

**Étude des
mécanismes d'adsorption des ions phosphate
sur le corindon**

La modélisation du comportement chimique des métaux dans l'environnement requiert des connaissances sur la nature des espèces qui se forment à l'interface entre les phases colloïdales et minérales des sols et les eaux de surface ou de nappe. En particulier, l'influence des ions phosphate (notés ici PO_4) sur la nature des espèces formées est d'intérêt pour l'étude de la migration des métaux dans la géosphère. Leur adsorption éventuelle à la surface des oxydes et des argiles peut modifier la réactivité de surface des minéraux des sols et des sédiments. Les ions phosphate peuvent également être co-adsorbés avec les métaux dissous pour former des complexes de surface ternaires. La caractérisation des réactions et des paramètres qui contrôlent l'adsorption des ions phosphate sur des colloïdes ou minéraux de type (oxy-hydr)oxydes de fer et d'aluminium, qui sont omniprésents dans les sols, est également requise dans le cadre d'études prévisionnelles concernant le cycle du phosphore dans le milieu naturel, en tant que nutriment pour les plantes ou élément polluant des eaux de nappe.

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur les mécanismes d'adsorption des ions phosphate sur des (hydr)oxydes de fer et d'aluminium. Des études de la rétention macroscopique des ions phosphate ont suggéré :

- la formation de complexes de surface en sphère interne à des groupements de surface hydroxyle ¹⁴²,
- la formation de complexes de surface en sphère externe à des groupements hydroxyle chargés positivement, via des mécanismes d'attraction comme la liaison hydrogène (e.g. ¹³⁵) ou l'adsorption électrostatique d'ions $H_2PO_4^-$ (e.g. ¹³⁶), et
- la précipitation de surface ¹³⁴.

La spéciation de surface des ions phosphate sur des (hydr)oxydes de fer a été largement étudiée au niveau moléculaire par des analyses *ex-situ* and *in situ* utilisant la spectroscopie Infra Rouge à Transformées de Fourier (IRTF). Les études ont montré que différents complexes de l'ion phosphate peuvent coexister sur une surface minérale, et que la spéciation dépend du pH, de la concentration surfacique en ions phosphate, et de la réactivité et concentration des groupes de surface ^{137 143 144}. En ce qui concerne les (hydr)oxydes d'aluminium, des études par des techniques spectroscopiques *ex-situ* ont suggéré la formation de complexes de surface de l'ion phosphate, lesquels sont des précurseurs dans la formation de précipités de surface de type phosphate d'aluminium ^{146 147 163}. La formation de ces précipités serait favorisée à pH acide et à des concentrations surfaciques en ions phosphate élevées. Cependant, la dynamique des ions phosphate aux interfaces solution / (hydr)oxyde d'aluminium reste inconnue, dans la mesure où ces systèmes ont été étudiés uniquement via des analyses spectroscopiques *ex-situ*. Ainsi, la transition entre complexation de surface et précipitation de surface, et la formation de précipités, nécessitent des investigations *in situ* des changements structuraux qui se produisent à l'interface, au cours de l'adsorption des ions phosphate et de la dissolution du minéral.

L'objectif de cette étude est d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption de l'ion phosphate sur le corindon, ainsi que sur la nature des espèces formées à l'interface, i.e. sur l'environnement chimique et structural des ions phosphate à l'interface, par des techniques de caractérisation *in situ*. L'adsorption des ions phosphate a été étudiée en fonction de paramètres clés tels que le temps de réaction et la concentration de surface de PO_4 , qui sont des paramètres susceptibles de contrôler les mécanismes de rétention. On s'est

focalisé particulièrement sur l'adsorption à pH acide (3,3) où la charge de surface positive de l' α -alumine favorise différents types de mécanismes d'adsorption de l'ion H_2PO_4^- , où l'adsorption de phosphate est maximale (jusqu'à pH 6) et où la modification de l'alumine se limite uniquement à une hydratation de surface qui s'apparente à une boehmitisation ou bayeritisation de surface. On s'est ainsi placé dans des conditions optimales pour l'étude des mécanismes d'adsorption des ions phosphate en milieu acide.

Dans un premier temps, l'influence de la concentration en ions phosphate et du temps de réaction (t_R) sur la formation des espèces phosphatées à la surface des colloïdes de corindon a été étudiée à l'aide d'expériences en réacteurs fermés. Puis, nous avons réalisé des mesures de la variation du potentiel zêta (ζ) en fonction du pH, de la concentration en ions phosphate et du temps de réaction afin d'obtenir des informations sur les charges imparties à la surface du corindon colloïdal par les réactions d'adsorption de PO_4 , i.e. indirectement sur la nature des espèces de surface de l'ion phosphate. Le potentiel ζ est le potentiel électrique de la couche diffuse de contre-ions qui entoure des particules dispersées (environ 1 nm de leur surface). En fait, les potentiels et charges de surface sont fonction de l'ionisation des groupes de surface et des réactions d'adsorption (cf. Annexe III). Ainsi, la variation du potentiel ζ en fonction de paramètres clés a été utilisée afin de faire la distinction entre les complexes de surface de sphère interne ou externe et les précipités de surface¹³⁴. Enfin, la spéciation de surface de l'ion phosphate au cours du processus d'adsorption (à pH 3,3) a été étudiée par spectroscopie IRTF-RTA, en utilisant une méthode qui permet l'obtention de spectres IRTF de l'interface alumine / solution *in situ* en fonction du temps et de la concentration surfacique en phosphate.

Ce chapitre est divisé en cinq parties. La première partie résume les connaissances actuelles sur la spéciation de surface des ions phosphate. La seconde expose les méthodes utilisées pour étudier l'adsorption des ions phosphate sur le corindon et leur spéciation de surface (ou spéciation aqueuse). Enfin, les parties 3 et 4-5 sont consacrées respectivement à la spéciation aqueuse du phosphate (calculée ou analysée par IRTF-RTA) et à la spéciation de surface de l'ion phosphate sur le corindon colloïdal. Ce chapitre fait l'objet d'un article sous presse à *Journal of Colloid and Interface Science*⁴⁰.

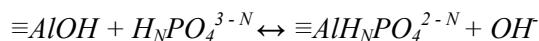
1 Résumé bibliographique

En présence d'anions phosphate, les groupements hydroxyles présents à la surface des (hydr)oxydes de fer et d'aluminium peuvent mener à la formation de plusieurs espèces. Ainsi, il se forme des complexes de sphère externe par l'intermédiaire de mécanismes attractifs, tels les liaisons de type hydrogène¹³⁵ ou bien les adsorptions électrostatiques sur des groupes mono-coordonnés portant une charge positive¹³⁶. Des mesures effectuées *in situ* par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) ont montré que les complexes d'ions phosphate forment des liaisons hydrogène faibles à fortes avec la surface de l'hématite¹³⁷. Des études récentes confirment la présence de complexes de sphère externe d'oxy-anions sur des (hydr)oxydes d'aluminium. Par exemple, des mesures effectuées par X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) mettent en évidence la formation de complexes de sphère externe d'ions sélénate sur de l'oxyde d'aluminium hydraté et, à pH 3,5, sur le corindon¹³⁸. D'autres études, menées par X-ray scattering, ont mis en évidence le fait que l'arsenate s'adsorbe sur le corindon en formant simultanément des complexes de sphère interne et externe¹³⁹. Les mécanismes de liaison mis en jeu dans la formation des complexes de sphère externe d'arsenate pourraient être le fait de l'attraction électrostatique, de la formation de liaisons hydrogène avec des groupes oxygènes fonctionnels de surface, ou encore de la stabilisation configurationnelle induite par l'eau interfaciale (c'est-à-dire la couche d'hydratation adoptant une structure et des propriétés particulières près de la surface¹⁴⁰, d'épaisseur nanométrique¹⁴¹).

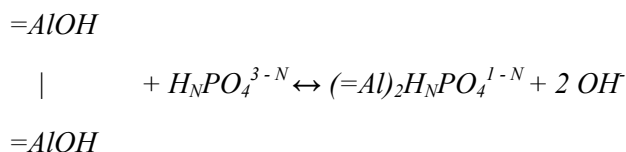
Les groupes fonctionnels à la surface des (hydr)oxydes peuvent réagir en coordination avec les ions phosphate aqueux pour former des complexes de sphère interne. De telles espèces ont été mises en évidence par leur forte influence sur les vitesses de dissolution des oxydes¹⁴² et leur faible dépendance vis-à-vis de la concentration en anions de l'électrolyte¹⁴³. Leur présence sur des (hydro)oxydes de fer a été confirmée par spectroscopies IRTF RTA. Les études IRTF RTA ont permis d'identifier plusieurs types d'espèces adsorbées dont les proportions relatives dépendent du pH, du recouvrement de la surface en ions phosphate, de la réactivité et de la concentration des groupes surfaciques. Des complexes d'ions phosphate bidentates binucléaires ont été décrits à la surface de la goethite et de la ferrihydrite^{143 144}, respectivement en tant qu'espèces protonées à pH < 6 et déprotonées aux pH plus élevés. Des espèces déprotonées monodentates, dont la formation est dépendante de la concentration en ions phosphate, sont également formées sur la goethite à des pH voisins de 6. Des études spectroscopiques¹³⁷ ont démontré que les ions phosphate s'adsorbent sur l'hématite à pH 8,5-9 en tant que complexes mononucléaires déprotonés, et entre des pH 3,5-7 en tant que mélange de complexes mononucléaires (protonés) et binucléaires (pontants), ces derniers complexes étant favorisés aux pH bas et aux fortes concentrations en ions phosphate.

En se basant sur la littérature consacrée aux hydroxydes de fer^{137 143}, on peut donner des configurations moléculaires possibles pour les complexes mononucléaires formés par les ions phosphate sur des oxydes d'aluminium. Les complexes pouvant se former sur des surfaces d'oxydes ou d'aluminosilicates en solution sont présentés de façon générale sur la figure 93 de l'annexe III²⁴⁶.

Les réactions de l'adsorption monodentée ou bidentée d'un ion phosphate sur le corindon sont données dans équation 14 et l'équation 15, respectivement¹⁴⁵.



Équation 14 : réaction de formation d'un complexe monodenté par l'ion phosphate sur le corindon ¹⁴⁵.



Équation 15 : réaction de formation d'un complexe bidenté par l'ion phosphate sur le corindon ¹⁴⁵.

L'échange de ligands à la surface peut être accompagné d'une déprotonation du ligand phosphate (équation 16) ¹⁴⁵.

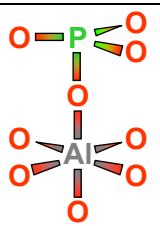
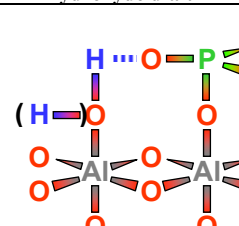
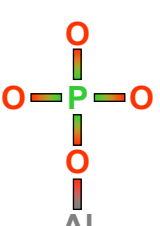
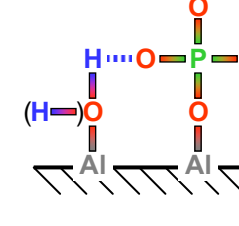
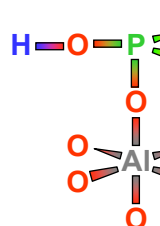
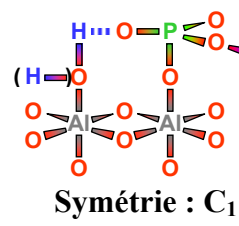
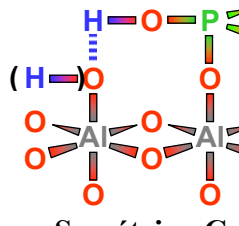
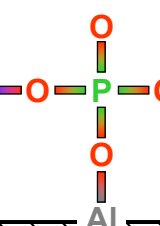
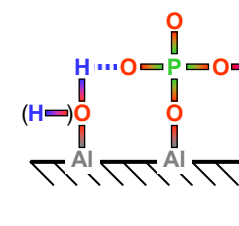
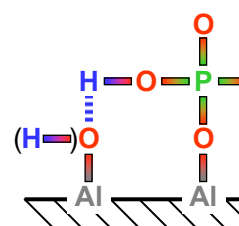
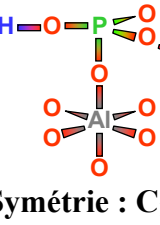
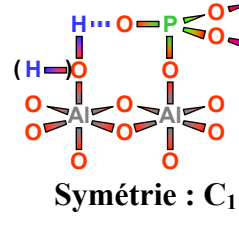
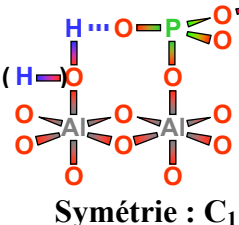
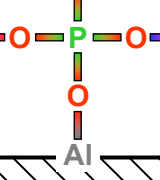
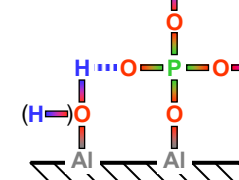
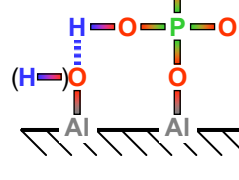


Équation 16 : réaction entre la surface du corindon et un ion phosphate accompagnée d'une déprotonation ¹⁴⁵.

Le tableau 9 et le tableau 10 présentent les complexes surfaciques mononucléaires bidentés et monodentés pouvant être formés sur un (hydr)oxyde d'aluminium.

Type de complexe	Configurations	
Mononucléaire bidentate non protoné		
Mononucléaire bidentate monoprotoné		
Mononucléaire bidentate diprotoné		

Tableau 9 : configurations moléculaires possibles de complexes bidentés formés par des ions phosphate sur une surface d'oxyde d'aluminium. Représentations planes (gauche) et spatiales (droite).

Type de complexe	Configurations suivant le type de liaisons		
	Pas de liaison H	O ⁻ ion phosphate - H _{hydroxyde} d'aluminium	H ⁺ ion phosphate -O _{hydroxyde} d'aluminium
Mononucléaire monodenté non protoné	 <p>Symétrie : C_{3v}</p>	 <p>Symétrie : C₁</p>	Sans objet
			Sans objet
Mononucléaire monodenté monoprotoné	 <p>Symétrie : C₁</p>	 <p>Symétrie : C₁</p>	 <p>Symétrie : C₁</p>
			
Mononucléaire monodenté diprotoné	 <p>Symétrie : C₁</p>	 <p>Symétrie : C₁</p>	 <p>Symétrie : C₁</p>
			

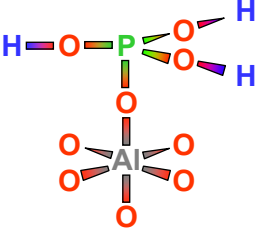
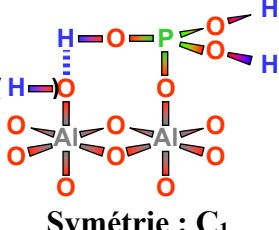
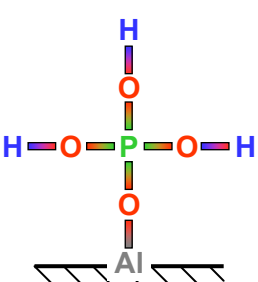
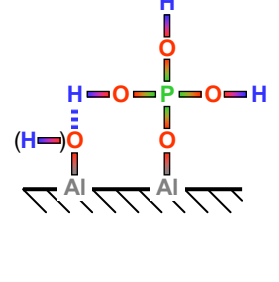
Mononucléaire monodenté triprotoné	 <p>Symétrie : C_{3v}</p>	Sans objet	 <p>Symétrie : C_1</p>
		Sans objet	

Tableau 10 : configurations moléculaires possibles de complexes monodentés formés par des ions phosphate sur une surface d'oxyde d'aluminium. Représentations de Lewis (bas) et spatiales (haut).

Néanmoins, concernant les (hydr)oxydes d'aluminium, peu d'études se sont concentrées sur l'effet du pH et de la concentration en ions phosphate. L'adsorption des ions phosphate a été étudiée sur la gibbsite en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide de ^{31}P ¹⁴⁶. A été mis en évidence le fait que les ions phosphate sont adsorbés *via* une combinaison de complexation de surface (coordination monodentate à des groupes Al-OH mono coordonnés) et de précipitation de surface, avec une importance relative de ces deux phénomènes dépendant du pH et de la concentration en ions phosphate. À partir de mesures IRTF, il a été montré que l'ion phosphate forme trois complexes de sphère interne sur la γ -alumine en fonction du pH ¹⁴⁷. Ils ont avancé comme explication la formation d'espèces mononucléaires à différents degrés de protonation. Ils ont mis en évidence qu'avec le temps, un accroissement de la concentration en ions phosphate a pour effet principal une précipitation de surface de phosphates d'aluminium. Des études complémentaires s'avèrent nécessaires afin d'identifier les espèces adsorbées *in situ*, à l'interface alumine-solution, en fonction du pH et du taux de recouvrement surfacique en ions phosphate.

2 Méthodes expérimentales utilisées dans l'étude du système corindon / phosphate

2.1 Expériences en réacteur fermé

Les solutions ont été préparées avec des réactifs de pureté analytique (HCl, NaCl, NaHPO₄, NaOH) et de l'eau ultra pure. Les colloïdes utilisés sont ceux décrits précédemment (chapitre 0). Les expériences en réacteur fermé ont été menées selon la procédure décrite ci-dessous.

- Une suspension colloïdale de corindon, avec un rapport solide / solution (r) de 2,5 g/L, est préparée dans un tube en polyéthylène haute densité (PEHD). Une masse de $62,5 \pm 0,2$ mg d'alumine est mise au contact d'une solution électrolyte ajustée au pH désiré (0,1M, 0,01M ou 0,002M NaCl), et préalablement équilibrée avec le CO₂ atmosphérique. La concentration initiale en ions phosphate désirée ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$, exprimée en mol/L) est ajustée à l'aide de l'ajout d'une aliquote d'une solution mère NaHPO₄·6H₂O. .
- Le tube fermé est placé sur un agitateur et modérément agité à 298°K pendant la période de temps désirée.
- À la fin de l'agitation, le pH final de l'expérience est mesuré et le tube est centrifugé à 8000 tours/minute durant 2,5 heures (ce qui correspond à un seuil de coupure de 15 nm pour le corindon colloïdal).
- Une aliquote du surnageant est prélevée pour mesure, par analyse ICP-MS (limite de détection 5µg/l, incertitude 2%), de la concentration en aluminium dissous de l'échantillon.
- Une aliquote du surnageant est prélevée pour déterminer la concentration finale de phosphate en solution, $[\text{PO}_4]_{\text{F,AQ}}$ (exprimée en mol/L), , par spectrophotométrie visible (mesure de l'absorbance à 700 nm du complexe vanadomolybdique de l'ion phosphate). La quantité d'ions phosphate adsorbée sur les colloïdes ($[\text{PO}_4]_{\text{S}}$, en mol/g d'alumine) est obtenue par la relation suivante :
$$[\text{PO}_4]_{\text{S}} = ([\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} - [\text{PO}_4]_{\text{F,AQ}})/r$$

2.2 Mesures de mobilité électrophorétique

La mobilité électrophorétique (ME) des colloïdes de corindon phosphatés en suspension a été mesurée avec un zétamètre Malvern NanoZS. La ME (μ) est liée au potentiel zêta (ζ) par l'équation de Smoluchowski : $\mu = \zeta \varepsilon / \eta$, ε étant la permittivité électrique du liquide et η sa viscosité. Le potentiel ζ est la valeur du potentiel électrique dans la couche diffuse de contre ions entourant la surface de particules en suspension (annexe III).

Le potentiel ζ a été mesuré en utilisant des suspensions issues des expériences en réacteur fermé, menées à différents temps de réaction et pour différentes concentrations en ions phosphate aqueux. D'autres expériences ont été effectuées en mesurant la ME d'une suspension colloïdale de corindon (pré-équilibrée 3 jours en l'absence d'ions phosphate), à concentration croissante en ion phosphate. Le point isoélectrique (PIE) est le pH auquel la surface existe avec un potentiel électrique nul. Celui-ci a été déterminé en effectuant des mesures de la ME durant le titrage d'une suspension d' α -alumine, en partant d'un pH initial égal à 3,3. L'effet de la concentration en ions phosphate (0-900µM) sur la valeur du PIE a été étudié.

2.3 Expériences IRTF-RTA

La structure des espèces adsorbées (ou aqueuses) a été étudiée à l'aide d'un spectroscope Bruker Equinox IFS 55, équipé d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) horizontal en germanium et d'un détecteur en Mercure Cadmium Tellure (MCT).

Avant les expériences d'adsorption, la surface du cristal a été recouverte d'une couche de colloïdes de corindon en utilisant la procédure détaillée dans le chapitre 1 et qui est résumée comme suit. Une suspension colloïdale (25 g/l) est préparée à partir d'une solution 0,01M NaCl à pH 3,3 ou 6. Puis, un volume donné de la suspension colloïdale est déposé sur le cristal RTA maintenu sur une plaque. La suspension est laissée sur le cristal durant une nuit afin que les colloïdes décantent. La plaque est ensuite rincée avec l'électrolyte et séchée sous flux de N₂. L'ensemble des opérations est effectué trois fois et en l'absence de CO₂, dans une boîte à gants maintenue sous atmosphère d'azote. L'épaisseur maximale de la couche de colloïdes est d'environ 1µm (mesures par Coherence Probe Microscopy, Chapitre 1).

Le cristal recouvert de colloïdes de corindon a été mis en contact avec un électrolyte 0,01 M NaCl à pH 3,3 et un spectre de référence a été enregistré. Ensuite, des spectres IRTF sont enregistrés toutes les 20 minutes (en moyennant 2000 scans ayant une résolution de 4 cm⁻¹). Des expériences ont été effectuées avec l'électrolyte seul (blancs), ou bien en ajoutant à un temps donné (ou à intervalles de temps donné) des ions phosphate à la solution.

L'intérêt de l'utilisation d'un dépôt colloïdal sur le cristal (au lieu de celle de l'analyse d'une « pâte » colloïdale issue d'expériences en réacteur fermé, comme cela est réalisé classiquement^{66 143 148 149 150 151}) est d'effectuer des mesures IRTF de l'interface *in situ* et en temps réel, c'est-à-dire au cours des processus d'adsorption pendant l'interaction corindon-solution.

3 Spéciation aqueuse de l'ion phosphate

3.1 Spéciation calculée

À pH croissant, les espèces aqueuses majoritaires sont : l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'ion dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-), l'ion hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) et l'ion phosphate (ou « orthophosphate », PO_4^{3-}), dont les représentations sont données dans la figure 32.

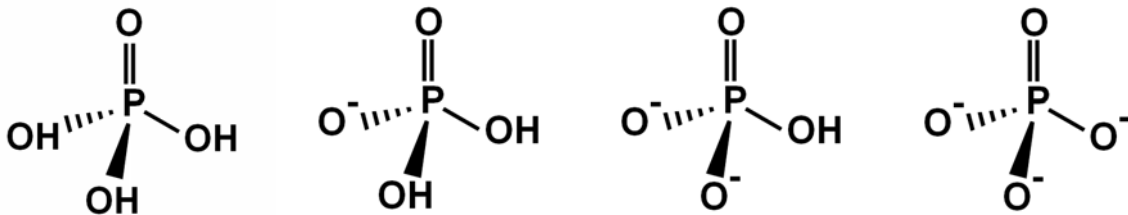


Figure 32 : de la gauche vers la droite : représentation de la structure géométrique des ions H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} possédant respectivement des symétries C_{3v} , C_{2v} , C_{3v} et T_d ¹⁴³.

Réaction ¹⁵²	Log(K) à 25°C ¹⁵²
$\text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (aq)}$	9,3751
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	-12,3218
$\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$	7,2054

Tableau 11: réactions et données thermodynamiques utilisées dans le calcul de la spéciation aqueuse de l'ion phosphate ¹⁵².

La spéciation aqueuse en fonction du pH pour l'ion phosphate est calculée à l'aide du logiciel CHESS ¹⁵³, pour des concentrations aqueuses en ions phosphate de 10^{-7}M à 10^{-3}M , et des concentrations en NaCl de 0,01 à 0,1M. Les réactions de protonation ainsi que les valeurs de log K correspondantes sont reportées dans le tableau 11. La spéciation aqueuse calculée est reportée dans la figure 33. L'espèce H_2PO_4^- est largement prédominante dans nos conditions expérimentales d'étude de l'adsorption de l'ion phosphate sur le corindon (pH compris entre 3 et 6, $[\text{NaCl}] = 0,01\text{M}$).

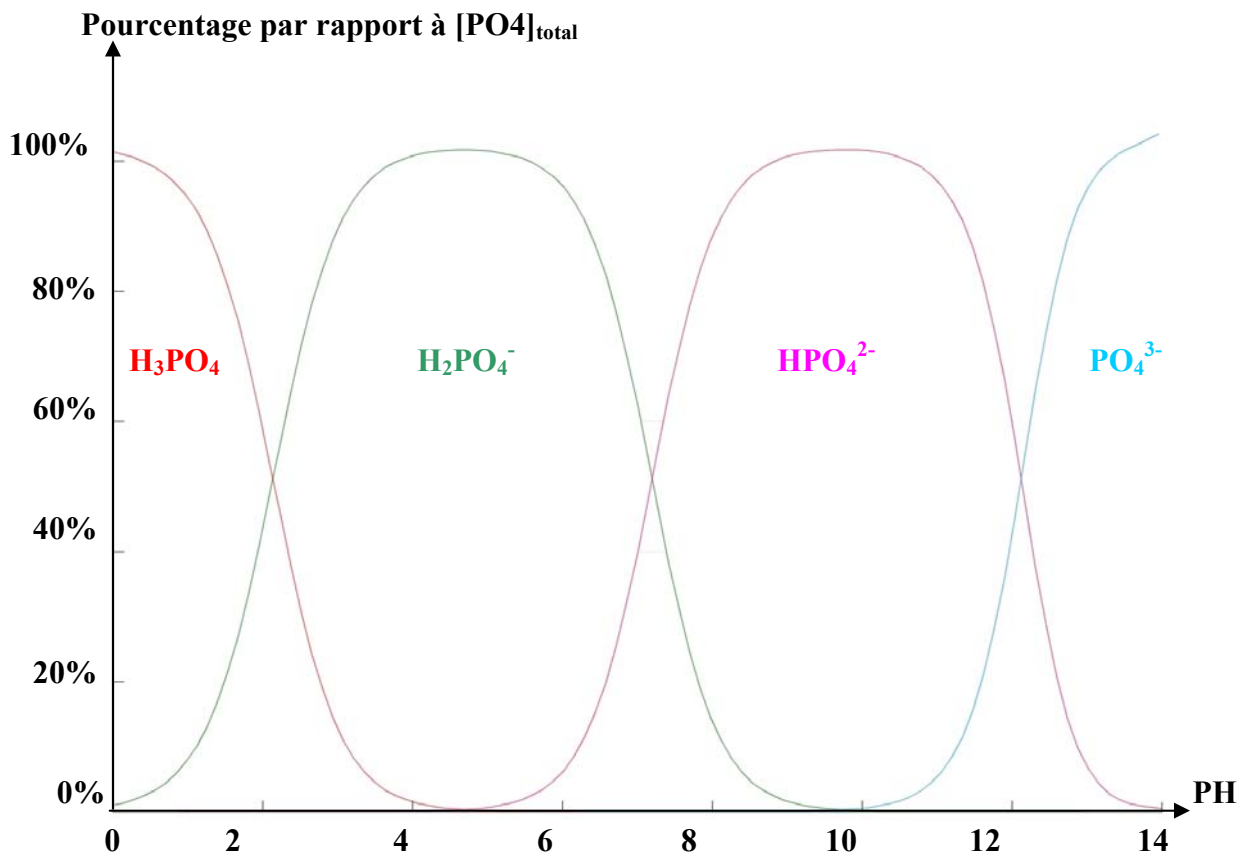


Figure 33: Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion phosphate en fonction du pH, dans des solutions électrolyte 0,01 à 0,1 M NaCl maintenues à 298°K et à l'abri du CO_2 atmosphérique, pour des concentrations totales en PO_4 de $10^{-7}M$ à $10^{-3}M$ ^{152 153}.

3.2 Spéciation aqueuse analysée par IRTF-RTA

Les spectres IRTF-RTA obtenus pour des solutions électrolytes 0,01M NaCl à différents pH et contenant des ions phosphate sont reportés sur la figure 34 et la figure 35. Les spectres sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature ^{154 155} pour $H_2PO_4^-$, qui est l'espèce majoritaire dans les solutions utilisées d'après nos calculs de spéciation (figure 33). La figure 34 montre le spectre de $H_2PO_4^-$ en solution, obtenu avec notre système IRTF-RTA, présente trois bandes d'absorption observables à 1155 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} et 937 cm^{-1} , avec un épaulement présent aux alentours de 1210 cm^{-1} . Le seuil de coupure du cristal RTA en ZnSe rend un pic présent à 880 cm^{-1} difficilement observable.

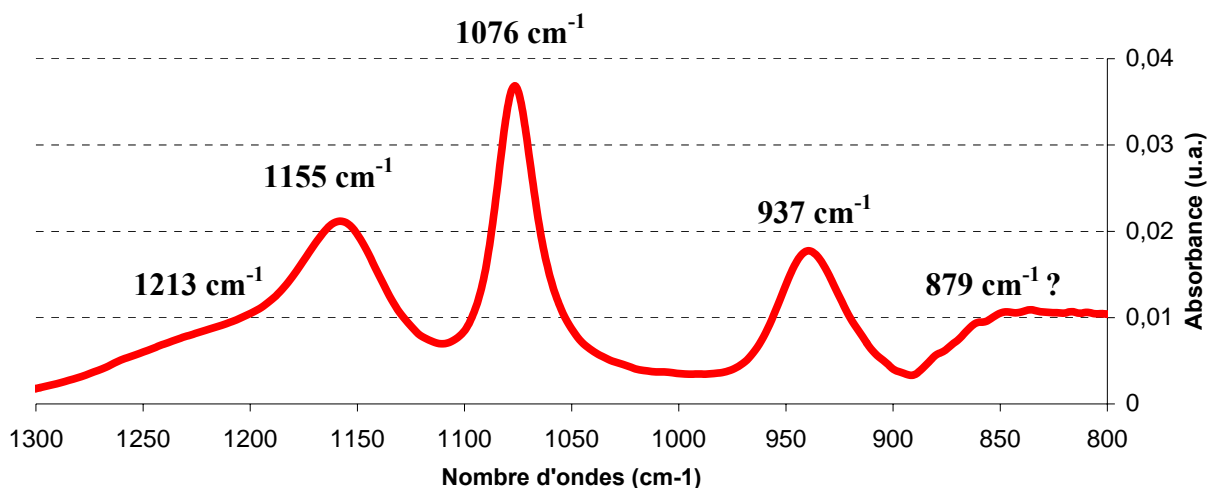


Figure 34 : spectre IRTF-RTA de H_2PO_4^- en solution ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) sur cristal RTA en ZnSe à pH 4,5 montrant les bandes caractéristiques de cette espèce à 1155 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} et 937 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement à 1213 cm^{-1} . Le pic à 879 cm^{-1} est difficilement identifiable, car il est dans une zone très proche du seuil de coupure optique du cristal.

La limite inférieure de détection du spectroscope pour l'ion dihydrogénophosphate est de $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (figure 35). Lors des expériences d'adsorption de l'ion phosphate sur l'alumine, la concentration en ions phosphate utilisée sera inférieure à cette limite, ce qui signifie que les pics observés ne pourront pas être attribuables aux espèces présentes en solution.

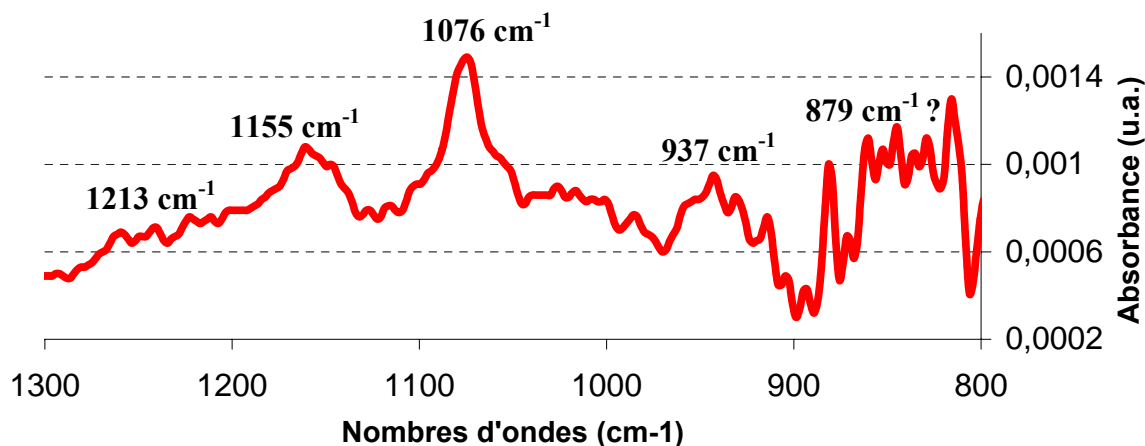


Figure 35 : spectre IRTF-RTA de H_2PO_4^- à 10^{-3} M sur cristal RTA en ZnSe à pH 4,5 ; les pics observés sont à peine visibles par rapport au bruit de fond du spectroscope.

Les spectres IRTF-RTA obtenus pour les espèces aqueuses de l'ion phosphate sont reproduits dans la figure 36¹⁴³. D'après ces auteurs, il est possible de comprendre l'environnement de coordination de complexes de l'ion phosphate adsorbés sur des surfaces d'oxydes de métal, en plus de leur symétrie moléculaire, grâce aux vibrations ν_1 et ν_3 ¹⁴³. Les raisons théoriques de l'apparition de ces bandes de vibrations infrarouges ont déjà été largement étudiées^{144 156 157 158} et sont résumées ci-dessous¹⁴³.

L'acide phosphorique (H_3PO_4) possède une symétrie C_{3v} ; seule la vibration ν_3 engendre deux bandes (E et A1) à 1179 cm^{-1} et 1006 cm^{-1} .

L'ion dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) possède une symétrie C_{2v} . La vibration ν_3 donne naissance à trois bandes (A1, B1 et B2) à 1160 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} et 940 cm^{-1} ; la vibration ν_1 est active et donne naissance à une bande à 870 cm^{-1} .

L'ion hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) possède une symétrie C_{3v} ; la vibration ν_3 se scinde (E et A1) et donne naissance à deux pics à 1077 cm^{-1} et 989 cm^{-1} ; la vibration ν_1 est active et donne naissance à une bande à 850 cm^{-1} .

L'ion orthophosphate (PO_4^{3-}) forme un tétraèdre, donc de symétrie T_d . Il présente une unique vibration asymétrique ν_3 (F_2) à environ 1006 cm^{-1} , sans activation de la vibration ν_1 . Le tableau 12 regroupe les modes de vibration et les positions des bandes d'absorption relatives aux élongations P-O, pour différentes espèces de l'ion phosphate, reportés dans la littérature. La figure 37 expose les fréquences de vibration caractéristiques des liaisons entre phosphore et certains atomes.

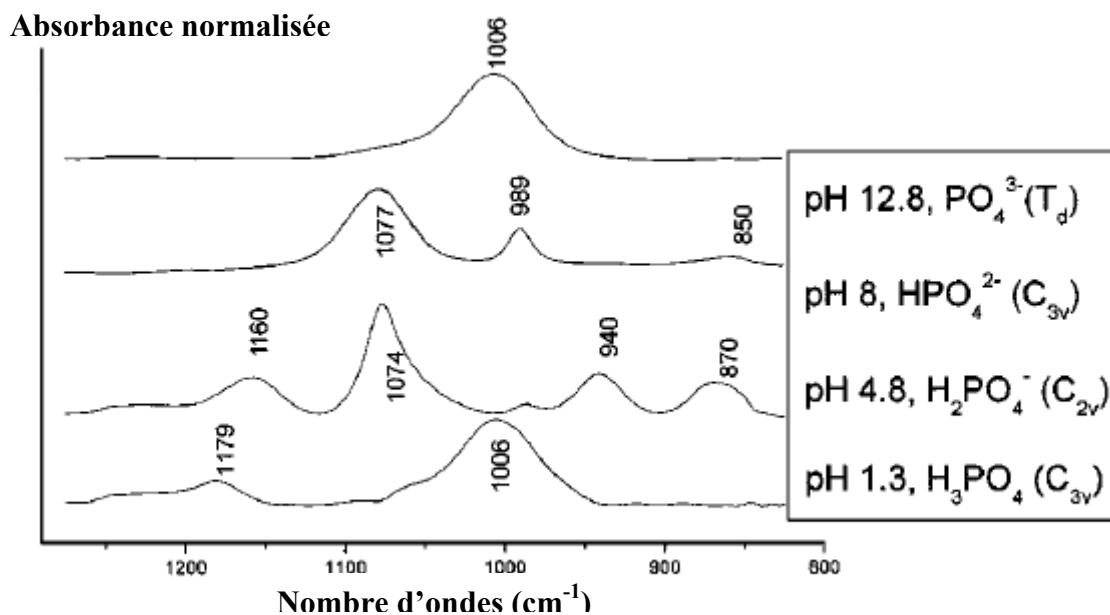


Figure 36 : spectres IRTF RTA de l'ion phosphate à différents pH obtenus par Arai et Sparks¹⁴³, en se basant sur les recherches de Tejedor-Tejedor et Anderson¹⁴⁴.

Espèce aqueuse	Modes de vibration et position (cm^{-1}) (Élongations P-O)	Référence
PO_4^{3-}	1006(ν_3)	Arai et Sparks (2001)
PO_4^{3-}	1005	Lefèvre (2004)
HPO_4^{2-}	1077(ν_3) 989(ν_3) 850 (ν_1)	Arai et Sparks (2001)
HPO_4^{2-} (DFT/MM)	1080 990 855	Klähn <i>et al.</i> (2004)
HPO_4^{2-}	1075 990 890 850	Lefèvre (2004)
H_2PO_4^-	1160(ν_3) 1074(ν_3) 940(ν_3) 870(ν_3)	Arai et Sparks (2001)
H_2PO_4^- (DFT/MM)	1156 1077 944 879	Klähn <i>et al.</i> (2004)
H_2PO_4^-	1155 1075 940 875	Lefèvre (2004)
H_3PO_4	1179(ν_3) 1006(ν_3) 888(ν_1)	Arai et Sparks (2001)
H_3PO_4	1175 1005 890	Lefèvre (2004)

Tableau 12 : positions des bandes actives en infrarouge, dans la région des 800 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} , d'espèces relatives à l'ion phosphate^{66 143 147 154}.

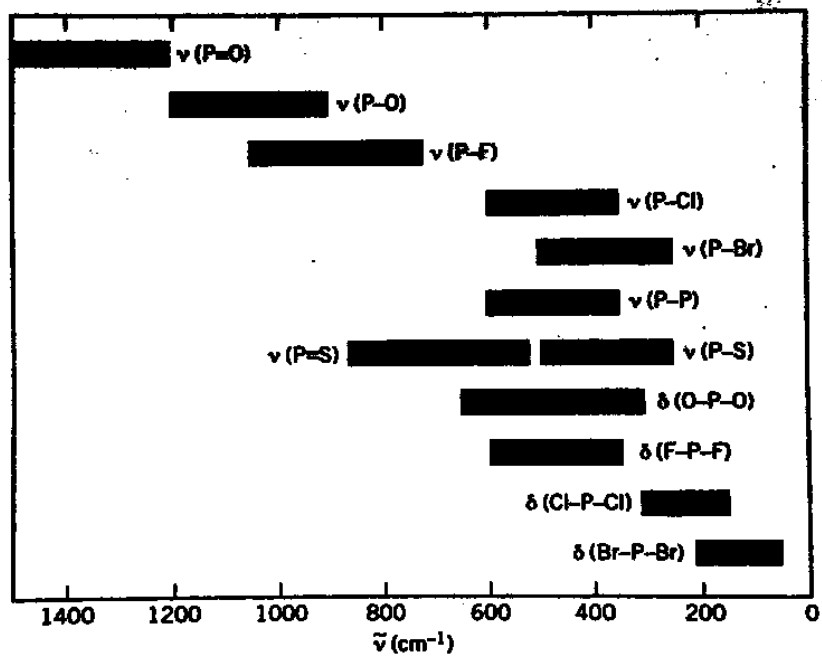


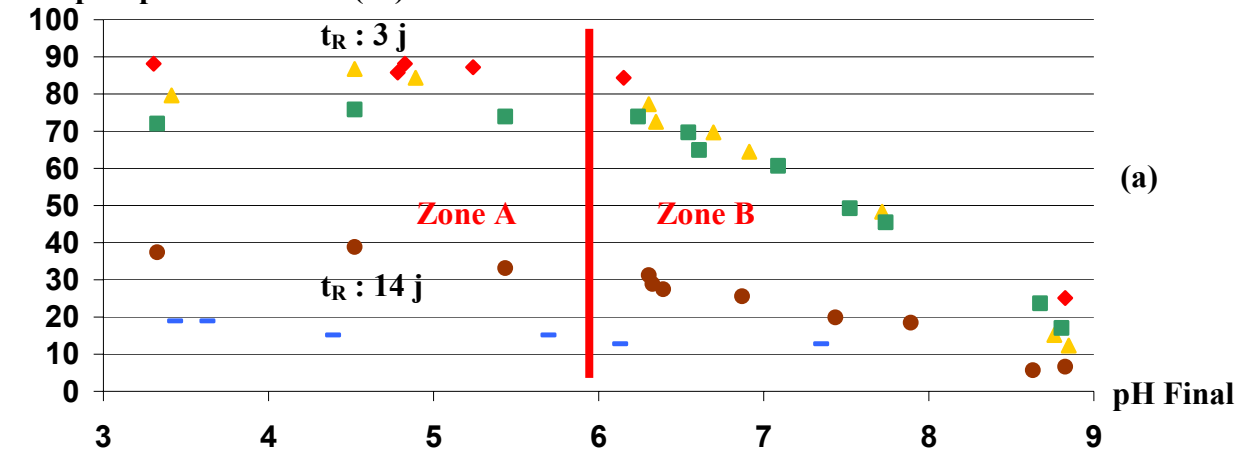
Figure 37 : fréquences actives en infrarouge de liaisons entre le phosphore et certains atomes ¹⁵⁸.

4 Résultats expérimentaux sur l'adsorption des ions phosphate à l'interface corindon / solution

4.1 Influence du pH sur l'adsorption des ions phosphate

Les expériences menées en réacteur fermé ont permis d'établir les courbes d'adsorption de l'ion phosphate en fonction du pH de la suspension colloïdale d'alumine (figure 38). On observe deux zones de pH dans lesquelles le comportement de l'ion phosphate diffère. Pour des valeurs de pH de 3 à 6, l'adsorption est maximale et indépendante du pH (figure 38 a et b, zone A). La quantité de phosphate adsorbé augmente et le pourcentage adsorbé diminue non linéairement avec une augmentation de $[PO_4]_{I,AQ}$ ($8\mu M < [PO_4]_{I,AQ} < 400\mu M$), ce qui indique la présence de différents types de sites d'absorption de $H_2PO_4^-$ à la surface du corindon ou la formation de différentes espèces de surface de l'ion phosphate. Dans le domaine de pH 6 à 9, l'adsorption décroît lorsque le pH augmente (aussi bien en quantité qu'en pourcentage, figure 38 (a) et (b), zone B). La quantité de phosphate adsorbée reste constante à un pH donné pour $[PO_4]_{I,AQ}$ compris entre $30\mu M$ et $100\mu M$, ce qui signifie que les sites ayant une haute affinité pour les ions phosphate sont présents en nombre limité.

Ions phosphate adsorbés (%)



$[PO_4]_S$ ($\mu\text{mol/g}$)

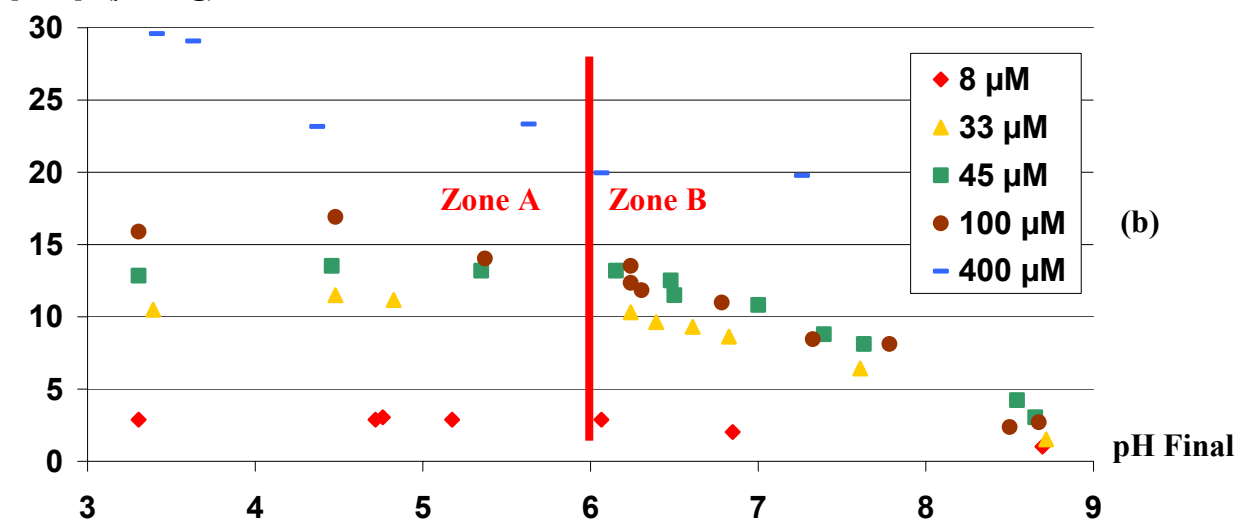


Figure 38: tracé en fonction du pH du pourcentage (a) et de la quantité (b) d'ions phosphate adsorbés ($[PO_4]_S$) sur le corindon ($2,5\text{ g/l}$, $0,01\text{ M NaCl}$), pour différentes concentrations aqueuses initiales ($[PO_4]_{I,AQ}$) et à différents temps de réaction (t_R)⁴⁰.

L'adsorption des ions phosphate en fonction du pH ou de $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$ est dépendante de la spéciation aqueuse de l'ion phosphate et du degré de protonation (ou déprotonation) des groupes fonctionnels surfaciques¹³⁶. La diminution de l'adsorption des ions phosphate sur le corindon dans la zone B lorsque le pH augmente (figure 38) s'explique en partie par le fait que l'espèce aqueuse prédominante bascule de H_2PO_4^- vers HPO_4^{2-} (voir figure 33). L'adsorption de cette dernière espèce est défavorisée aussi bien en ce qui concerne l'attraction électrostatique (la surface étant chargée positivement sur cette plage de pH) qu'en ce qui concerne la formation de liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface¹³⁵. En effet, il y a un hydrogène de moins dans l'espèce HPO_4^{2-} que dans H_2PO_4^- .

Le point isoélectrique (PIE) des colloïdes de corindon en l'absence d'ion phosphate, c'est-à-dire le pH auquel la somme des charges électriques à la surface du corindon est nulle, est mesuré par zétamétrie comme étant égal à pH 8,2 (figure 39).

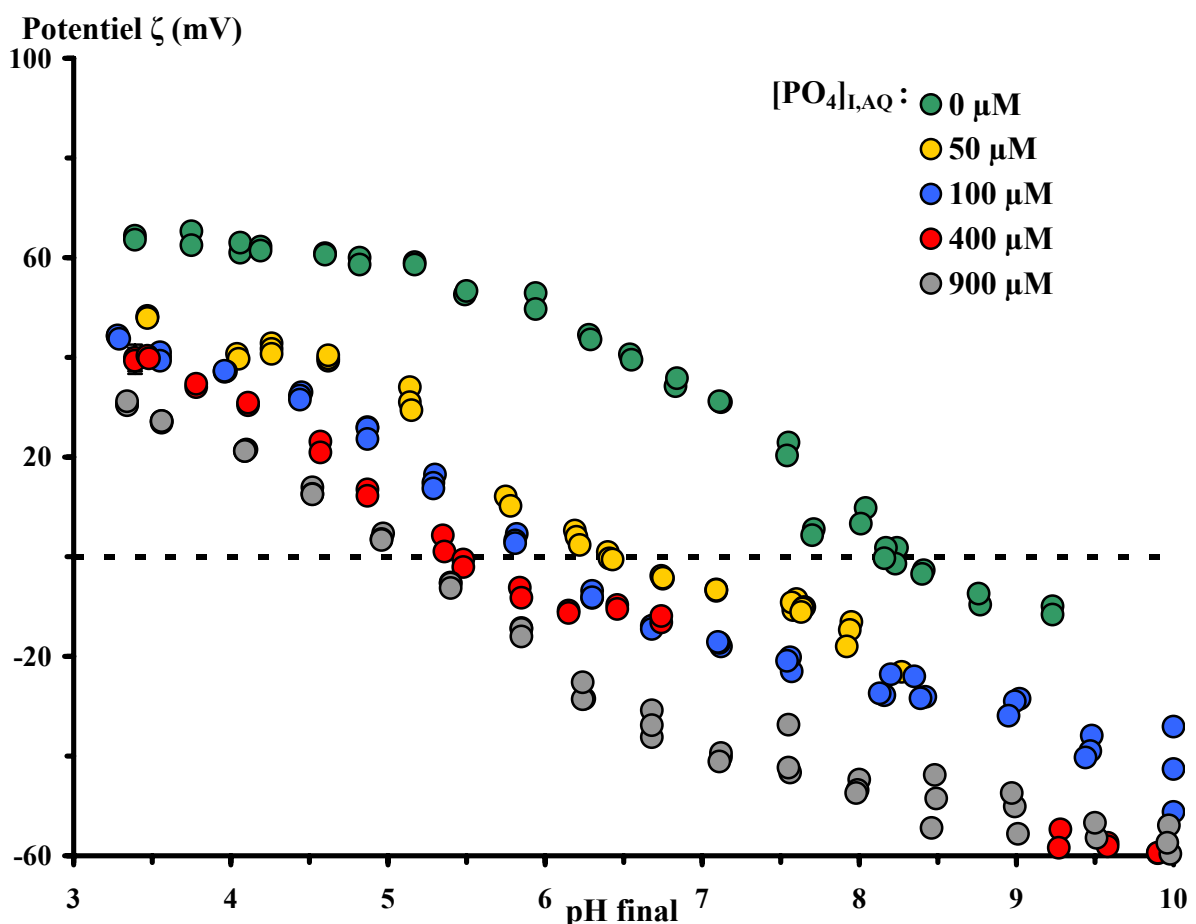


Figure 39 : tracé en fonction du pH du potentiel ζ de colloïdes de corindon dans une suspension à 0,01 M NaCl, pour différentes concentrations aqueuses initiales en ions phosphate ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$)⁴⁰.

La diminution de l'adsorption des ions phosphate dans la zone B est concomitante avec une décroissance de la protonation de la surface des colloïdes de corindon. Cette déprotonation de la surface peut affecter l'adsorption des ions phosphate de plusieurs manières :

- en diminuant les interactions électrostatiques exercées par la surface du corindon sur les anions phosphate,
- en réduisant la formation sur la surface de complexes de sphère externe de l'ion phosphate, pouvant se transformer progressivement en complexes de sphère interne ¹³⁶,
- en changeant la spéciation de surface du corindon, passant de sites d'adsorption très réactifs chargés positivement à des sites neutres moins réactifs ¹⁵⁹.

La figure 39 montre également qu'une augmentation de la concentration initiale en ions phosphate diminue la valeur du PIE des colloïdes de corindon. Il semble donc que les ions phosphate influencent le potentiel de surface dans les suspensions de corindon colloïdal, et qu'ils modifient l'environnement de coordination des groupements aluminol des colloïdes de corindon. En fait, la formation de complexes de sphère externe d'ions phosphate peut diminuer le potentiel ζ . Cependant, seule la formation de complexes de sphère interne, i.e. d'espèces présentes dans la couche de Stern de la double couche, conduit à des changements de signe du potentiel ζ et à des déplacements de la valeur du PIE. Ainsi, l'adsorption des ions phosphate sur des surfaces de corindon chargées négativement (par exemple, à des valeurs de pH supérieures à 6,3 et à des concentrations aqueuses initiales en ion phosphate supérieures à 100 μM), et le changement de signe du potentiel ζ (par exemple, entre pH de 5,1 et 8,2 pour une concentration initiale en ions phosphate de 900 μM) tend à prouver la formation d'espèces de surface en sphère interne sur une large gamme de pH. En conclusion, le déplacement du point isoélectrique du corindon montre le caractère chimisorbé des ions phosphate sur le corindon. Il est à noter qu'à forte concentration en ion phosphate des suspensions, le PIE mesuré correspond à celui du phosphate d'aluminium (figure 39).

À partir de cette étude, nous nous sommes focalisés sur les pH acides :

- où la charge de surface positive et la dissolution de l'alumine peuvent favoriser différents mécanismes d'adsorption, i.e. la formation de complexes de sphère interne (CSI), de complexes de sphère externe (CSE) et de précipités de surface de phosphate d'aluminium,
- où le pourcentage d'adsorption est maximal, indépendant du pH ($\text{pH} < 6$), et décroît avec la concentration aqueuse en P (ce qui indique plusieurs mécanismes/sites d'adsorption).

L'étude a été réalisée à un pH de 3,3 pour lequel la modification de l'alumine se limite à une hydratation de surface qui s'apparente à une boehmitisation ou bayeritisation de surface. On s'est ainsi placé dans des conditions optimales pour l'étude des mécanismes d'adsorption des ions phosphate en milieu acide.

4.2 Adsorption macroscopique de l'ion phosphate à pH 3,3.

La courbe d'adsorption des ions phosphate en fonction du temps présente deux pentes distinctes et peut ainsi être divisée en deux zones (figure 40), ce qui est observable dans d'autres études de rétention d'anions sur des oxydes de fer et d'aluminium^{136 159 160}.

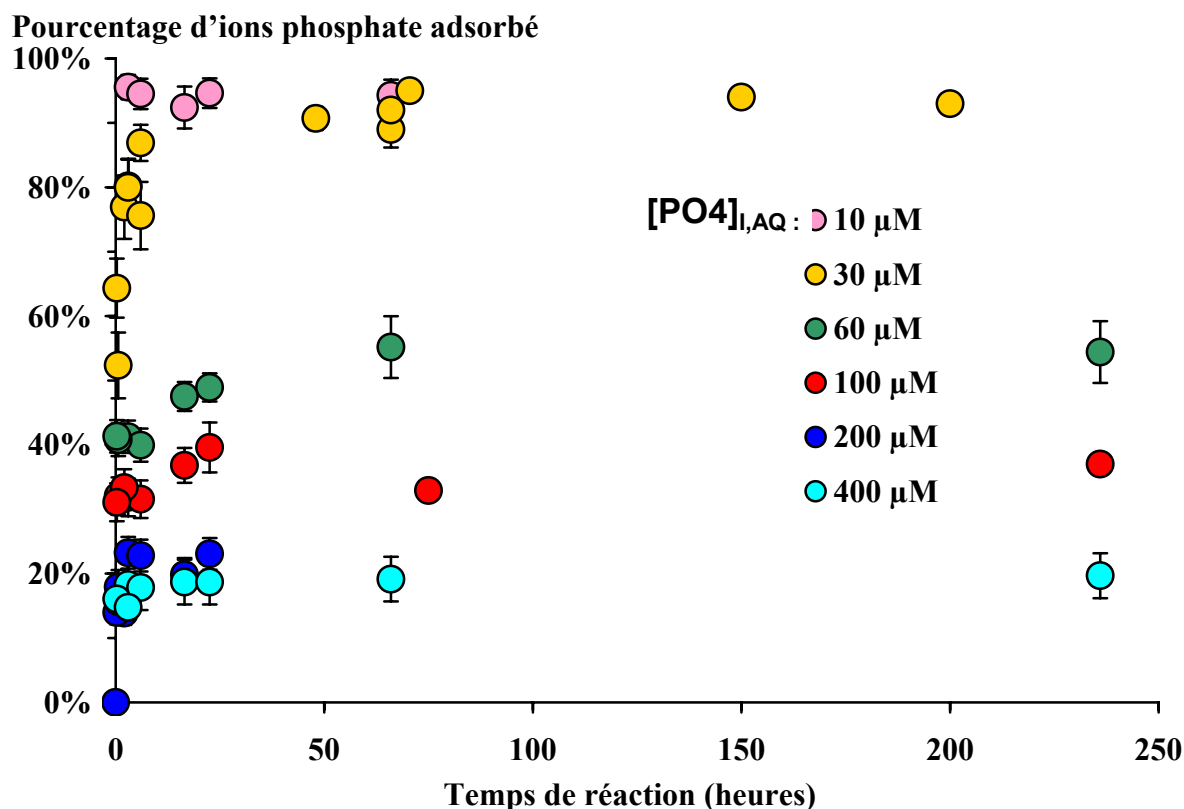


Figure 40 : tracé en fonction du temps du pourcentage d'ions phosphate adsorbés sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3, pour des séries réalisées à différentes concentrations aqueuses initiales en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$). Chaque point est issu d'une expérience en réacteur fermé effectuée pour un temps de réaction donné (t_R) et avec une concentration initiale en ions phosphate donnée ($[PO_4]_{I,AQ}$).

Dans la première zone, correspondant environ à la première heure, l'adsorption des ions phosphate est rapide et atteint environ 90% de la quantité totale d'ions phosphate adsorbés. Ceci suggère la présence d'un processus rapide d'échange ionique ou d'échange de ligands avec des sites de surface¹⁵⁹.

Dans la seconde zone, suite à ce processus rapide (après la première heure), l'adsorption d'ions phosphate continue mais beaucoup plus lentement, durant des heures voire quelques jours. Ceci peut être dû à la diminution des sites d'adsorption disponibles¹⁵⁹, ou à un phénomène de diffusion¹⁶⁰, et/ou à un processus secondaire comme une précipitation de surface ou une réorganisation structurale de la surface.

Les séries de données expérimentales sur la cinétique d'adsorption des ions phosphate ont été confrontées avec différents modèles cinétiques dont les modèles d'Elovich, de diffusion intra-particulaire et de pseudo second ordre ¹⁶¹. Les meilleurs ajustements (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99) sont obtenus avec l'équation du pseudo second ordre ¹⁶² en traitant les données sous la forme t/q_t en fonction de t . La forme linéaire de l'équation du pseudo second ordre est la suivante :

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + t/q_e$$

Équation 17

où k est une constante de vitesse d'adsorption en $\text{g.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et q_t et q_e sont les quantités adsorbées sur la surface respectivement à un temps t et à l'équilibre, en mol.g^{-1} . Les résultats de l'ajustement utilisant l'équation 17 sont reportés sur la figure 41.

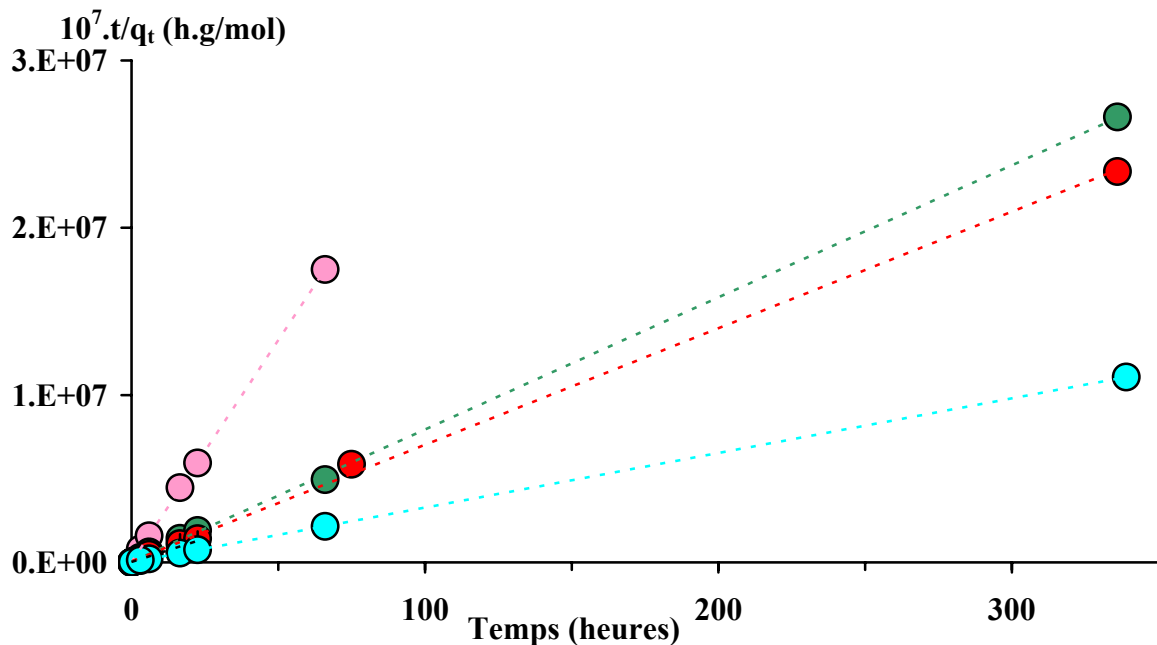


Figure 41 : Valeurs du rapport t/q_t , où q_t est la quantité d'ion phosphate adsorbé dans des suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3 (0,01M NaCl), en fonction du temps. Les données expérimentales sont reportées dans la figure 40.

Le fait que les données se conforment à ce modèle appuie l'hypothèse que les ions phosphate ont tendance à se chimisorber sur le corindon. Les valeurs des paramètres modèles q_e et k sont reportées sur la figure 42.

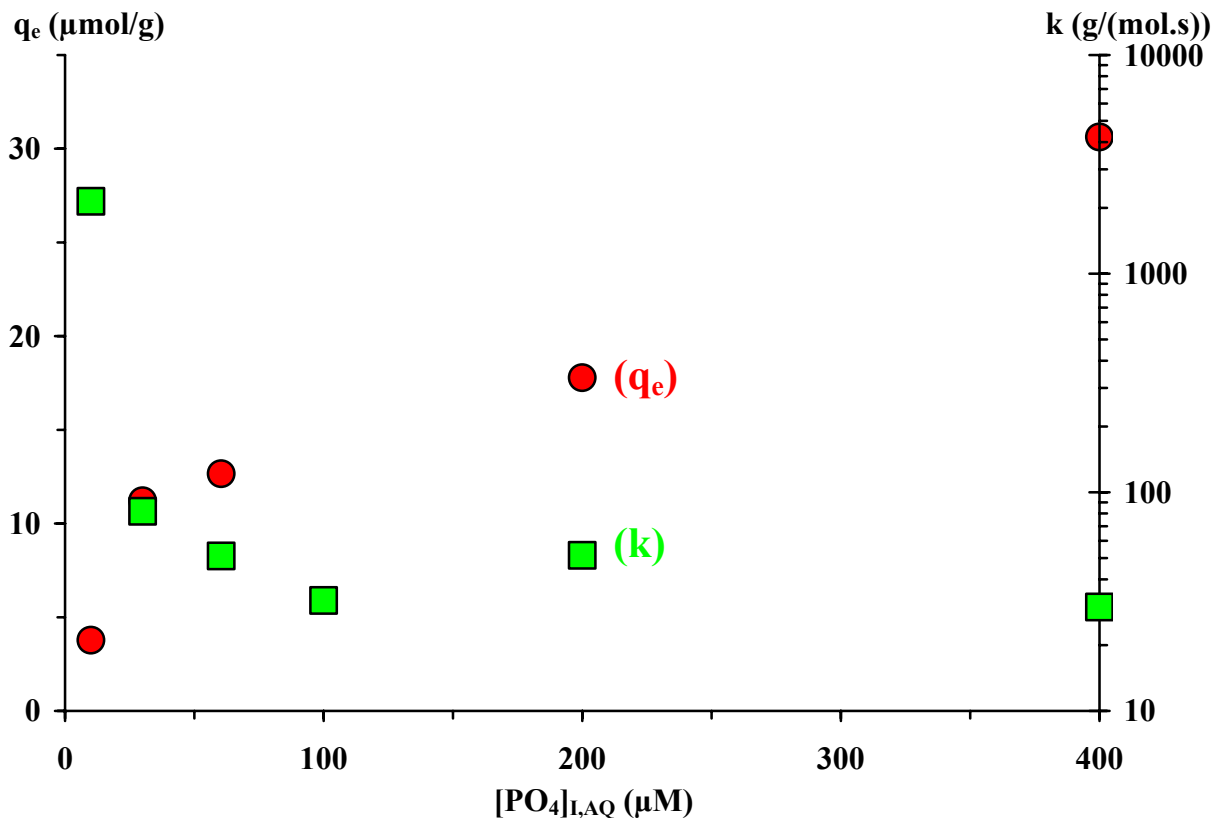


Figure 42 : valeurs de la capacité d'adsorption q_e (ronds rouges), et de la constante de vitesse d'adsorption k (carrés verts), en fonction de la concentration aqueuse initiale de phosphate de suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3. Les valeurs ont été obtenues en appliquant l'équation du pseudo-second ordre aux données cinétiques de l'adsorption du phosphate reportées dans la figure 40

L'augmentation de la valeur de la capacité d'adsorption q_e avec la concentration aqueuse initiale du phosphate dans les suspensions colloïdales confirme que l'adsorption n'est pas limitée par la saturation d'un nombre limité de sites hautement réactifs sur le corindon. Les courbes de q_e et de k font ressortir deux zones distinctes :

- pour $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}} < 50 \mu\text{M}$, lorsque la concentration en ions phosphate augmente, k décroît brutalement (de 2000 à 50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) et q_e s'accroît rapidement ;
- pour $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}} > 50 \mu\text{M}$, lorsque la concentration en ions phosphate augmente, k atteint une valeur plateau (environ 20 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), tandis que q_e croît plus lentement et de façon linéaire.

Ces changements de comportement indiquent la présence de différents sites d'adsorption et/ou de différentes réactions de chimisorption. La précipitation a également été envisagée, mais les calculs effectués avec le logiciel CHESS montrent que les solutions expérimentales restent sous-saturées vis-à-vis de la berlinite, AlPO_4 (figure 43).

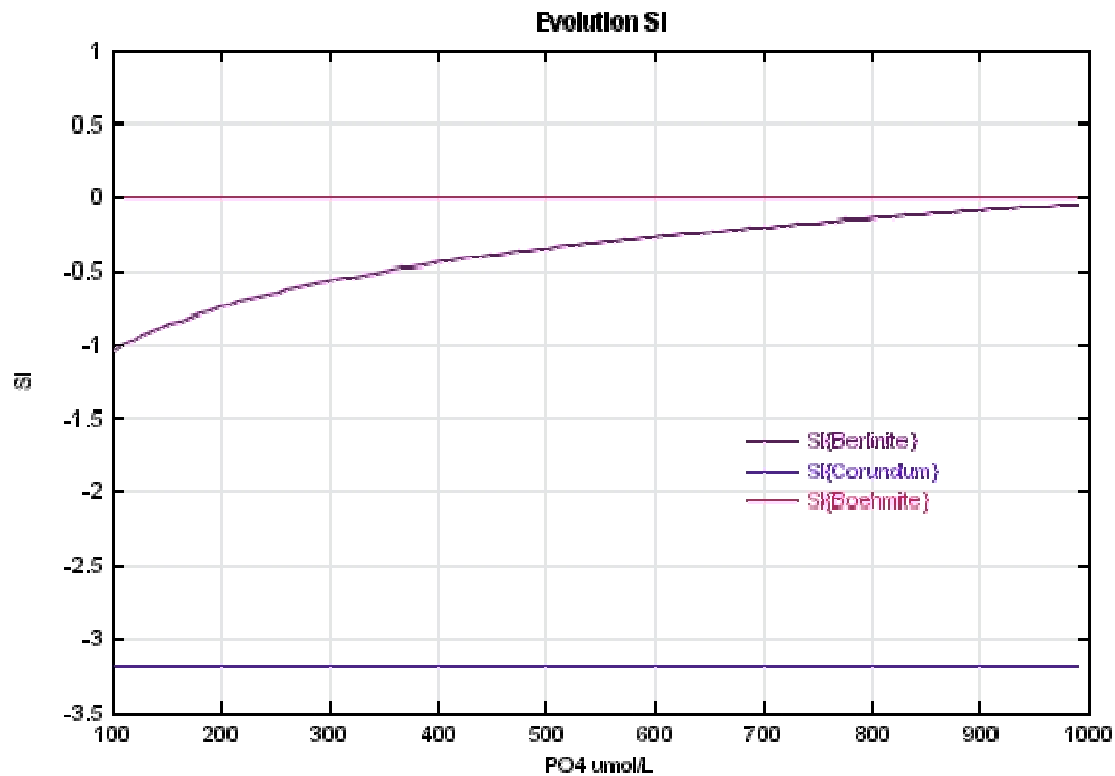


Figure 43: évolution des indices de saturation des minéraux Berlinite, Corindon et Boehmite en fonction de l'ajout de PO_4 . La concentration en aluminium est contrôlée par l'équilibre vis à vis de la Boehmite

En comparant les isothermes d'adsorption de l'ion phosphate (figure 44) avec les valeurs de q_e , il apparaît que l'adsorption est proche de l'équilibre au bout de 3 jours. En appliquant les équations de Langmuir et Freundlich¹⁶¹ aux données expérimentales, il ressort que l'isotherme de Freundlich ($R^2 > 0,99$) décrit le mieux l'adsorption des ions phosphate sur le corindon, pour des conditions proches de l'équilibre. Ceci tend à prouver que les sites de surface sont hétérogènes, et qu'il se produit un phénomène d'adsorption multi-sites et/ou multi-espèces.

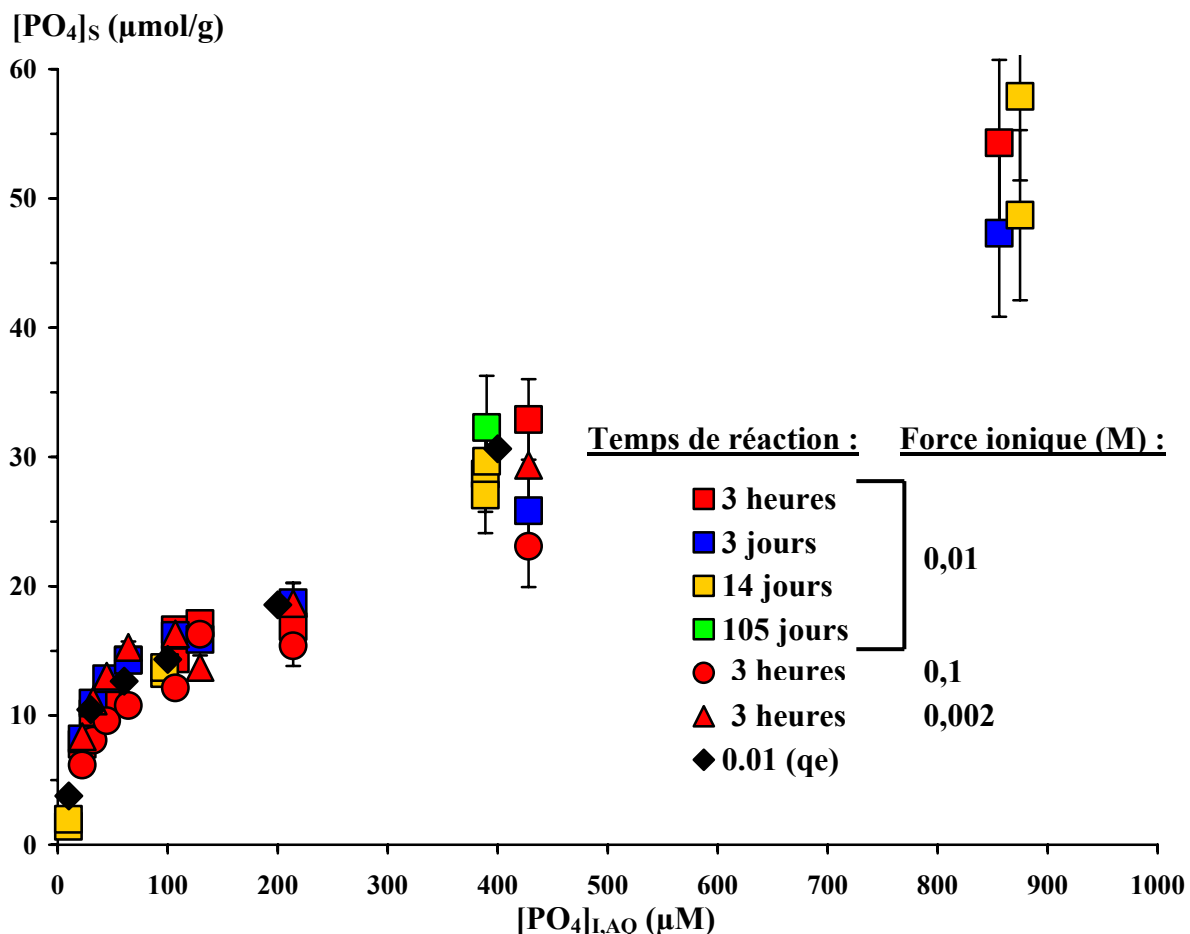


Figure 44 : isothermes d'adsorption montrant la quantité d'ions phosphate adsorbée sur des colloïdes de corindon en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$), pour des séries d'expériences réalisées à différentes forces ioniques (I) et temps de réaction (t_R).

La figure 40 montre que les valeurs les plus élevées des constantes de vitesse d'adsorption sont observées pour les capacités d'adsorption les plus basses ($q_e \leq 13 \mu\text{mol/g}$) et sont dépendantes de la concentration initiale en ions phosphate ($\leq 60 \mu\text{M}$). Les isothermes d'adsorption montrent qu'une diminution de la force ionique augmente légèrement l'adsorption de l'ion phosphate aux faibles concentrations (figure 44), ce qui est compatible avec la formation d'un complexe de sphère externe¹⁴³. Ainsi, les expériences suggèrent qu'aux faibles concentrations, l'adsorption des ions phosphate se fait principalement par des réactions d'échange de ligands à la surface du corindon, favorisées par l'attraction électrostatique des ions $H_2PO_4^-$ à des sites protonés et hautement réactifs.

En revanche, pour les concentrations $[PO_4]_{I,AQ}$ comprises entre 100 et $400 \mu\text{M}$, les constantes de vitesse d'adsorption ont des valeurs faibles et sont indépendantes de la concentration en ion phosphate des solutions. Ceci suggère que l'adsorption de l'ion phosphate, allant crescendo avec l'augmentation de $[PO_4]_{I,AQ}$ dans le domaine 100 – $400 \mu\text{M}$, est due à un processus lent et unique, comme la formation d'un précipité de surface ou bien la formation de complexes de surface sur des sites moins réactifs.

En conclusion, cette étude montre qu'à pH 3,3, les isothermes d'adsorption de l'ion phosphate sur le corindon sont conformes à l'isotherme de Freundlich et qu'il existe deux domaines de concentration en ion phosphate des suspensions qui présentent des cinétiques d'adsorption et des capacités maximales d'adsorption de l'ion phosphate sur le corindon qui sont différentes.

4.3 Dépendance du potentiel ζ du corindon vis-à-vis de l'adsorption des ions phosphate à pH 3,3.

La courbe de variation du potentiel ζ du corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbée, ($[\text{PO}_4]_s$ en $\mu\text{mol/g}$), fait apparaître deux zones distinctes, présentant des relations linéaires différentes entre ζ et $[\text{PO}_4]_s$ (figure 45). Près de l'équilibre d'adsorption ($t_R = 3$ jours), une augmentation de la quantité de phosphate adsorbé entraîne une diminution rapide du potentiel ζ , pour des taux de recouvrement faibles de la surface du corindon par le phosphate (jusqu'à $\sim 18 \mu\text{mol/g}$). Par contre, une augmentation de la quantité de phosphate adsorbé n'a que peu d'influence aux taux de recouvrement élevés (de ~ 18 à $\sim 50 \mu\text{mol/g}$).

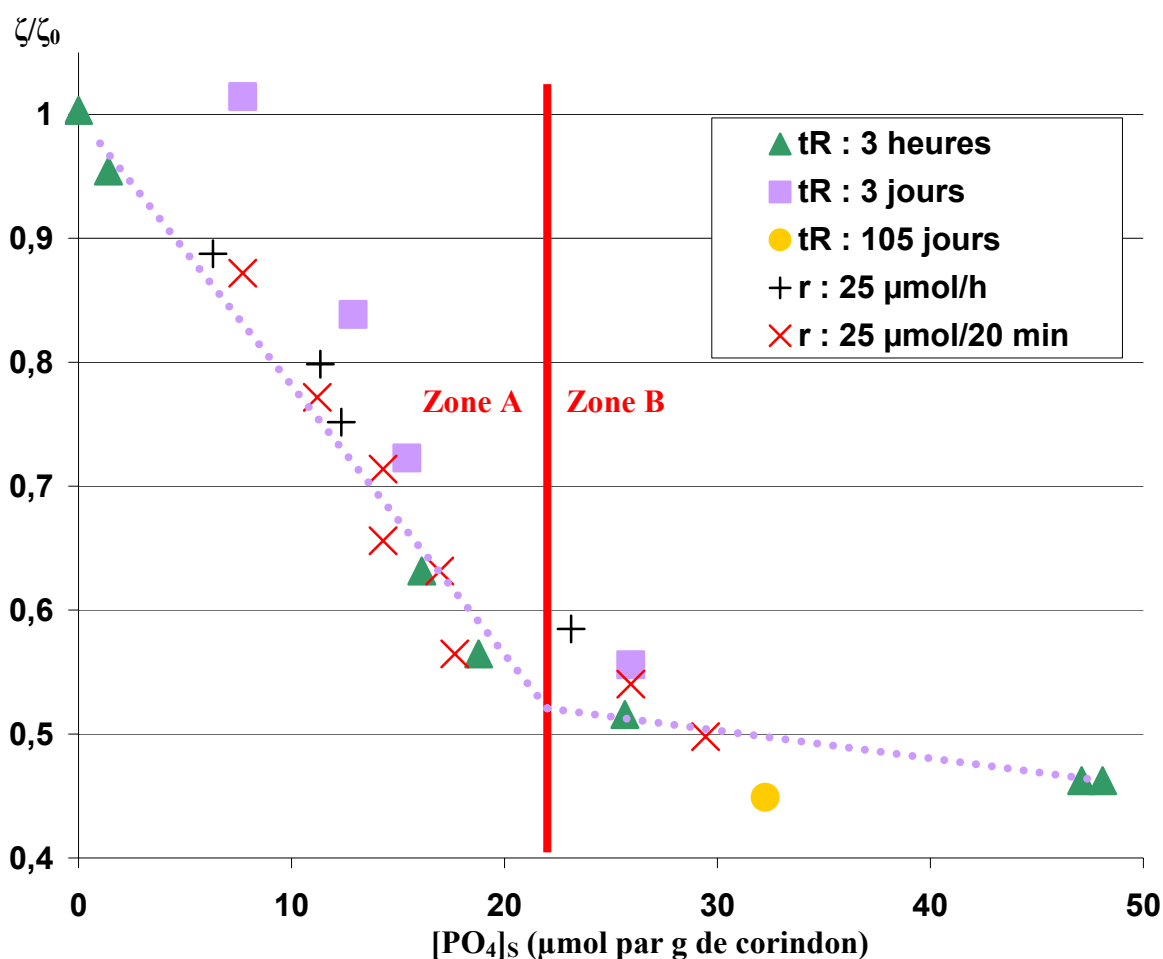


Figure 45 : variation relative du potentiel ζ de la surface du corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbés ($[\text{PO}_4]_s$) à pH 3,3, pour des colloïdes de corindon en suspension dans 0,01M NaCl. Des séries ont été réalisées avec des temps de réaction (t_R) différents. D'autres séries ont été réalisées en ajoutant des ions phosphate à différentes vitesses (r) dans des suspensions pré-équilibrées 3 jours en l'absence d'ions phosphate. ζ_0 est le potentiel ζ des colloïdes de corindon en absence d'ions phosphate.

Aux faibles taux de recouvrement en phosphate de la surface, les réactions d'adsorption sont rapides. En effet, les points expérimentaux obtenus pour des ajouts rapides d'ions phosphate ($25 \mu\text{M/min}$) à des suspensions colloïdales (pré-équilibrées durant 3 jours en l'absence de phosphate) sont compatibles avec ceux obtenus par analyse de suspensions obtenues lors des expériences d'adsorption en réacteur fermé, pour un temps d'équilibrage

entre colloïdes et ion phosphate aqueux (t_R) de 3 jours. Pour toutes ces expériences, le tracé du potentiel ζ en fonction de $[\text{PO}_4]_S$ définit une seule droite. Seules les expériences en réacteurs fermés réalisées pour des temps de réaction courts ($t_R = 3$ heures) dévient de cette droite, ce qui suggère une réorganisation des hydroxyles à l'interface au cours du temps.

Par contre, pour les taux de recouvrement élevés, le potentiel ζ diminue lentement lorsque le temps de réaction entre le corindon et les ions phosphate augmente.

Ces variations linéaires du potentiel ζ (donc de la charge de surface) en fonction de la quantité de phosphate adsorbé, et le changement de pente observé, (figure 45) mettent en évidence deux types de réactions d'adsorption des ions phosphate, aux taux de recouvrement de la surface respectivement bas et élevés.

Le potentiel ζ et les données d'adsorption aux faibles taux de recouvrement suggèrent une réaction rapide d'échange de ligands avec des sites de surface forts (comme les groupements hydroxyles mono coordonnés, AlOH). Cet échange réduit fortement la charge de surface du corindon, et serait favorisée par l'attraction électrostatique des ions H_2PO_4^- (voir tableau 13 réaction 1). Cette dernière hypothèse est suggérée par les données montrant un effet de la force ionique sur l'adsorption des ions phosphate, pour les taux de recouvrement faibles (figure 44). Les réactions possibles d'échange de ligands incluent la formation de complexes de sphère interne déprotonés, d'espèces binucléaires monodentées ou bidentées (respectivement réactions 2 et 3 du tableau 13), et de complexes protonés d'ions phosphate en sphère interne (tableau 13, réaction 4 et 5).

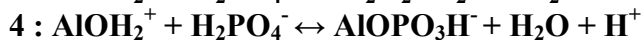
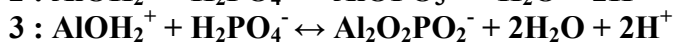
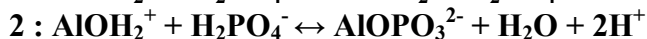
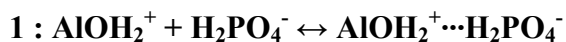


Tableau 13 : équations chimiques traduisant les réactions pouvant se produire à l'interface entre le corindon et les ions phosphate.

La diminution de la charge de surface au cours du processus d'adsorption pourrait diminuer l'attraction électrostatique exercée par la surface sur les ions phosphate et ainsi défavoriser la formation de complexes de sphère externes. Les données issues de la mesure du potentiel ζ suggèrent également que l'adsorption des ions phosphate se produit sur une interface se réorganisant structurellement à un temps de réaction court. Les changements dans la nature des hydroxyles de surface avec le temps de réaction étant d'un intérêt majeur dans les études d'adsorption, ils ont été suivis *in situ* à l'aide d'un spectroscope IRTF-RTA. Le changement de pente dans la courbe de variation du potentiel ζ peut être interprété par :

- la formation de complexe de l'ion phosphate de sphère interne sur des sites de surface moins réactifs, et/ou
- un changement majeur des processus d'adsorption à cause de la saturation des sites mono-coordonnés.

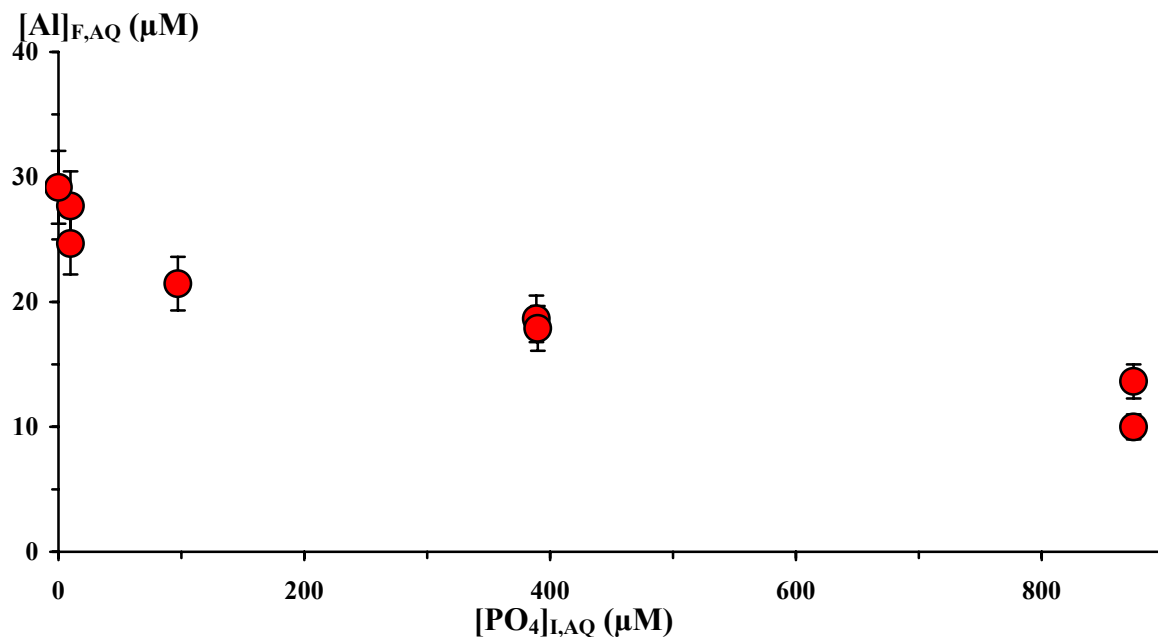


Figure 46 : concentration aqueuse finale de l'aluminium ($[Al]_{F,AQ}$) en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$) de suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3, pour les expériences réalisées avec un temps d'équilibrage de 14 jours.

En particulier, la formation croissante de précipités de surface de phosphates d'aluminium avec $[PO_4]_S$ apporterait à la surface des charges négatives plus faibles que celles des réactions 2-5 du tableau 13, parce que l'adsorption multicouche des ions phosphate et Al n'induit pas de changements drastiques des propriétés de la surface¹³⁴. La charge de surface devrait avec le temps s'approcher de la charge de surface d' $AlPO_4(s)$. Ceci est compatible avec la décroissance du potentiel ζ qui est observée lorsque le temps de réaction entre le corindon et l'ion phosphate augmente, pour des taux de recouvrement élevés (figure 45). L'hypothèse d'une précipitation de surface est également compatible avec les données montrant que la concentration finale en aluminium dissout des suspensions décroît avec la concentration en $[PO_4]_S$ (figure 46). Ce fait pourrait cependant être expliqué par une diminution de la vitesse de dissolution du corindon, dûe aux complexes formés par les ions phosphate sur la surface qui pourraient bloquer les sites de surface actifs lors de la dissolution¹⁴². Là encore, les expériences IRTF-RTA *in situ* sont nécessaires pour obtenir des informations sur la structure des espèces adsorbées, et décrire leur évolution en fonction du temps au cours des processus d'adsorption des ions phosphate.

En conclusion, les courbes de zétamétrie, reportant la valeur de ζ en fonction de la quantité de phosphate adsorbée, comportent une rupture de pente et font apparaître deux grands types de mécanismes d'adsorption dépendant du taux de recouvrement en PO_4 de la surface. La première pente, la plus abrupte, relative à des taux de recouvrement faibles, correspondrait à l'adsorption des ions phosphate via des réactions de complexation de surface se produisant à des sites réactifs $AlOH_2^+$ présents en quantité limitée sur le corindon. La pente plus douce obtenue pour un taux de recouvrement élevé correspondrait à un phénomène de précipitation de surface.

5 Expériences IRTF-RTA *in situ*

Les spectres IRTF RTA obtenus en ajoutant de faibles concentrations en ions phosphate ($[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}} < 50 \mu\text{M}$) à un électrolyte en contact avec une couche de colloïdes de corindon à pH 3,3 montrent une absorbance, dans la région comprise entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , qui est faible et difficile à analyser.

La figure 47 regroupe des spectres IRTF RTA d'une couche de colloïdes de corindon en contact avec $0,01 \text{ M NaCl}$ à pH 3,3. Ces spectres ont été acquis à différents temps et avec différentes concentrations aqueuses en ions phosphate : après 3 heures d'équilibrage corindon-électrolyte, la concentration totale en ions phosphate dans l'électrolyte a été portée à $50 \mu\text{M}$, puis à $100 \mu\text{M}$ (après 3 autres heures). Les spectres obtenus sont très différents de ceux de H_2PO_4^- , dont les vibrations dues aux elongations des liaisons P-O donnent des bandes ν_3 bien résolues à 1159 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} et 940 cm^{-1} (voir tableau 12 page 80).

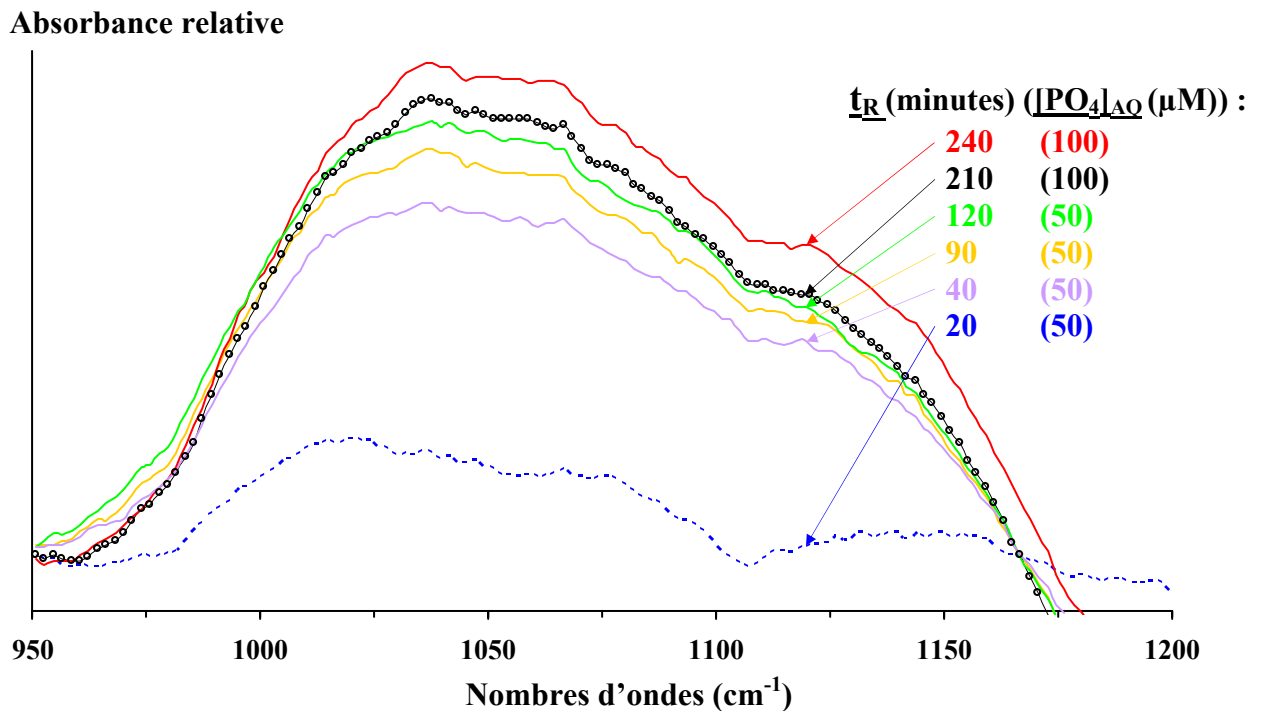


Figure 47 : spectres IRTF RTA acquis *in situ* au cours de l'adsorption d'ions phosphate sur une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans $0,01\text{M NaCl}$ à pH 3,3. La figure regroupe des spectres obtenus à différents temps (t_R), en augmentant la concentration aqueuse en ions phosphate ($[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}}$) de la solution au contact des colloïdes. La couche de colloïdes a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

L'absorbance apparaissant sur la figure 47 est liée à l'adsorption des ions phosphate. Elle croît avec une augmentation du temps de réaction ou de la concentration en ions phosphate. Son allure change également avec le temps de réaction (pour $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}} = 50 \mu\text{M}$) et la concentration aqueuse en ions phosphate (qui passe de $50 \mu\text{M}$ à $100 \mu\text{M}$). La décomposition des spectres suggère que les larges bandes sont dues à la contribution de multiples bandes de vibrations P-O et OH, qui se trouvent aux temps de réaction courts à 1012 cm^{-1} , $1038\text{-}1045 \text{ cm}^{-1}$, 1077 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} et 1154 cm^{-1} (figure 48).

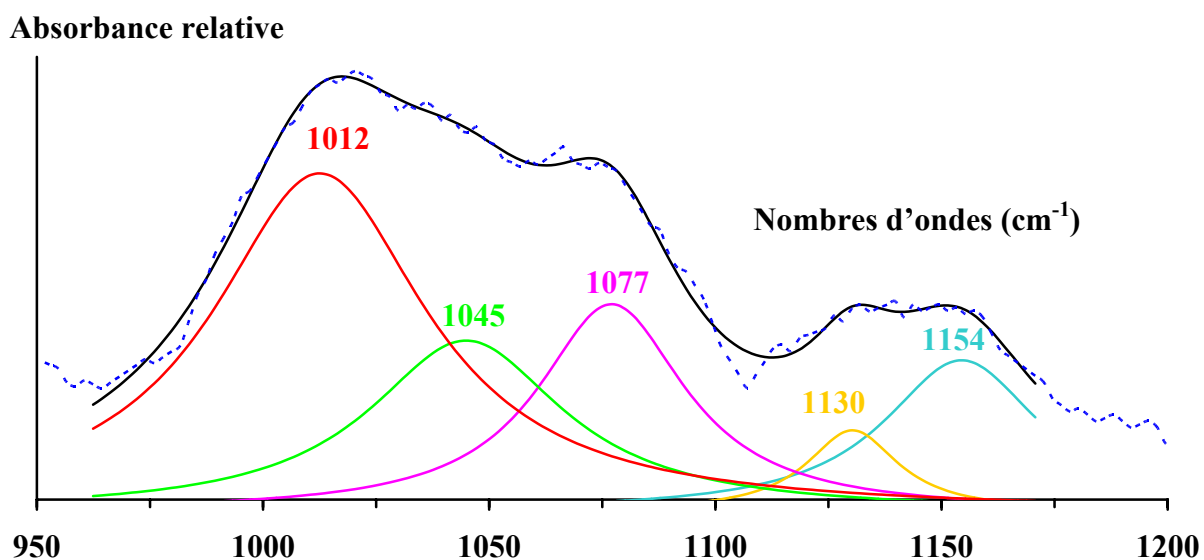


Figure 48 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 20 minutes de contact entre une solution 0,01M NaCl, à concentration initiale en ion phosphate de 50 μ M, et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

La contribution relative des bandes à 1033 cm^{-1} et 1137 cm^{-1} à l'absorbance totale est forte, dans le cas des spectres obtenus pour les concentrations aqueuses en ions phosphate les plus élevées et les temps les plus longs. Sur ces spectres, une bande de forte intensité à 1084 cm^{-1} et une bande d'intensité plus faible à 1009 cm^{-1} ont également été mises en évidence (figure 49). Il faut souligner que les bandes à 1077 cm^{-1} et à 1154 cm^{-1} , observables sur la figure 48, ne peuvent être attribuées à H_2PO_4^- aqueux, dont la concentration est inférieure à la limite de détection de l'appareil IRTF RTA pour cette espèce (qui est de 800 μ M).

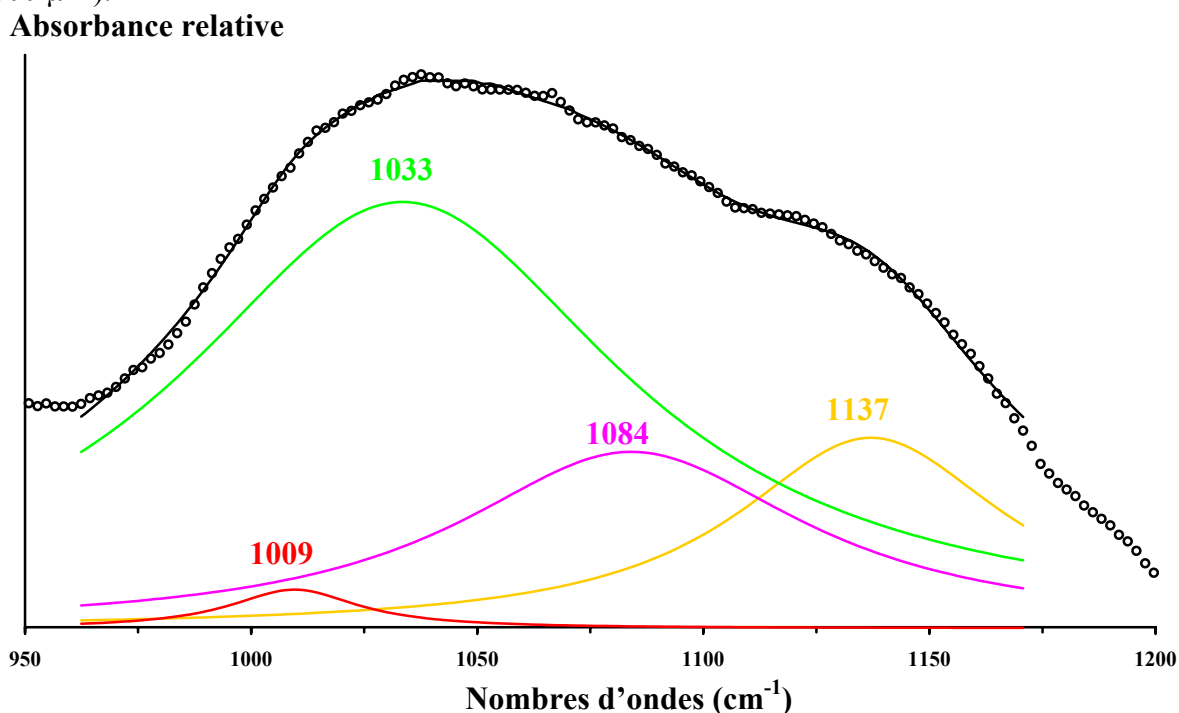


Figure 49 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 210 minutes de contact entre une solution 0,01M NaCl à concentration initiale en ion phosphate de 100 μ M et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

L'attribution des bandes dans la région 1000-1080 cm^{-1} à des espèces de surface bien définies n'est pas évidente.

D'une part, les bandes peuvent être seulement attribuées aux vibrations de déformation OH, parce que leurs positions correspondent à celles reportées pour la Bayerite ou la Boehmite (tableau 6 page 62) ou ont été observées dans nos expériences faites en l'absence d'ions phosphate (Chapitre 2). Ces dernières, réalisées uniquement avec des couches de colloïdes d'alumine en contact avec une solution 0,01M NaCl à pH 3,3, laissent apparaître des bandes à 1008 cm^{-1} et 1037 cm^{-1} (figure 30 page 61). Les variations de l'intensité de ces bandes (à 1010 cm^{-1}) et de leurs positions (glissement de 1077 cm^{-1} vers 1084 cm^{-1} et de 1045 cm^{-1} vers 1033 cm^{-1}) observables sur la figure 13 (b) et (c) suggèrent que l'adsorption des ions phosphate induit une réorganisation structurale des hydroxyles de surface. La diminution de la charge de surface avec l'adsorption des ions phosphate (figure 45 page 90) pourrait induire un transfert de proton vers les sites de surface Al_2O , conduisant à des espèces de surface Al_2OH et favorisant ainsi l'hydratation de la surface.

D'autre part, en plus des bandes OH, il ne faut pas exclure la contribution des vibrations d'élongation P-O des ions phosphate adsorbés. Les bandes à 1077 cm^{-1} et à 1157 cm^{-1} pourraient être attribuées à des complexes d'ions phosphate de sphère externe se formant à des temps de réaction courts. De plus, les variations dans la position des bandes (glissement de 1077 cm^{-1} vers 1084 cm^{-1} et de 1045 cm^{-1} vers 1033 cm^{-1}) et dans leurs intensités, observées sur la figure 48 et la figure 49, pourraient être attribuées à la formation de complexes de sphère interne. En effet, la position des bandes du mode d'élongation P-O des complexes de surface phosphatés, de même que la structure de ceux-ci, sont fortement dépendantes du recouvrement de la surface et de la concentration en ions phosphate dans la solution^{137 144}.

Ainsi, plusieurs questions restent en suspens car les espèces phosphatées présentes à la surface du corindon montrent des bandes d'absorption peu intenses et mal définies. Contrairement à celles présentes avec les oxydes de fer, les bandes de vibration O-H des hydroxyles de surface recouvrent grandement celles d'élongation P-O dans la région 1000-1080 cm^{-1} . Par contre, les bandes d'adsorption à 1130-1137 cm^{-1} , dont les intensités relatives augmentent avec $[\text{PO}_4]_{\text{L,AQ}}$ (figure 47), sont caractéristiques des ions phosphate adsorbés sur le corindon à forte concentration.

La mise en contact d'une solution, à concentration initiale en phosphate de 200 μM , avec une surface de colloïdes de corindon pré équilibrée 3 heures dans un électrolyte à pH 3,3 fait apparaître une augmentation de l'absorbance au cours du temps ($t_R = 10$ heures) dans la région 1000-1200 cm^{-1} (figure 50).

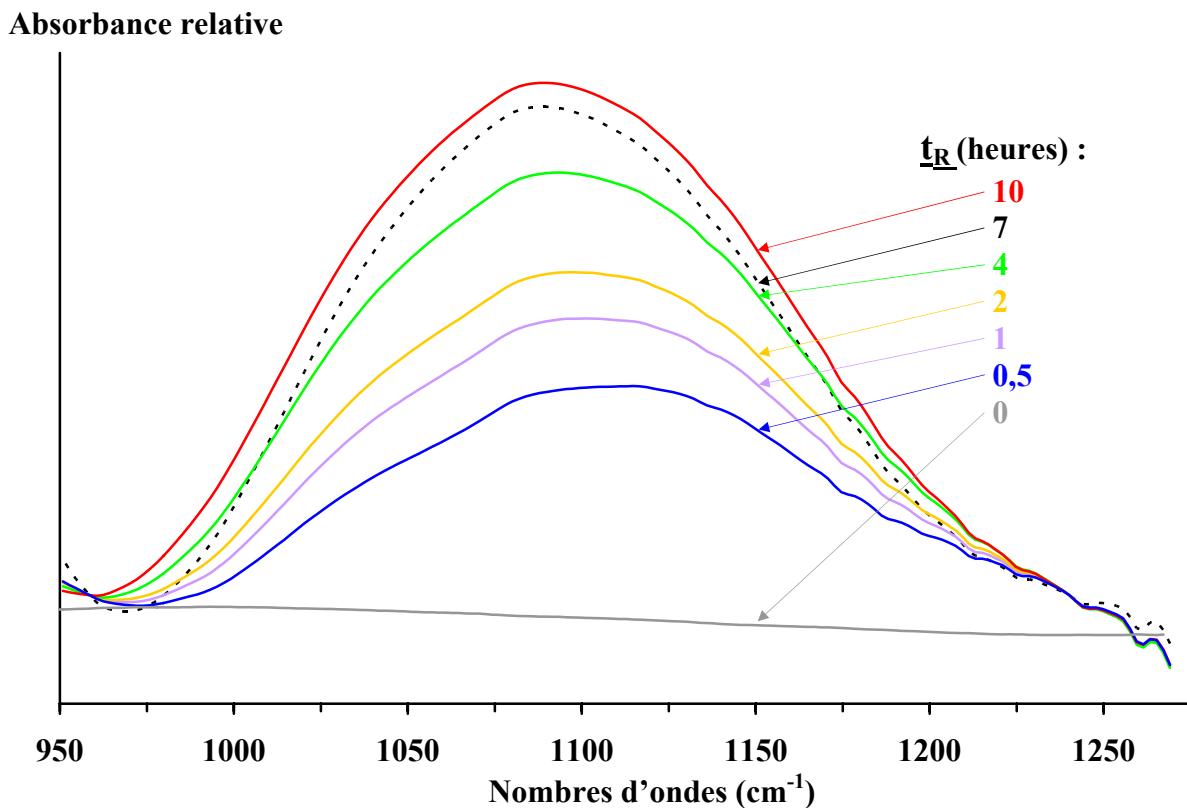


Figure 50 : spectres IRTF RTA acquis *in situ* au cours de l'adsorption d'ions phosphate ($200 \mu\text{M}$) sur des couches de colloïdes de corindon pré équilibrées 3 heures dans $0,01\text{M NaCl}$ à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

La décomposition des spectres montre que les mêmes bandes à 1032 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} et 1131 cm^{-1} contribuent à l'absorbance, quel que soit le temps de réaction (figure 51). Seule la proportion relative entre la bande à 1131 cm^{-1} et les deux autres varie avec le temps de réaction, cette bande ayant la plus forte intensité. Cette expérience confirme que l'intensité relative de la bande aux alentours de 1130 cm^{-1} augmente avec $[\text{PO}_4]_{\text{L, AQ}}$, et que sa position est caractéristique de la vibration d'élongation P-O pour les ions phosphate adsorbés aux concentrations élevées.

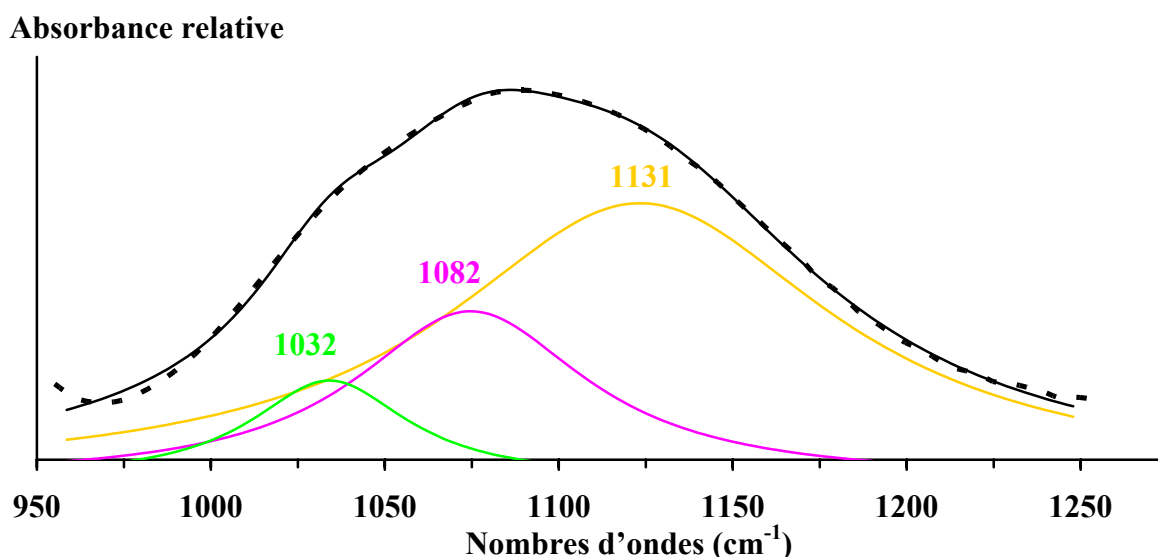


Figure 51 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 7 heures de contact entre une solution 0,01M NaCl, à concentration initiale en phosphate de 200 μ M, et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01 M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

Parce que cette intensité augmente avec la concentration en ions phosphate de la solution et avec le temps de réaction, alors que sa position est insensible à la valeur de $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}}$ (à l'inverse des complexes de surface), les bandes à 1130-1137 cm^{-1} sont attribuées aux élongations des liaisons P-O de précipités de surface de phosphate d'aluminium. De plus, cette position est cohérente avec des études publiées montrant la formation de précipités de surface d' AlPO_4 . Il a observé, dans le cas d'ions phosphate adsorbés sur des gels d'alumine, la présence de bandes d'absorption dues aux vibrations d'élongation P-O à des positions de 1130-1140 cm^{-1} (forte bande) et 1040-1050 cm^{-1} (petit pic) qui sont proches de celles des précipités de phosphate d'aluminium¹²². De même, il a été rapporté que des spectres IRTF de suspensions de γ -alumine, contenant un excès d'ions phosphate, montrent des caractéristiques en accord avec celles présentées par $\text{AlPO}_4(\text{s})$ (forte bande ν_3 à $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$ et bande ν_1 plus faible à 900 cm^{-1}) et différent des spectres obtenus avec de faibles concentrations en ions phosphate^{147 163}. Ils ont interprété les résultats IR par la formation rapide de complexes de surface suivie par la transformation (à des rapports PO_4/AlOH élevés) de la phase d'alumine en une phase secondaire correspondant à un précipité de phosphate d'aluminium dont la vitesse de formation dépend du rapport entre la concentration en ions (PO_4) et la quantité de AlOH . Les caractéristiques des spectres IRTF RTA décrites ici montrent également que les ions phosphate sont adsorbés sur le corindon, pour des taux de recouvrement élevés, via la formation rapide de précipités de surface de phosphate d'aluminium, qui suit la formation de complexes de surface. Ce phénomène continue tout au long de la dissolution des colloïdes.

6 Conclusion

Cette étude montre qu'en utilisant des expériences traditionnelles en réacteur fermé, des mesures du potentiel ζ et la spectroscopie *in situ* IRTF RTA, il est possible d'obtenir des informations sur la nature des espèces de surface se formant à pH acide sur le corindon en présence d'ions phosphate tout au long du processus d'adsorption.

L'adsorption se produit principalement par chimisorption car elle déplace la valeur du point isoélectrique de l'alumine (8,2) vers des pH plus faibles. À pH acide, le pourcentage d'adsorption est maximal, indépendant du pH ($\text{pH} < 6$), et décroît avec la concentration aqueuse en P ce qui indique plusieurs mécanismes et / ou sites d'adsorption. Les diverses méthodes utilisées permettent de conclure que les ions phosphate s'adsorbent sur le corindon à pH acide (3,3) par une combinaison de réactions de complexation de surface et de précipitation de surface, dont la contribution relative dépend du taux de recouvrement de la surface par les ions phosphate et du temps de contact corindon / solution.

À faible taux de recouvrement de la surface (à des concentrations de phosphate en solution $< 100\mu\text{M}$), l'adsorption des ions phosphate par des réactions d'échange de ligands de surface à des sites hydroxyles mono-coordonnés, et par la formation de CSE, est accréditée par les résultats expérimentaux, à savoir :

- l'augmentation de l'adsorption quand la force ionique augmente,
- la décroissance forte et linéaire du potentiel ζ avec la concentration de phosphate à la surface,
- la décroissance des constantes de vitesse d'adsorption avec la concentration surfacique en phosphate, du fait d'une diminution des sites AlOH disponibles.

Des informations sur la cinétique des réactions de complexation de surface ont été obtenues en confrontant les variations de potentiel ζ et les spectres IRTF RTA de l'interface corindon/solution. La réorganisation de l'interface due à l'hydratation de surface explique la variation du potentiel ζ avec le temps de contact colloïdes/solution. Ainsi, les réactions de complexation de surface des ions phosphate sont rapides, mais ont lieu sur une interface qui se réorganise au cours des premières heures de contact corindon/solution.

Par contre, à fort taux de recouvrement de la surface par les ions phosphate (à des concentrations de phosphate en solution $\geq 100\mu\text{M}$), les analyses IR de l'interface corindon / solution phosphatée montrent que l'adsorption continue sur plusieurs jours. L'absorbance dans la région $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ augmente avec le temps de contact corindon / solution phosphatée et la concentration aqueuse initiale des ions phosphate. Les spectres présentent une bande à 1137 cm^{-1} dont la position est proche de celles reportées pour la vibration d'élongation P-O de phases (éventuellement précipités de surface) type phosphate d'aluminium. La formation d'un précipité de surface est aussi compatible avec les résultats expérimentaux obtenus à fort taux de recouvrement de la surface par le phosphate : des constantes de vitesse d'adsorption faibles et une faible dépendance de la valeur de ζ vis-à-vis du temps de contact et de la concentration en phosphate. Les spectres IR montrent que la précipitation de surface s'accompagne de l'apparition de bandes d'absorption à des positions caractéristiques des vibrations de déformation O-H *i.e.* d'une réorganisation des groupements hydroxyles due à la diminution du potentiel et de la charge de surface. Ainsi, cette étude montre que l'interface corindon/solution phosphatée évolue durant de longues périodes, du fait de la formation de précipités de surface qui conduit à des réorganisations significatives des hydroxyles de surface et qui continue tout au long de la dissolution du corindon.