

Dédicace

À la personne qui est la source de succès dans ma vie, avec ses prières, ses encouragements, son amour et sa tendresse, ma très chère mère ;

Mon père qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui, que dieu vous garde et vous protège ;

À ma sœur merci d'être là quand ça ne va pas. Merci de me prêter ton épaule quand j'en ai de besoin. Merci d'apaiser mes pleurs peu importe la situation ;

À mon frère, qui a toujours les mots qu'il faut et qui sait reconnaître les moments où j'ai simplement besoin d'une oreille attentive pour m'écouter, et sa petite famille ;

À TOUTES MA FAMILLE.

À mes amis (es) Hind, Hajar, Sanae, Maha, Mariam, Zineb, Jihane, Ibtihal, Imane, Souad, sabah, Sara, Nour Elhouda, Mohcine, Marouane, yacine, zakaria, Merci d'être là, car tout est possible lorsque vous avez de bonnes personnes pour vous soutenir,

À mes collègues du Laboratoire de Chimie appliquée des matériaux et environnement (Ancien laboratoire de chimie nucléaire et Radiochimie)

Hind khalil, Mariam khalil , Siham lhimr

À tous ceux que j'aime et je respecte.

Je dédie ce travail.

Je remercie tous les thésards de la faculté de Sciences-Rabat, pour la bonne ambiance de travail mais également pour les nombreux bons moments passés ensemble.

Remerciements

Ce travail est effectué au laboratoire de chimie appliquée des matériaux et Environnement Ancien laboratoire de chimie nucléaire de la faculté des sciences de Rabat sous la direction du Professeur **Ahmed EL YAHYAOUÏ EL IDRÏSSI**.

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 **Saidati BOUHLASSA** et **Ahmed EL YAHYAOUÏ EL IDRÏSSI**, qui ont bien voulu m'accueillir dans leur laboratoire pour la première fois comme étudiante stagiaire et m'ont guidé et suivi tout au long de mes études supérieures avec un intérêt constant et une attention particulière.

Monsieur **Saidati BOUHLASSA**, Professeur Expert de l'Enseignement Supérieur à la faculté des sciences de Rabat, sa haute culture scientifique, son encouragement, son soutien et l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches. Merci de m'honorer en assistant à cette thèse. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je voudrais remercier tout particulièrement le professeur **Ahmed EL YAHYAOUÏ EL IDRÏSSI**, Professeur Expert de l'Enseignement Supérieur à la faculté des sciences de Rabat, mon encadrant, qui m'a dirigé tout au long de ces années de thèse. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant. Enfin, ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse ont été très appréciables. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à Madame **Sanaa SAOÏABI**, Professeur Habilité au département de chimie à la faculté des sciences de Rabat, Je tiens à lui formuler mon estime et ma profonde gratitude pour le soutien et l'appui qu'elle n'a cessé de me prodiguer et des échanges scientifiques fructueux qu'on a eu ensemble ainsi que pour l'intérêt qu'elle a toujours porté à mes recherches. Qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements les plus chers.

C'est avec un grand plaisir, que je remercie Monsieur **Mohammed FEKHAOUÏ**, Professeur de l'Enseignement Supérieur au sein de l'Institut Scientifique-Rabat, d'avoir accepté la

présidence de cette thèse, malgré ses lourdes préoccupations, qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Madame **Hanane BENZEID**, Professeur Habilité à la faculté de médecine et pharmacie de Rabat, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury, pour l'aide scientifique qu'elle a bien voulu apporter à ce travail, pour avoir accepté de l'examiner et de le rapporter et pour ses précieuses discussions scientifiques, merci infiniment.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame **Farida SALMOUN**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, 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 **Mohammed ALAOUI EL BELGHITI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des sciences de Rabat, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être rapporteur de ce travail et de le juger.

C'est avec un grand plaisir, que je remercie Monsieur **M'hamed HMAMOU**, Expert Docteur d'Etat, Directeur de l'institut supérieur des pêches Maritimes-Agadir, pour ses encouragements et son assistance, et qui malgré ses lourdes préoccupations a bien voulu se déplacer pour participer au jury de cette thèse, merci pour vos remarques et questions pertinentes.

Résumé

Les phosphate de fer amorphe, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ont été synthétisés à température ambiante en utilisant une méthode sol-gel inorganique couplée à une voie micro-ondes. Les conditions expérimentales pour la gélification du système Fe (III)- H_3PO_4 sont définies. Les méthodes de titrage potentiométrique en temps (PTT) et de titrage potentiométrique en masse (PMT) ont été utilisées pour étudier la chimie de surface du phosphate obtenu. Les variations de la charge de surface avec le temps de contact, $Q = f(t)$, sont examinées pour des temps de contact allant de 0 à 72 heures. Les concentrations des suspensions utilisées à cet effet étaient de 0,75, 1,25 et 2,5 g/L. Le point de charge nulle (PZC) et le point isoélectrique (IEP) ont été définis à l'aide de la méthode de la dérivée examinant les variations $\text{dpH}/\text{dt} = f(\text{pH})$. Une valeur de 5,4 a été obtenue pour le PZC et le IEP. La variation Q en fonction de t est réalisée pour $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainsi dans des électrolytes NaCl et KCl. La charge de surface optimale de 50 °C correspondant à l'insertion de 4.2×10^{-4} M de Na^+ ou K^+ , est atteinte dans les conditions explorées. Les résultats suggèrent que le phosphate de fer synthétisé est amorphe.

Dans une seconde étape, on a procédé à l'étude de la chimie de surface du système $\text{FePO}_4\text{-Cr (VI)}$ pour caractériser les propriétés physico-chimiques des orthophosphates ferriques. Les résultats expérimentaux obtenus sont sous formes des courbes effectués par dosages $\text{pH} = f(V)$, $Q = f(\text{pH})$, $\text{pH} = f(t)$, $\frac{\text{dpH}}{\text{dt}} = f(\text{pH})$. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du chrome dépend essentiellement du pH et de la concentration du chrome initiale. Dans les conditions optimales, les taux d'élimination du chrome VI atteignent 97-98 % pour deux concentrations initiales 5.10^{-4} et 10^{-4} M en chrome.

Mots clés : phosphate ferrique, chimie de surface, PZC, IEP, insertion Na^+ , insertion K^+ , chrome (VI), sol-gel Adsorption du chrome, complexation de surface.

Abstract

Amorphous iron phosphate $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, were synthesized at ambient temperature using an inorganic sol-gel method coupled with a microwave route. The experimental conditions for the gelling of the Fe (III)- H_3PO_4 system are defined. Potentiometric time titration (PTT) and potentiometric mass titration (PMT) methods were used to investigate the surface chemistry of obtained phosphate. Variations of surface charge with the contact time, $Q = f(t)$, are examined for time contact ranged from 0 to 72 hours. The concentrations suspensions used for this purpose were 0.75, 1.25, and 2.5 g/L. The point of zero charges (PZC) and isoelectric point (IEP) were defined using the derivative method examining the variations $dpH/dt = f(pH)$, at lower contact time. A value of 5.4 was obtained for both PZC and IEP. Q in the function of the t method is performed for synthesized $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in NaCl and KCl electrolytes. The optimal surface charge of 40 C corresponding to insertion of 4.2×10^{-4} M of Na^+ or K^+ , is achieved in explored conditions. The results suggest that the synthesized iron phosphate is amorphous. In a second step, surface chemistry was studied to characterize the physico-chemical properties of ferric orthophosphates in contact with Cr(VI). The experimental results obtained are in the form of curves carried out by dosages $pH = f(V)$, $Q = f(pH)$, $pH = f(t)$, $\frac{dy}{dt} = f(pH)$. The pH and the adsorbent dose of Iron (III) phosphate are the most significant parameters affecting chromium (VI) adsorption. Under optimum conditions, chromium VI removal rates can be expected to be 97-98% at an initial chromate concentration of 5.10^{-4} and 10^{-4} M.

Keywords : PZC, isoelectric point (IEP), Iron (III) phosphate, chromium VI, surface charge, sol-gel method, adsorption, insertions Na^+ or K^+

Publications

Le travail qui va être présenté ici est le résultat des travaux de recherche menés aux laboratoires Radiochimie puis de Chimie appliquée des matériaux et environnement de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction du Professeur **Ahmed EL IDRISSI EL YAHYAOU**. Ils ont fait l'objet de publication d'articles dans des Journaux Scientifiques internationaux, à savoir :

Fatima-Ezzahra Maarouf, Sanaa Saoiabi, Khalil Azzaoui, Hind Khalil, Mariam Khalil, Ahmed El Yahyaoui, Ahmed Saoiabi, Belkheir Hammouti , Moulay Hfid Youssoufi, Sergey Shityakov, Othman Hamed, Shehdeh Jodeh , Rachid Sabbahi . **'Amorphous Iron Phosphate: Inorganic Sol-Gel Synthesis-Sodium and Potassium Insertion'** Indonesian Journal of Science & Technology 7(2) (2022) 187-202.

Fz. Maarouf, S. Saoiabi, K. Azzaoui , C. Chrika , H. Khalil , S. Elkaouni , S. Lhimr , O. Boubker, B. Hammouti and S. Jodeh , 2021, **Statistical optimization of amorphous iron phosphate: inorganic sol-gel synthesis-sodium potential insertion** , <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00774-x> , BMC Chemistry.

Mhamed Hmamou, **Fatima Ezzahra Maarouf**, Bouchaib Ammary, 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.

M. Hmamou, **F. Maarouf**, B. Ammary , 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>.

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

Ibtihal Mimouni, Mohamed Yahya, Asmae Bouziani, Yassine Naciri, **Fatima ezzahra Maarouf**, Mohammed Alaoui El Belghiti , Mohammed El Azzouzi (2022) **Iron phosphate for photocatalytic removal of Ibuprofen from aqueous media under sun-like irradiation** , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114170>

Hind Khalil, **Fatima–Ezzahra Maarouf** , Mariam Khalil, Sanaa Saoiabi , Mhamed Hmamou, Khalil Azzaoui, Ahmed Saoiabi, Bouchaib Ammary ,(2022) **The Surface Parameters of a Natural Biosorbent: Giant Reed System** , *Biointerface Research in Applied Chemistry* <https://doi.org/10.33263/BRIAC133.205>

Hind Khalil: **Fatima Ezzahra Maarouf** , Mariam Khalil , Sanaa Saoiabi , Saidati Bouhlassa , Ahmed Saoiabi , Mhamed Hmamou , Khalil Azzaoui (2022) **Surface Complexes of Cr(VI) by Eucalyptus Barks** , *Indones. J. Chem.*, <https://doi.org/10.22146/ijc.72358>

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de l'ensemble des différents comportements des mélanges MX_n , H_3PO_4 .	9
Figure 2 : Représentation de la structure de type Nasicon de $Na_3Fe_2(PO_4)_3$.	20
Figure 3 : Surface colorée d'isodensité de l'énergie potentielle pour les ions Na^+ (A) et K^+ (B) dans le réseau triclinique du $FePO_4$.	21
Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du chrome dans l'eau, l'acide perchlorique ou l'hydroxyde de sodium, à 25°C, $[Cr^{3+}] = 10\mu M$.	23
Figure 5 : Répartition des différentes espèces chromiques en fonction de pH à 25°C.	25
Figure 6 : Diagramme de la répartition des concentrations des espèces chromates en fonction de pH.	25
Figure 7 : Réactions de protonation/ déprotonation des sites actifs d'un sorbant.	26
Figure 8 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique selon le modèle de Stern [108]	31
Figure 9 : Potentiel électrique de particules colloïdales.	31
Figure 10 : Illustration de phénomènes de précipitation et de Co-précipitation de surface	36
Figure 11 : Phénomène d'ionisation des groupements de surfaces inorganique ($>S-OH$).	37
Figure 12 : Photos des matériaux phosphates de fer synthétisés à $R=1,5$	42
Figure 13 : Phosphate de fer $R=1:1$.	42
Figure 14 : Schéma de principe du spectromètre infrarouge.	46
Figure 15 : Principe de base du dispositif expérimental ATG	47
Figure 16 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie)	47
Figure 17 : Diffractogrammes des xérogels obtenus dans Le système $Fe(III)-H_3PO_4$ pour le $R=1$ et pour le rapport $= 1,5$.	49
Figure 18 : (A) Spectre FTIR du phosphate de fer synthétisé $R=1$, (B) Spectre FTIR du phosphate de fer synthétisé $R=1,5$.	50
Figure 19 : (A) DTA-TGA du phosphate de fer amorphe pour $R=1$, (B) DTA-TGA du phosphate de fer amorphe pour $R=1,5$.	52
Figure 20 : Image MEB du $FePO_4 \cdot 2H_2O$ synthétisé.	53
Figure 21 : Spectres EDX du phosphate de fer synthétisé.	53

Figure 22 : A) Image MEB et résultats EDX du phosphate de fer pour Fe/P=1,48 ; B) Images MEB et résultats EDX du phosphate de fer avec P/Fe =1,66.	54
Figure 23 : Dosage potentiométrique du système $\text{FePO}_4\text{-HNO}_3$ réalisé à $m=2,5$ g/L avec $t=30$ min, 1H, 2H, 24H, 48H et 72H.	55
Figure 24 : Titrages du système $\text{FePO}_4\text{-HNO}_3$ réalisé à $m=1,25$ g/L et 0,75 g/L avec $t=30$ min, 1H, 2H, 24H, 48H et 72H.	56
Figure 25 : Dosage potentiométrique du système $\text{FePO}_4\text{-HNO}_3$ réalisé à $t=30$ min avec divers teneurs de ph. Fer (2,5g, 1, 25 g et 0, 75 g/L).	57
Figure 26 : Dosages potentiométriques du système phos.fer- HNO_3 réalisé à $t = 1\text{H}$ et 2H avec divers teneurs de FePO_4 (2,5g, 1, 25 g et 0, 75 g/L)	58
Figure 27 : Titrages du système $\text{FePO}_4\text{-HNO}_3$ réalisé à $t = 24\text{H}$, 48H et 72H avec divers teneurs de FePO_4 (2,5g, 1, 25 g et 0, 75 g/L).	60
Figure 28 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ des systèmes ($\text{FePO}_4\text{-HNO}_3$ (0,05N), obtenues pour $T_c=30$ min, 1H ,2H ,24H 48H et 72H à $m(\text{FePO}_4) =2,5\text{g}$,1,25g et 0,75g/L, lors du titrage par $C_{\text{NaOH}}=0,05\text{M}$	61
Figure 29 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ (0,001M) (0,01M) - HNO_3 obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$ 63	
Figure 30 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na-HNO}_3$ (0,05M) obtenues pour $m=2,5$ g/L et $T_c =30$ min, 1H, 2H, 24H, 48H et 72H ; $C_{\text{NaOH}} =0,05\text{M}$	64
Figure 31 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ (0,001M) (0,01M) - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$	65
Figure 32 : Variation $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ (0,1M) - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=1,25\text{g/L}$	66
Figure 33 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ (0,001M) (0,01M) - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$	67
Figure 34 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na-HNO}_3$ (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$ et $T_c =30$ min, 1H, 2H, 24H, 48H et 72H ; $C_{\text{NaOH}} =0,05\text{M}$	68
Figure 35 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K-HNO}_3$ (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$	69
Figure 36 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ (0,01 ; 0,1 M) - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5$ g/L	70
Figure 37 : Variation $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ (0,001) - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=1,25\text{g/L}$	71
Figure 38 : Variation $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K-HNO}_3$ (0,05M) obtenu pour $m=1,25\text{g/L}$	72

Figure 39 : Variations $\text{pH}=\text{f}(\text{V}_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,001M ; 0,01M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$	73
Figure 40 : Variation $\text{pH}=\text{f}(\text{V}_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=0,75\text{g/L}$	74
Figure 41 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ obtenues pour $m=2,5\text{g}$; 1,25g et 0,75g/L du phosphate considéré.	76
Figure 42 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ obtenues pour $m=2,5\text{g}$; 1,25 g et 0,75/L du phosphate considéré	77
Figure 43 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,1] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=2,5\text{g/L}$	78
Figure 44 : Variation $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ -[0,01]- HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=2,5\text{g/L}$	79
Figure 45 : Variation $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=2,5\text{g/L}$	79
Figure 46 : Variation $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,001M] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=1,25\text{g/L}$	80
Figure 47 : Variation $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,01M]- HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=1,25\text{g/L}$	80
Figure 48 : Variation $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,1]- HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=1,25\text{g/L}$	80
Figure 49 : Variation $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,001] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=0,75\text{ g/L}$	81
Figure 50 : Variation $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,01] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=0,75\text{g/L}$	81
Figure 51 : Variation $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=0,75\text{g/L}$	81
Figure 52 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,001M]- HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$	82
Figure 53 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,01M]- HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$	82
Figure 54 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$	83
Figure 55 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,001M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$	83
Figure 56 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,01M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{ g/L}$	83
Figure 57 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$	84
Figure 58 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,001M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$	84
Figure 59 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,01M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$	84
Figure 60 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$	85
Figure 61 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,001M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$	85
Figure 62 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,001M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$..	86
Figure 63 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,001M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$..	86
Figure 64 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,01M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$	86
Figure 65 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,01M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$	87
Figure 66 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,01M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$	87
Figure 67 : Variations $Q=\text{f}(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$	87

Figure 68 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0, 1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$	88
Figure 69 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$	88
Figure 70 : Variations de $\delta\text{pH}/\delta t=f(\text{pH})$ pour $m = 2,5 \text{ g} ; 1,25 \text{ g} ; 0,75 \text{ g/L}$ et différents temps de contact pour $R(\text{Fe/P}) = 1,5$	91
Figure 71 : Variations $y'=f(\text{pH})$ déduites des variations $\text{pH}=f(t)(\text{min})$ pour $m=0,75\text{g/L}$, $R(\text{Fe/P}) = 1$	91
Figure 72 : Titrage acido-basique du système phosphate de fer -Cr - NaOH (0,05M) pour $m=1, 25 \text{ g/L}$ et $[\text{Cr}] = 5.10^{-4}$ et 10^{-4} M	94
Figure 73 : Variations $Q=f(\text{pH})$, système $\text{Fe(m)-NaOH}(0,05\text{M})$ -Cr (VI), $m=1,25\text{g/L}$, en absence de Cr (VI), $0\text{h} \leq t \leq 72\text{h}$	95
Figure 74 : Variations $Q=f(\text{pH})$, système $\text{Fe(m)-NaOH}(0,05\text{M})$ -Cr (VI), $m=1,25\text{g/L}$, $[\text{Cr (VI)}] = 5.10^{-4} \text{ M}$, 10^{-4} M , $0\text{h} \leq t \leq 75 \text{ h}$	96
Figure 75 : Variations $\delta\text{pH}/\delta t=f(\text{pH})$, système Fe(m)-Cr (VI) 5.10^{-4} M , $m = 2,5 \text{ g} ; 1,25 \text{ g}$ et $0,75 \text{ g/L}$, $5\text{min} \leq t \leq 150\text{min}$	98
Figure 76 : Variations de $\delta\text{pH}/\delta t=f(\text{pH})$, $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (VI) 10^{-4}M , $m = 0,75, 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$, $0\text{min} \leq t \leq 150\text{min}$	99
Figure 77 : Dosages potentiométriques des systèmes $\text{FePO}_4(\text{m})$ - HNO_3 ; $[\text{Cr (VI)}] = 6,74.10^{-6}\text{M}$ (0,35 mg/L), $m=2,5, 1,25$ et $0,75 \text{ g/L}$; $0,5 \text{ h} \leq t \leq 72 \text{ h}$	101
Figure 78 : Variations $n(\text{H}^+) = f(t)$ relatives à la suspension $\text{FePO}_4(\text{m})$ - $\text{HNO}_3(0,05\text{M})$, $C_{\text{Cr}}=0,35 \text{ mg/L}$, $m=2,5 ; 1,25$ et $0,75 \text{ g/L}$, le volume de la suspension est de 1 L.	102
Figure 79 : Variations $n(\text{H}^+) = f(t)$ obtenues dans le système $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (VI) - HNO_3 (0,05M), $m= 0,75 ; 1, 25$ et $2,5 \text{ g/L}$ et $C_{\text{Cr}}= 0,35\text{mg/L}$	104
Figure 80 : Dosages potentiométriques des systèmes $\text{FePO}_4(\text{m})$ - HNO_3 ; $[\text{Cr (VI)}] = 6,91.10^{-6} \text{ M}$ ou $0,5 \text{ mg/L}$ - $m=2,5, 1,25$ et $0,75 \text{ g/L}$; $0,5 \text{ h} \leq t \leq 72 \text{ h}$	105
Figure 81 : Variations $n(\text{H}^+) = f(t)$ obtenues dans le système $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (VI) - HNO_3 (0,05M), $m= 0,75 ; 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$ et $C_{\text{Cr}}= 0,5 \text{ mg/L}$	106
Figure 82 : Variations $n(\text{H}^+) = f(t)$ obtenues pour les systèmes $\text{FePO}_4(\text{m})$ - $\text{HNO}_3(0,05\text{M})$, $[\text{Cr (VI)}] = 6,91.10^{-6} \text{ M}$ ou $0,5 \text{ mg/L}$, $m=2,5, 1,25$ et $0,75 \text{ g/L}$, le volume des suspensions est de 1L.	107
Figure 83 : Variations $\text{dpH}/\text{dt}=f(\text{pH})$ obtenues pour FePO_4 1 : 1, $m = 0,75 ; 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$, $C_{\text{Cr}}=0,35\text{mg/L}$ et $0,5\text{h} \leq t \leq 72\text{h}$	109
Figure 84 : Variations $\text{dpH}/\text{dt}=f(\text{pH})$ obtenues pour FePO_4 1 : 1, $m = 0,75 ; 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$, $C_{\text{Cr}}=0,5 \text{ mg/L}$ et $0,5\text{h} \leq t \leq 72\text{h}$	110

Figure 85 : Variations $Q=f(pH)$ obtenues pour $FePO_4(m)-Cr(VI)$, $Fe/P=1:1$, $C_{Cr}=0,35mg/L$ $m=0,75$; 1,25 et 2,5 g/L, $0,5h \leq t \leq 0,72h$	112
Figure 86 : Variations $Q=f(pH)$ obtenues pour $FePO_4(m)-Cr(VI)$, $Fe/P=1:1$, $C_{Cr}=0,5mg/L$ $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L, $0,5h \leq t \leq 0,72h$	113
Figure 87 : Courbe d'étalonnage du chrome (VI) par 1,5 diphénylcarbazide. Mesure des paramètres du système de partage.....	115
Figure 88 : Variations $\log(D)=f(pH)$ obtenues à $[Cr(VI)]=5.10^{-4}M$, $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L	117
Figure 89 : Variations $\log D=f(t)$ obtenues à $pH=4,0$ avec $FePO_4(1:1)$, $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L, $[CrO_4^{2-}]=5.10^{-4}M$	118
Figure 90 : Variations $\log D=f(\log C_{Fe})$, $[Cr(VI)]=5.10^{-4}M$, $pH=4,0$ et $t \approx 0$ min	119
Figure 91 : Variations $\log D=f(pH)$ obtenues avec $FePO_4(1:1)$, $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L, $[CrO_4^{2-}]=5.10^{-4}M$, $t \approx 0$ min.	120
Figure 92 : Variations $\log K=f(\log C_{Fe})$, $C_{Fe}=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L, $[Cr(VI)]=5.10^{-4}M$	122
Figure 93 : Variations $\log K(l_0,1)=f(\log C_{Fe})$, $[Cr(VI)]=5.10^{-4}M$, $\log C_{Fe}=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L.....	123
Figure 94 : Variations $\log K=f(\log C_{Fe})$, $[Cr(VI)]=5.10^{-4}M$, $\log C_{Fe}=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L	124
Figure 95 : Variations $\log(D)=f(pH)$, $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L, $[Cr(VI)]=10^{-4}M$, $0 \text{ min} \leq t \leq 150 \text{ min}$	126
Figure 96 Variations $\log(D)=f(pH)$, $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L, $[Cr(VI)]=10^{-4}M$, $t \approx 0$ min.....	127
Figure 97 : Variations $\log D=f(t)$, obtenues à $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L et à des pH de valeurs voisines de 3,6 et 7,4.	128
Figure 98 : Variations $\log D=f(m)$, $[Cr(VI)]=10^{-4}M$, $pH=3,5$ et 7,5	129
Figure 99 : Variations $\log D=f(\log(M=[FePO_4]))$, $[Cr(VI)]=10^{-4}M$, $pH=3,5$ et 7,5.....	130
Figure 100 : Variations $\log(D)=f(pH)$, $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L, $[Cr(VI)]=10^{-4}M$, $5 \text{ min} \leq t \leq 150 \text{ min}$	132
Figure 101 : Variation du pourcentage d'élimination du chrome (VI), $m=0,75$, 1,25 et 2,5 g/L, $[Cr(VI)]=10^{-4}M$	133
Figure 102 : Variations $\log D=f(t)$ obtenues pour $[Cr(VI)]=10^{-4}M$, pour $3,0 \leq pH \leq 3,3$ et $4,0 \leq pH \leq 4,2$	135
Figure 103 : Variations $\log D=f(t)$, $FePO_4(Fe,P)=(1,1,5)$, $7,0 < pH < 7,5$, $[Cr(VI)]=10^{-4}$, $m=0,7$, 1,25 et 2,5 g/L, $0 \text{ min} \leq t \leq 150 \text{ min}$	137
Figure 104 : Variations $\log K=f(n)$, $FePO_4(1,1,5)$, $m=0,75$, 1,25 et 2,5g/L, $[Cr(VI)]=10^{-4}M$	139
Figure 105 : Variations $\log(D)=f(pH)$, $0 \leq t(\text{min}) \leq 150$, tannerie : $[Cr(VI)]=0,35 \text{ mg/L}$	143

Figure 106 : Variations $\log(D)=f(\text{pH})$ obtenue dans l'intervalle $0 \text{ min} \leq t \text{ cts} \leq 150 \text{ min}$ pour une teneur de 0, 5 mg/L de chrome.	144
---	-----

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés de H_3PO_4 [48].	13
Tableau 2 : Xérogels de phosphates des éléments ayant le comportement (positif) [53].	15
Tableau 3 : Eléments de comportements qualifiés de négatifs [53].	15
Tableau 4 : Représente le rapport atomique H : Fe, OH : Fe et Fe : PO_4 des divers composés du phosphate ferrique.	16
Tableau 5 : Taille des ions monovalents nus et solvation dans l'eau .	21
Tableau 6 : Fit ($R^2 \geq 0,90$) des courbes $n(H^+) = f(t)$ obtenues pour $m=0,75, 1,25$ et $2,5g/L$ de $FePO_4$ en présence de tannin dont la concentration en Cr (VI) est égale à $6,74.10^{-6}M$.	103
Tableau 7 : Fit ($R^2 \geq 0,90$) des courbes $n(H^+) = f(t)$ obtenues pour $m=0,75, 1,25$ et $2,5g/L$ de $FePO_4$ en présence de tannin dont la concentration en Cr (VI) est égale à $6,74.10^{-6}M$.	107
Tableau 8 : Valeurs de IEP et PZC obtenues dans le système $FePO_4$ -Cr ($0,35 mg/L$).	109
Tableau 9 : Valeurs de IEP et PZC obtenues dans le système $FePO_4$ -Cr($0,5mg/L$).	111
Tableau 10 : Valeurs logarithmiques des constantes de complexation $FePO_4$ (1 ; 1,5)-Cr(VI) $10^{-4}M$.	140

Liste des abréviations

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 distribution

P : Pourcentage %

pH : cologarithme décimal de $[H^+]$

m : masse

l : ordre du complexe de surface

n : nature des espèces adsorbées

C_{ln} : 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

R² : coefficient de corrélation

Fe(OH)₃ : hydroxyde de fer

FeCl₃ : Chlorure de fer

Cr : Chrome

H₂CrO₄ : Acide chromique

HCrO₄⁻ : Hydrogénochromate

CrO₄²⁻ : Chromate

Cr₂O₇²⁻ : Dichromate

NaOH : hydroxyde de sodium

HCl : Acide chlorhydrique

K_a : Constante d'acidité

CCM : Modèle a capacitance constante

DDLm : Modèle à double couche diffuse

TLM : Modèle à triple couche

SCM : Modèle de complexation de surface

MEB : Microscopie électronique à balayage

IR : Spectroscopie Infrarouge

DRX : Diffraction des rayons X

ATG : Analyse Thermogravimétrique

ATD : Analyse Thermique

ICP : Spectrométrie à plasma à couplage inductif

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	ii
Résumé.....	viii
Abstract	iv
Publications.....	x
Liste des figures.....	xi
Liste des tableaux.....	xvii
Liste des abréviations.....	xviii
 Introduction générale	 1
 Chapitre I : Rappel bibliographique.....	 5
 I. Rappel sur les procédés sol-gel	 5
I.1 Voie Sol-Gel	5
I.1.1 Le Sol	5
I.1.2 Le gel et le xérogel	5
I.2 Procédés utilisés pour l'élaboration des gels	6
I.2.1 Voie métallo-organique	6
I.2.2 Voie inorganique	7
I.2.3 Hybrides organo-minéraux	8
I.3 Condition de gélification des sels métalliques.....	9
I.4 Applications des procédés sol-gel	10
I.4.1 Elaboration des verres	10
I.4.2 Films et revêtements	10
I.4.3 Membranes et céramiques	11
 II. Les phosphates de fer.....	 11
II.1 Rappels sur la chimie du fer et du milieu phosphorique	11
II.1.1 Chimie du fer.....	11
II.1.1.1 Structure électronique de Fe.....	11
II.1.1.2 Hydrolyse du fer	12
II.1.1.3 Dimérisation	12
II.2 Milieux phosphoriques	12
II.3 Solutions d'acide phosphorique	12
II.4 Comportement chimique du fer dans le milieu phosphorique.....	14

II.5 Précipitation des phosphates de fer	18
II.6 L'utilisation des phosphates de fer	18
II.6.1 Stockage d'énergie : batterie	19
II.6.1.1 Les batteries sodium-ion	19
II.6.1.2 Les batteries potassium-ion	20
II.6.2 Dépollution des eaux : Elimination du chrome (VI)	21
II.6.2.1 Abondance du chrome (VI) dans la nature	22
II.6.2.2 Domaines d'application du chrome (VI)	22
II.6.2.3 Chimie du chrome	23
II.6.2.4 L'acide chromique	24
III. Aspects physico-chimiques des interactions solide-liquide	26
III.1 Interface solide-liquide	26
III.2 Complexation de surface.....	27
III.2.1 Modèles de complexation de surface	27
III.2.2 La charge de surface	28
III.2.3 Point de Charge Zéro « PZC »	28
III.2.4 Point isoélectrique (IEP)	29
III.2.5 Origine des charges électriques de surface	29
III.2.6 Organisation de la double couche électrique.....	30
III.2.7 Modèles des sites de surface	32
III. 2.7.1 Description du modèle 2-pk monosite	32
III. 2.7.2 Description du modèle 1-pK multisites (MUSIC)	33
III. 2.7.3 Description du modèle 1-pK monosite	34
III.2.8 Réactions de complexation de surface	34
III.2.8.1 Réactions avec les cations	34
III.2.8.2 Réactions avec les anions	35
III.2.9 Sites de surfaces d'adsorption	35
III.2.10 Différents types des sites d'adsorption	35
III.3 Précipitation	35
III.4 Échange ionique.....	37
III.5 Adsorption.....	37
III.5.1 Adsorption spécifique-chimisorption.....	38
III.5.2 Adsorption non spécifique-adsorption physique	38
III.5.3 Mécanismes d'adsorption.....	38
III.5.4 Principaux facteurs influençant l'adsorption	39
III.5.5 Choix de l'adsorbant	39

Chapitre II : Techniques expérimentales 41

I.Étude de la gélification des systèmes H_3PO_4 -Fe (III) 41

II.Analyse potentiométrique- Chimie de surface..... 42

III. Étude des complexes de surface du chrome (VI)	43
III.1 Traitement des effluents de tannerie - élimination du chrome (VI)	43
III.1.1 Prélèvement et conservation des échantillons	43
III.1.2 Analyse chimique	43
III.1.3 Composés inorganiques	44
III.1.4 Dosage du chrome (VI)	44
III.1.5 Chimie de surface de Fe (PO ₄)	45
IV. Étude Structurale	45
IV.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	45
IV.2 Analyse par spectroscopie d'absorption (I.R.)	45
IV.3 Analyse thermique	46
IV.4 Imagerie en microscopie électronique à balayage	47
IV.5 Mesure de la surface spécifique et de porosité	48
Chapitre III : Résultats et discussions	49
Partie I : Caractérisation des phosphates de fer synthétisés	49
I- Diffraction des rayons X (DRX)	49
II- Spectroscopie infrarouge (FTIR)	49
III- L'analyse thermique DTA-TGA	51
IV- Microscopie électronique à balayage	52
Partie II : Chimie de surface	55
I- Dosages potentiométriques	55
I-1- Dosage potentiométrique à temps variable (PTT) pour R= 1	55
I-2- Dosage potentiométrique à masses variables (PMT) pour Fe/PO ₄ =1	57
I-3- Dosage potentiométrique à temps variable (PTT) pour Fe /PO ₄ = 1,5	60
I-4- Dosage potentiométrique (PTT) du système FePO ₄ -Na-HNO ₃ (0,05M)	63
I-5- Titration potentiométrique (PTT) du système FePO ₄ -K-HNO ₃ (0,05M)	69
II- Variation de la charge de surface avec le temps d'hydratation Q=f (pH)	75
II-1- Variation de la charge de surface Q=f(pH) pour R=Fe/Po ₄ =1	76
II-2- Variation de la charge de surface Q=f(pH) pour R(Fe/P) =1,5	77
II-3-Variation de la Charge de surface du système FePO ₄ (1:1) -Na-HNO ₃ (0,05M)	78
II-4-Variation de la Charge de surface du système FePO ₄ (1:1)-K-HNO ₃ (0,05M)	82
II-5-Variation de la charge de surface Q=f(pH) Système FePO ₄ (1:1,5) -Na-HNO ₃ (0,005 M)	85
III- Méthode de la pente : Etude des variations $y'=\delta pH/\delta t f pH$	90
Partie III : Étude des complexes de surface du système phosphates de fer (III)- Chrome (VI)	94
III-1- Complexation de surface du système FePO ₄ -Cr (VI) [5.10 ⁻⁴ M] [10 ⁻⁴ M] -HNO ₃ (0,05N)	94

III-1-1 Dosage potentiométrique des systèmes $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (VI)- $\text{HNO}_3(0,05 \text{ N})$ [Cr (VI)= 5.10^{-4} , 10^{-4}M]	94
III-1-2 Variation de la charge de surface $Q=f(\text{pH})$	95
III-1-3 Étude des variations $\delta\text{pH}\delta t = f(t)$	97
III-2- Traitement des effluents de tannerie	100
III-2-1 Étude potentiométrique	100
III-2-2 Étude des variations $\gamma' = \delta\text{pH}\delta t = f(t)$	108
III-2-3 Variation de la charge de surface du système FePO_4 -Cr(VI)- $\text{HNO}_3(0,05\text{N})$	111
III-2-3-1 Système $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (VI) 0,35 mg/L	111
III-2-3-2 Système $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (VI) 0,5 mg/L	113
Partie IV : Adsorption du chrome (VI) - Complexation de surface	114
IV- Étude de l'adsorption du Chrome (VI)	115
A. Cas de [Cr (VI)] = 5.10^{-4}M	116
I- Étude des variations $\log D = f(\text{pH})$	116
II- Variations $\log K=f(\log C_{\text{Fe}})$	120
III- Variations $\log K=f(n)$	121
B. Cas de [Cr (VI)] = 10^{-4}M	125
C. Étude de l'adsorption du Chrome (VI) pour (Fe :P) = (1 :1,5)	131
I- Étude des variations $\log(D)=f(\text{pH})$	131
II-Étude des variations $\log K=f(n)$	138
D. Adsorption des rejets de tannin pour (Fe :P) = (1 : 1)	142
I- Système $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (IV-III) 0,35 mg/L	142
II- Système $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (IV-III) 0,5 mg/L	143
Conclusion générale	145
Références bibliographiques	148

Introduction générale

Les batteries rechargeables constituent actuellement une préoccupation importante parce que considérées comme le système de stockage d'énergie le plus prometteur, en particulier pour les véhicules électriques et le stockage d'énergie à grande échelle, en raison de la densité d'emmagasinement de durée de vie, par rapport aux autres systèmes de stockage [1]. Pour ces batteries, les processus de surface sont importants et limitent leur durée de vie, il a donc été proposé de substituer l'anode en lithium métal par une électrode d'insertion. En effet, les matériaux de type insertion possèdent une meilleure stabilité cyclique que les matériaux de type alliage qui sont largement étudiés pour une utilisation potentielle comme électrode [2,3].

L'insertion de ses matériaux, notamment des oxydes ou des phosphates, a été réalisée à partir des électrolytes constitués d'ions alcalins. On peut noter que les composés amorphes avec un ordonnancement à courte portée sont plus pratiques pour l'insertion de divers ions ; sans transition de phase. En raison de la surface et du volume libre élevés de ces produits, un cycle électrochimique stable a été réalisé sur une large gamme de potentiel [4]. Les phosphates de métaux de transition sont une classe importante de produits inorganiques qui sont intensivement étudiés pour leur faible coût, leur respect de l'environnement et leur biocompatibilité. Ces phosphates sont considérés comme des matériaux thermiquement stables, ont une tension de stockage élevée et sont intensivement étudiés pour des applications à grande échelle, notamment le stockage d'énergie électrochimique, la catalyse et la purification des eaux [5].

Parmi ces matériaux, les phosphates de fer (III) sont utilisés depuis longtemps dans les industries de l'acier et du verre et ils ont récemment gagné un intérêt dans le développement de batteries à ions alcalins. L'insertion des ions dans les matériaux d'électrodes favorise la diffusion des ions alcalins et donc le processus de conduction ionique.

Pour améliorer ce processus, un grand nombre d'ions doit être inséré dans une structure d'électrode. En raison des fortes liaisons P-O dans les phosphates de métaux (III), les atomes de phosphore sont inactifs vis-à-vis du milieu électrolytique, permettant ainsi un mouvement facile des ions de métaux alcalins dans ces matrices [1]. De plus, il est rapporté que la diffusion de Li^+ et les processus de charge-décharge sont améliorés dans le phosphate faiblement cristallin [6]. Récemment, et en raison des ressources en lithium limitées, un intérêt particulier est apparu concernant l'ion sodium comme un élément de substitution prometteur en raison de son abondance naturelle. Par conséquent, des efforts considérables ont été déployés pour développer

des électrodes dont l'espace réticulaire permet d'insérer des ions sodium ou potassium. Pour atteindre cet objectif, il faut des phosphates à structure en couches ouvertes. Le FePO_4 amorphe, considéré comme une phase conceptuelle sans défaut, est largement utilisé comme matériau d'électrode dans les batteries au lithium, et est largement étudié comme matériau hôte pour divers porteurs de charge.

Les résultats obtenus montrent que la cathode de phosphate de fer présente une bonne capacité de stockage réversible des ions Na et a permis une voie rapide pour le transport des ions sodium [7].

Par conséquent, les matériaux amorphes riches en Na sont appropriés pour développer un matériau cathodique non cristallin à base de phosphate de fer comme électrodes prometteuses pour les batteries sodium-ion et sont pratiques pour le stockage d'énergie. La capacité de rétention de 66 à 100 Ma.h/g est atteinte pour les matériaux phosphatés amorphes. En outre, les batteries à ions potassium sont considérées comme la prochaine génération en raison des avantages de la disponibilité omniprésente du matériau, de la cinétique de transport rapide des ions dans l'électrolyte et de la densité d'énergie de 2,93 V, comparable à 3,04 V de l'électrode au lithium [4].

Des efforts considérables ont été concentrés sur l'échange et l'incorporation d'ions alcalins dans les canaux ou entre les couches des phosphates hydratés. Il est rapporté que la voie d'alcalinisation de ces phosphates est réalisée par un processus simple d'échange d'ions $\text{H}^+/\text{Li}^+(\text{Na}^+)(\text{K}^+)$. Ces méthodes de chimie humide sont souvent appelées 'chimie douce' [8,9,10].

Dans les systèmes à base aqueuse, la performance électrochimique des batteries à ions alcalins est contrôlée, en particulier, par la chimie de surface des matériaux d'électrode. Pour améliorer les propriétés électrochimiques de ces électrodes, il est nécessaire de définir les paramètres de surface qui régissent la voie alcaline. Les principaux phénomènes impliqués dans la chimie de surface de M (Li^+ , Na^+ , K^+) FePO_4 sont les réactions acide-base combinées au processus d'échange d'ions alcalins ou à l'adsorption en surface d'espèces chargées [11]. Les propriétés acido-basiques de ces matrices ainsi que leur chimie de surface sont examinées par la méthode du dosage potentiométrique. Deux techniques sont mises à profit à ce propos, le dosage potentiométrique à masse variable (PMT) ainsi que le dosage potentiométrique à temps variable (PTT).

En outre, FePO_4 a des propriétés de charge de surface dépendantes du pH, ce qui lui permet d'être utilisé comme un sorbant efficace de divers éléments tels que les métaux lourds [12].

Le phosphate de fer suscite aussi de plus en plus d'intérêt en tant que sorbant efficace pour le contrôle de la pollution de l'eau, ainsi que pour les systèmes biologiques [13,14,15]. Ce phosphate considéré comme un oxyde complexe contient en surface des groupes OH de Fe_2O_3 dont le point de charge Zéro (PZC) varie de 6,3 à 8,5 pour la Goethite, et de 7,5 à 9,5 pour l'Hématite, et des oxydes P_2O_5 dont la valeur de PZC est d'environ 3,4. Ainsi, la charge nette de surface de FePO_4 est la somme algébrique de la charge négative sur les sites les plus basiques (PO^-), et la charge positive sur les sites plus acides FeOH^{2+} [16,17]. Par conséquent, le point de charge zéro de ces phosphates est contrôlé par le quotient (R) des atomes de Fe à ceux de P et diminue avec R [18]. Comme trouvé précédemment, le PZC ou le point isoélectrique se déplace avec le temps de contact de 8,8 à 3,3, respectivement pour une durée voisine de 0 et supérieure à 30 min.

Le décalage qui se produit à une durée plus élevée est supposé être dû aux complexes de pontage en surface de type $>\text{FeHPO}_4\text{H}_2$ [16] [19,20].

En outre, les phosphates métalliques présentent des propriétés d'adsorption plus élevées, en raison de leur environnement phosphoré, et une structure poreuse qui est plus pratique pour le transfert de masse, en raison de la réduction de la résistance à la diffusion. Ils possèdent une excellente efficacité de stabilisation et par conséquent, sont utilisés dans l'immobilisation des métaux lourds contenus dans les eaux usées et les sols pollués.

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique, le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé [21,22]. Le niveau de concentration maximale de Cr (VI) dans l'eau potable fixé par US-EPA (**Environment Protection Agency**) est de 0,05 mg/L. Pour être en parfait accord avec cette norme, le traitement des effluents industriels afin de réduire au préalable la teneur de Cr (VI) à un niveau acceptable avant de les déverser dans l'environnement devient une opération cruciale.

De nombreuses méthodes sont employées dans ce but tels la précipitation, l'échange ionique, l'extraction par solvant et l'adsorption. Parmi ces techniques, l'adsorption est l'un des processus les plus utilisés pour réduire le chrome provenant de différentes sources de pollution.

La détermination du pouvoir absorbant de ces phosphates et l'élimination des ions Cr (VI) par le phosphate ferrique synthétisé est déterminé par l'étude du coefficient de distribution (D). Le mécanisme de sorption repose sur l'interaction à la surface de l'adsorbant solide $> \text{SOH}$ et des

sites actifs des ions $H_iCr_2O_7$ ($i=0,1$ ou 2). Pour cela, la sorption du Cr (VI) de la solution aqueuse a été expérimenté par l'étude de différents paramètres : le temps de contact, la quantité de l'adsorbant et le pH de la solution de chromates. La méthode d'échange d'ions qui est choisie dans ce travail pour l'étude du comportement de chrome hexavalent avec la surface nous permet de déterminer les espèces prédominantes, la valeur de la constante apparente K_{ln} relative à l'échange de H^+ et de OH^- .

Le manuscrit a été charpenté après l'introduction générale qui décrit le thème de recherche abordé et décline les objectifs à atteindre, autour de trois chapitres.

Le premier chapitre "**Revue bibliographique**" est ouvert par un rappel détaillé sur la méthode de synthèse développée dans cette thèse, la technique "Sol- Gel" inorganique, les phosphates de fer (III) synthétisés, des aspects physico-chimiques des interactions solide-liquide, la théorie de la double couche, les réactions de complexation et nature des complexes de surface. Ce chapitre donne généralement toutes les notions de base nécessaires à la compréhension du sujet traité.

Le second chapitre "**Techniques expérimentales**" donne un aperçu sur le matériel et les méthodes expérimentales utilisés, et présente les conditions de gélification des systèmes " H_3PO_4 -Fer (III)". Il rapporte une description générale du procédé de gélification de ce système phosphaté et de la procédure expérimentale adoptée pour décrire les propriétés de surface du phosphate $FePO_4$ obtenu. Les traitements chimiques des effluents de tannerie sont présentés dans ce chapitre, ainsi qu'une étude structurale est ce afin de mieux comprendre le phénomène de surface et les techniques de caractérisation utilisées, y sont présentés.

Le chapitre III "**Résultats et discussions**" est composé de quatre parties :

1^{ère} partie : les caractéristiques physico-chimiques des phosphates de fer synthétisés.

2^{ème} partie : l'étude de la chimie de surface de ces matériaux synthétisés et des systèmes (Na^+ , K^+) $FePO_4$.

3^{ème} partie : l'étude de la chimie de surface des matériaux phosphatés en présence du chrome (VI) de concentration $10^{-4}M$ et $5.10^{-4} M$ ainsi que deux échantillons d'eau de tannage de concentration 0,35 mg/L et 0,5 mg/L.

4^{ème} partie : Adsorption et complexation de surface des systèmes $FePO_4$ -Cr (VI)

Chapitre I : Rappel bibliographique

I. Rappel sur les procédés sol-gel

I.1 Voie Sol-Gel

Les voies sol-gel sont des procédés d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Ce terme met en avant un atout essentiel de ce type de méthode qui est de produire des matériaux, tels que les verres et les céramiques, à des températures modérées, proche de l'ambiante. Une des caractéristiques de ces modes de synthèse et de mise en forme est qu'ils permettent de travailler en solution tout au long du procédé ce qui présente un privilège incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire voire atomique.

On peut ainsi contrôler simplement la stœchiométrie des matériaux synthétisés qui peuvent être de formule chimique complexe et les obtenir avec une grande pureté. De plus, on peut envisager de revêtir des objets de géométries complexes en utilisant ce milieu liquide. Un second avantage de cette méthode réside dans les faibles coûts des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés d'élaboration physiques.

I.1.1 Le Sol

On définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal.

Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important.

La stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [23].

I.1.2 Le gel et le xérogel

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien [23].

Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique.

Le gel chimique : c'est un réseau tridimensionnel formé par des polymères, qui retient le liquide entre ses mailles. La cohésion dans ce type de gels est très forte ; elle est assurée par des liaisons chimiques [24].

Le gel physique : c'est un système formé d'agrégats entre particules, qui ont tendance à se lier entre elles. La stabilité de ces gels est assurée par des liaisons de Van der Waals [25].

I.2 Procédés utilisés pour l'élaboration des gels

Les procédés sol-gel, font actuellement l'objet d'un grand nombre de recherches fondamentales. Ces procédés mettent en jeu des réactions de polymérisation qui peuvent être effectuées en phase aqueuse ou organique. On distingue selon la nature du précurseur utilisé à cette fin trois voies :

I.2.1 Voie métallo-organique

Elle est obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques en général un alkyl ($R=CH_3, C_2H_5 \dots$). Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie et de la texture (surface spécifique et porosité). Les alcoxydes ne sont pas encore d'un usage industriel très courant, leur synthèse n'est pas particulièrement difficile et leur utilisation introduit une pollution en carbone [26].

En général pour leur préparation, on fait réagir un chlorure métallique sur un alcool selon la réaction :



Le phénomène de polymérisation est d'autant plus important que le caractère oxydant du métal est faible. De ce fait, les alcoxydes des métaux bivalents tels que Cu^{2+} existent ainsi sous la forme de polymères difficilement solubles dans la plupart des solvants organiques, raison pour laquelle la synthèse de matériaux de ces éléments sous les formes céramiques, verres, couches minces, par le procédé sol-gel reste une délicate opération [27] .

-Réactivité des alcoxydes :

Les alcoxydes peuvent conduire à des réactions d'hydrolyse et de condensation, qui sont à la base du procédé sol-gel. L'écriture schématisée de ces réactions qui s'effectuent à des températures voisines de la normale est la suivante :



Si $X=H$ Hydrolyse

Si X=R Condensation

Si X=R' ($\neq$ R) Complexation

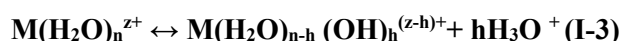
La réactivité d'un alcoxyde vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et de condensation dépend essentiellement du caractère électropositif du métal et de sa coordination [28].

I.2.2 Voie inorganique

Les précurseurs utilisés dans cette voie sont des sels métalliques dissous dans une solution aqueuse. Le processus de la gélification fait intervenir dans ce cas aussi des réactions d'hydrolyse et de condensation. Cette voie est obtenue, en solution aqueuse, à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures). Elle est encore très peu utilisée car elle est difficile à contrôler même si elle est peu chère. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

Hydrolyse

L'hydrolyse de l'aquo élément $M(H_2O)_n^{z+}$ peut être représentée par la réaction suivante :



Condensation

Ce phénomène peut avoir lieu dès qu'il y a présence d'un groupement hydroxyl « OH » dans la sphère de coordination du cation. Il fait intervenir des réactions d'olation et d'oxolation.

➤ L'olation

Elle implique la formation d'un pont hydroxo appelé aussi pont « ol » entre deux ou plusieurs molécules et conduit à la formation d'un dimère ou polymère ayant essentiellement OH comme ligand [29].



➤ L'oxolation

Elle indique la formation d'un pont oxo (M-O-M) entre deux ou plusieurs atomes M par élimination d'eau de l'espèce dimère ou polymère obtenue par olation. Un tel processus peut avoir lieu à de basses températures.

Il convient d'indiquer que la gélification fait intervenir dans les milieux aqueux complexants, des réactions de complexation et de polymérisation encore peu ou mal connues. De ce fait, les procédés développés dans ce cas sont basés essentiellement, sur des observations empiriques, qu'une véritable connaissance des processus physico-chimiques mis en jeu.

Le milieu phosphorique, constitue un milieu adéquat pour l'élaboration de matériaux phosphatés par voie sol-gel. Pour interpréter les résultats obtenus dans des milieux phosphochlorhydriques, certains auteurs, suggèrent que le phénomène de gélification fait intervenir les deux réactions suivantes [31] :

➤ Formation d'un complexe hydroxo-chlorhydrique ou hydroxo-nitrique :

Ce complexe est formé par le cation métallique M^{n+} , introduit dans le milieu sous forme de chlorure ou de nitrate :



Avec ($X=Cl^-$ ou NO_3^-)

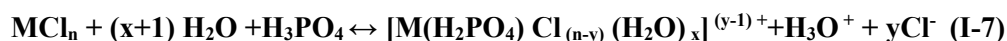
Le nombre des ions Cl^- ou NO_3^- , OH^- et les molécules d'eau dans la sphère de coordination est de l'ordre de 6 pour les éléments de transition et de 8 ou 9 pour les lanthanides et les actinides. Il faut indiquer par ailleurs, que cette réaction ne peut être prépondérante que dans le cas où M^{n+} est fortement complexé par les ions chlorhydriques ou nitriques.

➤ Formation du complexe mixte phospho-chlorhydrique :

L'entité formée précédemment conduit par réaction avec l'acide phosphorique à la formation du complexe phospho-chlorhydrique :



La réaction globale mise en jeu est décrite comme suit :



En général, cette réaction de complexation du cation métallique par les ions phosphatés en milieu chlorhydrique s'accompagne d'une acidification du milieu. Celle-ci est d'autant plus élevée que la complexation est importante. Etant donné que les ions Cl^- sont moins complexants que les ions phosphates, le milieu se charge alors en HCl , qui se dégage en même temps que l'eau lors de l'évaporation [32].

I.2.3 Hybrides organo-minéraux

Les matériaux hybrides peuvent être obtenus, par simple mélange, dans un même solvant d'un composé organique et d'un alcoxydes auquel, on ajoute de l'eau pour favoriser l'hydrolyse et la condensation de l'alcoxyde. Les molécules organiques restent piégées dans le réseau d'oxyde qui se forme autour d'elles. Ce procédé trouve de nombreuses applications dans l'élaboration de matériau à usage optique [30] [33,34].

Le procédé sol-gel permet aussi d'associer des polymères organiques et des oxydes métalliques. Ceci peut être réalisé simplement par imprégnation d'un gel de silice poreuse, par exemple, par monomère tel que le méthyl méthacrylate (MMA) que l'on polymérise in situ [35]. Le polymère organique se développe dans la porosité du réseau d'oxyde. Les deux réseaux sont indépendants l'un de l'autre et l'on forme ainsi un véritable nanocomposite. Inversement, on peut réaliser la synthèse sol-gel en prenant un polymère

organique contenant des fonctions hydrolysables $R'-Si(OR)_3$. C'est alors l'oxyde qui se développe au sein de la matrice organique.

I.3 Condition de gélification des sels métalliques

Dans le cas de procédé inorganique, les gels sont obtenus par mélange des solutions de sels métalliques et d'acide phosphorique dans un rapport $R = C_{(H_3PO_4)} / C_{(MX_n)}$ bien défini, suivi d'une simple évaporation des solutions concentrées obtenues.

Au cours De l'opération de séchage, la perte de masse varie suivant les conditions atmosphériques, en particulier, l'humidité de l'air, la nature chimique de l'élément métallique, le pH (**figure1**) et le volume de la solution. Toutefois, la surface d'évaporation et le volume de la solution sont des paramètres primordiaux dans ce cas. Au cours du séchage, selon le rapport R, deux difficultés peuvent être rencontrées : soit on observe la formation d'un précipité, soit le mélange reste limpide ; il arrive parfois qu'après plusieurs mois de stockage des mélanges en flacons bouchés, on observe l'apparition de cristaux, certainement des dihydrogène ou hydrogénophosphates de l'élément étudié. L'ensemble des différents comportements des mélanges est schématisé ci-dessous [36].

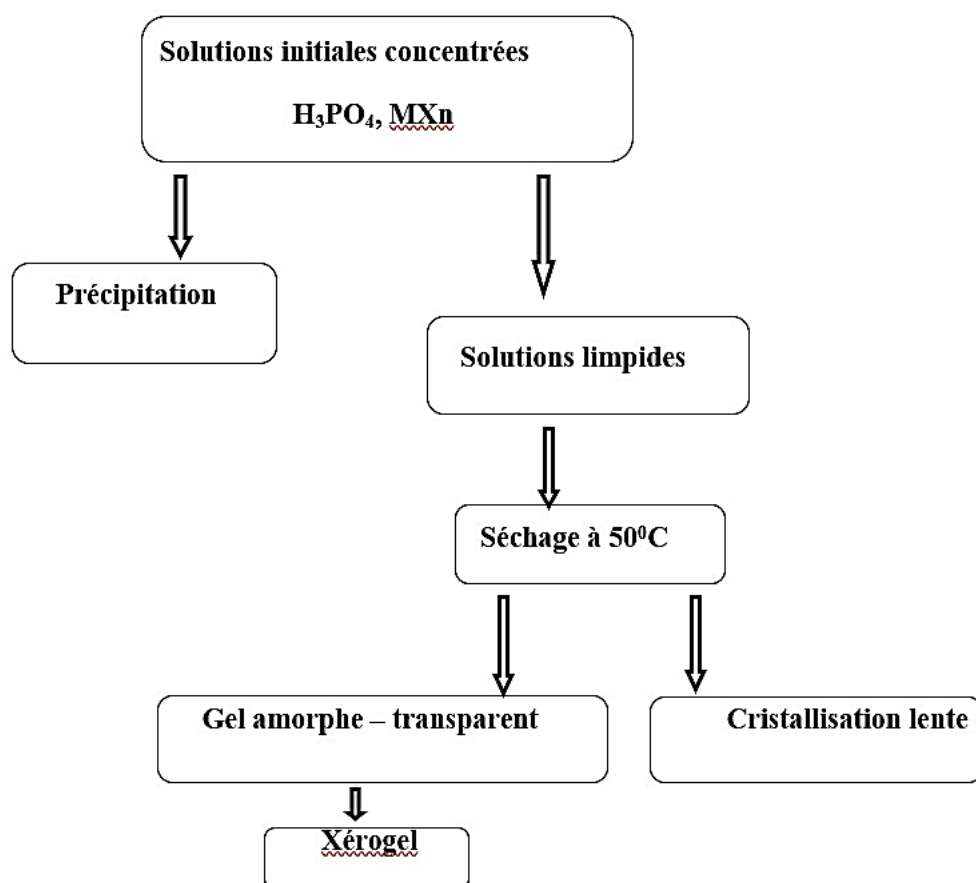


Figure 1 : Schéma de l'ensemble des différents comportements des mélanges MX_n, H₃PO₄.

Il est primordial de signaler que le pH joue un rôle très important sur la morphologie du gel. Généralement en milieu acide on favorise les réactions de condensation en bout de chaîne et on forme des espèces peu ramifiées qui conduisent à des polymères linéaires. En milieu basique, on favorise les réactions de condensation en milieu de chaîne et on forme des espèces très ramifiées qui conduisent à des particules colloïdes denses.

I.4 Applications des procédés sol-gel

On assiste ces dernières années à une application fort importante du procédé sol-gel dans différents domaines tels que l'industrie des céramiques et des verres, la catalyse, le nucléaire, l'énergie solaire, optique, ... etc. Ils présentent les avantages de ne nécessiter que des températures voisines de celles de la chimie douce, de permettre l'élaboration de matériaux homogènes très purs, de composition et de texture variables. Aucun recours aux techniques habituelles basées sur la diffusion des phases aux hautes températures n'est exigé dans ces conditions. En outre, les procédés sol-gel sont très adéquats du fait que les réactions mises en jeu n'exigent que des équilibres acido-basiques ou de complexation [37 - 40].

I.4.1 Élaboration des verres

De très nombreux verres, de compositions variées sont synthétisés par voie sol-gel. Ils sont presque tous à base de la silice à laquelle sont ajoutés des oxydes (ZrO_2 , Fe_2O_3 , La_2O_3 ,.....). Cependant, compte tenu du prix des alcoxydes, l'élaboration des verres selon ce procédé est peu compétitive. Pour éviter un handicap majeur dans l'industrie des verres qui est la fissuration, on sèche lentement en réalisant des paliers à des températures élevées. Cette procédure de séchage peut prendre plusieurs jours, voire plusieurs semaines ce qui est difficilement envisageable à l'échelle industrielle. Deux voies sont cependant développées et qui permettent de remédier à ce problème : les additifs chimiques (DCCA) comme l'acide oxalique le glycérol) et le séchage hypercritique [41]. Les gels obtenus par cette dernière technique dits aérogels, trouvent des applications importantes dans les compteurs Cerenkov pour la détection des particules de haute énergie.

Les procédés sol-gel offrent la possibilité de réaliser des verres à gradient d'indice optique en faisant diffuser des ions lourds tels que le plomb au sein du gel. Cette opération ne dure que quelques heures au lieu de quelques jours dans le cas des techniques classiques d'échange d'ions.

I.4.2 Films et revêtements

Les procédés sol-gel, présentent l'avantage de permettre le revêtement simultané de deux faces du matériau verre et offrent la possibilité de recouvrir de grandes surfaces et de former des multicouches [42]. Parmi les nombreuses applications, on cite les dépôts (sol-gel) réalisés sur les plaquettes de silicium et les revêtements anticorrosion ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$) déposés sur les aciers voire même sur les matériaux composites à base de fibres de carbone et de SiC.

I.4.3 Membranes et céramiques

Les procédés sol-gel ont réalisé une percée remarquable dans le domaine des membranes d'ultra-filtration. Les procédés de séparation par membranes se sont développés dans de nombreux secteurs tels que le traitement des eaux usées, les biotechnologies, l'agro-alimentaire, les industries pharmaceutiques, le textile et l'industrie papetières. Les premières membranes sont organiques mais depuis une dizaine d'année, les membranes minérales prennent une importance de plus en plus grande, en particulier pour la micro filtration (pores comprise entre 100 nm et 1 μ m) et l'ultra filtration (pores compris entre 1 et 100 nm). Les membranes élaborées selon le procédé sol-gel, présentent des avantages liés à leurs stabilité en température, résistance mécanique et inertie chimique [43,44].

II. Les phosphates de fer

Les orthophosphates de Fe (III) existent sous différentes formes naturelles ou synthétiques. A l'état naturel, ils existent soit sous la forme anhydre FePO_4 connue sous le nom minéral *rodolicoite*, comme on peut les trouver sous les deux formes hydratées allotropiques $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nommées *strengite* et *phosphosiderite*. On peut également trouver d'autres formes naturelles telle la *sphéniscidite* $(\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Ces minéraux coexistent, dans la plupart des cas, sous forme de solutions solides avec leurs isotopes, où le fer est substitué par de l'aluminium. Dans cette partie bibliographique, nous allons aborder l'usage des phosphates ferriques ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

II.1 Rappels sur la chimie du fer et du milieu phosphorique

Pour faciliter la compréhension du développement de nos expériences en vue d'une étude bien complète, il nous semble utile de rappeler quelques propriétés chimiques du fer et du milieu phosphorique.

II.1.1 Chimie du fer

II.1.1.1 Structure électronique de Fe

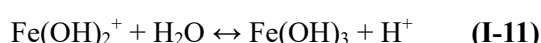
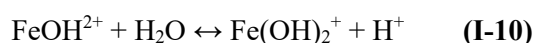
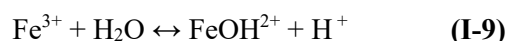
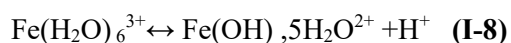
Parmi les éléments de transition les plus abondants dans la terre est le fer. On le trouve généralement sous forme de sels minéraux tels que FeCl_2 . Il compose environ 5 % (en masse) de la croûte terrestre. Au centre de la terre, il se trouve combiné au nickel en formant un alliage fer-nickel et constituant ainsi 35 % de la masse de la terre. Environ 1 météorite sur 20 comprend de la taénite unique alliage minéral de fer-nickel (fer 35-80 %) et la kamacite (fer 90-95 %). Bien que rares, les météorites de fer sont la forme principale de fer natif (métallique) sur la surface terrestre.

Le fer pur est un métal mou (davantage plus que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'impuretés (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur : l'alliage avec d'autres éléments métalliques ou du carbone fournit des aciers qui peuvent être mille fois plus durs que le fer pur. Le fer de numéro atomique $Z=26$ de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^0$, appartient à la série de transition, caractérisée par la variation du degré d'oxydation de ses éléments. Cet élément peut se trouver

à l'état d'oxydation 2 (fer ferreux, Fe^{2+}) ou à l'état d'oxydation 3 (fer ferrique, Fe^{3+}) dont les rayons ioniques sont respectivement $0.83 \text{ \AA}$, $0.67 \text{ \AA}$. L'état le plus stable correspond à Fe (III) .

II.1.1.2 Hydrolyse du fer

L'hydrolyse de l'ion ferrique Fe^{3+} , largement étudiée, conduit généralement à la formation d'hydroxo-complexes monomères et dimères. Ainsi, en milieux non complexants, les réactions d'hydrolyse envisagées sont représentées par les équations suivantes :

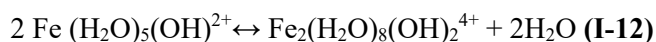


Les constantes d'hydrolyse des équilibres I-9, I-10, I-11, sont respectivement : 10^{-3} , $6.3 \cdot 10^{-3}$, $1.99 \cdot 10^{-5}$ et $3.98 \cdot 10^{-38}$ [45].

Pour simplifier, la solvation de l'ion H^+ n'est pas considérée.

II.1.1.3 Dimérisation

Les espèces hydroxylées peuvent se dimériser. Selon la réaction suivante :



dont la constante de dimérisation K_d est égale à $6 \cdot 10^{-4}$ [46].

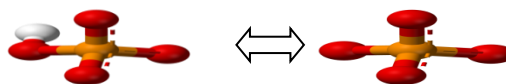
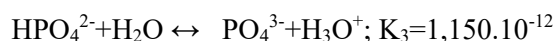
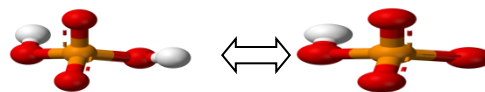
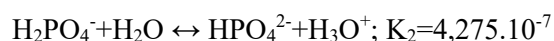
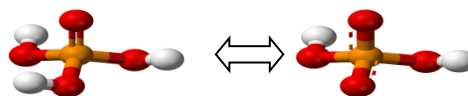
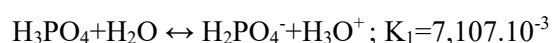
II.2 Milieux phosphoriques

Le présent travail envisage l'étude de la gélification du fer dans le milieu phosphorique. A cet effet, il est impératif de donner au préalable un bref aperçu sur les propriétés physico-chimiques des milieux phosphoriques et les complexes de divers éléments métalliques gélifiants et non gélifiants dans ces milieux.

II.3 Solutions d'acide phosphorique

L'acide orthophosphorique (O-phosphorique), ou simplement acide phosphorique est un oxacide à base de phosphore de formule H_3PO_4 . Il constitue une source de composés industriellement importants. À température ambiante, il est à l'état solide cristallin de densité 1.83, qui fond à 42.35°C . Il est ordinairement stocké et commercialisé sous forme de solution [46]. Il constitue la matière première de base pour la production de phosphates (ou sels phosphatés) [47].

C'est aussi un triacide et donc capable de céder trois protons H^+ pour former des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate selon les réactions de dissociation suivantes [46] :



Les K 's sont les constantes d'acidités des réactions de dissociation données à 25°C.

a- Propriétés

L'acide phosphorique est un liquide limpide, incolore, inodore, visqueux et sirupeux (solutions aqueuses à 75 % - 85 %). Il n'est pas combustible à haute température, mais il peut se décomposer et former des oxydes de phosphore qui sont toxiques. Certaines réactions chimiques peuvent libérer des gaz dangereux. Le contact avec des métaux libère de l'hydrogène, un gaz inflammable. L'acide phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Il peut conduire à la cécité et laisser des cicatrices permanentes [48].

b- Propriétés physico-chimiques

L'acide phosphorique est utilisé industriellement en solutions aqueuses de concentrations variables (entre 35 et 85 % en masse de P_2O_5), plus ou moins chargées en impuretés suivant l'origine des matières premières utilisées et le procédé de fabrication. C'est un triacide dont seule la première acidité est forte. Les différentes propriétés de l'acide phosphorique sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Propriétés de H_3PO_4 [48].

Acide phosphorique pur (Solide)	
Masse molaire	98 g/mol
Point d'ébullition	260 °C
Point de fusion	42.2 °C
Densité de vapeur	3.4
Densité relative	1.864 à 25 °C
Pression / Tension de vapeur	4 Pa à 20 °C ; 16 Pa à 40 °C 177 Pa 80 °C ; 487 Pa à 100 °C

Acide phosphorique à 75%	
Point d'ébullition	133°C
Point de fusion	-17.5 °C
Densité relative	1.57 à 25°C
Densité de vapeur	3.4
Solubilité eau de mer	100%
pH	< 1
pKa	pKa ₁ =2,15 ; pKa ₂ =7,09 ; pKa ₃ =12,32
Pression / Tension de vapeur à 20°C	267 Pa
Viscosité à 20°C	24 cp

II.4 Comportement chimique du fer dans le milieu phosphorique

Les deux propriétés : charge élevée et rayon faible, laissent supposer que le fer (III), est fortement complexé dans le milieu phosphorique et conduit par conséquent à des espèces plus stables.

Les données de la littérature montrent, que plusieurs études sont menées sur le comportement du fer (III) dans les milieux phosphoriques. En effet Land, Ford et Kiehl [50], ont identifié dans les milieux phosphoriques 0,1 M l'espèce $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$, alors que Jensen [51], Filtova et Ishepeleviska [52], ont mis en évidence, en plus de cette espèce FeHPO_4^+ et $\text{Fe}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2^+$ de constantes de stabilité respectivement égales à : 0.28, 20.9 et 186.

L'ion Fe^{3+} , présente une grande aptitude à la gélification. Il est classé, par Brandel et Genet [31], parmi les éléments dits positifs, ces derniers, dans le milieu phosphorique concentré et dans des conditions bien définies, donnent des solutions phospho-métalliques transparentes, qui par séchage conduisent aussi à des gels et des xérogels transparents. En revanche, le cation Fe^{2+} a un comportement négatif. En effet, sa présence dans les milieux phosphoriques conduit à une précipitation instantanée ou à une cristallisation lente au cours du séchage [53].

Tableau 2 : Xérogels de phosphates des éléments ayant le comportement (positif) [53].

Eléments	R=1	R=2	R=3	R=4
Fe(III)	Ma et F	**	**	
Al(III)	F	F		
Be(II)	F			
Cr(III)	Ma et F	Ma et F		
Ga(III)	F	F		
In(III)	F	F		
Sn(IV)	Précipitation lente	Xérogel opalescent	Ma et F	Ma et F

R : rapport des concentrations molaires des ions phosphates et de l'élément métallique.

Ma : Massif

F : Film mince transparent

****** : Cristallisation lente

Tableau 3 : Eléments de comportements qualifiés de négatifs [53].

Eléments	Précipitation instantanée	Cristallisation lente
Bivalents		Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Sn, Ba, Hg, Pb
Trivalents	La , Ce	
Tetravalents	Ti, Zr, Hf, Pb, Ce	

Il faut noter qu'en phase solide, le Fer (III) se combine avec l'acide phosphorique pour conduire à la formation d'un certain nombre de composés minéraux et des produits colloïdaux, qui ont fait l'objet de nombreuses applications dans différents domaines, en particulier la catalyse [54].

Tableau 4 : Représente le rapport atomique H : Fe, OH : Fe et Fe : PO₄ des divers composés du phosphate ferrique.

Composés	OH : Fe	H : Fe	Fe : PO ₄	Réf
FeH ₃ P ₂ O ₈ .H ₂ O	0 : 1	3 : 1	1 : 2	[55]
Fe(H ₂ PO ₄) ₃	0 : 1	6 : 1	1 : 3	[56]
FePO ₄ .2H ₂ O	0 : 1	0 : 1	1 : 1	[57]
Fe ₃ (H ₃ O)H ₁₄ (PO ₄) ₈ .4H ₂ O	0 : 3	15 : 3	3 : 8	[58]
Fe ₃ H ₉ (PO ₄) ₆ .6H ₂ O	0 : 3	9 : 3	3 : 6	[59]
Fe ₃ H ₁₅ (PO ₄) ₈ .4H ₂ O	0 : 3	15 : 3	3 : 8	[59]
Fe ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	2 : 3	0 : 3	3 : 2	[60]
Fe ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₃	3 : 3	0 : 3	3 : 2	[61]
Fe ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₃ .5H ₂ O	3 : 4	0 : 4	4 : 3	[62]
Fe ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₃ .12H ₂ O	3 : 4	0 : 4	4 : 3	[63]
Fe ₅ (PO ₄) ₃ (OH) ₅ .2H ₂ O	5 : 5	0 : 5	5 : 3	[64]

$\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$	5 :5	6 :1	5 :3	[64]
$\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5.4\text{H}_2\text{O}$	5 :6	0 :6	6 :4	[65]
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_6.3\text{H}_2\text{O}$	6 :3	0 :3	3 :1	[66]
$\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{15}$	15 :9	0 :9	9 :4	[64]

On peut distinguer plusieurs types de phosphates de fer, qui peuvent exister dans la nature ou synthétisés suivant leurs propriétés acido-basiques liées à leur composition en atome hydrogène.

Les phosphates acides

Parmi les phosphates acides de fer, on distingue $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ou $(\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{P}_2\text{O}_5)$, $\text{H}_6\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_6.6\text{H}_2\text{O}$. Ces phosphates sont obtenus par précipitation suivie de l'évaporation de solutions de H_3PO_4 -Fe(III) de concentration variable en Fe^{3+} [67].

Il convient d'indiquer que ces phosphates sont relativement moins 'abondants ' que les autres types de phosphates.

Les phosphates neutres

Il existe plusieurs types de phosphates neutres de fer tels que FePO_4 , $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FePO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, qui se distinguent l'un de l'autre par le degré d'hydratation et la couleur. Ils existent à l'état naturel comme ils sont synthétisés par diverses méthodes telles, par exemples, l'ajout d'une solution de phosphate disodique à une solution de chlorure ferrique [68].

Les phosphates basiques

Les phosphates de fer basiques tels que $(2\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})$ sont préparés par addition d'un phosphate de fer dissous dans HCl à une solution d'ammoniaque. On signale aussi l'existence de quelques minéraux rares tels que le cacoixène, $\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$, et la delvauxite $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [69].

Les phosphates colloïdaux

Les phosphates colloïdaux de fer (III) sont obtenus par addition d'un excès du phosphate alcalin à une solution de FeCl_3 . On procède ensuite à une peptisation, par l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, le sulfate de Fer (III) ou le glycérol [70].

Les polyphosphates de fer

Depuis longtemps, une attention particulière a été réservée aux polyphosphates de métaux. De fait, une large gamme de phosphates condensés $P_nO_{3n}^{n-}$ est synthétisée et utilisée dans divers domaines, notamment, dans celui de l'optique, l'industrie agro-alimentaire, le traitement des eaux. Néanmoins, les méthodes de synthèse de ces polyphosphates restent encore basées sur des techniques conventionnelles et classiques, telles que la méthode de précipitation, d'échange sur résine et la méthode de BOULLE, qui nécessitent de grandes quantités de réactifs [71].

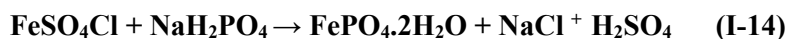
À titre d'exemple le polyphosphate de fer, $Fe_4(P_2O_7)_3$ est préparé par évaporation d'une solution aqueuse contenant $Fe(NO_3)_3$ et $(NH_4)_2HPO_4$ en proportion adéquates. Le solide obtenu est ensuite soumis à une série de recuits thermiques de 4 heures sous air à 200, 300, 450 et 900 °C, alternés avec une série de broyages. De même $Fe_2P_2O_7$ est préparé par réduction du $FePO_4$ dans un mélange de H_2/N_2 sous pression partielle d'eau égale à celle de vapeur saturante, à 70 °C, au cours d'un chauffage à 3°C/min et d'un recuit de 2 heures à cette température [72].

II.5 Précipitation des phosphates de fer

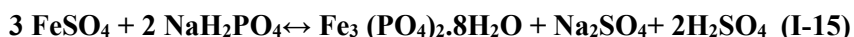
La précipitation des sels de fer avec les phosphates des eaux reste un exercice complexe du fait du double degré d'oxydation possible des ions de fer, de l'interférence possible du système des équilibres carboniques et de l'adsorption possible sur les hydroxydes. En plus de la concentration des sels de fer en solution, la connaissance de concentration en oxygène de la solution et la maîtrise du pH sont des facteurs qui gouvernent le rendement des réactions chimiques entre les sels de fer et les phosphates.

Le pH optimal pour ces réactions est compris entre 5 et 6. Les sels généralement utilisés sont le chlorure ferrique ($FeCl_3$) et le chlorosulfate ferrique ($FeClSO_4$) encore appelé Clairtan.

Les réactions chimiques conduisant à la formation de strengite ($FePO_4 \cdot 2H_2O$) suivant les réactions suivantes :



Le sulfate ferreux ($FeSO_4$) peut être également utilisé. Son utilisation donne lieu à la formation du précipité $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (vivianite) selon la réaction suivante :



Par ailleurs, les ions ferriques ajoutés précipitent en parallèle avec les ions hydroxydes et les ions carbonates de l'eau pour former des précipités d'hydroxydes de fer.

II.6 L'utilisation des phosphates de fer

Les phosphates métalliques, y compris les phosphates ferriques, ont de nombreuses applications grâce à leur diversité structurale, leurs propriétés de surface et leur stabilité thermique. La chimie des phosphates

a suscité un intérêt particulier dans plusieurs domaines physico-chimiques tels l'industrie des verres et des céramiques, le domaine de la catalyse, le stockage d'énergie, la dépollution des eaux, la corrosion Etc.

Dans cette présente étude on s'est intéressé en particulier, à l'insertion du sodium et du potassium dans le système phosphate - fer et la dépollution des eaux « élimination du chrome (VI) ».

II.6.1 Stockage d'énergie : batterie

L'attention croissante portée à la pollution de l'environnement et à la consommation d'énergie, ainsi que la promotion et l'innovation rapides des appareils électroniques ont fait exploser la demande de dispositifs de stockage et de conversion de l'énergie plus efficaces et plus propres. Des recherches approfondies sont entreprises pour développer une deuxième génération de batteries, appelées batteries secondaires post-lithium-ion.

Le sodium et le potassium font partie des éléments proposés comme porteurs de charge dans ces batteries. La grande dimension ionique du Na^+ (1,02 Å) par rapport au Li^+ (0,76 Å) est couplée à la lenteur de la diffusion, à la formation d'interphases et à la stabilité des phases [73].

Les capacités de stockage dans les hôtes cristallins sont limitées par la faible migration des ions associée à la restriction stœchiométrique de l'insertion des ions. Par rapport à l'insertion du lithium, l'incorporation des ions Na^+ et K^+ est considérée comme un grand défi dans ce matériau [74]. Le principal mécanisme de diffusion impliquant une seule étape est réalisé dans des canaux unidimensionnels. Pour surmonter ce phénomène, il faut des matériaux actifs d'électrode appropriés. Ainsi, les matériaux à cadre ouvert tels que les phosphates sont apparus comme des matrices hôtes pour l'intercalation/désintercalation de ces éléments alcalins [75]. Les produits amorphes avec structures désordonnées peuvent stocker et libérer électrochimiquement ces ions alcalins volumineux. Dans ce but, les phosphates de fer amorphes qui sont chimiquement stables sont considérablement explorés pour être utilisés dans les piles à ions sodium et potassium. Les composés phosphate de fer - (Li, Na) sont les plus étudiés en raison de leur faible coût et de leur faible toxicité. Sous certaines conditions, ils présentent une capacité spécifique de l'ordre de 170 mAh g⁻¹ et fonctionnent à un potentiel moyen de 3,4 V [76].

Ce travail s'inscrit donc dans cette tendance et s'intéresse plus spécifiquement à l'étude de la chimie de surface des systèmes Na- FePO_4 et K- FePO_4

II.6.1.1 Les batteries sodium-ion

Na- FePO_4 est un matériau cathodique prometteur pour les batteries sans lithium. En raison des barrières d'activation élevées, la diffusion de Na^+ est moins importante dans les phosphates de fer cristallins.

Par conséquent, l'extraction de Na^+ de ces matériaux d'électrode nécessite une baisse de l'énergie d'activation qui est obtenue par l'amorphisation des phosphates et qui entraîne une augmentation de la diffusion de Na [77]. La famille de matériaux la plus étudiée en tant que matériau d'électrode positive pour les batteries sodium-ion est celle des phosphates [78].

L'avantage de ces matériaux est que les polyanions $(\text{PO}_4)^{3-}$ « possèdent souvent des liaisons M-O-X » ont un fort effet inductif sur le métal de transition ce qui diminue l'énergie de transition du couple redox du métal et par conséquent crée un potentiel électrochimique élevé. Ils sont de plus très stables [79].

Les matériaux dits NASICON [80] (Na superionic conductor) ont une formule $\text{A}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$. Leur comportement et leur structure sont bien connus car ils ont longtemps été étudiés comme électrolyte solide (notamment pour les systèmes sodium-air et sodium-soufre). Parmi la large variété de structures polyanioniques, les composés à base de fer ayant une structure Nasicon ou olivine sont les plus étudiés. La structure Nasicon est tridimensionnelle et offre une grande mobilité des ions lithium ou sodium. Elle est constituée d'octaèdres MO_6 (avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ti}$ et V) reliés par les sommets à des tétraèdres XO_4 (avec $\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{As}, \text{W}$ et Mo)

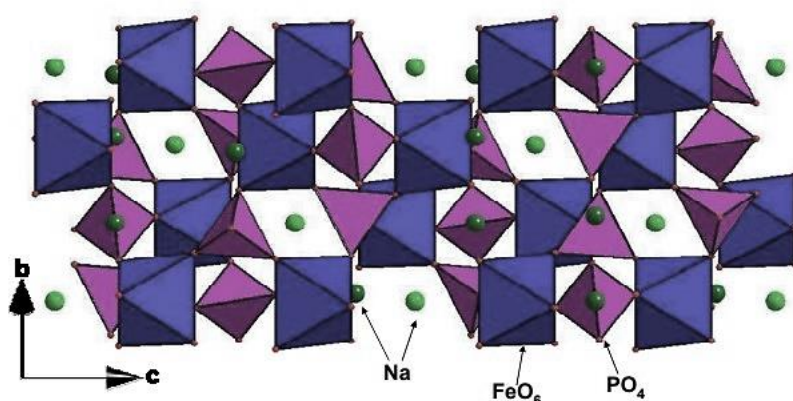


Figure 2 : Représentation de la structure de type Nasicon de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Enfin, parmi les phosphates, le matériau ayant la plus haute capacité spécifique théorique est l'olivine NaFePO_4 (154 mAh/g). Ce matériau a été synthétisé en 2010 et montre une insertion réversible à un potentiel moyen de 2,8 V correspondant à une capacité spécifique de 140 mAh/g.

La batterie sodium-ion est un type d'accumulateur électrique, utilisant un sel de sodium pour stocker de l'énergie électrique. Cette batterie pourrait être une alternative moins chère aux accumulateurs lithium-ion.

II.6.1.2 Les batteries potassium-ion

Une batterie d'ions potassium est un type de batterie semblable aux batteries lithium-ion, utilisant des ions potassium pour le transfert de charge à la place des ions lithium. Elle a été inventée par le chimiste irano-américain Ali Eftekhari (président de l'American Nano Society) en 2004.

Le coefficient de diffusion chimique de K^+ dans la cellule est plus élevé que celui de Li^+ dans les batteries au lithium, en raison d'un plus petit rayon de Stokes de K^+ solvaté [81]. Puisque le potentiel électrochimique de K^+ est identique à celui de Li^+ , le potentiel de la cellule est similaire à celui de l'ion lithium. Un autre avantage de la batterie potassium-ion par rapport à la batterie lithium-ion est la possibilité de charger plus rapidement. Cela signifie que la prochaine génération de téléphones portables alimentés par des batteries au potassium-ion pourrait être rechargée en quelques minutes seulement.

Les batteries au potassium peuvent accepter une large gamme de matériaux cathodiques qui peuvent offrir un temps de rechargement moindre. Un avantage notable est la disponibilité du graphite de potassium, qui est utilisé comme matériau anodique dans certaines batteries potassium-ion. Sa structure stable garantit une intercalation/désintercalation réversible des ions potassium lors de la charge et de la décharge.

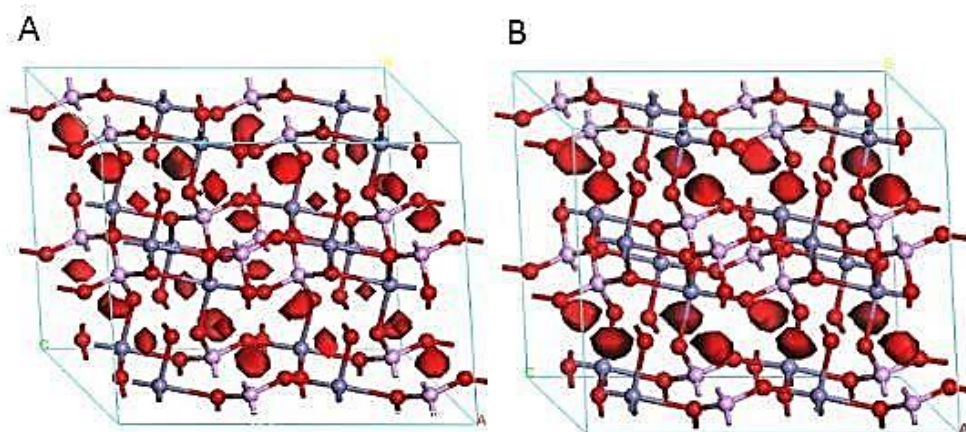


Figure 3 : Surface colorée d'isodensité de l'énergie potentielle pour les ions Na^+ (A) et K^+ (B) dans le réseau triclinique du FePO_4 .

Tableau 5 : Taille des ions monovalents nus et solvation dans l'eau .

	Rayons des ions $\text{\AA}^\circ$	Nbre des molécules d'eau dans la 1 ^{ère} couche de solvation
Li^+	0,6	5 ± 1
Na^+	0,95	5 ± 1
K^+	1,33	4 ± 2
Cl^-	1,95	1 ± 1

II.6.2 Dépollution des eaux : Elimination du chrome (VI)

Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé.

Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles dont le tannage du cuir présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes.

II.6.2.1 Abondance du chrome (VI) dans la nature

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature [82] il est plutôt rencontré sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocité (PbCrO_4) [83].

Le chrome (VI) utilisé dans différentes d'applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4). On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique (Cr_2O_3).

II.6.2.2 Domaines d'application du chrome (VI)

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que l'industrie papetière. Cependant, un traitement d'une tonne de peau brute nécessite 500 kg de produits chimiques dont le chrome ainsi que d'autres agents tannants.

Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux par Cr (VI), le contrôle de la corrosion par Cr (III), le tannage avec Cr (III) et la finition du cuir, le traitement du bois par Cr (VI) et la production de pigments avec Cr (VI) et Cr (III) [84-87] .

- **Le tannage au chrome**

L'utilisation prédominante du chrome dans l'industrie du cuir présente une réelle préoccupation sanitaire notamment lorsque le chrome trivalent utilisé lors du tannage du cuir est oxydé en chrome hexavalent. L'agent de tannage au chrome trivalent est le plus répandu dans la fabrication du cuir. Lors des étapes de tannage, de neutralisation et de finition, du chrome se retrouve dans les effluents.

En effet, des sels de chrome (sulfates de chrome trivalent) sont ajoutés aux bains de tannage afin de rendre le cuir imputrescible. Cependant, la quantité ajoutée ne réagit que partiellement avec les peaux lors de ces étapes : 40 à 50% du chrome n'est pas absorbé et est donc rejeté.

Le chrome est présent principalement sous deux formes majoritaires :

- **Trivalent (Cr^{3+} , Cr_2O_3)** : forme la plus stable et la plus présente dans l'environnement, insoluble dans la plupart des conditions environnementales. Sa forme ionique est chargée positivement, ce qui favorise sa rétention par les particules du sol chargées négativement.

- **Hexavalent (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2CrO_4)** : deuxième forme la plus stable, beaucoup plus mobile dans l'environnement de par sa force ionique négative, représente un risque majeur puisqu'il est cancérigène. Les dérivés du chrome VI sont fortement oxydants.

On distingue :

Les chromates CrO_4^{2-} , généralement jaunes. Les chromates alcalins, solubles dans l'eau, sont obtenus à partir de la chromite, calcinée vers 1000°C en présence de carbonate de sodium. Les chromates alcalino-terreux sont très peu solubles (surtout BaCrO_4). Le chromate de plomb insoluble est utilisé comme pigment. Les dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de couleur orange, sont obtenus à partir de chromates en milieu acide. L'anhydride chromique CrO_3 est produit en traitant le bichromate de sodium par l'acide sulfurique. Il forme des aiguilles rouges solubles dans l'eau.

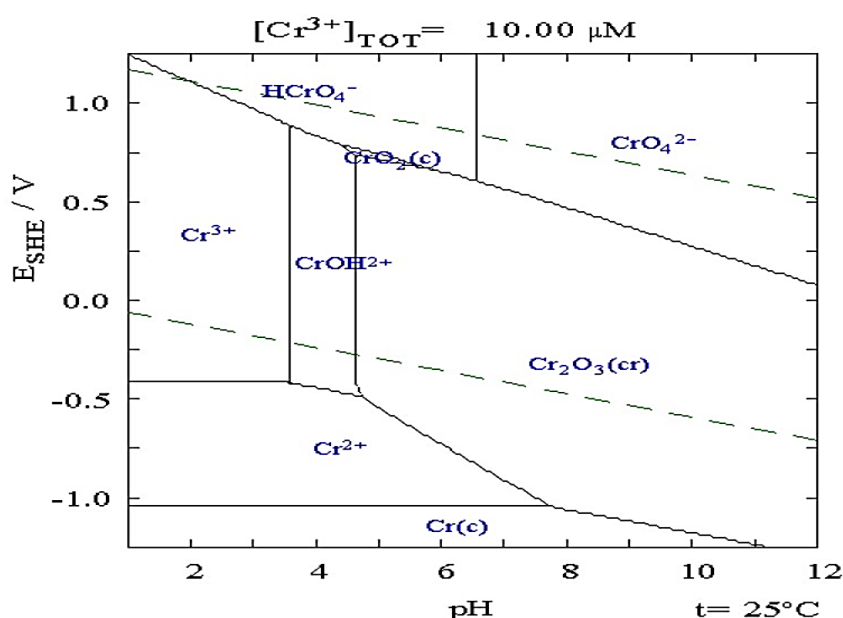


Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du chrome dans l'eau, l'acide perchlorique ou l'hydroxyde de sodium, à 25°C, $[\text{Cr}^{3+}] = 10\mu\text{M}$,

II.6.2.3 Chimie du chrome

L'isotope du chrome le plus abondant est le Cr_{52}^{24} . Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences dont les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates) ; l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation.

Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux multiples applications dans l'industrie. L'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants.

Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome.

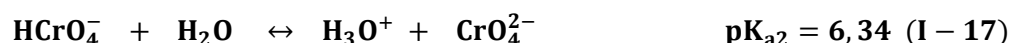
La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI).

Propriétés : Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté.

Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ses minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [88]. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C.

II.6.2.4 L'acide chromique

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 :



En notant $[\text{H}_2\text{CrO}_4]'$ la concentration totale du chrome sous toutes ses formes en solution, Nous aurons :

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$\text{Or } K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HCrO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{CrO}_4]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]}$$

$$\text{Donc : } [\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4] \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

$$\text{Ou encore : } [\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4] \cdot (1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{a1}} + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{a1} - \text{pK}_{a2}})$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4] \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]' = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{10^{\text{pH} - \text{pK}_{a1}}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]' = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{10^{\text{pH}-\text{pK}_{a1}-\text{pK}_{a2}}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}$$

$$\% \text{H}_2\text{CrO}_4 = \frac{100}{\alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}} ; \quad \% \text{HCrO}_4^- = 100 \cdot \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_{a1}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}} ; \quad \% \text{CrO}_4^{2-} = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_{a1}-\text{pK}_{a2}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}} ;$$

Le diagramme de la répartition des différentes espèces en fonction du pH, à la température de 25° C, est donné dans la **figure 5**.

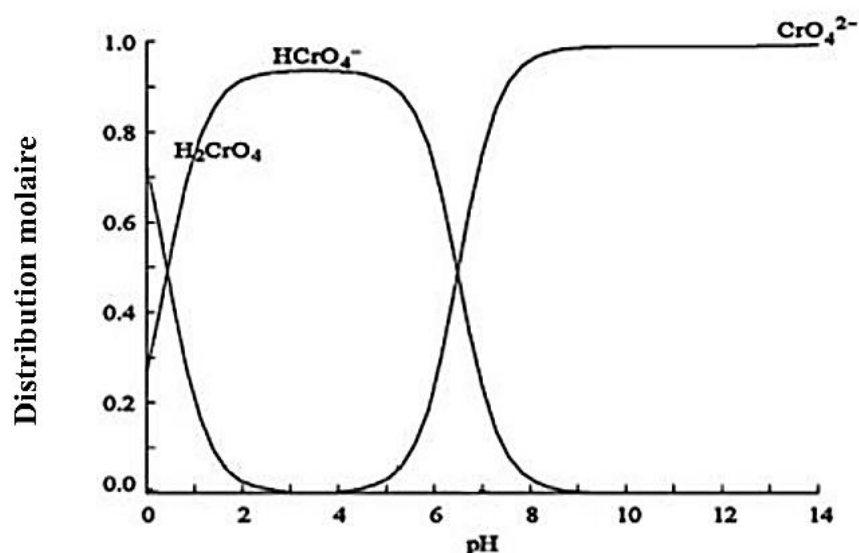


Figure 5 : Répartition des différentes espèces chromiques en fonction de pH à 25°C.

Le diagramme de la répartition des concentrations des différentes espèces en fonction de pH, est reproduit par la **figure 6**.

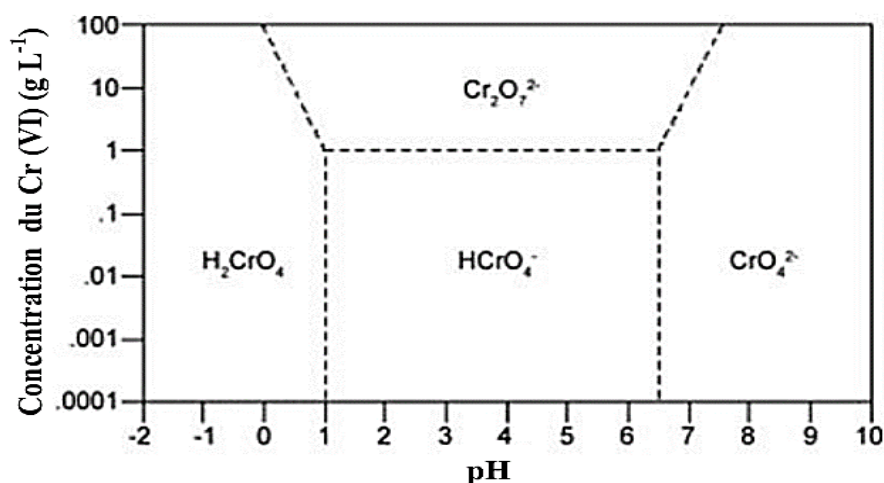


Figure 6 : Diagramme de la répartition des concentrations des espèces chromates en fonction de pH

III. Aspects physico-chimiques des interactions solide-liquide

III.1 Interface solide-liquide

Lorsqu'un liquide est mis en contact avec un solide, l'interface ainsi créée se charge, à cause de la dissociation de groupements de surface, ou de l'adsorption des molécules à la surface. 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. Ces interactions sont principalement contrôlées par les tensions interfaciales entre les deux phases. Ces phases vont dicter le type d'interaction.

L'interaction sorbant-sorbat est caractérisée par le Point de Charge Zéro (PZC). Le point PZC est une caractéristique essentielle de la surface des sorbants car il représente une estimation de son caractère acido-basique. En absence de sorption spécifique et de la complexation de surface, le point PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique nette s'annule. En fait, il s'agit du pH qui correspond à une adsorption égale des ions H^+ et OH^- , et de ce fait, cela ne veut pas forcément signifier qu'aucune charge n'est présente à la surface du solide. Par conséquent, le point PZC correspond au pH du milieu de suspension pour lequel la charge protonique nette (Q) est nulle.

$$Q = 0 \text{ ou } [>S-OH_2^+] = [>S-O^-]$$

En ce qui concerne les oxy-hydroxydes de fer (goethite ou hématite) le point de charge zéro se situe entre 5,5 et 9,5 [89]. On note que pour les matériaux très basiques, le PZC est très élevé, alors qu'il est faible lorsque ces derniers sont très acides [90]. À titre d'exemple, la figure suivante résume le phénomène de protonation/déprotonation associé à la surface d'un solide suspendu dans un milieu aqueux.

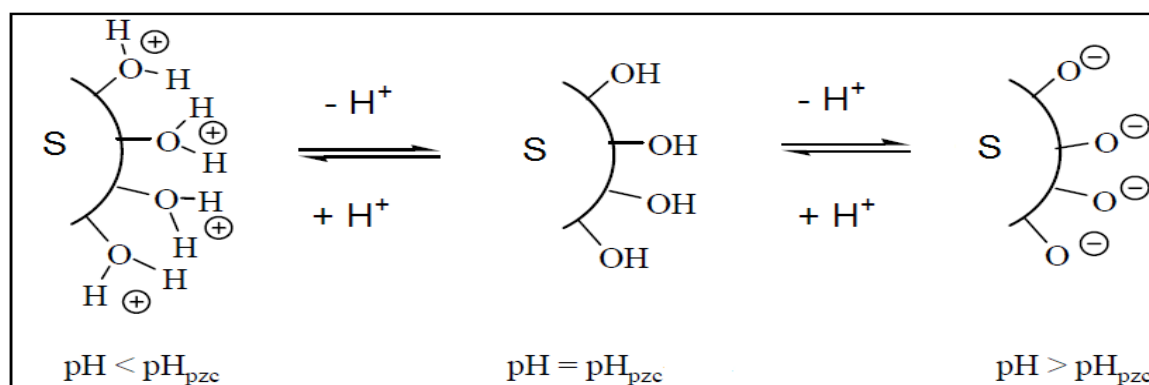


Figure 7 : Réactions de protonation/ déprotonation des sites actifs d'un sorbant.

Ceci montre que le point de zéro charge 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 chimie de surface. Il détermine le pouvoir d'un substrat à adsorber des ions potentiellement nocifs [91,92, 93]. La chimie de surface joue un rôle crucial dans le processus d'interaction impliqué dans le procédé de sorption [94,95,96]. On note ainsi, que le comportement de 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 ou pour lequel la somme des charges positives est égale à celle des charges négatives, est d'un intérêt particulier. En effet, il n'y a plus dans ce cas, d'interaction électrostatique entre les différentes particules qu'elles soient de charges identiques ou opposées. Dans le cas de la mobilité électro-phorétique, ce pH est appelé Point Isoélectrique (IEP). Les valeurs de PZC ou de IEP varient du fait de l'adsorption spécifique à la surface des particules, d'ions indifférents ou inertes tels Na^+ , K^+ , Cl^- , et NO_3^- . Il faut noter que l'hétérogénéité ou l'impureté de surface peut conduire à cette instabilité des points PZC et IEP [97].

En effet, le point de charge nulle, correspond à un nombre identique de groupements positifs et négatifs sur la surface du solide, qui est globalement neutre. La détermination de ce point est menée par la technique potentiométrique à diverses valeurs de force ionique μ . Une attention particulière doit être toutefois donnée à l'adsorption des ions non inertes [98].

III.2 Complexation de surface

La complexation et la précipitation sont les majeures réactions de remédiation in situ des sols infectés par les métaux lourds. Les modèles de complexation de surface induisent la sorption basée sur l'équilibre de réaction de surface. À l'instar de la complexation aqueuse, leurs réactions sont considérées comme des réactions rapides et sont contrôlées par la thermodynamique des réactions.

Le mode de fixation sur une surface poreuse suscite la création de liaisons covalentes entre le matériau et les ions métalliques. Le couplage covalent se fait 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, pour de lui donner une nouvelle réactivité chimique et 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 important par rapport aux nombreuses caractéristiques des matériaux dispersés. 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.

III.2.1 Modèles de complexation de surface

Les premiers modèles de complexation de surface ont été développés il y a environ 50 ans [99,100,101].

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 [102] résument ces concepts comme suit :

- La sorption d'oxydes à 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.

III.2.2 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. Cette charge dépend du degré d'ionisation des groupes fonctionnels, qui par réaction acide-base, portent une charge positive, nulle ou négative suivant la nature de l'oxyde et les caractéristiques de la solution en contact, tel le pH par exemple.

La densité de charge de surface (dite souvent 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, et par conséquent du pH.

Par ailleurs, des anions ou des cations, impuretés ou espèces introduites dans le milieu de suspension, peuvent se fixer en surface et modifier la charge de celle-ci. La présence de cette charge perturbe la distribution des ions du système solide-milieu aqueux conduisant ainsi à une interface solide liquide dite double couche.

Expérimentalement, la charge de surface, Q_0 , est obtenue à partir de la relation de l'électroneutralité. Tenant compte que l'acide AH et la base BOH sont utilisés pour ajuster le pH du système exploré, on a :

$$[\overline{S-OH_2^+}] + [H^+] + [B^+] = [\overline{S-O^-}] + [OH^-] + [A^-] \quad (I-18)$$

La charge de surface, Q_0 , est donnée par :

$$Q_0 = [\overline{S-OH_2^+}] - [\overline{S-O^-}] = [OH^-] + [A^-] - [H^+] - [B^+] \quad (I-19)$$

Les espèces surlignées appartiennent à la phase solide, alors que :

- $[\overline{S-OH_2^+}]$ et $[\overline{S-O^-}]$ sont respectivement les concentrations en sites actifs positifs et négatifs.
- $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont respectivement les concentrations des ions H^+ et OH^- .
- $[AH]$ et $[BH]$ sont respectivement les concentrations en acide et en base ajoutées au système [103]

III.2.3 Point de Charge Zéro « PZC »

Le point de charge Zéro (PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est égale à zéro. Autrement dit, le PZC correspond au pH pour lequel le bilan des protons, H^+ , sorbés et désorbés est nul sans que la charge de surface soit nécessairement nulle. Le point PZC, généralement déterminé par tirage acide-base, peut ne pas correspondre à une charge nulle, de l'ensemble des sites soit à cause d'une

charge initiale, soit à cause de sorptions spécifiques d'espèces autres que H^+ . Ceci ne signifie pas forcément qu'aucune charge n'est présente en surface [103].

III.2.4 Point isoélectrique (IEP)

Outre les ions OH^- et H^+ qui participent aux réactions acide-base impliquant 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 pour lequel la concentration des espèces positives en surface est égale à la concentration des espèces négatives.

Le point IEP correspond à une charge effective nulle. Il est déterminé généralement par des méthodes électrocinétiques (électrophorèse, zétamétrie...etc.) à la différence du PZC qu'on obtient le plus souvent par des méthodes de titrage. Notons que les valeurs de PZC et IEP sont égales en l'absence d'adsorption spécifique. Des méthodes potentiométriques sont développées au Laboratoire de Radiochimie et chimie nucléaire pour définir ces deux paramètres de surface [104, 105].

On note que la différence entre ces deux paramètres est en fait un outil efficace pour mettre en évidence la sorption spécifique ou la présence d'impuretés anionique ou cationique. En fait cette sorption est traduite soit par une diminution, ou une augmentation de la valeur de l'IEP. Cette théorie sera abordée en détail dans le troisième chapitre qui concerne l'étude de la chimie de surface des phosphates de fer. Nous avons montré que ce type d'adsorption conduit à des charges de surface qui sont indépendantes du temps de contact, de la force ionique et de la masse du sorbant [105,106].

III.2.5 Origine des charges électriques de surface

La charge électrique totale d'une suspension se décompose en deux termes :

- La charge intrinsèque ;
- La charge de surface variable.

La charge intrinsèque dépend de la structure et plus particulièrement des substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Cette charge est fixe et indépendante de la composition de la solution de suspension. La charge de surface variable est créée par le phénomène de protonation/déprotonation des sites fonctionnels et elle est différenciée de celle due aux réactions chimiques entre les groupes fonctionnels de surface et les ions présents dans la solution. Les ions adsorbés peuvent être des ions déterminant pour 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. Ce sont ces ions qui ont donc la capacité de déplacer le point PZC. Cette interaction dépend de la nature de l'ion adsorbé.

III.2.6 Organisation de la double couche électrique

- **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 sont différents 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 :

- **théorie de Helmholtz** : une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée) ;
- **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) ;
- **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), localisés directement sur la surface chargée de la particule (c'est le cas le plus souvent des ions de l'eau H^+ et OH^-) [107].

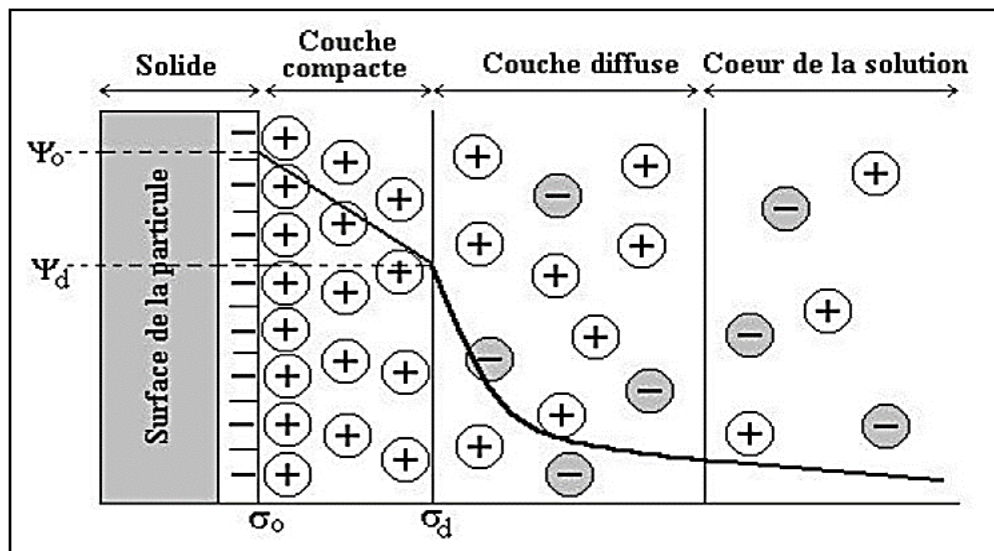


Figure 8 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique selon le modèle de Stern [108]

En revanche, les ions ou contre-ions présentant une sphère d'hydratation significative (complexe de sphère externe) sont localisés sur le plan de Stern [109].

Parfois, la couche de Stern est subdivisée en deux sous-couches, dénommées couches interne et externe de Stern ou de Helmholtz (**Figure 9**), pour prendre en compte l'adsorption de différents solutés différent par leur sphère d'hydratation et/ou d'encombrement stérique.

La figure 9 montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales.

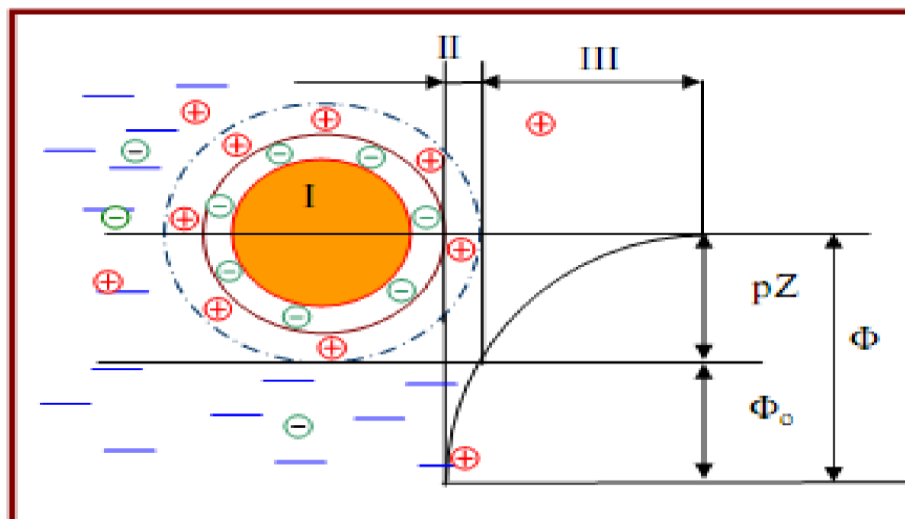


Figure 9 : Potentiel électrique de particules colloïdales

I : Particule colloïdale

II : Couche adhérente de Stern

III : Couche diffuse de Gouy-Chapman

Φ : Potentiel total à l'interface

Φ_0 : Potentiel différentiel dans la couche adsorbée

pZ : Potentiel zéta

Un colloïde se caractérise par deux potentiels : le potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ; le potentiel zéta ou potentiel électrocinétique.

Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde mais malheureusement, non mesurable par des méthodes simples [109].

Le potentiel zéta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

$$Z = \frac{k \cdot \mu \cdot m_e}{\epsilon}$$

pZ : potentiel Zéta (V)

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

μ : viscosité dynamique ;

m_e : Mobilité électrophorétique

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 décroît en fonction de la distance x depuis la particule chargée.

Le modèle de double couche diffuse (DDLDM) 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 [89].

III.2.7 Modèles des sites de surface

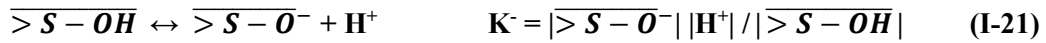
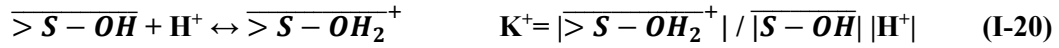
Le modèle basé sur la charge de surface des oxyhydroxydes est appelé modèle de complexation de surface. Les modèles les plus simples sont le modèle 2-pk monosite et 1-pk monosite, le plus élaboré est le modèle 1-pK multisites (MUSIC).

III. 2.7.1 Description du modèle 2-pk monosite

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que les groupements fonctionnels hydroxyle (-OH) sont d'un seul type et qu'ils sont des sites amphotères capables de se protoner ou se déprotoner [89][110]. Ils peuvent se trouver sous une des trois formes : $M-O^-$, $M-OH_2^+$ ou MOH (où M représente l'atome métallique de

l'oxyde) représentées aussi par : $\overline{>S-O^-}$, $\overline{>S-OH_2^+}$ 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 :



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-20) et (I-21) on peut écrire :

$$|H^+|^2 = K^- / K^+ \quad (I-22)$$

Comme au point de charge nulle $pH = PZC$, le PZC peut être exprimé à partir de l'équation (I-22) par :

$$pH_{PZC} = \frac{1}{2} (pK^- - pK^+) \quad (I-23)$$

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 $\overline{>S-OH}$.

III. 2.7.2 Description du modèle 1-pK multisites (MUSIC)

Le modèle MUSIC, développé par Hiemstra [111] permet de prendre en compte les hétérogénéités du solide. Il considère que la réactivité des groupes de surface dépend de la coordination des atomes métalliques et des oxygènes de surface. Par conséquent, chaque type de sites possèdera un caractère acido-basique différent. Ce modèle se base sur le concept de Pauling : dans un cristal ionique, le principe de neutralité électrique impose que la charge d'un cation soit compensée par la charge des anions voisins.

Ce principe permet de prédire la valence de liaison v d'un cation métallique (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 déprotonation 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 :

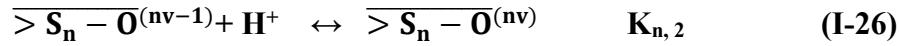
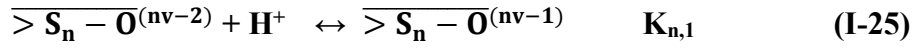
$$\delta = n v - p \quad (I-24)$$

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 :

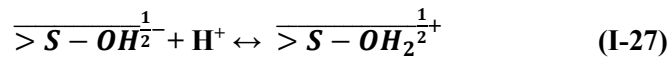


Où : $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$, représentent les constantes d'équilibre.

III. 2.7.3 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 [112].

La réaction mise en jeu dans ce cas est :



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

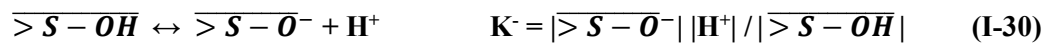
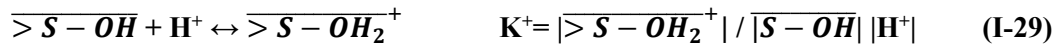
$$K = \frac{|\overline{>S - OH_2^{2+}}|}{|\overline{>S - OH_2^{1+}}| |H^+|}$$

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

$$K = 10^{PZC} \quad (I-28)$$

III.2.8 Réactions de complexation de surface

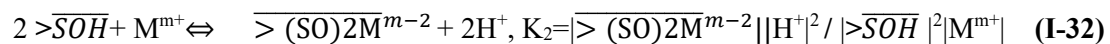
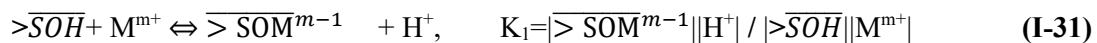
Dans les modèles SCM traditionnels, toutes les réactions sont considérées à l'équilibre. À titre d'exemple, les réactions de protolyse de surface, où H^+ se transfère entre les produits chimiques, sont données par :



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.

III.2.8.1 Réactions avec les cations

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



III.2.8.2 Réactions avec les anions

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



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.

III.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 potentiométrique. 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 potentiométrique basée sur le dosage acido-basique pour le calcul des concentrations des sites de surface.

III.2.10 Différents types des sites d'adsorption

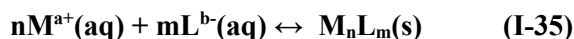
Les produits chimiques organiques et inorganiques sont généralement sorbés par des groupes fonctionnels de surface hydroxyles qui sont situés au niveau des liaisons rompues et aux sites de bordure ou périphériques sur les minéraux ayant des charges négatives excessives [113]. Deux types de sites de sorption 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.

III.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 [114]. 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 :



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 degrés 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.

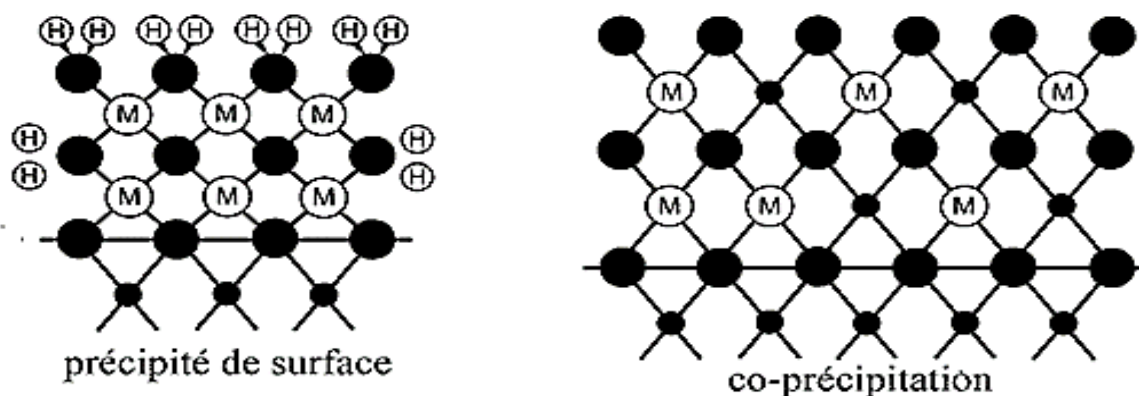


Figure 10 : Illustration de phénomènes de précipitation et de Co-précipitation de surface

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.

III.4 Échange 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 [115].

- **L'ionisation des groupes de surface**

La charge électrostatique de la surface d'un colloïde ou d'une suspension solide est généralement le résultat du phénomène d'ionisation des groupements de surface. En effet selon la valeur de pH des suspensions, les sites acides de type $>\text{S}-\text{COOH}$ ou $>\text{S}-\text{OH}$ peuvent se dissocier et conduire à des charges négatives de type $>\text{S}-\text{COO}^-$ et $>\text{S}-\text{O}^-$, ou à des charges positives associées à la protonation des sites acides conduisant à $>\text{S}-\text{COOH}_2^+$ et $>\text{S}-\text{OH}_2^+$. La figure suivante reporte la déprotonation et la protonation de ces groupements.

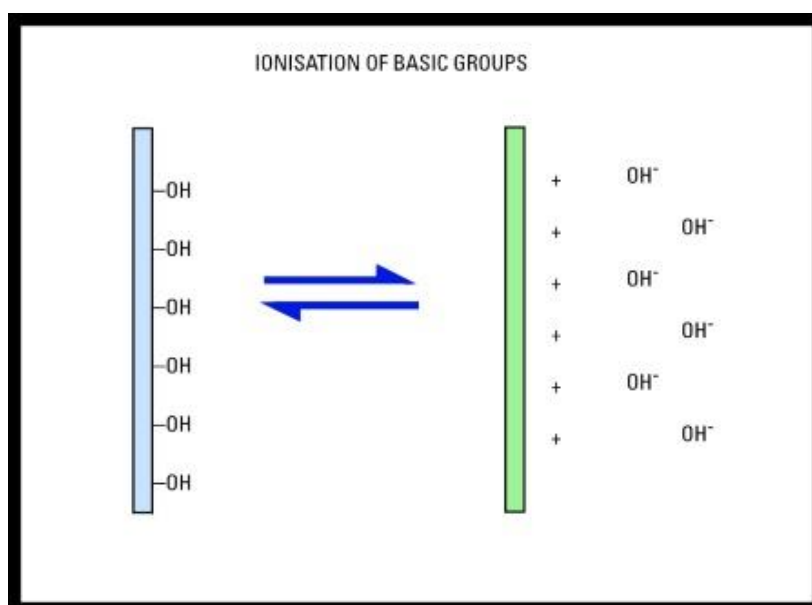


Figure 11 : Phénomène d'ionisation des groupements de surfaces inorganique ($>\text{S}-\text{OH}$).

III.5 Adsorption

L'adsorption se définit comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface de deux phases, selon un arrangement en deux dimensions. 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.

III.5.1 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) [116]. 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.

III.5.2 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".

III.5.3 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 [117,118,119].

Les mécanismes qui gouvernent les phénomènes à l'interface d'hydroxyde de fer restent mal élucidés et divers modes d'adsorption ont été proposés [120, 121,122].

- 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.

III.5.4 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 [123, 124].

III.5.5 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.

CONCLUSION

Le thème de recherche abordé dans le cadre de cette étude, d'un intérêt fondamental et appliqué évident a permis de développer une méthode de synthèse en vue d'élaborer des matériaux phosphatés susceptibles d'applications environnementales diverses. La méthode développée dans ce but, est une technique " Sol-Gel " inorganique qui est mise-à-profit à température ambiante.

Ce chapitre "**Revue bibliographique**" est un rappel détaillé des aspects physico-chimiques des interactions solide-liquide, de la théorie de la double couche, des réactions de complexation et nature des complexes de surface. Ce chapitre donne globalement toutes les notions de base nécessaires à la compréhension du sujet traité et permet plus généralement une meilleure appréhension et maîtrise des phénomènes à l'interface solide-liquide, pour une interprétation fondée et intelligible des interactions dont cette interface est le siège.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Préparation des solutions

Tous les réactifs sont de qualité analytique, et n'ont subi aucun traitement préalable. Ces réactifs dont l'acide phosphorique (H_3PO_4) (99%), le nitrate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (99%), l'hydroxyde de sodium (NaOH) (99%), l'acide nitrique (HNO_3) (99%) et les chlorures de sodium et de potassium (NaCl , KCl) sont obtenus auprès de Sigma Aldrich Chemical Co. Les diverses solutions utilisées sont préparées par emploi de l'eau bi-distillée. Les suspensions de phosphate de fer de teneur, m, sont réalisées dans des solutions 0,05M d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium. Ces solutions sont obtenues à partir de solutions mères 0,1M.

Le pH des suspensions examinées est ajusté par ajout de HNO_3 ou NaOH . L'insertion des cations Na^+ et K^+ dans les matrices phosphatées est menée en milieu aqueux, à différentes force ionique (0,1 ; 0,01 et 0,001M).

Le dosage du chrome (VI) est mené par la technique de dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après complexation par 1,5-diphénylcarbazine (Colorimétrie). La méthode retenue dans ce cas est la méthode EPA 7196A. Les solutions d'acide sulfurique 0,2N utilisées à ce propos, sont préparées par dilution d'une solution mère H_2SO_4 (0,5N). A cet effet, une masse de 0,2g du diphénylcarbazine est dissoute dans 100 ml d'acétone. Pour éviter la dégradation de cet indicateur coloré, la solution de l'indicateur coloré doit être conservée à l'abri de la lumière pendant une semaine.

I. Étude de la gélification des systèmes H_3PO_4 -Fe (III)

La gélification du fer (III) est effectuée pour des mélanges H_3PO_4 -Fe (III) de rapports molaires $R=\text{Fe}/\text{P}$ égal 1 et 1,5. A cet effet, un ajout rapide de la solution d'acide phosphorique de concentration bien définie, est effectué dans une suspension de nitrate de fer légèrement acidifiée par H_3PO_4 . Il faut noter que cet ajout est accompagné, dans tous les cas, par un refroidissement très important du système obtenu. La réaction entre l'élément métallique et l'acide phosphorique est immédiate et se traduit par un dégagement important de l'acide nitrique gazeux. L'étuvage des systèmes obtenus de rapport Fe/P égal à 1 :1 et 1,5 pendant une durée comprise entre 24 et 48 heures, conduit à des xérogels qui sont transparents lorsqu'ils sont élaborés à faible volume. Toute irradiation prolongée conduit à un matériau sous forme de poudre ou qui semble être une céramique. Ce phénomène de gélification peut être aussi réalisée par irradiation au four micro-ondes (800 w) pendant environ 15 secondes. Le gel est séché à l'étuve à 50 °C pendant environ 48 heures. Cette technique est mise à profit pour élaborer d'autres matériaux phosphatés [125].

Les xérogels de phosphate obtenu sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau bi-distillée et de

l'éthanol, et sont identifiés comme $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ amorphe par les techniques XRD et FT-IR associés. Une étude physico-chimique est développée pour déterminer le point de charge zéro (PZC) ainsi que le point Isoélectrique (IEP) de ces phosphates. Les variations de la charge de surface en fonction du temps d'hydratation, $Q = f(t)$, sont examinées à $\mu=0,01$ et $0,1$. Pour cela, le phosphate de fer de teneur égale à $0,75$, $1,25$, et $2,5$ g/L est suspendu dans des électrolytes NaCl ou KCl.

Les photos ci-après montrent, à titre indicatif, les xérogels élaborés à des valeurs de "R" égales à $1,0$ et $1,5$.



Figure 12 : Photos des matériaux phosphates de fer synthétisés à $R=1,5$



Figure 13 : Phosphate de fer $R=1:1$

II. Analyse potentiométrique- Chimie de surface

La méthode potentiométrique développée dans cette étude, cherche à définir les propriétés de surface d'une suspension à base de phosphate de fer (III). Les titrages mis à profit dans ce but, visent à définir les propriétés acido-basiques de la surface des solides suspendus sous forme de poudre dans des milieux aqueux. Pour cela, FePO_4 synthétisé est introduit dans 20 ml d'une solution d'acide nitrique $0,05\text{M}$, qui est dosée par $\text{NaOH } 0,05\text{M}$.

La réactivité de surface des sorbants est un phénomène d'échange ionique, qui intervient aussi bien dans l'adsorption d'espèces organiques qu'inorganiques. Ce phénomène dépend, outre du 'Point de Charge Zéro' et du point isoélectrique, du temps de contact ou d'hydratation du sorbant utilisé ainsi que de pH

du milieu aqueux. Ainsi, la connaissance de ces deux paramètres est primordiale pour l'usage de ces matériaux, dans des conditions optimales.

Pour déterminer les valeurs de PZC et de IEP, la technique potentiométrique est mise à en œuvre pour suivre la variation de pH des suspensions colloïdales de FePO_4 , en fonction du temps de contact. À cet effet, les dosages sont réalisés à des temps de contact variables et à des teneurs des phosphates comprises entre 0,75 et 2,5 g/L. Pour examiner l'effet des impuretés métalliques sur la surface des adsorbants, cette étude est entreprise aussi pour les systèmes **$\text{FePO}_4\text{-Cr (VI)}$** . Pour cela l'effet des impuretés métallique sur la chimie de surface de ce composé ferrique, ces dosages sont réalisés aussi pour les systèmes de phosphate de fer – HNO_3 (0,05 M) -Chrome (VI) à deux concentrations de Cr (VI), à savoir 10^{-4} et 5.10^{-4}M .

L'effet des ions alcalins sur la chimie de surface du matériau phosphaté est étudié pour des suspensions en présence de Na^+ ou K^+ , dont les concentrations sont comprises entre 0,001 et 0,1M. La teneur (m) des phosphates utilisés à cet égard est égale à 2,5 ; 1,25 ; et 0,75g/L, alors que le temps de contact est de 0,5, 1, 2 ,24 ,48 et 72 heures. L'acidité des milieux étudiés couvre un large domaine de pH qui est compris entre 2 et 14.

La teneur des sites actifs ($\overline{SOH}$) est déterminée à partir de cette analyse potentiométrique, alors que le point PZC et le point IEP sont obtenus par la méthode de pente qui consiste à étudier $\frac{\delta pH}{\delta t} = f(t)$.

III. Étude des complexes de surface du chrome (VI)

III.1 Traitement des effluents de tannerie - élimination du chrome (VI)

III.1.1 Prélèvement et conservation des échantillons

Les échantillons sont prélevés sur une ligne de tannage et concernent l'eau de tonneau, et l'eau de lavage. Ces échantillons qui sont destinés à l'analyse qualitative et quantitative des métaux sont stockés dans des récipients en verre qui sont préalablement traités selon le protocole suivant : lavage avec un détergeant, rinçage à l'eau distillée, immersion dans une solution d'acide nitrique à 2% et rinçage six fois à l'eau distillée. Les échantillons subissent une étape préalable de filtration. Cette dernière est réalisée par des filtres en polycarbonate dont la porosité est égale à 0,6 μm . Les échantillons ainsi obtenus sont conservés au réfrigérateur pour analyse puis traités et soumis à l'analyse chimique.

Afin d'éliminer les interférences liées à la matière organique, cette dernière est détruite selon le protocole suivant : un aliquote de 50 ml de l'échantillon sont attaqués par 10 ml d'un mélange de H_2SO_4 et HNO_3 concentrés, puis l'échantillon ainsi obtenu est refroidi puis transféré dans une fiole jaugée de 50 ml.

III.1.2 Analyse chimique

La spectrométrie d'émission atomique – plasma à couplage inductif (ICP-AES), également dite spectrométrie d'émission optique – plasma à couplage inductif est utilisée dans l'analyse qualitative

requis dans cette étude. Le spectromètre employé à cet égard est de type ICP-AES IRIS, Thermo Jarell Asch.

Les conditions expérimentales optimisées utilisées pour les analyses des échantillons sont les suivantes :

RF = 1750 W

Pression de nébulisation : 24 PSI

Débit égal à 150 rpm

Pour éviter d'éventuelles contaminations, les réactifs et les blancs sont préparés préalablement à toute opération d'analyse.

III.1.3 Composés inorganiques

Les composés identifiés par ICP-AES sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Eau du tonneau : phase liquide : Ca, Cr, Mg, C, Mn, Fe, Si

Eau de lavage : phase liquide : Cr, Mn, Ca, Fe, C, Mg, Si

L'analyse qualitative des effluents a montré la présence de chrome, magnésium, fer, calcium, carbone et manganèse, mais également de chlorure, bromure, nitrate, nitrite, sulfate, potassium, ammoniacque.

La détection de la majorité de ces éléments peut être expliquée en se rapportant aux produits rentrant dans la transformation de la peau en cuir .

En effet le tannage nécessite :

- Mélange de sulfate de Cr et de magnésie : La magnésie sert ici à augmenter le pH pour permettre la fixation de Cr sur la peau. Ce réactif justifie la présence de Cr et Mg et de sulfate dans les effluents.
- Sulfate de Cr : Il apporte avec le réactif précédent la quantité de Cr nécessaire au tannage
- Mélange d'acide et de sel. Le sel limite le gonflement de la peau en milieu acide (sinon le cuir casse)
- Acide citrique : utilisé dans l'étape de déchaulage et confitage, il permet de solubiliser le Ca. Le Ca provient aussi et surtout de l'eau utilisée.
- Chlorure d'ammonium : utilisé également dans l'étape de déchaulage et confitage. Il justifie la présence de chlorure et d'ammoniacque. Seule la présence de Mn ne peut être aujourd'hui justifiée.

La concentration en chrome de l'eau du tonneau obtenue est : 0,5 mg/L, ainsi que la concentration en chrome d'eau de lavage est : 0,35 mg/L.

III.1.4 Dosage du chrome (VI)

Le dosage spectrophotométrique de Cr (VI) est entrepris sur un volume de 5 ml de filtrat. Après un temps de contact bien défini, un prélèvement de 10 ml de suspension Fe (PO₄) - Cr (VI) est filtré puis soumis à l'analyse de Cr (VI). À cet égard, 5 ml de ce prélèvement sont introduit dans une solution composée de 4 ml d'acide sulfurique (2N) et de 0,2ml du réactif acétone-diphénylcarbazide.

L'étalonnage du spectrophotomètre est entrepris par des solutions standards de concentrations bien définies et égales à 5, 4, 3, 2 et 1 mg L⁻¹. Ces dernières sont obtenues à partir de la solution standard de teneur en Cr (VI) égale à 5 mg L⁻¹.

Le spectrophotomètre utilisé est de type HANA (C200 MULTIPARAMETER Ion Specific Meter), alors que le pH mètre employé est de marque HANA instruments MICROPROCESSOR pH-Meter .

III.1.5 Chimie de surface de Fe (PO₄)

La chimie de surface est entreprise pour des phosphates ferriques synthétisés à des rapports Fe/P de valeurs égales à 1,0 et 1,5. Les caractéristiques acido-basiques de ces matériaux, requises à cet effet, sont définies par la méthode conventionnelle de pH-métrie.

Le tracé pH=f(t) permet de déterminer la variation de pH du milieu de la suspension en fonction du temps de contact, et du rapport Fe/P. Le point de charge nulle (PZC) et le point isoélectrique sont déterminés par la méthode de pente qui consiste à étudier $\frac{\delta pH}{\delta t} = f(t)$.

La distribution du chrome (VI) entre la phase aqueuse et l'adsorbant FePO₄ est définie par le coefficient de distribution D. La sorption de Cr (VI) dépend de trois variables qui sont la masse de la suspension, le pH du milieu aqueux et le temps de contact 't'. L'étude des variations logarithmiques logD=f(pH) est menée à des teneurs de FePO₄ comprises entre 1 et 5 mg L⁻¹ et à différents temps de contact.

IV. Étude Structurale

L'étude structurale est menée sur des Xérogels phosphatés de fer obtenus par simple vieillissement à température ambiante, du système FeX₃ (X=NO₃⁻, Cl⁻) –H₃PO₄. Ces Xérogels sont élaborés sous forme de films minces et de bloc de céramique ou de poudre. Les techniques utilisées, à cet égard, sont la diffraction des RX et la spectroscopie d'absorption (I.R). Ces techniques sont utilisées conjointement à l'analyse thermique différentielle (ATD) et à l'analyse thermogravimétrique pour suivre l'évolution thermique de ces xérogels (ATG). La morphologie et la texture du solide est définie par la méthode de microscopie électronique à balayage (MEB) et par mesure de surface spécifique et de porosité (BET).

IV.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les xérogels examinés sont finement broyés et analysés aux rayons X par un diffractogramètre de type SIEMENS D5000, utilisant, comme anticathode, le cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$. Pour déterminer la structure des composés synthétisés, les résultats de diffraction RX, à savoir les distances inter-réticulaires, sont traités à l'aide des programmes TREOR90 et DICVOL91[126].

IV.2 Analyse par spectroscopie d'absorption (I.R)

L'analyse par spectroscopie de vibration I.R, est utilisée de façon complémentaire afin de caractériser les xérogels obtenus à température ambiante et suivre leur évolution avec la température.

L'enregistrement des spectres I.R dans le domaine $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ est réalisée à l'aide d'un spectromètre IR de type PERKIN ELMER 577 ou à l'aide d'un spectromètre IR 1600 FTIR. Les échantillons étudiés sont vigoureusement broyés dans KBr et mis sous forme de pastilles. La figure 14 décrit le schéma de principe d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier.

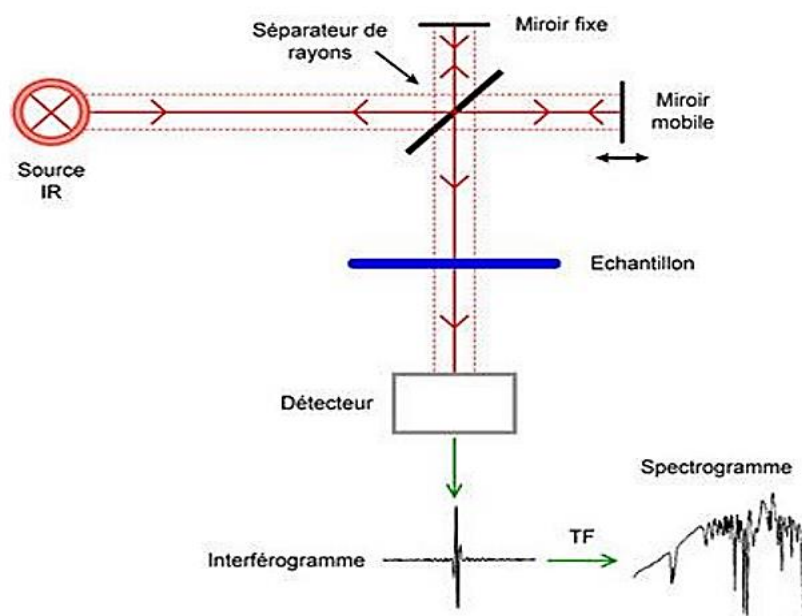


Figure 14 : Schéma de principe du spectromètre infrarouge.

IV.3 Analyse thermique

Les propriétés physico-chimiques des phosphates hydratés, évoluent beaucoup en fonction de la température. C'est pour cette raison que ces matériaux sont soumis à une analyse thermique. Les principales techniques de l'analyse thermique, que nous avons utilisés sont :

La thermogravimétrie ATG, qui mesure le changement de masse des échantillons en fonction de la température et qui donne aussi les dérivées de la masse des échantillons (DTG) en fonction de la température. Cette analyse est réalisée à l'aide d'un appareil de type SETARAM.

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de mettre en évidence les phénomènes thermiques, qui peuvent avoir lieu lors de la déshydratation ou de la décomposition des composés examinés. L'appareil utilisé à cet égard est de type SETARAM.

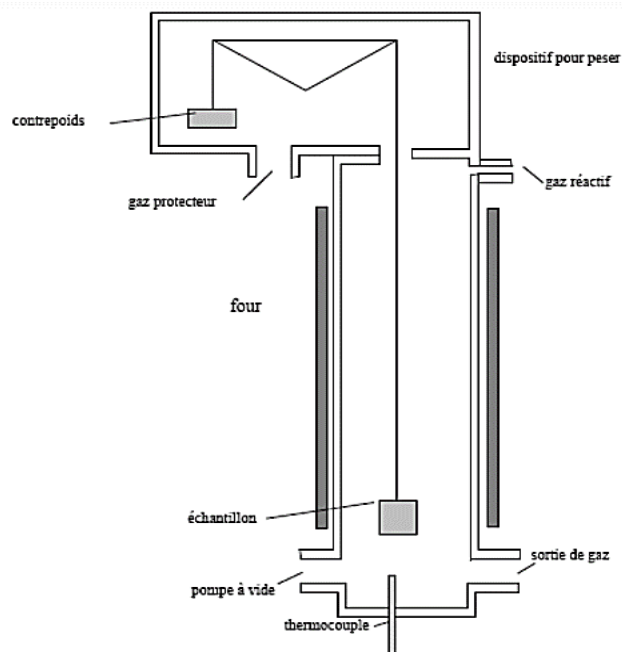


Figure 15 : Principe de base du dispositif expérimental ATG

IV.4 Imagerie en microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) dite aussi Scanning Electron Microscopy (SEM) est conduite avec un microscope haute résolution de type Leo DSM 982 Gemini instrument. Ce système est muni d'un détecteur au silicium qui permet de réaliser une analyse élémentaire par spectrométrie de rayons X (EDX : Energy Dispersing X-Ray Spectrometry).

Les échantillons à examiner sont déposés sur un scotch carbone conducteur, et sont ensuite soumis à une métallisation Pt/Pd (platine/ palladium).

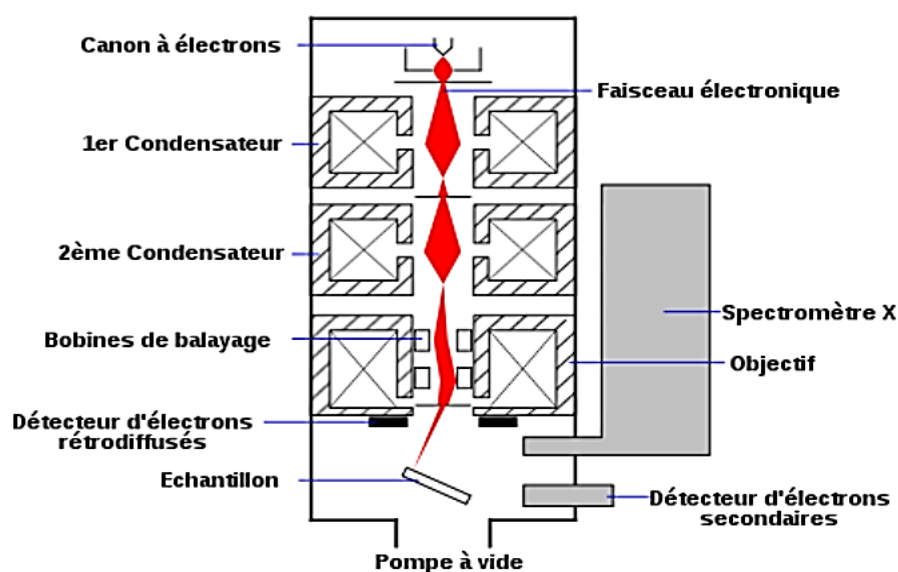


Figure 16 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie)

IV.5 Mesure de la surface spécifique et de porosité

La texture d'un matériau solide est définie par sa surface spécifique, son volume poreux et la distribution de ses pores. Il convient de noter qu'à l'état solide, les phosphates de fer (III) présentent, des surfaces spécifiques relativement faibles et sans porosité interne [127]. A cet effet, la caractérisation de ces solides s'est donc limitée à la mesure de leur surface spécifique par BET par dispersion d'azote en volumétrie à -196°C, à l'aide d'un appareil de type COULTRONICS automatisé.

Conclusion

Ce chapitre donne un aperçu sur le matériel et les méthodes expérimentales utilisés, et présente les conditions de gélification des systèmes H_3PO_4 -Fer (III). Il présente en premier lieu, une description générale du procédé de gélification de ce système phosphaté et de la procédure expérimentale adoptée pour décrire les propriétés de surface du phosphate FePO_4 obtenu. Les traitements chimiques des effluents de tannerie sont présentés dans ce chapitre, ainsi que les techniques structurales, et ce afin de mieux comprendre le phénomène de surface. Les techniques utilisées, à cet égard, sont la diffraction des RX et la spectroscopie d'absorption (I.R). Pour suivre l'évolution thermique des xérogels, ces techniques sont utilisées conjointement à l'analyse thermique différentielle (ATD) et à l'analyse thermogravimétrique (ATG). La morphologie et la texture du solide est définie par la méthode de microscopie électronique à balayage (MEB) et par mesure de surface spécifique et de porosité (BET).

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie I : Caractérisation des phosphates de fer synthétisés

L'étude structurale est menée sur des xérogels des matériaux phosphatés de fer obtenus par vieillissement du système $\text{FeX}_3(\text{X}=\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-)-\text{H}_3\text{PO}_4$ à température ambiante. Ces xérogels sont élaborés sous forme de poudre. Les techniques utilisées, dans ce cas sont la diffraction des RX, la spectroscopie d'absorption (I.R) et microscope électronique à balayage (MEB). Ces techniques sont utilisées conjointement à l'analyse thermique différentielle (ATD) et à l'analyse thermogravimétrique pour suivre l'évolution thermique (ATG) de ce xérogels.

I- Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes DRX des poudres synthétisées sont donnés dans la **Figure 17** pour les deux rapports $R=\text{C}_{\text{PO}_4}/\text{C}_{\text{fer}} = 1$ et $R=\text{C}_{\text{PO}_4}/\text{C}_{\text{fer}} = 1,5$. Le précipité insoluble a été identifié comme étant du phosphate de fer complètement amorphe pour le $R=1$.

Alors qu'à ($R=1,5$), on peut voir, que les diagrammes DRX du phosphate synthétisé ne montre pas de pics intenses et larges indiquant un phosphate de fer amorphe on peut dire que le phosphate de rapport molaire 1,5 est moyennement cristallisé.

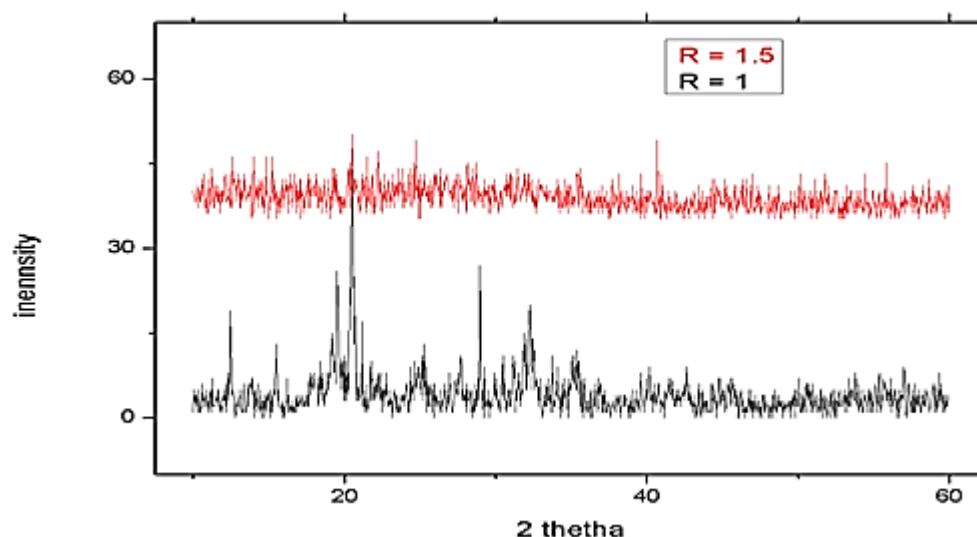


Figure 17 : Diffractogrammes des xérogels obtenus dans Le système Fe (III)- H_3PO_4 pour le $R=1$ et pour le rapport = 1,5.

II- Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre FT-IR est présenté dans la **Figure 18** et est normalisé à l'intensité du (PO) (bande d'étirement P-O) à 1085 cm^{-1} .

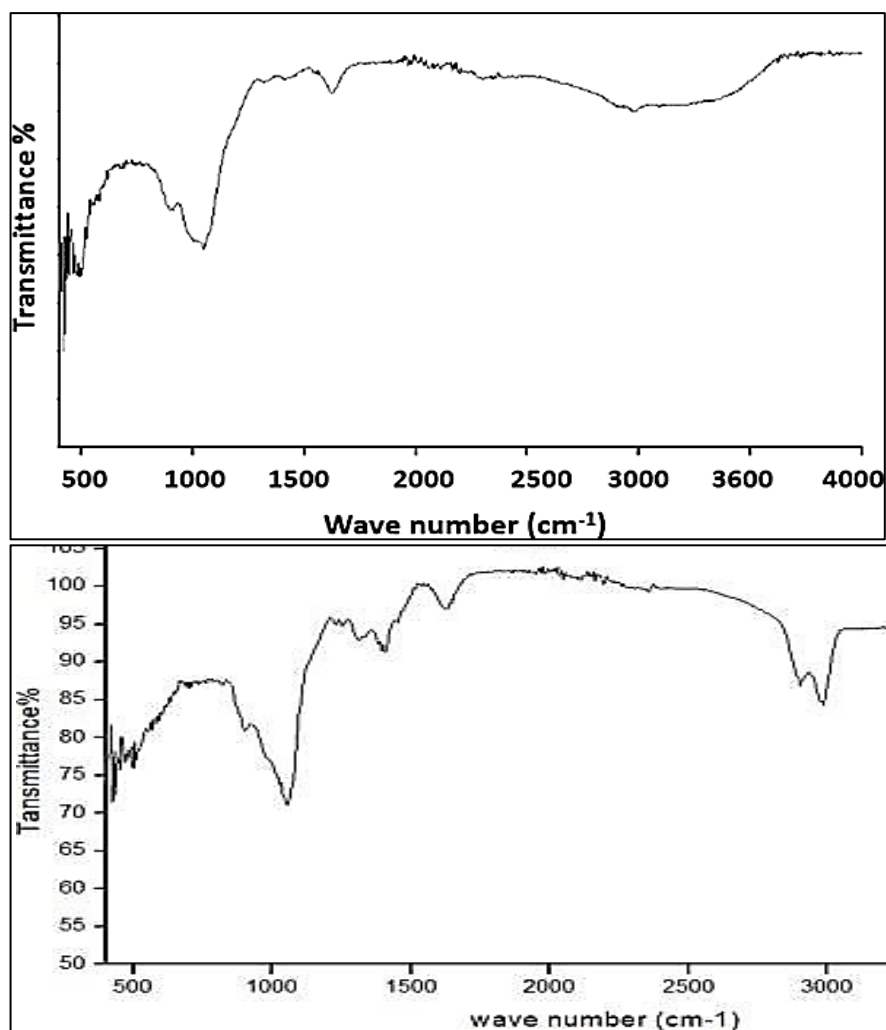


Figure 18 : (A) Spectre FTIR du phosphate de fer synthétisé R=1, (B) Spectre FTIR du phosphate de fer synthétisé R=1,5.

Les bandes de vibration sont attribuées aux modes vibratoires fondamentaux, de PO_4^{3-} et H_2O . Les bandes dans la région $3600\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'étirement OH de l'eau, et aux groupes hydroxyle du phosphate acide. La bande de flexion HOH de l'eau sorbée apparaît à 1640 cm^{-1} .

La bande d'étirement P-O apparaît autour de 1000 cm^{-1} , et l'épaule à 900 cm^{-1} est associée au mode de déformation O-P-O. L'élargissement de la bande à 1000 cm^{-1} est observé avec le temps de vieillissement, conduisant à des décalages de nombres d'onde plus élevés.

Comme indiqué précédemment, une augmentation de l'acidité du phosphate de fer est également observée avec le temps de vieillissement, ce qui entraîne l'augmentation du pic de flexion caractéristique O-P-O à 900 cm^{-1} [125]. Deux bandes de plus basse fréquence apparaissant à 640 et 540 cm^{-1} sont associées aux modes de flexion des groupes OH structuraux et P-O, respectivement.

La **figure 18** (B) présente le spectre FTIR du rapport 1,5 est normalisé à l'intensité du (PO) (bande d'étirement P-O) à 1044 cm^{-1} . Les groupes fonctionnels du phosphate de fer et du matériau précurseur sont présentés dans la **Figure 18**. La présence de bandes de faible intensité dans la gamme

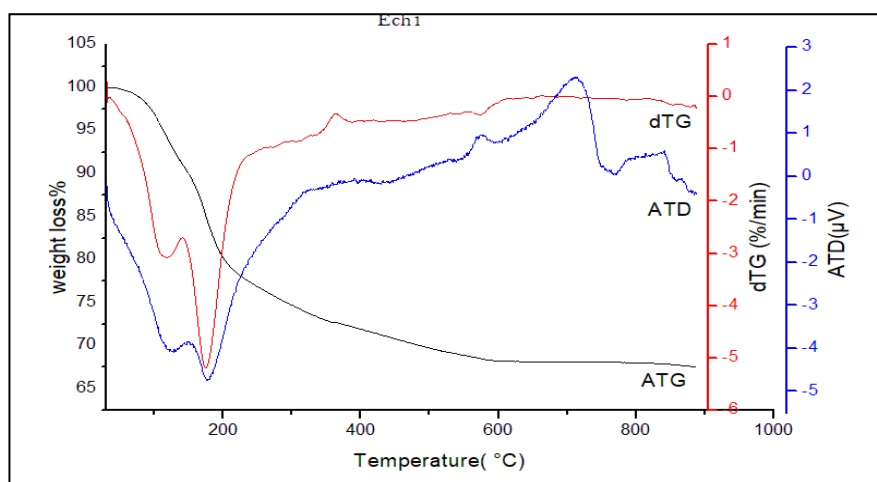
3600-2700 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'étirement de l'hydroxyle de l'eau et du phosphate acide. La bande IR observée à 1640 cm^{-1} est associée à la forte liaison hydrogène des molécules d'eau aux anions phosphates. La bande large et intense à 1044 cm^{-1} et la bande faible à 900 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'étirement P-OH de HPO_4^{2-} [128-131] L'échantillon précurseur présente également un pic de vibration d'étirement symétrique de la liaison P-O à 1428,66 cm^{-1} , un pic de vibration d'étirement symétrique de la liaison P-O à 526,13 et 1047,63 cm^{-1}

III- L'analyse thermique DTA-TGA

L'analyse thermique du matériau phosphate est réalisée par ATG-ATD, les résultats sont présentés dans la **Figure 19**.

Deux pics endothermiques à 115 et 175 °C sont observés sur les courbes de DTA. Une perte de masse rapide de 19,6% sur les courbes TG est associée à une déshydratation rapide de ce phosphate qui est cohérente avec le contenu en molécules d'eau cristalline dans $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Un second phénomène de déshydratation exothermique avec une faible perte de masse est observé à des températures de 370 °C. Comme discuté précédemment, ce processus de déshydratation ne concerne que des réarrangements mineurs de la charpente, alors que la structure n'est pas détruite.

Un pic exothermique apparaissant à 590°C correspond à la condensation du phosphate dans une chaîne polymérisée par un hydroxyle. Cette polymérisation est associée à une perte de masse et formation d'un pyrophosphate amorphe, comme rapporté dans la littérature [132,133]. À des températures plus élevées, aucune perte de masse appréciable n'est observée sur les courbes TG.



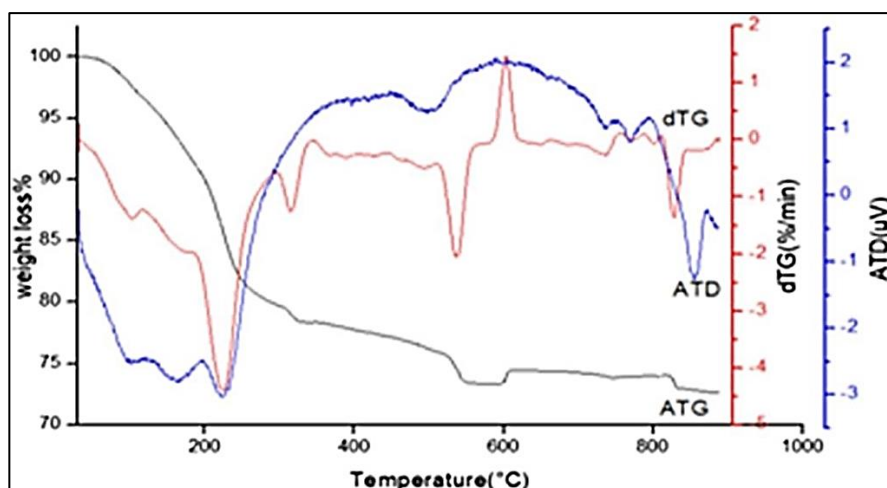


Figure 19 : (A) DTA-TGA du phosphate de fer amorphe pour R=1, (B) DTA-TGA du phosphate de fer amorphe pour R=1,5.

Les résultats obtenus du rapport molaire 1,5 des matériaux phosphatés sont présentés dans la **Fig. 19 (B)**. La courbe ATD indique des pics endothermiques propres apparaissant à 225, 370 et 540 °C. Le premier pic associé à une perte de masse de 15.1 % sur la courbe TG est lié à une déshydratation rapide de **Fe₂(HPO₄)₃·4H₂O**.

Le deuxième pic avec une faible perte de masse est dû à une décomposition initiale impliquant la déshydratation de la matrice phosphate.

Le troisième pic représente la décomposition essentielle qui correspond à la condensation du phosphate dans laquelle une chaîne hydroxylée polymérisée est obtenue sans destruction de la structure. Le processus de polymérisation qui se produit est associé à une perte de masses d'environ 1,4 % [134, 135,136].

Un pic exothermique évident à 605 °C, accompagné de trois pics minuscules à 762 °C et 795 °C, et d'un pic endothermique à 815 °C, est attribué à la transformation de phase. Comme montré précédemment, les pics minuscules sont associés à une transformation structurale en trois étapes de la structure du phosphate de fer [135,136].

IV- Microscopie électronique à balayage

La technique MEB est utilisée pour examiner la morphologie physique de surface du phosphate de fer. La **figure 4** montre les images MEB avec un grossissement de 1000 x et une barre d'échelle de 10 μm. La micrographie montre que les particules sont uniformément assemblées et présentent une morphologie irrégulière. La surface poreuse se traduit par une augmentation considérable du nombre de particule méso structurée agglomérée, ce qui est plus pratique pour la diffusion des ions métalliques dans la matrice phosphate[137]. La composition et la pureté de ce phosphate synthétisé sont établies par spectroscopie de rayons X (EDX), le spectre est présenté dans la **figure 5**. Comme indiqué, aucune impureté pouvant être attribuée à une contamination des précurseurs chimiques n'est détectée [138].

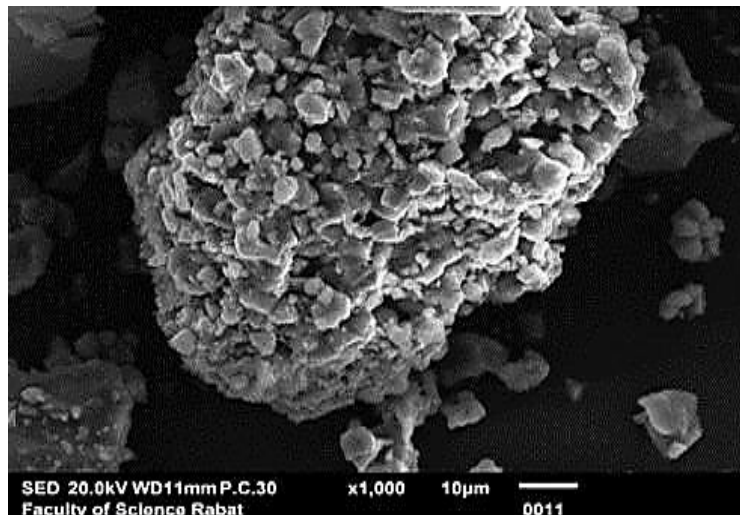


Figure 20 : Image MEB du $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ synthétisé.

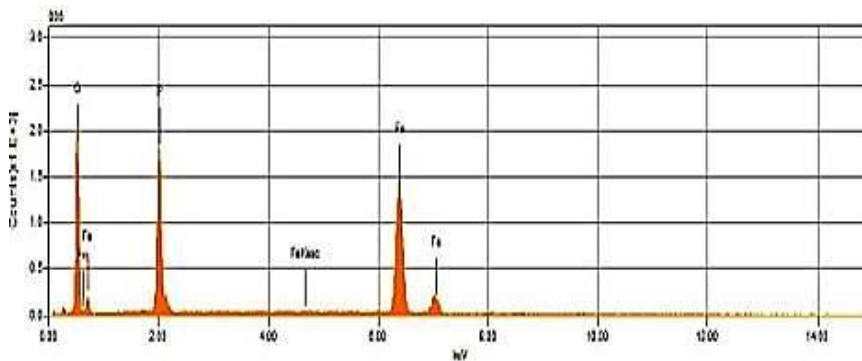


Figure 21 : Spectres EDX du phosphate de fer synthétisé.

La **figure 22** montre la micrographie MEB et son image de spectroscopie de rayons X (EDX) obtenue avec un grossissement de $1000\times$ et une barre d'échelle de $20\ \mu\text{m}$. Il est montré que la surface du phosphate est poreuse et composée de Fe, P et O, confirmant la pureté des matériaux phosphatés. Les études SEM montrent que les agglomérats sont en plaques et de structure sphérique. Les agrégats sphériques sont formés par des amas de petites particules qui sont caractérisées par une faible densité et une faible surface de contact. Ce résultat, qui se traduit par une surface spécifique plus élevée, est associé à une plus grande porosité [139]. Ces phosphates sphériques semblent appropriés pour de meilleures performance électrochimique et diffusion des ions Li [140].

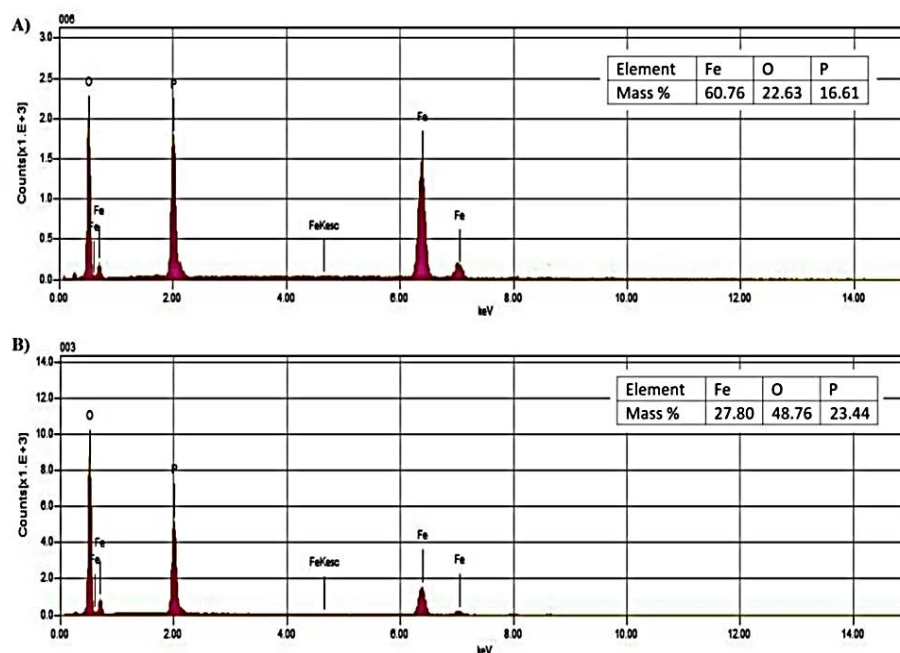
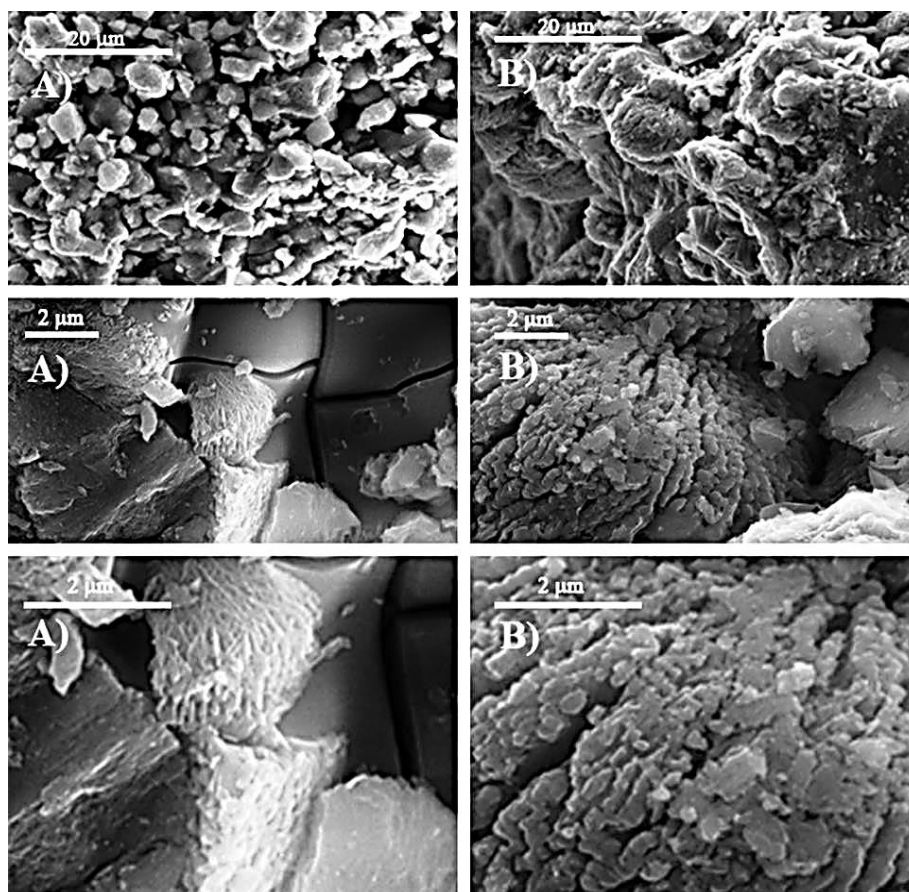
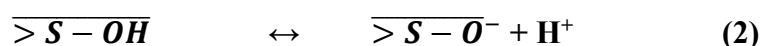
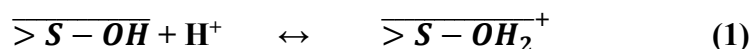


Figure 22 : A) Image MEB et résultats EDX du phosphate de fer pour $\text{Fe/P}=1,48$; B) Images MEB et résultats EDX du phosphate de fer avec $\text{P/Fe}=1,66$.

Partie II : Chimie de surface

Le but des divers dosages potentiométriques est de déterminer les propriétés acido-basiques des suspensions de phosphates de fer et des systèmes [**K**-FePO₄ ; **Na**-FePO₄ ; **Cr**-FePO₄]. Ces propriétés sont attribuées à l'équilibre du phénomène d'adsorption ou de désorption des protons par la surface de ces matériaux. Les réactions de protonation de surface / déprotonation impliquées dans ce cas sont bien décrites par le modèle 'site deux pka'. Selon ce modèle les propriétés acide-bases de la surface du phosphate considéré sont dus à l'adsorption et désorption de H⁺ par un seul site (> **SOH**) amphotère :



Avec $\overline{>S-OH} \equiv \overline{>PO_4H}$

Les espèces surlignées appartiennent à la phase solide.

I- Dosages potentiométriques

L'examen des variations de pH=f(V_{NaOH}) est réalisé dans des systèmes à différentes masses du phosphate considéré (m=2,5 g, 1,25 g et 0,75 g/L), à différents temps de contact (30 min, 1 H, 2 H, 24 H, 48 H et 72 H).

I-1- Dosage potentiométrique à temps variable (PTT) pour R= 1

Les titrages du système FePO₄-NaOH (0,05N) sont réalisés sur les suspensions de phosphates de fer dans 20 ml de HNO₃ (0,05N).

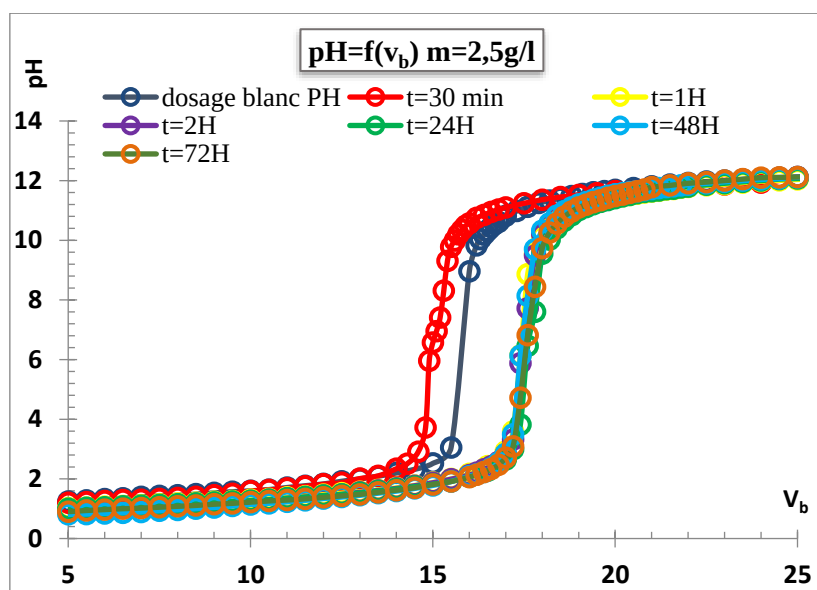
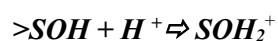


Figure 23 : Dosage potentiométrique du système FePO₄-HNO₃ réalisé à m=2,5 g/L avec t=30 min, 1H, 2H, 24H, 48H et 72H.

Il apparait que, le phosphate considéré présente un caractère acide, plus marqué pour un temps de contact (T_c) supérieur à $t=30$ min.

La réaction mise à profit dans ce cas est :



Toutefois lorsque le temps d'hydratation, devient important de l'ordre de 30 min ou légèrement supérieur, l'orthophosphate ferrique montre un caractère légèrement moins acide. Ce caractère est associé à la formation d'une charge de surface négative selon :

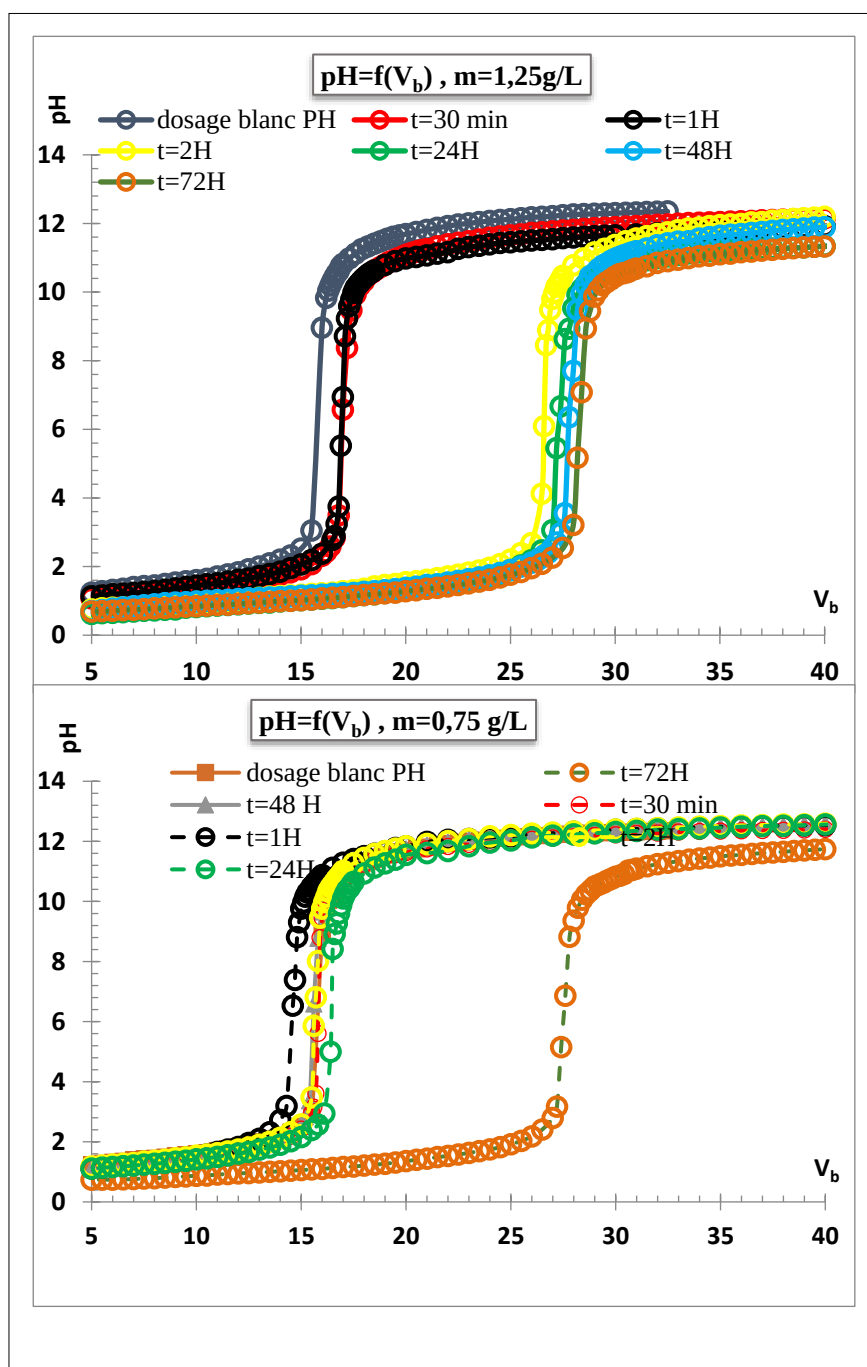
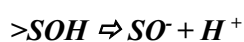


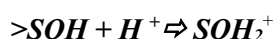
Figure 24 : Titrages du système $FePO_4-HNO_3$ réalisé à $m=1,25 \text{ g/L}$ et $0,75 \text{ g/L}$ avec $t=30 \text{ min}$, 1 H , 2 H , 24 H , 48 H et 72 H .

On note que pour $m=1,25$ g/L, le phosphate considéré présente un caractère acide, pour tous les temps de contact (T_c).

La réaction mise à profit dans ce cas est : $>SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+$

Pour $m=0,75$ g/L, Il apparaît que pour un temps de contact (T_c) inférieur à $t=72$ H, le phosphate considéré présente un caractère moins acide. Ce caractère est accompagné de la formation d'une charge de surface qui est positive.

La réaction mise à profit dans ce cas est :



Pour $t=30$ min et $t=2$ H les courbes sont similaires à celle du blanc donc le phosphate de fer présente un comportement neutre. Ce qui signifie que la charge est nulle.

À $t=72$ H, l'orthophosphate ferrique montre un caractère acide marqué. Ce caractère est associé à la formation d'une charge de surface négative selon :



I-2- Dosage potentiométrique à masses variables (PMT) pour $Fe/PO_4=1$

L'examen des variations de $pH=f(V_{NaOH})$ est réalisé dans des systèmes à différents teneurs en phosphate considéré ($m=2,5$ g, $1,25$ g et $0,75$ g/L), à différents temps de contact (30 min, 1H, 2H, 24H, 48H et 72H). Les titrages du système $FePO_4-NaOH$ (0,05N) sont obtenus en mettant en suspension le phosphate considéré dans 20 ml de HNO_3 (0,05N).

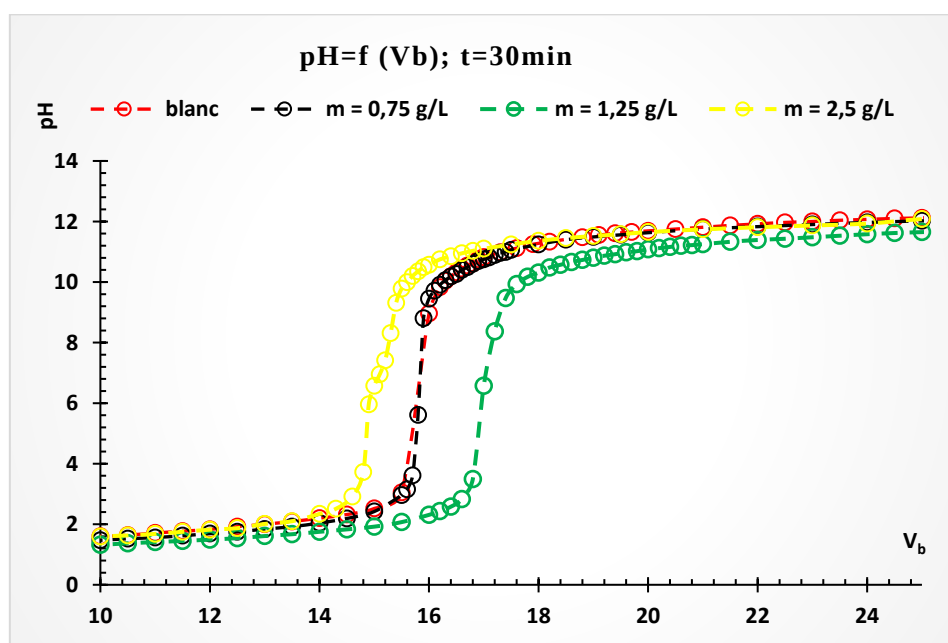


Figure 25 : Dosage potentiométrique du système $FePO_4-HNO_3$ réalisé à $t=30$ min avec divers teneurs de ph. Fer (2,5g, 1,25g et 0,75g/L)

Il apparaît que pour la teneur 2,5 g/l, la charge de surface du phosphate ferrique est négative. Concernant la teneur 0,75g/l, de ce phosphate présente un caractère neutre ceci signifie que la charge de surface est

nulle, pour la dernière teneur qui est égale à 1,25 g/l présente un comportement acide plus marqué que les autres .

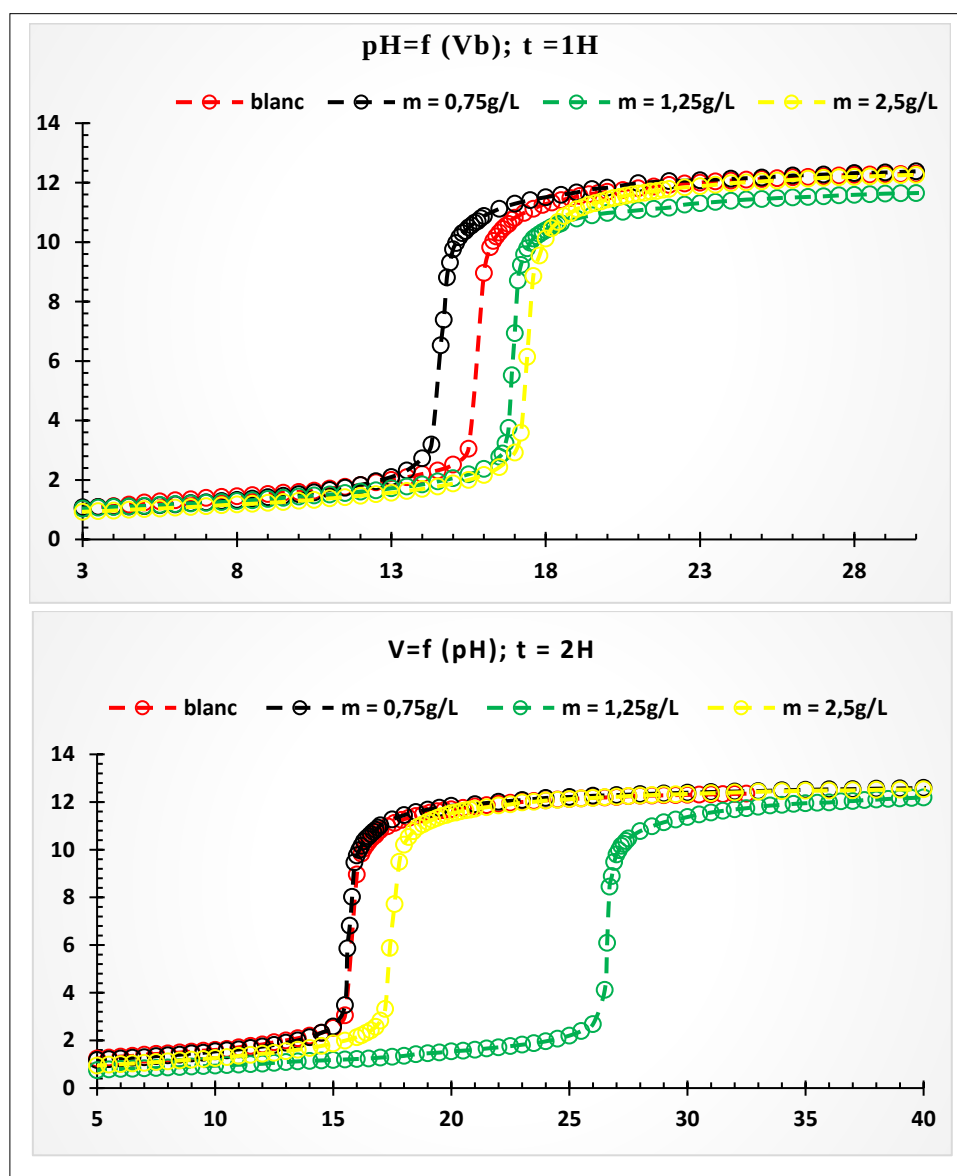


Figure 26 : Dosages potentiométriques du système phos.fer-HNO₃ réalisé à t = 1H et 2 H avec divers teneurs de FePO₄ (2,5g, 1, 25 g et 0, 75 g/L)

Il ressort de cette **figure 26** que pour le temps de contact t=1H aux teneurs 2,5 g/l, 1,25 g/l de la suspension phosphorique correspond un comportement acide (avec des volumes de neutralisation V=17 ml, V=16,8 ml), la charge de surface du phosphate ferrique est donc négative, concernant la teneur 0,75 g/l de ce phosphate elle présente un caractère basique avec une charge de surface positive V=14 ml.

Pour T_{ct} = 2H la teneur de la suspension la plus faible est neutre alors que pour les autres teneurs le comportement est acide.

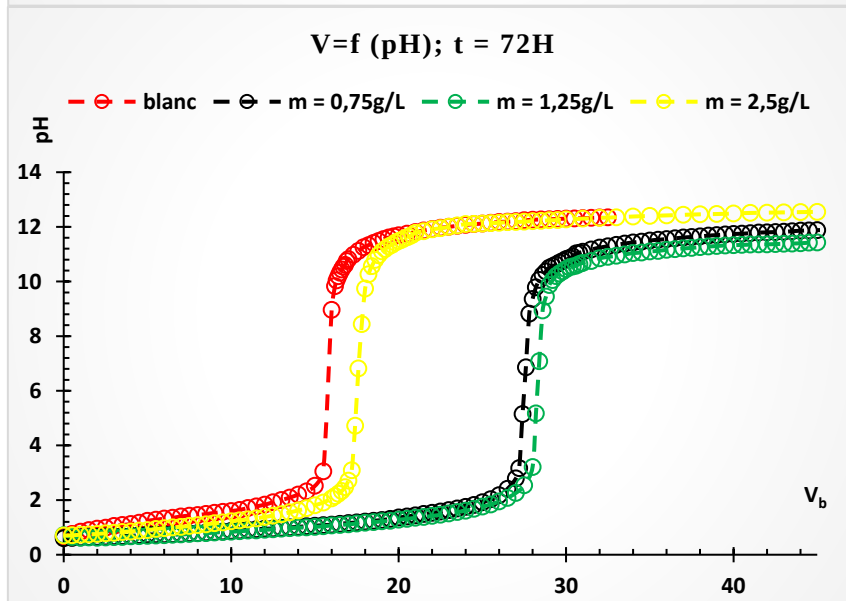
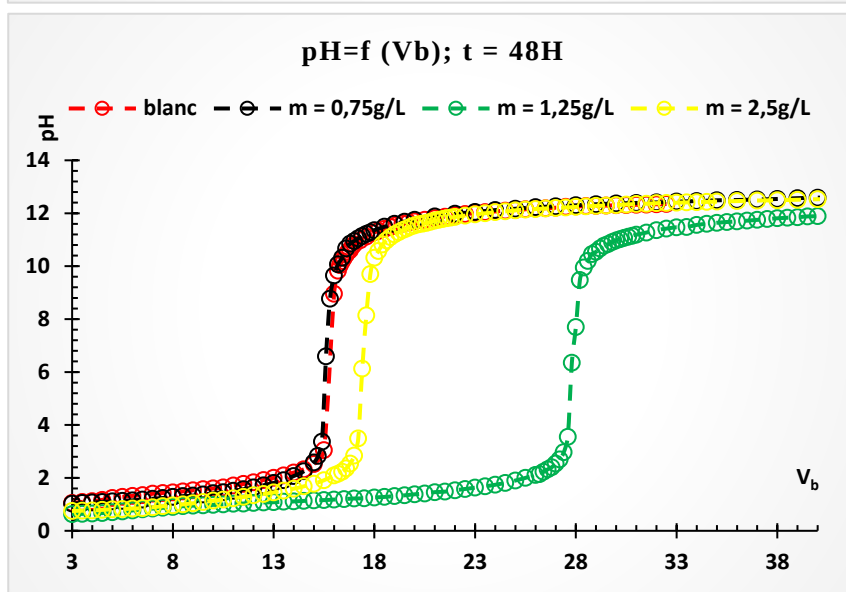
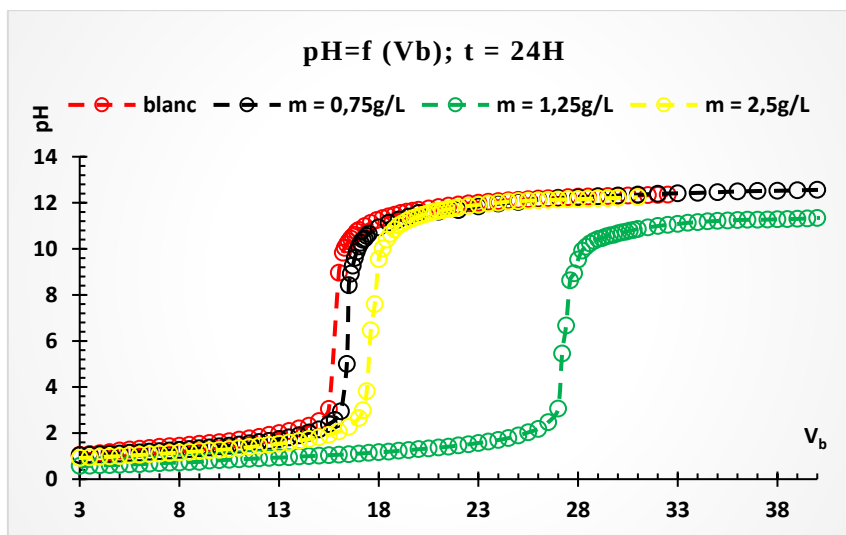


Figure 27 : Titrages du système FePO_4 - HNO_3 réalisé à $t = 24 \text{ H}$, 48 H et 72 H avec divers teneurs de FePO_4 (2,5g, 1, 25 g et 0, 75 g/L)

Il apparait que pour $T = 24 \text{ H}$ le comportement du phosphate utilisé est acide, ce caractère correspond à une charge de surface négative. Les volumes de neutralisation sont respectivement pour $m=0,75\text{g/L}$, $V=16 \text{ ml}$, pour $m=1,25\text{g/L}$, $V=27,5 \text{ ml}$, pour $m=2,5 \text{ g/L}$, $V=17 \text{ ml}$.

À $T=48 \text{ H}$, On note que pendant ce temps de contact la suspension de teneur la plus faible est neutre alors que pour les autres teneurs le comportement est acide et la teneur $1,25 \text{ g/L}$ correspond au comportement le plus acide avec un volume d'équivalence = 28 ml .

Il apparait que pour $t=72 \text{ H}$ les teneurs inférieures à $m=1,25 \text{ g/l}$ correspondent à un comportement acide avec $V(0,75 \text{ g/L})=27 \text{ ml}$ et $V(1,25 \text{ g/L})=28 \text{ ml}$ ce comportement est accompagné par une charge de surface négative, pour la teneur $2,5\text{g/l}$ de la suspension du phosphate ferrique présente un caractère légèrement acide avec un volume d'équivalence égale à 17 ml .

I-3- Dosage potentiométrique à temps variable (PTT) pour $\text{Fe} / \text{PO}_4 = 1,5$

Les dosages de 20 ml de la suspension HNO_3 ($0,05\text{N}$) -(Sorbant (FePO_4) (m)) sont effectués avec une solution $0,05\text{M}$ NaOH . Les résultats obtenus sont donnés sous forme de courbes $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$. Ces dosages sont réalisés pour diverses teneurs, m , du composé phosphaté considéré et différents temps de contact (T_C), T_C a varié dans cette étude entre 30 min et 72 heures . La figure suivante montre les variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ obtenues à différents temps de contact (T_C) pour des teneurs $2,5 \text{ g}$, $1,25 \text{ g}$ et $0,75 \text{ g/L}$ des phosphates synthétisés.

Les résultats obtenus montrent l'existence de deux volumes d'équivalence ; V_{e1} , et V_{e2} obtenus respectivement pour $\text{pH}>7$ et $\text{pH}<7$. V_e est le volume d'équivalence du blanc (NaOH ($0,05\text{M}$) ; HNO_3 ($0,05\text{M}$)).

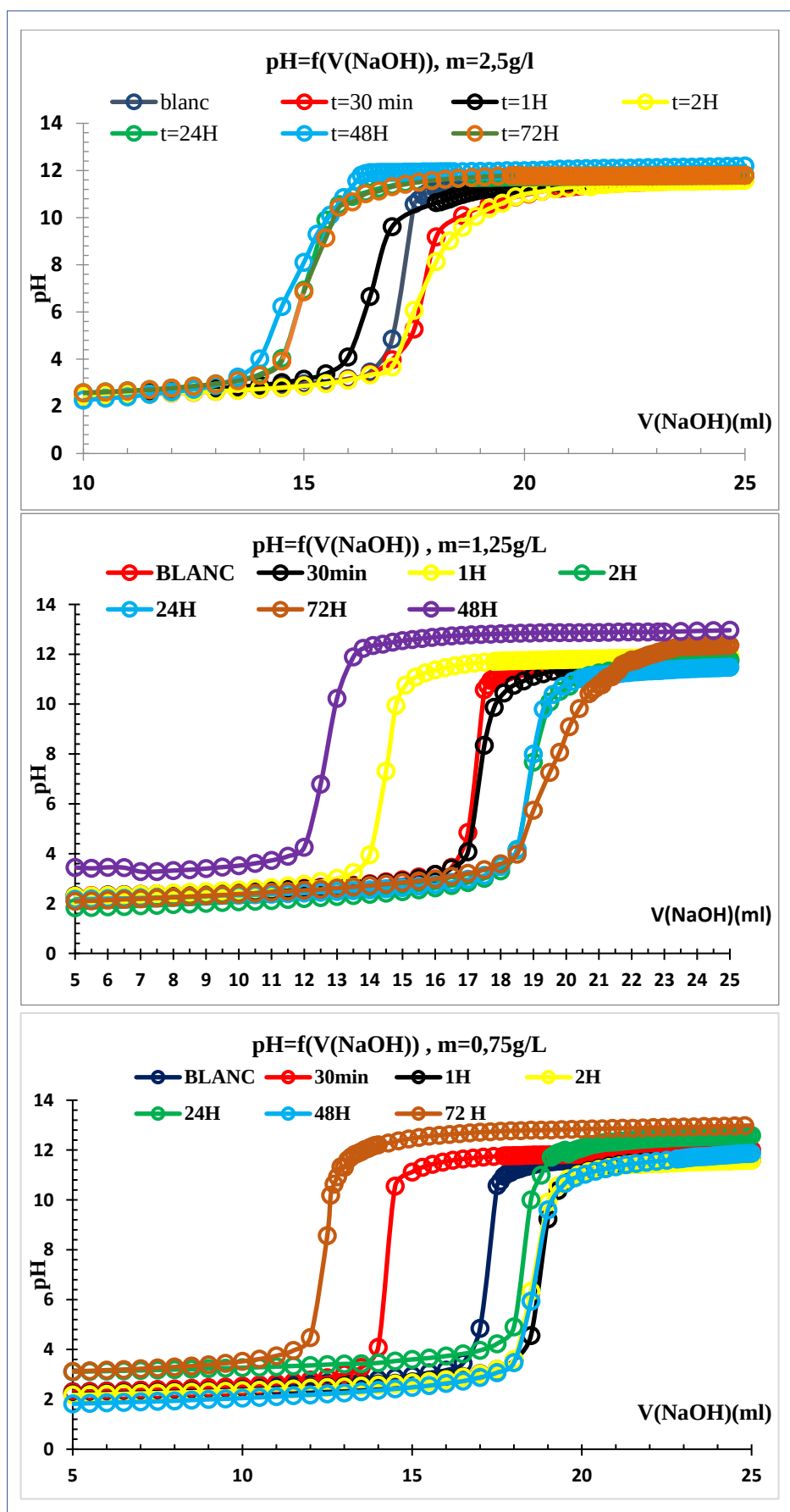


Figure 28 : Variations $\text{pH} = f(V(\text{NaOH}))$ des systèmes $(\text{FePO}_4\text{-HNO}_3)$ (0,05N), obtenues pour $T_c = 30 \text{ min}, 1 \text{ H}, 2 \text{ H}, 24 \text{ H}, 48 \text{ H}$ et 72 H à $m(\text{FePO}_4) = 2,5 \text{ g}, 1,25 \text{ g}$ et $0,75 \text{ g/L}$, lors du titrage par $C_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ M}$.

Pour $m=2,5\text{g/L}$, On note que pour un T_c supérieur à 2H le comportement de la suspension phosphatée devient moins acide que le témoin utilisé. la variation $\text{pH}=f(V_{(\text{NaOH})})$ de ce composé phosphaté pour $T_c \leq 2\text{H}$ indique un comportement presque neutre.

Ces résultats permettent d'écrire :

$$V_e=17,1\text{ml}$$

$$V_{e1} = 17,5 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} = 8.10^{-6} \text{ mole/g.}$$

Les résultats du titrage $\text{pH}=f(V)$ pour $m=1,25\text{g/L}$ permettent d'écrire :

$$V_e=17,1\text{ml}$$

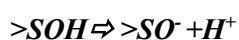
$$V_{e1} = 19,4 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} = 9,2.10^{-5} \text{ mole/g.}$$

Concernant le titrage $\text{pH}=f(V)$ de la suspension phosphaté $m = 0,75\text{g/L}$, il apparait que, pour ($T_c = 1\text{H}, 2\text{H}, 24 \text{ H}$ et 48H), les phosphates de fer présentent un caractère acide . Ce caractère est généralement associé à la formation d'une charge de surface, Q , qui est négative.

La réaction mise à profit dans ce cas est :



$$Q = [>SO^-] \text{ (Coulomb/ g)}$$

$$V_e=17,1\text{ml}$$

$$V_{e1} = 18,7 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} = 1,06.10^{-4} \text{ mole/g.}$$

I-4- Dosage potentiométrique (PTT) du système $\text{FePO}_4\text{-Na-HNO}_3$ (0,05M)

Le dosage des systèmes $\text{FePO}_4\text{-Na-HNO}_3$ après des temps de contact de 30 min, 1H, 2 H, 24 H 48 H et 72 H des différentes suspensions phosphatées {2,5 g ; 1,25 g et 0,75 g/L} et dans des milieux NaCl de différentes forces ioniques 0,001M ; 0,01M et 0,1M, ont été entrepris.

La figure suivante présente les variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ pour $[\text{NaCl}]=0,001\text{ M}$ et $m(\text{FePO}_4) = 2,5\text{ g/L}$

Il convient d'indiquer que V_e , et V_{e1} désignent respectivement les volumes obtenus à l'équivalence pour le blanc et $\text{FePO}_4\text{-Na-HNO}_3$ (0,05M). V_{e2} est le volume d'équivalence après neutralisation de ce système.

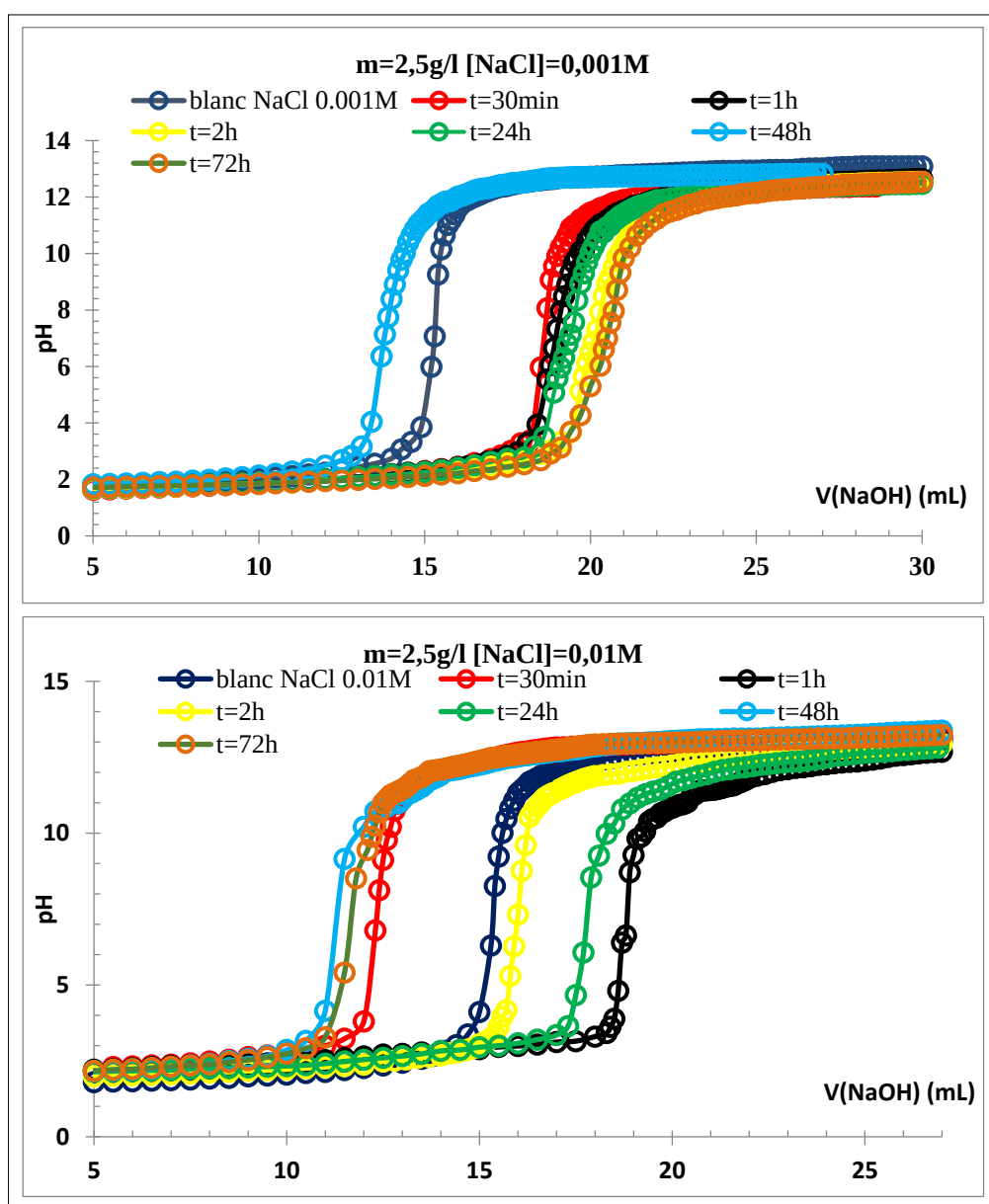


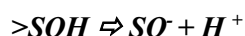
Figure 29 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ (0,001M) (0,01M) - HNO_3 obtenues pour $m=2,5\text{ g/L}$

Il apparaît globalement que pour un temps de contact (T_c) supérieur à $t=30$ min, le système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ (0,001M) - HNO_3 présente un caractère acide. Ce caractère est accompagné de la formation d'une charge de surface qui est positif.

La réaction mise à profit dans ce cas est :



Toutefois pour le temps d'hydratation $t=48$ H l'orthophosphate ferrique montre un caractère légèrement basique. Ce caractère est associé à la formation d'une charge de surface négative selon :



$$V_e = 13,7 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 20,5 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>\text{SOH}} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,36.10^{-4} \text{ mole/g}$$

Les volumes (V_e et V_{e1}) du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ (0,01M) - HNO_3 sont :

$$V_e = 13,7 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 18,87 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>\text{SOH}} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,034.10^{-4} \text{ mole/g}$$

La figure ci-après montre le titrage du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ dans un milieu NaCl de force ionique 0,1M.

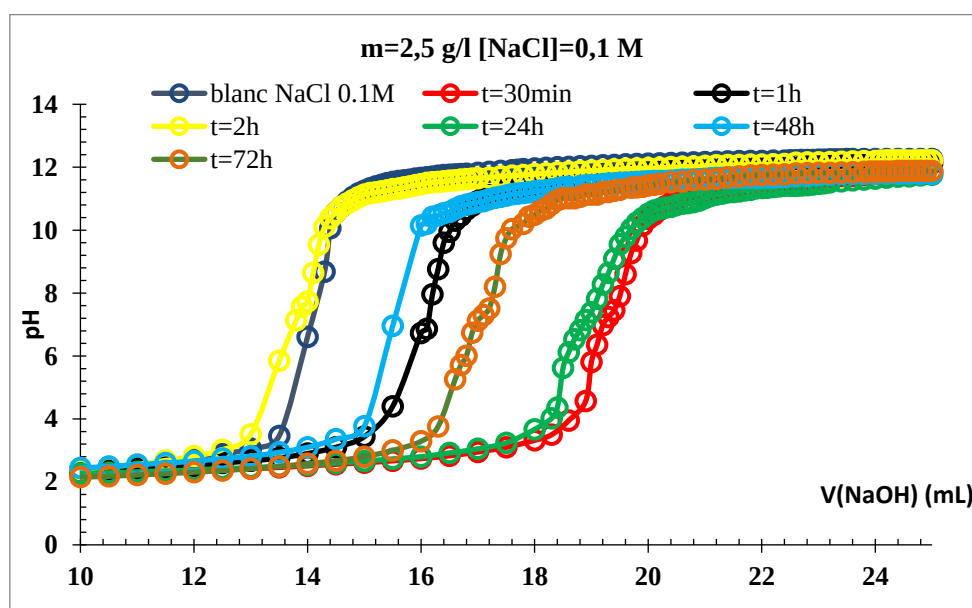


Figure 30 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na-HNO}_3$ (0,05M) obtenues pour $m=2,5$ g/L et $T_c = 30$ min, 1H, 2H, 24H, 48H et 72H ; $C_{\text{NaOH}} = 0,05\text{M}$

Un comportement similaire à celui du blanc est observé à $t=2\text{H}$, pour les autres temps de contact le comportement du matériau phosphaté est de caractère acide.

$$V_e = 13,7 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 19,2 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$$

Les titrages du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ sont réalisés avec $m(\text{FePO}_4) = 1,25 \text{ g/L}$ pour différents T_c et dans des milieux NaCl de différentes forces ioniques $[0,001\text{M} ; 0,01\text{M} \text{ et } 0,1\text{M}]$.

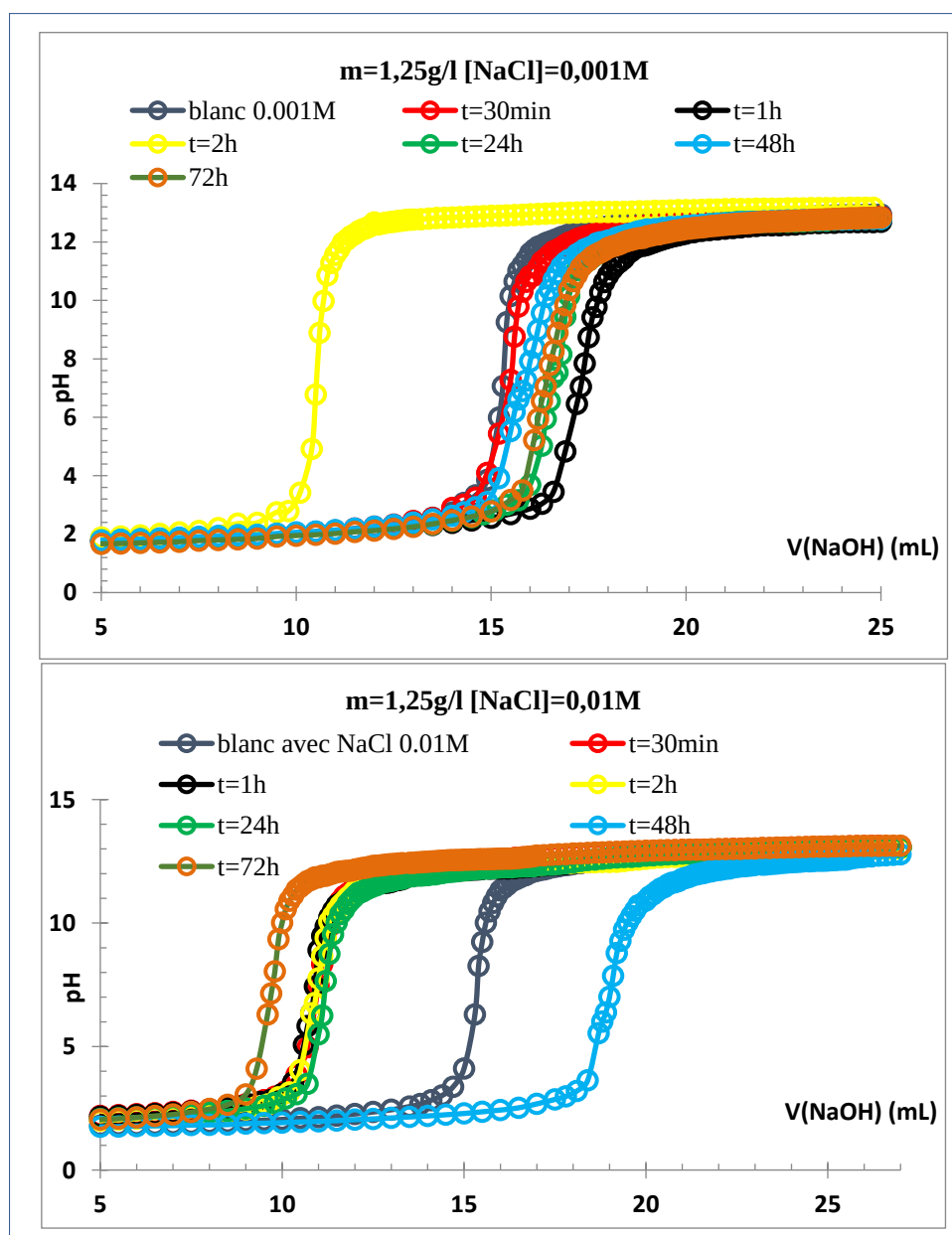


Figure 31 : Variations $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ (0,001M) (0,01M) - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$

Le comportement du matériau phosphaté montre un caractère acide à neutre pour tous les temps de contact sauf à $T_c = 2H$ qui a un comportement moins acide que le blanc.

$$V_e = 13,7 \text{ ml} ; V_{e1} = 17,3 \text{ ml}.$$

La teneur maximale des sites acides actifs pour le système $FePO_4\text{-Na}$ (0,001M) - HNO_3 est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$$

Il apparaît important de noter que lors des dosages effectués du système $FePO_4\text{-Na}$ (0,01 M) - HNO_3 le volume de neutralisation des suspensions examinées dépend des temps de contact.

En effet, ces suspensions montrent un comportement moins acide que le témoin utilisé pour des temps de contact $T_c = 30 \text{ min}$, 1H, 2H, 24H, et 72H,

À $T_c = 48 \text{ H}$, le comportement du $FePO_4\text{-Na}$ devient acide.

$$V_e = 13,7 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 19 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$$

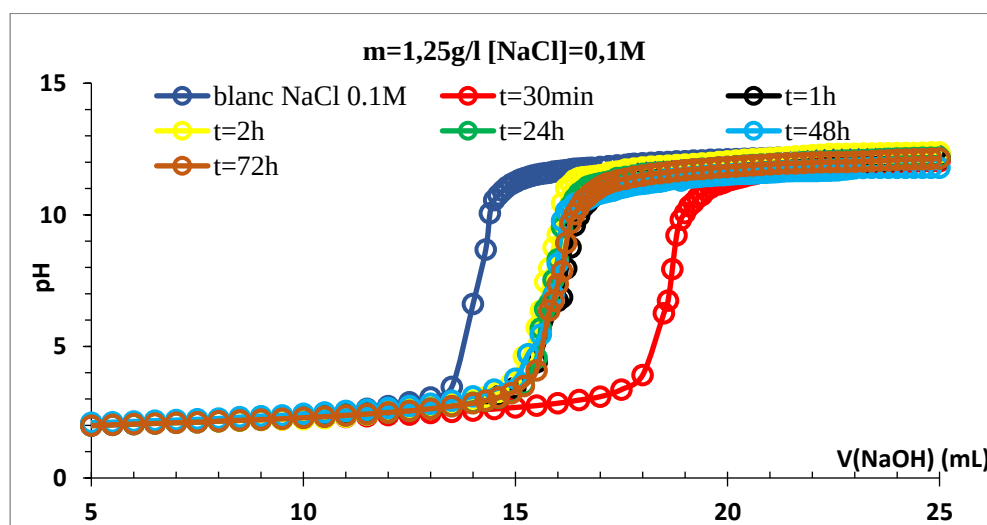


Figure 32 : Variation $pH=f(V_{NaOH})$ du système système $FePO_4\text{-Na}$ (0,1M) - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=1,25g/L$

Ce comportement est presque similaire à celui observé pour $m(FePO_4) = 2,5 \text{ g/L}$ et pour la même force ionique $=0,1M$

$$V_e = 13,7 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 18,65 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,98.10^{-4} \text{ mole/g}$$

La figure suivante présente les variations $pH=f(V_{(NaOH)})$ pour $m(FePO_4) = 0,75g/L$ et dans un milieu NaCl à force ionique variable [0,001M ; 0,01M et 0,1M].

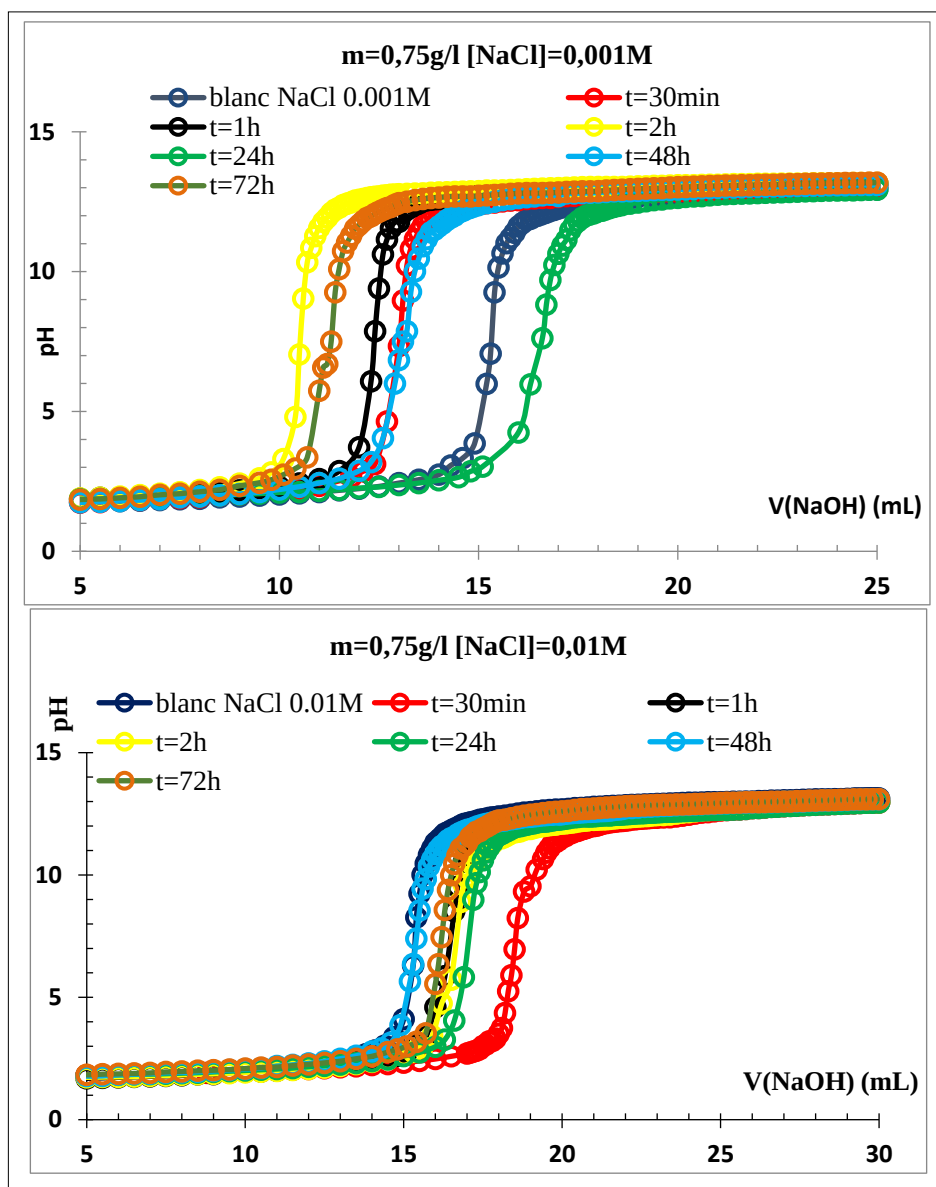


Figure 33 : Variations $pH=f(V_{NaOH})$ du système $FePO_4$ -Na (0,001M) (0,01M) - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75g/L$

Les volumes (V_e et V_{e1}) du système $FePO_4$ -Na (0,001M) - HNO_3 sont :

$$V_e = 13,7 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 16,5 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,8.10^{-4} \text{ mole/g}$$

Les volumes (V_e et V_{e1}) du système $FePO_4$ -Na (0,01M) - HNO_3 sont :

$V_e = 13,7 \text{ ml}$

$V_{e1} = 18,5 \text{ ml}$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/g}$$

La figure suivante présente les variations $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ pour $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ et $m(\text{FePO}_4) = 0,75 \text{ g/L}$

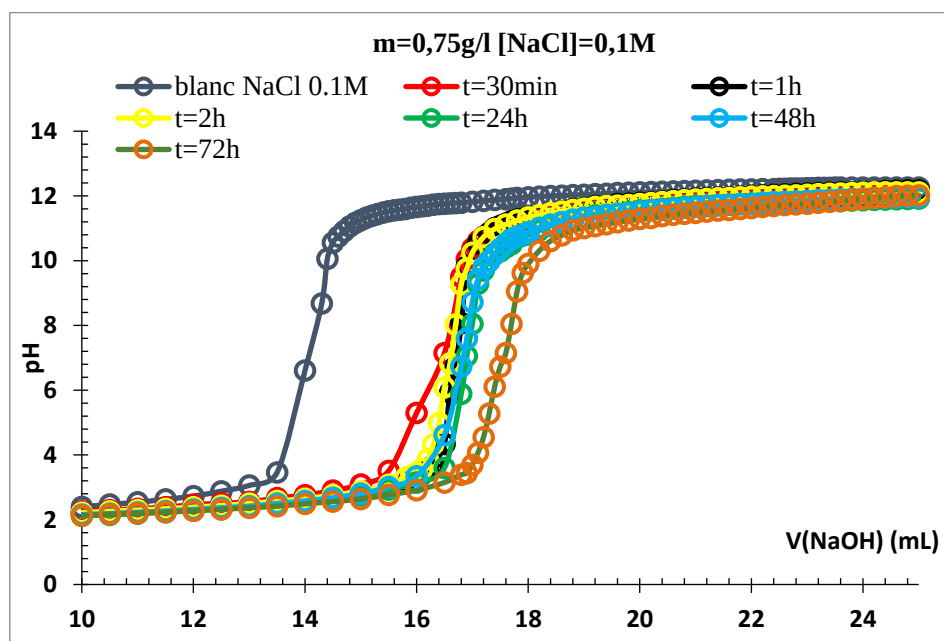


Figure 34 : Variations $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na-HNO}_3$ (0,05M) obtenues pour $m = 0,75 \text{ g/L}$ et $T_c = 30 \text{ min}$, 1h, 2h, 24h, 48h et 72h ; $C_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ M}$

$V_e = 13,7 \text{ ml}$

$V_{e1} = 17,5 \text{ ml}$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 6,92 \cdot 10^{-3} \text{ mole/g}$$

Le tableau suivant montre l'effet de la masse m du sorbant ainsi que celle de la force ionique μ

[NaCl] (mol/L)	m (g/L)	Y (mol/g)
0,1	2,5	$1,02 \cdot 10^{-4}$
	1,25	$1,98 \cdot 10^{-4}$
	0,75	$6,92 \cdot 10^{-3}$
0,01	2,5	$1,034 \cdot 10^{-4}$
	1,25	$2,12 \cdot 10^{-4}$
	0,75	$3,2 \cdot 10^{-4}$
0,001	2,5	$1,36 \cdot 10^{-4}$
	1,25	$1,44 \cdot 10^{-4}$
	0,75	$1,86 \cdot 10^{-4}$

Avec Y (mol/g) : Nombre de mole de H^+ libéré par unité de masse

$$Y = \frac{NA \cdot \Delta V}{1000 \cdot m}$$

I-5- Titrage potentiométrique (PTT) du système FePO₄-K-HNO₃ (0,05M)

Le dosage du système FePO₄-K-HNO₃ est effectué après des temps de contact de 30 min, 1H, 2 H, 24 H, 48 H et 72 H aux différentes masses de la suspension phosphatée {2,5 g ; 1,25 g et 0,75 g/L} et dans des milieux KCl de différentes forces ioniques 0,001M ; 0,01M et 0,1M. Il convient d'indiquer que V_e, et V_{e1} désignent respectivement les volumes à l'équivalence pour le blanc et phos.fer-k-HNO₃ (0,05M). V_{e2} est le volume d'équivalence après neutralisation de ce système.

La figure suivante présente les variations pH=f(V_(NaOH)) pour [KCl]=0,001 M et m(FePO₄) = 2,5 g/L

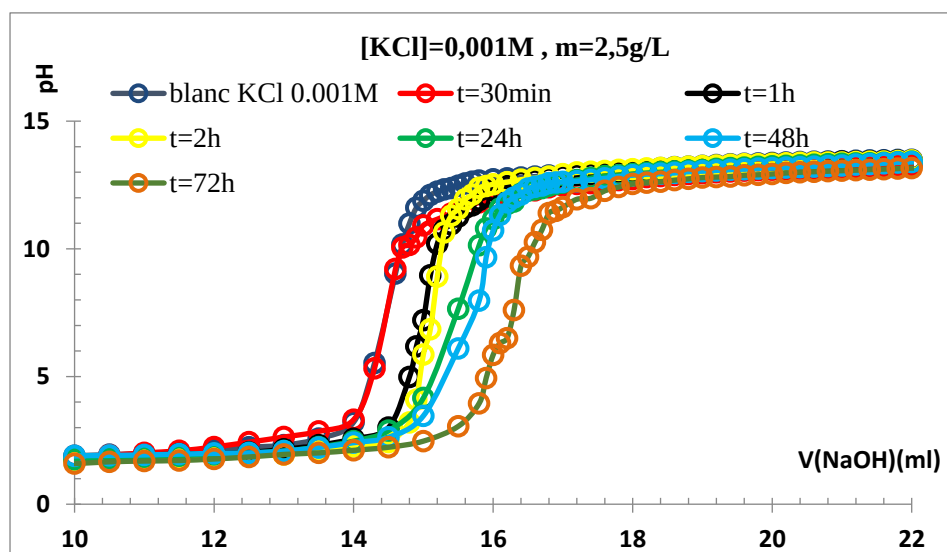


Figure 35 : Variations pH=f(V_{NaOH}) du système FePO₄-K-HNO₃ (0,05M) obtenues pour m=2,5g/L

Le comportement du système FePO₄-K(0,001M) -HNO₃ est caractérisé par un caractère acide à neutre.

Ces résultats permettent d'écrire :

$$V_e = 11,1 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 16,25 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000 \cdot m} \text{ est égale à } 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$$

La figure suivante montre les variations pH=f(V_(NaOH)) pour [kCl]=0,01M pour différents temps de contact .

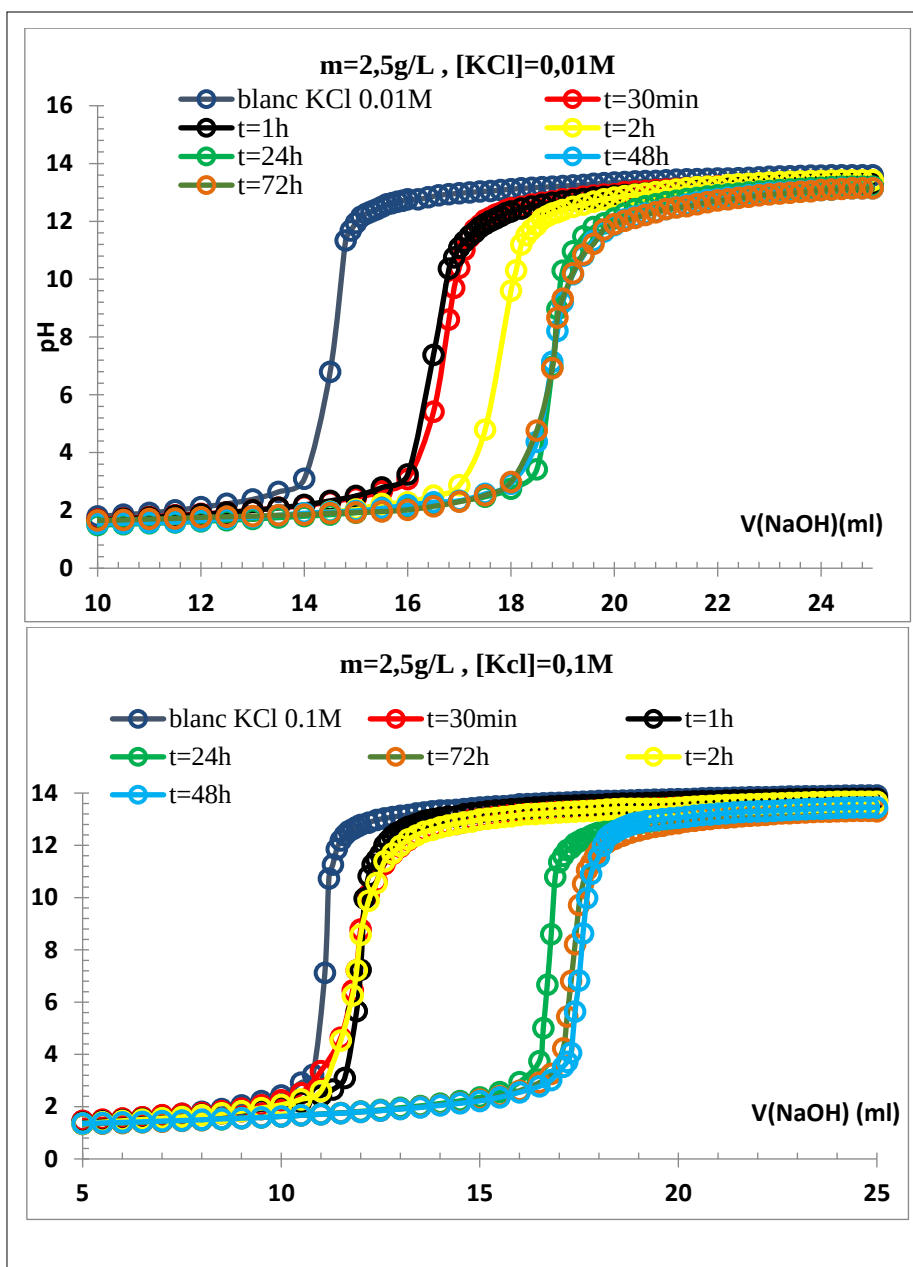


Figure 36 : Variations $\text{pH}=\text{f}(\text{V}_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ (0,01 ; 0,1 M) - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5 \text{ g/L}$

Les résultats du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ (0,01M) - HNO_3 permettent d'écrire :

$$V_e = 11,1 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 18,8 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>\text{SOH}} = \frac{c_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$$

Les variations du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ (0, 1M) - HNO_3 permettent d'écrire :

$$V_e = 11,1 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 17,5 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,28.10^{-4} \text{ mole/g}$$

La variation $\text{pH}=f(V_{(\text{NaOH})})$ pour $[\text{KCl}]=0,001\text{M}$ et $m(\text{FePO}_4) = 1,25 \text{ g/L}$ pour différent temps de contact est présentée dans la figure ci-après

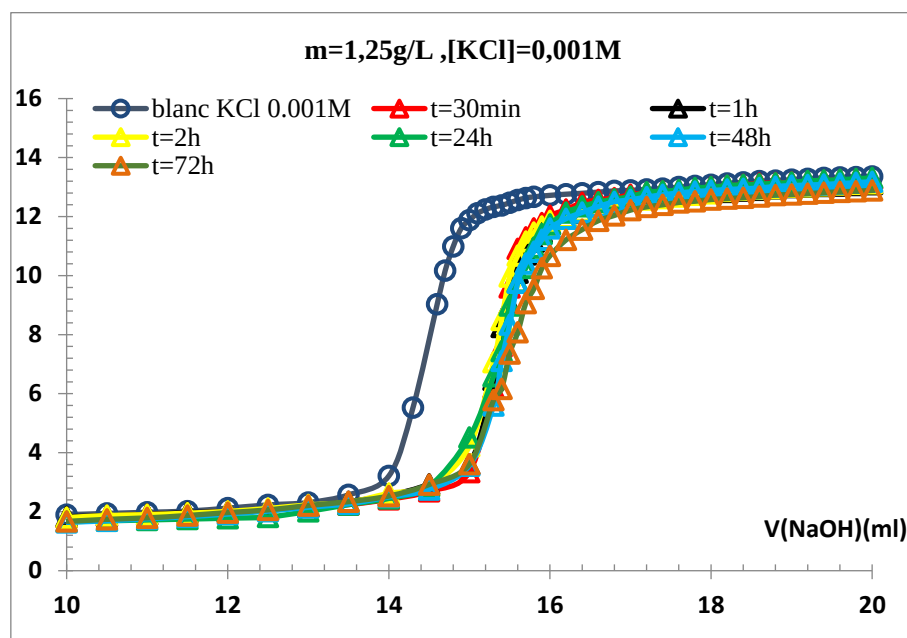


Figure 37 : Variation $\text{pH}=f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K (0,001) -HNO}_3 \text{ (0,05M)}$ obtenu pour $m=1,25\text{g/L}$

Les résultats du système $\text{FePO}_4\text{-K (0,001M) -HNO}_3$ permettent d'écrire :

$$V_e = 11,1 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 15,5\text{ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 1,76.10^{-4} \text{ mole/g}$$

Les variations $\text{pH}=f(V_{(\text{NaOH})})$ pour $[\text{kCl}]=0,01 \text{ M}$; $0,1 \text{ M}$ et $m(\text{FePO}_4) = 1,25\text{g/L}$ pour différents temps de contact sont présentées ci-après :

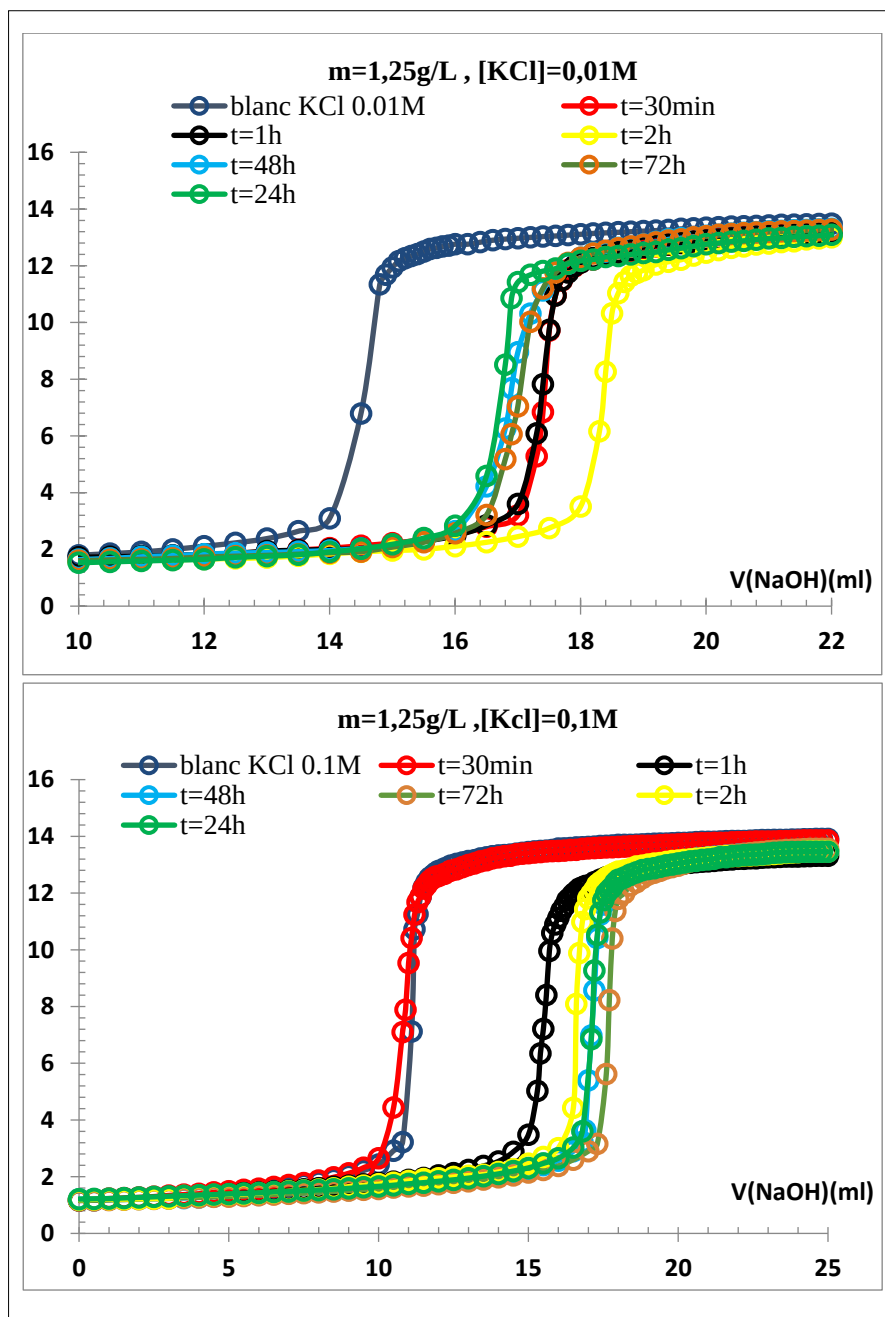


Figure 38 : Variation $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K-HNO}_3$ (0,05M) obtenu pour $m = 1,25\text{g/L}$

Les résultats du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ (0,01M ; 0,1M) - HNO_3 permettent d'écrire :

$$V_e = 11,1 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 18,35 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs à force ionique 0,01M est donnée par :

$$C_{>\text{SOH}} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$$

Dans le milieu KcL 0,1M :

$V_e = 11,1 \text{ ml}$

$V_{e1} = 17,6 \text{ ml}$

La teneur maximale des sites acides actifs dans ce milieu est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{c_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 2,610^{-4} \text{ mole/g}$$

La figure suivante présente les variations $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ à différentes forces ioniques KCl [0,001M, 0,01M] et $m(\text{FePO}_4) = 0,75\text{g/L}$ pour différent temps de contact

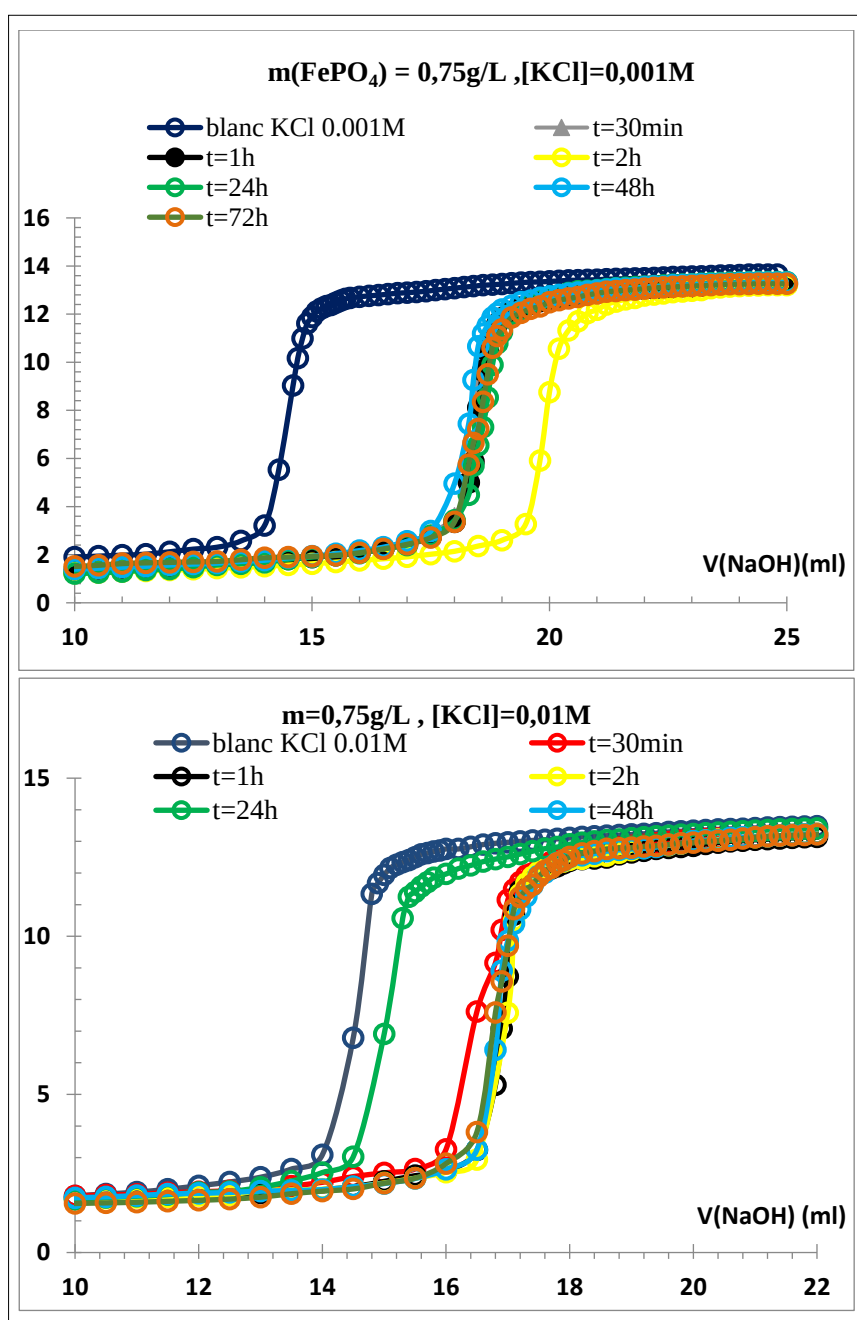
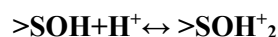


Figure 39 : Variations $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ du système FePO_4 -K [0,001M ; 0,01M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m = 0,75\text{g/L}$

Le comportement de la suspension examinée est acide. Lorsque le milieu est acide la réaction de surface qui intervient est la suivante :



$$V_e = 11,1 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 19,9 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs à force ionique 0,001M est donnée par :

$$C_{>\text{SOH}} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$$

Le comportement du matériau phosphaté mis dans un milieu $[\text{KCl}] = 0,01\text{M}$ montre un caractère acide pour tous les temps de contact.

$$V_e = 11,1 \text{ ml}$$

$$V_{e1} = 16,7 \text{ ml}$$

La teneur maximale des sites acides actifs dans ce milieu est donnée par :

$$C_{>\text{SOH}} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 3 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$$

La figure suivante montre les variations $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ pour $[\text{KCl}] = 0,1\text{M}$ et $m(\text{FePO}_4) = 0,75\text{g/L}$ pour différent temps de contact

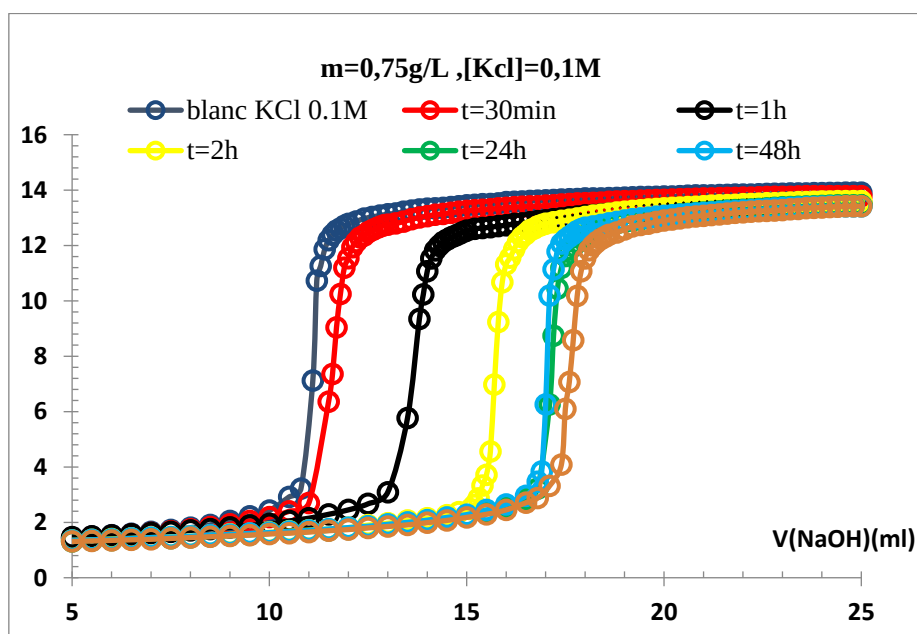


Figure 40 : Variation $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}[0,1\text{M}] - \text{HNO}_3 (0,05\text{M})$ obtenu pour $m = 0,75\text{g/L}$

Le comportement du matériau phosphaté dans ce milieu possède un caractère acide pour tous les temps de contact. Le même comportement est observé pour le système phosp. Fer-K- $\text{HNO}_3 (0,05\text{M})$ obtenu pour $m = 0,75\text{g/L}$ et $[\text{KCl}] = 0,01\text{M}$.

Ces résultats permettent d'écrire :

$V_e = 11,1$ ml

$V_{e1} = 17,6$ ml

La teneur maximale des sites acides actifs est donnée par :

$$C_{>SOH} = \frac{C_a(V_e - V_{e1})}{1000xm} \text{ est égale à } 4,33.10^{-4} \text{ mole/g}$$

Le tableau suivant montre l'effet de la masse m du sorbant ainsi que celle de la $[KCl]$

[KCl] (mol/L)	m (g/L)	Y (mol/g)
0.1	2,5	$1,28 \cdot 10^{-4}$
	1,25	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	0,75	$4,33 \cdot 10^{-4}$
0.01	2,5	$1,54 \cdot 10^{-4}$
	1,25	$2,9 \cdot 10^{-4}$
	0,75	$3,73 \cdot 10^{-4}$
0.001	2,5	$1,03 \cdot 10^{-4}$
	1,25	$1,76 \cdot 10^{-4}$
	0,75	$5,86 \cdot 10^{-4}$

Avec Y (mol/g) : Nombre de mole de H^+ libéré par unité de masse

$$Y = \frac{NA \cdot \Delta V}{1000 \cdot m}$$

Avec : $\Delta V = V_e - V_b$

Les résultats obtenus montrent dans une première analyse que le nombre de mole H_3O^+ libéré par le phosphate de fer augmente dans tous les cas $\{NaCl, KCl\}$ lorsque la masse de phosphate de fer diminue. Ce phénomène de libération serait de cinétique très complexe.

En outre, il convient d'indiquer que dans tous les cas examinés les titrages effectués correspondent à ceux d'un acide fort par une base forte, ce qui laisse supposer que l'orthophosphate de fer en question est un électrolyte fort.

II- Variation de la charge de surface avec le temps d'hydratation $Q=f(pH)$

La détermination de l'IEP et de PZC est obtenue à partir des variations de la charge de surface (Q) avec le pH, selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{FCAV}{m} \quad (\text{Coulomb/g})$$

F : est la constante de faraday,

C : est la concentration de l'acide et de la base utilisés dans le titrage,

ΔV : est la différence en volume d'acide employé pour atteindre le même pH dans la dispersion et la solution du blanc,

m(g/L) : est la concentration en suspension des particules.

II-1- Variation de la charge de surface $Q=f(\text{pH})$ pour $R=\text{Fe}/\text{Po}_4=1$

Les variations $Q=f(\text{pH})$, pour $R(\text{Fe}/\text{P}) = 1$ obtenues pour m fixe et différents temps d'hydratation sont reproduites ci-dessous :

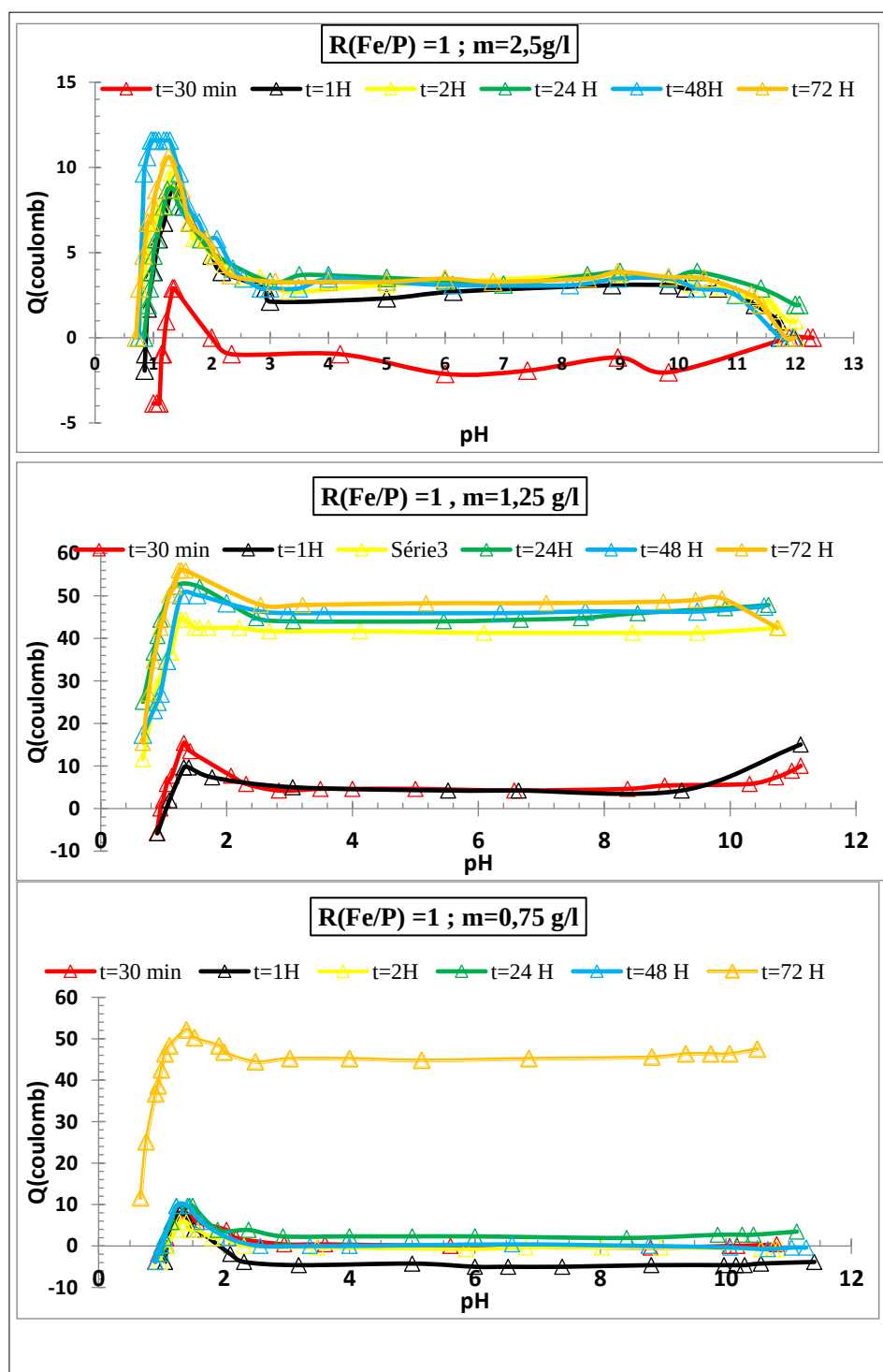


Figure 41 : Variations $Q=f(\text{pH})$ obtenues pour $m=2,5 \text{ g}$; $1,25 \text{ g}$ et $0,75 \text{ g/L}$ du phosphate considéré.

Il ressort de la teneur $m=2,5 \text{ g/L}$ que pour tous les temps d'hydratation supérieur à 30 min induisent une charge de surface positive, ceci signifie que le comportement de la suspension du phosphate de fer est acide , par contre à $t=30 \text{ min}$ la charge de surface est légèrement négative.

Les résultats sont similaires aux titrages du système $\text{FePO}_4\text{-HNO}_3(0,05\text{N})$ obtenus en mettant en suspension le phosphate considéré dans 20 ml de HNO_3 (0,05N) aux teneurs 1,25 g/L et 0,75g/L.

II-2- Variation de la charge de surface $Q=f(\text{pH})$ pour $R(\text{Fe/P}) = 1,5$

Les variations $Q=f(\text{pH})$ obtenues pour FePO_4 1 :1,5 aux différentes teneurs m égales à 2,5g , 1,25g et 0,75g/L sont reportées ci-dessous (**figure 42**) . Le temps de mise en suspension varie entre 0 et 72 heures.

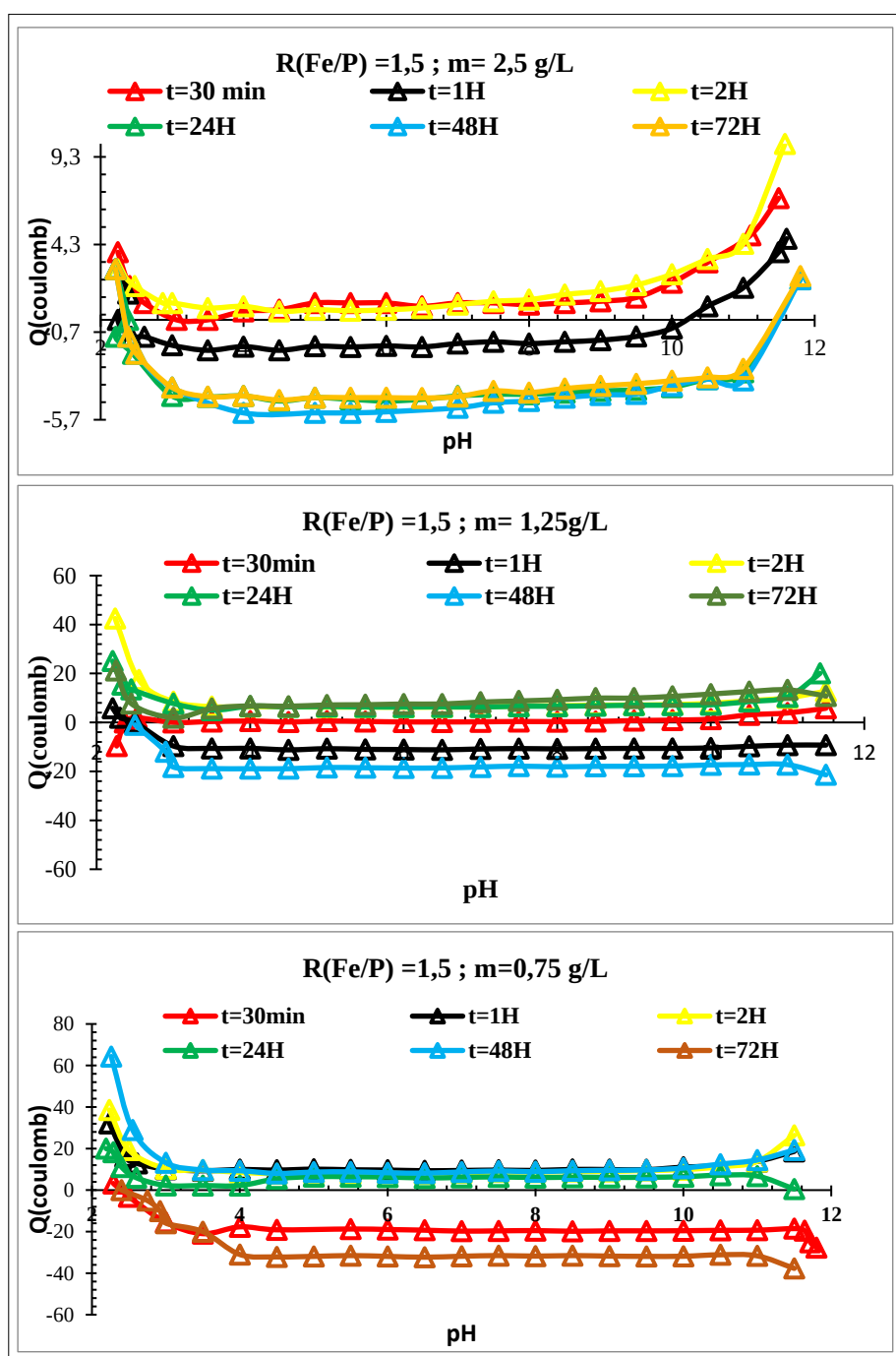


Figure 42 : Variations $Q=f(\text{pH})$ obtenues pour $m=2,5\text{g}$;1,25 g et 0,75/L du phosphate considéré

Il apparaît que pour $m = 2,5\text{g/L}$ le point d'intersection des courbes $Q=f(\text{pH})$ qui correspond à la valeur du point d'inflexion est obtenu à $\text{pH} = 2,2$.

On note aussi une diminution de la charge de surface lorsque le pH augmente jusqu'à atteindre un minimum entre $\text{pH} = 2,3$ et $\text{pH} = 3$

Au-delà de $\text{pH} = 3$ la variation de la charge de surface devient moins importante jusqu'au $\text{pH} \geq 10$.

Il faut remarquer qu'une asymptote est obtenue vers $\text{pH} = 10$ ceci est dû au phénomène de précipitation qui intervient toujours à un pH bien déterminé. Les variations $Q=f(\text{pH})$ obtenues pour $m = 1,25\text{g/L}$ montre un point de charge nulle à $\text{pH}=2,3$ pour $T_c = 30\text{ min}$, 1H et 48H , lorsque le temps augmente la charge de surface diminue dans le domaine pH compris entre 2 et 3, un maximum est aperçu ainsi qu'un point d'inflexion est observé au voisinage de ce PZC. Au-delà de $\text{pH} = 3$ la charge devient presque constante. Le comportement de $m=0,75\text{g/L}$ est presque similaire à celui observé pour $m=1,25\text{g/L}$.

II-3-Variation de la Charge de surface du système $\text{FePO}_4 (1:1) -\text{Na}-\text{HNO}_3 (0,05\text{M})$

Les variations $Q=f(\text{pH})$ obtenues pour $\text{FePO}_4 1:1$ pour des teneurs m égales à $2,5$, $1,25\text{g}$ et $0,75\text{ g/L}$, à des concentrations de NaCl égales à $[0,001\text{M}$, $0,01\text{M}$ et $0,1\text{M}]$, sont reproduites par les figures 43-45. Le temps de mise en suspension varie entre 0 et 72 heures.

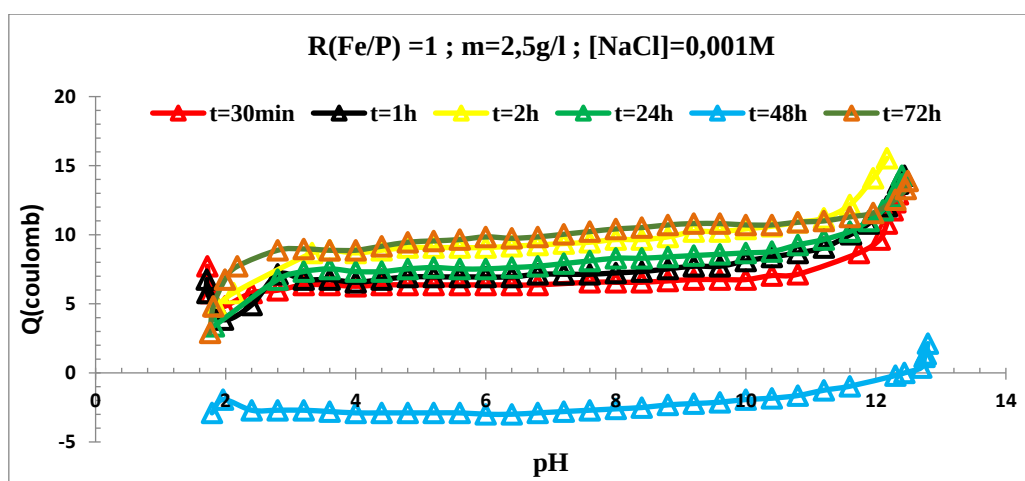


Figure 43 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na } [0,1] -\text{HNO}_3 (0,05\text{M})$ obtenu pour $m=2,5\text{g/L}$

Les résultats correspondent aux titrages du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ obtenus en mettant en suspension le phosphate considéré dans 18 ml de $\text{HNO}_3 (0,05\text{M})$ et 2 ml de $\text{NaCl} (0,001\text{M})$ pour la teneur $2,5\text{g/L}$.

La figure suivante présente la Variation $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}-\text{HNO}_3 (0,05\text{M})$ obtenu pour $m=2,5\text{g/L}$ pour $[\text{NaCl}]=0,01\text{M}$

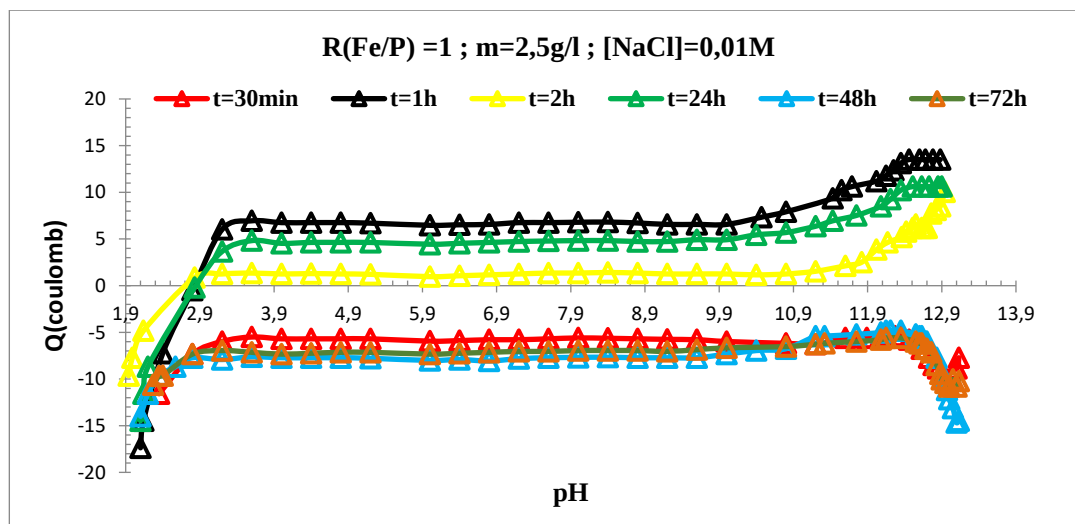


Figure 44 : Variation $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na-[0,01]-HNO}_3$ (0,05M) obtenu pour $m=2,5\text{g/L}$

Une intersection des courbes obtenues par $Q=f(\text{pH})$ pour différents temps de contact correspond à un point d'inflexion à $\text{pH}=2,1$

Un recouplement des courbes avec l'axe des ordonnées est observé pour $T_c=1\text{H}$, 2H et 24H ce point correspond au point de charge nulle de valeur voisine de $\text{pH}\approx 2,8$.

La figure ci-dessous montre les variations $Q=f(\text{pH})$ pour $m=2,5\text{g/L}$ et $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$

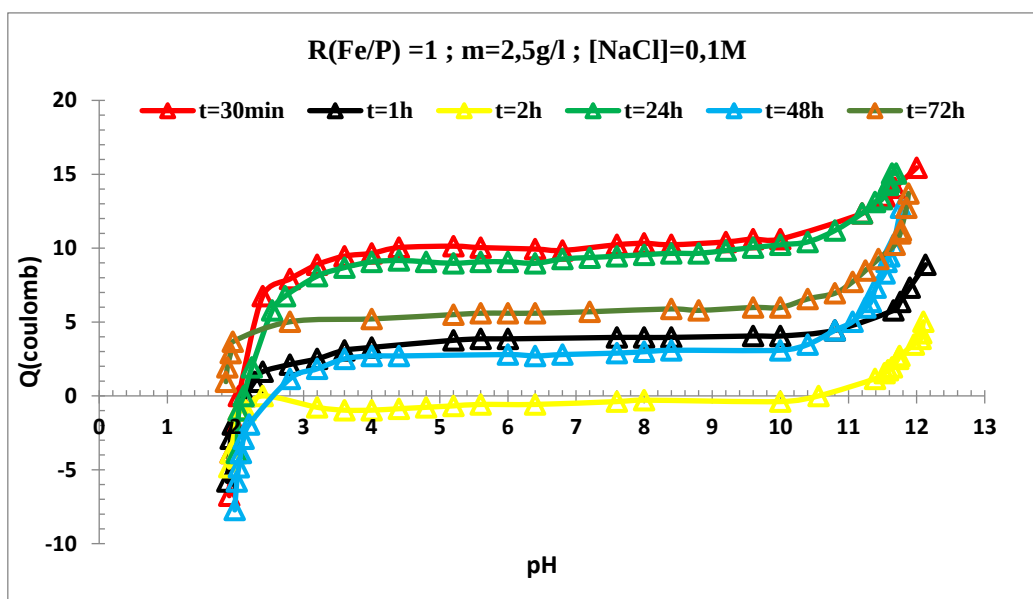


Figure 45 : Variation $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na [0,1M] -HNO}_3$ (0,05M) obtenu pour $m=2,5\text{g/L}$.

Le comportement du matériau phosphaté est identique à celui observé précédemment.

Les figures 46-51 ci-après reproduisent les résultats relatifs aux suspensions de teneurs 1,25 et $0,75\text{g/L}$ aux différentes concentrations de NaCl. Elles conduisent aux mêmes constatations relevées dans le cas de la suspension de $2,5\text{g/L}$.

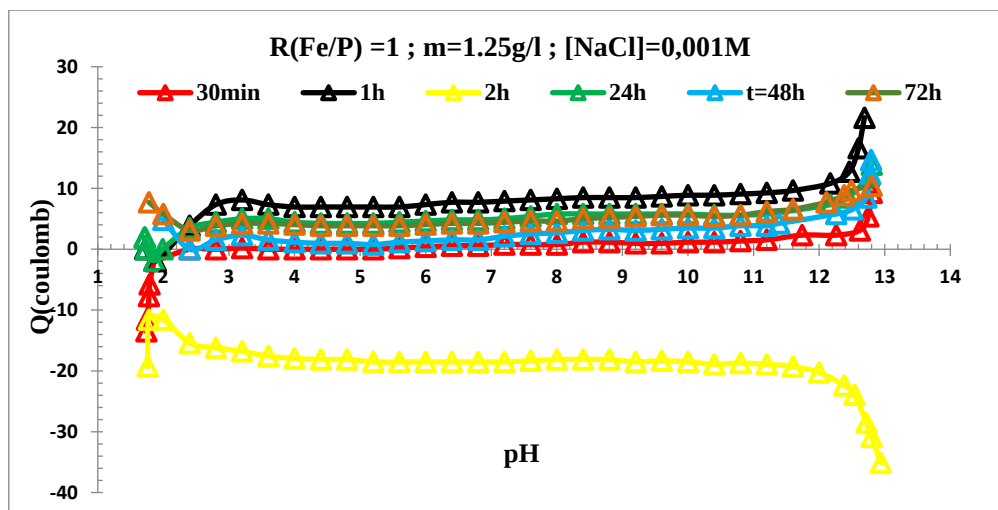


Figure 46 : Variation $Q=f(pH)$ du système $FePo_4-Na [0,001M] -HNO_3 (0,05M)$ obtenu pour $m=1,25g/L$

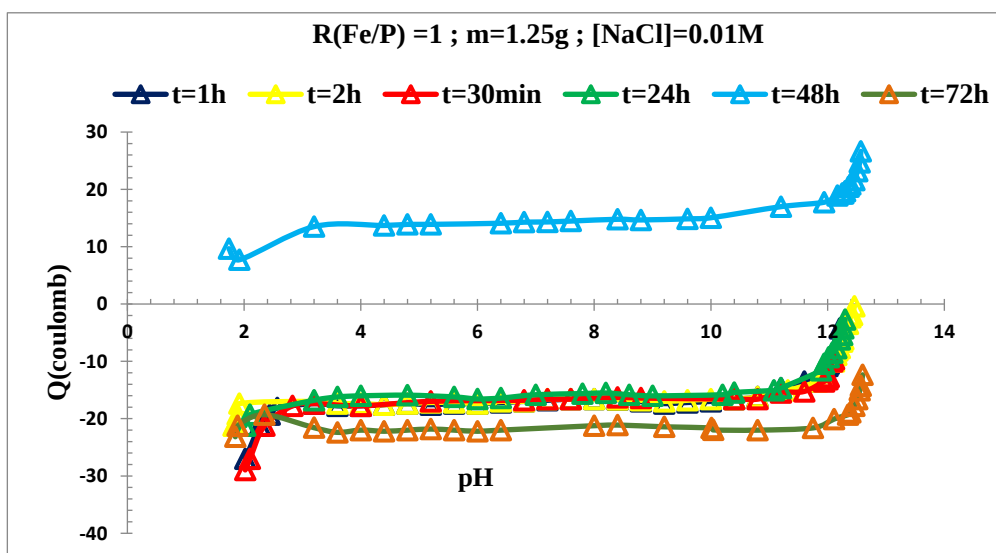


Figure 47 : Variation $Q=f(pH)$ du système $FePo_4-Na[0,01M]-HNO_3 (0,05M)$ obtenu pour $m=1,25g/L$

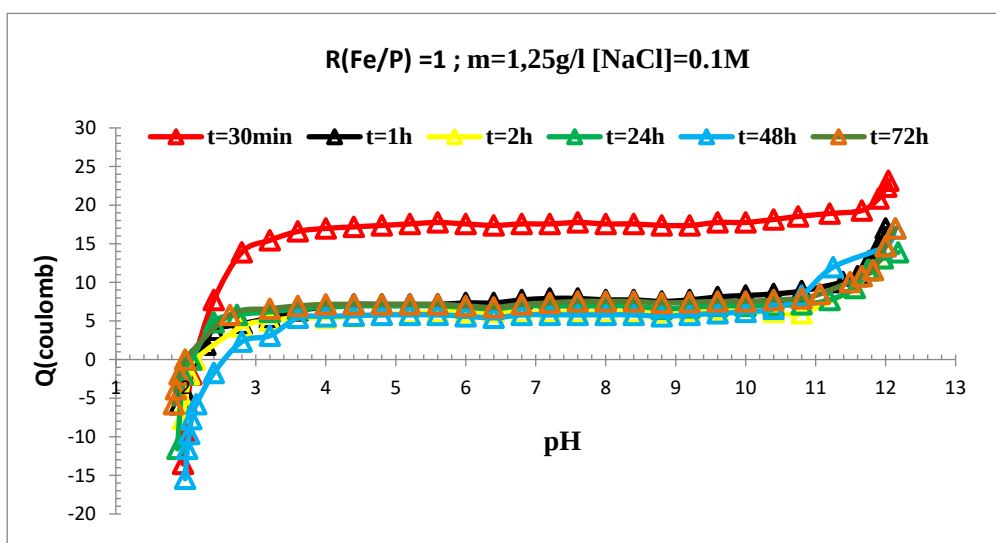


Figure 48 : Variation $Q=f(pH)$ du système $FePO_4-Na[0,1]-HNO_3 (0,05M)$ obtenu pour $m=1,25g/L$

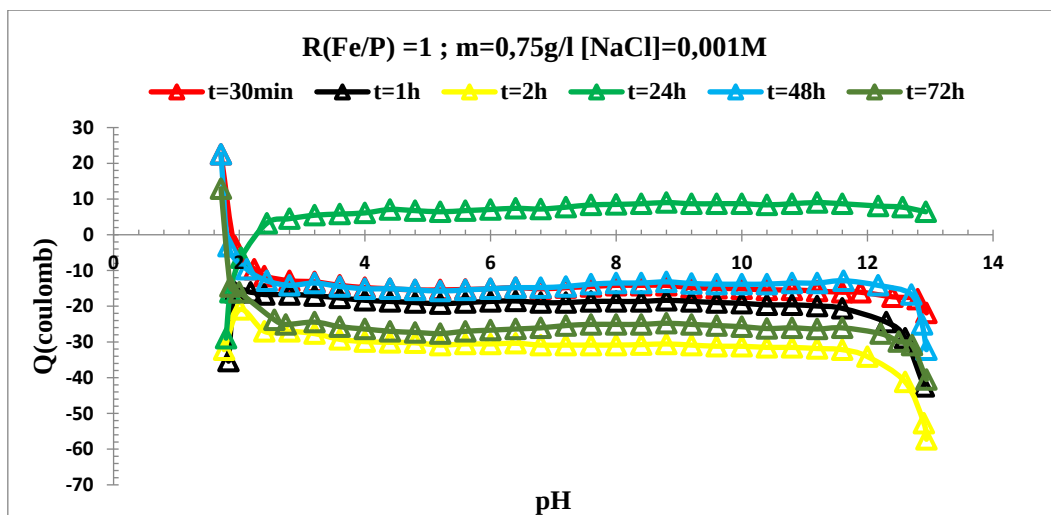


Figure 49 : Variation $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,001] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=0,75\text{ g/L}$

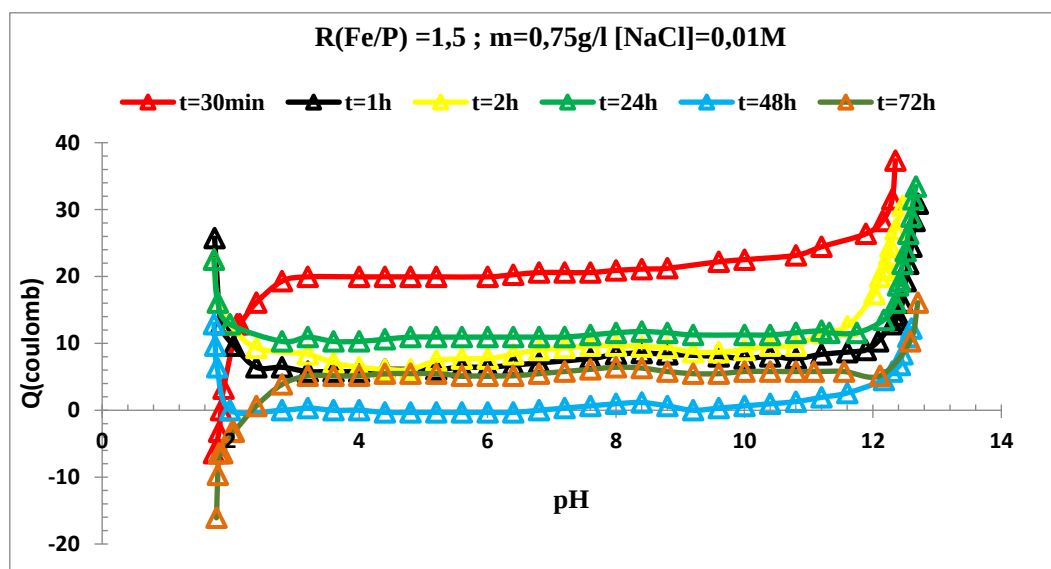


Figure 50 : Variation $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,01] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=0,75\text{g/L}$

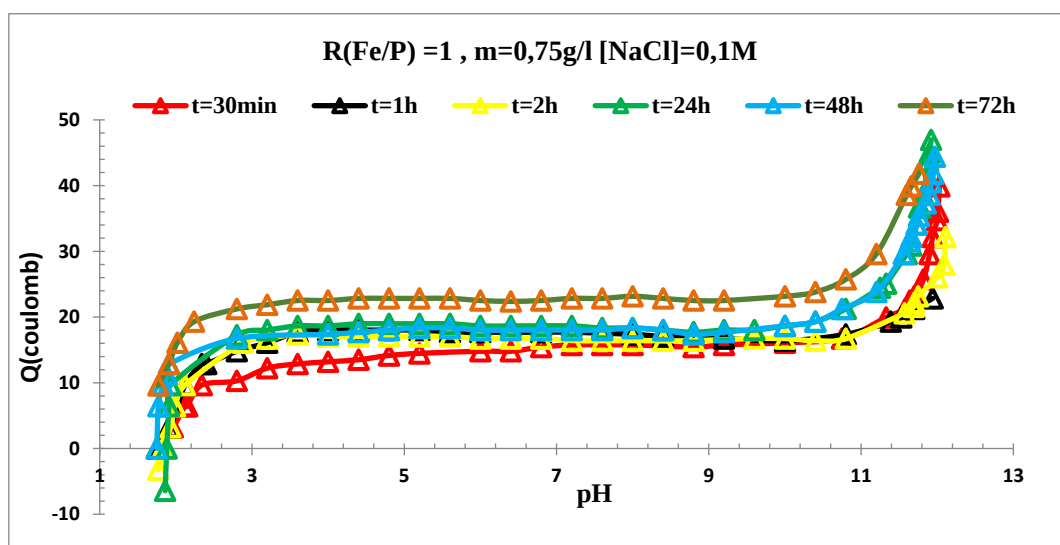


Figure 51 : Variation $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenu pour $m=0,75\text{g/L}$.

En conclusion le comportement du matériau phosphaté pour m donnée {2,5 ; 1,25 ; 0,75 g/L} dans le milieu NaCl de différente force ionique {0,001M, 0,01M et 0,1M} peut être décrit et subdivisé en 3 domaines :

Dans le premier aux $\text{pH} < 3$ la charge du système phosphate de fer-sodium diminue ou augmente lorsque le pH diminue jusqu'à atteindre un minimum ou un maximum. Dans ces titrages le max et/ou le min sont compris $2 \leq \text{pH} \leq 3$. Une intersection des courbes intervient aussi dans ce même domaine.

Au-delà de $\text{pH} = 3$ la charge reste presque constante, ensuite la charge tend vers une asymptote au $\text{pH} \approx 11$ caractéristiques du phénomène de précipitations qui interviennent toujours à un pH bien déterminé.

II-4-Variation de la Charge de surface du système $\text{FePO}_4(1:1)\text{-K-HNO}_3(0,05\text{M})$

Les variations $Q=f(\text{pH})$ ont été déterminées pour FePO_4 1 : 1 pour des teneurs m égales à 2,5g ,1,25 g, 0,75g/L, à des concentrations de KCl égales à [0,001M 0,01M et 0,1M]. Le temps de mise en suspension varie entre 0 et 72 heures.

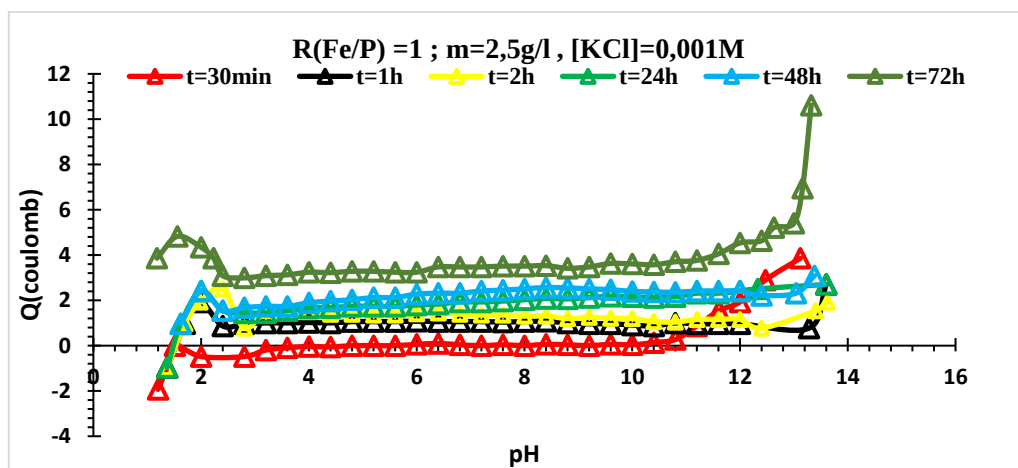


Figure 52 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}[0,001\text{M}]\text{-HNO}_3(0,05\text{M})$ obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$.

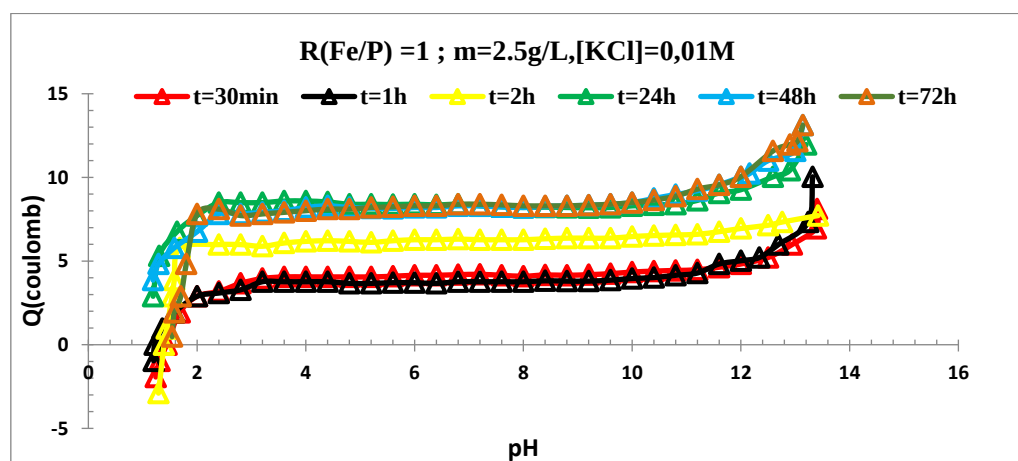


Figure 53 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}[0,01\text{M}]\text{-HNO}_3(0,05\text{M})$ obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$.

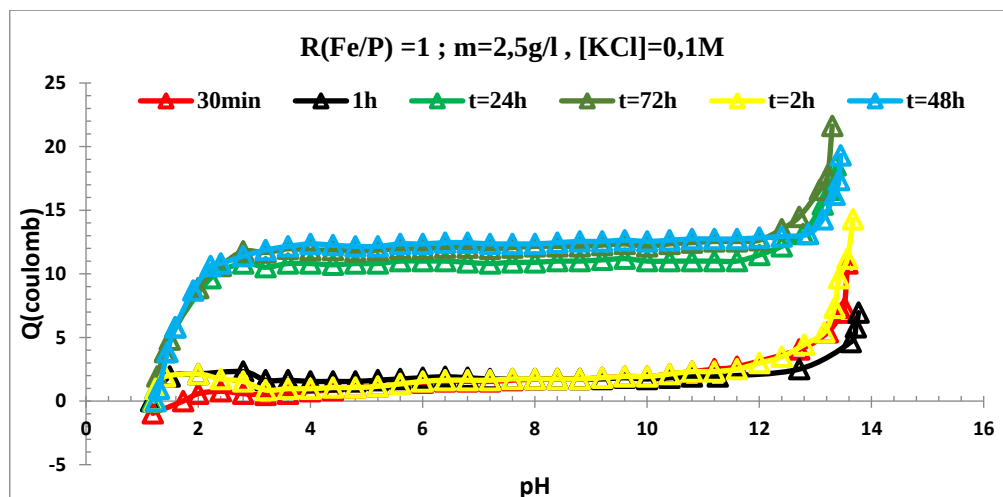


Figure 54 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}[0,1\text{M}]$ - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$.

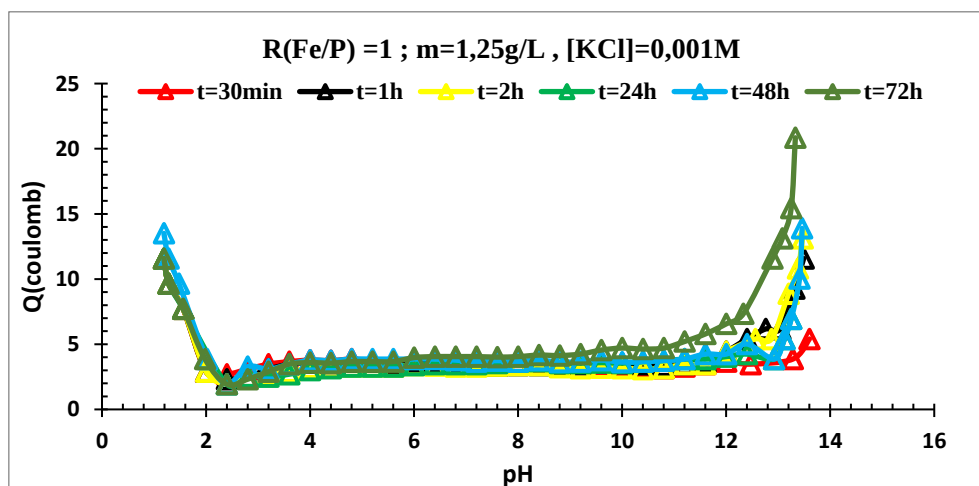


Figure 55 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}[0,001\text{M}]$ - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$.

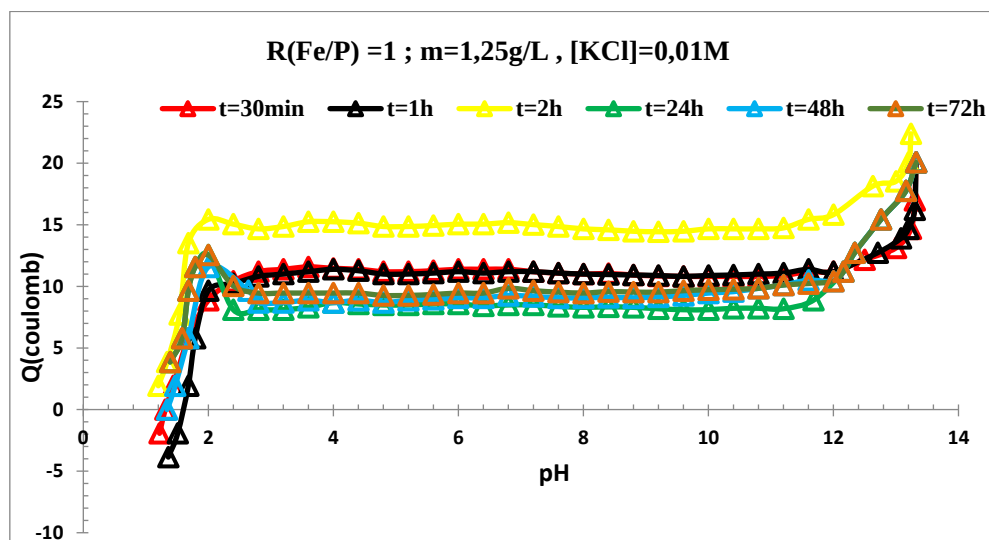


Figure 56 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}[0,01\text{M}]$ - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{ g/L}$.

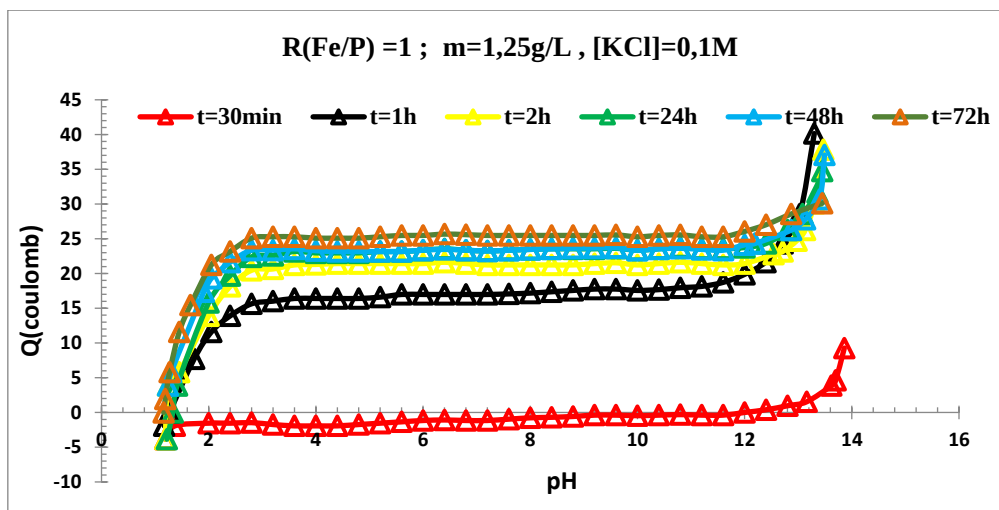


Figure 57 : Variations $Q=f(pH)$ du système $FePO_4-K[0,1M]$ - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25g/L$.

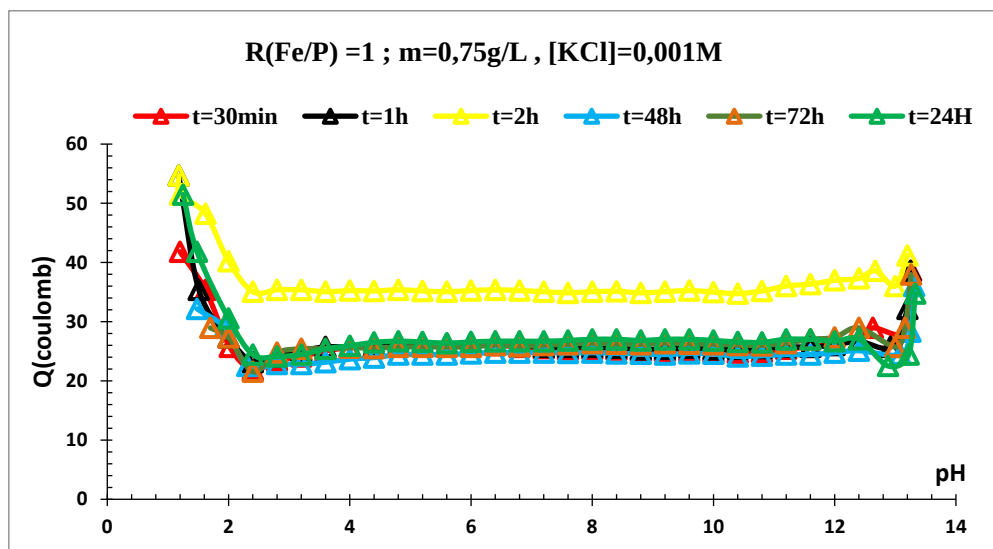


Figure 58 : Variations $Q=f(pH)$ du système $FePO_4-K[0,001M]$ - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75g/L$.

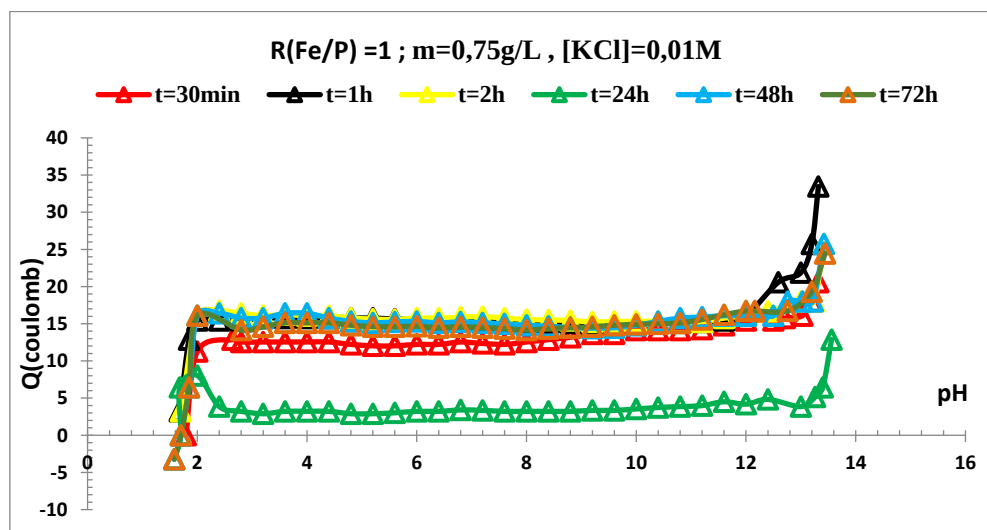


Figure 59 : Variations $Q=f(pH)$ du système $FePO_4-K[0,01M]$ - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75g/L$.

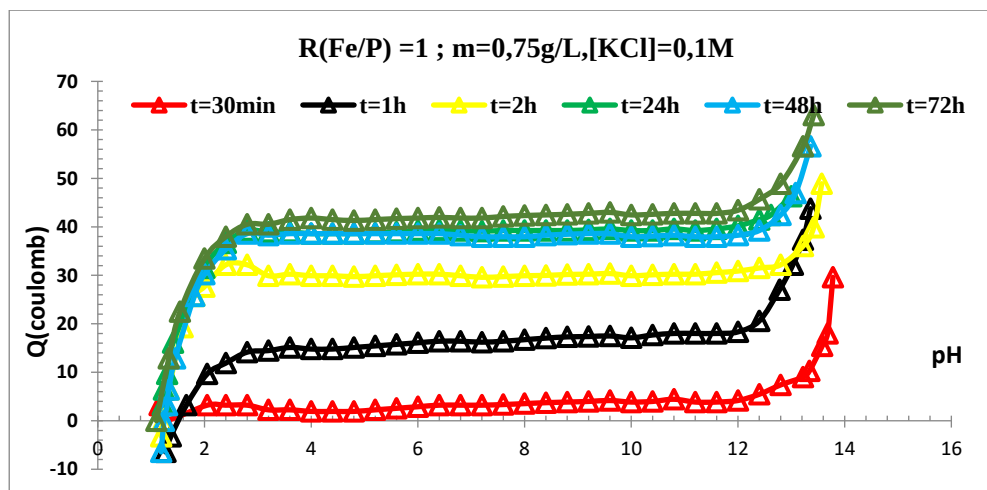


Figure 60 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-K}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$.

L'étude de l'évolution des variations $Q=f(\text{pH})$ obtenues pour différentes masses de phosphates montre un recoupement avec l'axe des (X) « l'axe des ordonnées » à des valeurs de pH qui sont voisines de $\text{pH}=2$; $\text{pH}=2,3$. Ce comportement peut être exploité pour l'adsorption des ions aussi bien anionique que cationique métalliques ou non. Toutefois, un contrôle rigoureux du temps est exigé dans ce cas.

II-5-Variation de la charge de surface $Q=f(\text{pH})$ Système $\text{FePO}_{4(1:1,5)}$ -Na- HNO_3 (0,005 M)

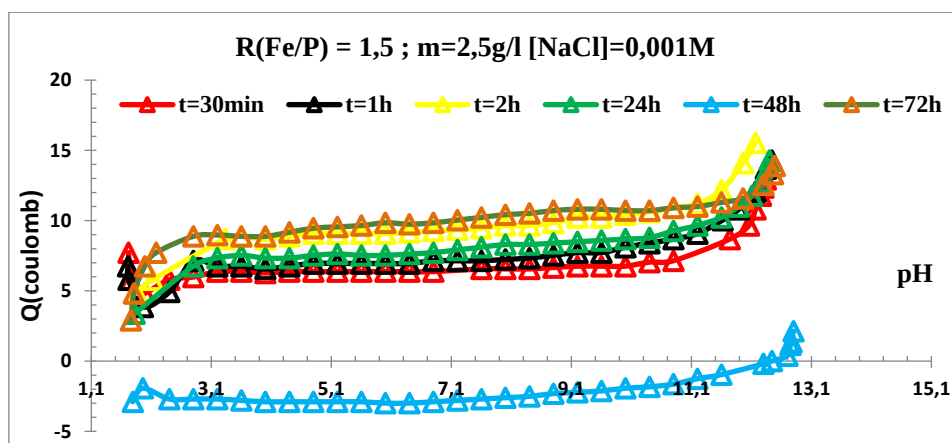


Figure 61 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,001M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$.

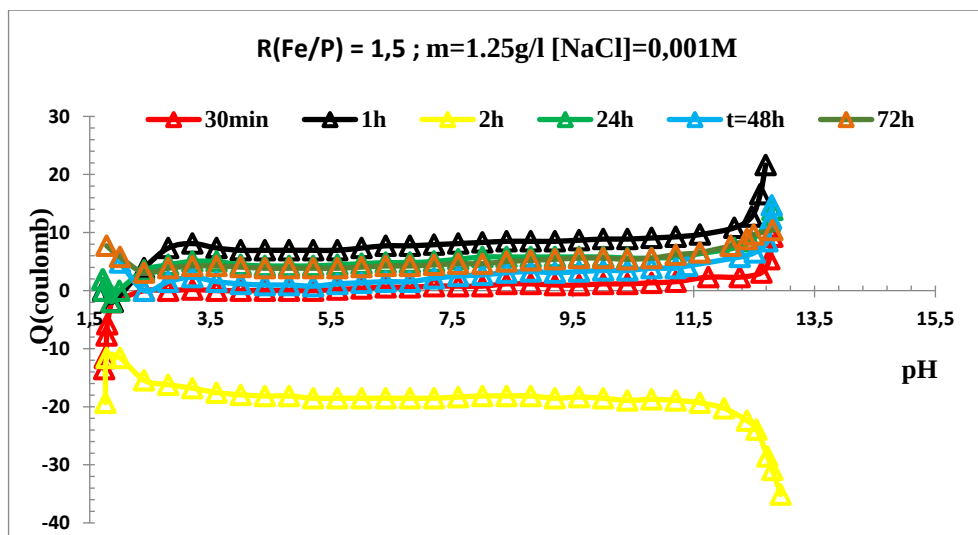


Figure 62 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na } [0,001\text{M}] \text{-HNO}_3 (0,05\text{M})$ obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$.

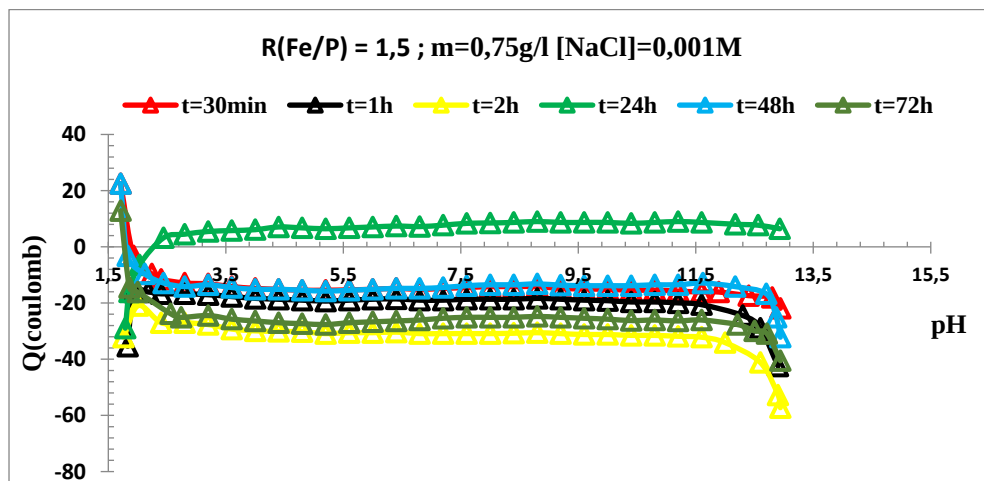


Figure 63 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na } [0,001\text{M}] \text{-HNO}_3 (0,05\text{M})$ obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$.

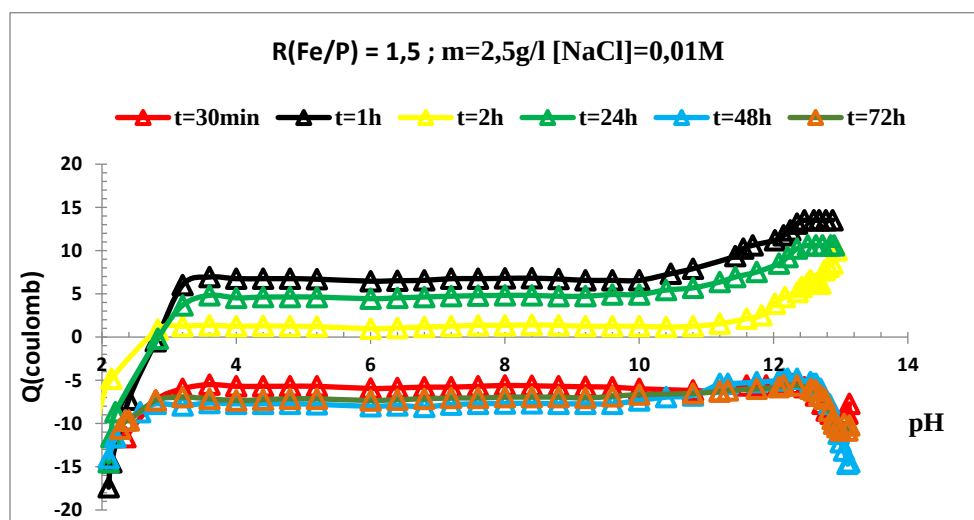


Figure 64 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na } [0,01\text{M}] \text{-HNO}_3 (0,05\text{M})$ obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$.

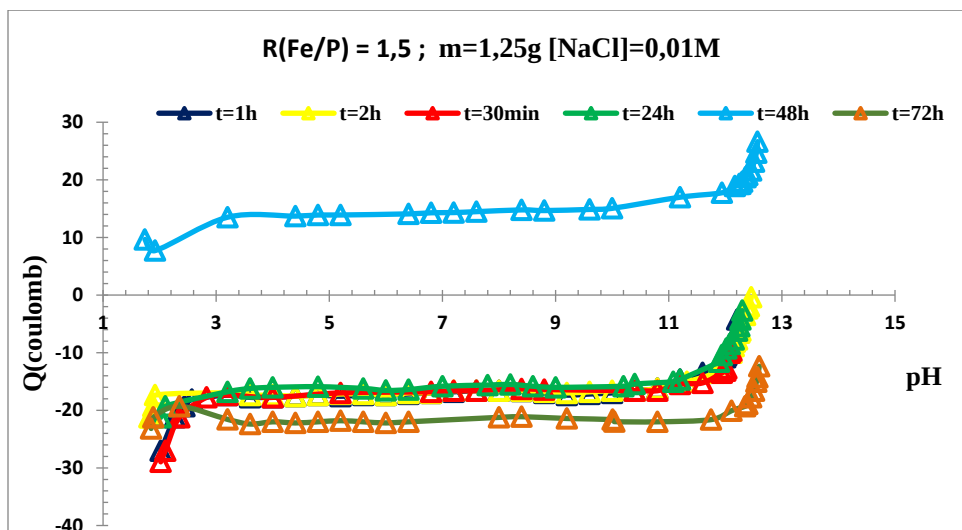


Figure 65 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ $[0,01\text{M}]$ - HNO_3 $(0,05\text{M})$ obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$

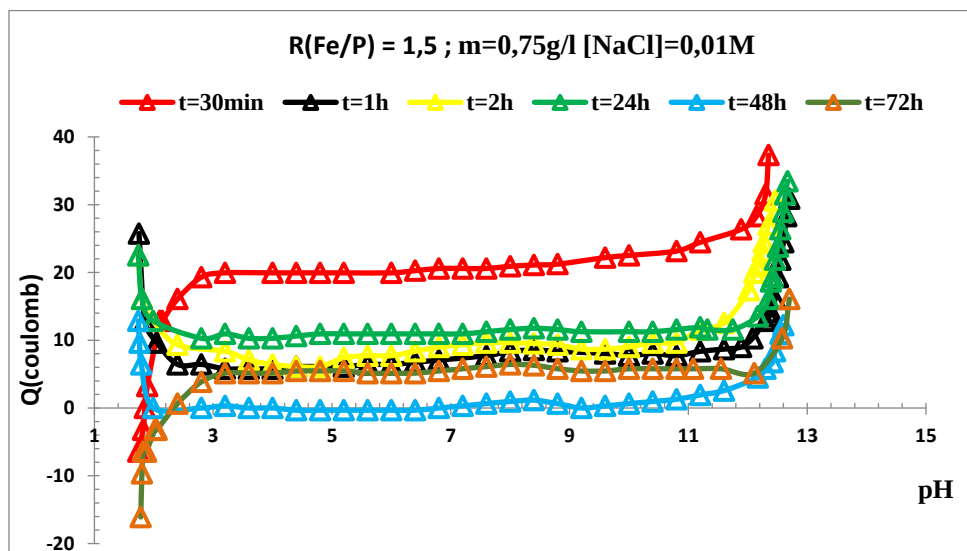


Figure 66 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ $[0,01\text{M}]$ - HNO_3 $(0,05\text{M})$ obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$

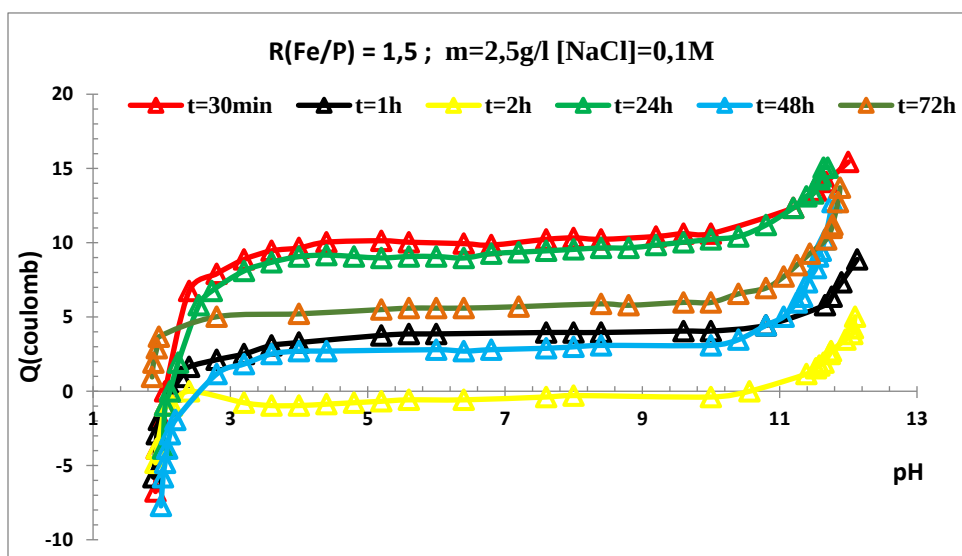


Figure 67 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ $[0,1\text{M}]$ - HNO_3 $(0,05\text{M})$ obtenues pour $m=2,5\text{g/L}$.

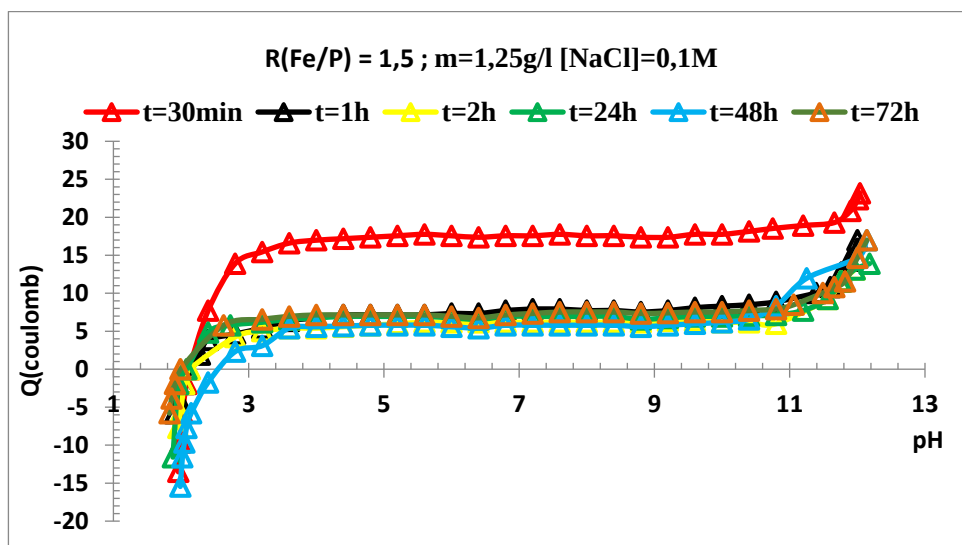


Figure 68 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0, 1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=1,25\text{g/L}$.

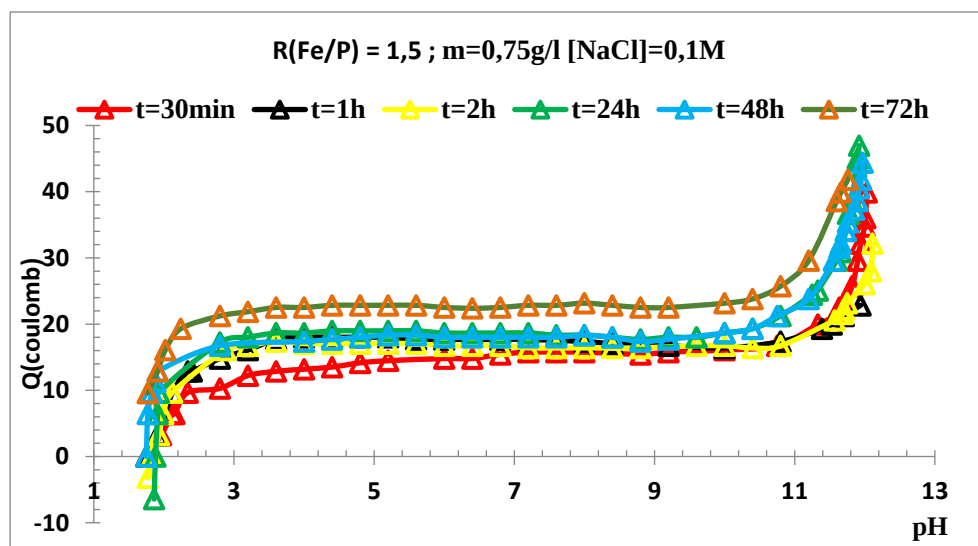
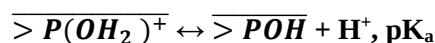


Figure 69 : Variations $Q=f(\text{pH})$ du système $\text{FePO}_4\text{-Na}$ [0,1M] - HNO_3 (0,05M) obtenues pour $m=0,75\text{g/L}$.

Dans cette étude, une méthode électrochimique est entreprise pour examiner la chimie de surface du phosphate de Fe (III) synthétisé. Cette méthode consiste en un titrage massique potentiométrique (PMT) et un titrage potentiométrique à temps variables (PTT), qui est réalisé dans du NaCl ou du KCl sur des dispersions de HNO_3 0,05 M. Les quantités de sorbant (m) varient entre 0 (blanc) et 2,5 g/L, tandis que le temps de suspension (T) est compris entre 0,5 et 72 heures.

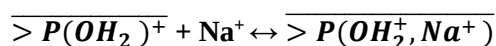
Les résultats des dosages potentiométriques effectués à différents temps de contact montrent que les systèmes phosphatés sont caractérisés par des constantes d'acidité K_a comparables, la valeur du $\text{p}K_a$ est égale à $2,4 \pm 0,2$. On peut noter que ce $\text{p}K_a$ est égale au PZC du groupe >POH dont l'ionisation semble être plutôt reliée au temps de contact qu'à la nature de ce groupe acide de surface. Compte tenu de ce résultat, le comportement des charges de surface du $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ synthétisé est dominé par les phosphohydrols >POH dont les réactions de déprotonation sont prédominantes en conditions acides.

Les sites acides sont déprotonés suite à la réaction suivante :



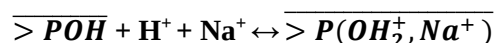
Les résultats expérimentaux montrent que le $pK_a = 2,45 \pm 0,15$.

L'équilibre impliquant l'insertion d'ions sodium est :



$$K_{Na} \approx \frac{Q}{96500 [\overline{>SOH_2^+}] [Na^+]_0}$$

La réaction globale de complexation de surface :



$$k_{>SOH} \approx \frac{K_{Na}}{K_a}$$

Dans les conditions optimales correspondant à une suspension de 0,75 g/L, $m = 0,1$ et pH d'environ 1,8, la charge de surface et $\overline{>P(OH_2)^+}$ sont trouvés égaux respectivement à 20 C et 0,007 M, en conséquence, $\log K_{Na} = -0,68 \pm 0,02$ et $\log K_{>SOH} = 1,77 \pm 0,27$.

Suspensions de phosphate dans l'électrolyte NaCl

Les courbes du dosage potentiométrique en fonction du volume, de Q en fonction de pH des suspensions de $FePO_4$ sont réalisées pour $m = 0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L à un intervalle de temps de $0.5 \text{ h} \leq T \leq 72 \text{ h}$. Les courbes montrent l'effet du temps de contact et de la force ionique m sur la variation $Q = f(pH)$. Comme le montrent les figures précédentes pour une masse donnée de sorbant, la charge de surface augmente pour atteindre un maximum, puis diminue si le temps de contact continue d'augmenter.

Les variations similaires de la forme de Q en fonction du pH obtenues à différents temps de contact montrent un plateau à un pH de 3-11 confirmant que ces variations ne sont pas relatives au processus de protonation ou de déprotonation de la surface du $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ni du $Fe_2(HPO_4)_3 \cdot 4H_2O$ mais indiquent que l'augmentation de Q est essentiellement due à l'insertion de Na^+ .

Un comportement particulier est observé dans tous les cas à un pH autour de $13,4 \pm 0,3$. En conséquence, la surface du phosphate acquiert, souvent, une charge positive suite à la sorption des ions Na^+ . La charge de surface commence à devenir indépendante du temps de contact et augmente rapidement pour atteindre 40 – 50 coulombs.

Le IEP et le PZC sont dépendants du temps de contact et sont respectivement de 1,8 et 2,4.

De plus, à un pH supérieur au PZC, un déplacement rapide de la charge de surface vers des valeurs positives se produit. Il est important de noter que le point isoélectrique est comparable à la valeur PZC de

> POH.

La charge zéro correspondant au PZC varie entre 3 et 10. Habituellement, cette large gamme de valeurs PZC est associée à des matériaux amorphes. Comme on l'a constaté, une valeur Q maximale d'environ 40-50 coulombs est obtenue à un pH d'environ 12.

Suspensions de phosphate dans l'électrolyte KCl

Les valeurs de la charge de surface sont obtenues par titrage à différentes forces ioniques du sel électrolyte KCl. Dans toutes les figures, la charge de surface en fonction de pH montre un point d'inflexion à un pH d'environ 2, reste presque constante jusqu'à un pH d'environ 12, puis augmente fortement lorsque le pH continue d'augmenter. Comme pour les chlorures de sodium, les valeurs Q les plus élevées sont atteintes à un pH d'environ $13,4 \pm 0,3$ pour tous les échantillons. La charge de surface permanente provient des groupes fonctionnels hydroxyle, tandis que la charge positive variable est due à l'insertion de potassium. Comme pour les ions sodium l'insertion de k^+ est obtenue à la plus petite suspension de phosphate de 0,75 g/L pour un pH allant de 2 à 10. Une charge Q d'environ 40-50 coulombs est réalisée dans KCl 0,001 et 0,1 M respectivement, à un temps de contact de 2 et 72 H.

III- Méthode de la pente : Etude des variations $y' = \frac{\delta pH}{\delta t} f(pH)$

Au cours d'une étude ultérieure nous avons développé la méthode dite de dérivée pour identifier le point de charge nulle (PZC) d'un sorbant. Selon cette méthode, la dérivée $y' = \frac{\delta pH}{\delta t} = f(t)$, devient égale à zéro au point PZC. C'est pour cela que nous avons mené l'étude $y'=f(t)$ pour le phosphate considéré.

À cet effet, nous avons procédé aux lissages des courbes $pH=f(t)$ par des équations polynomiales. Les résultats de cette opération montrent que les courbes en question, sont parfaitement ($R^2 > 90\%$) décrites par des équations de 3^{ème} ordre. Les valeurs de y' sont données par les dérivées de ces fonctions.

Les variations $y'=f(pH)$ déduites des variations $pH=f(t)$ obtenues auparavant sont reportées sur **la figure 70** ci-dessous :

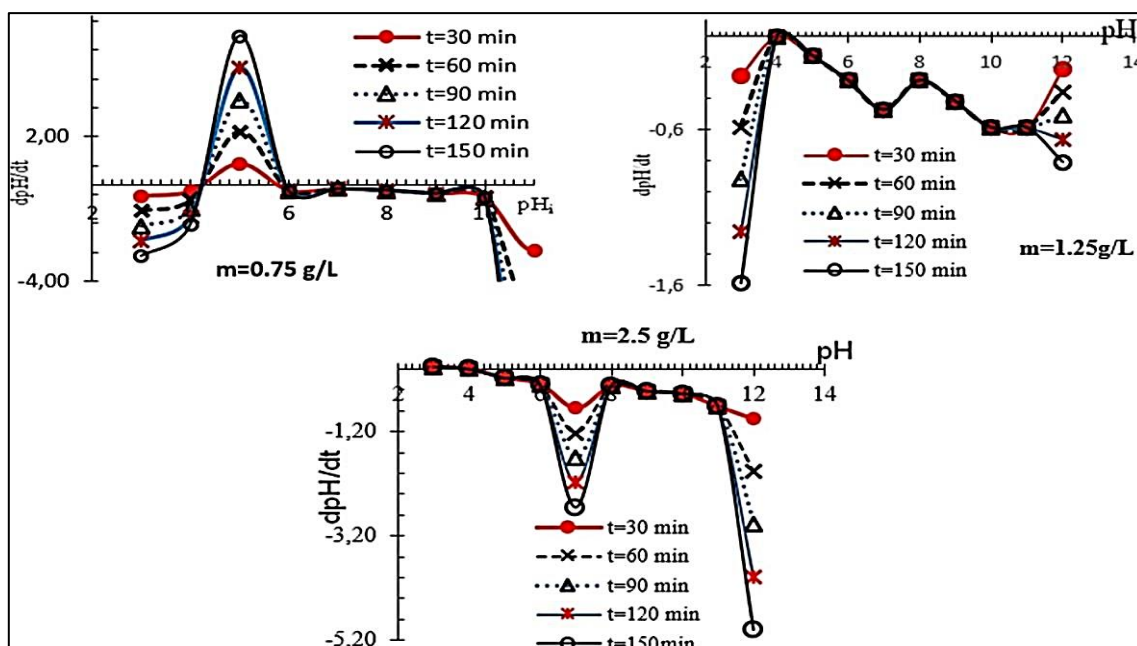


Figure 70 : Variations de $\delta pH/\delta t = f(pH)$ pour $m = 2,5 \text{ g}$; $1,25 \text{ g}$; $0,75 \text{ g/L}$ et différents temps de contact pour $R(Fe/P) = 1,5$.

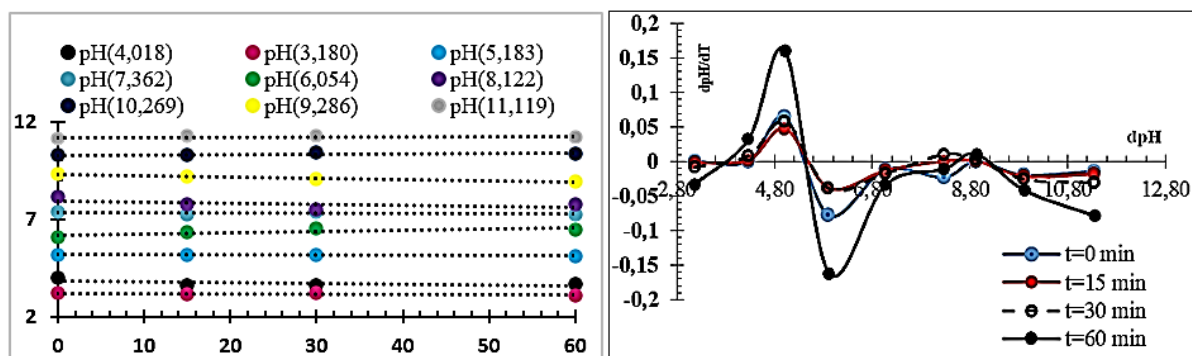


Figure 71 : Variations $y' = f(pH)$ déduites des variations $pH = f(t(\text{min}))$ pour $m = 0,75 \text{ g/L}$, $R(Fe/P) = 1$

Pour éviter la sorption des ions de l'électrolyte, la détermination du point isoélectrique (IEP) est réalisée à des durées plus faibles à partir des variations de $pH = f(t)$ obtenues pour $m = 0,75 \text{ g/L}$ de suspensions de phosphate de fer. La variation de $\frac{\delta pH}{\delta t} = f(pH)$ est présentée dans la figure 71.

Comme le montre la figure 71, les courbes $\frac{\delta pH}{\delta t} = f(pH)$ se croisent en un seul point situé sur l'axe des abscisses. Ce point correspond à la fois au point isoélectrique et au point de charges nulles dont la valeur est $IEP = PZC = 5,4$.

D'après les résultats obtenus dans la figure 70, les réactions de surface impliquent principalement la libération de protons. Le processus de libération de OH^- ou d'absorption de H^+ se produit à faible suspension dans un domaine de pH étroit.

Le taux de changement de pH observé à 1,25 et 2,5 g/L de suspension est associé à la libération de protons et entraîne une diminution du pH dans tous les domaines de pH.

Conclusion

Au cours de cette étude nous avons utilisé un phosphate de fer élaboré avec deux rapports Fe : PO₄ égaux à 1 et 1,5. Ce phosphate amorphe convient mieux à la dépollution des eaux et au stockage d'énergie. Le but de cette recherche est de remplacer les batteries- lithium (**cout élevé, une insuffisance en élément lithium**) en batteries –sodium et/ ou batterie –potassium.

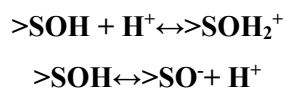
En revanche, Le sodium est présent en abondance dans tous les océans du globe. Les batteries sodium-ion sont fondées sur le même principe que les batteries lithium-ion et présentent une densité d'énergie et une densité de puissance quasi équivalentes.

Les batteries au potassium peuvent accepter une large gamme de matériaux cathodiques qui peuvent offrir un coût de rechargement moindre. Un avantage notable est la disponibilité du graphite de potassium, qui est utilisé comme matériau d'anode dans certaines batteries lithium-ion.

A cet effet nous avons étudié la chimie de surface du phosphate de fer(III) puis le comportement des systèmes **FePO₄-Na** et **FePO₄-K** pour la caractérisation physico-chimique menée par la technique de potentiomètre, des mécanismes d'insertion mis en jeu .

La technique potentiométrique à temps variables mise à profit dans ce cas, montre que ces propriétés acido-basiques sont attribuées à l'équilibre du phénomène d'adsorption ou de désorption des protons par la surface de ce matériau.

Ces propriétés de surface du phosphate considéré sont dues à l'adsorption et la désorption de H⁺ par un seul site >SOH amphotère :



Avec $>\text{SOH} \rightleftharpoons \text{PO}_4\text{H}$

Il apparait que le nombre de mole de H⁺ libéré par unité de masse par le phosphate synthétisé augmente dans les deux cas {NaCl, KCl}

Par ailleurs nous avons associé à la méthode potentiométrique l'étude de l'évolution de la charge de surface en fonction du pH, Q=f (pH), réalisée à différents temps d'hydratation et pour les deux systèmes examinés {FePO₄-Na ; FePO₄-K}.

Les résultats obtenus montrent que pour les deux systèmes une intersection des courbes est observée dans le domaine de pH 2– 3 donc {FePO₄-Na ; FePO₄-K} sont caractérisés par un point de charge nulle ou/et un point d'inflexion de valeur voisine de 2-2,3.

En général, le processus d'adsorption est régi par la chimie de surface qui implique des interactions acide-base via les sites de surface du sorbant. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption entraîne une réaction d'échange d'ions H⁺ ou OH⁻ et, par conséquent, il dépend d'avantage du pH du milieu de suspension.

Les groupes hydroxyle de surface impliqués dans cet échange sont issus du processus d'activation réalisé lors de la dissociation de l'eau. Par conséquent, la charge de surface (Q) d'un sorbant est associée à la

concentration de protons, les réactions de protonation/déprotonation de surface impliquées dans les sorbants de phosphate métallique sont bien décrites comme des réactions de groupes de surface acide-base amphotères ($> \text{SOH}$).

Partie III : Étude des complexes de surface du système phosphates de fer (III)- Chrome (VI)

III-1- Complexation de surface du système $\text{FePO}_4\text{-Cr (VI)}$ [$5 \cdot 10^{-4}\text{M}$] [10^{-4}M] -HNO_3 (0,05N)

III-1-1 Dosage potentiométrique des systèmes $\text{FePO}_4(\text{m})\text{-Cr (VI)-HNO}_3(0,05 \text{ N})$ [$\text{Cr (VI)} = 5 \cdot 10^{-4}, 10^{-4}\text{M}$]

La complexation de surface des systèmes $\text{FePO}_4(\text{m})\text{-Cr (VI)-HNO}_3(0,05\text{N})$ est menée en mettant à profit la technique potentiométrique à temps variable (PTT). Les dosages sont effectués pour des teneurs (m) égales à 1,25 g/L et des durées d'hydratation variant entre 0,5 et 72 heures.

Les concentrations de Cr (VI) étudiées sont égales à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et 10^{-4} M .

Le titrage du milieu de suspension qui correspond à 20 ml de HNO_3 0,05N, est effectué par NaOH 0,05M. Les variations $\text{pH}=\text{f}(\text{V})$ sont représentées sur la figure ci-dessous.

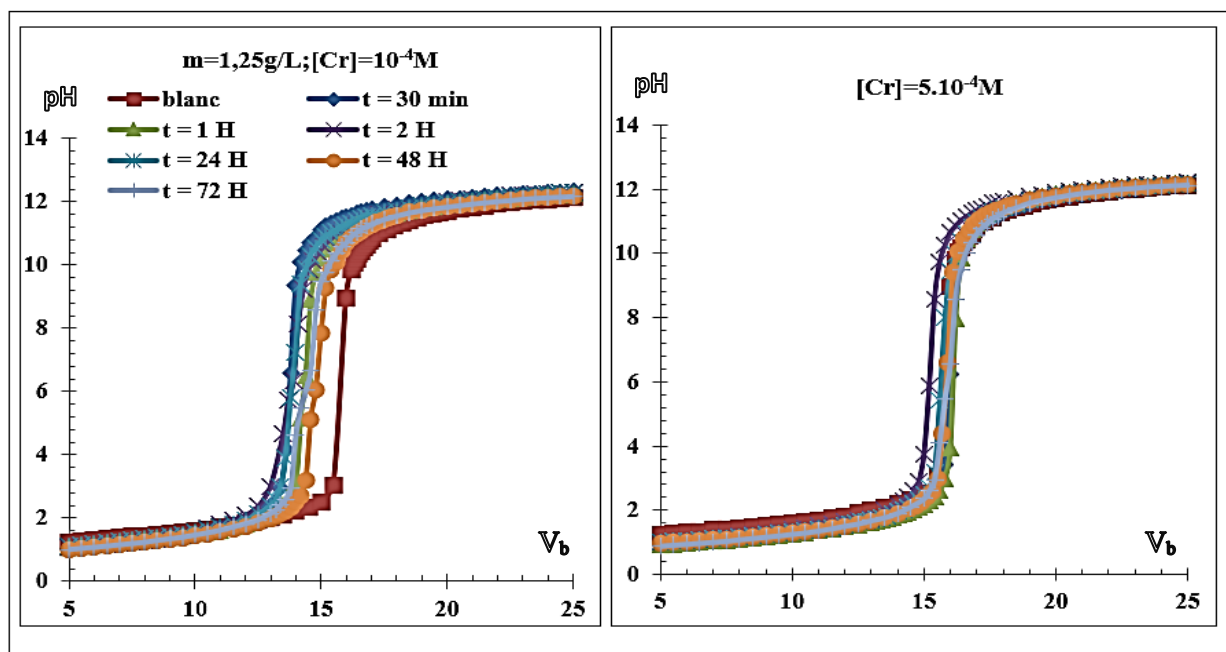


Figure 72 :Titrage acido-basique du système phosphate de fer –Cr – NaOH (0,05M) pour $m=1,25 \text{ g/L}$ et $[\text{Cr}] = 5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-4} M

Il apparaît que pour tous les temps de contact et à une concentration de chrome (VI) égale à 10^{-4} M le phosphate considéré présente un caractère basique. Ce caractère est accompagné de la formation d'une charge de surface qui est positive.

La réaction mise à profit dans ce cas est :



Ces résultats montrent que la présence de Cr (VI) influe sur la nature acido-basique des sites actifs de la suspension phosphatée.

Dans le cas où la concentration du chrome (VI) est égale à $5.10^{-4}M$, Il ressort de la figure que pour tous les temps de contact, le phosphate considéré présente un caractère neutre. Ce caractère est accompagné de la formation d'une charge de surface nulle, sauf pour le temps d'hydratation $t=2H$ ou le comportement est légèrement basique accompagné par la formation d'une charge positive.

III-1-2 Variation de la charge de surface $Q=f(pH)$

Les variations $Q=f(pH)$ (fig.73, 74) sont obtenues pour $FePO_4$ 1 : 1 à une teneur m égale à 1,25 g/L, en absence et présence du chrome hexavalent à des concentrations de Cr (VI) égales à 10^{-4} et $5.10^{-4} M$. Le temps de mise en suspension varie entre 0 et 72 heures.

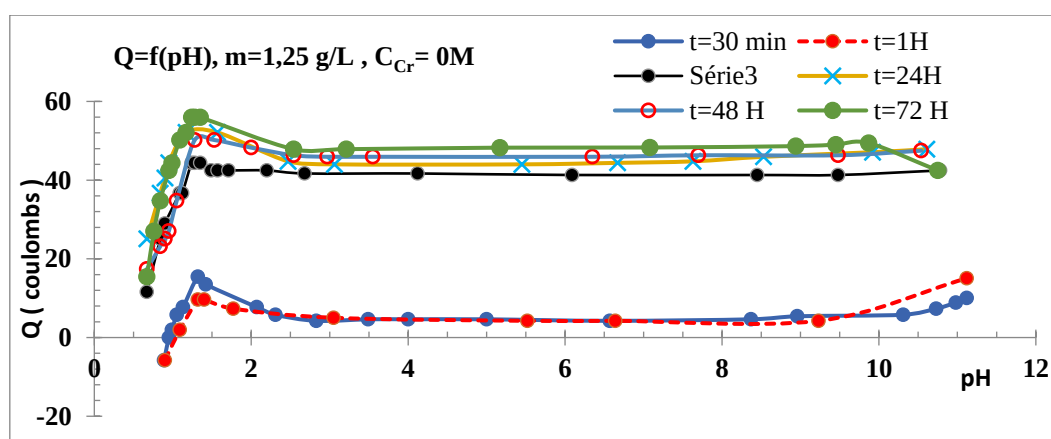


Figure 73 : Variations $Q=f(pH)$, système $Fe(m)$ - $NaOH(0,05M)$ - $Cr(VI)$, $m=1,25g/L$, en absence de $Cr(VI)$, $0h \leq t \leq 72h$.

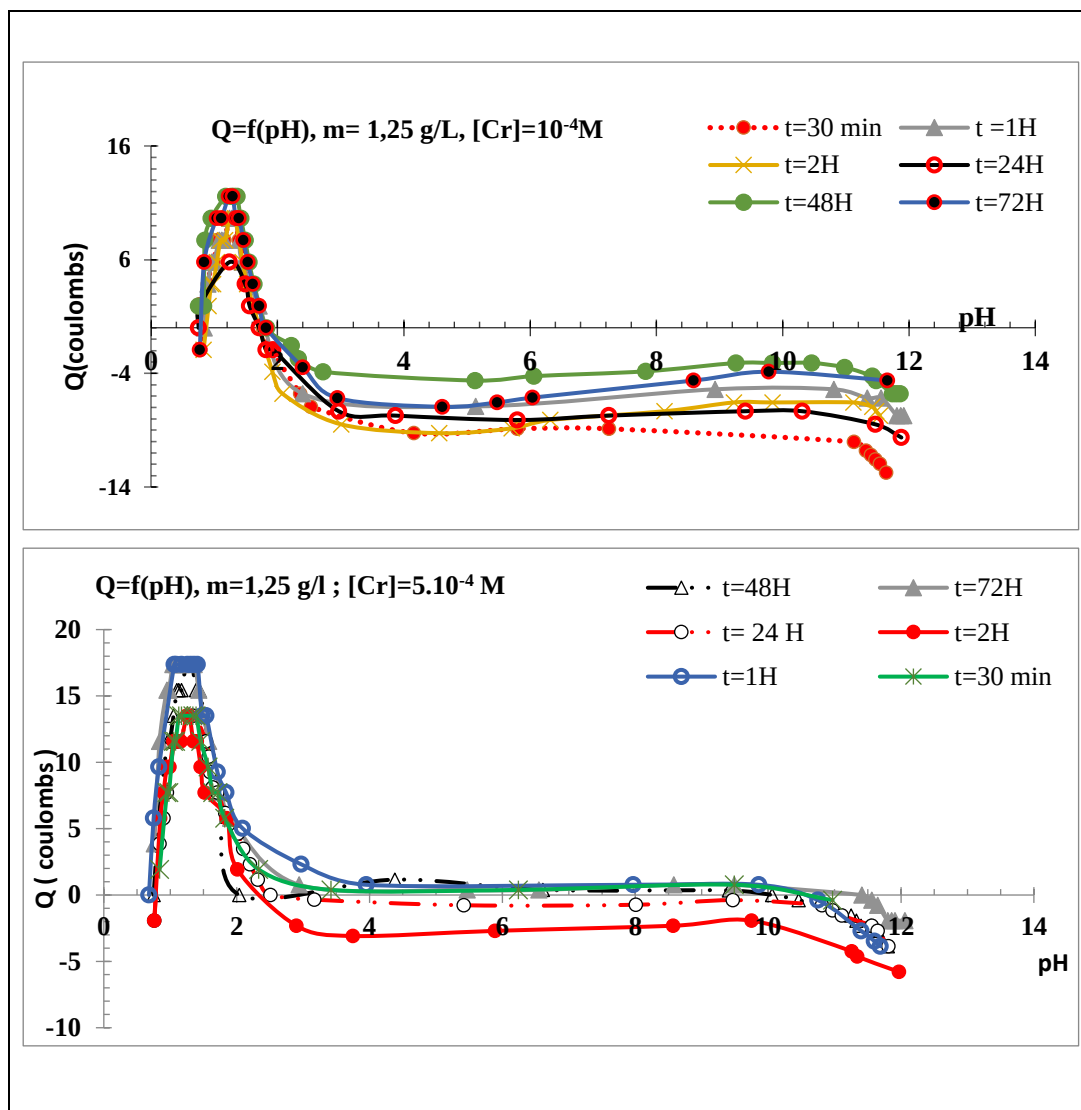
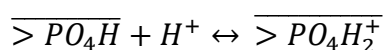


Figure 74 : Variations $Q=f(pH)$, système $Fe(m)\text{-}NaOH(0,5M)\text{-}Cr(VI)$, $m=1,25\text{g/L}$, $[Cr(VI)] = 5.10^{-4} M, 10^{-4} M$, $0h \leq t \leq 75 h$.

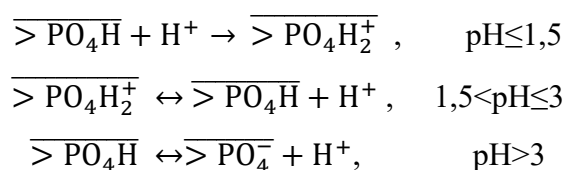
Les résultats obtenus montrent que la charge Q est maximale pour des pH voisins de 1,3, et que cette charge devient plus faible en présence de $Cr(VI)$. En effet, en absence de $Cr(VI)$, la charge électrique est de l'ordre de 55 coulombs, alors qu'elle est de l'ordre de 15 coulombs pour $[Cr(VI)]$ égal à 10^{-4} et $5.10^{-4}M$. Un recoupement des courbes $Q=f(pH)$ entre elles intervient, en présence de $Cr(VI)$, à pH voisin de 1,8. Ce pH qui est un point d'inflexion correspond aussi au point de charge nulle pour $[Cr(VI)] = 10^{-4}M$. Par ailleurs, lorsque le pH des suspensions augmente et devient supérieur à 2, Q reste constant dans tous les cas, et égal à zéro en présence des anions chromates. La valeur élevée de la charge de surface enregistrée en absence du chrome, indique une insertion des cations Na^+ dans la maille phosphatée. En présence des anions CrO_4^{2-} , cette insertion est inhibée. Les charges négatives peuvent s'expliquer par une adsorption physique de CrO_4^{2-} ou un état de non équilibre chimique.

La réaction de protonation du sorbant est :



Ainsi, la surface du composé phosphaté adopte un caractère acide lorsque la surface est chargée positivement. La charge électrostatique positive confère au solide un caractère acide. Par conséquent cette charge est d'autant plus élevée que le pH est faible. La coordinence des atomes Fe (III) de surface n'est satisfaite que lorsque FePO_4 est mis au contact d'une solution aqueuse de pH voisin de 1,5. Des groupements fonctionnels de type hydroxyle ($-\text{OH}_2^+$) se forment alors à la surface du matériau par fixation des protons H^+ . Dans l'intervalle de pH compris entre 1,5 et 3, une déprotonation de l'espèce $\text{>PO}_4\text{H}_2^+$ a alors lieu.

Les équations données ci-dessous illustrent les équilibres pris en compte dans le cas du site de surface $\text{>PO}_4\text{H}$:



Les variations $Q=f(\text{pH})$ ainsi obtenues montrent que les phosphates seuls et en présence de CrO_4^- présentent une charge Q positive qui est maximale, dans des milieux de pH voisin de 1,5. Lorsque le pH continue à augmenter dans le cas de $[\text{Cr(VI)}]$ égale à 10^{-4}M , Q diminue et devient légèrement négative à partir de $\text{pH}=1,9$, Pour $[\text{Cr(VI)}]$ égale à 5.10^{-4}M , la charge Q est nulle ou voisine de zéro à partir de pH 2.

III-1-3 Étude des variations $\frac{\delta \text{pH}}{\delta t} = f(t)$

La définition du Point de Charge Zéro (PZC) est menée en faisant appel à la méthode des pentes des courbes $\text{pH}=f(t)$ obtenues. A cet effet, nous avons procédé aux lissages des courbes $\text{pH}=f(t)$ par des équations polynomiales. Les résultats de cette opération montrent que les courbes en question, sont parfaitement ($R^2 > 90\%$) décrites par des équations de troisième ordre.

Les figures 75 et 76 présentent les courbes $\frac{\delta \text{pH}}{\delta t} = f(\text{pH})$ obtenues pour des valeurs de $[\text{Cr(VI)}]$ égales 5.10^{-4} et 10^{-4}M pour $m=0,75, 1,25$ et $2,5\text{ g/L}$.

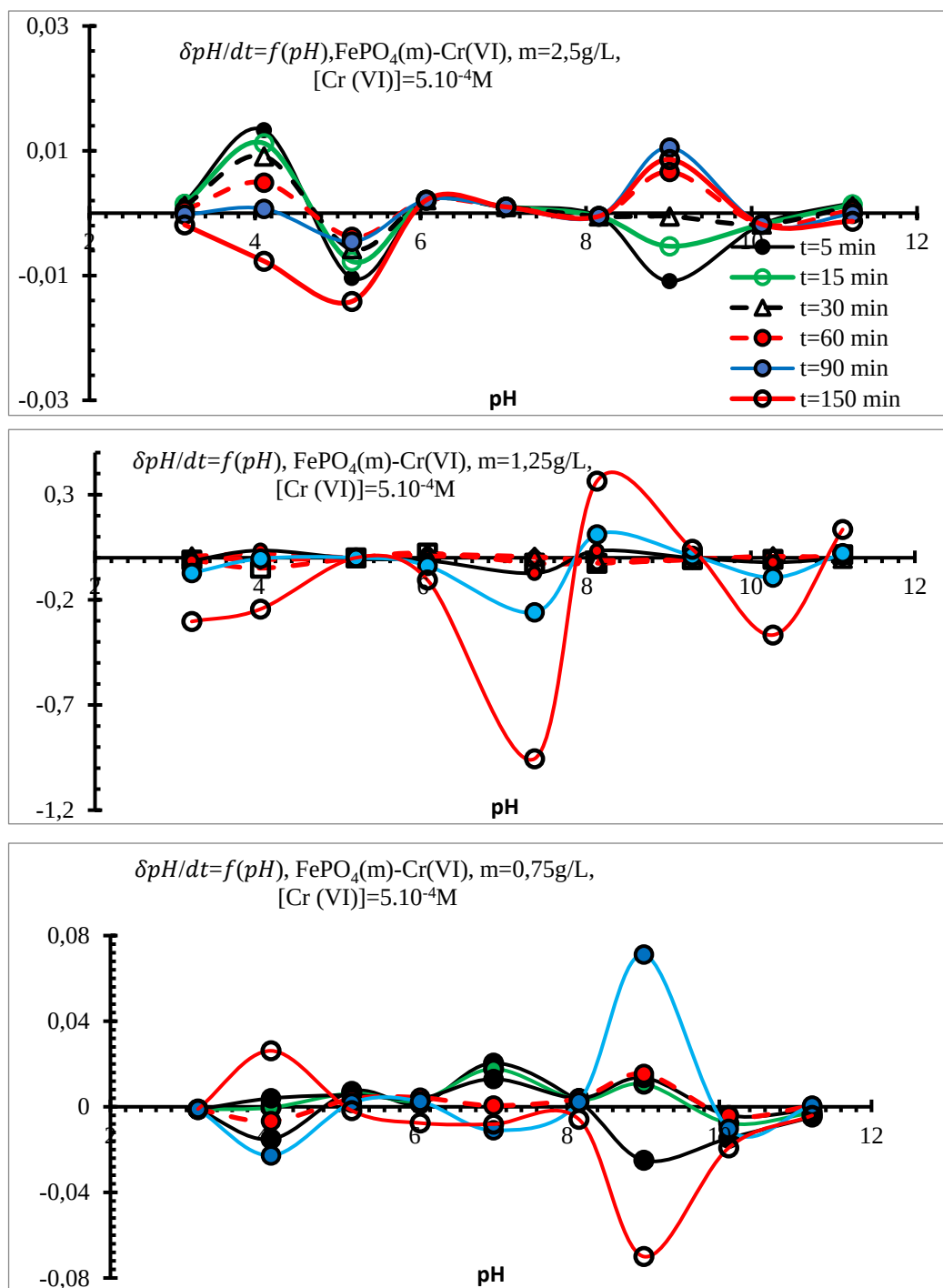


Figure 75 : Variations $\delta pH/dt=f(pH)$, système $Fe(m)-Cr(VI)$ $5.10^{-4} M$, $m = 2,5 g$; $1,25 g$ et $0,75 g/L$, $5min \leq t \leq 150min$.

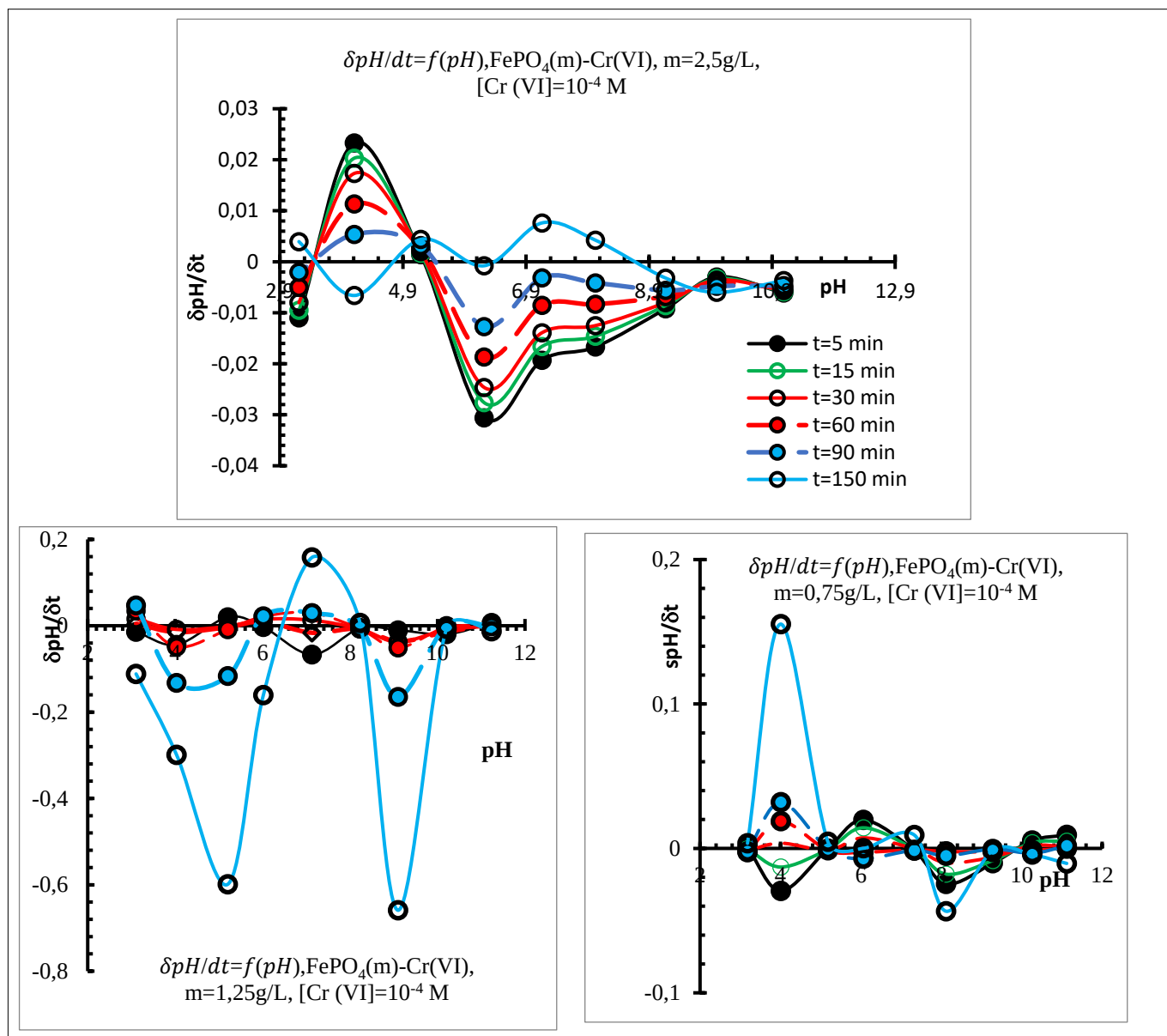
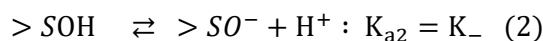
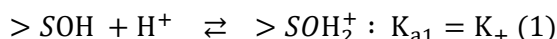


Figure 76 : Variations de $\delta pH / \delta t = f(pH)$, $FePO_4(m)-Cr(VI) 10^{-4}M$, $m = 0,75, 1,25$ et $2,5 g/L$, $0min \leq t \leq 150min$

Il faut rappeler à cet égard que le point PZC correspond au point d'inflexion des courbes $\frac{\delta pH}{\delta t} = f(pH)$. Les variations obtenues montrent que seuls les résultats relatifs à $FePO_4$ de teneur égale $2,5 g/L$, montrent de façon claire un recoupement des courbes qui concorde avec le changement de signe de $\frac{\delta pH}{\delta t}$. Ce point qui est le Point de Charge Zéro est observé à pH égal à $5,2$ et $4,8$, respectivement pour $[Cr(VI)]$ égale à 10^{-4} et $5.10^{-4}M$, ce qui permet de conclure que $PZC = 5,0 \pm 0,2$. Les courbes qui correspondent à $m = 0,75 g/L$ se recoupent à $pH = 5,2$ en changeant de signe, confirmant que ce point est un point IEP et PZC. À $pH = 8$, le phosphate de fer considéré montre un phénomène de protonation et déprotonation. Ce phénomène qui est optimal à $pH = 9$, disparaît lorsque le pH devient supérieur ou égal 10 .

Les deux réactions suivantes permettent de décrire le comportement acido-basique des sites actifs, $>SOH$, d'un sorbant donné.



En absence d'adsorption cationique ou anionique des ions électrolytes, on a :

$$PZC = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(pK_+ + pK_-)$$

Deux cas sont possibles :

Lorsque $pH < PZC$, on a un comportement basique (réaction 1) ($dpH/dt > 0 \Leftrightarrow pH$ augment avec t) qui est associée à une charge $Q > 0$.

Lorsque $pH > PZC$, on a un comportement acide (réaction 2) ($dpH/dt < 0 \Leftrightarrow pH$ diminue avec t) qui est associée à une charge $Q < 0$.

Pour $m=1,25g/L$, le milieu de suspension joue un caractère tampon en raison des concentrations comparables de $\overline{>SOH}$ et de $\overline{>SOH_2^+}$. À $t=150$ min, avec l'augmentation du temps de contact le taux d'échange de H^+/OH^- a rapidement augmenté et a atteint des maximas à des pH de 5 et 9 pour $m=1,25g/L$ et $pH=4$ $m=0,75g/L$.

En outre, aux pH allant de 5 à 10 pour $m=0,75g/L$, des valeurs proches de zéro sont obtenues pour dpH/dt suggérant que la charge de surface Q reste constante dans ces conditions de pH .

Cette méthode développée récemment, consiste à établir les variations $pH=f(t)$ puis à tracer la variation des dérivées en fonction du pH initial (pH_i). À $pH = PZC$, on a $\Delta pH = pH - pH_i = 0$ et de ce fait les variations $dpH/dt = f(pH_i)$ montrent un recoupement avec l'axe OX qui correspond à $pH = PZC$.

L'analyse de données expérimentales nécessite, dans ce cas, la mise en œuvre de méthodes numériques informatisées. Pour cela les courbes $pH=f(t)$ sont modélisées par la méthode de lissage, qui consistent à optimiser ces courbes par des fonctions mathématiques qui sont dans notre cas des polynômes de troisième ordre dont la dérivée conduit à la valeur dpH/dt , pour des valeurs de pH données.

III-2- Traitement des effluents de tannerie

L'optimisation de l'usage du phosphate de fer ferrique dans le traitement des eaux chargées en chrome (VI) requiert une maîtrise de la chimie de surface du système $FePo_4-Cr(VI)-HNO_3(0,05N)$.

III-2-1 Étude potentiométrique

L'étude de la chimie de surface est entreprise dans des systèmes $FePo_4-Cr(VI)-HNO_3(0,05N)$, par la mise en suspension de ce phosphate à teneurs ' m ' égales à 2,5 ; 1,25 et 0,75 g/L. La concentration massique

du chrome (VI) dans les eaux de tannage étudiées est égale à 0,5 et 0,35 mg/L. Le système de suspension qui correspond à 20 ml d'acide nitrique 0,05M, est soumis au dosage pH-métrique par NaOH 0,05M.

Les variations pH=f(V) obtenues pour [Cr (VI)] =0, 35 mg/L, sont représentées sur la figure ci- après.

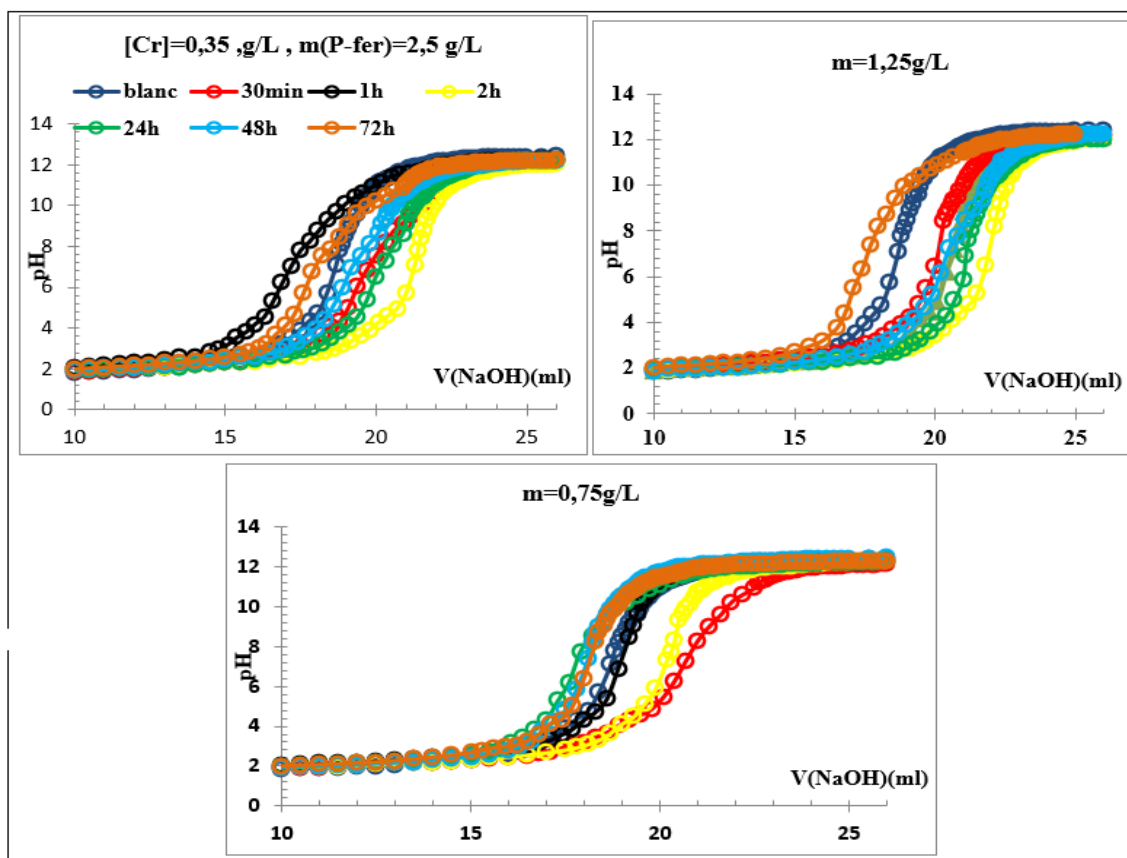
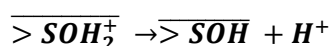


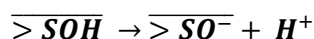
Figure 77 : Dosages potentiométriques des systèmes FePO_4 (m)- HNO_3 ; $[\text{Cr (VI)}] = 6,74 \cdot 10^{-6} \text{M}$ (0,35 mg/L), $m=2,5, 1,25$ et $0,75 \text{ g/L}$; $0,5 \text{ h} \leq t \leq 72 \text{ h}$.

Les résultats qui correspondent à la suspension phosphatée $m= 2,5 \text{ g/L}$ montrent que, cette suspension présente plutôt un caractère acide avec une charge de surface positive exceptée pour les temps de contact 1H et 72H.

Pour $m = 1,25 \text{ g/L}$, il apparaît que pour un temps de contact égal à $t=72$ heures, le phosphate considéré présente un caractère basique, alors que dans les autres cas, la suspension est de caractère acide. Ce caractère est accompagné de la formation d'une charge de surface positive. On note que le comportement acide de FePO_4 symbolisé par >SOH^+ intervient dans la majorité des conditions explorées est représentée par le mécanisme suivant :

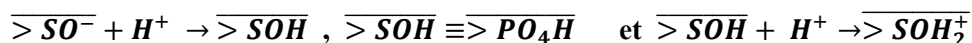


Lorsque le milieu légèrement acide à basique, la réaction qui intervient dans ces conditions, est la suivante :



On rappelle que les espèces surlignées appartiennent à la phase solide, et que $\overline{>SOH} \rightleftharpoons \overline{PO_4H}$.

Pour une période d'hydratation prolongée et égale à 72 heures, la suspension $m=1,25$ g/L montre un caractère basique qui est décrit par :



Il semble toutefois que c'est cette deuxième réaction qui intervient après la déprotonation de l'espèce $\overline{>SOH_2^+}$ observée pour les durées d'hydratation plus faible que 72 heures. Ce phénomène est observé pour la suspension $m=0,75$ g/L, lorsque le temps de mise en solution devient supérieur ou égal à 24 heures.

Ces résultats permettent de déterminer la protonation ($n(H^+) < 0$) /déprotonation ($n(H^+) > 0$) de la surface des phosphates ferriques. En considérant qu'à pH voisin de 7, V_e est le volume de neutralisation des phosphatées mis en suspension dans 20 ml de HCl 0,05M, et $V_{e \text{ blanc}}$ est relatif à la neutralisation de la solution d'acide chlorhydrique 0,05M seul, on a :

$$n(H^+) = \frac{\Delta V N_b}{1000}, \text{ avec } \Delta V = V_e - V_{e \text{ blanc}}.$$

La figure ci-après reporte les variations $n(H^+) = f(t)$ relatives à Fe:P égal à 1 :1 relative à une concentration massique de Cr (VI) égale à 0,35 g/L.

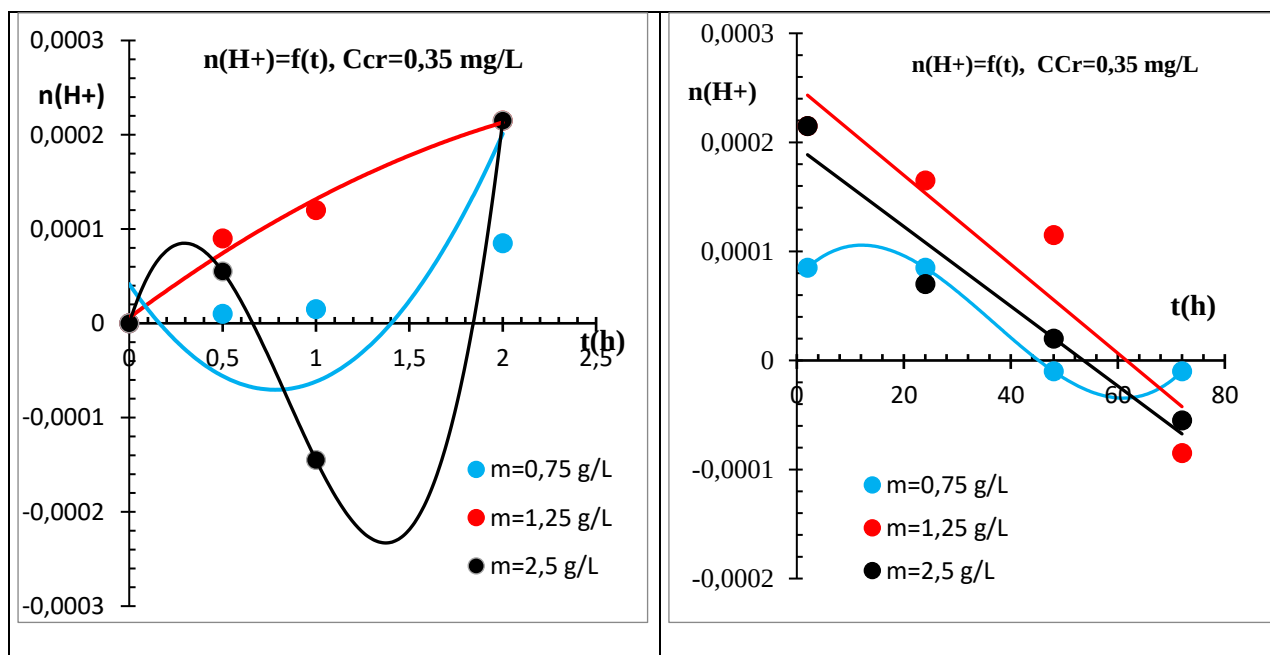


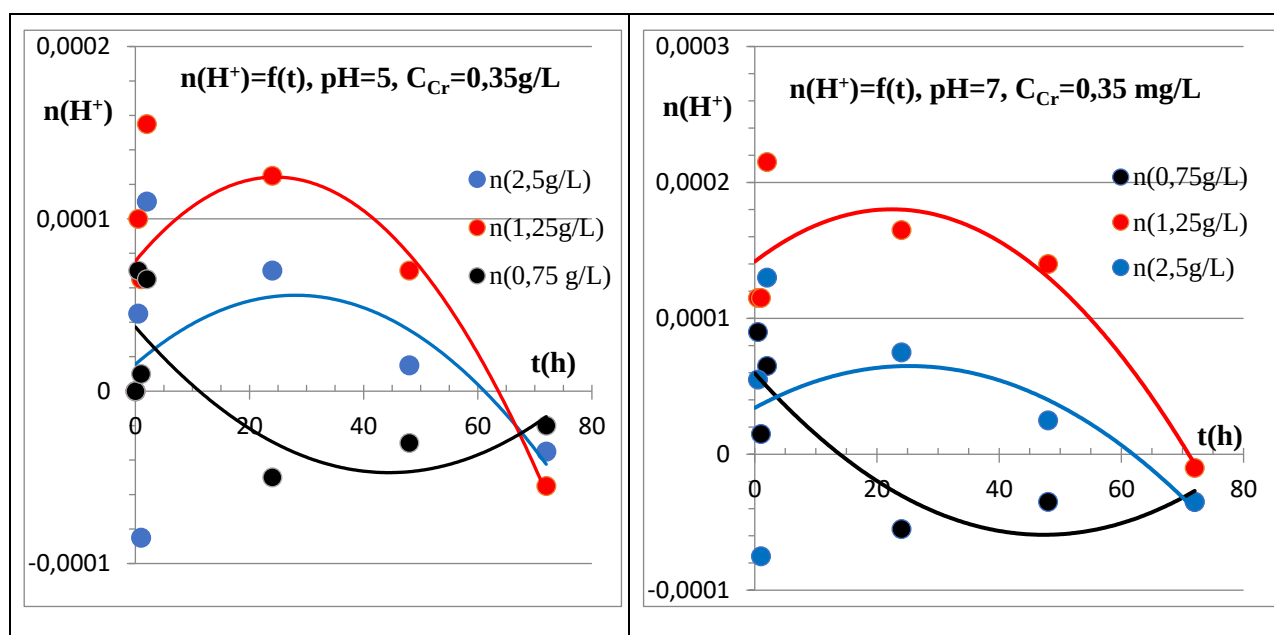
Figure 78 : Variations $n(H^+) = f(t)$ relatives à la suspension $FePO_4(m)$ - $HNO_3(0,05M)$, $C_{Cr}=0,35$ mg/L, $m=2,5$; 1,25 et 0,75 g/L, le volume de la suspension est de 1 L.

Tableau 6 : Fit ($R^2 \geq 0,90$) des courbes $n(H^+) = f(t)$ obtenues pour $m=0,75, 1,25$ et $2,5\text{g/L}$ de FePO_4 en présence de tannin dont la concentration en Cr (VI) est égale à $6,74 \cdot 10^{-6}\text{M}$.

Masse (g/L)	Temps d'hydratation inférieur ou égal à 2h	Temps d'hydratation compris entre 2 et 72h
0,75	$2 \cdot 10^{-3}x + 5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}x^3 - 1 \cdot 10^{-5}x^2 + 3 \cdot 10^{-4}x + 0,0038$
1,25	$5,1 \cdot 10^{-3}x + 9 \cdot 10^{-4}$	$-2 \cdot 10^{-4}x + 0,0126$
2,5	$2,1 \cdot 10^{-3}x - 5 \cdot 10^{-4}$	$-2 \cdot 10^{-4}x + 0,0098$

Ces résultats montrent une variation très rapide durant les deux premières heures d'hydratation. Une valeur maximale de $n(H^+)$ comprise entre 0,005 et 0,01 est relevée dans ces conditions. Lorsque le temps de mise en suspension continue à augmenter, le phénomène de déprotonation de $>PO_4H_2^+$ disparaît ce qui conduit à des valeurs de $n(H^+)$ égales zéro pour des périodes de mise en suspension comprises entre 45 et 60 heures. L'échange optimal est toujours observé pour la suspension FePO_4 1,25g/L.

Les courbes $n(H^+) = f(t)$ obtenues à des valeurs de pH égales à 5,0, 7,0 et 8,0 sont présentées sur la **figure 79**.



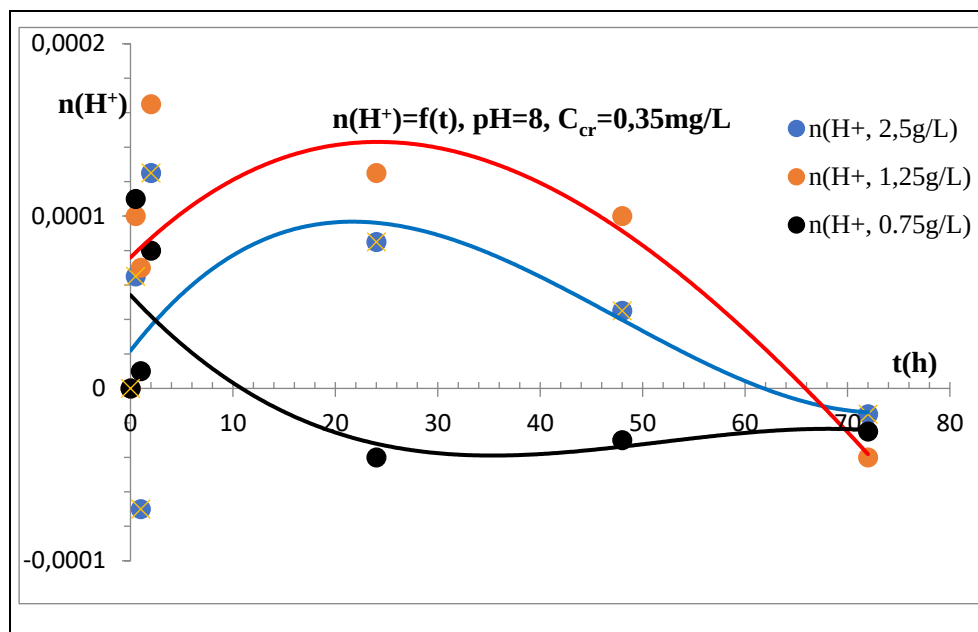
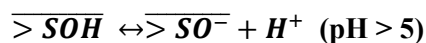


Figure 79 : Variations $n(H^+) = f(t)$ obtenues dans le système $FePO_4(m)$ -Cr (VI) - HNO_3 (0,05M), $m = 0,75 ; 1, 25$ et $2,5$ g/L et $C_{Cr} = 0,35$ mg/L.

On note que la déprotonation ($n(H^+) > 0$) est maximale pour $m = 1,25$ g/L et pour des temps d'hydratation compris entre 20 et 30 heures. Le phénomène de protonation/ déprotonation est régi par les équilibres suivants :

Ce phénomène est décrit par les mécanismes suivants :



Les résultats obtenus montrent que le mécanisme de protonation est plus marqué pour $m = 0,75$ g/L. Cette dissociation qui est celle d'une base faible est d'autant plus marquée que la teneur de cette dernière ou le rapport $\frac{k_b}{m}$ est faible (k_b est la constante de basicité).

Les courbes obtenues montrent une variation très importante de $n(H^+)$ durant des périodes d'hydratation inférieures ou égales à deux heures. Lorsque 't' continue à croître, $|n(H^+)|$ augmente et atteint une valeur maximale à $t = 24$ heures. Pour une durée d'hydratation comprise entre 60 et 72 heures, $n(H^+)$ devient voisin de zéro indiquant ainsi, l'absence de tout échange protonique entre $FePO_4$ et le milieu aqueux.

Les dosages du système $FePO_4(m)$ -NaOH (0,05N) effectués sur les suspensions de différentes masses m de phosphates caractérisés par $Fe/P = 1:1$ dans 20 ml de HNO_3 (0,05N) renfermant Cr(VI) à une concentration égale à $6,91 \cdot 10^{-6}$ M, (soit 0,5 mg/L), sont résumés dans **La figure 80**.

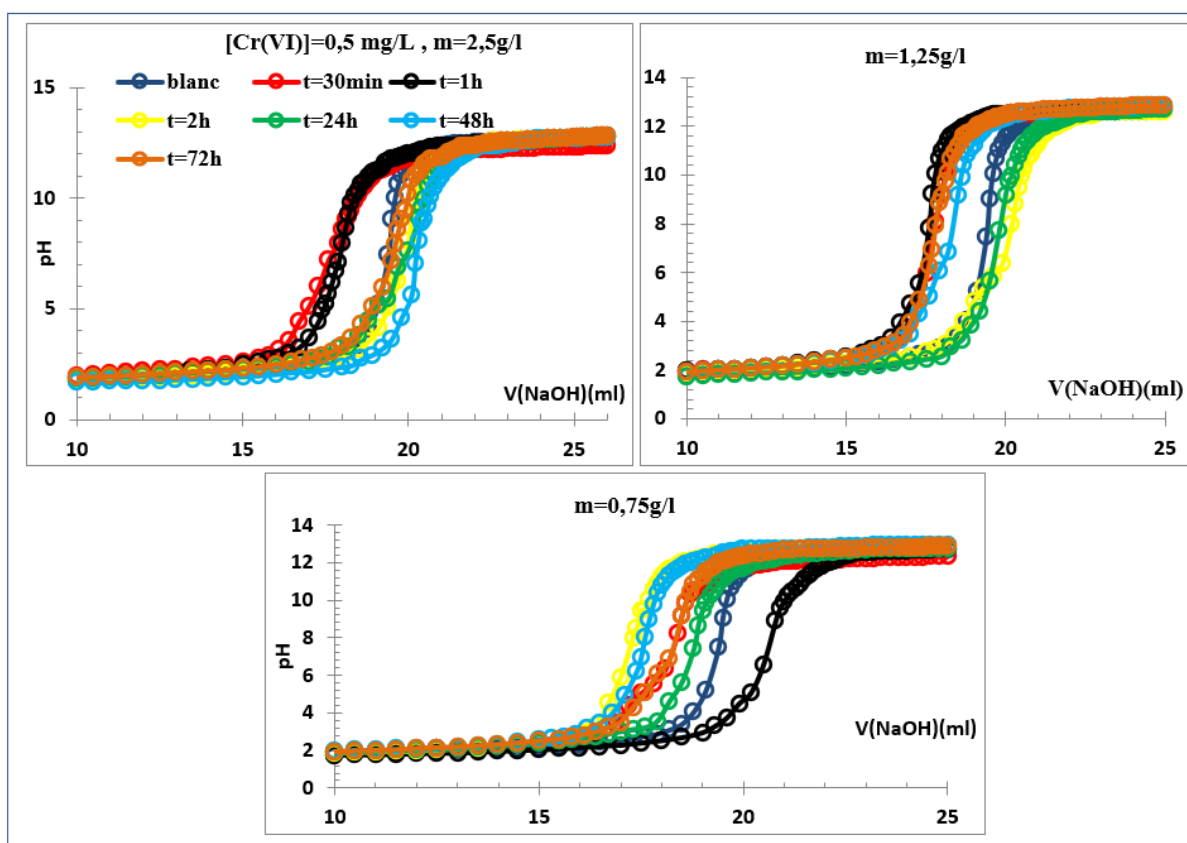


Figure 80 : Dosages potentiométriques des systèmes FePO_4 (m)- HNO_3 ; $[\text{Cr(VI)}] = 6,91.10^{-6} \text{ M}$ ou $0,5 \text{ mg/L}$ - $m=2,5$, $1,25$ et $0,75 \text{ g/L}$; $0,5 \text{ h} \leq t \leq 72 \text{ h}$.

Les résultats obtenus indiquent une variation continue de l'acidité des suspensions en fonction du temps d'hydratation. Cette acidité est gouvernée par une cinétique qui n'est pas simple à définir. Pour comprendre cet écueil nous avons entrepris le suivi de l'échange des ions H^+ , $n(\text{H}^+)$, pour une suspension donnée, en fonction du temps d'hydratation.

Si ΔV désigne la différence à pH donné, entre le volume de la suspension et le blanc pour une masse de FePO_4 donnée (mg/L), on a :

$$n(\text{H}^+) = \frac{N_{\text{NaOH}} \Delta V}{1000}$$

La figure donnée ci-après montre les variations $n(\text{H}^+) = f(t)$ obtenues pour les diverses suspensions utilisées.

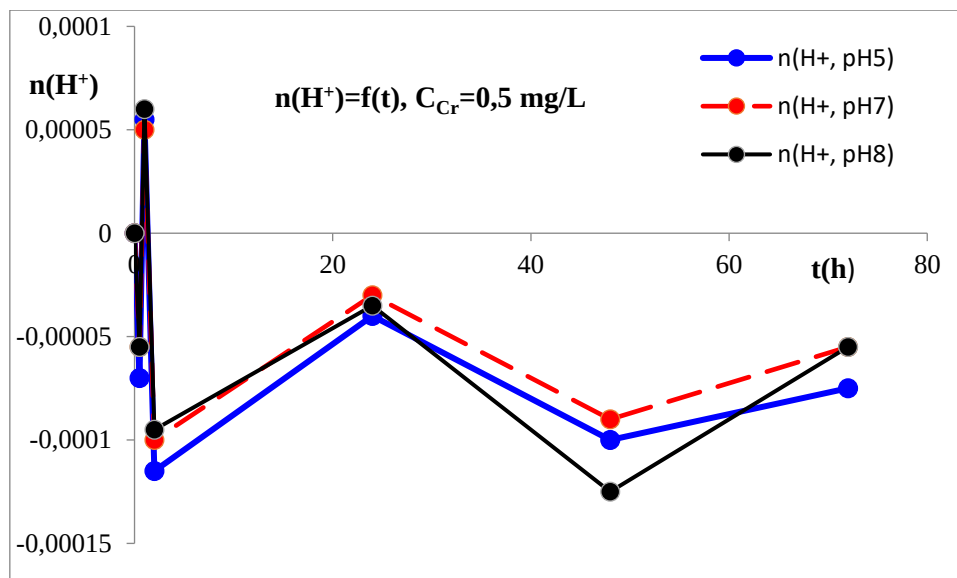
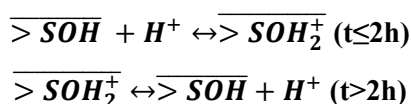


Figure 81 : Variations $n(H^+) = f(t)$ obtenues dans le système $FePO_4(m)$ -Cr (VI) - HNO_3 (0,05M), $m = 0,75 ; 1,25$ et $2,5$ g/L et $C_{Cr} = 0,5$ mg/L .

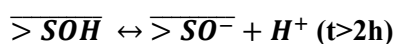
Ces résultats sont analogues à ceux obtenus dans le cas de $C_{Cr} = 0,35$ mg/L et montrent une variation brutale de $n(H^+)$ durant les deux premières heures de mise en suspension. Les valeurs maximales de $|n(H^+)|$ sont observées pour une durée d'hydratation égale à une et deux heures. Lorsque "t" continue à augmenter, on assiste à une variation périodique entre -0,00005 et -0,0001. Le mécanisme d'échange mis en jeu par le système $FePO_4$ -Cr (VI) 0,5 mg/L met en jeu une protonation de la surface des phosphates qui est suivie par une déprotonation des espèces ainsi obtenues :

Pour des courtes périodes d'hydratation on a :



Lorsque le pH du milieu de suspension est voisin de PZC ($5 < pH < 6$), les sites actifs qui prédominent correspondent à l'espèce $>SOH$.

La déprotonation de la surface est décrite par :



Ces résultats montrent que l'adsorption de Cr (VI) influe sur la nature acido-basique des sites actifs de la suspension phosphatée. Cet effet est fortement lié à la durée de mise en solution du phosphate $FePO_4$.

La protonation/déprotonation des phosphates ferriques, est étudiée à pH égal à 7, en présence du chrome (VI) de concentration égale à $6,9 \cdot 10^{-6}$ M, soit 0,5mg/L. **La figure 82** montre les courbes $n(H^+) = f(t)$ obtenues à partir des résultats donnés sur **la figure 80**.

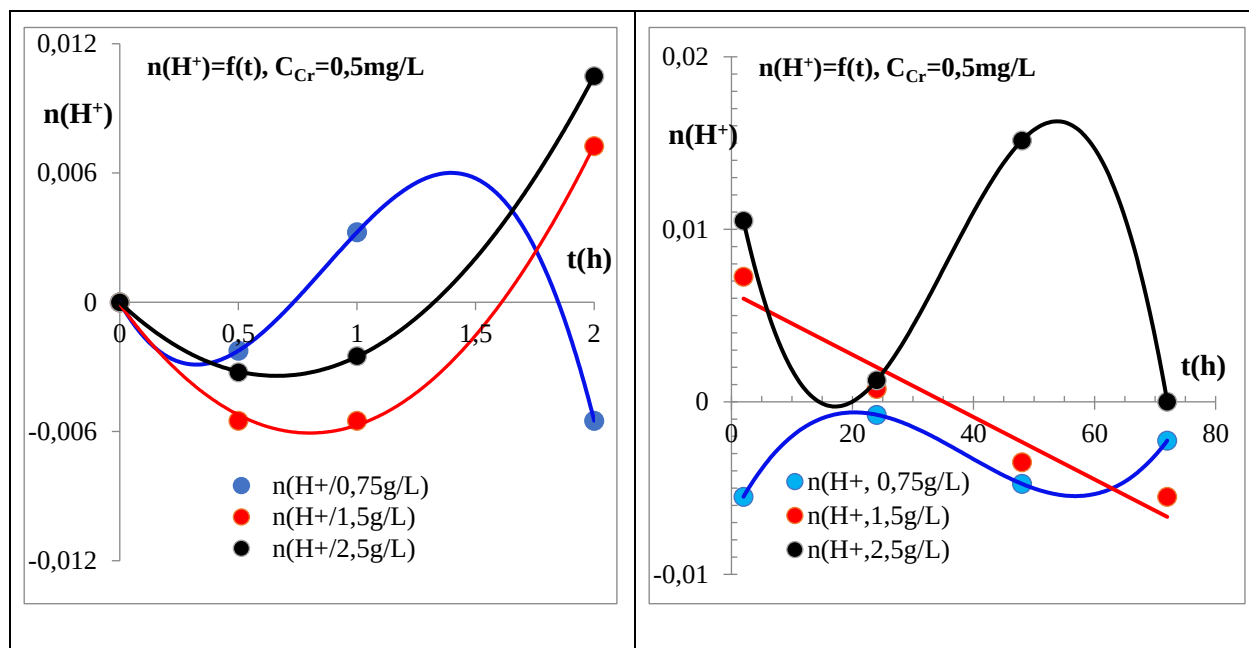


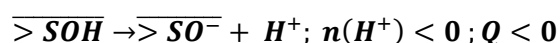
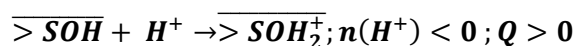
Figure 82 : Variations $n(H^+) = f(t)$ obtenues pour les systèmes $FePO_4(m) - HNO_3(0,05M)$, $[Cr(VI)] = 6,91.10^{-6} M$ ou $0,5 mg/L$, $m=2,5, 1,25$ et $0,75 g/L$, le volume des suspensions est de $1L$.

Tableau 7 : Fit ($R^2 \geq 0,90$) des courbes $n(H^+) = f(t)$ obtenues pour $m=0,75, 1,25$ et $2,5g/L$ de $FePO_4$ en présence de tannin dont la concentration en $Cr(VI)$ est égale à $6,74.10^{-6}M$.

Masse (g/L)	Temps d'hydratation inférieur ou égal à 2h	Temps d'hydratation compris entre 2 et 72h
0,75	$-0,0143x^3 + 0,037x^2 - 0,0194x$	$-7.10^{-7} x^3 + 7. 10^{-5}x^2 - 1,9. 10^{-3} x + 1,4. 10^{-2}$
1,25	$0,0093x^2 - 0,0149x - 0,0001$	$-2. 10^{-4} x + 6,3. 10^{-3}$
2,5	$0,0078x^2 - 0,0103x - 10^{-5}$	$2.10^{-7} x^3 - 2. 10^{-5} x^2 + 7. 10^{-4} x - 6,8. 10^{-4}$

Ces résultats montrent que le phosphate considéré présente un caractère basique qui correspond à $V_e < V_{e \text{ blanc}}$. Pour certaines valeurs de la durée de suspension, les phosphates sont de caractère acide dont le volume de neutralisation est $V_e > V_{e \text{ blanc}}$.

La charge de surface portée par $FePO_4$ est donnée par les réactions suivantes :

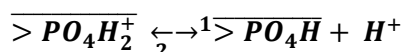


$n(H^+)$ désigne le nombre de mole des ions H^+ libérés ($n(H^+) > 0$) ou fixés ($n(H^+) < 0$) par $\overline{>SOH}$.

Les variations $n(H^+) = f(t)$ sont décrites, dans tous les cas, par des polynômes de second ordre et de troisième ordre, à l'exception de $m=1,25 g/L$ et $t \geq 2h$ qui est représenté par l'équation d'une droite. Des

valeurs nulles ou voisines de zéro sont observées pour $n(H^+)$ à des périodes d'hydratation voisine de 25 et 72 heures

Les valeurs positives de $n(H^+)$ correspondent à la déprotonation de la surface des phosphates, alors que celles négatives sont associées à la protonation des groupements $\overline{SOH}$. En tenant compte du fait que $\overline{SOH} \rightleftharpoons \overline{PO_4H}$, ces deux phénomènes sont régis par la réaction donnée ci-dessous.



Selon le temps de mise en suspension du système phosphaté dans le milieu HNO_3 0,05 M, cette réaction peut avoir lieu dans le sens 1 ou 2. Le sens 1 est prédominant lorsque les temps de contact sont inférieurs à 40 heures.

On note que la suspension de teneur égale à 0,75 g/L, présente pour des temps d'hydratation plus longs qu'une heure, une charge "Q" qui est négative dans toutes les conditions. La valeur maximale de $|Q|$ est équivalente à 10^{-4} mole. e^- , pour des périodes "t" voisines de 2 et 50 heures. Cette charge devient à $t=2$ heures, égale à $1,5 \cdot 10^{-4}$ mole. e^- et $2,8 \cdot 10^{-4}$ mole. e^- , et à environ -10^{-4} mole. e^- à ≈ 50 heures, respectivement pour 1,25 et 2,5 g/L. Une absence d'échange électronique est obtenue pour toutes les suspensions pour des temps d'hydratation compris entre 25 et 30 heures, et dans toutes les conditions pour $t \geq 25$ h et $m=2,5$ g/L. Cette charge nulle est associée au caractère neutre de la surface et témoigne d'un non échange de H^+ entre $FePO_4$ et la solution aqueuse.

Ces résultats montrent l'influence de la concentration de Cr (VI) présent dans le système en suspension et influe sur le comportement acido-basique des sites actifs de la suspension phosphatée.

III-2-2 Étude des variations $y' = \frac{\delta pH}{\delta t} = f(t)$

Pour déterminer le point de charge nulle (PZC) et le point isoélectrique (IEP), les courbes $pH=f(t)$ obtenues auparavant, sont affinées par des polynômes ($y=f(t)$) de troisième degré dont les dérivées $\frac{dy}{dt}$ sont reportées en fonction du temps, pour différentes valeurs de pH. La figure 83 montre les variations $\frac{\delta pH}{\delta t} = f(t)$ obtenues.

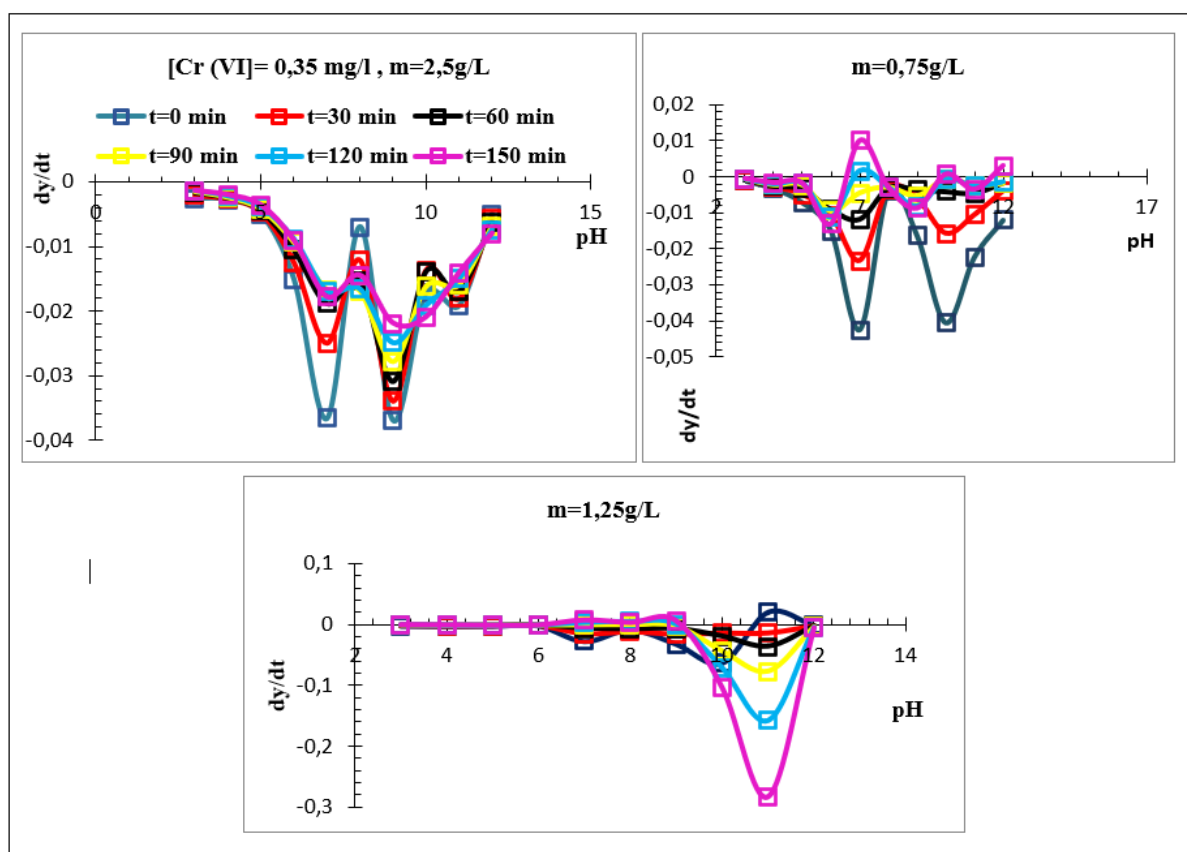


Figure 83 : Variations $\frac{dpH}{dt}=f(pH)$ obtenues pour $FePO_4$ 1 : 1, $m = 0,75 ; 1,25$ et $2,5$ g/L, $C_{Cr}=0,35$ mg/L et $0,5h \leq t \leq 72h$.

On note que $\frac{dpH}{dt}$ est dans tous les cas négatifs ce qui montre qu'il s'agit d'une déprotonation de la surface du sorbant $FeOH-Cr(VI)$. Les points isoélectriques sont observés pour des valeurs négatives de $\frac{dpH}{dt}$ et non sur l'axe des pH ce qui est dû à une adsorption des anions chromates. Les entités impliquées dans ce phénomène correspondent à $>SOH_2^+$ et $>SOH$.

Tableau 8 : Valeurs de IEP et PZC obtenues dans le système $FePO_4-Cr$ (0,35 mg/L).

$m(g/L)$	IEP	PZC
0,75($C_{Cr}=0,35$mg/L)	5,6	6,8
	8,0	7,80
1,25($C_{Cr}=0,35$mg/L)	6,0	10,8
	8,0	
2,5($C_{Cr}=0,35$mg/L)	5,0	„
	7,6	
	9,6	

Dans les conditions examinées ($C_{Cr}=0,35$ mg/L), on assiste à une déprotonation du système examiné. Souvent cette déprotonation n'est pas suivie d'une protonation de la surface de $FePO_4-Cr$ (0,35 mg/L) qui conduirait à l'apparition du point PZC. Cette déprotonation/protonation est observée une seule fois pour $m=1,25$ g/L et conduit à $PZC=10,8$.

À partir de ces résultats on peut déduire deux valeurs qui correspondent à IEP et à PZC qui sont $IEP=5,5\pm0,5$ et $7,9\pm0,5$ et $PZC=6,8$ et $7,8$.

Les courbes $\frac{dpH}{dt} = f(t)$ relatives à $C_{Cr}=0,5$ mg/L sont reportées dans la figure donnée ci-après.

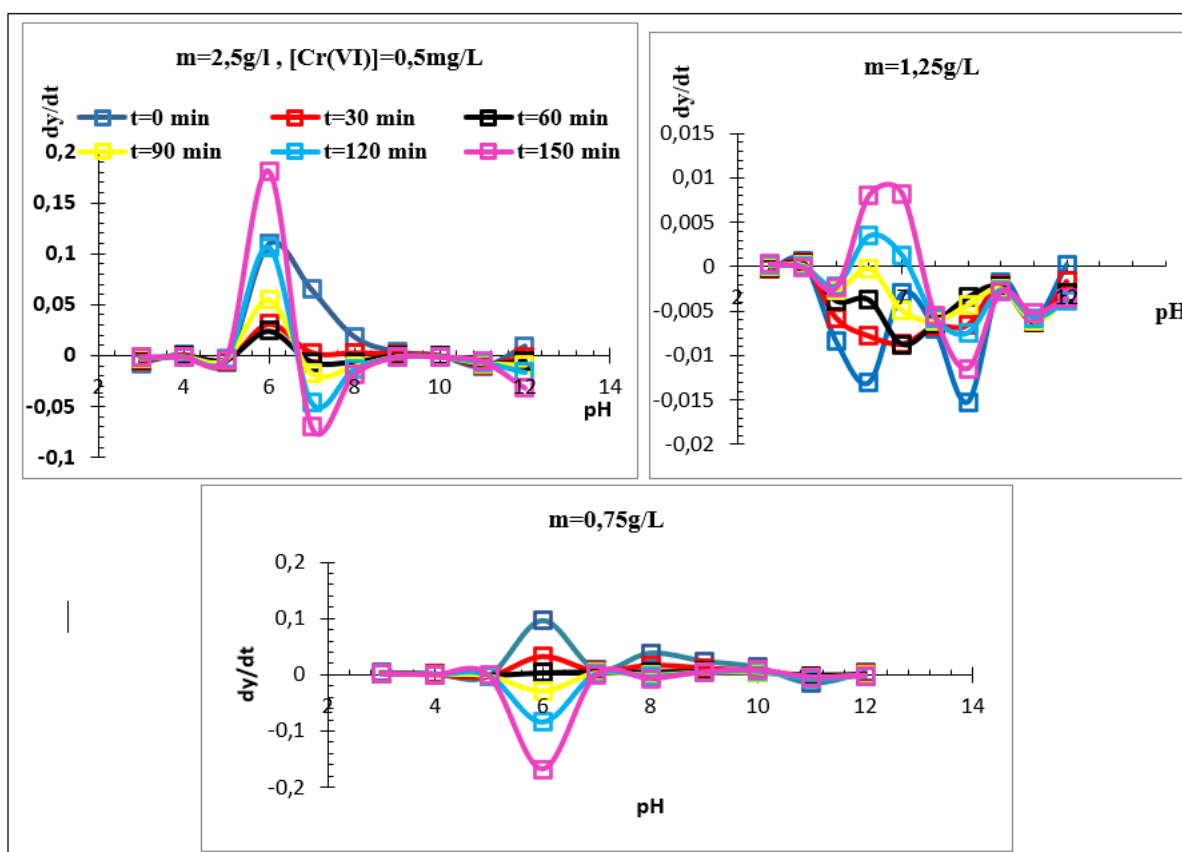


Figure 84 : Variations $dpH/dt=f(pH)$ obtenues pour $FePO_4$ 1 : 1, $m = 0,75 ; 1,25$ et $2,5$ g/L, $C_{Cr}=0,5$ mg/L et $0,5h \leq t \leq 72h$.

Les suspensions $FePO_4-Cr$ (VI) dans le domaine de pH compris entre 6 et 8, montrent une évolution constante du comportement de la surface qui évolue de la déprotonation vers la protonation, ou inversement. Ce comportement est plus marqué dans le cas de $m= 0,75$ et $2,5$ g/L. Les variations $\frac{dpH}{dt} = f(pH)$ permettent de définir les valeurs du point isoélectrique et du point de charge nulle données dans le tableau ci-après.

Tableau 9 : Valeurs de IEP et PZC obtenues dans le système FePO₄-Cr(0,5mg/L).

m(g/L)	IEP	PZC
0,75(C_{Cr}=0,5mg/L)	5,0	„
	7,0	„
	10,0	„
1,25(C_{Cr}=0,5mg/L)	4,0	5,4
	8,0	7,6
	10,0	7,2
2,5(C_{Cr}=0,5mg/L)	5,2	5,2
	6,6	6,8
	8,0	6,7

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que les deux valeurs de l'IEP et de PZC sont respectivement égales à $5,1 \pm 0,1$ et $7,9 \pm 0,3$ et à $5,4 \pm 0,4$ et $7,1 \pm 0,5$. Les valeurs de l'IEP ainsi obtenues sont similaires à celles relevées dans le cas Cr (VI)=0,35 mg/L. Il en résulte alors pour le système que les points IEP sont $5,4 \pm 0,6$ et $7,9 \pm 0,3$. Trois valeurs de PZC $5,4 \pm 0,4$, $7,4 \pm 0,5$ et $6,6 \pm 0,4$ caractérise aussi le système.

La valeur faible de PZC (7,4) comparée à celle de l'IEP (7,9) témoigne d'une adsorption des anions chromates.

III-2-3 Variation de la charge de surface du système FePO₄-Cr(VI)-HNO₃ (0,05N)

La charge de surface Q, est calculée pour les différentes masses de phosphates mises en suspension dans l'acide nitrique 0,05M. Ce milieu de suspension est neutralisé avec la soude caustique de concentration égale à 0,05M.

On rappelle que la charge Q est déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{FC\Delta V}{m} \text{ (Coulomb/g)}$$

F est la constante de Faraday, C et la concentration de la base employée dans les dosages acido-basique, ΔV est la différence à pH donné, entre le volume de la suspension et le blanc et, m (g/L) est la teneur de la suspension phosphatée.

III-2-3-1 Système FePO₄(m)-Cr (VI) 0,35 mg/L

La **figure 85** présente les variations $Q=f(\text{pH})$ relatives aux systèmes FePO₄(m)-Cr (VI) 0,35mg/L-HNO₃(0,05M). La teneur "m" est égale à 2,5 ; 1,25 et 0,75 g/L, et celle de Cr (VI) vaut $6,73 \cdot 10^{-3} \text{M}$ soit 0,35 mg/L. Le temps d'hydratation varie entre 0,5 et 72 heures.

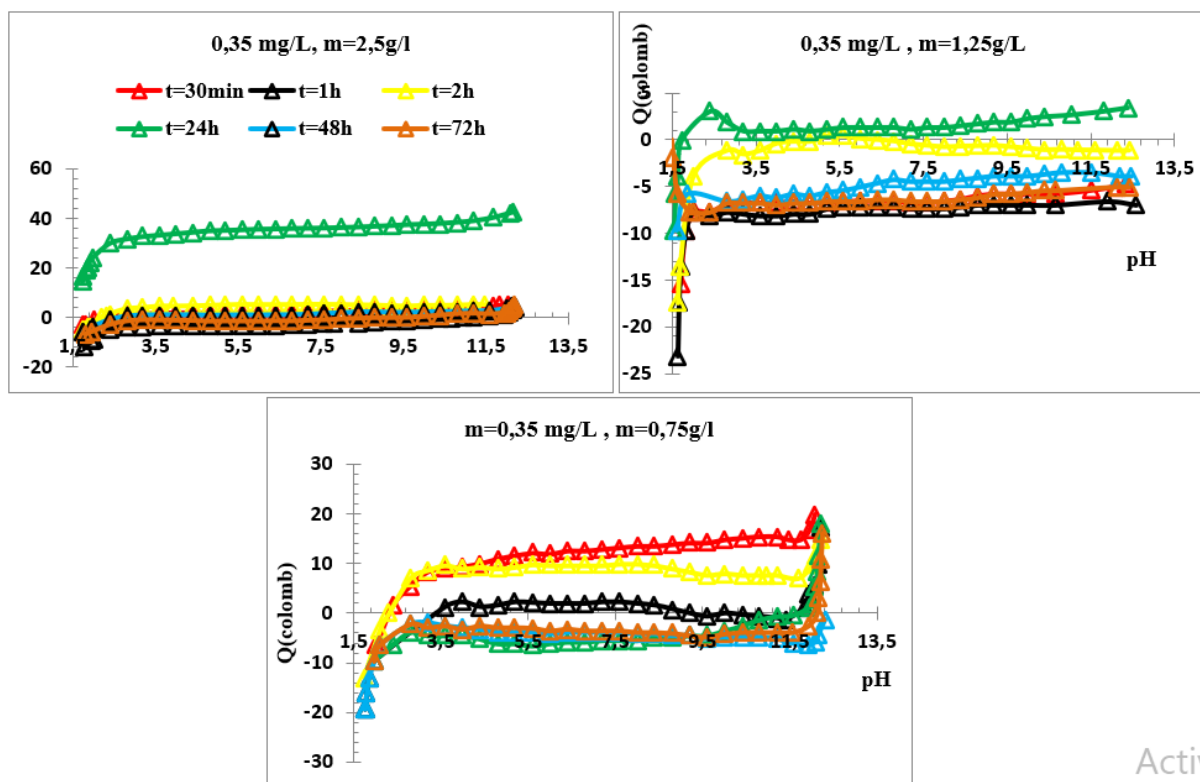
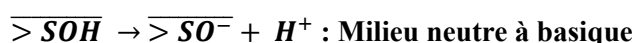
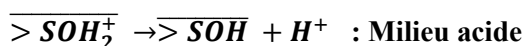


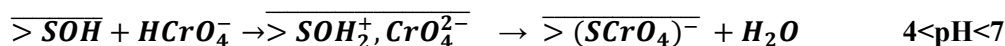
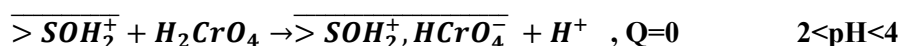
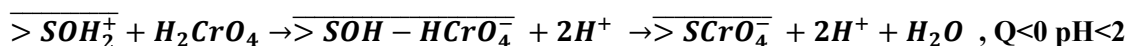
Figure 85 : Variations $Q=f(pH)$ obtenues pour $FePO_4(m)-Cr(VI)$, $Fe/P=1:1$, $C_{Cr}=0,35mg/L$ $m=0,75; 1,25$ et $2,5 g/L$, $0,5h \leq t \leq 0,72h$

Ces résultats montrent que les systèmes $FePO_4-Cr(VI)-HNO_3$ sont caractérisés par une charge électrique ‘‘Q’’ qui est presque neutre. Pour des durées d’hydratation égales à 24 heures, les phosphates de fer (III) deviennent positivement chargés. La charge ‘‘Q’’ maximale obtenue pour la suspension 2,5 g/L est voisine de **40 coulombs**. Tenant compte de ces résultats, les réactions qui prédominent dans ce cas sont ci-après :

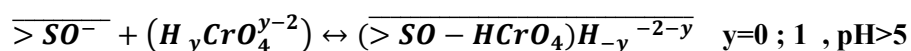


On constate que pour un $pH < 2$, la suspension $FePO_4$ montre un comportement basique ($V_e < V_{e,alnc}$). La charge Q est positive ($Q > 0$) associée à la formation de l’espèce $\overline{>SOH_2^+}$.

Selon le pH du milieu de suspension, les réactions mises en jeu sont relatives à :



Lorsque le pH est supérieur à 5, cette réaction peut être écrite sous la forme :



III-2-3-2 Système FePO₄(m)-Cr (VI) 0,5 mg/L

La figure ci-dessous présente les variations $Q=f(\text{pH})$ obtenues pour le système FePO₄(m)-Cr (VI) 0,5 mg/L, et un temps d'hydratation variant entre 0,5 et 72 heures.

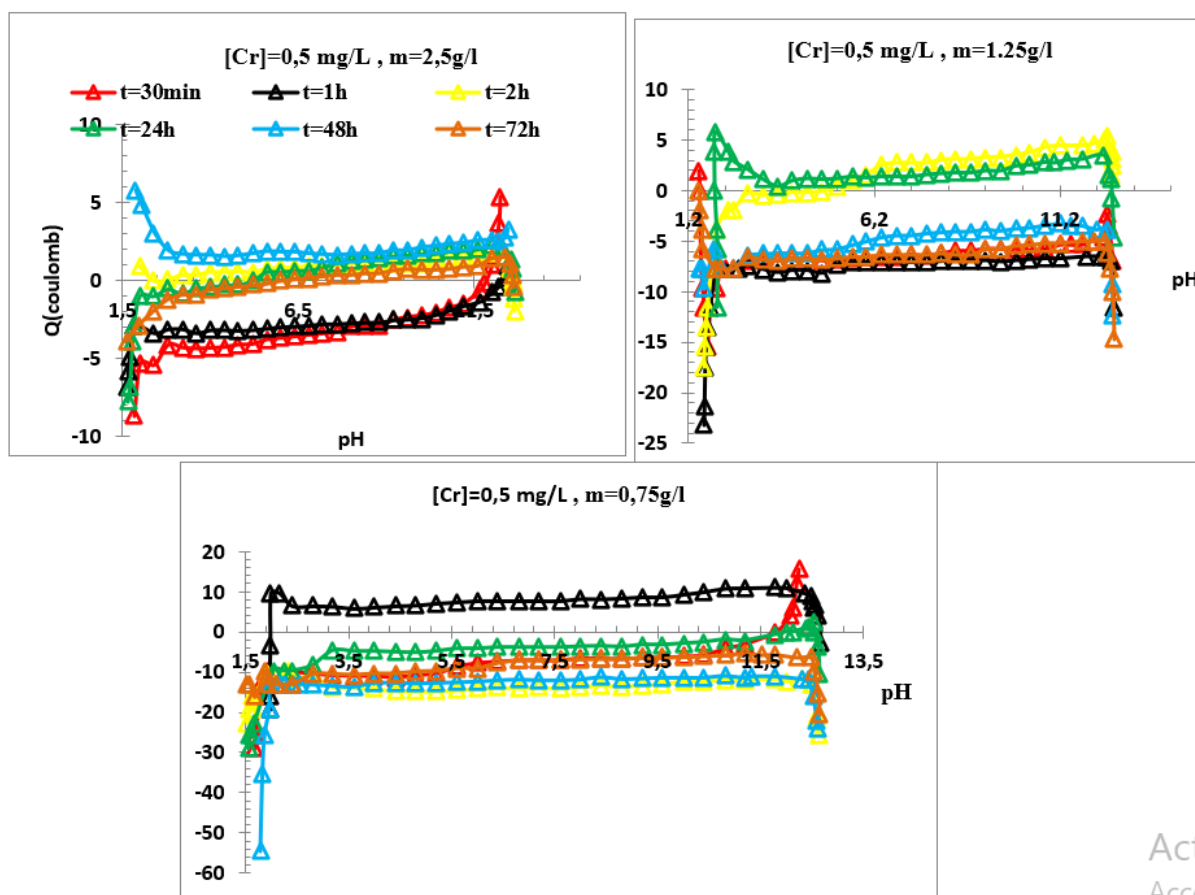


Figure 86 : Variations $Q=f(\text{pH})$ obtenues pour FePO₄(m)-Cr (VI), $\text{Fe/P} = 1:1$, $C_{\text{Cr}} = 0,5 \text{ mg/L}$, $m = 0,75, 1,25 \text{ et } 2,5 \text{ g/L}$, $0,5 \text{ h} \leq t \leq 0,72 \text{ h}$

Les résultats obtenus dans ces conditions, indiquent que l'insertion de cations Na^+ est moins importante que pour $C_{\text{Cr}} = 0,35 \text{ mg/L}$. Les valeurs négatives de Q montrent que l'insertion des anions CrO_4^- est relativement importante à $C_{\text{Cr}} = 0,5 \text{ mg/L}$. Pour $m(\text{FePO}_4) = 0,75 \text{ g/L}$, La surface des phosphates garde un comportement constant dans tout le domaine de pH compris 2 et 12.

Partie IV : Adsorption du chrome (VI) - Complexation de surface

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 (distribution de Cr (VI) entre la phase solide et la phase liquide) est un facteur essentiel pour l'étude de la sorption de Cr (VI) par les matériaux phosphatés. Ce coefficient dépend de trois variables qui sont la concentration massique de la suspension, le pH du milieu aqueux et le temps de contact.

Mode opératoire

Un volume de 20 ml d'une solution du chrome (VI) de concentration $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-4} M est mis en contact avec le phosphate de fer de teneur égale à 2,5, 1,25 et 0,75 g/L. Le pH des milieux aqueux explorés varie entre 3 et 12. Le temps de mise en contact de la phase phosphatée avec la phase liquide, est compris entre 0 et 1 heure. Le dosage spectrophotométrique de Cr(VI) est mené sur une aliquote de 2 ml de la phase aqueuse.

Le coefficient de partage D est donné par la relation suivante :

$$D = \frac{[\overline{\text{Cr(VI)}}]}{[\text{Cr(VI)}]}$$

$[\overline{\text{Cr(VI)}}]$ et $[\text{Cr(VI)}]$ désignent respectivement la teneur de Cr(VI) en phase solide et liquide. Si $[\text{Cr(VI)}]_0$ est la concentration initiale ou totale du chrome (VI), on a :

$$[\overline{\text{Cr(VI)}}] = [\text{Cr(VI)}]_0 - [\text{Cr(VI)}]$$

La valeur de $[\overline{\text{Cr(VI)}}]$ est déterminée par comparaison de la teneur du Cr (VI) dans la solution avant et après adsorption.

Étalonnage du spectrophotomètre

L'étalonnage du spectrophotomètre cherche à déterminer la concentration réelle à partir de la concentration mesurée. A cet effet, le spectrophotomètre doit être étalonné pour les deux grandeurs qui concernent la longueur d'onde (λ) et le rapport photométrique (I/I_0).

Le choix de la longueur d'onde d'absorption maximale, est effectué par des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration donnée (10^{-4} M), en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible. Les résultats obtenus à cet égard, montrent que l'absorption est maximale pour la longueur d'onde λ égale à 540 nm. C'est cette valeur qui est fixée pour les dosages du chrome (VI) dans les différents échantillons examinés.

La **figure 87** montre la variation de la concentration mesurée en fonction de la concentration réelle (C).

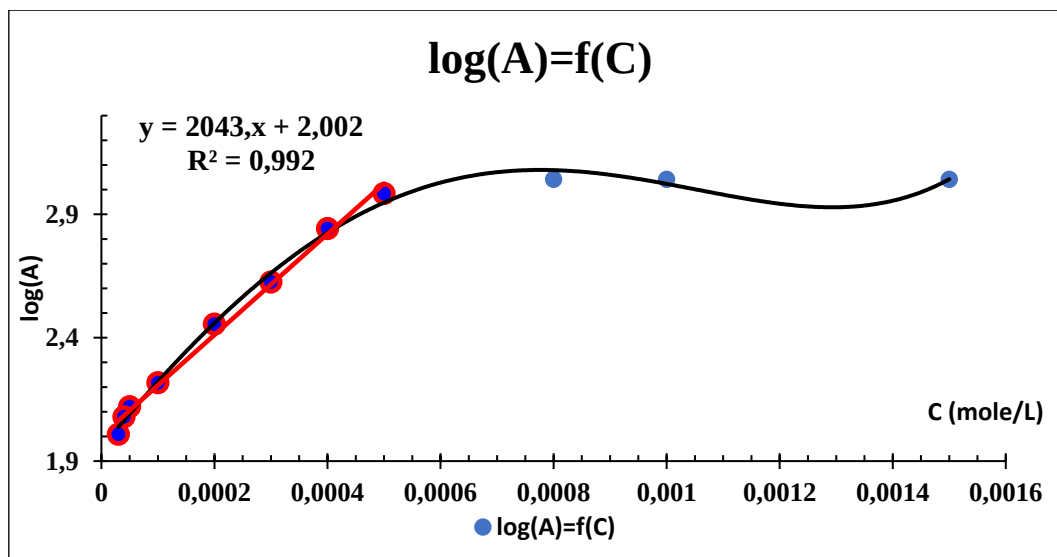


Figure 87 : Courbe d'étalonnage du chrome (VI) par 1,5 diphénylcarbazine. Mesure des paramètres du système de partage

Les résultats obtenus montrent que la courbe $\log(A)=f(C)$ est une droite ($R^2=0,992$) dans le domaine $0-5.10^{-4}M$. À l'intérieur de cet intervalle de concentration, la linéarité de cette technique d'analyse est assurée permettant ainsi, d'obtenir des résultats directement proportionnels à la quantité de Cr (VI) à doser.

IV- Étude de l'adsorption du Chrome (VI)

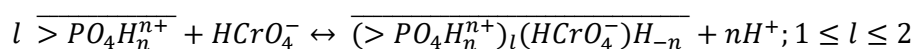
L'étude des variations $\log D=f(pH)$ est conduite avec des concentrations en chrome (VI) égale à 5.10^{-4} et $10^{-4} M$. Ces concentrations sont situées dans le domaine de linéarité des variations $\log(A)=f(C)$. Il faut noter que ces concentrations sont faibles, comparées à celles de la teneur des sites actifs de la surface de $FePO_4$. Ceci permet de négliger la variation de la teneur des suspensions ferriques au cours de l'équilibre de partage de Cr(VI) entre la phase liquide et la phase solide. La teneur de $FePO_4$ peut être considérée comme constante durant le processus d'adsorption. Les calculs liés au traitement théorique de la distribution du chrome entre les deux phases deviennent moins ardu.

Le partage de Cr (VI) entre les deux phases considérées est décrit par la relation suivante :

$$\log D = \log K_{ap} + l \log m + npH$$

m est la teneur de l'adsorbant $FePO_4$, n est le nombre des ions H^+ échangé entre les deux phases, K_{app} est la constante d'équilibre de partage de HPO_4^- entre la phase liquide et la phase solide.

Le mécanisme d'adsorption est décrit par la réaction:



Pour simplifier, ce complexe formé est noté $\overline{(>PO_4H_n^{n+})_l(HCrO_4^-)H_{-n}}$. Si P désigne le pourcentage de fixation des ions chromates par la phase solide alors, on a :

$$P = \frac{[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_0}$$

$$\text{Avec } [Cr(VI)]_0 = [Cr(VI)] + [Cr(VI)]$$

$$D(1 - P) = P \rightarrow D = P(1 + D) \rightarrow P = \frac{D}{1+D}$$

$$D = \frac{P}{1 - P}$$

On rappelle que $n = \frac{\delta \log D}{\delta pH}$ et $l = \frac{\delta \log D}{\delta \log m}$.

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

A. Cas de $[Cr(VI)] = 5.10^{-4}M$

Cette étude est menée par $FePO_4$ caractérisé par $R(Fe, PO_4) = (1, 1)$. À cet effet, les variations $\log(D)=f(pH)$ sont examinées à diverses durées de contact (t_{ct}) comprises entre 0 et 150 min. Les solutions aqueuses présentent une concentration en anions $HCrO_4^-$ égale à $5.10^{-4}M$. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de courbes reproduisant les variations logarithmiques de D, en fonction des paramètres physico-chimiques précités.

I- Étude des variations $\log(D) = f(pH)$

L'étude des variations $\log(D) = f(pH)$ conduite sur des teneurs du matériau ferrique égales à $m=0,75$, $1,25$ et $2,5$ g/L. Dans une première partie, les expériences sont menées dans des milieux aqueux de concentration en ion chrome égale à 10^{-4} et 5.10^{-4} M. Dans une seconde partie, les tests de sorption sont conduits dans des rejets de concentration $[Cr(VI)]$ égale à $0,35$ mg/L et $0,5$ mg/L.

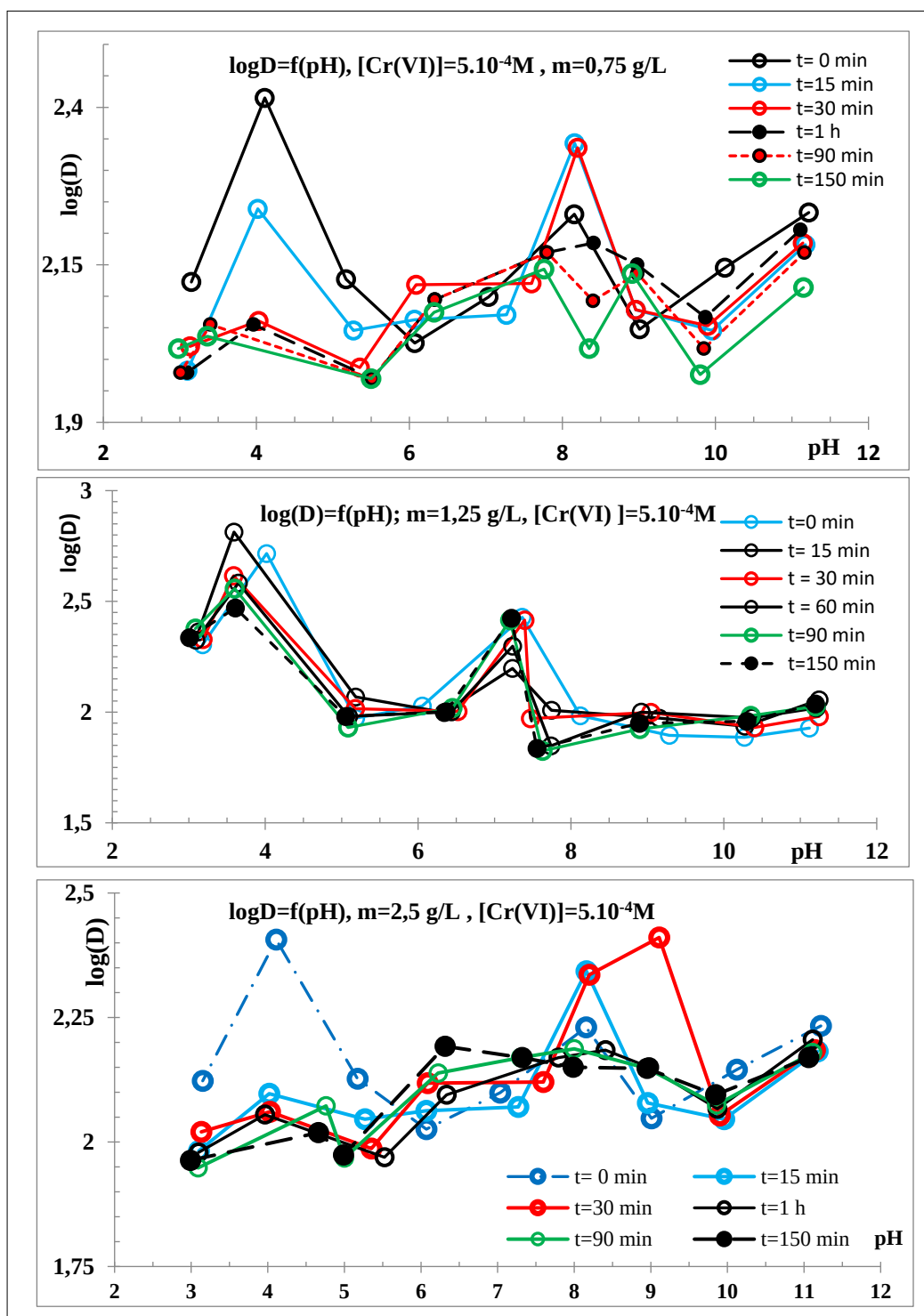


Figure 88 : Variations $\log(D)=f(\text{pH})$ obtenues à $[\text{Cr(VI)}]=5.10^{-4}\text{M}$, $m=0,75, 1,25$ et $2,5\text{ g/L}$

Ces variations montrent une adsorption minimale de Cr(VI) égale à 99%, observée vers $\text{pH} \approx 8$ et $m=1,25\text{ g/L}$. En général, l'adsorption optimale est obtenue dans toutes les conditions explorées dans le domaine de pH compris entre 3,6 et 4,1. Une adsorption comprise entre 99,6 à 99,8 est enregistrée dans ces conditions pour des durées de contact très courtes. Il faut noter que dans ces conditions de pH, entre 90 et 40% du chrome est sous forme de HCrO_4^- .

L'adsorption est maximale à des valeurs de pH égales à 4,1 et 8,2.

On rappelle que $n = \frac{\delta \log D}{\delta pH}$ et $l = \frac{\delta \log D}{\delta \log m}$.

Tenant compte de ces résultats, il apparaît que les espèces chromées adsorbées dans les conditions optimales sont composés de 23 à 28% du complexe neutre (n, l)=(+1, l), et de charge +1 (n, l)=(1, l). Le reste (77 à 72%) du chrome est adsorbé sous forme du complexe (0, l) indiquant ainsi que c'est la physisorption qui est majoritairement impliquée dans ce processus.

Lorsque le pH atteint la valeur 4 et continue à augmenter, logD diminue pour atteindre un minimum au voisinage de pH=PZC=5,4. Lorsque le pH continue à augmenter encore, logD augmente légèrement pour atteindre un maximum entre pH 7,6 et 8.

La figure donnée ci-dessous montre les variations $\log D=f(t)$ obtenues à pH=4,0 et à FePO_4 (1 :1) à $m=0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L.

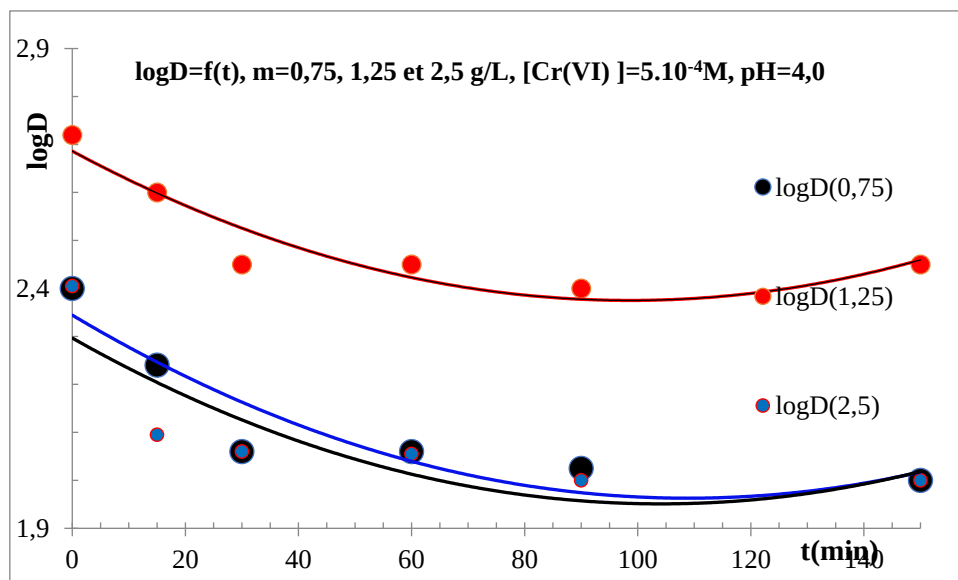


Figure 89 : Variations $\log D=f(t)$ obtenues à pH=4,0 avec FePO_4 (1:1), $m=0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L, $[\text{CrO}_4^{2-}]=5.10^{-4}\text{M}$

Les résultats obtenus montrent une adsorption supérieure à 80% dans toutes les conditions explorées. L'adsorption optimale intervient toujours pour les courtes périodes et pour $m=1,25$ g/L. Pour $m=0,75$ et $2,5$ g/L, les variations $\log D=f(t)$ sont identiques et ne montrent aucune différence appréciable. Ces variations confirment que l'essentiel du chrome est adsorbé par physisorption.

Les variations $\log D=f(t)$ sont décrites par les équations qui suivent :

$$\log D = 3.10^{-5}t^2 - 0,007.t + 2,344, m=0,75\text{g/L}$$

$$\log D = 3.10^{-5}t^2 - 0,0063.t + 2,686, m=1,25\text{ g/L}$$

$$\log D = 3.10^{-5}t^2 - 0,0066.t + 2,296, m=2,5\text{g/L}$$

L'adsorption de Cr (VI) qui est presque quantitative à $t \approx 0$ min ($2,4 \leq \log D \leq 2,7$), diminue avec une vitesse moyenne $\frac{d \log D}{dt}$ égale à 0,0066. La valeur de $\log D$ élevée et comprise entre 2,3 et 2,7 lorsque le temps 't' tend vers 0, montre que Cr (VI) est retenu essentiellement par FePO_4 par physisorption.

Les variations $\log D = f(\log C_{\text{Fe}})$ obtenues pour $[\text{Cr (VI)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 4,0$ et $t \approx 0$ min sont reportées sur la figure 90.

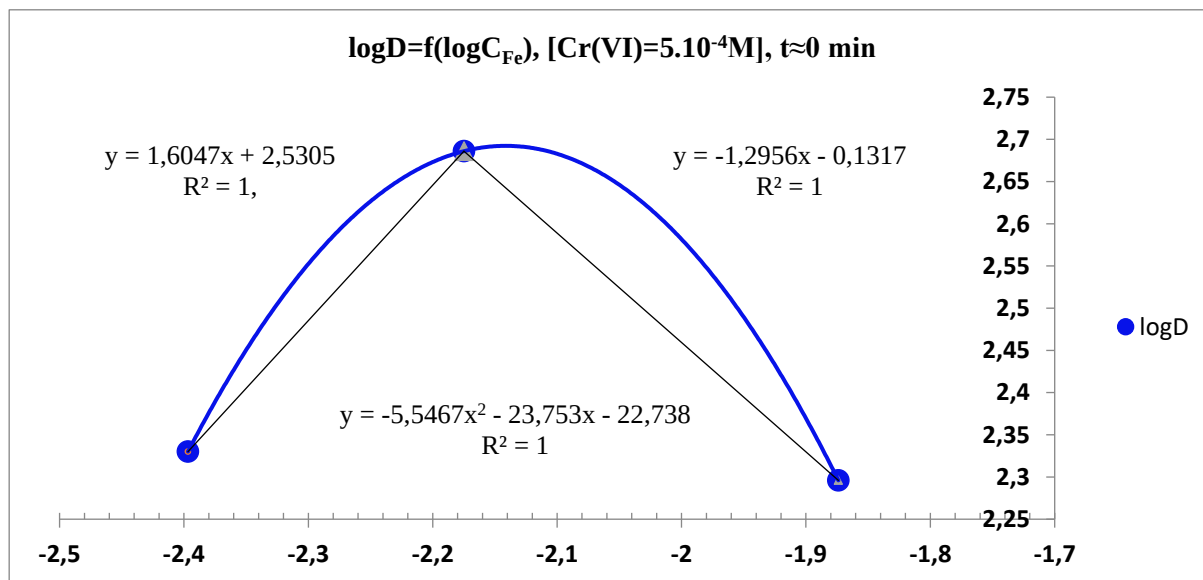
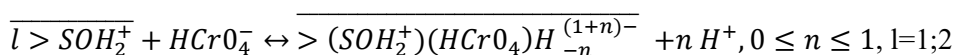


Figure 90 : Variations $\log D = f(\log C_{\text{Fe}})$, $[\text{Cr(VI)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 4,0$ et $t \approx 0$ min

Ces variations dont la pente $\frac{\delta \log D}{\delta t}$ est égale à 1,6 dans l'intervalle $0,75 \text{ M} \leq C_{\text{Fe}} \leq 1,25 \text{ M}$ montrent que les complexes formés à $\text{pH} = 4,0$ sont mono ($l=1$) et bidentés ($l=2$).

Tenant compte de ces considérations, la réaction de complexation dans le milieu acide de pH maximal égal à 4,0, est représentée par :



La courbe $\log D = f(\log C_{\text{Fe}})$ est décrite par les équations :

$$y = 1,60x + 2,53$$

Il ressort de ces résultats que l'adsorption de Cr (VI) est dans ces conditions, maximale pour $\log C_{\text{Fe}}$ compris entre -2,2 et -2,1 ce qui correspond à $0,0063 \leq C_{\text{Fe}} (\text{M}) \leq 0,008$. La pente $\frac{\delta \log D}{\delta \log C_{\text{Fe}}}$ relative au segment de droite ascendante est égal 1,6. Ceci indique que les complexes de surface qui prédominent dans le domaine de $\text{pH} = 4$, sont mono et binucléaire. Lorsque C_{Fe} augmente et devient supérieure à 0,008M, la pente $\frac{\delta \log D}{\delta \log C_{\text{Fe}}}$ devient égale à -1,3, ce qui correspond à la désorption de 70% du complexe (1 ; n) et 30% du complexe (2 : n).

Pour définir la charge ‘n’ des complexes de surface spontanés, nous avons examiné les variations $\log D=f(\text{pH})$ obtenues à pH égal à 5,2 et 8,1 et un temps de mise en suspension rapide ($t \approx 0$ min) (figure 91).

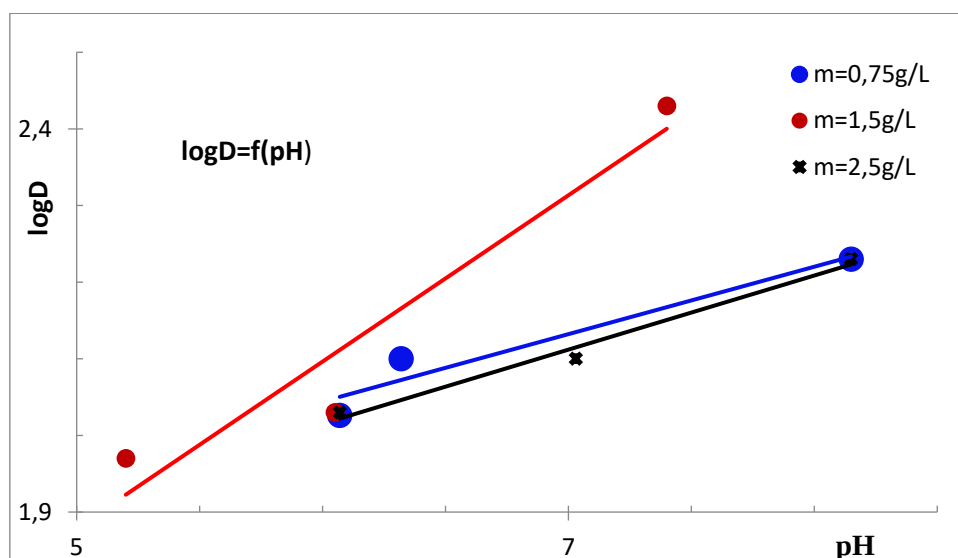


Figure 91 : Variations $\log D=f(\text{pH})$ obtenues avec FePO_4 (1:1), $m=0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L, $[\text{CrO}_4^{2-}]=5.10^{-4}\text{M}$, $t \approx 0$ min.

Les courbes $\log D=f(\text{pH})$ obtenues dans le domaine de pH compris entre 5 et 8, pour des mises en suspension rapides, sont décrites par les équations linéaires suivantes :

$$\log D = 0,09x + 1,52; R^2 = 0,94; m=0,75\text{g/L}$$

$$\log D = 0,22x + 0,79; R^2 = 0,93; m=1,25\text{g/L}$$

$$\log D = 0,097x + 1,44; R^2 = 0,98; m=2,5\text{g/L}$$

Tenant compte du fait que $\frac{\delta \log D}{\delta \text{pH}} = n$, les résultats obtenus indiquent que les complexes de surface qui prédominent à des temps de mise en suspension rapides, sont neutres. Les complexes cationiques ($l ; 1$) $= (1 ; n)$ représentent environ entre 9 et 22% de ces complexes.

II- Variations $\log K=f(\log C_{\text{Fe}})$

Les constantes K_n , relatives aux équilibres de complexation $\text{FePO}_4\text{-Cr (VI)} 10^{-4}\text{M}$ sont des constantes apparentes, lorsque ‘n’ n’est pas un entier. Cette constante est égale au produit des constantes d’équilibre de deux réactions successives, qui correspondent à ‘n’ et ‘n-1’ ou ‘n+1’.

Pour simplifier, on considère :

$$\log D = \log K_n + l \log C_{\text{Fe}} + n \text{pH} = \log K + n \text{pH}$$

$$\text{Avec } \log K = \log K_n + l \log C_{\text{Fe}}$$

$\log K$ est une constante apparente.

Le composé FePO_4 est sous forme hydratée ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dont la masse molaire est égale à 186,85 g/mole. La valeur de C_{Fe} qui correspond à $m=0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L est égale à $3,75 \cdot 10^{-3}$, $6,69 \cdot 10^{-3}$ et $1,34 \cdot 10^{-2}$ M, respectivement.

III- Variations $\log K=f(n)$

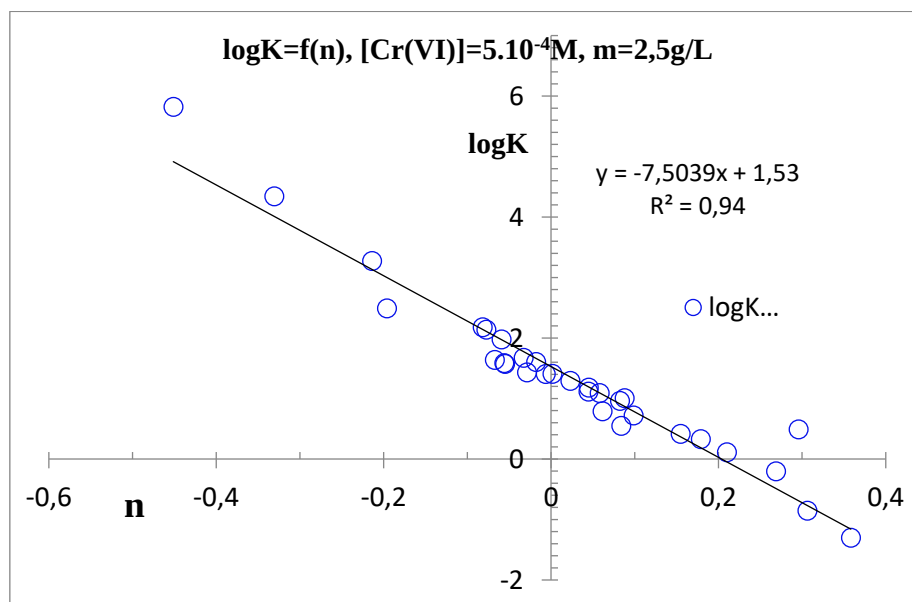
La définition des constantes d'équilibre de complexation est entreprise en étudiant les variations $\log K=f(n)$. Les variations discontinues de $\log D=f(\text{pH})$ témoignent d'un échange non régulier des ions H^+ ou OH^- , entre les phosphate et le milieu aqueux. A cet effet, nous avons procédé à une définition du coefficient "n" dans un domaine très restreint de $\log D=f(\text{pH})$. Ce domaine correspond souvent, à un segment constitué de deux ou trois points expérimentaux. Les valeurs de "n" et $\log K$ sont obtenues à partir des équations de ces droites $ax+b$.

$$\frac{\delta \log D}{\delta \text{pH}} = n$$

$$b = \log K = \log K_{\text{In}} + l \log C_{\text{Fe}}$$

On note que les complexes ($l ; n$) de surface formés correspondent à (1 ; 0), (-1 ; 1), (0 ; 1), (1 ; -1), (-1 ; -2) et (0 ; -2).

Les variations $\log K=f(n)$ obtenues pour $[\text{Cr(VI)}] = 5 \cdot 10^{-4}$ M et $C_{\text{Fe}} = 0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L sont données ci-dessous.



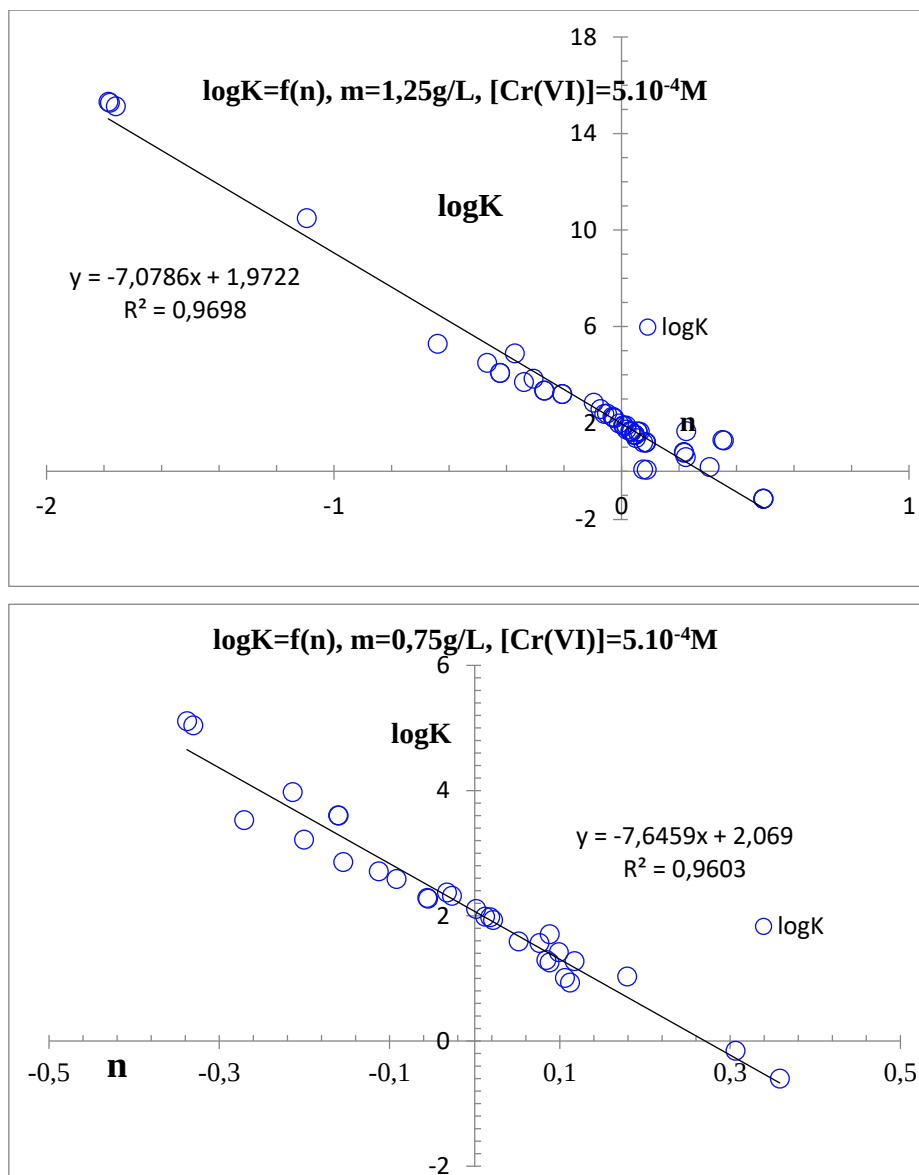


Figure 92 : Variations $\log K = f(\log C_{\text{Fe}})$, $C_{\text{Fe}} = 0,75, 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$, $[\text{Cr(VI)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

On note que les complexes $(l ; n)$ de surface formés correspondent à $(1 ; 0)$, $(-1 ; 1)$, $(0 ; 1)$, $(1 ; -1)$, $(-1 ; -2)$ et $(0 ; -2)$.

Les droites $\log K = f(n)$ sont décrites par les équations données ci-dessous :

$$y = -7,6459x + 2,07, R^2 = 0,960, m = 0,75 \text{ g/L}$$

$$y = -7,0786x + 1,97, R^2 = 0,97, m = 1,25 \text{ g/L}$$

$$y = -7,5039x + 1,53, R^2 = 0,94, m = 2,5 \text{ g/L}$$

Les courbes suivantes reportent les variations $\log K = f(\log C_{\text{Fe}})$, obtenues pour $C_{\text{Fe}} = 0,70, 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$, $[\text{Cr(VI)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

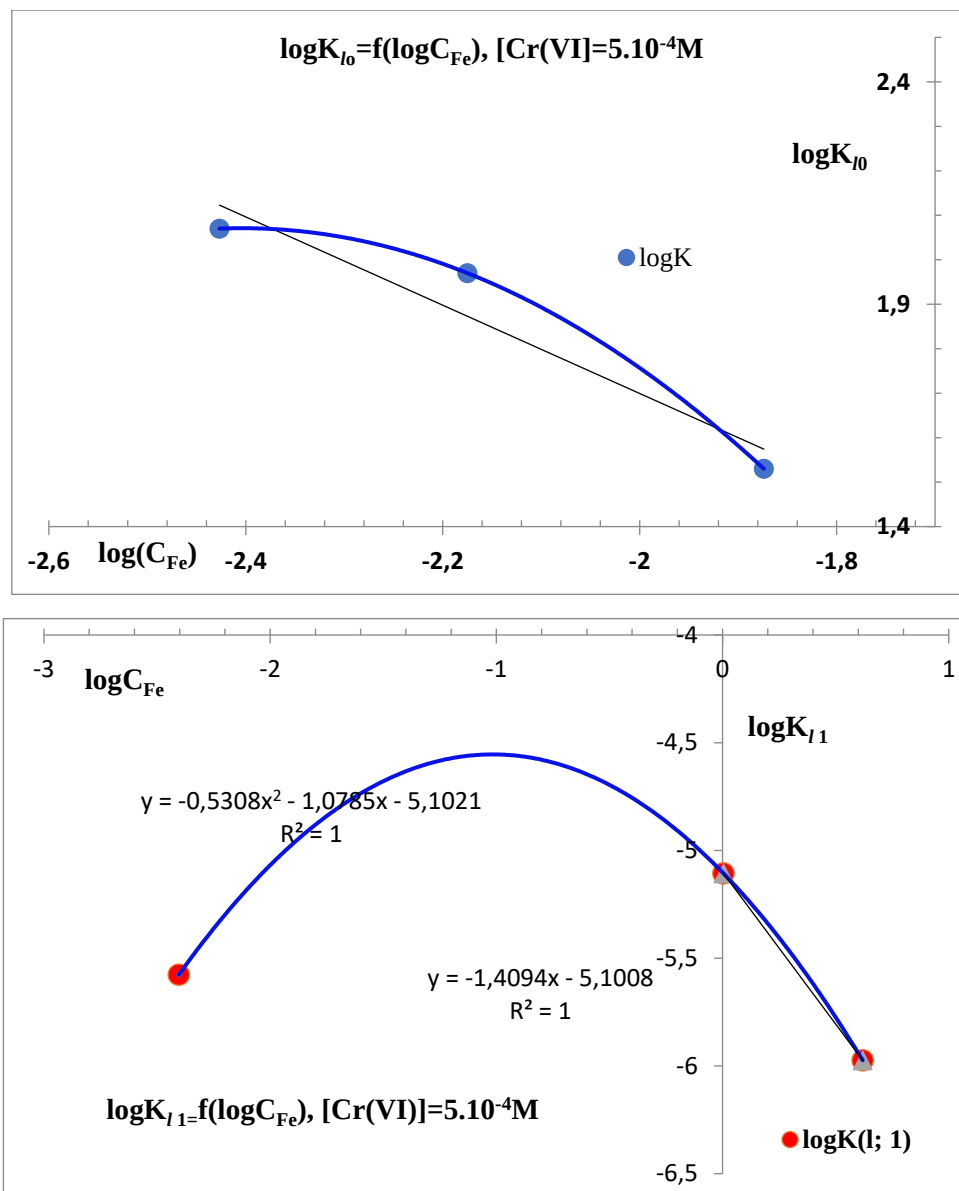


Figure 93 : Variations $\log K(l0,1) = f(\log C_{Fe})$, $[Cr(VI)] = 5.10^{-4}M$, $\log C_{Fe} = 0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L

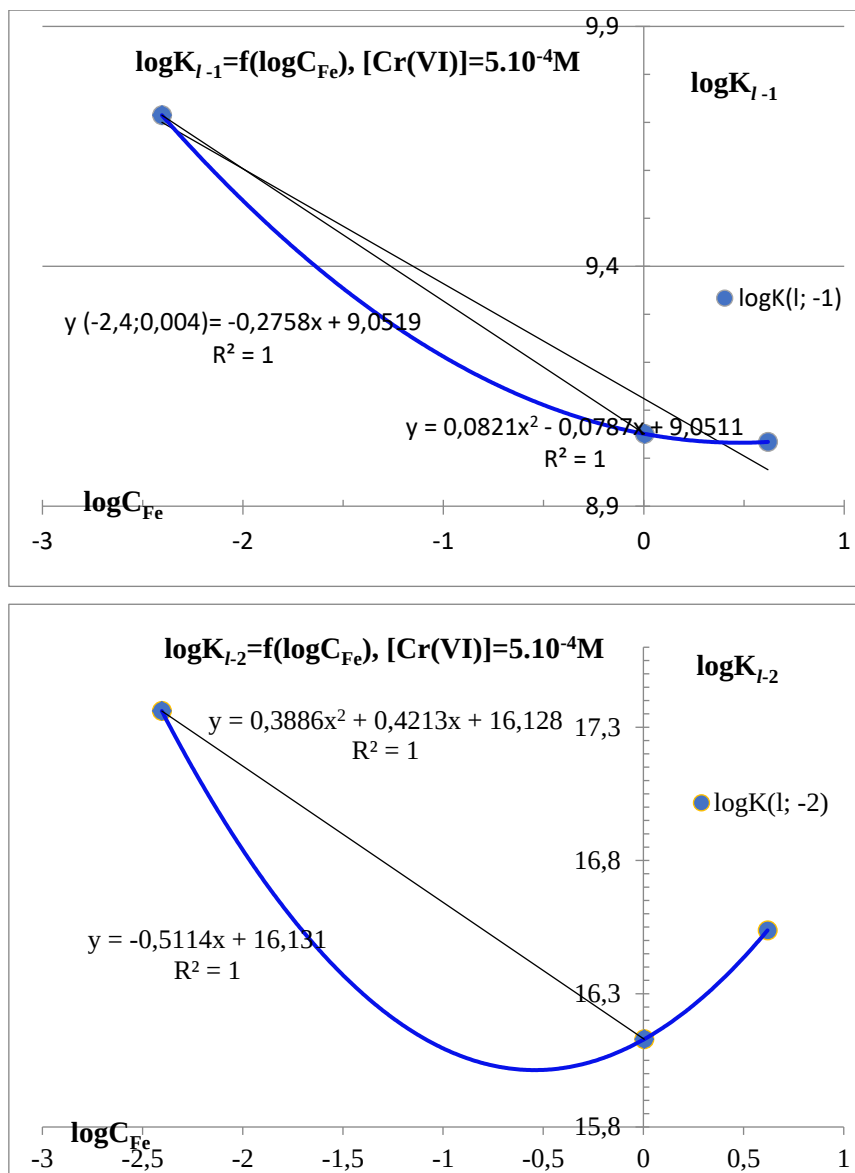


Figure 94 : Variations $\log K = f(\log C_{Fe})$, [Cr (VI)] = 5.10⁻⁴M, $\log C_{Fe} = 0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L

L'ensemble de ces courbes présente un point d'inflexion situé dans l'intervalle de C_{Fe} compris entre -2,1 et -2,0. La teneur de $FePO_4$ est comprise dans ce cas, de l'ordre de 0,75 et 10⁻² g/L.

Les constantes apparentes associées aux complexes (l ; 0) et (l ; 1) montrent un maximum situé vers $\log C_{Fe} = -2,2$. Dans les autres cas, la valeur optimale de $\log K$ est observée pour $\log C_{Fe}$ égale à -2,4, un minimum est situé vers $C_{Fe} = 10^{-2}$ M.

L'évolution des courbes $\log K = f(\log C_{Fe})$ relatives au complexe (l , 0) est décrite par la relation :

$$y = -0,99x - 0,28 ; l = -1$$

La valeur négative $l = -1$ indique que la mise en solution de Cr(VI) intervient sous forme du complexe monodenté (1 ; 0). La valeur maximale de $\log K$ est obtenue pour $\log C_{Fe} = -1$.

Pour ce qui est du complexe protonné ($l ; 1$), il montre une concentration maximale pour $\log C_{Fe}$ voisin de -1,1 ou C_{Fe} égale à 0,08M, puis diminue lorsque C_{Fe} continue à augmenter. Les variations $\log K_{l1}=f(\log C_{Fe})$ sont décrites par les équations suivantes :

$$\log K_{l1} = 0,83x - 3,59, \quad C_{Fe} \leq 0,08M$$

$$\log K_{l1} = -0,82x - 5,32, \quad C_{Fe} \geq 0,08M$$

Ces résultats montrent que le complexe de surface ($l, 1$) est composé de 83% de ($1 ; 1$) et 17% de ($0 ; 1$). Le complexe anionique ($l ; -1$) montre une dissociation dans tout le domaine de $FePO_4$ exploré et dont la concentration C_{Fe} est supérieure ou égale à 0,74M. Cette dissociation est décrite par l'équation :

$$\log K_{l-1} = -0,24x + 9,12$$

Il apparaît ainsi que cette dissolution s'effectue par déprotonation ou par fixation d'un anion hydroxyl et concerne 24% des espèces monodentées et représentées par ($1 ; -1$). La fraction égale à 76% des particules CrO_4^{2-} fixées dans la maille phosphatée diffuse loin de la surface, suite à cet échange qui est indépendant de C_{Fe} . Cette non-stoichimétrie du complexe ($0 ; -1$) concerne principalement la déprotonation ($n=-1$) des ions insérés dans la matrice $FePO_4$.

En ce qui concerne la constante $\log K$ associée au complexe ($l ; -2$), elle est décrite par les équations $\log K=f(\log C_{Fe})$ données ci-après.

$$y = -0,9516x + 15,073, \quad C_{Fe} \leq 0,08M$$

$$y = 0,2152x + 16,297, \quad C_{Fe} \geq 0,08M$$

Ces équations montrent que $\log K$ présente une valeur maximale pour C_{Fe} égale à 0,04M ou $\log C_{Fe}=-2,4$. Lorsque C_{Fe} augmente et devient voisin de 0,08M, $\log K$ atteint une valeur minimale, puis diminue lorsque $\log C_{Fe}$ continue à augmenter. C'est le complexe de surface monodenté ($l=1$) qui est libéré en solution, dans ces conditions.

B. Cas de $[Cr(VI)] = 10^{-4}M$

La figure donnée ci-dessous représente les variations $\log(D)=f(pH)$ obtenues à $[Cr(VI)] = 10^{-4} M$ et à diverses durées d'hydratation. La teneur, m, des phosphates $FePO_4$ 1:1 est égale à 2,5 g ; 1,25 g et 0,75 g/L.

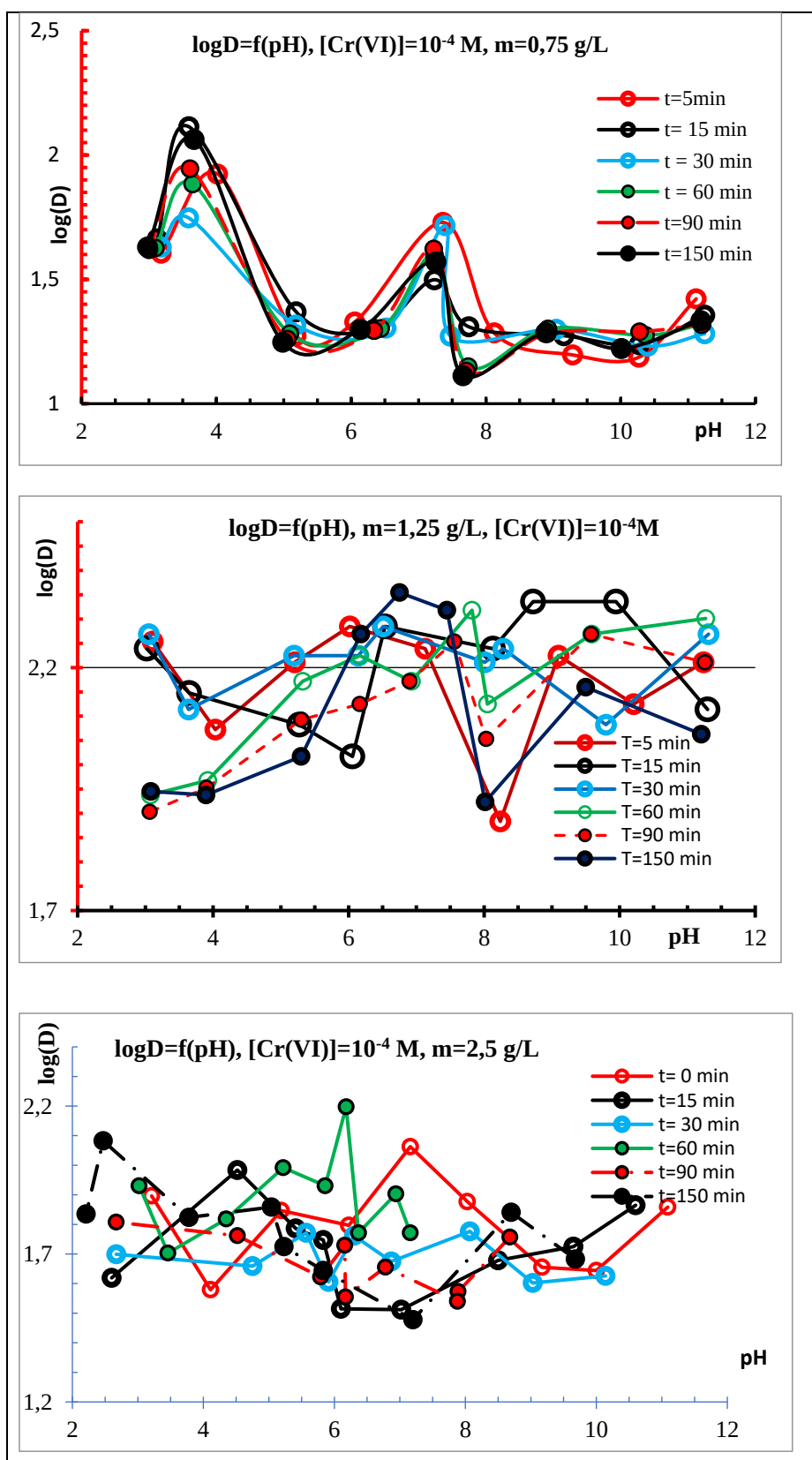


Figure 95 : Variations $\log(D) = f(\text{pH})$, $m = 0.75, 1.25 \text{ et } 2.5 \text{ g/L}$, $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-4} \text{ M}$, $0 \text{ min} \leq t \leq 150 \text{ min}$

À titre de comparaison, la figure suivante reporte les variations $\log D = f(t)$ obtenues pour $m = 0.75, 1.25 \text{ et } 2.5 \text{ g/L}$. Le contact solide/liquide est de durée très courte ne dépassant pas 5 min.

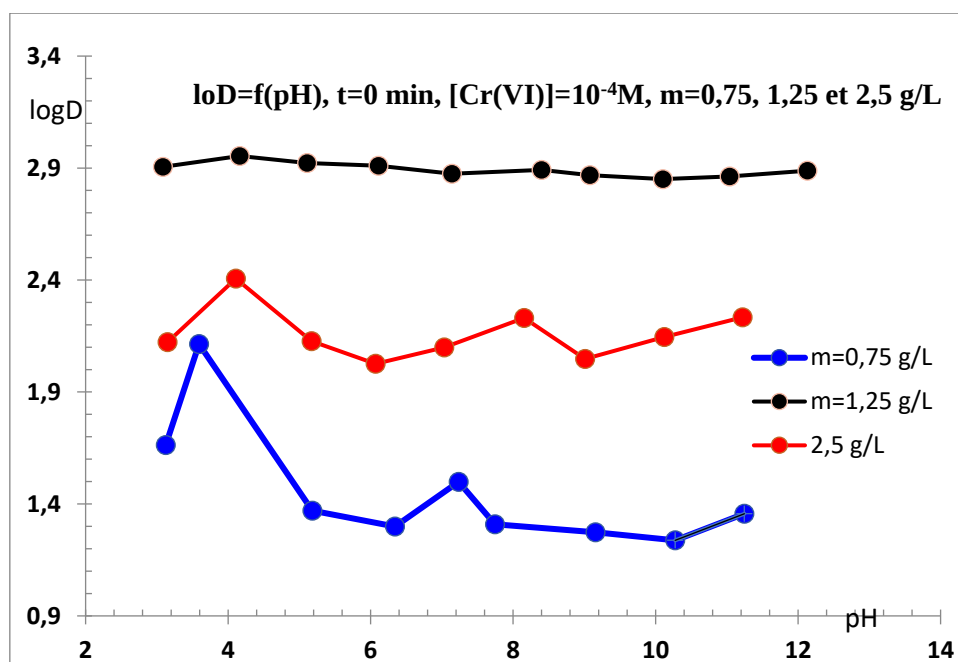


Figure 96 Variations $\log(D)=f(pH)$, $m=0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L, $[Cr(VI)]=10^{-4}M$, $t \approx 0$ min.

Les résultats ainsi obtenus indiquent qu'une élimination de Cr (VI) supérieure à 94% est obtenue dans toutes les conditions explorées. Les variations en dent de scie de $\log D=f(pH)$ obtenues à $m=0,75$ et $2,5$ g/L sont caractéristiques des complexes de surface qui sont neutres, anioniques et cationiques. Ces complexes sont associés à des valeurs du couple (n, l) égales à $(0, l)$, $(1, l)$ et $(-1, l)$. Les complexes $(0, l)$ et $(1, l)$ prédominent à des pH dans les milieux acides de pH inférieur à 4,2. Lorsque le pH augmente, on assiste à la formation de l'espèce $(-1, l)$ qui représente environ 20% des complexes dans l'intervalle de pH compris entre 4 et 6. Il convient de noter le recoupement de toutes les courbes $\log D=f(pH)$ relatives à $m=0,75$ g/L à pH égal à 5,8. Cette absence de l'effet du temps de mise en suspension sur le phénomène de sorption, correspond au point isoélectrique. On note l'absence de ce point d'intersection entre les différentes courbes $\log D=f(pH)$ pour $m=1,25$ et $2,5$ g/L. En absence du chrome (VI), le point de charge zero (PZC) de $FePO_4$ et le point isoélectrique sont identiques et de valeur égale à 5,4. C'est l'insertion des anions chromates dans la matrice phosphatée qui conduit à ce déplacement de l'IEP.

Le comportement acido-basique de H_2CrO_4 est caractérisé par une première et deuxième acidité de constantes respectivement égales à $pK_{a1}=0,8$ et $pK_{a2}=6,45$ [141,142,143]. Selon le diagramme de prédominance, Cr (VI) existe essentiellement sous forme d'hydrogenochromate ($HCrO_4^-$) à $pH \leq 5,0$ ($\geq 95\%$), de chromate (CrO_4^{2-}) pour $pH \geq 7,6$ (95%) et sous forme d'un mélange de ces deux espèces entre pH 5,0 et 7,6. Au-delà de $pH = pK_{a2} + 1 = 7,45$, on a prédominance de l'espèce anionique CrO_4^{2-} dont l'adsorption peut intervenir essentiellement, par insertion dans la surface phosphatée qui est neutre ($\overline{SOH}$) à légèrement négative ($\overline{SO^-}$), dans ces conditions.

Il ressort aussi de ces résultats que $\log D$ augmente avec le pH dans le domaine acide. Cette augmentation est associée à une déprotonation des sites $\overline{S-OH_2^+}$ conduisant ainsi à une adsorption maximale pour

des valeurs de pH comprises entre 2,8 et 4,8. Une légère augmentation de $\log D=f(\text{pH})$ observée entre pH 6,2 et 8, est due à l'échange protonique des anions HCrO_4^- avec les groupements >S-OH .

Pour rendre compte de l'effet du temps d'hydratation, les variations $\log D=f(t)$ sont examinées dans les conditions optimales qui correspondent à des valeurs de pH voisines de 3,6 et 7,5. Ces variations obtenues pour des suspensions de teneurs égales à 0,75, 1,25 et 2,5g/L, sont illustrées par les courbes données dans la figure suivante :

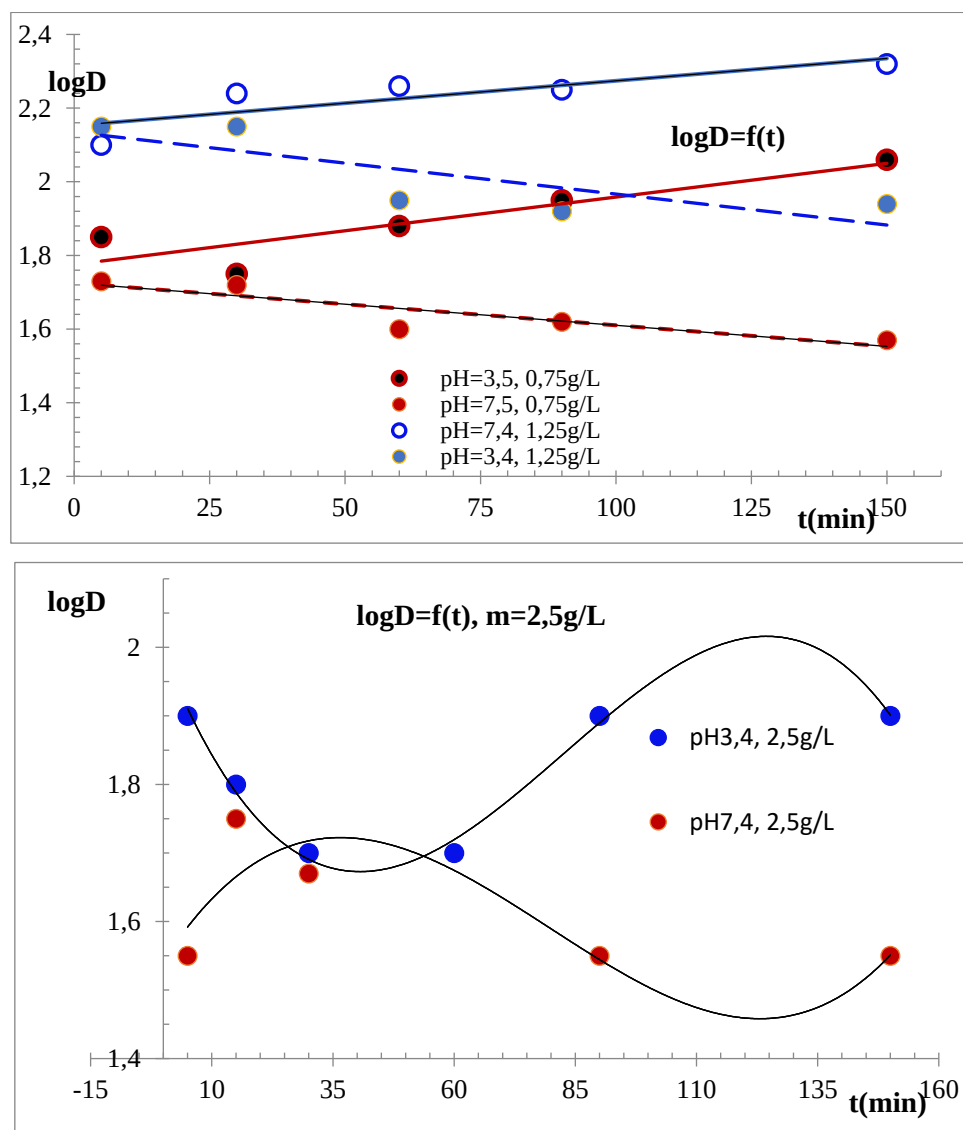


Figure 97 : Variations $\log D=f(t)$, obtenues à $m=0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L et à des pH de valeurs voisines de 3,6 et 7,4.

Les variations $\log D=f(t)$ relatives aux conditions optimales qui correspondent à pH égal à 3,6 et 7,3, sont décrites avec un coefficient de corrélation R^2 voisin de 0,8, par les équations données dans le tableau suivant :

m(g/L)	logD=f(t) : 3,4≤pH≤3,6	logD=f(t) : 7,3≤pH≤7,5
0,75	$1,8 \cdot 10^{-3}x + 1,77$	$-1,1 \cdot 10^{-3}x + 1,72$
1,25	$-10^{-7}x^3 + 3 \cdot 10^{-4}x^2 - 1,8 \cdot 10^{-2}x + 1,98$	$1,2 \cdot 10^{-3}x + 2,15$
2,5	$-10^{-6}x^3 + 3 \cdot 10^{-4}x^2 - 1,76 \cdot 10^{-2}x + 1,99$	$8 \cdot 10^{-7}x^3 - 2 \cdot 10^{-4}x^2 + 1,1 \cdot 10^{-2}x + 1,54$

Il faut rappeler que ces équations montrent que logD varie avec le temps d'hydratation : il augmente pour des pH voisins de 3,5 et diminue pour des pH voisins de 7,4. Lorsque 't' tend vers zéro, logD tend vers des valeurs minimales qui correspondent à 1,72 et 1,77. Une adsorption de plus de 96% de Cr (VI) est alors obtenue dans ces conditions. Ceci permet de conclure que le chrome (VI) est retenu par FePO₄, essentiellement par physisorption.

Les variations logD=f(m) sont reportées sur la figure ci-dessous.

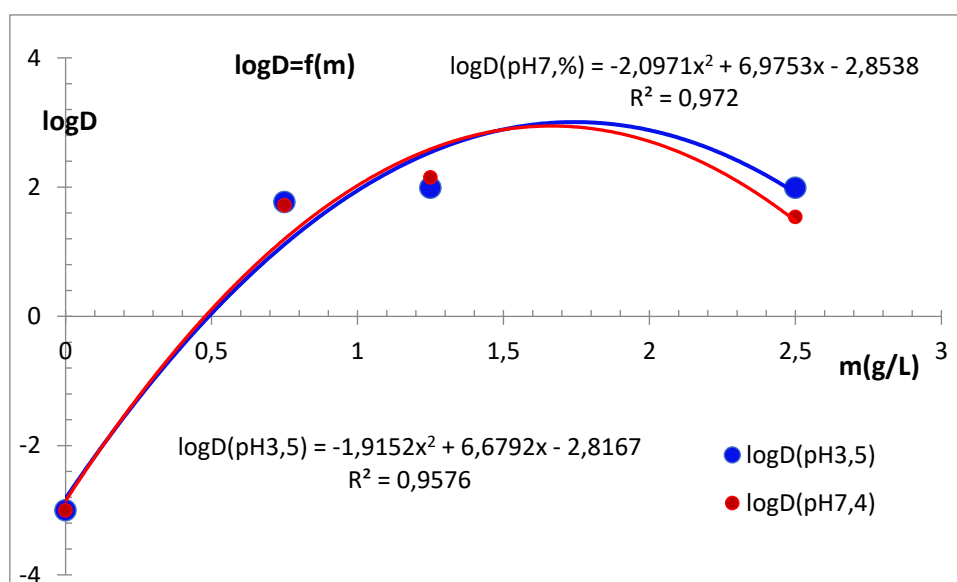


Figure 98 : Variations logD=f(m), [Cr (VI)] =10⁻⁴M, pH=3,5 et 7,5

Les courbes logD=f(m) sont parfaitement décrites par des équations du second ordre qui correspondent aux équations données ci-après.

$$\log D = -1,9152x^2 + 6,6792x - 2,8167, \text{ pH}=3,5, R^2 = 0,96$$

$$\log D = -2,0971x^2 + 6,9753x - 2,8538, \text{ pH}7,5, R^2 = 0,97$$

Dans l'intervalle (0,75-2,5) g/L, la fonction logD=f(m) est parfaitement décrite par une droite de pente égale à environ 7,8. Tenant compte du fait que la masse molaire du sorbant FePO₄, 2H₂O est égale à 187g/mol, les variations logD sont reportées en fonction de log [FePO₄] (**figure 99**).

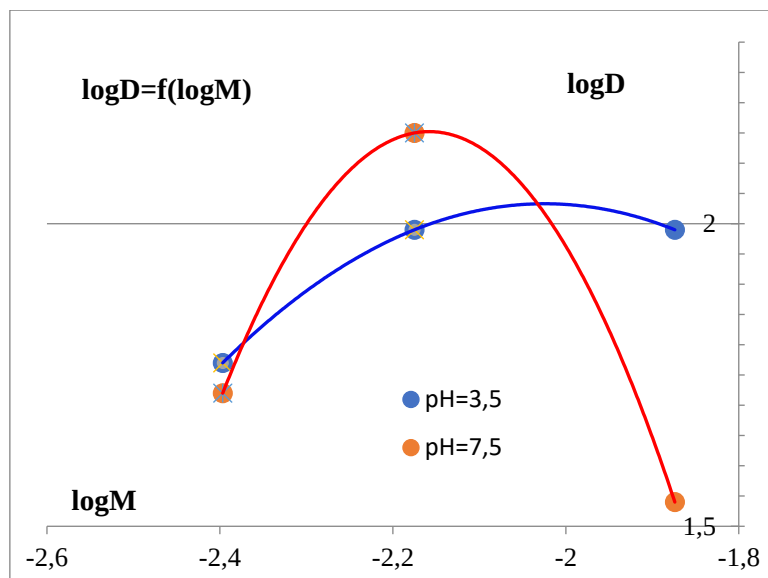


Figure 99 : Variations $\log D=f(\log(M=[\text{FePO}_4]))$, $[\text{Cr(VI)}]=10^{-4}\text{M}$, pH=3,5 et 7,5

Les courbes $\log D=f(\log[\text{FePO}_4])$ sont parfaitement décrites par des équations du second ordre qui correspondent aux équations données ci-après.

$$\log D = -1,8966x^2 - 7,6788x - 5,7396, \text{ pH}=3,5, R^2 = 1$$

$$\log D = -7,5823x^2 - 32,726x - 33,16, \text{ pH}=7,5, R^2 = 1$$

Dans le domaine de concentration $[\text{FePO}_4]$ inférieure à 0,01M, les courbes $\log D=f(\log[\text{FePO}_4])$ sont décrites par les équations linéaires suivantes :

$$\log D = 0,99x + 4,07, \text{ pH}=3,5$$

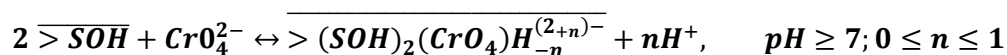
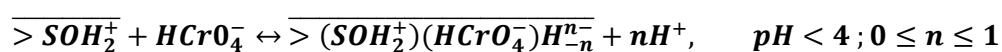
$$\log D = 1,94x + 6,37, \text{ pH}=7,5$$

Ces résultats indiquent que :

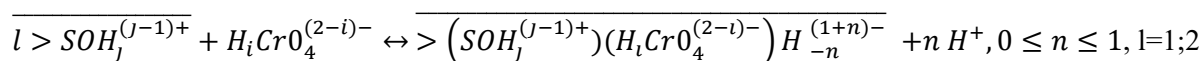
$$\frac{\delta \log D}{\delta \log M} = 1, \text{ pH} \leq 3,5$$

$$\frac{\delta \log D}{\delta \log M} = 2, \quad \text{pH} = 7,5$$

Les valeurs des coefficients directeurs $\frac{\delta \log D}{\delta \text{pH}}$ varient entre 0,1 et 0,3 dans ces conditions. En se basant sur ces données, on peut en déduire que le mécanisme d'adsorption mis en jeu dans ces conditions est décrit par :



Pour simplifier, ces deux réactions peuvent être écrites sous la forme :



Pour pH<4 , i=0 , j=2 et l=1, alors que pour pH>7, i=1, j=1 et l=2.

Ceci permet de montrer que les complexes de surface formés dans le système FePO₄-Cr(VI) sont mononucléaires pour pH inférieur à 4, et bi nucléaire pour des pH voisins de 7,4

Les constantes d'équilibre associées à ces équilibres sont définies par :

$$K_{ly} = \frac{[>(SOH_j^{(j-1)+})(H_lCrO_4^{(2-l)-})H_{-n}^{(1+n)-}][H^+]^n}{[>SOH_j^{(j-1)+}]^l [H_lCrO_4^{(2-l)-}]} = D[H^+]^n, [>SOH_j^{(j-1)+}] = M$$

$$\text{Avec } \frac{[>(SOH_j^{(j-1)+})(H_lCrO_4^{(2-l)-})H_{-n}^{(1+n)-}]}{[H_lCrO_4^{(2-l)-}]} = D$$

$$\log D = \log K_{ly} + l \log M + n \text{pH} = A + n \text{pH}$$

Avec A = logK_{ly} + logM, pH<4 et A = logK_{ly} + 2logM, pH>6,5

C. Étude de l'adsorption du Chrome (VI) pour (Fe :P) = (1 :1,5)

L'adsorption du chrome (VI) est examinée pour le phosphate de fer FePO₄ (1 :1,5) d'un rapport R est égal à 1,5. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de courbes représentant les variations logarithmiques de D, en fonction de pH, du temps d'hydratation et de la teneur du sorbant. La valeur du coefficient D ou du pourcentage P de fixation est déterminé par comparaison de la teneur du Cr (VI) = 10⁻⁴ M dans la solution avant et après adsorption.

I- Étude des variations log(D)=f(pH)

La figure ci-après présente les variations log(D)=f(pH) est examiné à [Cr(VI)] = 10⁻⁴ M et pour diverses teneurs de phosphate de fer (Fe : P)=(1 :1,5).

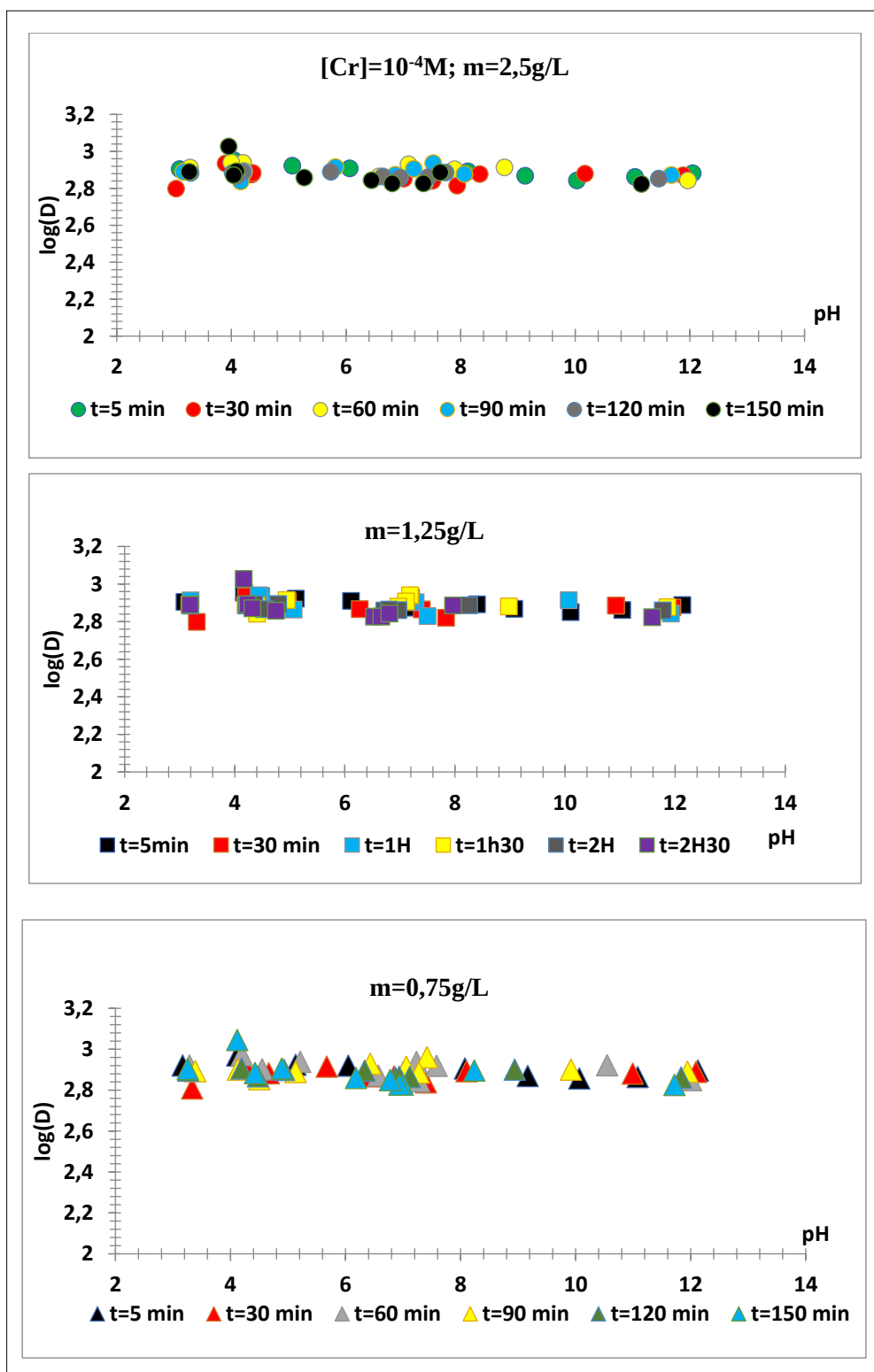


Figure 100 : Variations $\log(D) = f(\text{pH})$, $m = 0,75, 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$, $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-4} \text{ M}$, $5 \text{ min} \leq t \leq 150 \text{ min}$.

La figure donnée ci-après présente les variations du pourcentage (P) d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps d'hydratation. La teneur de FePO_4 ($\text{Fe} : \text{P}$) $= (1 : 1,5)$ est égale à $0,75, 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$.

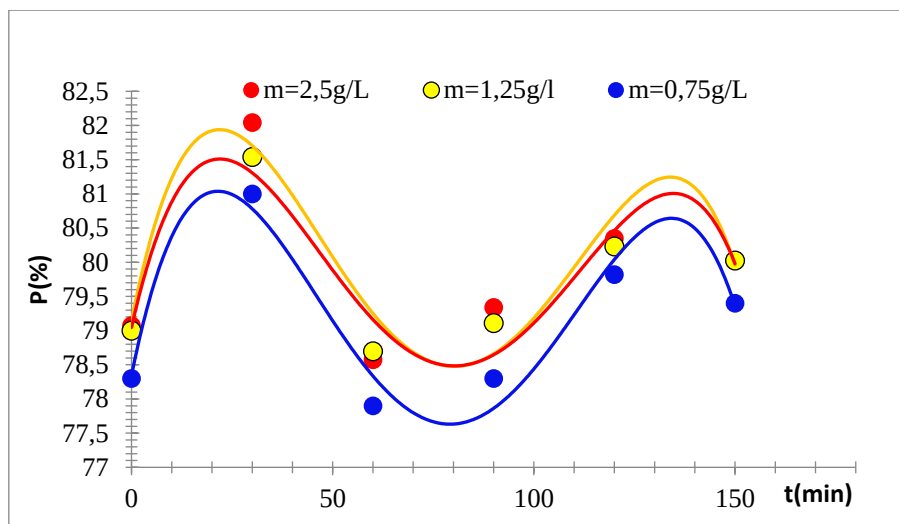


Figure 101 : Variation du pourcentage d'élimination du chrome (VI), $m=0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L, $[\text{Cr (VI)}] = 10^{-4}\text{M}$.

Il apparaît que le phénomène d'adsorption de Cr (VI) par FePO_4 (1 : 1,5) est rapide et atteint un maximum au bout d'environ 30 min. Une seconde valeur optimale de "P" est obtenue entre 130 et 140 minutes d'hydratation.

Les pourcentages de rétention de Cr (VI) sont décrits par les équations suivantes :

$$P = 3 \cdot 10^{-7} + 10^{-4} x^3 - 9,7 \cdot 10^{-3} x^2 + 0,29x + 78,34, R^2 = 0,93, m=2,5 \text{ g/L}$$

$$P = -310^{-7}x^4 + 9 \cdot 10^{-5}x^3 - 8,5 \cdot 10^{-3}x^2 + 0,26x + 79,05, R^2 = 0,90, m=1,25 \text{ g/L}$$

$$P = -3 \cdot 10^{-7} x^4 + 10^{-4}x^3 - 9,7 \cdot 10^{-3} x^2 + 0,3x + 79,14, R^2 = 0,85, m=0,75 \text{ g/L}$$

Il apparaît que le pourcentage augmente avec le temps de contact de façon presque linéaire jusqu'à atteindre un maxima d'élimination de chrome (VI) égale à 83% puis diminue de façon brutale jusqu'à atteindre un minima de 78% lorsque le temps continue à augmenter. À $t=60$ min une légère augmentation est aperçue pour atteindre un pourcentage de 80,5%. Il ressort de ces résultats que, les variations $\log(D)=f(\text{pH})$ ainsi que le pourcentage (%) d'élimination sont caractéristiques d'un comportement de sorption typiquement ionique ; et conduisent par conséquent à une rétention qui augmente (échange cationique), ou diminue (échange anionique) lorsque le pH augmente. Une sorption par élimination de H_2O ou de nature physique est aussi aperçu pour $\log(D)$.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du chrome (VI) est rapide et très élevée. Cette adsorption est indépendante de l'acidité du milieu aqueux, et de la masse de FePO_4 et laisse suggérer que ces phosphates non stœchiométriques, sont très poreux et correspondent à un matériau de meilleures propriétés de physisorption.

Les variations $\log D=f(\text{pH})$ montrent que dans toutes les conditions explorées, les valeurs extrêmes correspondent à 2,80 et 2,94. Ces conditions sont donc associées à un excès de sorbant phosphaté.

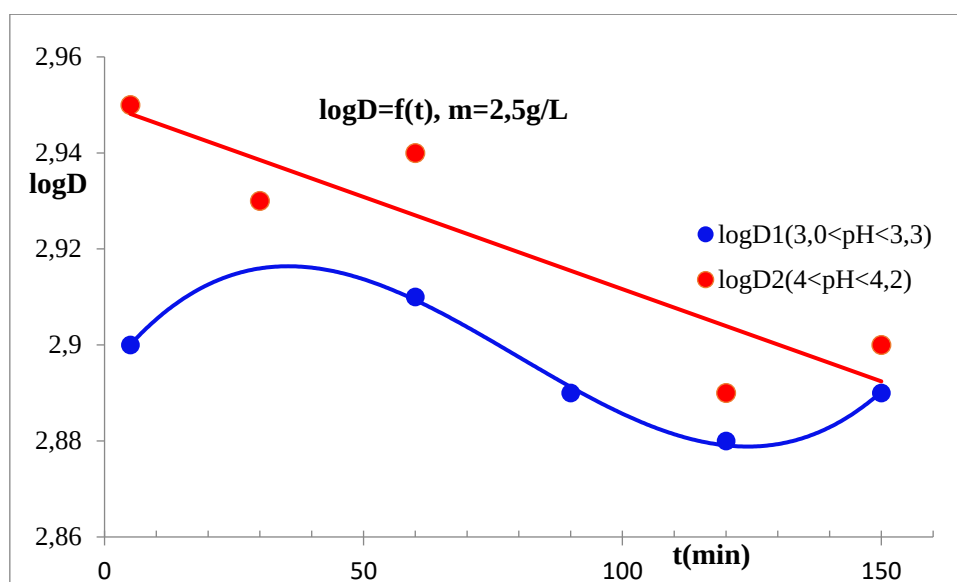
On rappelle que $\log D = \log K_{ln} + l \log C_{Fe} + n pH$

L'absence de l'effet de l'acidité du milieu de suspension sur la rétention de Cr(VI) par le phosphate de fer, est observée dans toutes les conditions explorées. Les valeurs de $\log D$ sont indépendantes du pH et de 'm' et varient entre 2,8 et 2,94. Il en résulte que les paramètres 'l' et 'n' sont constants et de valeurs égales à zéro. Ainsi, on peut en déduire que la constante K_{00} relative au phénomène de physisorption mis en jeu dans ces conditions, et qui correspond à $(l ; n) = (0, 0)$ est telle que :

$$\log K_{ln} + l \log C_{Fe} = \log K_{00} = 2,87 \pm 0,7$$

Pour vérifier cette valeur de $\log K_{00}$, il est fait appel à une seconde méthode qui consiste à étudier les variations $\log D = f(t)$ dans un domaine de pH acide. La valeur de la constante de l'équilibre de physisorption qui est un phénomène rapide est la valeur de $\log D = \log K_{00}$ obtenue pour $t = 0$ min.

La figure suivante reporte les variations $\log D = f(t)$ obtenues respectivement dans le domaine de pH 3,0-3,3 et 4,0-4,2.



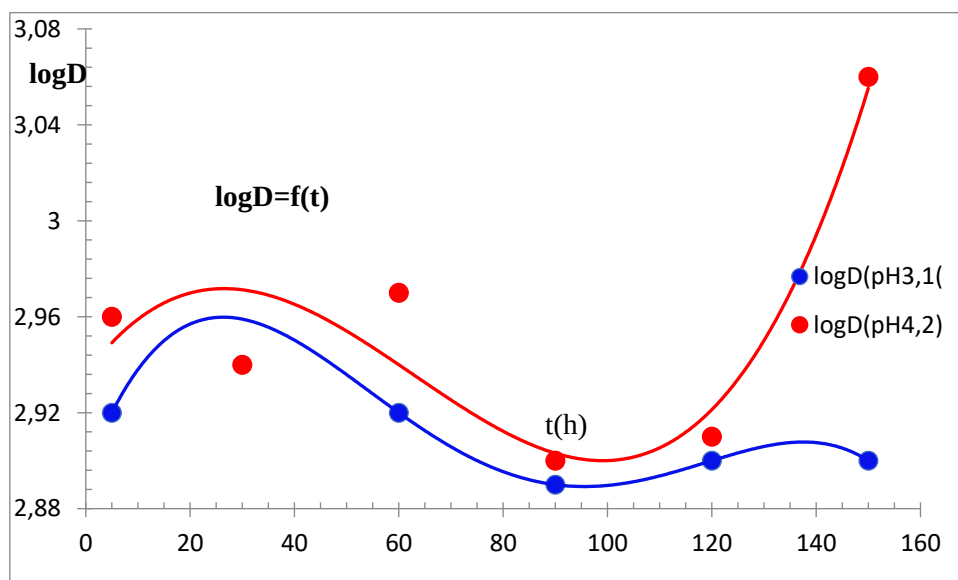
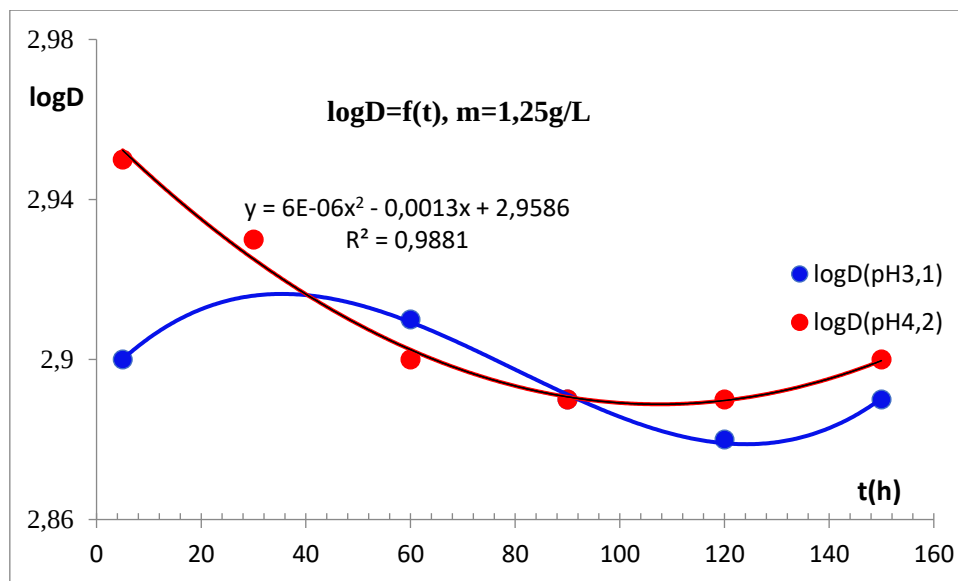


Figure 102 : Variations $\log D=f(t)$ obtenues pour $[Cr(VI)] = 10^{-4}M$, pour $3,0 \leq pH \leq 3,3$ et $4,0 \leq pH \leq 4,2$.

Le fit de ces courbes $\log D=f(t)$ est entrepris par les équations suivantes :

pH $\approx$ 3,2

$$\log D(2,5g/L) = 10^{-7}x^3 - 3 \cdot 10^{-5}x^2 + 1,4 \cdot 10^{-3}x + 2,89, R^2 = 0,99,$$

$$\log D(1,25g/L) = 10^{-7}x^3 - 3 \cdot 10^{-5}x^2 + 1,4 \cdot 10^{-3}x + 2,89, R^2 = 0,99,$$

$$\log D(0,75g/L) = -4 \cdot 10^{-9}x^4 + 10^{-6}x^3 - 2 \cdot 10^{-4}x^2 + 5,8 \cdot 10^{-3}x + 2,89, R^2 = 1,$$

pH $\approx$ 4,2

$$\log D(2,5 g/L) = -4 \cdot 10^{-4}x + 2,95, R^2 = 0,81,$$

$$\log D(1,25 g/L) = 6 \cdot 10^{-6}x^2 - 1,3 \cdot 10^{-3}x + 2,96, R^2 = 0,99,$$

$$\log D(0,75 \text{ g/L}) = 4.10^{-7}x^3 - 7.10^{-5}x^2 + 3.10^{-3}x + 2,94, R^2 = 0,87$$

Il ressort de ces résultats que les valeurs à l'origine des courbes $\log D=f(t)$ relatives au pH voisin de 3,2 est égale à $2,89 \pm 0,1$, alors que celles relatives à pH 4,2 sont égales à $2,95 \pm 0,1$. Bien que ces valeurs soient comparables, Il convient d'indiquer que dans le domaine de pH compris entre 4 et 5, il y'a une prédominance des complexes de surface (l, n) qui sont cationiques ($l, 1$) et anioniques ($l, -1$). Dans le domaine de pH inférieur à 4, il y'a une prédominance des espèces neutres ($l, 0$) et cationiques ($l, +1$). C'est l'existence des complexes chargés négativement qui conduisent à des valeurs de $\log K_{l0}$ qui sont légèrement plus élevées que celles associées aux complexes positivement chargés.

En général, l'expression de $\log D=f(\text{pH})$ est :

$$\log D = \log K_{ly} + l \log C_{Fe} + npH$$

Cette équation conduit à une valeur à l'origine qui est :

$$A = \log K_{ly} + l \log C_{Fe}$$

Le fait que la valeur de la constante A est la même dans tous les cas examinés, conduit à une valeur nulle de "l". Ceci signifie que les sites actifs consommés lors de l'équilibre chimique de sorption est insignifiant comparé au nombre de site total.

Les variations $\log D=f(t)$ sont examinées pour pH compris entre 7,0 et 7,2 (**Figure 103**). Dans ces conditions, le chrome se trouve essentiellement sous forme CrO_4^{2-} , alors que la surface de FePO_4 est de charge négative.

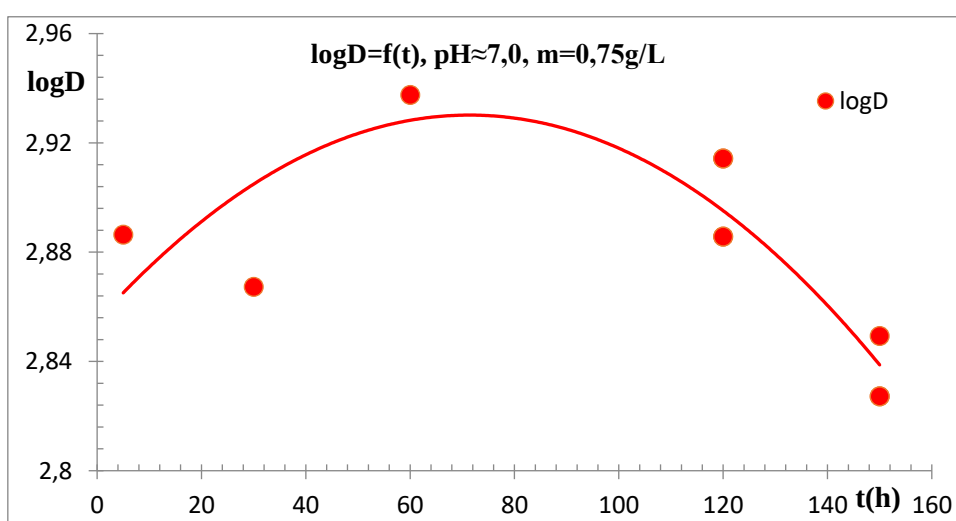
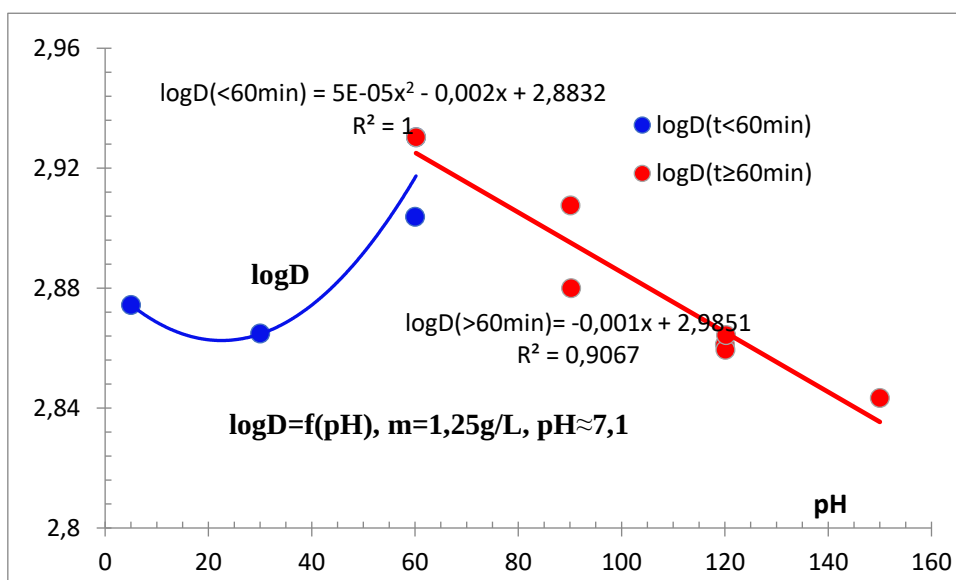
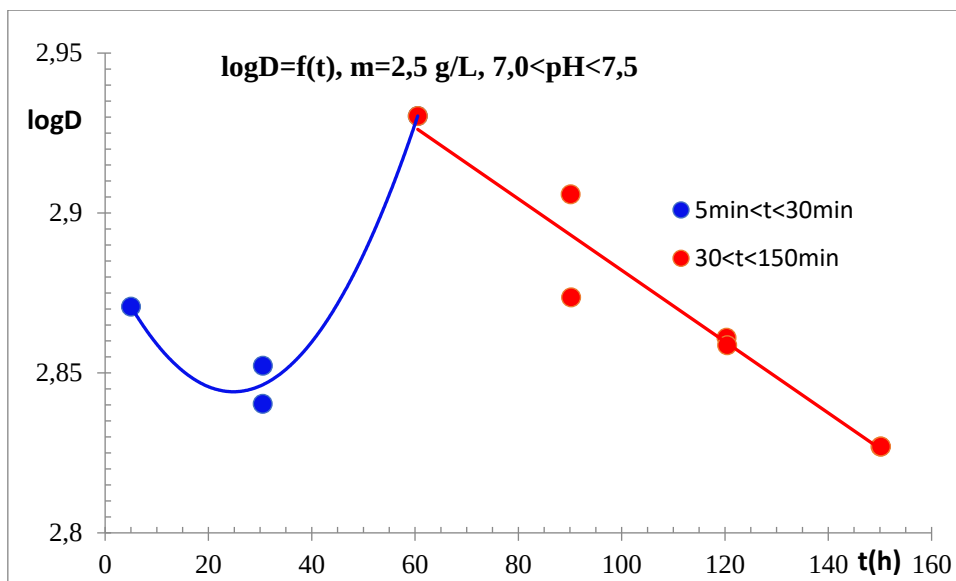


Figure 103 : Variations logD=f(t), FePO₄(Fe,P)=(1, 1,5), 7,0<pH<7,5, [Cr(VI)] =10-4, m=0,7, 1,25 et 2,5 g/L, 0min≤t≤150min

Le fit des courbes $\log D=f(t)$ obtenues à pH compris entre 7,0 et 7,5 est conduit avec des équations de premier et de second ordre. Les résultats de ce fit ont permis d'aboutir aux équations ci-dessous.

$$\log D = 7.10^{-5}x^2 - 3,4.10^{-4}x + \mathbf{2,89}, R^2 = 0,98, t \leq 30\text{min}, m=2,5\text{g/L}$$

$$\log D = -1,1.10^{-3}x + \mathbf{2,99}, R^2 = 0,946, 60 \leq t \leq 150\text{min}, m=2,5\text{ g/L}$$

$$\log D = 5.10^{-5}x^2 - 2,0.10^{-3}x + \mathbf{2,88}, R^2 = 1, t \leq 60\text{min}, m=1,25\text{g/L}$$

$$\log D = -10^{-3}x + \mathbf{2,98}, R^2 = 0,91, t \geq 60\text{min}, m=1,25\text{g/L},$$

$$\log D = -10^{-5}x^2 + 2,1.10^{-3}x + \mathbf{2,85}, R^2 = 0,74, t \leq 60\text{min}, m=0,75\text{g/L}$$

$$\log D = -1.10^{-3}x + \mathbf{2,98}, R^2 = 0,91, 60\text{min} \leq t \leq 150\text{min}, m=0,75\text{g/L}$$

Les valeurs l'origine de ces courbes correspond à la valeur de la constante d'équilibre (K_{l0}) associée à l'insertion de Cr(VI) dans la maille phosphatée. Les valeurs de $\log K_{l0}$ relatives aux conditions examinées sont de deux natures :

$$\log K_{l0} = 2,87 \pm 0,2, t \leq 60\text{min}$$

$$\log K_{l0} = 2,98 \pm 0,1, t \geq 60\text{min}$$

On remarque que ces valeurs de $\log K_{l0}$ sont identiques à celles obtenues en milieu acide. Les résultats obtenus dans un milieu presque neutre, laissent conclure qu'il s'agit d'une physisorption dans ce cas de prédominance des groupements $\overline{SOH}$. La valeur logarithmique de cette constante est :

$$\log K = 2,92 \pm 0,7$$

On rappelle qu'en milieu acide, il y'a prédominance des groupements de type $\overline{SOH_2^+}$.

Il apparait important de rappeler que le paramètre 'n' désigne le nombre de H^+ libéré (>0) ou fixé ($n<0$) par $FePO_4$. La valeur décimale de 'n' est caractéristique d'un mélange de deux complexes de surface successifs qui sont déprotonné/protonné ($\overline{SO^-}/\overline{SOH_2^+}$). A chaque valeur du paramètre 'n' est associée une autre de 'A'.

$$A = \log K = \log K_{ln} + l \log C_{Feb}.$$

II- Étude des variations $\log K=f(n)$

Pour obtenir les valeurs des couples ($\log K, n$), on procède à la détermination de la pente (n) et de la valeur à l'origine ($\log K$) des segments de droite $\log D=f(pH)$ obtenues pour une suspension phosphatée de teneur donnée. La segmentation des courbes $\log D=f(pH)$ est le plus souvent, établie à partir de deux ou trois points ($n, \log D$) successifs et alignés.

Les figures suivantes reportent les variations $\log K=f(n)$ obtenues pour $m=0,75, 1,25$ et $2,5\text{ g/L}$.

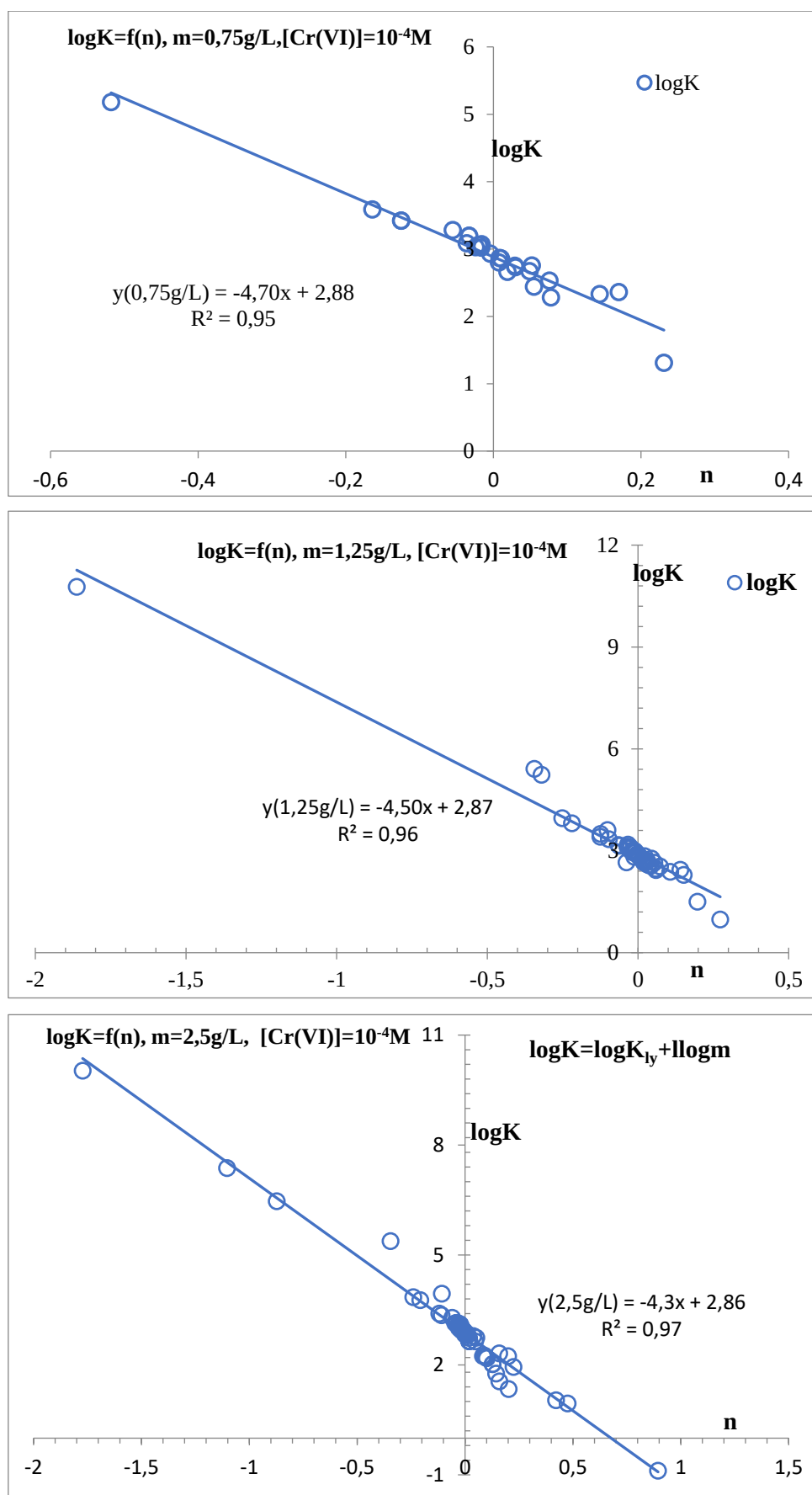


Figure 104 : Variations $\log K = f(n)$, FePO_4 (1, 1,5), $m = 0,75, 1,25$ et $2,5 \text{ g/L}$, $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-4} \text{ M}$

Les courbes **logK=f(n)** sont linéaires et parfaitement décrites par les équations suivantes :

$$\log K = -4,70x + 2,88, R^2 = 0,95, m=0,75\text{g/L}$$

$$\log K = -4,50x + 2,87, R^2 = 0,96, m=1,25\text{g/L}$$

$$\log K = -4,3x + 2,86, R^2 = 0,97, m=2,5\text{g/L}$$

Ces résultats montrent que la valeur à l'origine des droites $\log K = ax + b$ sont comparables et conduisent à la valeur à l'origine indépendante de C_{Fe} , et égale à $2,87 \pm 0,1$ dans tout le domaine **logC_{Fe}** exploré. Il en ressort que le phénomène de sorption correspond dans ce cas, à une insertion de Cr(VI) dans les interstices de la maille phosphatée. Cette valeur est comparable à celle obtenue à partir des variations $\log D = f(t)$ pour des temps de contact très courts ou voisins de zéro. Le paramètre " $b = \log K_{l0}$ " de ces droites, est indépendant de la masse de $FePO_4$ (1, 1) et conduit à la valeur suivante :

$$\log K = \log K_{l0} = 2,88 \pm 0,1$$

Ainsi, on peut en conclure que le complexe caractérisé par $n=0$ est dû à la physisorption. Dans les conditions expérimentales, la formation de ce complexe est indépendante de la teneur du sorbant. Cette indépendance suggère que le phénomène d'adsorption correspond à l'insertion de Cr(VI) dans la maille cristalline de masse variant entre 0,75 et 2,5 g/L. Ceci montre qu'il n'est pas nécessaire de définir un site libre de coordination pour effectuer l'insertion.

Tenant compte de ces considérations, l'analyse des courbes $\log K = f(n)$ met en évidence l'existence, outre des espèces ($l ; 0$), des entités ($l ; 1$), ($l ; -1$) et ($l ; -2$). Les constantes de complexation sont données ci-après.

Tableau 10 : Valeurs logarithmiques des constantes de complexation $FePO_4$ (1 ; 1,5)-Cr(VI) $10^{-4}M$.

Complexe ($l ; n$)	Valeur $\log K_{ln}$
($l ; 0$) ; $l=0 ; 1$	$2,87 \pm 0,1$
($l ; 1$) ; $l=0 ; 1$	$-1,63 \pm 0,19$
($l ; -1$) ; $l=0 ; -1$	$7,37 \pm 0,21$
($l ; -2$) ; $l=0 ; -2$	$11,87 \pm 0,41$

La valeur de " l " est égale dans tous les cas à 0 et 1.

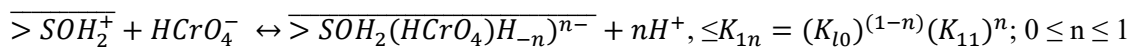
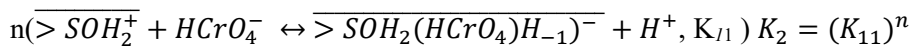
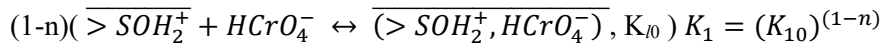
Réactions de complexation

Il faut noter l'existence de deux types de réactions d'échange protonique qui font intervenir les groupements $\overline{SOH_2^+}$ et $\overline{SOH}$, qui prédominent successivement dans le domaine de pH inférieur et supérieur à IEP=PZC=5,4.

Les variations $\log D=f(\text{pH})$ obtenues montrent, dans tous les cas, que les pentes $\frac{\delta \log D}{\delta \text{pH}} = n$ sont positives et comprises entre 0 et +1, à $\text{pH} < 4,2$. Pour pH variant entre 4,2 et 6,2, ‘n’ est compris entre 0 et -1. Dans les milieux basiques, on note que ‘n’ est compris entre 0 et -1, ce qui suggère l’existence des complexes de surface neutres ou négatifs.

Domaine : $\text{pH} \leq 4,0$

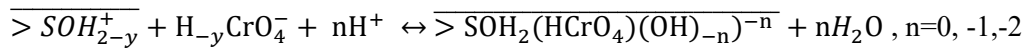
Dans ce domaine acide on a prédominance des espèces $\overline{>SOH_2^+}$ et HCrO_4^- . Les complexes prédominants sont $(l; 0)$ et $(l; 1)$, avec ‘l’ égal à 0 et 1. Ces complexes sont mononucléaires, ce qui permet d’écrire :



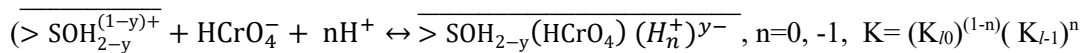
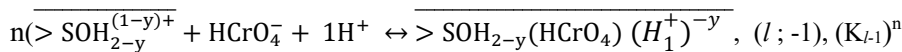
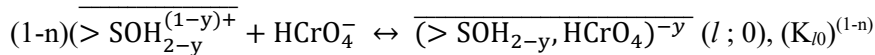
$$\log K_{1n} = (1-n) \log K_{l0} + n \log K_{l1}$$

Domaine : $\text{pH} > 4,2$

Dans ce domaine de pH on peut considérer en première approximation, qu’on a prédominance des espèces $\overline{>SOH_2^+}$. En ce qui concerne HCrO_4^- il prédomine jusqu’à des valeurs de pH égales à celles de $\text{pK}_{a2}=6,45$. Dans ces conditions, les complexes de surface sont sous forme de $(l; -1)$, $(l; 0)$ et $(l; -2)$. La réaction de complexation qui intervient dans ces conditions font appel à des valeurs de ‘n’ qui sont nulles ou négatives. Cette réaction peut être écrite sous forme :



La protonation de la surface des phosphates est caractérisée par $y=0$ pour pH inférieur à 6 et par $y=1$ pour pH plus élevé que 6.



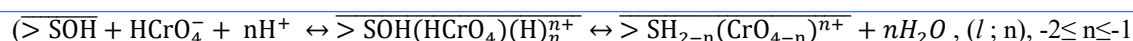
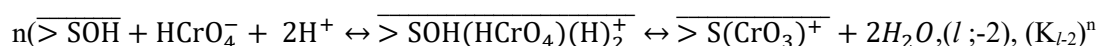
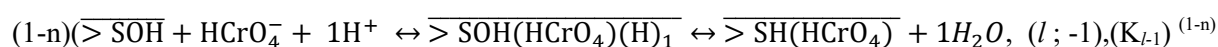
La constante (K) apparente associée à cet équilibre d’adsorption est telle que :

$$\log K = (1-n) \log K_{l0} + n \log K_{l1}$$

Le même raisonnement permet d’aboutir, dans le cas $-2 \leq n \leq -1$, à la constante apparente de l’équilibre de complexation mis en jeu dans ce cas. Cette constante est telle que :

$$\log K = (1-n) \log K_{l-1} + n \log K_{l-2}$$

Lorsque le pH est supérieur à 6, la complexation de surface de Cr (VI) est décrite par les réactions qui suivent :



$$K = (K_{l-1})^{(1-n)} (K_{l-2})^n, \log K = (1-n) \log K_{l-1} + n \log K_{l-2}$$

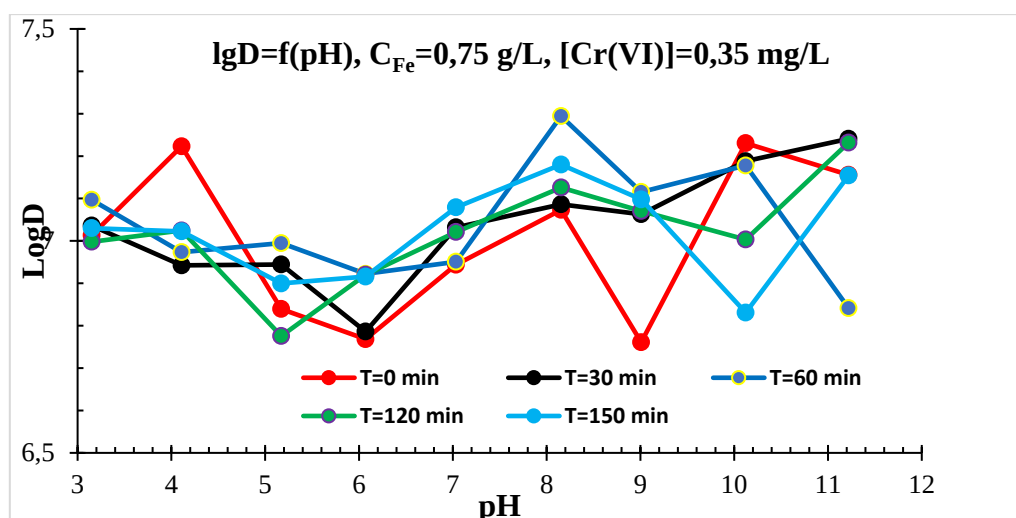
D. Adsorption des rejets de tannin pour (Fe :P) = (1 : 1)

Pour examiner l'effet des impuretés métalliques sur la surface des adsorbants, cette étude est aussi entreprise pour les systèmes FePO₄-Cr (VI) dont la concentration massique du chrome (VI-III) dans les eaux de tannage étudiées est égale à 0,5 et 0,35 mg/L.

I- Système FePO₄(m)-Cr (IV-III) 0,35 mg/L

Les expériences sont conduites par la technique dite méthode "batch". L'adsorption du chrome par le phosphate de fer (III) est conduite en fonction du pH du milieu de suspension. Trois teneurs de FePO₄ (1 ; 1) sont employées à cet égard et sont égales à 0,75, 1,25 et 2,5 g/L. Le milieu de suspension correspond à des rejets de tannage qui sont chargés en chrome qui est sous la valence +III. La charge en Cr (III) de ces rejets est égale à 0,5 et 0,35 mg/L, soit 0,0027 et 0,0019 mol/L.

Les figures suivantes reportent les variations log(D)=f(pH) obtenues pour des contacts avec FePO₄ de durée comprise entre 0 et 150 min. Les effluents de tannage au chrome ainsi traités présentent une concentration [Cr(III)] égale à 0,0027 M soit 0,35 mg/L.



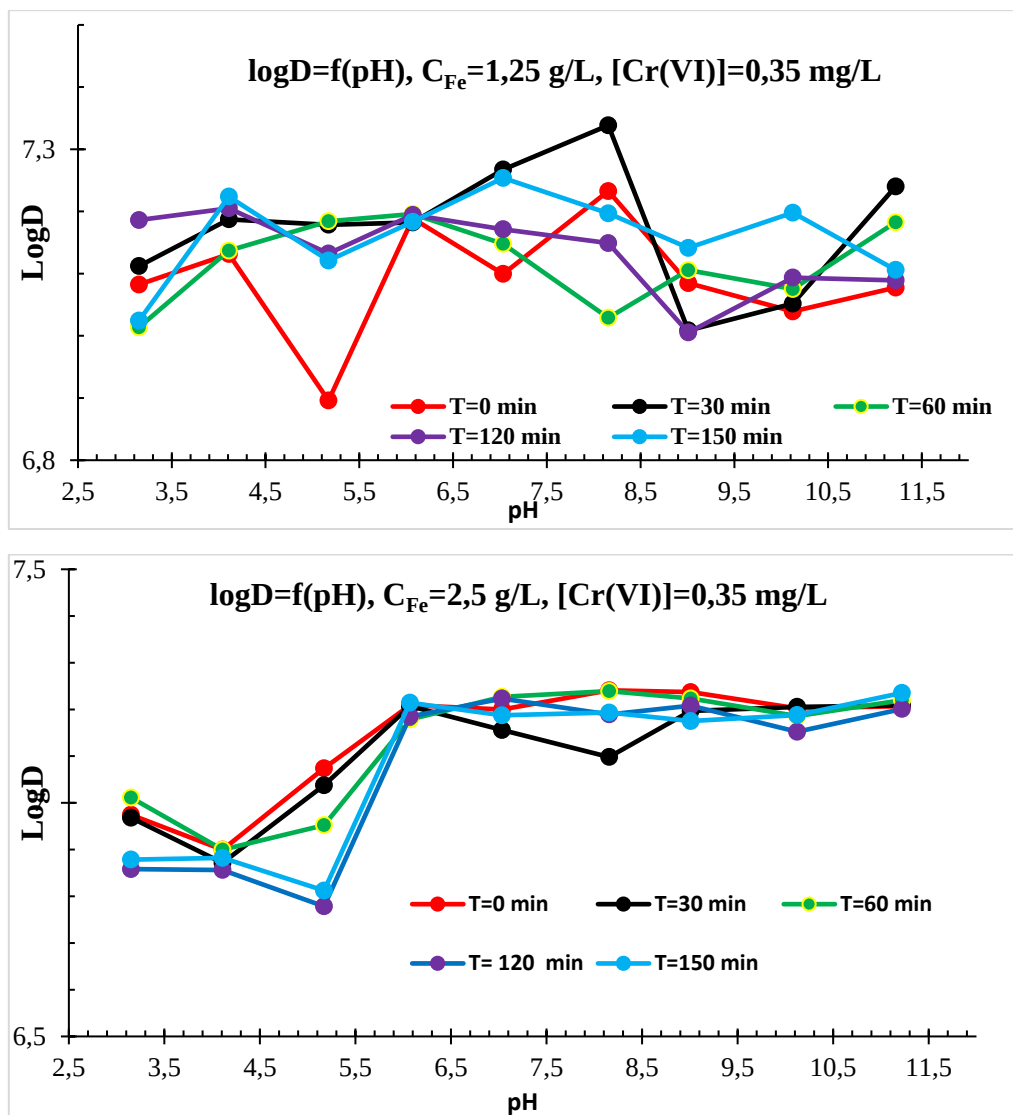


Figure 105 : Variations $\log(D)=f(\text{pH})$, $0 \leq t(\text{min}) \leq 150$, tannerie : $[\text{Cr(VI)}]=0,35 \text{ mg/L}$.

Ces résultats montrent que le chrome (III) est adsorbé par FePO_4 de façon plus importante que le chrome (VI). Un recoupement entre toutes les courbes $\log D = f(\text{pH})$ est relevé vers pH égal à 6,1. Ce point qui correspond à un non effet du temps sur le phénomène d'adsorption est le point isoélectrique (IEP). En absence du chrome, IEP est enregistré vers $\text{pH}=5,6$. La valeur de $\log D$ qui est supérieure à 10^6 dans tout le domaine d'acidité étudié, indique qu'il s'agit d'une physisorption. Dans les milieux de pH inférieur à 3,6, la forme prédominante de Cr (III) correspond à l'ion Cr^{3+} . Lorsque le pH augmente, ce cation s'hydrolyse et conduit aux espèces CrOH^{2+} et $\text{Cr}(\text{OH})_3$, qui prédominent dans les domaines de pH compris respectivement entre 3,6-6,3 et 6,4-11,4. Tenant compte de ce fait, les valeurs de $\log D$ voisines de 7,2 qui sont obtenues pour $\text{pH} \geq 6,1$ indiquent que c'est l'ion $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ qui est fixé par la maille phosphatée, dans ces conditions.

II- Système $\text{FePO}_4(\text{m})$ -Cr (IV-III) 0,5 mg/L

L'étude de l'adsorption du chrome (III) est conduite pour des effluents de tannage dont la teneur en Cr (III) est égale à 0,0019M ou 0,5 mg/L. Les figures ci-dessous montrent les variations $\log(D)=f(\text{pH})$

obtenues dans l'intervalle $0 \leq t(\text{min}) \leq 150$, pour $C_{\text{Fe}}=0,75, 1,25$ et $2,5$ g/L. Le phosphate ferrique est caractérisé par $(\text{Fe} ; \text{P}) = (1 ; 1)$.

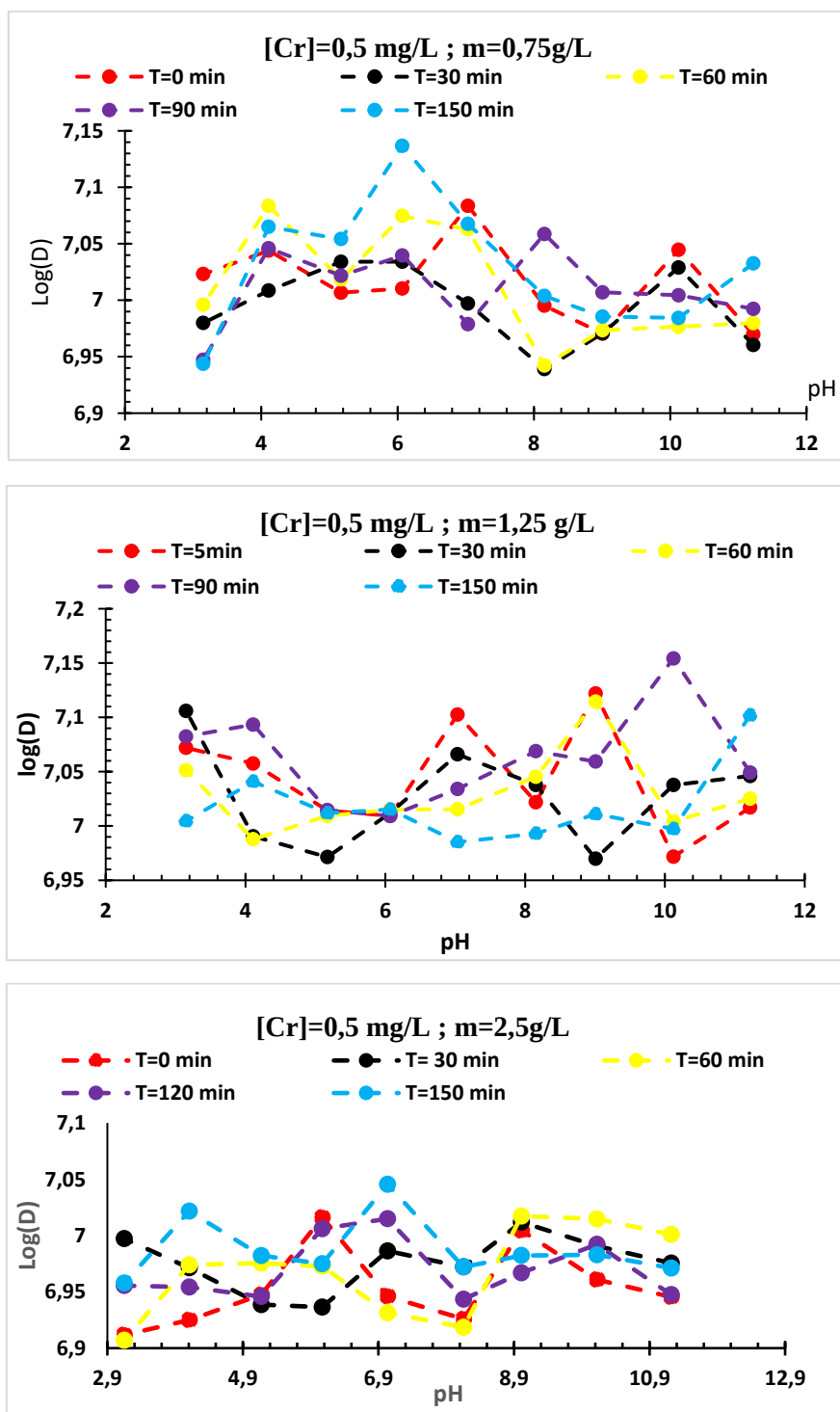


Figure 106 : Variations $\text{log}(D)=f(\text{pH})$ obtenue dans l'intervalle $0 \text{ min} \leq t \text{ cts} \leq 150 \text{ min}$ pour une teneur de $0,5 \text{ mg/L}$ de chrome.

L'adsorption du chrome sur les matériaux phosphatés est gouvernée par la charge à sa surface et par l'espèce chromique prédominante en solution.

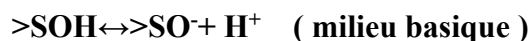
Conclusion générale

Le thème de recherche abordé dans le cadre de cette étude, a permis de développer une méthode de synthèse en vue d'élaborer des matériaux phosphatés. La méthode développée dans ce but, est une technique " Sol- Gel " inorganique qui est mise-à-profit à température ambiante. Les phosphates de fer (III) ainsi obtenus sont caractérisés par des rapports molaires, PO_4/Fe , égaux à 1 et 1,5 donc les formules chimiques, respectivement sont, **$\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** et **$\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** . Ces phosphates, considérés comme une phase conceptuelle sans défaut, sont largement employés en tant qu'électrode dans les batteries, et comme matériau hôte pour divers cations alcalins.

Le travail s'attache sur l'examen de la chimie de surface, en mettant tout particulièrement en évidence l'importance du temps de contact, la teneur et le pH des milieux de suspension.

Les résultats de la chimie de surface des phosphates de fer ainsi que celle des systèmes ($\text{FePO}_4\text{-Na (K)}$) et ($\text{FePO}_4\text{-Cr (VI)}$), examinés dans cette thèse, permettent de définir le point de charge zero (PZC) et le Point Isoélectrique (IEP), associés à ce composé ferrique.

La technique potentiométrique (PTT) et (PMT) mise à profit dans ce cas, montre que les propriétés acido-basiques sont dues à l'adsorption de H^+ par un seul site $>\text{SOH}$ amphotère :



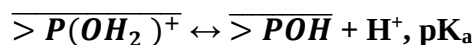
La détermination du point de charge nulle (PZC) est menée en faisant appel à la méthode des pentes des courbes $\text{pH} = f(t)$ obtenues. Les courbes $\frac{\delta \text{pH}}{\delta t} = f(\text{pH})$ se croisent en un seul point situé sur l'axe des abscisses. Ce point correspond à la fois au point isoélectrique et au point de charges nulles dont la valeur est $\text{IEP} = \text{PZC} = 5,4$.

Un dosage potentiométrique à temps variables (PTT), est réalisé dans du NaCl ou du KCl sur des dispersions de HNO_3 0,05 M. Les quantités de sorbant (m) varient entre 0 (blanc) et 2,5 g/L, tandis que le temps de suspension (T) est compris entre 0,5 et 72 heures.

Les résultats des titrages potentiométriques effectués à différents temps de contact montrent que les systèmes phosphatés sont caractérisés par des constantes d'acidité comparables K_a , la valeur de $\text{p}K_a$ est égale à $2,4 \pm 0,2$. ce $\text{p}K_a$ est égale au PZC du groupe $>\text{POH}$ dont l'ionisation semble être plutôt reliée au temps de contact qu'à la nature de ce groupe acide de surface.

Le comportement des charges de surface du $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ synthétisé est dominé par les phosphohydrols $\overline{>POH}$ dont les réactions de déprotonation sont prédominantes en conditions acides.

Les sites acides sont déprotonés suite à la réaction suivante :



L'évolution de la charge de surface "Q" est étudiée en fonction de divers paramètres physico-chimiques tels la teneur (m) de ces phosphates $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, le temps d'hydratation (t) de $0.5 \text{ h} \leq T \leq 72 \text{ h}$ et le pH. Les résultats $Q=f(t)$ obtenus, indiquent que l'insertion des cations Na^+ et K^+ est fortement liée à l'acidité des milieux de suspension et au temps d'hydratation et que pour les deux systèmes une intersection des courbes est observée dans le domaine de pH 2– 3 ; donc $\{\text{FePO}_4\text{-Na} ; \text{FePO}_4\text{-K}\}$ sont caractérisés par un point de charge nulle ou/et un point d'inflexion de valeur voisine de 1,9-2,3.

Les variations Q en fonction du pH obtenues à différents temps de contact montrent un plateau à un pH de 3-11 confirmant que ces variations ne résultent pas du processus de protonation ou de déprotonation de la surface des phosphates considérés mais indiquent que l'augmentation de Q est essentiellement due à l'insertion de Na^+ et K^+ .

La surface du phosphate acquiert, souvent, une charge positive suite à la sorption des ions Na^+ et K^+ dans tous les cas à un pH autour de $13,4 \pm 0,3$.

Au-delà de pH = 10, la charge de surface commence à devenir indépendante du temps de contact et augmente rapidement pour atteindre 40 – 55 coulombs.

L'étude de la complexation de surface du chrome hexavalent par le phosphate ferrique de rapport (Fe ; P) égal à (1 ; 1) et (1 ; 1,5), pour $[\text{Cr (VI)}]$ égale à 10^{-4} et 5.10^{-4}M , suivie de l'adsorption des rejets de tannage sur les matrices phosphatés de concentration 0,35 mg/L et 0,5mg/L ont été examinées. Le partage du chrome entre la phase aqueuse et solide est quantifié par le coefficient de distribution $D = \frac{[\overline{\text{Cr(VI)}}]}{[\text{Cr(VI)}]}$ ($[\text{Cr(VI)}]$ et $[\overline{\text{Cr(VI)}}]$ sont les teneurs respectives du chrome en phase liquide et en suspension). La nature des espèces adsorbées est définie en étudiant les variations $\log D=f(\text{pH})$ et permettent de préciser que l'adsorption de Cr (VI) est presque quantitative dans tout le domaine de pH exploré. Lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle (PZC=5,4), la rétention de Cr (VI) met à profit l'interaction de HCrO_4^- avec des groupes de surface de type $\overline{>S - OH_2^+}$. Pour des valeurs de pH supérieures à 6, la rétention du chrome se

fait par interaction de l'anion CrO_4^{2-} avec les sites de type $>\overline{\text{S}-\text{OH}}$.

Les variations $\log(D)=f(\text{pH})$ sont variables dans tout le domaine de pH exploré, en particulier pour des temps de contact plus élevés que 15 min. Ces variations de $\log D=f(\text{pH})$ sont sous forme de dents de scie, ce qui signifie que l'adsorption de Cr (VI) met en jeu deux mécanismes dont la fraction ne reste pas constante, et varie légèrement d'un point de pH à un autre. Les segments de droite observés sont caractérisés par des valeurs de $\frac{\delta \log D}{\delta \text{pH}} = n$ comprises entre deux nombres entiers 'N' et 'N+1'. Plus de 95% de Cr (VI) est retenu par une physisorption qui fait intervenir des groupements de surface positivement chargés et neutres. Ces groupements correspondent à $>\overline{\text{SOH}_2^+}$ (pH<5,4) et à $>\overline{\text{SOH}}$ (pH>5,4). Les échanges ioniques correspondent à l'échange d'un proton H^+ ou d'un ou deux anions hydroxylés OH^- . Les entités de surface identifiées (définies par nombre de ligands liés à Cr (VI), Charge du complexe de surface) concernent les espèces (l ; 0), (l ; 1), (l ; -1) et (l ; -2). Les valeurs ' l ' des ligands $>\overline{\text{SOH}_2^+}$ et $>\overline{\text{SOH}}$ associés à ces espèces est égal à 0, 1, -1 et 2. Les constantes de complexation, K_{ln} , de ces espèces sont définies pour des teneurs en chrome (VI) égales à 10^{-4} et 5.10^{-4} M.

Les variations $K_{ln}=f(n)$ sont décrites par des équations linéaires, dont le coefficient de corrélation, R^2 , est plus élevé que 0,95 dans tout le domaine de 'n' défini par $-2 \leq n \leq 1$. Les valeurs des constantes intrinsèques, $K_{ln}=K_{l0}, K_{l\pm 1}$ et de K_{l-2} obtenues sont de nature physique (espèce C_{l0}) et chimique ; échange de H^+ (C_{l1}) et de OH^- (C_{l-1} et C_{l-2}). A titre d'exemple, en milieu acide de pH inférieur à 4, les complexes de surface qui prédominent sont $C_{l0} \equiv >(\overline{\text{SOH}_2^+})(\overline{\text{HCrO}_4^-})$ et $C_{l1} \equiv >(\overline{\text{SOH}_2^+})(\overline{\text{CrO}_4^{2-}})^-$. Lorsque le pH est supérieur à 7, Cr(VI) est engagé dans les espèces $>(\overline{\text{SOH}})_2(\overline{\text{CrO}_4})^-$.

Références bibliographiques

- [1] **Ramesh, P.**, Anteneh, M.B., et Do Kyung, K. (2019). Composés dérivés du phosphore pour les batteries ioniques Li et Na. *Recherche et développement en science des matériaux*, 10(4).
- [2] **Zhang, X.**, Zhang, Z., Yao, S., Chen, A., Zhao, X. et Zhou, Z. (2018). Une méthode efficace pour cribler les matériaux stratifiés à base de sodium pour les batteries à ions sodium. *NPJ Computational Materials*, 4(1), 1-6.
- [3] **Gabaudan, V.**, Monconduit, L., Stievano, L., et Berthelot, R. (2019). Instantané sur les matériaux d'électrodes négatives pour les batteries potassium-ion. *Frontières de la recherche énergétique*, 7, 46.
- [4] **Vinod, I.**, Jungwon, K., Jihyeon, G., Jinju, S., Joseph, P., Baboo, J., Park, J., Docheon, A., Junhee, H., Lin, G., Yuesheng, W., Yong, S.H., Yang, K.S. et Jackook, K. (2015). Phosphate de fer amorphe : hôte potentiel pour divers ions porteurs de charge. *Asia Materials*, 7, 149.
- [5] **Pan, H.**, Hu, Y. S., et Chen, L. (2013). Batteries sodium-ion stationnaires à température ambiante pour le stockage d'énergie électrique à grande échelle. *Energy and Environmental Science*, 6(8), 2338-2360.
- [6] **Kang, B.**, et Ceder G. (2009). Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, 458(7235), 190-193.
- [7] **Moradi, M.**, Li, Z., Qi, J., Xing, W., Xiang, K., Chiang, Y. M., et Belcher, A. M. (2015). Amélioration de la capacité de la batterie à ions sodium en utilisant une cathode composite nanostructurée élaborée par un virus. *Nano Letters*, 15(5), 2917-2921.
- [8] **Lozano-Calero, D.**, Bruque, S., Aranda, M. A., Martinez-Lara, M., et Moreno, L. (1993). Topotactic Lithium Exchange in the Precursor Catalyst VOHPO₄·0.5 H₂O : The Crystal Structure of LiVOPO₄·0.5 H₂O. *Journal of Solid State Chemistry*, 103(2), 481-489.
- [9] **Wang, H.**, Liu, L., Wang, R., Zhang, D., Zhu, L., Qiu, S., Wei, Y., Jin, X. et Zhang, Z. (2015). Conception et synthèse de nanomatériaux LiFePO₄/C haute performance pour les batteries lithium-ion assistées par une réaction d'échange d'ions H⁺/Li⁺ facile. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(15), 8062-8069.
- [10] **Errich, A.**, Azzaoui, K., Mejdoubi, E., Hammouti, B., Abidi, N., Akartasse, N., Benidire, L., Hajjaji, S.E., Sabbahi, R. et Lamhamdi, A. (2021). Élimination des métaux lourds toxiques à l'aide d'une hydroxyapatite et d'une hydroxyéthylcellulose modifiée avec une nouvelle gomme arabique. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 6(1), 41- 64.
- [11] **Lee, J. H.**, Kim, H. H., Kim, G. S., Zang, D. S., Choi, Y. M., Kim, H., Yi, D.K., Sigmund, W.M. et Paik, U. (2010). Évaluation des propriétés acides et basiques de surface de LiFePO₄ en milieu aqueux avec pH et ses propriétés électrochimiques. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10), 4466-4472.
- [12] **Li, X.**, Xiao, X., Li, Q., Wei, J., Xue, H. et Pang, H. (2018). Matériaux à base de phosphate métallique (M= Co, Ni) pour des supercondensateurs à haute performance. *Frontières de la chimie inorganique*, 5(1), 11- 28.

- [13] **Naeem áKhan, A.** (1993). Propriétés d'échange de cations du phosphate de fer (III). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(20), 3843-3848.
- [14] **Lenoble, V.,** Laclautre, C., Deluchat, V., Serpaud, B., et Bollinger, J. C. (2005). Arsenic removal by adsorption on iron (III) phosphate. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 262- 268.
- [15] **Thinnappan, V.,** Merrifield, C. M., Islam, F. ., Polya, D. A., Wincott, P., et Wogelius, R. A. (2008). A combined experimental study of vivianite and As (V) reactivity in the pH range 2-11. *Applied Geochemistry*, 23(11), 3187-3204.
- [16] **Tejedor-Tejedor, M. I.,** and Anderson, M. A. (1990). The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir*, 6(3), 602-611.
- [17] **Abram, U.,** and Alberto, R. (2006). Technetium and rhenium: coordination chemistry and nuclear medical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 1486-1500.
- [18] **Ai, M.,** and Ohdan, K. (1999). Effects of the method of preparing iron orthophosphate catalyst on the structure and the catalytic activity. *Applied Catalysis A : General*, 180(1-2), 47-52.
- [19] **Ikram, U.,** Khalida, A., Kausar, I., and Arshia, S.F. (1998). Effect of phosphate enrichment on the metal adsorption Properties of hydrous iron oxide. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 20(2), 99-10
- [20] **Nilsson, L.,** Lövgren, S., and Sjöberg, (2012). Phosphate complexation at the surface of goethite, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 4(4), 121-130
- [21] **Torresdey Gardea, J.L.** Tiemann, K.J.V. Armendariz, V. Bess Oberto, L. Chianelli, R.R., Rios, J.J.G. Parsons G. Gamez ; (2000) ; Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of Avena monida (Oat) biomass ; *Journal of Hazardous Materials* ; Pages 175-188
- [22] **T. Karthi keyan ,** S. Rajgopal Lima Rose Miranda ; (2005) ; Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilensis* sawdust activated carbon ; *Journal of Hazardous Materials* ; Pages 192-199
- [23] **Brinker .C.J** and Scherer G.W., (1990) *Sol-gel Science : the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego.
- [24] **Osada. Y, J.P.** Gong, Y. Tanaka, (2004) Polymer gels, *Journal of macromolecular science Part C Polymer reviews* 44 87–112
- [25] **P .J. Flory,** (1953) *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY .
- [26] **RESCOLL.** Uploads. In : RESCOLL [en ligne]. RESCOLL, (2009), [consulté le 10 Octobre 2014].. Disponible sur : [http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf](http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier_techinique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf)
- [27] **J. Livage ,** (1995) « 1^{ère} Ecole Marocaine sur la chimie de l'Etat Solide » Casablanca 5-9 juin , Maroc .
- [28] **C .F. Base** et R.E. Mesmer, (1976) 'The hydrolysis of cations', wiley , new-york .
- [29] **Jolivet, J.-p.,** Henry, M. et Livage, J. (1994), *De la solution à l'oxyde*. Editor (Ed.)
- [30] **S. Sanchez, C.** et Ribot, F. (1994) Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry.. *New Journal of Chemistry*. Vol.18 p.1007-1047.
- [31] **V. Brandel ,** M. Genet et R. Guillaumont, (1989) *New J . Chem .* 13 473

- [32] **L.G.Hubert-Pfalzgraf**, (1988) New J.Chem.11663.
- [33] **Sanchez, C.**(2012),chimie des matériaux hybrides. Editor (Ed.). Paris.
- [34] **Jabbour, J.** (2007); Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxyxilane : Application à la réalisation de circuits photoniques. Montpellier II.
- [35] **J.A.Pope,M.Asami,J.D.Mackenzie, J.Mater.** (1989) Res.,4 ;1018.
- [36] **M.Genet et V.Brandel,C.R.** (1988) Acad. Sci.Paris,307 Série II 545 .
- [37] **Noguera, C.** (1995). Physique et chimie des surfaces d'oxydes. Editor (Ed.). Eyrolles,
- [38] **Park, G. H.** (2015) Composite ceramic prepared by using sol-gel method, thin film coating material with ultra-high temperature heat resistance and high corrosion resistance, containing same, and preparation method therefor. PCT Int. Appl.
- [39] **J.A. Pope, J.D. Mackenzie, J.** (1986), Non-Cryst Solids, 87, 185
- [40] **L. Rosch, P. John et R. Reitmeier**, (1993), Silicon Compounds, Organic, in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed VCH.
- [41] **L.L.Hench,J.K.** (1985) West,Chemical Review of Materials Science, 15 227.
- [42] **A.J.Hund, C.Brinker,J.Mater .** (1988) RES. SOC.Symp. Proc., 121 731.
- [43] **T. Taira, C.R.** Phys., sous presse « Ceramic YAG lasers »
- [44] **A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata & K. Yoshida, J. Am. Ceram. Soc.** 78, pp.1033-1040 (1995) « Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd :YAG ceramics for solid-state lasers »
- [45] **Mc Bride M. B. et Kung K.H.**, (1991) Environ.Toxicol.and Chem. ,10,441.
- [46] **Abu-Shandi.K, Janiak.C & Kersting.B,** (2001) ActaCrystallogr. C571261-1263.
- [47] **M.Orenga.** (1985) Acide Phosphorique 'Procédé par voie humide'. Technique de l'ingénieur.Procédés industriels et fiches produit, 6-, France, J4 (J6020-343).
- [48] **J.J. Mcketta** (1990) Encyclopedia of chemical processing and Desing, Volume 35, by Marcel Dekker, New York and Basel, Edition,
- [49] **Acide phosphorique.** In : CSST, (2006) (www.reptox.csst.qc.ca/Default.htm).
- [50] **Sapieszko, R. S. and Matijevic**, (1980) ,E. J. Colloid Interface Sci. 74(2), 405–422 .
- [51] **Tajimi, S., Ikeda, Y., Uematsu, K., Toda, K., and Sato, M.** (2004) Solid State Ionics 175(1-4), 287–290 .
- [52] **Nuspl, G., Vogler, C., Eisgruber, M., Wimmer, L., Schall, N., Fietzek, C., and Weydanz, W.** IMLB 12 (2004).Meeting Abstract n° 293, Nara (Japan) .
- [53] **Nuspl, G., Wimmer, L., and Eisgruber, M.** Brevet (2005) International WO 2005/051840 A1 .
- [54] **Sudant, G.** (2004)Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne.
- [55] **A.FRAZIER** : (1989) Ind.Eng.Chem.Res.28 ,225
- [56] **F.D'Yvoire** : (1961) Bull . Soc .Chim .France,Dec.2277
- [57] **K.Warstard and W.Frazier** : (1987) Powder Diffraction 2 , 187

- [58] **Aldrige et al.**, (1963) ; J. Appl.Chem.13,17 (A.S.T.M.card 2-250)
- [59] **Tennessee valley authority.**, (1991) Crystallogr. Prop. of Fertilizer Cmpds.,Bull.y-217,II
- [60] **D.Rouzies and J.M.M.Millet** : (1993) Hyperfine Interactions 77 , 11 .
- [61] **P.B.Moore** : (1974) Nature 251 , 305 .
- [62] **J.Melgarejo,S.Gali, and C.Ayora:** (1988) NeuesJahrb . Min. Monatsh .446.
- [63] **W.A.Gordon** : (1950) Am.Min.35,132.
- [64] **P.B.Moore** : ,(1970) Am.Min.55,135.
- [65] **D.J.Fisher** : (1956) Bertr.Min.petr.5,204 .
- [66] **Smith and Deganello**, (1971) University of Chicago, Illinois, USA (A.S.T.M.card 24-527
- [67] **Tennessee Valley Authority** , (1997) Crystallogr.Prop.of Fertilizer Cmpds.,Bull.Y-217II
- [68] **Millot, Bull**, (1874) .Soc.Chem, 22, 242.
- [69] **Rammelsbrg**, (1845) ., Pogg.Ann.64, 517
- [70] **A.Boulle, C.R.Acad**, (1938) .Sc.Paris, 206, 517.
- [71] **T.H.Graham,Trans**, (1834) ; 123 (1833) 253 ,Ann.Phy.,32, 2348
- [72] **V.Brandel,G.Iroulart**, (1990)., E.Simoni , M.Genet et J.PAudiere , New J. Chem .14, 113
- [73] **Pan, H.**, Hu, Y. S., and Chen, L. (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. Energy and Environmental Science, 6(8), 2338-2360.
- [74] **Sett, S.;** Karakashev, S.I.; Smoukov, S.K.; Yarin, A.L. (2015) , Ion-specific effects in foams. Adv. Colloid Interface Sci. 225, 98–113.
- [75] **Ramesh, P.**, Anteneh, M.B., and Do Kyung, K. (2019). Phosphorus-derived compounds for Li and Na ion batteries. Research and Development in Material Science, 10(4).
- [76] **Pouria Amani** and Mahshid Firouzi ,(2022) Effect of Divalent and Monovalent Salts on Interfacial Dilational Rheology of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Solutions, Colloids Interfaces 2022, 6, 41.
- [77] **A.K. Padhi**, K.S. Nanjundaswamy and Goodenough, J.B. J. (1997)Electrochemical Society, 144(4) 1188-1194 .
- [78] **Vinod, I.**, Jungwon, K., Jihyeon, G., Jinju, S., Joseph, P., Baboo, J., Park, J., Docheon, A., Junhee, H., Lin, G., Yuesheng, W., Yong, S.H., Yang, K.S., and Jaekook, K. (2015). Amorphous iron phosphate : potential host for various charge carrier ions. Asia Materials, 7, 149.

[79] **Moradi, M.**, Li, Z., Qi, J., Xing, W., Xiang, K., Chiang, Y. M., and Belcher, A. M. (2015). Improving the capacity of sodium ion battery using a virus-templated nanostructured composite cathode. *Nano Letters*, 15(5), 2917-2921.

[80] **M. Ingram**, (1997) "Ion transport in glassy electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 94, no. 1–4, pp. 49–54.

[81] **Kefyalew Wagari Guji**, Wen-Chen Chien, Fu-Ming Wang, Alagar Ramar,¹ Endazenaw Bizuneh Chemere, Lester Tiong, and Laurien Merinda (2021). , Lithium and Potassium Cations Affect the Performance of Maleamate-Based Organic Anode Materials for Potassium- and Lithium-Ion Batteries , *nanomaterials* , Nov; 11(11): 3120.

[82] **Shupak. S.I.**, (1991)., *Environ. Health Perspect.* 92 .

[83] **Williams. J.H.**, (1988)., Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles .

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

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

[86] **Nriagu. J.O**, Nieboer. E., éd.s., (1988)., John Wiley and Sons, Toronto.

[87] **ATSDR** (1989)., (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), U.S. Public Health Service.

[88] **Alloway B.J.** (1995)., Heavy letals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 368.

[89] **Myriam Duc.** (2002)., Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Matériaux. Ecole Centrale Paris, France

[90] **Pignon-Metivier**, (2001)., les procèdes d'adsorption en milieu aqueux mettant en uvre des matériaux récents : les tissus de carbone active ; pg 243

[91] **Hunter R.J.**, (1989), *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press.

[92] **Russel WB.**, Saville DA., et Schowalter WR., (1989), Des dispersions colloïdales. Cambridge University Press.

[93] **Kirby B.J.** (2010), Micro et Nanoscale Mécanique des fluides. Transport en dispositifs micro fluidiques Cambridge, University Press., ISBN 978-0-521-11903.

[94] **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.

[95] **Parks G.A.**, (1965), The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems, *Chemical Reviews.*, Vol.65, pp. 177-198.

- [96] **Bérubé YD.**, De Bruyn P L., (1968), Adsorption at the Rutile-Solution Interface II. Model of the Electrochemical Double Layer, *Journal of Colloid and Interface Science*, 28, 92-105.
- [97] **Morrison S.R.**, (1980), The Solid Liquid Interface, Electrochemistry at semi-conductor and oxidised metal electrodes, Plenum Press, New York, pp 49.
- [98] **Lyklema J.**, (1987) , Electrical double layers on oxides : disparate observations and unifying principles, *Chem. Ind.* p 741-747.
- [99] **Stumm, W.**, Huang, C.P., and Jenkins, S.R., (1970), Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems, *Croatica Chem., Acta* 42, 223.
- [100] **Schindler, P.W.** and Kamber, H.R., (1968), Die Acidität von Silanolgruppen, *Helv. Chim., Acta* 51, 1781.
- [101] **Schindler, P.W.** et Gamsjäger, H., (1972), Acid-base reactions of the TiO₂ (Anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO₂ suspensions. *Kolloid Z. Z. Polym.*, 250, 759.
- [102] **Dzombak, D.A.** and Morel, M.M., (1990), Surface Complexation Modeling, *Hydrous Ferric Oxide.*, New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore : John Wiley & Sons.
- [103] **Carine. Mansour**, (2007), Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, France.
- [104] **Bjijou, W.**; El Yahyaoui, A.; Bouhlassa, S.; Alaoui El Belghiti, M., (2016), *Der pharma chemica*, 8(13), 258-261.
- [105] **Ellouzi, K.**; El Yahyaoui, A.; Bouhlassa, S., (2016), *Der pharma lettre.*, 8(1), 237-245.
- [106] **Hmamou, M.**; Maarouf F., Lhimer S., Khalil H., (2020), *Der pharma chemica*, 12(1), 22-27.
- [107] **Grahame, D.C.**, (1947), *Chem. Rev.*, 47, 441.
- [108] **STERN O.**, *Z. Elektrochem*, 30, 508, (1924)
- [109] **Sposito, G.**, (1986), Distinguishing adsorption from surface precipitation, *Geochemical Processus at Mineral surface*, American chemical society.
- [110] **Hunter RJ.**, (1989), *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press.
- [111] **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.
- [112] **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.
- [113] **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.

[114] **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.

[115] **Koller. E.**, (2005)., Génie chimique, 2 ème édition, Edition Dunod, Paris.

[116] **Harker. J. H.**, Richardson. J. F., Backhurst. (2002) , Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5ème édition, Edition Butter worth Heinemann.

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

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

[119] **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.

[120] **Josse, S.**, (2003), Synthèse 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.

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

[122] **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.

[123] **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.

[124] **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.

[125] **Maarouf.FZ**, Saoiabi.S., K.Azzaoui, C.Chrika, H.khalil, S.Elkaoui, S.Lhimr, O.Boubker, B.Hammuti and S.jodeh , (2021). Statistical optimization of amorphous iron phosphate : inorganic Sol-gel synthesis -sodium potential insertion . <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00774-x>

[126] **A. BOULTIF**, D. Louer, J. (1991) *Appl.Crystallogr.*, 21-987

[127] **J.M.M. Millet**, (1990), Thèse de doctorat des sciences, Université Claude Bernard Lyon I, France.

[128] **Frost RL**, Martens W, Williams PA, Klopogge JT., (2002), Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, baricite and bobierite. *Mineralogical Magazine.*;66(6):1063–73.

[129] **Palacios E**, Leret P, Fernández JF, De Aza AH, Rodríguez MA. (2012) Synthesis of amorphous acid iron phosphate nanoparticles. *J Nanoparticle Res.*;14 :1131.

[130] **Frost RL, Xi Y**, Scholz R, López A, Belotti FM. (2013) Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral hureaulite – (Mn, Fe)₅(PO₄)₂(HPO₄)₂·4(H₂O). *Vibrat Spectrosc.* ;66 :69–75.

- [131] **Michelot A**, Sard S, Audin C, Deydier E, Manoury E, Poli R, Rey C. (2015) Spectroscopic characterisation of hydroxyapatite and nanocrystalline apatite with grafted aminopropyltriethoxysilane: nature of silane–surface interaction. *J Mater Sci.* ;50(17) :5746–575.
- [132] **L. Vinod, K.** Jungwon, G. Jihyeon, S. Jinju, P. Joseph, J. Baboo, J. Park, A. Docheon, H. Junhee, G. Lin, W. Yuesheng, S.H. Yong, K.S. Yang, K. Jaekook, (2015) . Amorphous iron phosphate: potential host for various charge carrier ions, *Asia Materials* 7 149. <https://www.nature.com/articles/am2014118>
- [133] **Elyahyaoui, A.**, Ellouzi, K., Al Zabadi, H., Razzouki, B., Bouhlassa, S., Azzaoui, K Mejdoubi, E.M., Hamed, O., Jodeh, S. et Lamhamdi, A., (2017). Adsorption du chrome (VI) sur le phosphate de calcium : mécanismes et constantes de stabilité des complexes de surface. *Sciences appliquées*, 7(3), 222.
- [134] **Palacios E**, Leret P, Fernández JF, De Aza AH, Rodríguez MA. (2012); Synthesis of amorphous acid iron phosphate nanoparticles. *J Nanoparticle Res.* 14:1131.
- [135] **Zhu Y**, Ruan Z, Tang S, Thangadurai V. (2014); Research status in preparation of FePO₄:a review. *Ionics*.;20:1501–10.
- [136] **Gongyan W**, Li L, Fang H. (2018) ; Dehydration of FePO₄·2H₂O for the synthesis of LiFePO₄/C: effect of dehydration temperature. *Int J Electrochem Sci.* 13:2498–508.
- [137] **Salamani. A** , Merrouche. A., L. Telli, P. Gómez-Romero, Z.C. Huertas, (2018). Synthesis and Caracterization of Mesoporous FePO₄ as Positive Electrode Materials for Lithium Batteries, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 54, 1, 55–63. <https://doi.org/10.3103/S106837551801012X>
- [138] **Maarouf, F. Z.**, Saoiabi, Z., Azzaoui, K., Chrika, C., Khalil, H., Elkaouni, S., Lhimr, S., Boubker, O., Hammouti, B., and Jodeh, S. (2021). Statistical optimization of amorphous iron phosphate : inorganic Sol-gel synthesis -sodium potential insertion, *MC Chemistry*, 15, 48-63.
- [139] **Saritha D**, Bose PSC, Reddy PS, Madhuri G, Nagaraju R. (2012) Improved dissolution and micromeritic properties of naproxen from spherical agglomerates: preparation, in vitro and in vivo characterization. *Braz J Pharm Sci.*;48(4):667–76.
- [140] **Liu Y**, Xu Y, Han X, Pellegrinelli C, Zhu Y, Zhu H, Wan J, Chung AC, Vaaland O, Wang C, Hu L. (2012) Porous amorphous FePO₄ nanoparticles connected by single-wall carbon nanotubes for sodium ion battery cathodes. *Nano Lett.* 2012;12:5664–8
- [141] **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.
- [142] **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.
- [143] **Grossl, V.**, Eick, M., Sparks, D., Goldberg, S., Ainsworth, C.C., (1997), *Enviro. Sci. Technol.*, 31, 321-326.