DKKER, New York.

Soundarrajan, M., Gomathi, T., Sudha, P.N., (**2013)**, *Int. J. Scientific and Research Publications.,* 3, 2250-3153.

Sposito, G., (1986), Distinguishing adsorption from surface precipitation, Geochemical Processus at Mineral surface, American chemical society.

Stellman J. M., (2012), Encyclopédie de sécurité et de santé au travail., 2, 25-30.

Stumm, W., Huang, C.P., and Jenkins, S.R., (1970), Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems*, Croatica Chem., Acta* 42, 223.

Sugiyama, **S.** Fujisawa, M. Koizumi, T Tanimoto, .S. Kawashiro, K. Tomida, T. Hayashi, H., (2003), Immobilization of aqueous heavy metal cations with phosphates and sulfates, Bull. *Chem. Soc. Jpn.*, 76, 2419–2422.

Talidi.A., (2006), Etude de l'élimination du chrome, et du bleu méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de Doctorat, Université Mohammed 5, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc.

Talokar, A.Y., (**2011)**, *Int. J. Advanced Biotechnol. Res.,* 2(4), 452-456.

Tiravanti, G.; Petruzzelli, D. ; Passino, R., (2**007)**, *Water Sci. Technol*., 36, 197-207.

Torresdey. J.L.G, Tiemann, K.J, Armendariz, V., **(2000)**, *J. Hazard. Mater.,* 80(1-3), 175-188.

USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency). 1984. Health assessment document for chromium. Final report, EPA-600/8-83-104F, Environmental Criteria and Assessment Office, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Wagner I., Strehlow H. et Busse G., (**1980)**, *Z. Phys. Chem. Neue Folge.,* 123, 1.

Waychumas, G.A, Rea, B.A., Fuller, C.C. et al., (**2003)**, *Geochim. Cosmochim.,* Acta*.* 57, 2251-2269.

Zachara J.M., Ainsworth C.C., Brown G.E., Catalano J.G., McKinley J.P., Qafoku O., Smith S.C., Szecsody J.E., Traina S.J., Warner. J.A., **(2004)**, *Geochim. Cosmochim.*, Acta 68, 13–30.

Zhou, X.; Korenaga, T.; Takahashi, T.; Moriwake, T.; Shinoda, S., (**1993)**, *Water Res.,* 27, 1049-1054.

ABSTRACT:

The technique used to determine the sorbent surface parameters PZC and IEP when studying the surface chemistry of iron (III) hydroxide was to follow the initial pH variations of iron (III) hydroxide suspensions as a function of hydration time. Examination of the pH=f (tct) variations and their derivative curves smoothed by polynomial equations allowed the deduction of the values of PZC=7.5±0.1 and IEP = 7.6±0.1. Thus, the potentiometric determination of the suspension with Fe (III) content equal to 40 mg/L shows that the latter presents a basic character with a mass content of active site equal to about 9.3x10-6.

The study of the adsorption of citric acid by iron (III) hydroxide is carried out by examining the distribution of citrate ions between the solid and liquid phases as a function of the mass of the adsorbent, the contact time and pH. The graphical exploitation of the experimental data allowed defining the preponderant adsorption reactions, to define the nature and order of the surface complexes and to calculate their formation constants. The identified species are C10, C11 and C1-1, and their formation constants are respectively logK10=1.265; logK11=-5.345 and logK1-1=7.87.

In order to develop a method for the study of the surface complexation of chromium (VI), we have carried out the study of the adsorption of this element on iron(III) hydroxide. It is essentially based on the measurement of the partition coefficient, D, defined as the ratio of chromium in the solid and liquid phases. This parameter depends on the contact time, pH and surface of the adsorbent. The exploitation of the experimental data, in particular, logD and ∂logD/∂pH , as a function of the pH, the mass of iron(III) and the contact time allowed to specify the nature and to identify the predominant Cr(VI) species in the studied media. Indeed, five types of mono-dentate and bidentate complexes are involved. They result from two intrinsic complexation reactions and three other reactions by exchange of 1H+, 2H+and 1OH-. These are the species C00, C11, C21, C1-1 C2-1 and C12, whose stability constants are respectively: logK00 = 1.81±0.04, logK11 = -3.53±0.07, logK21 = -1.03±0.23, logK1-1 = 7.15±0.14 and logK2-1 = 9.62±0.53, logK12 = -8.8±0.40

Keywords: Iron hydroxide, Citric acid, chromium (VI), surface chemistry (PZC-IEP), adsorption, surface complexation, potentiometry (MTT-PTT).

RÉSUMÉ :

La technique mise à profit pour déterminer les paramètres PZC et IEP de la surface sorbante lors de l'étude de la chimie de surface de l'hydroxyde de fer (III) consistait à suivre les variations de pH initial des suspensions d'hydroxyde de fer (III) en fonction du temps d'hydratation. L'examen des variations pH=f (t_{ct}) et de leurs courbes dérivées lissées par des équations polynomiales a permis de déduire les valeurs de PZC=7,5±0,1 et IEP = 7,6±0,1. Ainsi, le dosage potentiométrique de la suspension de teneur en Fe(III) égale à 40 mg/L, montre que cette dernière présente un caractère basique de teneur massique en site actif égale environ à $9.3x10^{-6}$.

L'étude de l'adsorption de l'acide citrique par l'hydroxyde de fer (III), est menée par l'examen de la répartition des ions citrates entre les phases solide et liquide en fonction de la masse de l'adsorbant, du temps de contact et de pH. L'exploitation graphique des données expérimentales a permis de définir les réactions d'adsorption prépondérantes, de définir la nature et l'ordre des complexes de surface et de calculer leurs constantes de formation. Les espèces identifiées sont C_{10}, C_{11} et $C_{1\text{-}1}$, et leurs constantes de formation sont respectivement $logK_{10}$=1,265 ; $logK_{11}$=-5,345 et $logK_{1\text{-}1}$=7,87.

Dans l'objectif de développer une méthode pour l'étude de la complexation de surface du chrome(VI), nous avons réalisée l'étude de l'adsorption de cet élément sur l'hydroxyde de fer (III). Elle repose essentiellement sur la mesure du coefficient de partage, D, défini comme étant le rapport du chrome dans les phases solide et liquide. Ce paramètre dépend du temps de contact, de pH et de la surface de l'adsorbant. l'exploitation des données expérimentales, notamment, logD et $\frac{\partial logD}{\partial pH}$, en fonction du pH, de la masse de fer(III) et du temps de contact a permis de spécifier la nature et d'identifier les espèces de Cr (VI) prédominantes dans les milieux étudiés. En effet, cinq types de complexes mono-dentés et bidentés sont ainsi mis en jeu. Ils résultent de deux réactions de complexation intrinsèque et de trois autres réactions par échange de $1H^+$, $2H^+$et $1OH^-$. Il s'agit des espèces C_{00}, C_{11}, C_{21}, $C_{1\text{-}1}$ $C_{2\text{-}1}$ et C_{12}, dont les des constantes de stabilité sont respectivement : $logK_{00}$ = 1,81±0,04, $logK_{11}$ = -3,53±0,07, $logK_{21}$ = -1,03±0,23, $logK_{1\text{-}1}$ = 7,15±0,14 et $logK_{2\text{-}1}$ = 9,62±0,53, $logK_{12}$ = -8,8±0,40.

Mots clés : Hydroxyde de Fer, Acide Citrique, Chrome (VI), Chimie de Surface (PZC-IEP), Adsorption, Complexation de Surface, Potentiometrie (MTT-PTT).