

# INFLUENCE DES LIGANDS PHOSPHATES SUR LE MECANISME DE DESTABILISATION DE PARTICULES COLLOÏDALES DE SILICE PAR LE CHLORURE FERRIQUE

A.G. El Samrani <sup>1,2</sup>, N. Ouaini <sup>1</sup>, V. Kazpard <sup>2</sup>, Z. Saad <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université Saint Esprit de Kaslik, Faculté des Sciences et de Génie Informatique,  
Département de Chimie-Biochimie, BP 446, Jounieh, Liban

<sup>2</sup> Conseil National de la Recherche Scientifique, Commission Libanaise de l'Energie  
Atomique, BP 11-8281, Riad El Solh 1107 2260 Beyrouth, Liban  
antoineelsamrani@usek.edu.lb

(Received 1 June 2005 - Accepted 8 April 2006)

## RESUME

*Dans cette étude, la silice colloïdale modèle est agrégée par le chlorure ferrique en présence de concentrations croissantes en phosphate. La coagulation-floculation a été réalisée dans un réacteur de mélange de 1L. Les mécanismes de déstabilisation sont étudiés en couplant les expériences de Jar-Test avec les analyses de P, Si, et Fe par spectroscopie d'absorption Atomique, potentiel Zêta, microscopie électronique à transmission et diffraction Laser. L'augmentation de la concentration de phosphate dans les suspensions colloïdales a provoqué l'augmentation de la concentration optimale en coagulant (COC) et du volume des agrégats décantés. Les résultats de la SAA ont révélé que la COC est atteinte après une élimination complète du phosphate dans le surnageant. Ainsi, les espèces de Fe III hydrolysé sont complexées préférentiellement avec les ligands phosphates. La distribution de taille des floccs indique que la présence des phosphates dans les suspensions renforce la formation des agrégats de plus grand diamètre. Au delà d'une concentration critique de phosphate dans les suspensions, la taille des agrégats diminue ainsi que le volume des sédiments récupérés.*

**Mots clés :** coagulation, chlorure ferrique, silice colloïdale, ligands phosphates

## ABSTRACT

*In this study, colloidal silica model was aggregated by ferric chloride in presence of increased phosphate concentrations. Coagulation flocculation was realized by using a mixing reactor of 1L. Destabilization mechanisms were studied by coupling the jar-test experiments with Atomic Absorption Spectroscopy analysis, Zeta Potential, transmission Electron Microscope and Laser Diffraction. Increased concentration of phosphate in the colloidal suspensions was found to be followed by an increase of the optimal coagulant concentration (OCC) and an increase in settled volume. Results of AAS revealed that OCC is reached after a complete removal of phosphate from supernatant. Hence, hydrolyzed Iron III species are complexed preferably with phosphate ligands. Size distribution of aggregates indicated that phosphate in suspensions enhances the formation of aggregates with greater size. Beyond a critical concentration of phosphate, aggregate size decreases in parallel with the settled*

volume.

**Keywords:** coagulation, ferric chloride, silica colloids, phosphate ligands

## INTRODUCTION

Les sels ferriques ont occupé une place considérable dans la chimie de l'environnement. Le chlorure ferrique est largement utilisé en traitement physico-chimique des eaux en tant que coagulants et agents de déphosphatation (Johnson & Amirtharajah, 1983; Hsu, 1976). Ces sels s'hydrolysent rapidement dans l'eau en espèces monomériques et dimériques avant de fournir un polycation de 24 atomes de fer (Leprince *et al.*, 1984; Dousma & De Bruyn, 1976). L'utilisation de la diffraction des rayons X a permis de montrer que l'atome de fer (III) occupe le centre d'un octaèdre à six groupements d'hydroxyle (Drits *et al.*, 1993). Pour un rapport molaire OH/Fe compris entre 0,7 et 1,5, Bottero *et al.*, (1994) ont identifié deux distances Fe-Fe en utilisant la spectroscopie d'EXAFS. Une distance Fe-Fe de 3,02 Å correspond aux octaèdres de fer qui sont reliés par arrêt. La deuxième distance Fe-Fe de 3,45 Å correspond à une liaison Fe-O-Fe. Pour un rapport molaire OH/Fe >1,5, un polycation de Fe<sub>24</sub> ayant un diamètre égal à 16 Å sera formé (Tchoubar *et al.*, 1991).

Le Fe(III) a une grande affinité de complexation avec le phosphate (Hsu, 1973). La spéciation des complexes Fe-PO<sub>4</sub> est une fonction du pH de la solution, de l'hydrolyse du Fe(III) et de la concentration du phosphate (Tejedor-Tejedor & Anderson, 1990; Masion *et al.*, 1997). En présence du phosphate dans un rapport Fe/P inférieur à 0,5, l'hydrolyse du chlorure ferrique est limitée à l'état de dimère (Rose *et al.*, 1997). Pour des rapports Fe/P supérieurs à 0,5, il a été montré que la taille et la cristallinité des oxyhydroxydes de fer diminuent fortement (He *et al.*, 1996).

Ce travail porte sur l'agrégation de particules de silice colloïdale en présence de doses variables d'ion phosphate. L'affinité du phosphate pour les espèces hydrolysées du fer doit en principe modifier l'élimination de la silice en jouant sur la formation des espèces coagulantes. Les concentrations optimales de coagulation ont été déterminées par jar-test, les teneurs résiduelles en Si, P, et Fe, ont été mesurées par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), et la distribution en taille des floes formés a été étudiée par diffraction de la lumière (granulométrie laser). La charge moyenne des agrégats a été déterminée à travers la mesure de la mobilité électrophorétique.

## MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Les suspensions de silice sont préparées à partir de Ludox HS 40 (SPCI, France), un sol de particules colloïdales monodisperses et amorphes d'environ 14 nm de diamètre. Le Ludox HS 40 est dilué à 50, 250 et 500 mg/l avec de l'eau ultra pure (MilliQ-plus) dans laquelle 336 mg/L de NaHCO<sub>3</sub> sont ajoutés pour donner un pouvoir tampon à l'eau similaire à celui d'une eau de rivière. Une concentration en phosphate donnée est rajoutée aux suspensions de silice à partir d'aliqotes de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 0,1 M, et le pH des suspensions est alors ajusté à 7,5 par ajout de HCl 0,1M. Une solution commerciale de chlorure ferrique, le Clarfer 38 % (Elf-Atochem) est utilisé comme coagulant des particules de silice (Tableau 1).

Un réacteur de type pâle-bécher est utilisé pour mélanger coagulant et suspension de silice. Il est composé d'un bécher de 1L sur lequel ont été fixées quatre baffles en plexiglas afin d'éviter la formation d'un vortex à vitesse d'agitation élevée (Lartiges *et al.*, 1997). Le réacteur est muni d'une pâle d'agitation rectangulaire située au tiers inférieur du bécher. Cette pâle est entraînée par un moteur (Janke & Kunkel RW20 DZM) avec une vitesse de rotation comprise entre 60 et 2000 trs/mn. La vitesse d'agitation a été maintenue à 100 trs/min pendant toute la durée du mélange, ce qui correspond à un gradient de vitesse moyenne  $G$  de  $135 \text{ s}^{-1}$ .

TABLEAU 1

## Caractéristiques Générales du Clarfer

<b>Clarfer</b>
Formule: $\text{FeCl}_3$
Couleur: brun foncé
Densité: 1,4 à 20 °C
Teneur en $\text{FeCl}_3$ : 38 % poids
$[\text{FeCl}_3]$ : 532 g/L

Après 30 minutes d'agitation, les suspensions coagulées sont laissées à décanter dans des cônes de Imhoff pendant 24 heures. La turbidité du surnageant prélevé avec une seringue à 2 cm sous la surface libre est alors mesurée à l'aide d'un turbidimètre Hach, et les concentrations en Fe, Si, et P, sont déterminées par la SAA (Jobin-Yvon 70) après filtration du surnageant sur un filtre de  $0,22 \mu\text{m}$ .

La mobilité électrophorétique des agrégats a été déterminée par microélectrophorèse (Zetaphoremeter III Sephy) à l'aide d'une caméra CCD. Cet appareil est constitué d'une cellule plate et de deux électrodes permettant d'induire un déplacement des particules colloïdales par application d'une différence de potentiel. Dans la couche voisine des parois, le phénomène d'électro-osmose implique un entraînement du liquide. Ce déplacement n'a lieu qu'au voisinage des parois, mais de proche en proche, il se communique à la totalité de la solution. La cellule étant fermée aux extrémités, le liquide qui se déplace à proximité des parois revient dans le sens opposé au milieu de la cellule. Le débit à travers une section de la cellule étant nul, il existe deux plans stationnaires, dans ces deux plans, la vitesse du liquide est nulle et le déplacement des particules représente leur mobilité électrophorétique. Les mesures sont effectuées dans l'un des deux plans stationnaires grâce à un microscope à très faible profondeur de champ et avec un faisceau laser horizontal.

La distribution en taille des agrégats formés a également été suivie au cours du temps en utilisant un granulomètre Malvern Mastersizer. La mesure de taille est effectuée en ligne dans la gamme  $1,2\text{-}600 \mu\text{m}$ , et la suspension agrégée circule dans la cellule de mesure avec un débit de  $60 \text{ mL/mn}$  avant d'être recyclée dans le réacteur au moyen d'une pompe

péristaltique. Les mesures sont effectuées toutes les 1,3 sec et la taille maximale des agrégats peut être calculée à partir du diamètre maximal à l'extrémité supérieure de la portion linéaire de la courbe du diamètre moyen des floes en fonction du temps comme le montre la Figure 1.

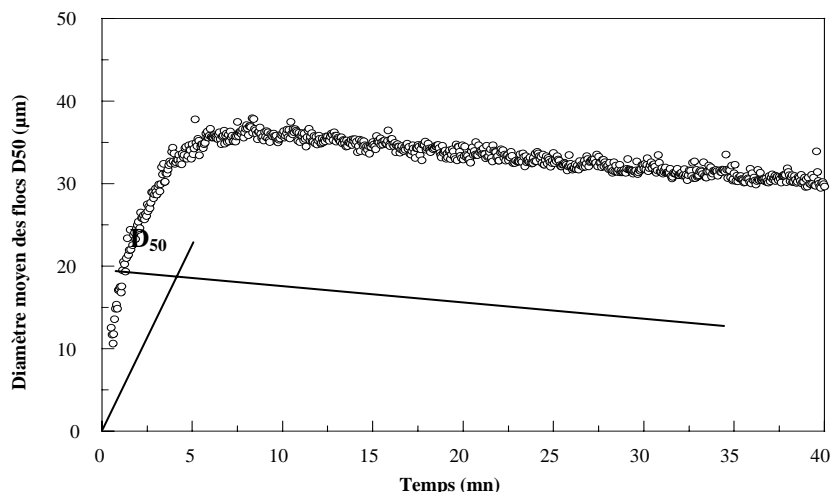
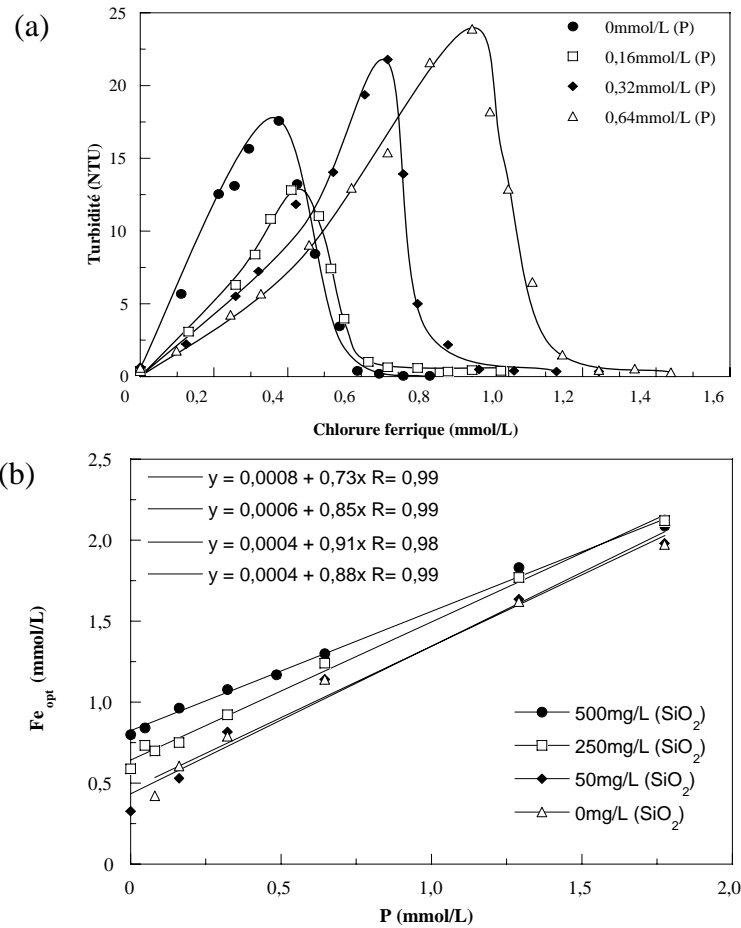


Figure 1. Variation du diamètre moyen des floes en fonction du temps d'agitation.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des jar-tests obtenus pour une concentration en silice de 250 mg/L et des concentrations variables en phosphate sont présentés dans la Figure 2a. Pour chacune des courbes, la turbidité résiduelle augmente avec la concentration en Clarfer à faible concentration en coagulant, passe par un maximum, et décroît rapidement à plus forte concentration pour atteindre une turbidité minimale et constante pour des augmentations supplémentaires en coagulant. La concentration pour laquelle la turbidité du surnageant devient minimale est définie comme la concentration optimale de coagulation (COC). La présence de phosphate dans la suspension de silice se traduit par un décalage de la courbe de jar-test correspondante vers les concentrations plus fortes en coagulant, et donc par une augmentation de la COC. La Figure 2b montre la corrélation linéaire entre la concentration optimale de coagulation et la concentration en phosphate ajouté quelque soit la quantité en silice colloïdale (0, 50, 250 et 500 mg/L). La COC est directement proportionnelle à la quantité de phosphate ajoutée, avec une pente comprise entre 0,7 et 0,9.

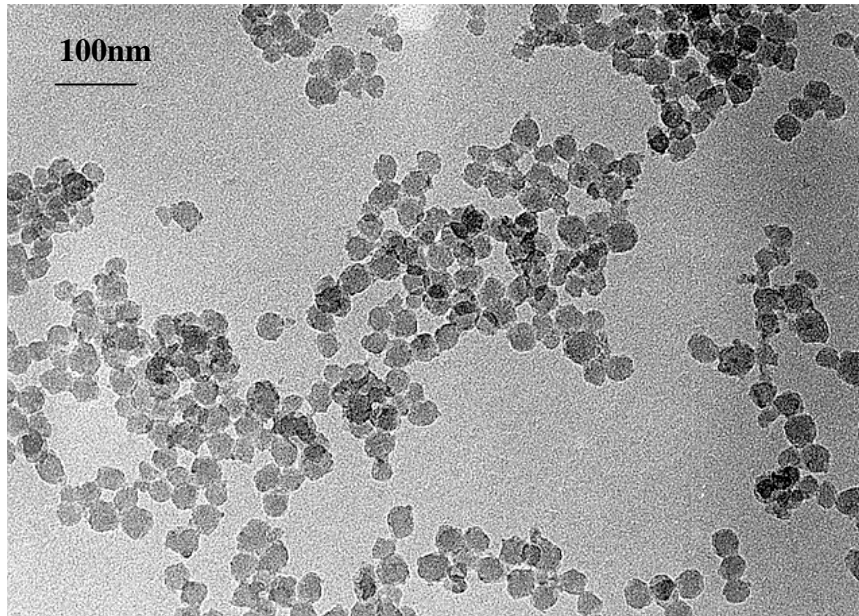
Ce résultat suggère que le phénomène de coagulation est plus influencé par la quantité de phosphate en solution que celle de silice en suspension. Ainsi, les complexes Fe(III) et les ligands  $\text{PO}_4$  participent à la coagulation de particules de silice comme le montre la Figure 3. Celle-ci représente le micrographe d'un agrégat de silice obtenu par coagulation avec le chlorure ferrique en présence de 0,64mmol/L de phosphate.



**Figure 2. a) Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration en chlorure ferrique pour différentes quantités de phosphate. b) Evolution de la concentration optimale de coagulation en fonction de la concentration en phosphate et pour des quantités de 500 et 250 et 50 mg/L de silice.**

La Figure 4 montre les concentrations résiduelles en silice et phosphate mesurées par la SAA après la filtration du surnageant à 0,22  $\mu\text{m}$ , en fonction de la concentration en Clarfer et pour deux ajouts différents de phosphate. Dans les deux cas, on observe que l'élimination des ions phosphates et des particules colloïdales de silice se déclenche avec la formation des agrégats sédimentables. Les concentrations résiduelles en SiO<sub>2</sub> et en PO<sub>4</sub> restent constantes dans les surnageants à un moment où la turbidité est en cours d'augmentation (Figure 2a). Un tel comportement est dû probablement à la formation des agrégats non décantables et qui sont facilement dégradables au cours de leur passage à travers la membrane de 0,22  $\mu\text{m}$ . Leur élimination du surnageant est achevée en parallèle avec

l'élimination de la turbidité.



**Figure 3. Micrographe réalisé par microscopie électronique à transmission qui représente un agrégat de silice colloïdale.**

Ainsi,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{PO}_4$  sont enlevés simultanément et atteignent leurs plus faibles concentrations à la concentration optimale en coagulant  $[\text{Fe}]_{\text{opt}}$ . Ce type d'élimination reliée à la COC et à la concentration du phosphate suggèrent que phosphate, silice colloïdale et  $\text{Fe(III)}$  sont combinés et que le phosphate est impliqué dans le phénomène de coagulation. Au pH de la suspension, les ions phosphates ne sont pas retenus par la surface négative de la silice. Compte tenu de l'affinité particulière des ions phosphates pour les espèces hydrolysées du fer (Masion *et al.*, 1997), le scénario de déstabilisation de la silice en présence de phosphate implique nécessairement la formation d'espèces coagulantes à base de fer et de phosphate.

La Figure 5 donne quelques exemples de mesures de mobilités électrophorétiques effectuées sur des agrégats de silice formés en présence de différentes concentrations de phosphate et pour des concentrations en Clarfer variables. Les courbes présentent une forme légèrement sigmoïde avec un léger palier situé juste avant la concentration optimale de coagulation. Les mobilités électrophorétiques sont négatives et sont à peu près égales à  $-1,5 \mu\text{m/s/V/cm}$  à la COC. Un tel comportement d'agrégation peut s'expliquer par une hétéroagrégation des particules colloïdales de silice chargées négativement par des espèces coagulantes chargées positivement. La plus grande partie de la surface des billes de silice en contact avec la solution reste chargée négativement alors que quelques ponts des espèces hydrolysées de Fe-P suffisent à construire un agrégat.

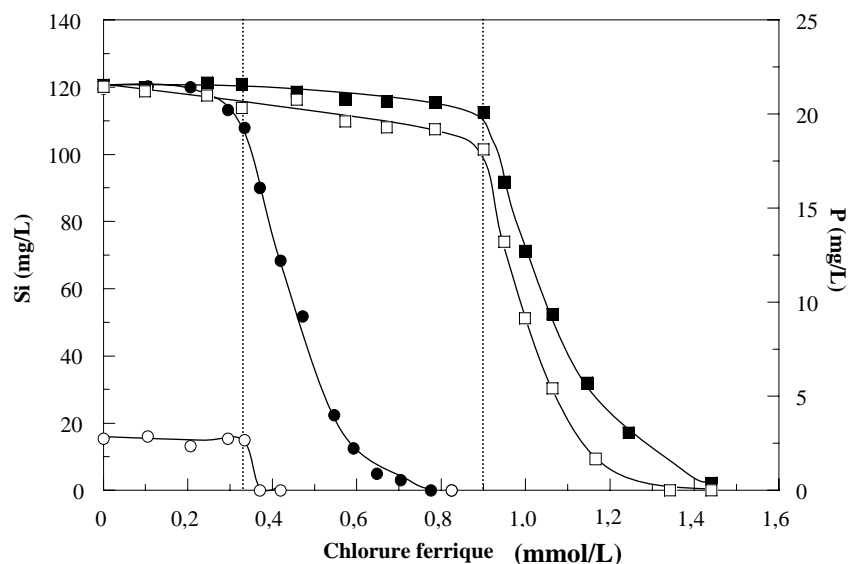


Figure 4. Evolution des concentrations résiduelles en silice et phosphore dans le surnageant en fonction de la concentration en coagulant.

● Variation de [Si] pour  $[PO_4] = 0,08$  mmol/L, ○ Variation de [P] en présence de  $[PO_4] = 0,08$  mmol/L, ■ Variation de [Si] pour  $[PO_4] = 0,64$  mmol/L, □ Variation de [P] en présence de  $[PO_4] = 0,64$  mmol/L.

Pour des faibles teneurs en phosphates, les turbidités résiduelles observées sur la courbe de jar-test donnent des valeurs beaucoup plus basses que la courbe de référence en absence de phosphate (Figure 6a). En particulier, le maximum de turbidité est pratiquement deux fois plus petit alors que pour des additions de phosphate plus importantes ( $[P] > 3 \cdot 10^{-4}$  mol/l), ce maximum est toujours supérieur à la turbidité maximale obtenue en l'absence de phosphate (Figure 2a). Cette modification de comportement traduit une différence de formation des floes suivant la concentration en phosphate. La Figure 6b montre, d'une part, les diamètres maximaux des agrégats mesurés par granulométrie laser et, d'autre part, les volumes de sédimentation pour une concentration en coagulant de Fe(III) donnée et des concentrations en phosphates de plus en plus importantes. Les deux courbes présentent le même maximum pour des rapports molaires Fe/P compris entre 8 et 9. En d'autres termes, l'agrégation de la silice est favorisée en présence de petites concentrations en phosphate même si l'élimination complète du phosphate du surnageant requiert une concentration en Clarfer plus importante. Pour des concentrations en phosphate plus importantes, l'agrégation de la silice est inhibée. Il est intéressant de noter qu'un rapport Fe/P de 8 peut correspondre à un tétraèdre de phosphate avec 4 dimères de Fe à chacune de ses extrémités (El Samrani *et al.*, 2004).

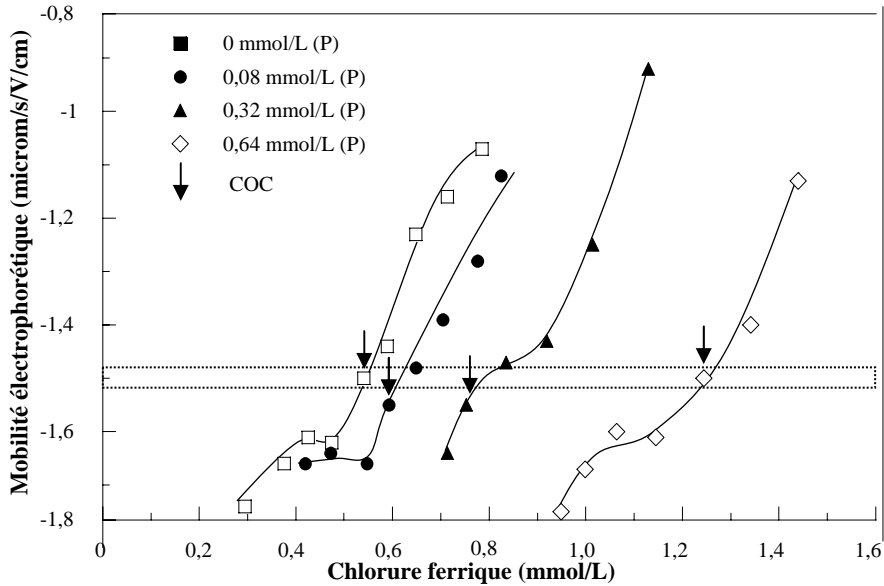


Figure 5. Mobilité électrophorétique des agrégats en fonction des différentes concentrations de chlorure ferrique et en présence de quantités croissantes en ions phosphates.

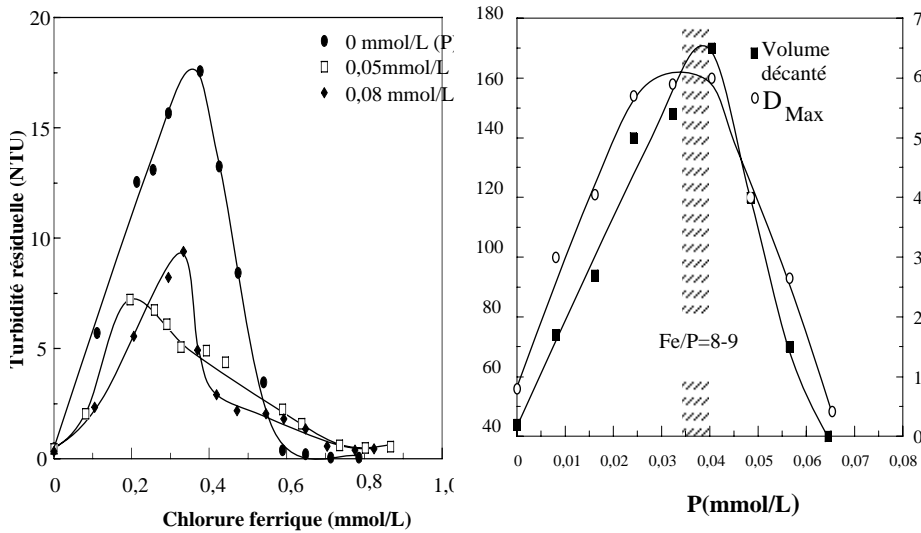


Figure 6. a) Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration en chlorure ferrique et en présence de faibles quantités en phosphate b) Evolution des vitesses d'agrégation et des volumes décantés après 24 h de sédimentation en présence d'une même concentration de chlorure ferrique et des quantités croissantes en phosphate.



## CONCLUSION

L'agrégation de particules colloïdales de silice par le Clarfer est influencée par la présence d'ions phosphates. En particulier, la concentration critique de coagulation augmente linéairement avec la concentration en phosphate. L'étude des concentrations résiduelles en silice et phosphate dans le surnageant, montrent que l'élimination des particules colloïdales et des ions phosphates est probablement conjointe, ce qui suggère la formation d'espèces coagulantes comprenant fer partiellement hydrolysé et phosphate. Les données de granulométrie et de volume indiquent qu'un rapport Fe/P de 8-10 est particulièrement favorable pour l'agrégation. Une meilleure compréhension de la nature des espèces coagulantes formées en présence de phosphate par EXAFS, ainsi que l'étude de la structure des agrégats par diffusion de lumière, sont nécessaires pour obtenir une description plus complète du mécanisme de déstabilisation.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les sociétés Elf-Atochem et SPCI pour avoir mis à notre disposition le Clarfer et le Ludox HS.

## RÉFÉRENCES

- Bottero, J.-Y., Manceau, A., Villieras, F. & Tchoubar, D. 1994. Structure and mechanisms of formation of FeOOH(Cl) polymers. *Langmuir*, 10: 316-319.
- Dousma, J. & De Bruyn, P. 1976. Hydrolysis-Precipitation studies of Iron solutions, I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) Nitrate solutions. *Colloid and Interface Sci.*, 56(3): 527-539.
- Drits, V., Sakharov, B. & Manceau, A. 1993. Structure of Ferroxhyte as determined by simulation of X-ray diffraction curves. *Clay Minerals*, 28: 209-222.
- El Samrani, A.G., Lartiges, B. S., Montarges Pelletier, M., Kazpard, V., Barrès, O. & Ganbaja, J., 2004. Clarification of municipal sewage with ferric chloride : the nature of coagulant species. *Wat. Res.* , 38: 756-768
- He, Q., Leppard, G., Paige, C. and Snodgrass, W. 1996. Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide. *Wat. Res.*, 30: 1345-1352.
- Hsu, P. H. 1973. Complementary role of iron (III) and calcium in precipitation of phosphate from solution. *Environmental letter*, 5(2): 115-136.
- Hsu, P. H. 1976. Comparison of Iron (III) and Aluminum in precipitation of Phosphate from solution. *Wat. Res.*, 10: 903-907.
- Lartiges, B.S., Bottero, J.-Y., Derendinger, L., Humbert, B., Tekely, P. and Suty, H. 1997. Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: An <sup>27</sup>Al solid state NMR investigation. *Langmuir*, 13: 147-152.
- Leprince, A., Fiessinger, F. and Bottero, J.-Y. 1984. Polymerized Iron Chloride: An Improved Inorganic Coagulant. *Journal AWWA*, 76: 93-97.
- Johnson, P. & Amirtharajah, A. 1983. Ferric chloride and alum as a single and dual coagulants. *Journal AWWA*, 75: 232-239.
- Masion, A., Rose, J., Bottero, J.-Y., Tchoubar, D. & Elmerich, P. 1997. Nucleation and Growth of Iron Oxyhydroxides in the presence of PO<sub>4</sub> ions. 3. Speciation of Fe by Small Angle X-ray Scattering. *Langmuir*, 13: 3883-3885.
- Rose, J., Flank, A.-M., Masion, A., Bottero, J.-Y. & Elmerich, P. 1997. Nucleation and

- growth mechanisms of Fe Oxyhydroxide in the presence of PO<sub>4</sub> ions. 2. P K-edge EXAFS study. *Langmuir*, 13: 1827-1834.
- Tchoubar, D., Bottero, J.-Y., Quienne, P. & Arnaud, M. 1991. Partial hydrolysis of Ferric Chloride salt. Structural investigation by Photon –Correlation Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir*, 7: 398-402.
- Tejedor-Tejedor, I. & Anderson, M. 1990. Protonation of phosphate on the surface of Goethite as studied by CIR-FTIR and Electrophoretic mobility. *Langmuir*, 6 : 602-611.