

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

M^{me} MOULESSEHOUL Atika

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Analytique et Environnement

Valorisation du phosphore par précipitation contrôlée de la struvite pour la déphosphatation des eaux contaminées.

Soutenue le 19/04/2018

Devant le jury composé de :

Président : M^r MESLI Abdelrezzak, Professeur. Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès

Examineurs : M^r KAMECHE Mostefa, Professeur. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO)

M^{me} ABDI Keltoum, Professeur. Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès

Directrice de thèse : M^{me} HARRACHE Djamila, Professeur. Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès

Co-directrice de thèse : M^{me} DJAROUD Samira, Maître de Conférences (A).
Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès

Année 2017-2018

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

À mes défunts grands parents Mèkki Mokhtar Bel abbés, Djalloul Daouadji Atika et Moralent Sultana qui auraient tant voulu assister à ma réussite.

À mon grand-père Paternel Moulèsschoul Chafaï.

À mes très chers parents sources inépuisables d'amour, d'affection et de sacrifices. Que ce travail soit pour eux un témoignage de l'affection que je porte à leur égard et de ma reconnaissance pour leur inéluctable patience et leur dévouement.

Que dieu leur donne santé et longue vie.

À mon cher frère Yacine Iliès pour son aide et ses précieux conseils.

Et je tiens à dédier ce travail à mon cher mari Imad Eddine, pour son soutien permanent.

MOULESSEHOUL Atika

REMERCIEMENTS

A l'issue de ce travail de recherche, je tiens tout particulièrement à remercier en premier M^{me} Djamilia HARRACHE, Professeur à l'université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés, qui m'a encadré tout au long de ma thèse et qui sans son savoir-faire, ce travail n'aurait pas été possible. Je suis profondément reconnaissante des compétences, des bons conseils, des encouragements qu'elle m'a transmis pendant mon travail, ainsi que durant tout mon cursus universitaire. Plus particulièrement je la remercie pour son omniprésence durant ma thèse, sa patience, sa gentillesse et son aide précieuse.

*J'*exprime ma gratitude et mes profonds remerciements à M^r Miguel de la Guardia, Professeur à l'Université de Valencia, pour son accueil au sein de son laboratoire 'Química Analítica de Valencia', pour son aide précieuse en me permettant d'effectuer des analyses physico chimiques, ainsi que pour ses précieux conseils, son écoute, sa gentillesse et le temps qu'il m'a accordé durant mon stage.

Je remercie par la même occasion M^r Daniel Gallart-Mateu, doctorant à l'université de Valencia, pour son aide technique et sa patience ainsi que sa disponibilité durant mon stage universitaire.

*J'*adresse mes vifs remerciements à M^{me} Samira DJAROUD, Maître de Conférences (A), à l'Université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés, pour son aide à travers le co-encadrement de ma thèse, pour ses encouragements ainsi que ses précieux conseils.

*L'*occasion est du jour pour remercier tous ceux qui ont accepté d'associer leurs compétences et leurs savoirs afin de juger ce travail :

A M^r MESLI Abderrezzak., Professeur à l'Université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance. Je lui adresse mes respectueux remerciements.

A M^r KAMECHE Mostefa, Professeur à l'Université des sciences et de la technologie d'Oran (USTO), pour avoir eu l'amabilité de bien vouloir juger ce travail et d'accepter de siéger parmi les membres du jury.

A M^{me} ABDI Keltoum, Professeur à l'Université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Enfin, j'exprime mes sincères remerciements à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse de Doctorat.

TABLE DES MATIÈRES

<i>DÉDICACE</i>	I
<i>REMERCIEMENT</i>	II
<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	IV
<i>LISTE DES FIGURES</i>	XIV
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	XIX

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : La pollution phosphatée et la déphosphatation des milieux aquatiques

Introduction.....	4
I- Notions sur le phosphore.....	5
I.1 Les composés phosphorés	7
I.2 Cycle biogéochimique du phosphore	9
I.2.1 cycle terrestre du phosphore	10
I.2.2 cycle aquatique du phosphore	11
I.2.2.1 Erosion et l'eau de ruissellement	12
I.2.2.2 L'écoulement souterrain	13
I.3 Les sources du phosphore	14
I.3.1 Les aliments	14

I.3.2 L'eau d'adduction	14
I.3.3 Les rejets du phosphore	14
II- La Pollution phosphatée	15
II.1 L'eutrophisation	15
II.1.1 Facteurs de contrôle de l'eutrophisation	17
II.1.1.1 Les nutriments	18
II.1.1.2 La matière organique	18
II.1.1.3 L'azote	18
II.1.1.4 Le phosphore	19
II.1.1.5 Le facteur humain	19
II.2 La dystrophisation	20
III- Déphosphatation des effluents aqueux	20
III.1 Déphosphatation dans les stations d'épuration	22
III.2 Déphosphatation biologique	22
III.2.1 Principe de la déphosphatation biologique	23
III.2.1.1 L'assimilation du phosphore	23
III.2.1.2 Suraccumulation du phosphore	23
III.2.1.2.1 Facteurs de suraccumulation du phosphore	24
a) Les bactérie déphosphatantes	24
b) Les poly- β -alcanoates (PHA)	24
c) La DCO facilement biodégradable	24
d) Le glycogène	25
e) Ions calcium, magnésium et potassium	25
III.3 Déphosphatation par voie chimique	26

III.3.1 Déphosphatation chimique par précipitation de phosphate de calcium...	27
III.3.2 Déphosphatation chimique par précipitation de Struvite	28

Chapitre II : Notions sur la cristallisation des phosphates en milieux aqueux

Introduction.....	31
I. La cristallisation en solution	32
I.1 Les étapes de cristallisation	32
I.1.1 La sursaturation.....	32
I.1.2 La nucléation	33
I.1.3 La croissance cristalline.....	34
II. Les phosphates cristallisants dans l'eau	34
II.1 Phosphates de calcium	34
II.1.1 Identification de l'hydroxyapatite par spectroscopie infrarouge (IRTF)..	35
II.1.2 Identification de l'hydroxyapatite par diffraction aux rayons X (DRX)..	36
II.2 La struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	37
II.3 La dittmarite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	38
II.3.1 Identification de la dittmarite par spectroscopie infrarouge (IRTF)	38
II.3.2 Identification de la dittmarite par diffraction aux rayons X (DRX)	39
II.4 La schertelite ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	39
II.5 Les hydrates de la forme $\text{MgHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	40
II.5.1 La newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	40
II.5.1.1 Identification de la newberyite par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	40

II.5.1.2	Identification de la newberyite par diffraction aux rayons X	41
II.5.2	La phosphorroesslerite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	42
II.6	Les hydrates de la forme $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	42
II.6.1	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42
II.6.2	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42
II.7	L'hannayite ($\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	42
II.8	Les composés contenant de l'aluminium	43
II.8.1.	Identification de la Lazulite par spectroscopie infrarouge (IRTF) ..	43
II.8.2	Identification de la Lazulite par diffraction aux rayons X (DRX) ...	44
II.9	Les composés contenant du sodium	44
II.9.1	$\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	44
II.9.2	La stercorite ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	45
III.	Influence des milieux sur la cristallisation.....	45
III.1	Influence du pH et des concentrations initiales dans l'apparition des phases cristallines	45
III.1.1	Application à la struvite et la newberyite	46
III.1.2	Aspect des cristaux par apport au pH	46
III.2	Influence de la température	47
III.3	Influence de l'environnement sur les cristaux	47
III.3.1	Evolution des cristaux à l'air	47
III.3.2	Evolution des cristaux dans l'eau	47
III.4	Apparition spontanée des cristaux de phosphate de magnésium dans divers environnements	48

III.5 Action des bactéries sur la cristallisation	48
---------------------------------------------------------	----

Chapitre III: Etat de connaissance sur la cristallisation de la struvite et caractérisation

Introduction	50
I. Définition	51
II. Précipitation de la struvite	52
III. Influence des milieux sur la précipitation de la struvite	55
III.1 Influence du pH	55
III.2 Influence de l'air	57
III.3 Influence de l'eau	57
III.4 Influence des concentrations	58
III.5 Influence de la température	58
III.6 Apparition spontanée des cristaux de struvite dans l'environnement	59
III.7 Action des bactéries	60
III.8 Les liquides organiques	60
IV. Procédés de précipitation de la struvite	61
IV.1 Procédé d'échange sélectif d'ions : technologie RIM-NUT	61
IV.2 Réacteurs agités	62
IV.3 Réacteur à lit fluidisé et agité par air	64
IV.4 Récupération de la struvite par précipitation, coagulation et floculation ...	65
V. Structure et morphologie des cristaux de Struvite	65
VI. Caractérisation des cristaux de struvite	67
VI.1 Par microscopie optique à polarisation	67

VI.2 Par spectroscopie infrarouge (IRTF)	68
VI.3 Par diffraction aux rayons X (DRX)	69
VI.4 Par microscopie électronique à balayage (MEB)	70

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre IV : Cristallisation de la struvite dans l'eau usée synthétique

Introduction	72
I- Cinétique de la cristallisation par conductimétrie	73
I.1 Principe de la conductivité	73
I.2 Mesure de la conductivité	74
I.3 Paramètres qui influent la conductance	75
I.3.1 Influence des électrodes en solution (Polarisation)	75
I.3.2 Influence des caractéristiques de la cellule	75
I.3.3 Influence de la température	76
I.3.4 Influence des concentrations en solution	76
II- Méthodologie	76
II.1 Protocole expérimental	76
II.1.1 Détermination du pH optimum de cristallisation de la struvite	78
II.1.2 Suivi conductimétrique de la cristallisation de la struvite	79
II.2 Caractérisation des cristaux	80
II.2.1 Analyse IRTF des échantillons	80
II.2.2 Analyse des échantillons par DRX	81
II.2.3 Observation des échantillons par MEB	81
II.2.4 Taux de conversion du phosphore	81

III- Résultats	83
III.1 Etude cinétique de la cristallisation par conductimétrie	83
III.2 Taux de conversion	85
III.3 Caractérisation des cristaux	87
III.3.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IRTF)	87
III.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage et diffraction X ...	92
III.3.2.1 Echantillon 1 à pH = 11.8	93
III.3.2.2 Echantillon 2 à pH = 10.5	93
III.3.2.3 Echantillon 3 à pH = 9.6	94
III.3.2.4 Echantillon 2 à pH = 8.7	94
III.3.2.5 Echantillon 1 à pH = 8.5	94
IV. Discussion	101
Conclusion	103

Chapitre V : Déphosphatation des eaux par précipitation contrôlée de la struvite

Introduction	104
I. Méthodologie	105
I.1 Prélèvement des échantillons d'eaux	105
I.2 Dosage des phosphates, ammonium et magnésium dans les eaux	106
I.2.1 Protocole de dosage des phosphates	106
I.2.1 Protocole de dosage de l'ammonium	108
I.2.3 Protocole de dosage du magnésium	109
I.3 Cristallisation de la struvite dans les différentes eaux	110
I.3.1 Procédé de cristallisation de la struvite	110

I.3.2 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau usée urbaine de la ville de Sidi Bel Abbès	111
I.3.2.1 Description station d'épuration de l'ONA Sidi Bel Abbès.....	111
I.3.2.2 Echantillonnage	111
I.3.3.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau.....	112
I.3.3.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite	112
I.3.3 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau usée de l'usine de fabrication de détergents Henkel	113
I.3.3.1 Description de l'usine	113
I.3.3.2 Echantillonnage	113
I.3.3.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau.....	113
I.3.3.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite	114
I.3.4 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau usée urbaine d'Ain Temouchent	114
I.3.4.1 Description station d'épuration de l'ONA d'Ain Temouchent	114
I.3.4.2 Echantillonnage	115
I.3.4.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau.....	115
I.3.4.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite	115
I.3.5 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau du barrage Sarno.....	116
I.3.5.1 Description du barrage Sarno.....	116
I.3.5.2 Echantillonnage	116

I.3.5.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau.....	116
I.3.5.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite	117
I.3.6 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau de Oued Mekkerà	117
I.3.6.1 Description de Oued Mekkerà	117
I.3.6.2 Echantillonnage	117
I.3.6.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau.....	117
I.3.6.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite	118
II- Résultats	118
II.1 Etude cinétique de la cristallisation par conductimétrie	118
II.2 Caractérisation des cristaux	122
II.2.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IRTF)	122
II.2.2 Analyse par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X	124
II.2.2.1 Echantillon 1	125
II.2.2.2 Echantillon 2	125
II.2.2.3 Echantillon 3	125
II.2.2.4 Echantillon 4	126
II.2.2.5 Echantillon 5	126
III. Taux de conversion	132
Discussion	132

Chapitre VI : Valorisation de la struvite

Introduction	134
--------------------	-----

I. Importance de l'azote en agriculture	135
II. Importance du phosphore en agriculture	136
III. Qualité agronomique de la struvite	137
III.1 Constance et stabilité du produit	137
III.2 Efficacité agronomique	137
III.3. Evaluation des risques écotoxicologiques	137
IV- Qualité chimique de la struvite	138
IV.1. Technique d'analyse par Fluorescence X	138
IV.1.2. Principe de l'analyse	139
IV.2. Résultats	140
IV.2.1. Spectres FRX	140
IV.3 Discussion	150
Conclusion générale.....	152
Références bibliographiques	155

LISTE DES FIGURES

Partie Bibliographique

Figure I.1 : Situation du phosphore dans le tableau périodique.....	5
Figure I.2 : Présence du phosphore dans la nature	6
Figure I.3 : Formule développée des phosphates organiques	7
Figure I.4 : Formule développée des orthophosphates	8
Figure I.5 : Formule développée des polyphosphates	8
Figure I.6 : Cycle du phosphore	10
Figure I.7 : Transfert du phosphore des sols vers les eaux de surface	12
Figure I.8 : Les principales étapes de l'eutrophisation	16
Figure II.1 : Terminologies utilisées pour désigner les différents types de nucléation..	33
Figure II.2 : Spectre IR de l'hydroxyapatite	36
Figure II.3 : Spectre DRX de l'hydroxyapatite	37
Figure II.4 : Spectre IR de la Dittmarite	38
Figure II.5 : Spectre DRX de la Dittmarite	39
Figure II.6 : Spectre IR référence de la newberyite	41
Figure II.7 : Spectre DRX référence de la newberyite	41
Figure II.8 : Spectre IR de la lazulite	43

Figure II.9 : Spectre DRX de la lazulite	44
Figure III.1 : Modélisation de la précipitation de la struvite en fonction du pH	56
Figure III.2 : Procédé RIM-NUT	62
Figure III.3 : réacteur 1	63
Figure III.4 : réacteur 2	63
Figure III.5 : Exemples de Cristaux obtenues par analyse microscopique	66
Figure III.6 : Cristaux de struvite observés en microscopie optique	68
Figure III.7 : Spectre IR référence de la Struvite	69
Figure III.8 : Spectre DRX référence de la Struvite	70

Partie Expérimentale

Figure IV.1 : Dispositif expérimental pour une synthèse de struvite	77
Figure IV.2 : Montage expérimental utilisé pour le suivi conductimétrique de la cristallisation de la struvite	78
Figure IV.3 : Spectromètre FTIR Tensor 27 de Bruker	81
Figure IV.4 : Microscope électronique à balayage EDAX PHILIPS XL30 ESEM, utilisé dans la caractérisation des échantillons.....	82
Figure IV.5 : Courbes conductimétriques obtenues dans le suivi de la cristallisation de la struvite	83

Figure IV.6 : Suivi de la cristallisation de la struvite à pH=8.5, par Conductimétrie	84
Figure IV.7 : Variation du taux de conversion en fonction du pH de précipitation de la struvite	86
Figure IV.8 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 11.8	87
Figure IV.9 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 10.5	88
Figure IV.10 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 9.6	88
Figure IV.11 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 8.7	89
Figure IV.12 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 8.5	89
Figure IV.13: Spectres IRTF des précipités par ordre de pH	90
Figure IV.14 : Spectre IRTF référence de la Struvite	91
Figure IV.15: Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite précipitée à pH 11.8	96
Figure IV.16: Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite précipitée à pH 10.5	97
Figure IV.17: Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite précipitée à pH 9.6	98
Figure IV.18: Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite précipitée à pH 8.7	99

Figure IV.19 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite précipitée à pH 8.5	100
Figure V.1: Courbes conductimétriques obtenues dans le suivi de la cristallisation de la struvite dans les différentes eaux	119
Figure V.2 : Suivi de la cristallisation de la struvite pour l'échantillon 1, par conductimétrie	120
Figure V.3 : Spectre IRTF de chevauchement obtenue pour tous les échantillons ..	122
Figure V.4 : Spectre IRTF du précipité de l'échantillon 1 obtenu à la fin de la réaction.....	123
Figure V.5 : Spectre IRTF référence de la newberyite	124
Figure V.6 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite de l'échantillon 1	127
Figure V.7 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite de l'échantillon 2	128
Figure V.8 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite de l'échantillon 3.....	129
Figure V.9 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite de l'échantillon 4	130
Figure V.10 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de struvite de l'échantillon 5	131

Figure VI.1 : Spectromètre de fluorescence X, S1 TITAN de Bruker	139
Figure VI.2 : Spectre FRX de la struvite synthétique pure	140
Figure VI.3 : Spectre FRX de l'échantillon 1 (Eau usée de la station d'épuration ONA de la ville de Sidi Bel Abbas)	140
Figure VI.4 : Spectre FRX de l'échantillon 2 (Rejets liquides de l'usine de détergents Henkel de la ville d'Ain Temouchent)	141
Figure VI.5 : Spectre FRX de l'échantillon 3 (Eau usée de la station d'épuration ONA de la ville d'Ain Temouchent)	141
Figure VI.6 : Spectre FRX de l'échantillon 4 (Eau du barrage Sarno)	142
Figure VI.7 : Spectre FRX de l'échantillon 5 (Eau de Oued Mekkera)	142

LISTE DES TABLEAUX

Table IV.1: Paramètres conductimétriques du suivi cinétique de la cristallisation de la struvite, pour différents pH	85
Table IV.2: Taux de conversion, pour une concentration initiale en phosphate de 474mg/L, pour différents pH	86
Tableau V.1 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 1	112
Tableau V.2 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 2	114
Tableau V.3 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 3	115
Tableau V.4 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 4	117
Tableau V.5 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 5	118
Tableau V.6 : Paramètres cinétiques conductimétriques de cristallisation de la struvite dans les eaux usées, à pH=8.5	121
Tableau V.7 : Taux de conversion de chaque eau usée après précipitation	132
Tableau VI.1 : Composition chimique des échantillons de struvite (%)	144
Tableau VI.2 : Différence du pourcentage entre la struvite pure et celle des échantillons d'eaux	148
Tableau IV.3 : Teneurs limites en contaminants chimiques dans les matières fertilisantes	149

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les activités anthropiques génèrent des volumes très importants d'eaux usées et effluents industriels qui, sans traitement adéquat, contaminent les milieux récepteurs. Les rejets incontrôlés chargés en phosphore dont l'origine peut être domestique, industrielle ou agricole sont considérés comme une forme de pollution la plus indésirable pour le milieu aquatique récepteur et provoquent un déséquilibre écologique important dans les écosystèmes aquatiques, connu sous le nom d'eutrophisation. Ce phénomène est pratiquement imputable à un enrichissement en éléments nutritifs (azote et phosphore) dans l'eau et peut entraîner la présence accrue d'algues et l'appauvrissement en oxygène dissous, ce qui compromet l'usage de l'eau. De plus, certaines algues excrètent des toxines qui rendent la vie aquatique difficile. La réduction des flux de phosphore véhiculés par les eaux usées constitue un moyen de lutte efficace contre l'eutrophisation des cours d'eau naturels et doit se faire par le biais d'un traitement approprié des eaux usées afin de limiter les flux de phosphore rejetés au milieu naturel (**le Core, 2006 ; Caban, 2006 ; Montastruc, 2004**).

Divers procédés ont été utilisés, tant à l'échelle de laboratoire de recherche qu'à l'échelle industrielle. Cependant, la plupart de ces procédés sont onéreux, ce qui nécessite le recours à des procédés à moindre coût, et respectueux de l'environnement. La technique utilisée doit nécessairement prendre en considération la gestion efficace des quantités de précipités phosphorés éliminés (résidus). En effet, ces dernières années, de nombreux travaux ont mis au point des systèmes de récupération/valorisation du phosphore qui émergent comme une alternative aux techniques traditionnelles d'élimination du phosphore.

Les travaux de recherche les plus développés concernent la précipitation du phosphore contenu dans les effluents sous forme de composés peu solubles et directement réutilisables comme amendement en agriculture. Ces composés peuvent être précipités sous forme de phosphate de calcium (apatite) ou de phosphate ammoniacal magnésien (struvite). C'est ce dernier composé (phosphate ammoniacal-magnésien) qui a retenu notre attention. En effet, l'analyse de la formation maîtrisée de la struvite peut être utilisée comme voie originale d'élimination physico-chimique du phosphore

Introduction générale

(Battistoni et al., 2006) et, par voie de conséquence, de l'ammonium à partir d'effluents chargés en phosphore et de valoriser le précipité phosphaté en tant que fertilisant en agriculture (Scherer 2002, Bashan et Bashan, 2004).

Ajoutons à cela que les nombreux travaux qui s'intéressent à la déphosphatation des eaux par précipitation de struvite ne cessent d'être améliorés ce qui semble d'un intérêt technologique et économique pour de nombreuses compagnies industrielles de différents pays.

Dans le contexte de la valorisation des résidus, la struvite est également considérée comme un fertilisant plus respectueux de l'environnement, car la quantité d'azote perdue par volatilisation après son application est plus faible que celle observée pour certains engrais riches en azote comme l'urée (Lind et al., 2000). La valorisation agricole, qui consiste à transformer certains résidus, fait partie des technologies vertes qui permettent de réintégrer des éléments minéraux et organiques dans les sols, en se rapprochant des cycles naturels. En effet, la transition vers l'utilisation de sources durables en substituant les engrais issus de l'exploitation de ressources minérales finies par des coproduits issus du recyclage des déchets est de plus en plus suggérée (Dawson et Hilton, 2011). Cependant, il est essentiel de minimiser les risques de pollution, en s'assurant de leur stabilisation, de leur maturité et surtout de leur non toxicité due à la présence de métaux lourds et micropolluants organiques.

L'apport spécifique et original de ce travail revêt un intérêt technologique et économique en proposant des solutions de mieux en mieux optimisées pour éliminer le phosphore d'un effluent et de le récupérer sous une forme valorisable afin de convaincre de l'efficacité de cette méthode de déphosphatation.

La présente thèse sera articulée comme suit :

Chapitre I : Nous aborderons dans le premier chapitre, un état de connaissance sur le phosphore, son origine et son état dans l'environnement. Cet état de connaissance sera un support utile pour la compréhension de la suite du manuscrit.

Chapitre II : Nous présenterons une description de la cristallisation dans le milieu aqueux des différents phosphates et des paramètres influençant cette cristallisation.

Introduction générale

Ces notions sont fondamentales et représentent l'outil que nous utiliserons pour suivre la cristallisation et l'identification des phosphates.

Chapitre III : Un état de connaissance sur les études antérieures qui ont porté sur la cristallisation de la struvite en milieux aqueux et caractérisation cristalline.

Ces notions relevées de la littérature et présentées dans les trois premiers chapitres seront un support fondamental et utile pour la partie expérimentale, que nous présentons dans les chapitres suivants :

Chapitre IV : Comme première partie expérimentale, nous tenterons de déterminer les conditions optimales de pH de cristallisation de la struvite dans une eau usée synthétique à température constante et de proposer des solutions de mieux en mieux optimisées pour la déphosphatation d'un effluent. La cristallisation de la struvite sera suivi dans un modèle conductimétrique dont le principe sera explicité dans ce chapitre. Les paramètres conductimétriques et la caractérisation de la phase solide par différentes méthodes physico chimiques (IRTF, MEB, DRX,) et de la phase liquide (spectrophotométrie) ainsi que la détermination du taux de conversion des phosphates de la phase liquide vers la phase solide, permettront d'identifier la meilleure condition de pH pour une déphosphatation maximale des eaux.

Chapitre V : Dans une deuxième approche expérimentale, utilisant la modèle conductimétrique et dans les conditions expérimentales définies dans le chapitre précédent, nous nous proposerons d'éliminer les phosphates sous forme de struvite à partir d'eaux phosphatées réelles : Eau usée urbaine de Sidi Bel Abbes, eau usée de l'usine de fabrication de détergents Henkel, eau usée urbaine de Temouchent, eau du Lac de barrage Sarno (Sidi Bel Abbes) et eau de Oued Mekkera (Sidi Bel Abbes).

Chapitre VI : Dans le cadre de la valorisation de la struvite comme fertilisant en agriculture, une analyse élémentaire des échantillons de struvite en particulier la détermination des teneurs en métaux lourds permettra de rechercher s'il existe une contamination aux ETM et éventuellement s'il existe un risque toxique.

Enfin, pour conclure, les résultats seront discutés et les conclusions orientées en faveur de l'utilisation des ressources renouvelables en phosphore pour une gestion efficace du traitement des eaux phosphatées.

*Synthèse
bibliographique*

CHAPITRE I

Introduction :

Le phosphore symbolisé P dans le tableau périodique des éléments est un minéral abondant dans l'organisme humain et dans l'environnement. Il se trouve quasiment partout dans la nature, c'est un élément essentiel à la vie et l'élément limitant principal à la croissance des plantes aquatiques (**Grobbelaar et House, 1995 ; Rodier, 1995**). Dans l'environnement, il se retrouve souvent lié à d'autres éléments chimiques au sein de très nombreuses molécules (**Rodier, 1995 ; Lacour, 2005**). Il peut être retrouvé dans les eaux d'alimentation, les rejets d'eaux usées et souvent il est retrouvé dans les aliments (**Rodier et al., 1996 ; Carpenter et al., 1998**).

Le phosphore n'a pas de toxicité propre et ne présente pas de risque sanitaire direct (**Rodier et al., 1996**). Il peut néanmoins provoquer des dommages très importants à l'environnement. Il est présent dans les eaux sous formes de phosphates. Ces derniers peuvent être responsables de la dégradation de la qualité des eaux. En effet, non toxiques en eux-mêmes pour la vie animale et végétale, ils portent atteinte à l'environnement dès qu'ils sont en fortes concentrations puisqu'ils contribuent à enrichir les milieux aquatiques de matières nutritives assimilables par les algues qui prolifèrent par la suite. La présence des phosphates associée à celle des nitrates à fortes concentrations dans les eaux favorise le développement massif d'algues, lesquelles conduisent à une très grande pollution, appelée eutrophisation (**Youcef et Achour, 2005**).

L'eutrophisation est une forme singulière mais naturelle de pollution de certains écosystèmes aquatiques qui se produit lorsque le milieu reçoit trop de matières nutritives et une prolifération anarchique d'algues (**CNRS, 1939**). Les algues ne constituent pas uniquement un danger pour la santé de l'homme mais également pour la faune et la flore, soit à l'ensemble de l'écosystème aquatique (**Chamayou, 2009**). En effet, quand l'algue meurt, elle est décomposée par de nombreuses bactéries qui utilisent l'oxygène de l'eau pour respirer. Il s'ensuit que l'eau peut-être temporairement appauvrie en oxygène (hypoxie) ce qui menace la survie des autres êtres vivants dans le milieu (**Rodier et al., 1996**). Il est donc important de lutter contre

le phénomène d'eutrophisation et de réduire les apports en phosphore dans les effluents aqueux. Pour ce faire il existe deux méthodes principales d'élimination du phosphore dans les eaux naturelles et usées (Hanhoun, 2011). La première méthode est la déphosphatation chimique, elle est basée sur des phénomènes de précipitation par utilisation de sels de calcium, de fer ou d'aluminium. La deuxième est la déphosphatation par des procédés biologiques qui sont basés sur une suraccumulation du phosphore dans la biomasse (Cabanes, 2006).

I. Notions sur le phosphore :

Le phosphore a été découvert en 1669 par l'alchimiste allemand Hennig Brand, c'est un élément chimique non métallique réactif de symbole P (Vollenweider, 1968). C'est le 11ème élément le plus abondant de la croûte terrestre, son abondance est de 1050 mg/kg. C'est aussi le 13ème élément découvert et le 15ème élément dans la classification périodique, sa masse molaire est de 31 g.mol⁻¹ (Figure I.1) (Rodier, 1995 ; Gordinot, 2012).

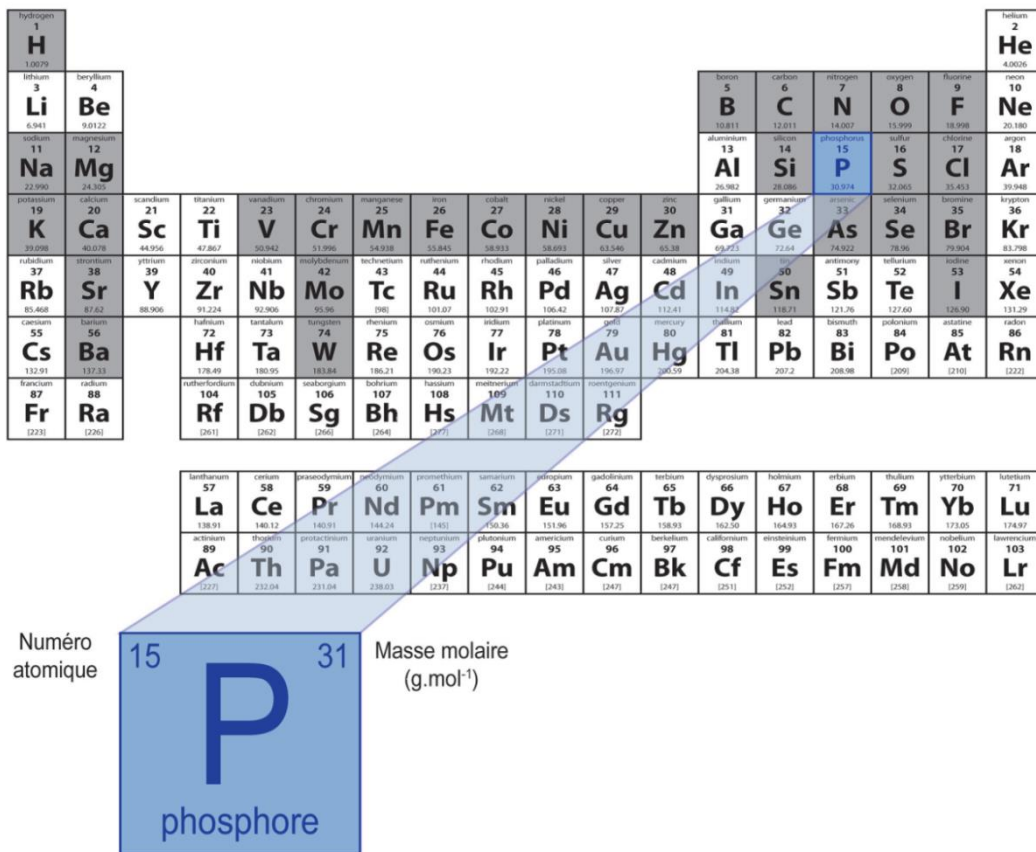


Figure I.1 : Situation du P dans le tableau périodique (Rodier, 1995)

À l'état naturel, le phosphore établit souvent des liaisons avec l'oxygène et très rarement avec le carbone. En effet, il se retrouve très souvent lié avec des éléments chimiques au sein de très nombreuses molécules (**Gordinot, 2012**).

Le phosphore se trouve dans le corps humain sous forme de phosphates de différents composés dont le calcium (phosphates de calcium), le sodium, le potassium. L'organisme a une réserve de 700 g de phosphore. Environ 85% du phosphore contenu dans un organisme humain se trouve dans les dents et les os (**Metahri, 2012**).

À l'état pur et naturel, il se trouve sous quatre formes allotropiques: le phosphore blanc (ou jaune), le phosphore rouge, le phosphore noir (voir Figure I.2(a)) et le phosphore violet, cette dernière étant dépourvue d'importance industrielle. Le phosphore blanc est une substance incolore solide ou d'aspect cireux qui fonce à la lumière et luit dans l'obscurité (phosphorescence). Il s'enflamme spontanément au contact de l'air, en brûlant avec une flamme bleue et en dégageant une odeur alliécée caractéristique, plutôt désagréable. La forme rouge est la plus stable (**Godinot, 2012**).

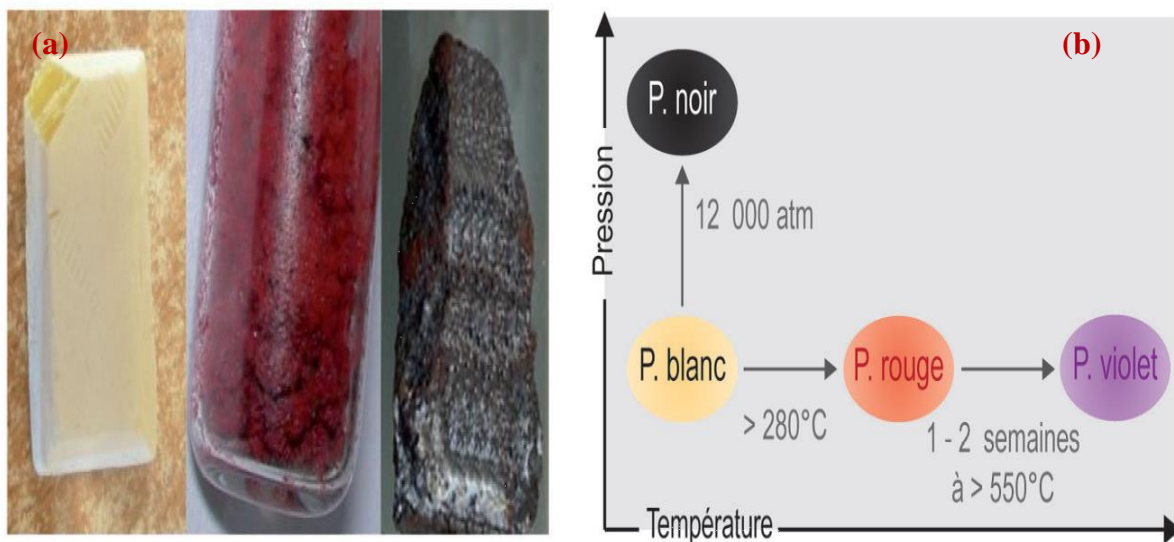


Figure I.2 : Présence du phosphore dans la nature
 (a) Formes et couleurs du phosphore ; (b) Transformation des formes allotropiques du phosphore en fonction de la température (**Gordinot, 2012**)

Sous l'influence de la température, le phosphore se transforme d'une forme à une autre. En effet lorsque la température est supérieure à 500°C, le phosphore rouge se transforme en phosphore violet et le phosphore blanc se transforme en phosphore noir. Par contre, le phosphore blanc est un élément pyrophorique qui se transforme lentement sous l'influence de la lumière et de la chaleur (température supérieure à 280°C) en phosphore rouge (Figure I.2 (b)) (Gordinot, 2012).

Le phosphore n'existe pas à l'état brut dans la nature. Il s'y trouve sous forme de phosphates. En effet lorsque l'anhydride phosphorique (P_2O_5) est en présence d'eau, il forme l'acide phosphorique (H_3PO_4). L'acide phosphorique, en présence de bases, donne des phosphates (Banas et Lata, 2006).

I.1 Les composés phosphorés :

Le phosphore est présent dans la nature sous forme de phosphates dont la teneur est exprimée en gramme de (PO_4 , de P_2O_5 ou de P) par litre. Il existe plusieurs formes de phosphates susceptibles d'être présents dans les eaux (Banas et Lata, 2006) :

-Les phosphates organiques $R-PO_4$ qui sont à la base des molécules carbonées associées à des molécules de phosphates. Ils ont la structure d'un groupe de phosphate lié à un radical R. La formule développée s'écrit comme suit :

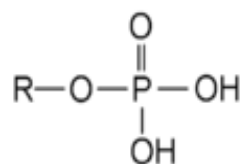


Figure I.3 : Formule développée des phosphates organiques (Banas et Lata, 2006)

- Les orthophosphates avec le préfixe "ortho" (souvent utilisé avec les acides les plus hydratés) contiennent l'anion PO_4^{3-} . L'orthophosphate est un minéral naturel qui se présente sous forme de tétraèdre (voir la figure I.4).

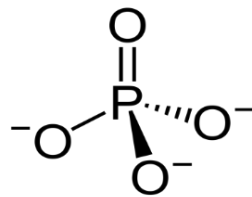


Figure I.4 : Formule développée des orthophosphates (**Banas et Lata, 2006**)

- Les polyphosphates sont des sels ou des esters d'oxyanions polymères formés à partir d'unités structurales tétraédriques PO_4 liées ensemble par le partage d'atomes d'oxygène. Les polyphosphates peuvent adopter des formes linéaires ou cycliques (Figure I.5 (a) et (b)). La structure de l'acide tripolyphosphorique illustre les principes qui définissent les structures des polyphosphates. Cet acide se compose de trois unités PO_4 tétraédriques reliées entre elles par le partage des centres d'oxygène. Pour les chaînes linéaires, les groupes de phosphore terminaux partagent un oxyde et les autres centres de phosphore partagent deux centres (**Banas et Lata, 2006**). La formule développée se trouve ci-dessous :

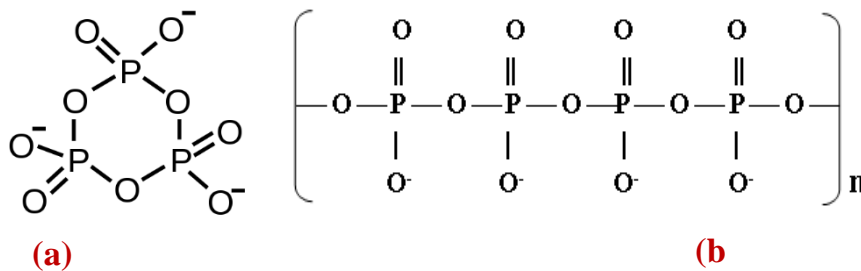


Figure I.5 : Formules développées des polyphosphates
 (a) Formule cyclique ; (b) Formule linéaire (**Banas et Lata, 2006**)

Les phosphates condensés tels que les acides pyrophosphoriques et métaphosphoriques, font tous partie des polyphosphates. Ils sont d'origine naturelle ou industrielle et sont généralement instables. Ces composés très réactifs sont rapidement hydrolysés et sont présents en faibles proportions dans les eaux naturelles (**Aminot et al., 1993**).

Le phosphore total est composé de phosphore inorganique + phosphore organique (**Andrieux et Aminot, 1997**). Les deux formes peuvent se retrouver sous formes dissoutes et/ou particulaires (associés aux particules en suspension, de sédiment, ou sol) (**Banas et Lata, 2006**).

Le phosphore inorganique: désigne selon **Andrieux et Aminot (1997)**, le phosphore minéral apatitique, le non apatitique et la forme adsorbée. La forme apatitique se trouve généralement sous forme de sels solubles cristallisés liée au calcium ou encore au manganèse et plus particulièrement aux fluoroapatites et hydroxyapatites, qui comptent parmi les formes les moins solubles des phosphates de calcium (**Bchitou, 2001**).

Le phosphore organique : représente l'ensemble des produits intermédiaires de la dégradation de la matière organique qui s'hydrolysent exo enzymatiquement en orthophosphates (**Aminot et al., 1993**).

Le phosphore total se trouve lié sous forme de molécules phosphatées. Plusieurs études (**Marcia et Neafus, 1980 ; Leroux et al., 1987 ; Boers et Vanhese, 1988 ; Golterman et De Groot, 1994**), sont en accord sur le fait que ces dernières se décomposent ou s'associent avec des acides. Leur adsorption sur les sédiments est influencée par la température, le pH ainsi que par la nature du sédiment et sa granulométrie. Cette adsorption se fait par des liaisons de type van der waals et par échange des ligands OH^- des hydroxydes métalliques (**Lijklema, 1980**).

I.2 Cycle biogéochimique du phosphore :

Le cycle du phosphore est un cycle biogéochimique majeur car il ne possède pas de composante gazeuse, par conséquent, il n'affecte pratiquement pas l'atmosphère (**Deaton et Winebrake, 1999**). La figure I.6 illustre le cycle biogéochimique du phosphore. Les principaux réservoirs et les principaux processus d'échange du phosphore entre ceux-ci y sont représentés. Le phosphore inorganique extrait de la roche est transporté par les rivières vers les océans. Une fraction de ce phosphore est absorbée par les organismes vivants. Cet échange se résume par le processus de

libération et d'absorption : il est absorbé par les plantes et transféré aux animaux par leur alimentation. Une fois la matière organique morte, le phosphore contenu dans les organismes vivants est transféré vers les organismes morts (processus de mortalité) (Deaton et Winebrake, 1999).

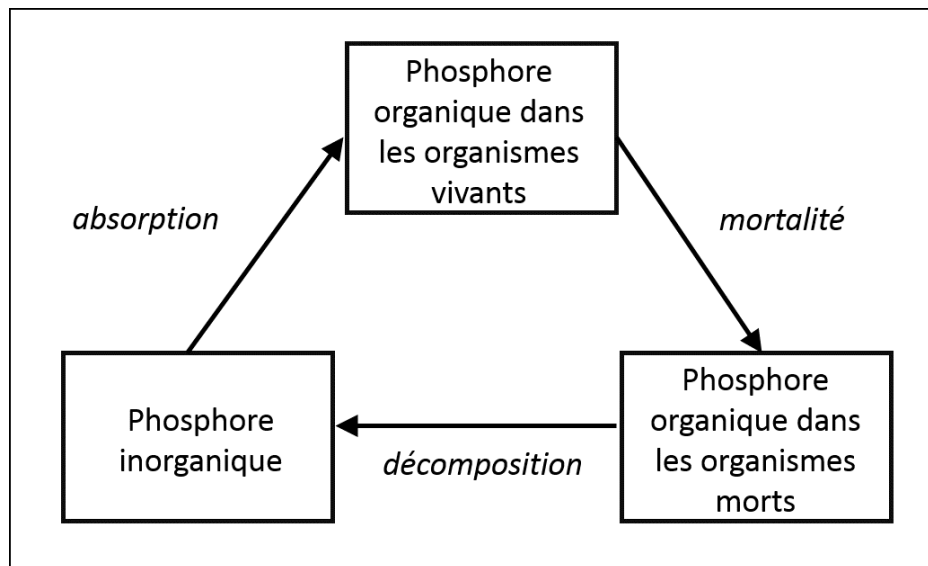


Figure I.6 : Cycle du phosphore (Deaton et Winebrake, 1999)

Le processus de décomposition transforme le phosphore organique contenu dans les organismes morts en phosphore inorganique qui est intégré aux sédiments. Éventuellement, ces sédiments sont transformés en minéraux et en roches ainsi le cycle recommence (Deaton et Winebrake, 1999). Dans ce sens, Grouz (2015), indique que le cycle du phosphore se limite au final à la transformation des formes minérales (phosphates) en formes organiques (esters phosphoriques d'acides organiques présents dans les lipides et les acides nucléiques) et à la reminéralisation par hydrolyse du phosphore organique en phosphates.

I.2.1 Cycle terrestre du phosphore :

Dans la géosphère, le phosphore provient des minéraux peu solubles tels que l'hydroxyapatite, un sel de calcium dont les gisements constituent la plus grande

réserve de phosphates dans l'environnement. Le phosphore soluble issu des minéraux phosphatés et d'autres sources comme les fertilisants, est prélevé par les végétaux et incorporé dans les acides nucléiques formant le matériel génétique des organismes. La minéralisation de la biomasse par la décomposition microbienne fait retourner le phosphore dans la solution, à partir de laquelle il peut précipiter sous forme minérale **(Manahan, 2000)**.

Le phosphore est retrouvé essentiellement dans les roches ignées comme les apatites et les dépôts sédimentaires **(Castillon, 2005)**. Il est solubilisé par les processus en partie biologique d'altération des roches et ainsi introduit dans le cycle de la matière organique, en constituant un élément indispensable aux fonctions vitales. Sa rareté en fait un élément souvent limitant de la croissance autotrophe, tant dans les milieux terrestres que dans les milieux aquatiques **(Castillon, 2005)**.

Dans les sols, moins de 0.1% du phosphore total se trouve sous forme de phosphates libres dans la solution du sol **(Rodier, 1995)**. Cette fraction est souvent plus importante dans les eaux. Aux pH rencontrés dans les eaux de surface et la phase aqueuse des sols, le phosphore inorganique dissous existe sous la forme d'ions HPO_4^{2-} . Cette forme représente la fraction la plus active biologiquement et chimiquement, ce qui lui confère un rôle central dans le cycle du phosphore **(Rodier, 1995)**.

I.2.2 Cycle aquatique du phosphore :

Le phosphore est transféré par érosion des milieux terrestres aux milieux aquatiques puisque les pertes sous formes dissoutes de ce dernier, par lixiviation, sont extrêmement faibles **(Grouz, 2015)**.

Les activités humaines entraînent une très importante augmentation des flux de phosphore du milieu terrestre aux systèmes aquatiques, entraînant l'eutrophisation des eaux douces et des zones côtières **(Billen et al., 1999 ; Smil, 2000 ; Billen et al., 2005 ; Neal et Heathwaite, 2005)**.

Dans les milieux aquatiques, la présence des nitrates est abondante en raison du lessivage des sols. Ceci fait du phosphore l'élément limitant principal lors de la détermination d'une pollution engendrée par ces nutriments (**Johnstone, 1908 ; Nixon et al., 1986**). Le phosphore des terres agricoles se transmet vers les eaux de surface par deux principales voies selon **Oenema et Roest (1998)**. Celles-ci sont citées ci-dessous:

I.2.2.1 Erosion et l'eau de ruissellement :

L'érosion et le ruissellement des sols se voient plus sur les zones ayant un taux d'infiltration élevé du phosphore vers les sols. L'infiltration est faible lors des chutes de pluie sur les sols (**Braun et Leuenberger, 1991**).

Le transfert du phosphore des sols vers les milieux aquatiques est étroitement associé aux périodes de pluie et aux écoulements de surface. Les écoulements sont d'origines diverses : ruissellement hortonien, sur surface saturée et de sub-surface. Chacun correspondant à des modalités et des potentialités spécifiques de transfert du phosphore, ils ne sont pas systématiquement érosifs (Figure I.7) (**Dorioz, 2013**).

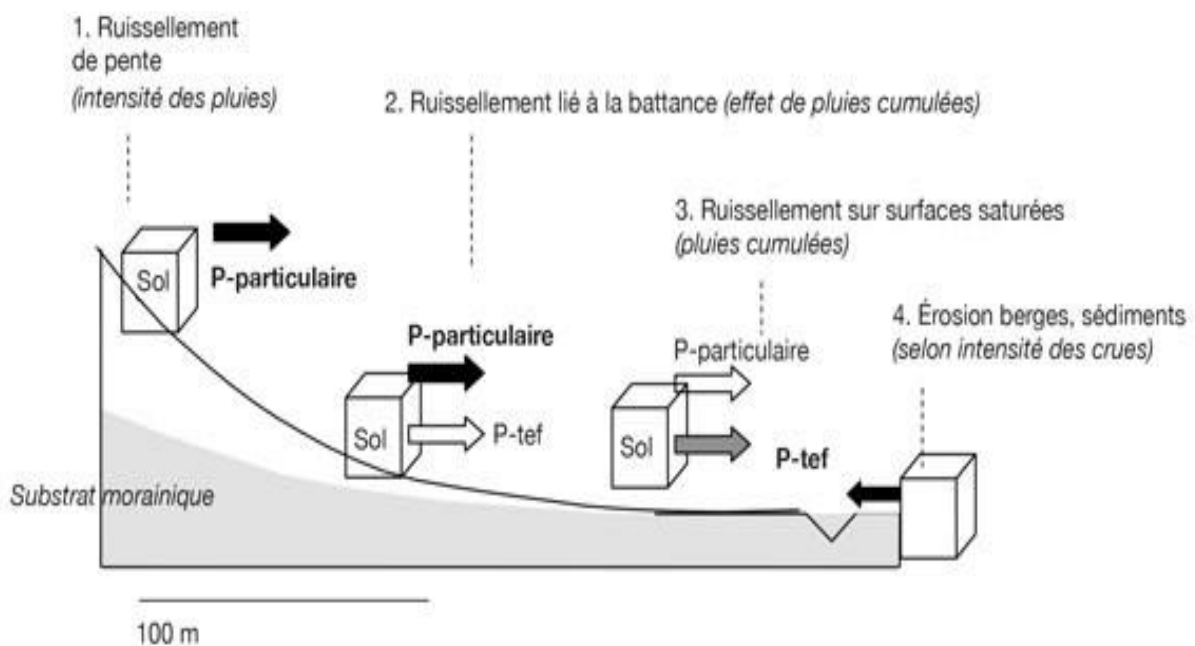


Figure I.7 : Transfert du phosphore des sols vers les eaux de surface (**Dorioz, 2013**)

L'intensité du transfert sols-eaux dépend de la teneur du phosphore à la surface du sol et donc des pratiques culturales qui aboutissent à sur-concentrer le phosphore en surface, soit de façon constante, soit d'une façon temporaire (**Dorioz, 2013**).

I.2.2.2 L'écoulement souterrain:

Le drainage souterrain des terres agricoles et leur fertilisation parfois excessive lors des manipulations d'agriculture, contribue à la mauvaise qualité de l'eau. Cette contribution se fait en apportant de grandes quantités de phosphore, d'azote, de matières en suspension et de coliformes fécaux dans les rivières et les lacs (**Némery et al., 2005**).

La pollution des eaux souterraines par le phosphore a été peu étudiée comparée à celle induite par les nitrates ou les pesticides. Le rôle potentiel des nappes d'eaux souterraines en tant que vecteur de propagation dans les relations nappe-rivière est la cause principale de cette pollution. Il fait intervenir l'effet capacitif des aquifères (stockage et déstockage) (**Grouz, 2015**).

L'écoulement souterrain du phosphore s'explique par le niveau de saturation des processus d'adsorption des orthophosphates sur la fraction particulaire des couches supérieures du sol qui donne lieu à un lessivage du phosphore (**Heckrath et al., 1995**). D'après **Leon et al. (2001)**, le contrôle des sources diffuses de phosphore est difficile puisque les zones tampon permettent de retarder le transfert du phosphore par stockage. Une fois dans les rivières, le phosphore est très chimiquement et biologiquement actif, il subit de nombreuses transformations et se déplace entre les particules et les phases dissoutes. Les rejets directs de phosphates ou la dégradation microbienne des formes organiques du phosphore accroissent les concentrations en orthophosphate, une partie de cette dernière s'adsorbe sur la phase minérale en suspension pour s'infiltrer sur les eaux souterraines par la suite (**Mainstone et Parr, 2002**).

I.3 Les sources du phosphore :

Le phosphore est présent naturellement dans certaines roches. Il se trouve aussi présent dans les sols. En effet, certains phosphates peuvent être retenus par les particules du sol lors des infiltrations des eaux dans ce dernier (**Mybeck, 1989**).

Le phosphore est aussi retrouvé dans :

I.3.1 Les aliments :

Le phosphore est très largement présent dans les aliments, surtout dans les aliments riches en protéines. Il est présent en grande quantité dans le lait et les produits laitiers ainsi que dans les viandes et substituts tels que les haricots, les lentilles, les noix et les produits céréaliers. Le phosphore est présent en plus petites quantités dans les légumes et les fruits (**Rodier et al., 1996**).

I.3.2 L'eau d'adduction :

Des concentrations en phosphates sont généralement présentes dans les eaux brutes utilisées pour la production d'eau potable. Toutefois ces teneurs en phosphates ne présentent aucun risque sanitaire pour la santé humaine (**Carpenter et al., 1998**).

En effet, l'eau brute est issue de différentes sources généralement souterraines qui sont moins sensibles à des pollutions accidentelles et inaccessibles à d'éventuels actes malveillants. Cependant elle peuvent contenir des teneurs en phosphates qui sont issus parfois de l'infiltration des sols (**Carpenter et al., 1998**).

I.3.3 Les rejets de phosphore :

Les rejets de phosphore sont produits à grandes quantités et par divers moyens. Les urines contiennent majoritairement des phosphates inorganiques (**Petry et al., 2002**).

D'autre part, les phosphates sont présents dans les rejets d'eaux usées domestiques et provenant généralement des produits de nettoyage utilisés quotidiennement (**Rodier et al., 1996**). En effet, de nombreux détergents contiennent des phosphates tels que les lessives textiles et produits vaisselles. Dans ce sens, plusieurs démarches ont été

effectuées afin de réduire la consommation de détergents ou encore diminuer les teneurs des phosphates dans ces derniers (**Banas et Lata, 2006**).

II. La pollution phosphatée :

Lorsque le phosphore est présent à de fortes concentrations dans l'environnement, il doit être considéré comme un polluant. En effet, des teneurs supérieures à 0.1mg/L dans l'eau, constituent un indice de pollution (**Rodier et al., 1996 ; Jarvie et al., 2004**). C'est surtout par l'intermédiaire des perturbations des écosystèmes aquatiques que le phosphore a des répercussions sur l'être humain (**Carpenter et al., 1998**).

Les rejets phosphorés dans les écosystèmes aquatiques contribuent à l'eutrophisation et à la prolifération végétale excessive dans ces derniers, ainsi ils sont à l'origine d'un dysfonctionnement des écosystèmes marins (**Rodier et al., 1996**). L'excès de phosphore induit à des nuisances liées à une croissance excessive du phytoplancton ainsi que des algues épiphytes et benthiques et des développements algaux importants qui conduisent à la dystrophisation (eutrophisation accélérée) des lacs et des rivières (**Miquel, 2003**).

II.1 L'eutrophisation :

L'eutrophisation des eaux est l'un des problèmes environnementaux majeurs. Les effets visibles engendrés par cette pollution sont le développement planctonique, la prolifération des algues et des macrophytes (**Durrant et al., 1999 ; Daouda, 2010**).

Selon **Ramade (1981)**, les principales phases de l'eutrophisation des eaux peuvent être schématisées comme suit (voir figure I.8) : une pollution croissante (N+P) suivie d'une prolifération des algues avec décomposition anaérobie et dégradation extrême du milieu.

La première étape n'est pas forcément négative pour les milieux car ces derniers s'enrichissent au niveau de chaque maillon de la chaîne trophique. La seconde étape voit par contre une grande partie de la faune disparaître au profit d'organismes dits inférieurs (**Ramade, 1981**).

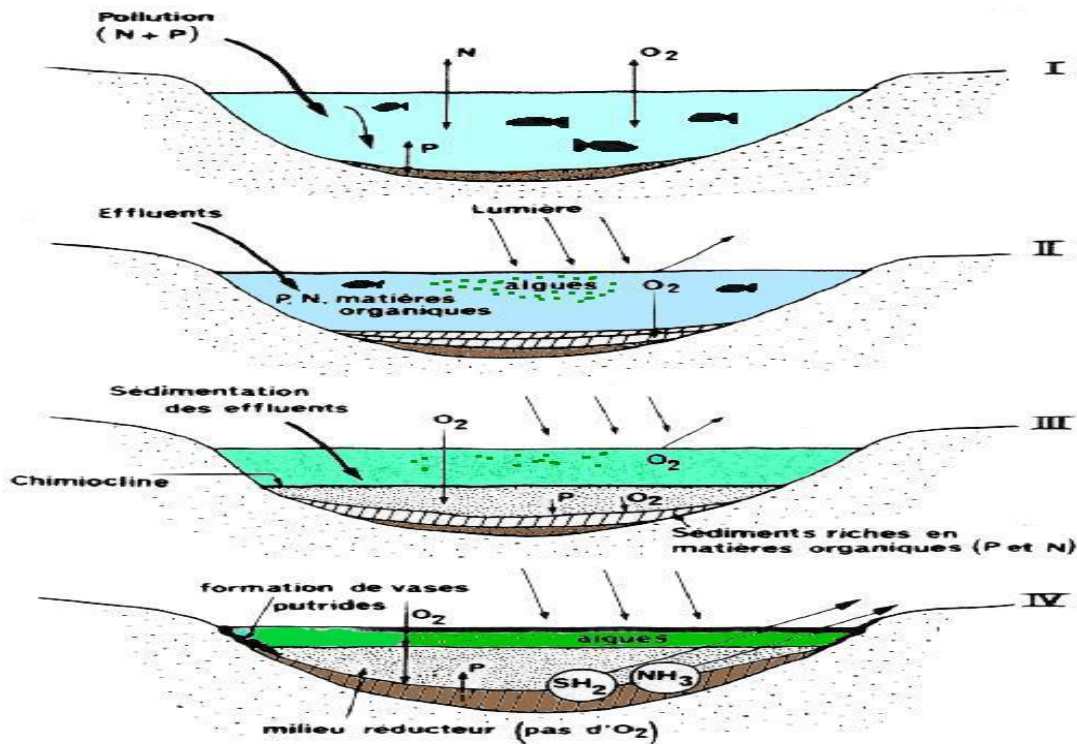


Figure I.8 : Les principales étapes de l'eutrophisation (Ramade, 1981)

Le rythme de développement des différentes phases dépend de l'environnement des milieux aquatiques : occupation des bassins versant, flux et nature des polluants, la luminosité, l'hydrologie (Ramade, 1981).

Le dysfonctionnement écologique aboutit à une prolifération des macrophytes qui concernent les végétaux flottants qui peuvent être émergés ou immergés. Le développement des macrophytes commence généralement aux abords des plans d'eau suite à des apports en nutriment et en matière organique (Coetzee et Hill, 2008).

Selon Cabanes (2006), l'eutrophisation d'un milieu aquatique désigne son caractère eutrophe, riche en éléments nutritifs initialement sans caractère négatif. Elle est souvent employée pour désigner le déséquilibre qui résulte d'un apport excessif de nutriments. L'eutrophisation désigne donc l'enrichissement d'un milieu aquatique (lac, réservoir, cours d'eau ou rivage marin) en sels minéraux, entraînant une prolifération des plantes aquatiques (Lacour, 2005).

D'après **Semaoune (2008)**, l'eutrophisation des lacs et des réservoirs se classe parmi les paramètres de pollution des eaux les plus répandus. Au cours des vingt dernières années, le terme "eutrophisation" a été employé pour décrire l'enrichissement des plans d'eau par l'apport artificiel et indésirable de substances favorisant le développement végétal. Cependant, le terme d'eutrophisation est couramment utilisé pour désigner un plan d'eau caractérisé par une accumulation de matière végétale qui peut entraîner des altérations de la qualité de l'eau et entraver l'utilisation de cette ressource vitale pour l'homme (**Bernard, 2001**).

L'eutrophisation se caractérise principalement par la disponibilité biologique en azote et en phosphore (**Féray, 2000**). Les nitrates étant surtout produits par l'activité des bactéries nitriques du sol et sont très solubles. Lorsqu'ils ne sont pas absorbés par les plantes, les nitrates sont aisément lessivés par les eaux d'infiltration. Par contre, les phosphates (composés phosphorés) sont peu solubles et les petites quantités qui s'échappent avec les eaux d'infiltration se trouvent généralement sous forme de particules (**Lacour, 2005**).

Selon **Durrant et al. (1999)**, lorsque la concentration en phosphore est supérieure à 0.1mg/L, le phénomène d'eutrophisation dans une eau se produit. En temps normal la concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0.01mg/L.

Les conséquences de l'eutrophisation des eaux de surfaces sont multiples. Le développement excessif d'algues augmente la turbidité des eaux de surface, modifie leur couleur et peut être une source d'odeurs nauséabondes. Il s'ensuit également un appauvrissement du nombre d'espèces de poissons (**Metahri, 2012**).

II.1.1 Facteurs de contrôle de l'eutrophisation :

Afin de limiter le phénomène d'eutrophisation, il est nécessaire de connaître les différents facteurs de contrôle de l'eutrophisation (**Daouda, 2010**).

II.1.1.1 Les nutriments:

Les nutriments sont nécessaires au métabolisme des végétaux et organismes vivants, mais l'augmentation des apports de matière organique et surtout d'azote et/ou de phosphore est souvent tenue pour responsable des phénomènes de prolifération des plantes aquatiques. Le phosphore est souvent considéré comme facteur limitant en eau douce (**Smith et al., 1999**). Cependant le rôle de l'azote ne doit pas être sous-estimé. Après avoir touché les lacs puis les rivières, l'eutrophisation engendrée par l'augmentation des apports de sels nutritifs azotés et phosphorés a atteint de nombreux estuaires dans le monde et même de vastes zones côtières peu profondes (**Smith et al., 1999**).

Selon **Daouda (2010)**, pour ces phénomènes, il est primordial d'établir un bilan des nutriments dans le biotope en prenant en compte si possible l'évolution au cours du temps, des différents paramètres impliqués dans ces processus. Ces nutriments ont trois origines : les apports directs par les précipitations tombant sur le plan d'eau, les apports par les cours d'eau en provenance des bassins versants et les apports provenant de rejets anthropiques directs dans le plan d'eau.

II.1.1.2 La matière organique :

Les apports importants de matière organique peuvent être une source de perturbation dans un écosystème aquatique avec une consommation de l'oxygène dissous lors de la décomposition de la matière organique. L'origine de l'excès de ces apports peut être endogène (forte production primaire). La désoxygénation des eaux se manifeste alors en profondeur, où le phytoplancton sédimente et où la lumière est insuffisante pour que la production primaire contribue à la réoxygénation des eaux. Une augmentation importante de la mortalité de la faune la plus sensible est alors observée (**Pouriot et Meybeck, 1995**).

II.1.1.3 L'azote:

L'azote apporté au milieu provient de trois sources principales (**Aminot et al., 1990**):

-Rejets domestiques : l'azote est presque en totalité sous forme d'azote organique (urée, acide urique, créatinine) et d'azote ammoniacal.

-Rejets industriels : selon l'activité industrielle, les concentrations d'azote dans le rejet sont très variables.

-Les industries les moins polluantes, telles que la fabrication de pâte à papier.

II.1.1.4 Le phosphore :

Le fait que les apports diffus du phosphate par lessivage des sols soient minoritaires s'explique par la faible solubilité du phosphore présent dans les sols et particulièrement des formes minérales constituées par des phosphates de fer et d'aluminium (**Daouda, 2010**). La majeure partie du phosphore qui est appliquée comme engrais ou restituée par la décomposition de la matière organique est rapidement convertie en forme insoluble. Pour cette raison, des concentrations de phosphore dissous inférieures à 0.01mg/L sont fréquemment retrouvées dans les sols. Le phosphore provenant d'apports diffus parvient aux cours d'eau principalement sous forme particulaire et par ruissellement de surface quelles que soient ses origines : organiques (phospholipides, phosphoprotéines...) ou minérales (phosphates et polyphosphates) (**Daouda, 2010**).

II.1.1.5 Le facteur humain :

La structure géologique et la géographie physique déterminent généralement les caractéristiques physico-chimiques des eaux (**Edmondson, 1970**). La perturbation et la modification du bassin versant par l'homme peuvent engendrer un transfert de nutriments vers le plan d'eau bien plus important que celui dû aux facteurs naturels. Les stations d'épuration des eaux usées et les autres sources ponctuelles du bassin versant sont les sources principales de nutriments (**Moss et al., 2005**).

Des changements de techniques de mise en valeur des terres et l'utilisation d'engrais peuvent modifier considérablement la charge nutritive des eaux de ruissellement (Moss, 2007).

II.2 La dystrophisation :

La dystrophisation (ou la prolifération excessive d'algues) est souvent liée à la pollution par les phosphates. En effet, les algues peuvent se développer à des teneurs en phosphate aussi faible que 0.1mg/L (Manahan, 2000), alors que les eaux usées municipales contiennent environ 25mg/L de phosphate (orthophosphates, polyphosphates et phosphates insoluble) (Manahan, 2000). La dystrophisation implique la perturbation d'un milieu aquatique par une richesse excessive en éléments minéraux nutritifs tels que l'azote et le phosphore qui accélèrent le processus d'eutrophisation (Lacour, 2005).

III. Déphosphatation des effluents aqueux:

La dépollution des eaux nécessite une succession d'étapes qui font appel à plusieurs traitements physiques, physico-chimiques et biologiques (Metahri, 2012).

Le traitement des eaux usées est une alternative susceptible de résoudre les différents problèmes de pollution des milieux aquatiques récepteurs (Metahri, 2012). Une baisse des rejets de phosphates ne conduira pas forcément à une réduction de la charge en phosphore des eaux de surface et usées. Une réduction et élimination de la teneur en phosphore dans les écosystèmes aquatiques est nécessaire afin de préserver et d'améliorer la qualité des écosystèmes aquatiques et préserver la santé humaine (Banas et Lata, 2006).

Certains procédés permettent d'éliminer les nutriments, dont une grande majorité de cette pollution est transférée d'une phase liquide vers une phase concentrée en boue. Il s'agit donc de réaliser essentiellement l'élimination de composés organiques biodégradables (Selghi, 2001).

Les techniques de déphosphatation peuvent être des procédés physico-chimiques basés sur les phénomènes de précipitation faisant intervenir les procédés chimiques par utilisation de sels de calcium, de fer ou d'aluminium ou sur des phénomènes d'adsorption. Des procédés biologiques qui mettent en œuvre des microorganismes assurant l'élimination du phosphore sont aussi utilisés pour la déphosphatation **(Roques, 1990 ; Cemagref, 2004 ; Cabanes, 2006)**.

Ces deux méthodes peuvent être classées en deux groupes **(Hanhoun, 2011)**: celles qui agissent dans les sites aquatiques (la lutte en aval) et celles qui agissent hors des sites aquatiques, en prévention (la lutte en amont). Les actions préventives mises en place dans la lutte en amont des cours d'eau sont variées : prévention locale par l'assainissement, déphosphatation des effluents urbains et industriels, lutte contre les apports agricoles dans les champs (lutte contre l'érosion des terres), limitation des utilisations de phosphore en particulier dans les lessives.

Les procédés biologiques font intervenir la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes au-delà de leurs besoins métaboliques **(De-Bashan et Bashan, 2004)**. Les procédés basés sur une déphosphatation chimique conduisent à une élimination chimique du phosphore au moyen de réactifs (sels de fer, d'aluminium et de calcium) qui donnent naissance à des précipités ou à des complexes insolubles, séparés de l'eau par des techniques de séparation solide/liquide. Les deux techniques peuvent être efficaces pour l'élimination du phosphore mais les précipités générés par ces méthodes ne sont généralement pas directement recyclables pour une utilisation sous une forme directement substituable aux engrais chimiques **(De-Bashan et Bashan, 2004)**.

En plus des deux méthodes d'élimination citées précédemment, l'élimination du phosphore des eaux usées peut se faire par des procédés physico-chimiques de floculation-décantation, ou des procédés biologiques utilisés dans les différentes stations d'épuration **(Corpen, 1998)**.

Les trois méthodes d'élimination sont présentées ci-dessous.

III.1 Déphosphatation dans les stations d'épuration :

Le traitement des eaux usées dans les stations d'épuration permet de réduire les apports de phosphore dans les eaux. Trois techniques peuvent être envisagées : la création de pré barrage, le traitement des eaux des tributaires ou la canalisation et déviation des eaux usées (**Daouda, 2010**).

Le principal objectif des pré barrages est de prévenir l'envasement rapide du réservoir principal par simple réduction de la vitesse d'écoulement et sédimentation des particules dont celles liées au phosphore. Les apports s'accumulent ainsi au fond du bassin et y demeurent piégés tant que la teneur en oxygène est suffisante. Les caractéristiques du pré – barrage doivent prendre en compte les paramètres optimaux de la photosynthèse (telle que l'intensité lumineuse et la température) mais aussi les teneurs en phosphore des eaux alimentant le bassin qui ne doivent pas être supérieures à 0.1 mg/L pour une assimilation optimale par les algues (**Ryding et Rast, 1994**).

Il est possible de collecter les eaux usées riches en nutriments par des canalisations et les dévier vers le réseau d'assainissement collectif puis vers une station d'épuration. Cependant, pour la réhabilitation d'un système aquatique, il est recommandé de dévier les rejets bruts ou traités en aval du système à protéger. Cette technique ne déplace pas forcément le problème vers l'aval car les enjeux ne sont pas les mêmes au niveau d'un cours d'eau ou d'un plan d'eau. L'eutrophisation sera moins marquée dans un cours d'eau avec une hydrodynamique favorable à l'auto-épuration (**Daouda, 2010**).

III.2 Déphosphatation biologique :

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation du phosphore dans la biomasse. Des teneurs de 2 à 3% en phosphore dans les boues peuvent être obtenues sous des conditions normales, celles-ci correspondent aux besoins des bactéries. Le mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (**Durrant, 1999**).

Des travaux antérieurs (**Hanhoun, 2011**) décrivent cette méthode comme étant un transfert du phosphore d'une phase liquide (eau brute) vers une phase solide (boues

activées) par stockage de boues. Cette accumulation, réalisée par des micro-organismes spécifiques, va conduire à des granules de polyphosphates. Ainsi, la boue activée s'enrichit progressivement en phosphore jusqu'à des teneurs très importantes (10% en conditions de laboratoire). Il est donc facile d'éliminer le phosphore par simple soutirage des boues en excès (**Hanhoun, 2011**).

Le traitement biologique au sens large englobe d'après **Metahri (2012)**, d'une part l'assimilation du phosphore par la biomasse pour ses besoins métaboliques et d'autre part la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes.

III.2.1 Principe de la déphosphatation biologique :

III.2.1.1 L'assimilation du phosphore:

L'assimilation du phosphore joue un rôle très important dans la déphosphatation biologique. En effet, la biomasse épuratrice (bactéries et protozoaires) se compose essentiellement de phosphore, ce qui représente de l'ordre de 1 à 2 % de la matière sèche des boues activées non déphosphatantes, exprimée en matière volatile en suspension (**Comeau, 1997 ; Metahri, 2012**).

III.2.1.2 Suraccumulation du phosphore :

La biomasse est exposée à une alternance de conditions anaérobies et aérobies dans le procédé d'élimination biologique du phosphore par boue activée. Dans le bassin d'anaérobiose, les bactéries déphosphatantes synthétisent un produit de réserve à partir de substrat facilement biodégradable des eaux usées et de l'énergie libérée par l'hydrolyse de polyphosphates. Il en résulte un relargage de phosphate dans le milieu externe. Ensuite dans le bassin d'aération, la matière organique contenue dans les eaux usées est oxydée par les bactéries. La respiration produit l'énergie nécessaire aux bactéries qui régénèrent leurs stocks de polyphosphates (**Metahri, 2012**).

Au cours de la phase anaérobie, le relargage du phosphore n'est pas linéaire en fonction du temps. Trois phases sont distinguées :

1. Le relargage rapide du phosphore : la vitesse de ce processus est indépendante de la concentration en carbone facilement assimilable essentiellement par les acides gras volatils.
2. Un ralentissement du relargage est ensuite observé en raison de l'utilisation de substrats carbonés nécessitant une hydrolyse préalable.
3. En dernier, un relargage lent dû à la maintenance de la cellule : il s'agit du relargage secondaire ou endogène. Cette étape n'est pas efficace vu qu'elle n'entraîne pas dans le bassin d'aération une réabsorption intensifiée du phosphore.

III.2.1.2.1 Facteurs de suraccumulation du phosphore :

a) Les Bactéries déphosphatantes :

Comeau (1990) indique qu'au sein de la biomasse épuratoire cohabitent quatre types de bactéries :

1. Bactéries hétérotrophes aérobies strictes assurant la dégradation du carbone.
2. Bactéries hétérotrophes aérobies facultatives responsables d'anoxie et en présence de carbone.
3. Bactéries hétérotrophes aérobies facultatives réalisant la fermentation : réaction de transformation de la matière organique en acides gras volatils en anaérobiose.
4. Bactéries autotrophes vis-à-vis du carbone, responsable de la nitrification.

b) Les poly- β -alcanoates (PHA) :

Synthétisés à partir d'acides gras volatils, les poly- β -alcanoates sont des composés carbonés qui jouent principalement un rôle de réserve énergétique de phosphore (**Metahri, 2012**).

c) La DCO facilement biodégradable :

Les bactéries déphosphatantes utilisent la source de carbone facilement biodégradable, qui est la DCO. Elle est composée essentiellement d'acides gras volatils. Les acides volatils présents dans les eaux usées sont généralement issus du processus de fermentation de molécules de plus grande taille (**Metahri, 2012**).

d) Le glycogène :

Le rôle de glycogène intervient dans les mécanismes de déphosphatation biologique (**Metahri, 2012**).

e) Les ions calcium, magnésium et potassium :

Les cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^{+} , sont relargués en phase d'anaérobiose en même temps que le relargage du phosphore. Leur présence autorise une précipitation du phosphore. Une précipitation naturelle ou biologiquement induite est donc évoquée (**Metahri, 2012**).

Le procédé de traitement biologique voit son avantage sur le fait qu'aucune demande en réactif n'est nécessaire et que les boues produites sont proches de celles obtenues avec un traitement conventionnel (**Hanhoun, 2011**).

Le rendement d'élimination du phosphore lors de la déphosphatation biologique est très largement lié à la composition des eaux usées. Lorsque les eaux brutes sont diluées, soit par des eaux parasites soit par temps de pluie, le rendement de déphosphatation peut descendre à 30–50% (**Cabanes, 2006**).

Les travaux de **Hanhoun (2011)**, indiquent que lorsque des bonnes conditions de fonctionnement d'élimination sont mises en œuvre, l'efficacité des procédés de déphosphatation biologique peut atteindre 80 à 85% d'élimination mais les rendements sont très dépendants du réglage des conditions de fonctionnement de la station d'épuration. La déphosphatation biologique, très sensible aux variations de charges et de débit, nécessite une gestion très rigoureuse.

III.3 Déphosphatation par voie chimique :

Le procédé par voie chimique consiste, selon **Durrant et al. (1999)**, à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble. Ce sel est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation. Les principaux réactifs utilisés sont des sels métalliques, plus précisément des sels d'ions trivalents tels que le fer et l'aluminium. Lors de l'ajout d'ions métalliques, il peut se former d'autres composés si les ions métalliques s'associent avec d'autres liants.

Duchène (1999) définit le traitement du phosphore comme étant une procédure qui consiste à piéger le phosphore dissous sous forme particulaire. Ce changement de phase a lieu selon lui, au contact de cations apportés soit par les eaux usées (précipitation naturelle), soit par ajout de réactifs.

Lors de l'ajout des ions ferreux, le fer se trouve en solution sous forme di- ou trivalente selon le pH. La réaction mise en jeu a besoin de beaucoup d'oxygène. Les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} sont ajoutés en excès en solution à cause des réactions compétitives en fonction de la composition de l'eau. Dans tous les cas, une bonne efficacité d'élimination est obtenue à un pH 7 (**Cabanes, 2006 ; Hanhoun, 2011**).

L'aluminium est ajouté dans la solution sous forme de sulfate d'aluminium dans la plupart du temps. Lors de son ajout, l'ion aluminium (Al^{3+}) réagit avec un ion phosphate PO_4^{3-} dans les conditions de stœchiométrie. Le sel $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ est souvent utilisé avec des effluents acides (**Hanhoun, 2011**).

Ce procédé peut réduire la concentration du phosphore dans les effluents à moins de 1mg/L. Cependant, les rendements réels de ces traitements sont très discordants (**Tymen, 1997**). Une étude des paramètres extérieurs lors de cette manipulation est nécessaire et permet d'avoir une bonne élimination. En effet le pH de l'effluent à traiter est d'une importance particulière pour la précipitation de l'aluminium. L'efficacité maximale du sulfate d'aluminium se situe aux alentours de pH (5.5 – 6.5). Cependant, pour une élimination plus efficace, le pH de la solution doit être

légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium (Tymen, 1997).

Le rendement de déphosphatation grâce aux sels de fer ou d'aluminium est plus élevé (entre 75 et 95%) lorsque les eaux usées sont chargées en phosphore (Hanhoun, 2011).

Metahri (2012) évoque les principaux mécanismes qui interviennent lors de la précipitation par voie chimique :

1. En premier lieu, la précipitation chimique de complexes hydroxo-métalliques
2. Ensuite, l'adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités.
3. Enfin la floculation et co-précipitation de matière colloïdale finement dispersée.

La déphosphatation physico-chimique se caractérise par un coût de fonctionnement non négligeable mais elle a cependant énormément d'atouts dont le rendement élevé d'élimination du phosphore et une mise en œuvre aisée (CEEP Phosphate2, 1998).

Dans le contexte économique actuel, Hanhoun (2011), affirme que les procédés de déphosphatation présentent un intérêt économique certain. Pour une récupération durable des phosphates, il est nécessaire de s'intéresser à la chimie naturelle de précipitation des phosphates sous forme de phosphates de calcium en présence de calcium ou de struvite en présence de magnésium et d'ammonium.

III.3.1 Déphosphatation chimique par précipitation de phosphate de calcium :

De nombreux auteurs (Feenstra et De Bruyn, 1979 ; Ostwald, 1891 ; Montastruc, 2003 ; Pambrun, 2005 ; Cabanes, 2006) se sont intéressés au phénomène de précipitation des phosphates de calcium, depuis les années soixante-dix. Ces travaux ont été en accord sur le fait que la concentration en calcium et en phosphates est le

principale paramètre affectant une bonne précipitation de ces derniers (**Cabanes, 2006**).

Montastruc (2003), a étudié la précipitation des phosphates de calcium par une modélisation dans un lit fluidisé, tandis que **Cabanes (2006)** l'a suivi dans une cuve agitée et un lit fluidisé.

L'ajout d'un élément comme le calcium est très fortement envisageable afin d'atteindre un état de sursaturation, le calcium soluble peut être apporté soit par Ca(OH)_2 soit par CaCl_2 (**Hanhoun, 2011**). L'avantage de la chaux CaO est qu'elle se comporte à la fois comme source de calcium et comme base, même si son utilisation ne permet pas d'envisager un contrôle simultané du pH et du rapport Ca/P dans l'effluent (**Montastruc, 2003**).

A des valeurs de pH supérieures (compris entre 9 et 10.5), il peut se former également d'autres précipités tels que les carbonates, en particulier la calcite (**Pambrun, 2005**).

Les phases de cristallisation lors de la précipitation des phosphates de calcium sont nombreuses. Des auteurs (**Feenstra et De Bruyn, 1979**) ont observé la phase amorphe du phosphate de calcium pour la première fois lors de la précipitation de l'hydroxyapatite. La règle des phases prévoit que la phase la moins stable thermodynamiquement se forme en premier (**Ostwald, 1891**).

L'étude de la précipitation des phosphates de calcium montre l'importance des constantes d'équilibre mis en jeu lors de la précipitation. En effet à faible sursaturation, aucune phase amorphe n'apparaît lors de la cristallisation (**Boskey et Ponser, 1973 ; Feenstra et De Bruyn, 1979**).

III.3.2 Déphosphatation chimique par précipitation de struvite :

La struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) précipite spontanément dans les canalisations entraînant l'obturation et posant un problème dans les stations d'épuration (**Jones, 2002**). La précipitation de la struvite permet d'éliminer à la fois le phosphore, une partie de l'azote (sous forme ammoniacale) et le magnésium. L'apparition et le

développement des cristaux de struvite suivent deux étapes chimiques : nucléation et croissance en solution. Les mécanismes de la précipitation de struvite sont vraiment complexes. Plusieurs facteurs interviennent dans ces mécanismes :

Certains auteurs (**Jones, 2002 ; Mullin, 1992**) ont évoqué les phénomènes de transfert de matière entre les phases solides et liquides, d'autres travaux ((**Aage et al., 1997 ; Ohlinger et al., 1999 ; Bouropoulos et Koutsoukos, 2000, Doyle et al., 2002 ; Le Corre et al., 2005**) ont rapporté l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques comme le pH de la solution dans laquelle la struvite peut précipiter, la température, la présence des ions étrangers, la cinétique de la réaction, l'énergie du mélange et la sursaturation

D'autre part, **Momberg et al., (1992)** confirment que les techniques de précipitation du phosphate de calcium et de struvite sont très semblables. La différence entre les deux procédés demeure dans le contrôle et le fonctionnement des paramètres opératoires (concentration, rapports molaires et pH).

Un cas majeur peut être retrouvé lors de l'une de ces techniques, le cas où le calcium et le magnésium sont présents ensemble dans la solution. Dans ce cas il y aura deux cas de figure : une précipitation de phosphate de magnésium en cas d'excès de Mg et une formation de phosphate de calcium en cas d'excès de Ca. Le facteur influant la précipitation et le type de précipité sera donc le rapport Ca/Mg (**Momberg et al., 1992**). Selon ces derniers auteurs, le pourcentage de phosphore précipité est sous forme de struvite, pour le rapport molaire Ca/Mg de 0.1.

Avec des rendements épuratoires rentables sur l'azote et le phosphore, la déphosphatation chimique permet de limiter le coût d'investissement et de fonctionnement par rapport à la déphosphatation biologique (taille et nombre de bassins biologiques, temps de marche des pompes, supprimeurs ou autres agitateurs) (**Hanhoun, 2011**).

Les méthodes de déphosphatation par voie chimique peuvent être coûteuses pour des compagnies de traitement des eaux usées (**Neethling et Benisch, 2004**). Cependant

plusieurs études ont montré l'efficacité de cette technique en atteignant l'objectif recherché et récupérer ainsi de 50 à 80% du phosphore total dans une eau phosphatée (**Battistoni et al., 1997 ; Munch et Barr, 2001 ; Yoshino et al., 2003 ; Wu et Bishop, 2004**).

D'autres études (**Hu et al., 1996**) sur la précipitation de la struvite ont permis de démontrer que cette dernière est un excellent engrais à émission lente et ne provoque pas de brûlure des racines comme les engrais traditionnels à base de phosphate d'ammonium en raison de sa basse solubilité dans les solutions de pH neutre.

Les avantages suscités dans le procédé de précipitation de la struvite ont permis d'orienter les travaux de la présente vers la déphosphatation des milieux aquatiques par précipitation de la struvite, dont la technique sera explicitée dans les prochains chapitres.

CHAPITRE II

Introduction :

La cristallisation est un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase gazeuse ou liquide de produits minéraux ou organiques, à un solide appelé cristal de structure régulière et organisée. Les particules solides formées possèdent des propriétés spécifiques (**Biscans, 2013**).

Le processus de cristallisation nécessite trois étapes : la sursaturation, la nucléation ou formation de germes stables et la croissance cristalline (**Cabanes, 2006**). Le mécanisme de cristallisation est régi par deux paramètres de base: la concentration et la sursaturation qui conduit à la nucléation, ce qui implique l'identification préalable des différents équilibres chimiques qui ont lieu en solution, à travers une approche thermodynamique des équilibres mis en jeu (**Hanhoun, 2011**).

Plusieurs formes de phosphates peuvent cristalliser dans les eaux et leur précipitation a fait l'objet de plusieurs études dans des conditions différentes dépendantes de la température du milieu réactionnel, le niveau de sursaturation des solutions, le pH initial et la concentration des différents agents de cristallisation, ce qui donne différentes phases cristallines de phosphates (**Tymen, 1997 ; Durrant et al., 1999 ; Montastruc, 2003 ; Pambrun, 2005 ; Cabanes, 2006 ; Hanhoun, 2011**).

Cependant, il est important de connaître les spécificités propres à la cristallisation de chaque phosphate. En effet, certains phosphates se forment difficilement et nécessitent l'ajout de produits apportant des ions ou l'ensemencement à l'aide des germes cristallins de l'espèce que l'on souhaite étudier. Les cristaux récupérés diffèrent d'un phosphate à un autre, de par leur structure, leur forme et leur taille (**Soudee, 1999**).

Ce chapitre permet de comprendre le phénomène de cristallisation, les étapes par lesquelles le processus se fait ainsi que les caractéristiques des différents phosphates pouvant cristalliser dans les eaux.

I. La cristallisation en solution :

La cristallisation est une opération unitaire de génie chimique. C'est un changement d'état qui conduit, une phase gazeuse ou liquide, à une phase solide appelée cristal, de structure régulière et organisée (**Libelle, 2007**).

Il existe généralement que trois types de cristallisation selon que celles-ci aient lieu en phase gazeuse, en bain fondu ou en solution. Les mécanismes fondamentaux de ces trois cristallisations sont cependant similaires, à savoir deux étapes essentielles dans l'apparition du solide. La première étape, la nucléation est celle au cours de laquelle les cristaux vont apparaître et la seconde étape est celle de leur croissance, les cristaux vont alors se développer dans la solution (**Libelle, 2007**).

I.1 Les étapes de cristallisation :

Le processus de cristallisation nécessite donc les étapes suivantes (**Cabanes, 2006**):

- l'obtention d'une solution sursaturée,
- la formation de germes stables,
- la croissance de ces germes qui donnent naissance à des cristaux.

I.1.1 La sursaturation :

Bien que la force motrice fondamentale de la cristallisation soit la différence de potentiel chimique entre la substance cristallisée et la substance en solution (en phase soluble), il est courant d'utiliser la sursaturation comme la force motrice du procédé de cristallisation. L'état de sursaturation est un état initial nécessaire pour tous les procédés de cristallisation (**Chouaib et al., 1994**).

La saturation dans une dissolution de température invariable est le terme auquel le dissolvant, toujours en contact avec le sel ne peut, plus ni prendre ni abandonner aucune portion. D'après cette définition, toute dissolution saline pouvant abandonner du sel sans que sa température change est nécessairement sursaturée (**Viollette, 1866**).

La sursaturation d'un système peut être exprimée expérimentalement de plusieurs façons à une température donnée (Tavare, 1995).

I.1.2 La nucléation :

Après que la condition de sursaturation soit réalisée, l'étape de la nucléation (ou germination) peut avoir lieu. Cette étape nécessaire dans le processus de cristallisation consiste en la formation de germes de taille suffisante pour permettre ensuite la croissance.

Le processus de nucléation est la formation de nouveaux cristaux dans une solution contenant ou pas des cristaux. L'état de sursaturation est une condition nécessaire mais non suffisante pour que la cristallisation commence au sein de la solution. Les petits cristaux naissants sont appelés germes ou nuclei et peuvent croître. Divers mécanismes peuvent amener à la formation de germes, ce qui fait que plusieurs types de nucléations peuvent être observés (Mullin, 1972 ; Ohara et Reid, 1973). Le processus de nucléation est illustré dans la figure II.1.

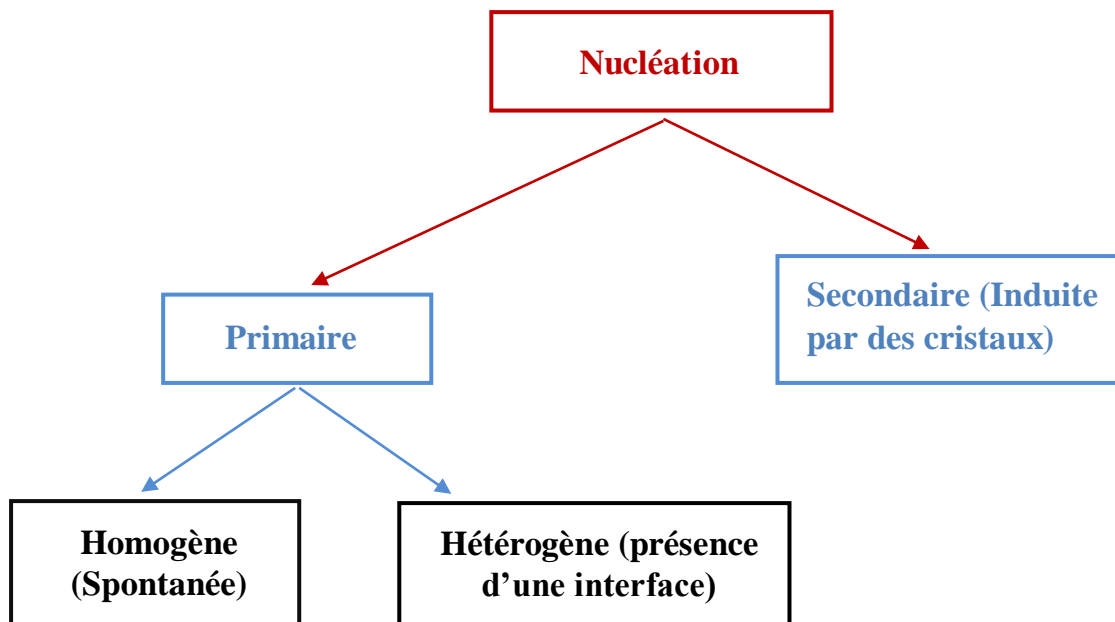


Figure II.1: Terminologies utilisées pour désigner les différents types de nucléation (Mullin, 1972)

Le processus de nucléation peut se produire soit de façon homogène, soit de façon hétérogène en présence de particules étrangères qui se comportent comme des sites de nucléation (Mullin, 1972). Différents types de nucléation peuvent intervenir (voir Figure II.1).

I.1.3 La croissance cristalline:

La cristallisation et la croissance cristalline des phosphates dépendent de la sursaturation et donc de leur solubilité. La cristallisation est une opération unitaire de génie chimique complexe qui met en jeu un certain nombre de mécanismes et de processus élémentaires à l'échelle moléculaire (Libelle, 2007).

Lors de la cristallisation, la nucléation se produit et se poursuit tant que la sursaturation se maintient à un niveau suffisant. Pendant ce temps, les cristaux croissent, ce qui contribue à diminuer la sursaturation. Il en résulte des changements de phases et des transformations polymorphiques bien avant que la solution ne soit entièrement revenue à l'équilibre. A ce dernier stade, le système peut encore évoluer par mûrissement, processus qui aboutit à une diminution considérable du nombre de cristaux (Mullin, 1972).

II. Les différents types de phosphates pouvant cristalliser dans l'eau:

Plusieurs phosphates peuvent cristalliser dans l'eau :

II.1 Phosphates de calcium :

De nombreux travaux (Eanes et al., 1965 ; Boskey et al., 1973 ; Ostwald, 1891 ; Montastruc, 2003 ; Pambrun, 2005 ; Cabanes, 2006), se sont intéressés à la précipitation des phosphates de calcium qui est déterminée en fonction de la concentration en calcium et en phosphates, mais aussi du temps.

Afin de faire précipiter les phosphates de calcium, il est nécessaire d'ajouter soit Ca(OH)_2 , soit CaCl_2 (Cabanes, 2006). Lors de la modélisation de Montastruc (2003), la source de calcium utilisée a été CaCl_2 et KOH comme bases, il en a déduit que l'avantage de la chaux (CaO) est qu'elle se comporte à la fois comme source de

calcium et base. Toutefois, son utilisation ne permet pas d'envisager un contrôle simultané en pH et en rapport Ca/P dans l'effluent lors des essais.

Les travaux menés sur la cristallisation des phosphates de calcium ont été le plus souvent réalisées à une température de 25°C et un pH compris entre 6 et 7.4, alors que selon les travaux de **Pambrun (2005)**, il apparaît qu'à des pH supérieurs compris entre 9 et 10.5, il peut se former également d'autres précipités tels que les carbonates, en particulier, la calcite.

Dans ce contexte, **Ostwald (1891)**, a découvert que la phase la moins stable thermodynamiquement se forme en premier. Tandis que **Boskey et al. (1973)**, lors de leur étude réalisée à faible saturation, ont trouvé que lors de la cristallisation de l'hydroxyapatite (HAP) qui est la forme majoritaire dans les effluents, aucune phase amorphe n'apparaît et qu'à forte saturation le contraire se produit.

D'après les observations d'**Eanes et al. (1965)**, lors de la précipitation de l'hydroxyapatite, la formation d'un sel cristallisé permet d'obtenir un produit fini plus facilement déshydratable et valorisable pouvant être réutilisé par différentes manières. De plus il est important de savoir que le précipité initial, en général amorphe, évolue vers un précipité cristallin qui peut accélérer le processus de précipitation et de cristallisation.

II.1.1 Identification de l'hydroxyapatite par spectroscopie:

Le spectre IR de l'hydroxyapatite est donné dans la figure II.2. Les pics d'adsorption IR caractéristiques de l'hydroxyapatite y sont représentés (**OH**-à 3569 et 630 cm^{-1} , **PO₄³⁻** à 1089, 1049, 961, 600, 569 et 473 cm^{-1}). La présence de bande large entre 3570 et 3320 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H de l'eau adsorbé.

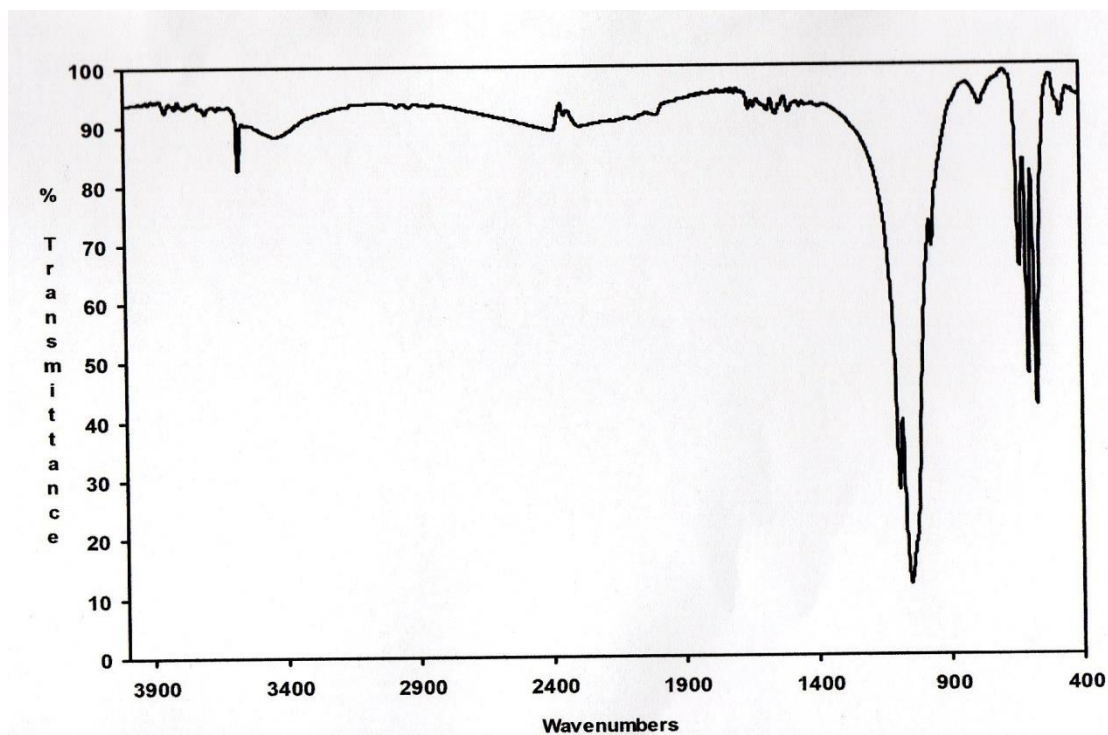


Figure II.2 : Spectre IR de l'hydroxyapatite (Hadioui, 2007)

II.1.2 Identification de l'hydroxyapatite par diffraction aux rayons X (DRX) :

Le spectre DRX de l'hydroxyapatite est présenté dans la figure II.3, la présence de celle-ci est justifiée par l'apparition d'un pic large à 2.8Å(Hadioui, 2007).

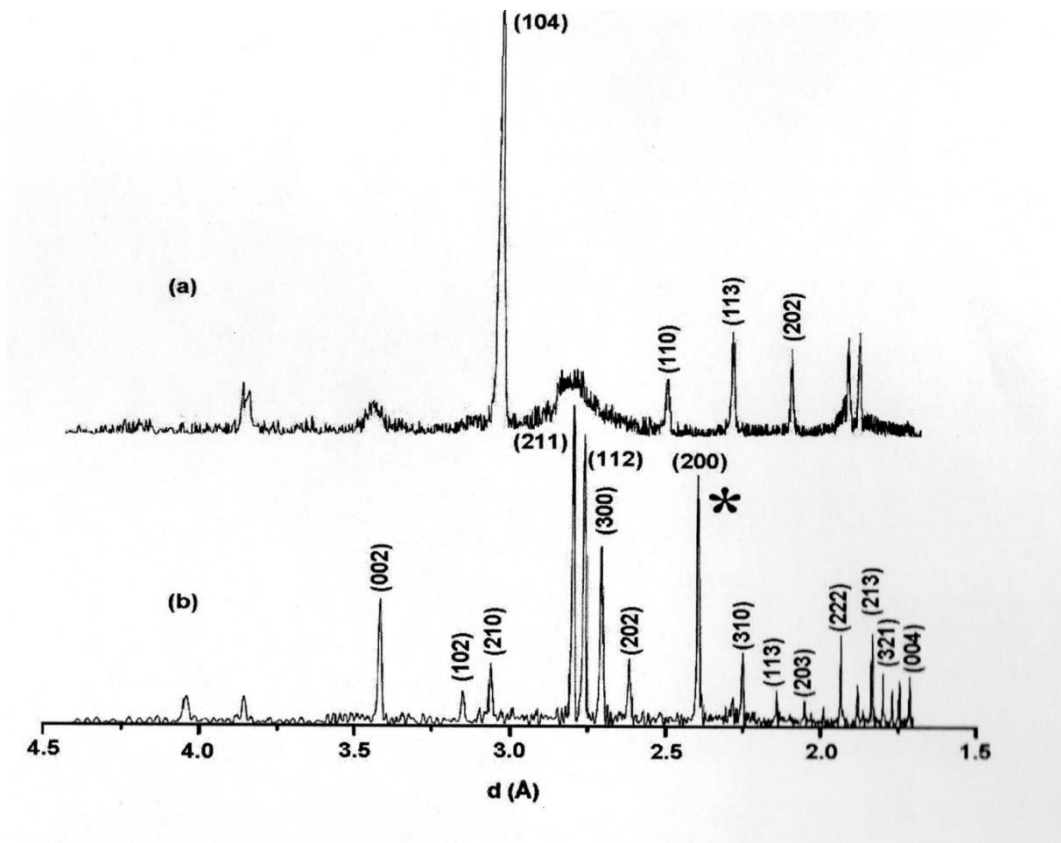


Figure II.3 : Spectre DRX de l'hydroxyapatite
 (a) Produit intermédiaire ; (b) Produit calciné lors de la synthèse de l'hydroxyapatite
 (Hadioui, 2007)

II.2 La struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) :

La formation de la struvite a fait l'objet de nombreuses études. Certains travaux antérieurs (Borgerding, 1972 ; Munch et Barr, 2001 ; Ueno et Fujii, 2001 ; Wu et Bishop, 2004 ; Yoshino et al., 2003), ont montré que le phosphore dissous peut être récupéré du surnageant anaérobie du digesteur et que la précipitation de la struvite permet de récupérer entre 50 et 80% de phosphore total.

Les cristaux synthétiques de la struvite s'obtiennent difficilement et demandent l'ajout d'un réactif magnésien. Les sources de magnésium peuvent être : MgO , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ou $\text{Mg}(\text{SO})_4$.

Le phosphate est introduit avec des ions ammonium sous forme de phosphate de monoammonium ou de phosphate de diammonium ou bien seul avec $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Banks et al., 1975 ; Burns et Finlayson, 1982 ; Sarkar, 1991).

La précipitation de la struvite a lieu pour un pH supérieur à 7 (entre 7.5 et 10) d'après Lee et al.(2003). Pour atteindre ces conditions, l'utilisation d'une base forte est nécessaire.

II.3 La dittmarite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :

La cristallisation de la dittmarite donne des cristaux plats et carrés. Ces cristaux synthétiques sont généralement obtenus par la même méthode que celle de la struvite mais en solution à 100°C . Les cristaux seront ensuite lavés avec de l'eau bouillante et séchés à plus de 100°C (Kiehl et Hardt, 1933).

II.3.1 Identification de la dittmarite par spectroscopie infrarouge:

La figure II.4 représente le spectre IR de la dittmarite. Les principales bandes caractéristiques de cette dernière y sont représentées.

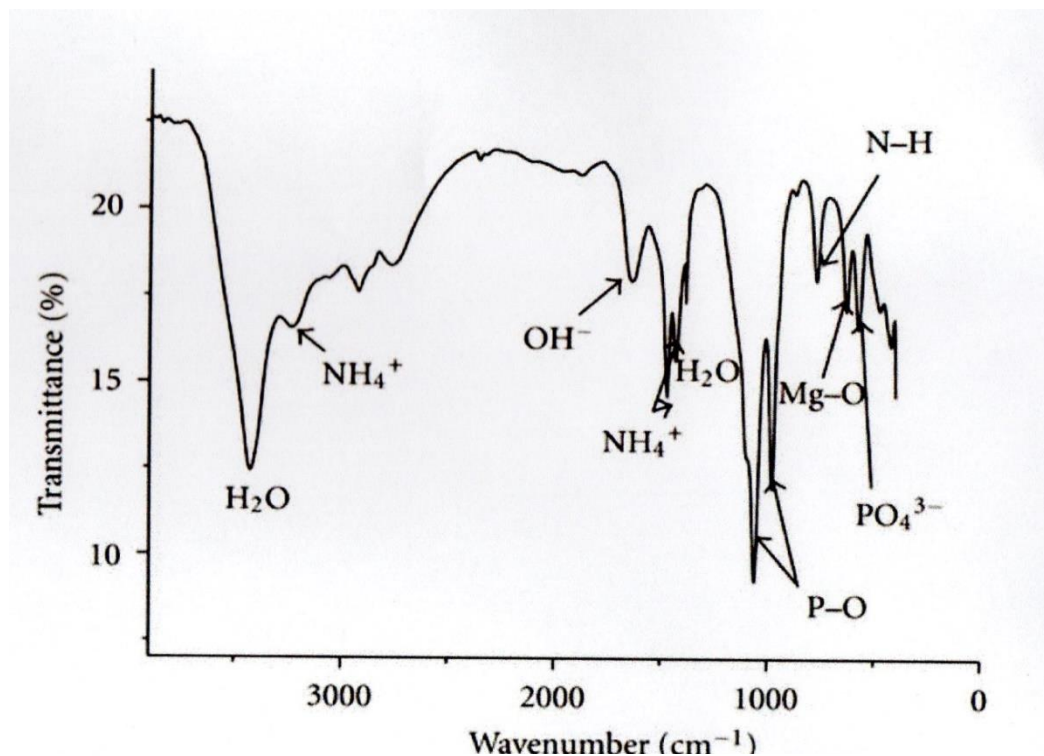


Figure II.4 : Spectre IR de la dittmarite (Zhenyu, 2015)

II.3.2 Identification de la dittmarite par diffraction aux rayons X (DRX) :

La figure II.5 illustre le spectre DRX de la dittmarite. L'intensité des raies, qui indiquent la forme aciculaire des cristaux à des orientations différentes, est observée sur ce spectre.

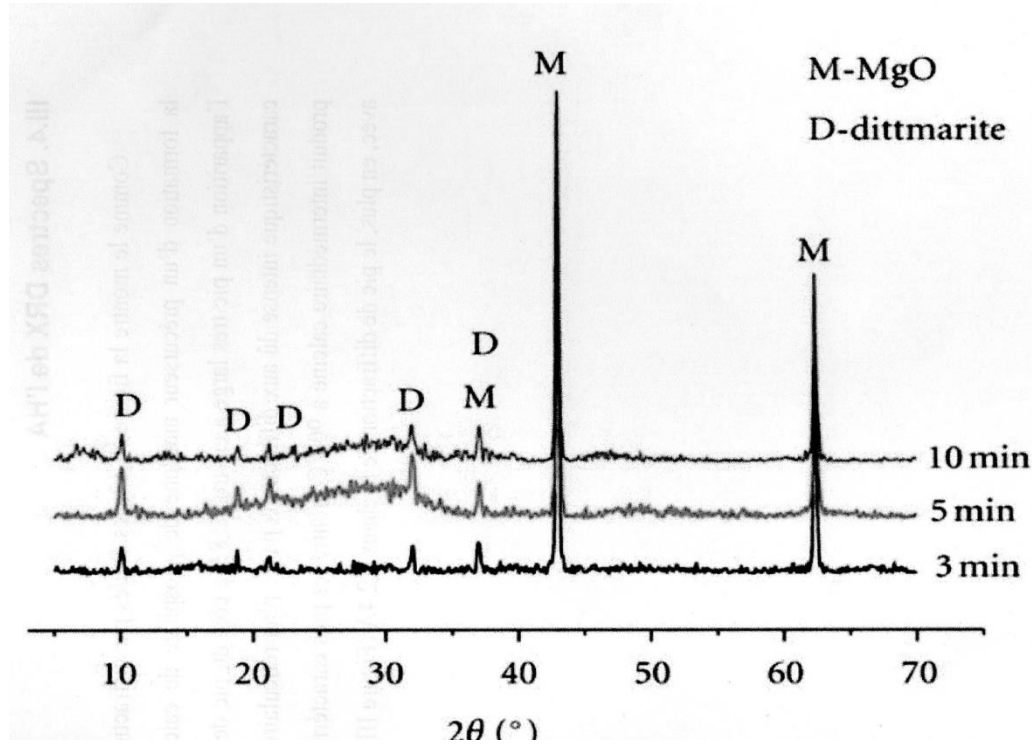


Figure II.5: Spectre DRX de la dittmarite (Zhenyu, 2015)

II.4 La schertelite ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) :

Les cristaux synthétiques de la schertelite sont obtenus d'après **Frazier et al. (1963)**, en ajoutant 8.6g de $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ dans 100ml d'une solution contenant 32.2g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et 3.1g de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ à 25°C. Elle se développe généralement sous forme de baguettes corpulentes (**Frazier et al., 1963**).

La structure de la schertelite est constituée d'un ensemble d'ions ammonium et de groupes $\text{MgH}_2(\text{PO})_4\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Chaque groupe se rattache à deux ions NH_4^+ par des liaisons hydrogènes. Les différents groupes sont également reliés les uns aux autres

par des liaisons hydrogène provenant des groupes hydroxyles et des molécules d'eau (Frazier et al., 1963).

Les principaux pics provenant de l'analyse par diffraction aux rayons X de cette dernière se caractérisent par les valeurs suivantes : P_2O_5 43.88Å, FeO 0.20Å, MnO 0.05 Å, MgO 12.17, 12.42 Å, $(NH_4)O_2$ 16.15, 16.05 Å (Frazier et al., 1963).

II.5 Les hydrates de la forme $MgHPO_4 \cdot nH_2O$:

II.5.1 La newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) :

La newberyite provient de la dégradation de la struvite selon Whitaker (1968). Les travaux menés par Taylor et al. (1963) ; Abbona et al. (1979) ; Boistelle et Abbona (1981), ont montré que la synthèse de la newberyite se fait de la même façon qu'avec la struvite par ajout des mêmes réactifs mais avec un pH maintenu entre 4 et 6. Elle peut aussi apparaître en chauffant une solution contenant de la phosphorocresslerite à 35°C selon (Kiehl et Hardt, 1933).

Les travaux de Le Rouzic (2013), ont montré que la réaction entre l'oxyde de magnésium et le dihydrogénophosphate de potassium mène à la formation de struvite. Toutefois, cette réaction passe par la formation puis par la dissolution d'un produit intermédiaire qu'est la newberyite.

En effet, la newberyite précipite dès le début d'une réaction à pH acide. Lorsque le pH devient neutre, la newberyite se dissout en libérant des ions dans la solution. Ces derniers précipitent alors sous forme de struvite (Le Rouzic, 2013).

II.5.1.1 Identification de la newberyite par spectroscopie infrarouge:

Le spectre infrarouge de référence de la newberyite est illustré dans la figure II.6. Il montre les principales fréquences de vibrations de la newberyite.

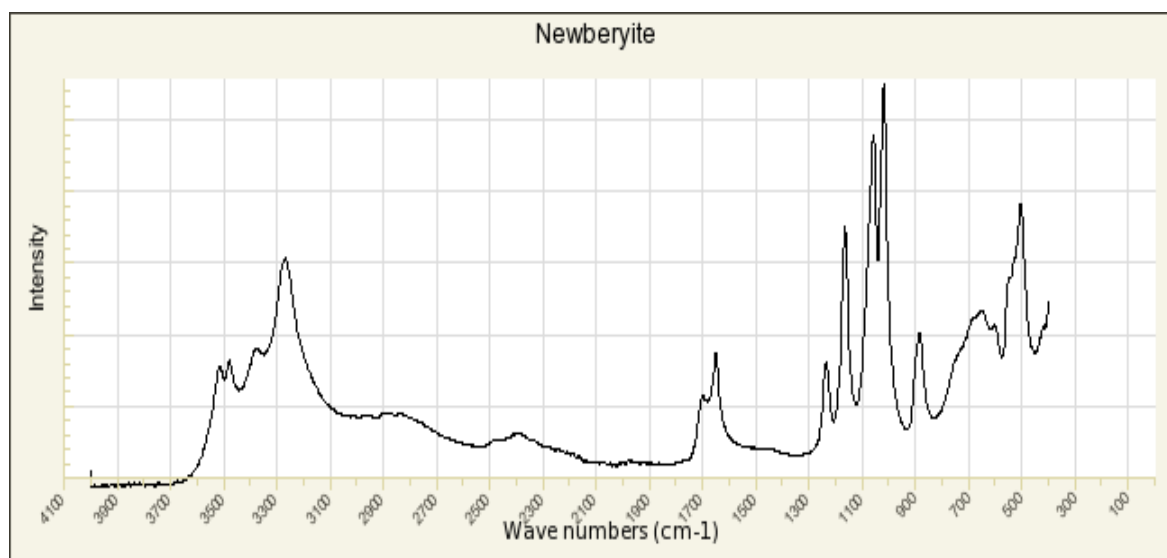


Figure II.6 : Spectre IR référence de la newberyite (RRUFF project)

Les bandes caractéristiques de la newberyite observées dans le spectre sont : les bandes aux environs de 1600 cm^{-1} , caractéristiques de flexion des molécules d'eau présentes dans la newberyite. Une bande de valence des phosphates vers 1010 cm^{-1} , légèrement arrondie déterminant l'étirement antisymétrique de PO_4^{3-} . En dernier, l'existence de fortes liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et PO_4^{3-} est révélée par l'apparition de larges bandes allant de 3600 à 2200 cm^{-1} .

II.5.1.2 Identification de la newberyite par diffraction aux rayons X (DRX) :

La figure II.7 illustre le spectre DRX de référence de la newberyite..

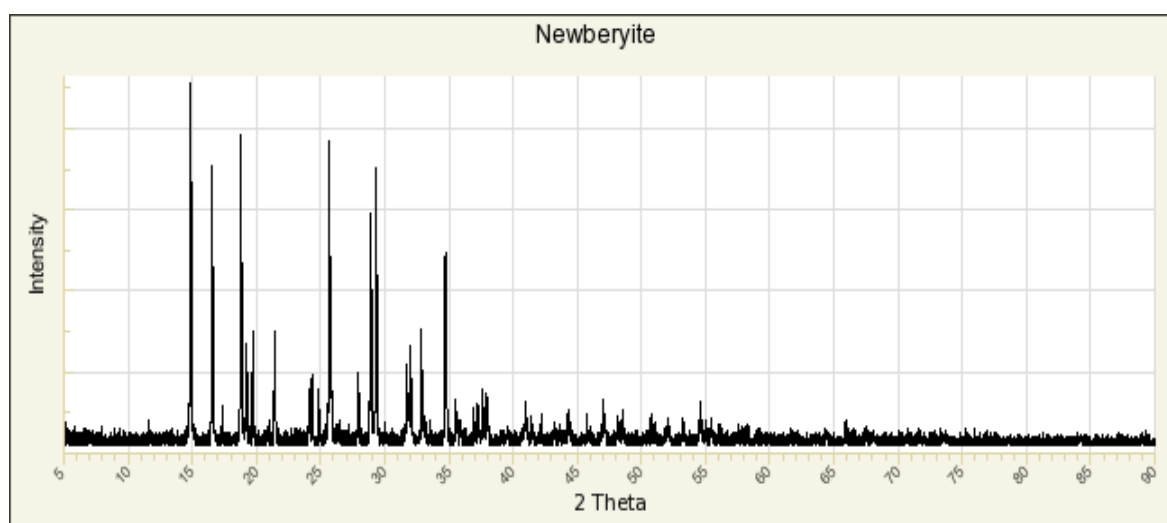


Figure II.7 : Spectre DRX référence de la newberyite (RRUFF project)

L'observation des cristaux de la newberyite par diffraction des rayons X, permet d'observer la présence et l'intensité des raies qui indiquent la forme aciculaire des cristaux à des orientations préférentielles et différentes (**Hanhoun, 2011**). Cela indique que là où la raie est très intense, une face du cristal a bien cristallisé.

II.5.2 La phosphorroesslerite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) :

La phosphorroesslerite est synthétisée, d'après **Kiehl et Hardt (1933)**, en mélangeant du $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ avec de l'acide sulfurique puis en ajoutant lentement une solution diluée de NaOH. Le cristal obtenu est en forme d'aiguilles équidimensionnelles ou prismatiques. C'est aussi un composé très instable qui se transforme facilement en newberyite et cette transformation est accentuée par la lumière (**Kiehl et Hardt, 1933**).

II.6 Les hydrates de la forme $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

II.6.1 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Les cristaux de $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont généralement incolores et allongés (**Hinsch, 1985**).

Les auteurs **Komornicki et Heflik (1985)** ; **Hinsch et al. (1986)** sont en accord sur le fait que ces cristaux soient obtenus de façon synthétique en mélangeant de la magnésie ou du carbonate de magnésium avec de l'acide phosphorique.

II.6.2 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

La seule différence qu'il y'a entre les cristaux de $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et ceux de $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, demeure dans le fait que le $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peut être obtenu lors de la manipulation précédente si les réactifs sont mis en contact lentement (**Dudenhoefer et al., 1992**).

II.7 L'hannayite ($\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) :

L'hannayite se trouve, à l'état naturel, associée à la struvite dans les grottes de Skipton en Australie (**Mac Ivor, 1887**).

Frazier et al. (1963) indiquent que synthétiquement la schertelite et hannayite sont formées dans des conditions similaires et dans des solutions de phosphate d'ammonium concentrées. La différence entre les deux demeure dans le fait que la schertelite est moins stable dans l'eau.

Les principaux pics provenant de l'analyse par diffraction aux rayons X de cette dernière se caractérisent par des valeurs qui sont approximativement les mêmes que celles de la schertelite: P_2O_5 43.63 Å, FeO 0.31 Å, MnO 0.09 Å, MgO 18.36 Å, $(\text{NH}_4)\text{O}_2$ 8.10 Å (**Frazier et al., 1963**).

II.8 Les composés contenant de l'aluminium :

Parmi les composés contenant de l'aluminium plusieurs auteurs ont cité lazulite ($\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2$). Ce composé est synthétisé à partir de phosphates de magnésium et d'aluminium et est d'après **Abernathy et Blanchard (1982)**, l'un des rares composés qui peut être trouvé de façon stable dans la nature. **Cemic et Schmid-Beurmann (1995)**, rapportent que lazulite est stable jusqu'à 500°C puis se transforme en MgAlPO_4 .

II.8.1. Identification de lazulite par spectroscopie infrarouge:

Le spectre IR de lazulite est représenté dans la figure II.8.

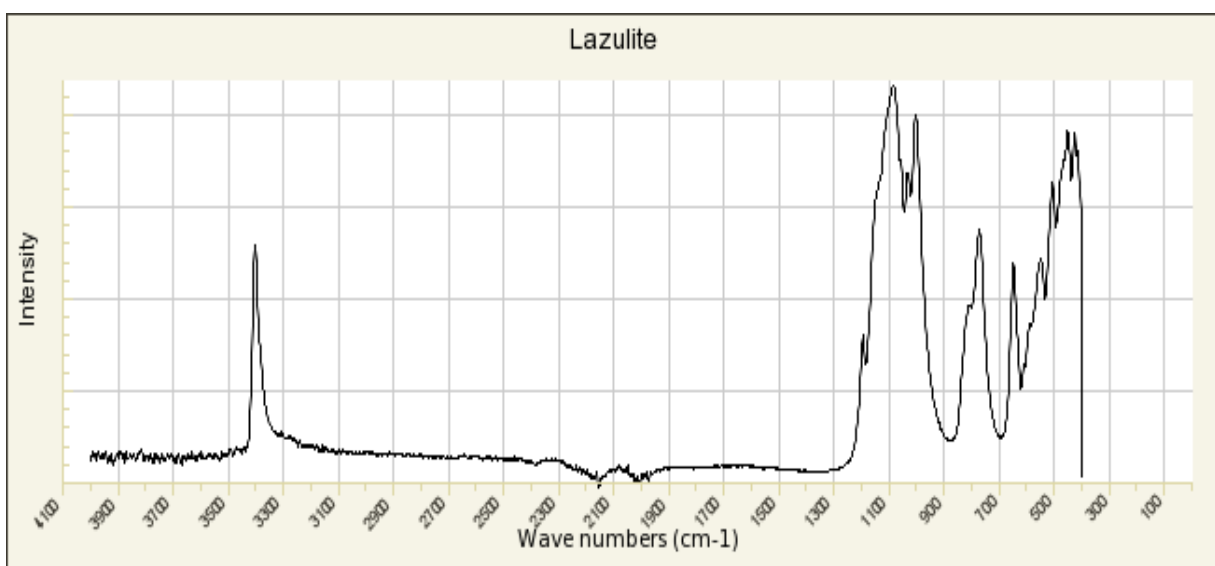


Figure II.8 : Spectre IR référence de lazulite (RRUFF project)

Les bandes caractéristiques de lazulite observées dans le spectre sont : une bande de valence des phosphates vers $(1005, 1010) \text{ cm}^{-1}$, légèrement arrondie caractéristique de l'étirement antisymétrique des PO_4^{3-} . Une bande apparente aux environs de 3400 cm^{-1} est attribuée à l'existence de fortes liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et PO_4^{3-} .

II.8.2 Identification de lazulite par diffraction aux rayons X:

Le spectre DRX caractéristique de lazulite est représenté dans la figure II.9.

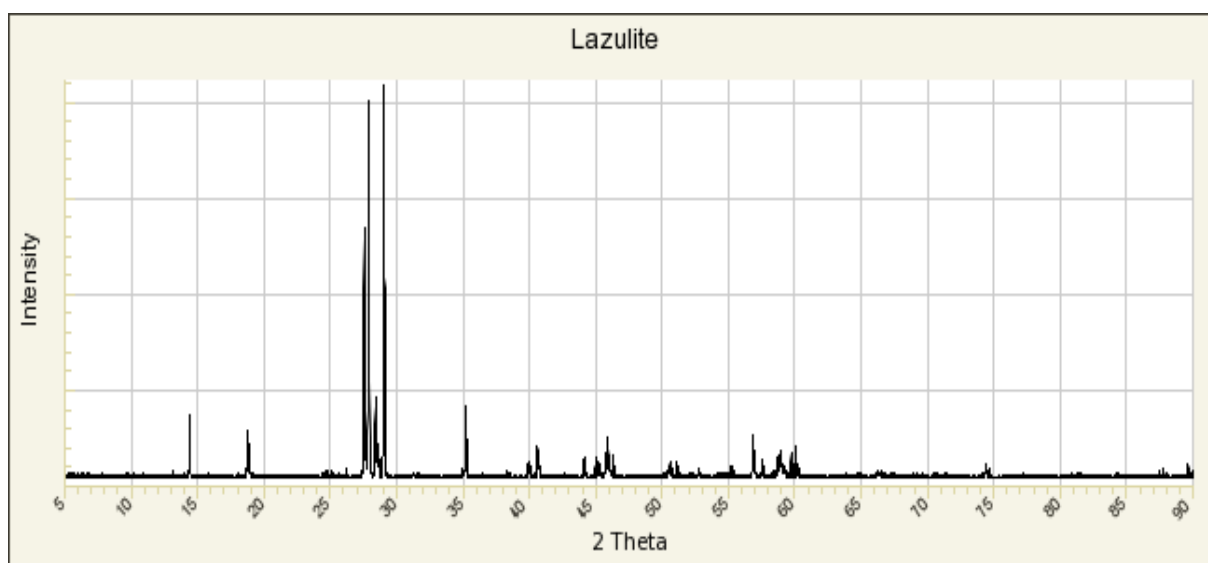


Figure II.9 : Spectre DRX référence de la lazulite (RRUFF project)

II.9 Les composés contenant du sodium :

Ces composés peuvent être: $\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

II.9.1 $\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

Ces composés peuvent apparaître synthétiquement dans des solutions de phosphate de magnésium dont le pH est ajusté par l'addition de Na_2CO_3 . Leur structure cristalline est très proche de celle de la struvite (Mathew et al., 1982).

II.9.2 La stercorite ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) :

La stercorite apparait lorsque le tripolyphosphate de sodium (STPP) est utilisé comme source d'acide. La stercorite cristallise dans le système triclinique. Les cristaux de la stercorite sont solubles dans l'eau et fondent à 79°C (Mathew et al., 1982).

La présence de phosphates dans le minerai est caractérisée par des bandes d'étirement qui sont observées dans le spectre infrarouge à 1012, 1097, 1135 et 1500 cm^{-1} .

III. Influence du milieu sur la cristallisation:

Les conditions de précipitations et l'influence du milieu jouent un très grand rôle dans l'apparition de phases cristallines.

III.1 Influence du pH et des concentrations initiales dans l'apparition des phases cristallines :

L'étude de Frazier et al. (1963) a montré que l'hannayite et la schertelite, tout comme la struvite et la newberyite, ne peuvent cristalliser que dans certaines gammes de pH. La cristallisation de l'hannayite et la schertelite est favorisée par des solutions concentrées en phosphate d'ammonium tandis que la struvite et la newberyite cristallisent pour des concentrations plus faibles.

Dans un milieu acide la struvite se transforme en newberyite (Sucker, 1963). De plus, à pH élevé, la cristallisation de la struvite se produit mais pas celle de la newberyite ni celle de la bobierrite $\text{Mg}_3 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Burns et Finlayson, 1982). Les solutions saturées avec $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peuvent précipiter en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ si le pH est supérieur à 6.9 ou en $\text{MgHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ s'il est inférieur (Johnson, 1953).

Les concentrations initiales jouent aussi un très grand rôle sur la cristallisation des phases. Dans ce contexte, Johnson (1953), a montré qu'un excès d'ammonium est nécessaire pour obtenir une précipitation de la struvite plutôt qu'un composé $\text{MgHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en milieu acide ou qu'un composé $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en milieu

basique. Il a également montré que la struvite est stable dans les milieux alcalins et ne peut pas cristalliser dans un milieu trop acide.

D'autre part, la struvite et l'hannayite sont facilement solubles dans l'acide (**Palache et al., 1951**)

D'après **Frazier et al. (1963)**, dans une solution de phosphate monoammonium MAP, la struvite et la newberyite se transforment en hannayite qui se transforme en quelques jours en schertelite.

III.1.1 Application à la struvite et la newberyite :

D'après **Sutor (1968) ; Burns et Finlayson (1982)**, la solubilité de la struvite diminue en présence d'ions ammonium alors qu'elle augmente avec du chlorure d'ammonium, du sulfate de sodium ou du chlorure de sodium (**Johnson, 1959**). La solubilité de la newberyite est de même influencée par la force ionique et les effets d'ions communs (**Gribovenko et al., 1983**)

Ainsi, la transformation de la newberyite en struvite provient d'une modification des coefficients de sursaturation pour des concentrations initiales fixées et des valeurs de pH différents (**Soudee, 1999**).

III.1.2 Aspect des cristaux par rapport au pH :

Le pH et la concentration des impuretés en solution sont liés à la saturation et influent directement l'aspect des cristaux. D'après **Soudee (1999)**, la sursaturation et la présence d'impuretés influencent l'énergie d'interaction entre les dipôles en solution et modifient l'état de polarisation des surfaces. Ce qui modifie par la suite le développement des différentes faces. Généralement, plus une surface est polarisée, plus la croissance cristalline est faible et par conséquent cette face sera prédominante (**Cadoret et Monier, 1965 ; Abbona et al., 1982**).

Lorsque les pH, les concentrations et les pressions sont constantes, les cristaux ont généralement tendance à avoir une forme fixe. Les défauts lors de la cristallisation sont générés parfois par les impuretés et les cinétiques de réaction rapides lorsque la saturation est forte (**Abbona et Boistelle, 1979**).

III.2 Influence de la température :

Selon **Abdelrazig et al. (1984)**, le pyrophosphate cristallise entre 600 et 800°C. En présence de magnésie, le pyrophosphate se transforme en orthophosphate entre 800 et 1100°C.

Des auteurs (**Neiman et Sarma, 1980 ; Abdelrazig et Sharp , 1988**) rapportent que la struvite se décompose en dittmarite entre 50 et 160°C selon le taux de chauffage de la réaction, la taille des cristaux et leur cristallinité.

Concernant la phosphorroesslerite, des études (**Dzyuba, 1982 ; Sales, 1992**), ont montré qu'au-dessus de 500°C, le pyrophosphate de magnésium apparaît et devient cristallin au-dessus de 600°C.

III.3 Influence de l'environnement sur les cristaux :

III.3.1 Evolution des cristaux à l'air :

L'air n'a aucune influence sur les cristaux de l'hannayite et la dittmarite car ils sont stables à l'air (**Frazier et al., 1963 ; Mac Ivor, 1887 ; Kolandaivel et al., 1993**).

La schertelite se dégrade en quelques mois en un mélange de struvite et d'un colloïde non défini (**Frazier et al., 1963**).

La struvite se décompose lentement au contact de l'air en newberyite (**Sutor, 1968**). En revanche, des travaux antérieurs (**Mac Ivor, 1902 ; Kiehl et Hardt, 1933; Cohen et Ribbe, 1966**) montrent que la struvite ne peut se transformer en newberyite que dans une solution aqueuse.

Au contact de l'air, la phosphorroesslerite reste stable dans sa solution mère (**Johnson, 1959**).

III.3.2 Evolution des cristaux dans l'eau :

Sarkar (1991) affirme que la struvite provient de la dissolution rapide de la schertelite dans l'eau. La dittmarite s'hydrate lentement en struvite dans l'eau déionisée ou sous une pression hydrostatique modérée.

Lors de la décomposition aqueuse de la struvite en newberyite, les cristaux de newberyite ne gardent aucune relation épitaxiale avec ceux de la struvite et montrent leur propre forme (**Boistelle et al., 1983**). Ainsi, l'étude de **Ribbe (1969)** montre que les cristaux de struvite de l'île de Monolake se décomposent en newberyite dans un milieu aqueux pour former des cristaux distincts en forme de lames.

III.4 Apparition spontanée des cristaux de phosphate de magnésium dans divers environnements :

Les cristaux de newberyite ont été observés sur l'île de Paoha à Monolake en Californie (**Cohen et Ribbe, 1966**) et sur l'île de l'Ascension ou dans le bassin du Cormoran à la réunion (**Stuor , 1967**).

Dans le domaine agricole, les cristaux de struvite, newberyite et dittmarite sont présents dans certains fertilisants (**Frazier et al., 1966**).

Les calculs urinaires rénaux biliaires ou digestifs chez les mammifères contiennent des phosphates de magnésium (**Frechkop et Van Tassel, 1966; Sutor, 1968; Stuor et Wooley, 1975**).

Dans les dépôts de guano sur le sol basaltique des grottes de Skipton en Australie, les cristaux de struvite, de newberyite, d'hannayite, de dittmarite et de schertelite, ont été observés (**Mac Ivor, 1887**). Les phosphates de magnésium s'y trouvent aussi souvent en présence de matière organique en décomposition (**Mac Ivor, 1887**).

III.5 Action des bactéries sur la cristallisation :

D'après **Gonzalez-Munoz et al. (1996)**, les membranes cellulaires des bactéries sont formées de protéines et peuvent favoriser la cristallisation en servant de supports à la nucléation.

L'inclusion des protéines dans certains plans cristallographiques, modifie la forme des cristaux. Ainsi, divers organismes vivants peuvent, par différentes stratégies, influencer la forme des cristaux et gérer leur croissance : c'est ce qu'on appelle des cristaux biogéniques (**Berman et al., 1993**).

Dans le chapitre suivant, la cristallisation de la struvite en milieux aqueux et la caractérisation cristalline de cette espèce qui peut être observée sous plusieurs faciès, seront développées. Ces notions relevées de la littérature seront un support fondamental et utile pour la compréhension des phénomènes de précipitation/récupération de la struvite en milieu aqueux.

CHAPITRE III

Introduction

De nombreux travaux ont mis au point des systèmes de récupération/valorisation du phosphore qui émergent comme une alternative aux techniques traditionnelles de l'élimination du phosphore d'un milieu aqueux. Les travaux les plus développés concernent la précipitation du phosphore contenu dans les effluents sous forme de composés peu solubles et directement réutilisables comme amendement en agriculture. Ces composés peuvent être précipités sous forme de phosphate de calcium (apatite) ou de phosphate ammoniaco magnésien (struvite). C'est le phosphate ammoniaco-magnésien (struvite) qui a retenu notre attention. En effet, la précipitation maîtrisée de la struvite peut être utilisée comme voie originale d'élimination physico-chimique du phosphore et de l'ammonium à partir d'effluents chargés en phosphore. De plus, cette technique permet de récupérer la struvite qui est considérée comme un fertilisant respectueux de l'environnement et donc valorisable en agriculture (**Hanhoun, 2011 ; Scherer, 2002**).

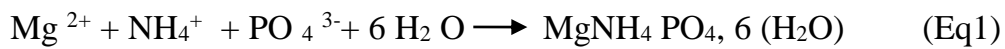
L'analyse et la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du procédé de précipitation du phosphore, sous forme de struvite, nécessitent le développement d'une méthodologie particulière et des conditions spécifiques afin de parvenir à une bonne cristallisation.

La méthode dépend des concentrations initiales, des composés pouvant interférer sur la nucléation, la croissance des cristaux et de la quantité de produits chimiques requis pour que la struvite se forme. En effet la présence des constituants dans les solutions doivent être avec un rapport convenable afin d'avoir une bonne précipitation spontanée de la struvite (**Hanhoun, 2011**).

Ce troisième chapitre présente un état de connaissance sur la struvite, sa cristallisation en milieux aqueux et la caractérisation cristalline de cette espèce qui peut être observée sous plusieurs faciès. Ces notions relevées de la littérature seront un support fondamental et utile pour la partie expérimentale.

I. Définition :

La struvite ou phosphate ammoniaco magnésien hexahydraté appartient à la famille des phosphates hydratés et est composée de magnésium, d'ammonium et de phosphate dans des concentrations molaires égales ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$) (**Bouropoulos et Koutsoukos, 2000**). C'est un minéral cristallin insoluble qui se forme spontanément dans les procédés de digestion anaérobie, sous l'influence du pH du milieu (**Maqueda et al., 1994, Maunch et Barr, 2001 ; Turker et Celen, 2010**), selon la réaction suivante :



La struvite cristallise dans le système orthorhombique et l'obtention de cristaux synthétiques est assez difficile (**Whitaker et Jeffrey, 1970**). Cette espèce cristalline cristallise en milieu alcalin et forme des cristaux de grandes tailles pouvant se présenter sous différents faciès. Les cristaux de struvite sont typiquement incolores, rectangulaires polarisants en forme de couvercle de cercueil, de taille variable. Les agrégats de cristaux de struvite se présentent en forme de baguettes dont certaines extrémités sont pointues et asymétriques. Les cristaux cruciformes de struvite aux contours irréguliers s'observent préférentiellement dans les milieux où la sursaturation en struvite est très élevée.

Chirmuley (1994) décrit la struvite comme des cristaux peu solubles dans des conditions neutres et alcalines mais facilement solubles dans l'acide. Ces cristaux se forment à partir de molécules d'ammonium, phosphate et magnésium avec quelques molécules d'eau.

La struvite est un minéral à faible densité qui peut être utilisé comme engrais. Elle est considérée comme fertilisant car elle comporte des ions nécessaires à la croissance des plantes (**Scherer, 2002 ; Lee et al., 2009**). En effet plusieurs travaux antérieurs (**Bouropoulos et Koutsoukos, 2000 ; Von Münch et Barr, 2001 ; Stratful et al., 2004 ; Battistoni et al., 2005 ; Le Corre et al., 2005**) ont montré l'efficacité de la

récupération du phosphore par cristallisation de la struvite. Ces auteurs ont étudié principalement les phénomènes de nucléation et de la croissance de struvite. L'application des procédés de précipitation de la struvite à l'échelle industrielle demeure limitée. Le Japon est le seul pays où un procédé de récupération du phosphore, sous forme de struvite à partir des effluents liquides des boues des digesteurs anaérobies, permet de produire des engrais commercialisables (**Gaterell et al., 2000; Ueno et Fujii, 2001**).

II. Précipitation de la struvite :

La précipitation de la struvite peut être influencée par plusieurs paramètres : les phénomènes de transfert de matière entre les différentes phases liquides et solides lors de la cristallisation, la saturation des solutions, l'énergie du mélange des solutions, la température et la présence d'ions étrangers (**Aage et al., 1997 ; Ohlinger et al., 1999 ; Jones, 2002 ; Le Corre et al., 2005 ; Yetilmezsoy et Zengin, 2009**).

La précipitation de la struvite a fait l'objet de plusieurs études (**Borgerding, 1972 ; Booram et al., 1975 ; Mohajit et al., 1989 ; Laridi, 2006 ; Le Corre et al., 2009 ; Kurtulus et Tas, 2011 ; Rahman et al., 2014**). La plus part de ces études ont été faites dans un effluent synthétique en cuve agité puisque cette méthode demeure la plus facile à mettre en œuvre.

Les travaux de (**Borgerding, 1972 ; Booram et al., 1975 ; Mohajit et al., 1989**) ont étudié la précipitation de la struvite dans des pompes liquides et des zones d'aération d'une lagune anaérobie ainsi que dans les canalisations d'eaux. Ils en ont déduit qu'une diminution de l'épaisseur des tuyaux des usines de traitement était nécessaire pour favoriser la précipitation.

- **Laridi (2006)** a étudié la réduction de nutriments du lisier de porc par précipitation contrôlée et récupération de la struvite, puisque le lisier de porc est généralement très concentré en phosphore et en azote. Dans son travail, des essais au laboratoire ont permis de déterminer les conditions optimales de précipitation de la struvite. Le mode opératoire de son travail a été de mélanger une solution de sulfate

de magnésium $MgSO_4$ et de phosphate d'ammonium monobasique $NH_4H_2PO_4$ préparées à des concentrations molaires de 0.1mol/L. Des simulations ont été réalisées par la suite de manière à représenter les ions apportés par les deux sels utilisés pour précipiter la struvite en solution aqueuse. Le rendement final lors des manipulations a été de 70%.

- **Le Corre et al. (2009)** ont fourni dans leur étude une compréhension des principes de la cristallisation de la struvite. Ils ont examiné les techniques et les procédés expérimentés à ce jour par les chercheurs au laboratoire pour maximiser l'élimination et la réutilisation du phosphore comme struvite.

- **Kurtulus et Tas (2011)** ont étudié la transformation de la struvite propre et chauffée. Les poudres de struvite hautement cristallins ont été synthétisés dans cette étude à température ambiante dans des solutions aqueuses contenant des sels dissous de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et de $(NH_4)_2HPO_4$ au rapport Mg / P molaire de 1.

Leur protocole expérimental se définit par l'addition rapide d'une solution de 20.331 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dans 200 mL d'eau distillée à une solution de 13.206g de $(NH_4)_2HPO_4$ dans 750 mL d'eau distillée. Puis par une agitation à température ambiante pendant 2 h. Les portions de poudres de la struvite préalablement chauffées à $200^\circ C$ à l'air pendant 3 h ont été agitées à température ambiante pendant 4 h dans des bouteilles en verre scellées. Les échantillons ont été caractérisés par DRX.

- Les travaux de **Rahman et al. (2014)** ont recouvert différentes études menées sur l'élimination et la récupération du phosphore des eaux usées sous forme de struvite. L'étude a porté sur les principes et le concept de la nucléation de la struvite, la croissance des cristaux et les facteurs qui influent sur la qualité de celle-ci.

Différents chercheurs ont étudié l'effet du pH sur l'efficacité d'élimination du phosphore et de l'ammonium (**Ohlinger et al., 1999 ; Bouropoulos et Koutsoukos, 2000 ; Battistoni et al., 2001 ; Celen et Turker, 2001 ; Dastur, 2001 ; Stratful et al., 2001 ; Adnan et al., 2003 ; Kabdasli et al., 2004 ; Seco et al., 2004 ; Hanhoun, 2011**).

Ohlinger et al. (1999) ont montré que l'accumulation de struvite sur des coupons en acier inoxydable en contact avec des surnageants de boues anaérobies était influencée par le pH.

Les études de (**Ali, 2007 ; Hutnik et al., 2011 ; Kozik et al., 2011 ; Hutnik et al., 2012 ; Matynia et al., 2013**) ont montré qu'un pH élevé réduit la taille des cristaux de struvite dans un même temps de réaction. En effet une augmentation du pH de 9 à 11 a diminué la taille des cristaux de plus de 2 fois dans un cristalliseur à struvite à écoulement continu (de 20.02 à 9.2 μm , en 15 minutes).

Adnan et al. (2003) ont étudié la cristallisation de la struvite sur une large gamme de pH, en utilisant des critères de solubilité. Le rapport de sursaturation dans le réacteur a été utilisé pour définir les limites de zones métastables. La performance de la manipulation, à la fois en termes d'efficacité du procédé et de qualité du produit récolté, était à son meilleur lorsque le taux de sursaturation dans le réacteur était compris entre 1 et 5.

Les travaux de (**Bouropoulos et Koutsoukos, 2000 ; Kabdasli et al., 2004**) indiquent que le pH pourrait être utilisé comme indicateur de la nucléation de la struvite. Le taux de diminution du pH reflète la vitesse de croissance des cristaux et influence également la qualité des cristaux précipités.

Seco et al. (2004) ont utilisé un réacteur en cuve agité pour évaluer les effets du pH et du rapport molaire Mg/P/N sur la précipitation de la struvite dans le surnageant provenant de boues de digesteurs.

L'étude de **Hanhoun (2011)** a porté sur l'analyse et la modélisation de la précipitation de la struvite vers un traitement d'effluents aqueux industriels. Son étude s'est portée sur deux volets. Le premier étant l'étude de la cristallisation de la struvite dans un effluent synthétique en faisant varier la température et le pH. Le deuxième sur l'étude de la modélisation des équilibres chimiques. Un effluent synthétique a été réalisé afin d'étudier le rôle de la température, de la concentration en réactifs, et du pH sur l'efficacité de la précipitation de la struvite.

Deux solutions ont été utilisées pour servir d'effluent synthétique dans son étude : solutions de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Les essais expérimentaux ont été réalisés par précipitation en cuve agitée en ajoutant une solution de NaOH afin d'ajuster le pH.

Dans le travail de **Foletto et al. (2012)** l'influence du pH sur la synthèse de la struvite a été étudiée. Le travail a été réalisé en utilisant du cola 'déchet de boisson' comme source de phosphore. Le procédé a été utilisé dans un réacteur discontinu. Le temps de réaction était de 20 minutes et les produits chimiques $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et NH_4Cl ont été utilisés dans l'expérience, avec un rapport molaire de $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-} = 1/1/1$. Les produits ont été caractérisés par différentes méthodes.

III. Influence des milieux sur la précipitation de la struvite:

III.1 Influence du pH :

La quasi-totalité des études de la littérature s'accorde sur le fait que le pH est un facteur très important pour la solubilité de la struvite. Cependant, selon les sources bibliographiques, des écarts importants sur la valeur de la constante d'équilibre en phase solide sont observés (**Bouropoulos et Koutsoukos, 2000**).

Plusieurs auteurs (**Chirmuley, 1994 ; Bouropoulos et Koutsoukos, 2000 ; Stratful et al., 2001 ; Hanhoun, 2011**) s'accordent sur le fait que la précipitation de la struvite a lieu généralement pour un pH supérieur à 7. En effet, l'acidité du milieu peut modifier la solubilité dans la struvite. Les ions PO_4^{3-} peuvent se transformer en ions HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- . La concentration en ions PO_4^{3-} diminue fortement en milieu acide et la solubilité devient donc plus importante (**Abbona et al., 1986**).

Il est nécessaire d'utiliser une base forte afin d'atteindre ces conditions. La gamme de pH de précipitation de la struvite est indiquée dans le graphe représenté dans la figure III.1.

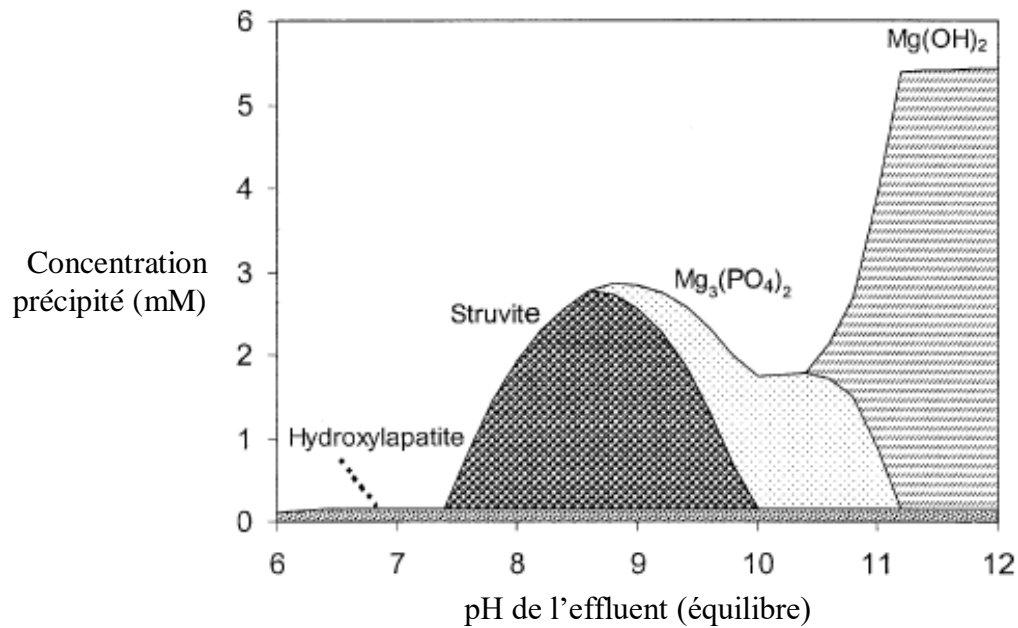


Figure III.1 : Modélisation de la précipitation de la struvite en fonction du pH
(Lee et al., 2003)

Les travaux de **Hao et al. (2008)** rapportent que la gamme de pH de précipitation de la struvite se situe entre 7.5 et 10. Dans l'étude de **Lee et al. (2003)**, le phosphate de magnésium a précipité dans une gamme de pH allant de 8.5 à 11.

La struvite ne peut cristalliser que dans certaines gammes de pH car dans une solution plusieurs phases sont en concurrence en suivant le pH et les concentrations initiales. Les taux de saturation varient en favorisant l'une de ces phases (**Frazier et al., 1963 ; Burns et Finlayson, 1982**). Les solutions saturées avec $\text{MgH}_2\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peuvent précipiter en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ si le pH est supérieur à 6.9, selon **Johnson (1959)**. A pH=9, les composés $\text{MgHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en présence de MgO se transforment en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ qui se décompose immédiatement en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**Taylor et al., 1963**).

Les composés $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont stables pour des pH plus faibles que pour la cristallisation d'autres cristaux comme la newberyite (**Dudenhoefer et al., 1992**). Ce qui revient à dire que la struvite est stable dans les milieux alcalins et ne peut pas cristalliser dans des milieux trop acides et tout particulièrement dans l'acide chlorhydrique (**Johnson, 1959**).

Le pH peut également influencer l'aspect des cristaux. Dans une solution acide, les atomes négatifs adsorbent les groupes $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4$ ce qui limite leur développement (**Boistelle et Abbona, 1981**). Les cristaux avec un pH et des concentrations constantes ont généralement tendance à avoir une forme fixe mais les impuretés et les cinétiques de réaction rapides lorsque la saturation est forte génèrent des défauts lors de la croissance (**Abbona et Boistelle, 1979**).

III.2 Influence de l'air :

Plusieurs auteurs sont en désaccord quant au comportement de la struvite à l'air libre. **Mac Ivor (1902)**; **Kiehl et Hardt (1933)** ; **Cohen et Ribbe (1966)** ; **Ribbe (1969)** ont affirmé que la struvite ne se décompose pas à l'air libre mais bien en solution aqueuse. **Sutor (1968)** a démontré que la struvite se décompose lentement au contact de l'air en se transformant en newberyite. Aussi **Mac Ivor (1887)** ; **Mac Ivor (1902)** ; **Johnson (1959)** ont indiqué que la struvite forme très lentement, à l'air, une poudre blanche en surface. Après plusieurs années de désaccord, **Boistelle et al. (1983)** ont démontré enfin que la décomposition se fait dans les deux milieux. La décomposition de la struvite en newberyite produit des cristaux poudreux et compacts.

III.3 Influence de l'eau :

D'après **Palache et al. (1951)**, la struvite est légèrement soluble dans l'eau. **Frazier et al. (1963)** ; **Taylor et al. (1963)** ont affirmé qu'elle se transforme lentement en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ dans un milieu aqueux.

Le fait que la struvite soit plus stable dans l'eau que dans l'air a été démontré par **Sarkar (1991)**. Selon lui la présence en excès d'eau ou même une simple pression hydrostatique modérée peut éviter la perte des molécules NH_3 de la struvite ce qui lui permet de garder une forme plus stable. En cas de décomposition de struvite en newberyite dans un milieu aqueux, les cristaux n'auront plus aucune relation épitaxiale avec ceux de la struvite d'origine et montrent donc leur propre forme (**Boistelle et al., 1983**).

III.4 Influence des concentrations :

Pour parvenir à la formation de la struvite plusieurs composés magnésiens avec des concentrations importantes peuvent être utilisés : du $Mg(OH)_2$, MgO ou encore $MgCl_2$. Toutefois selon **Jaffer et al. (2002)**, l'addition de $MgCl_2$ conduit à une meilleure efficacité vu que la dissolution de $MgCl_2$ est plus importante que celle de $Mg(OH)_2$. Ainsi la plus grande partie du magnésium favorisant la formation de struvite est généralement apportée par ce réactif.

La présence d'ions ammonium et de magnésium en excès, en plus des phosphates dans les effluents favorise fortement la précipitation de la struvite (**Stratful et al., 2001**). Plusieurs expériences ont été menées par **Yetilmezsoy et Zengin (2009)** afin de déterminer l'effet du taux de magnésium, ammonium et phosphate. Une diminution de l'azote et de la DCO s'est produite lorsque les concentrations molaires de Mg^{2+} étaient inférieures à 1, comparativement à des concentrations molaires plus élevées (1.5/1/1 et 1/1/1.5). Ils ont conclu que le rapport molaire 1/1/1 serait suffisant pour l'élimination résiduelle de l'azote et la précipitation de la struvite.

Kozik et al. (2011) ont déduit de par leurs travaux que la taille des cristaux de struvite a été largement influencée par l'augmentation du rapport molaire PO_4^{3-}/Mg^{2+} . En effet d'un rapport de 1/1 à 1/1.2, la taille des cristaux a augmenté de 42 μm à 58 μm en une demi-heure.

III.5 Influence de la température :

Entre 50 et 160°C la struvite se décompose en dittmarite selon le taux de chauffage, la taille des cristaux ainsi que leur cristallinité (**Allan et Asgar, 1966 ; Jones, 1967 ; Paulik et Paulik, 1974 ; Neiman et Sarma, 1980 ; Abdelrazig et al., 1984 ; Abdelrazig et al., 1988**). Entre 200 et 300°C le $MgHPO_4$ peut donner de la struvite dans une solution ammoniacquée (**Sarkar, 1991**).

III.6 Apparition spontanée des cristaux de struvite dans l'environnement :

Plusieurs auteurs (**Bland et Basinski, 1959 ; Beavon et Heatley, 1962 ; Frazier et al., 1966 ; Whitaker et Jeffery, 1970 ; Borgending, 1972 ; Booram et al., 1975 ; Shimano et Sakai, 1975 ; Mac Ivor, 1887 ; Rawn et al., 1993 ; Mamais et al., 1994**) ont affirmé avoir trouvé la struvite dans divers endroits de l'environnement. Dans l'agriculture, des cristaux de struvite ont été observés dans certains fertilisants et dans les systèmes de traitement des excréments du bétail (**Frazier et al., 1966 ; Booram et al., 1975**).

Les composés phosphate et ammonium proviennent des excréments et le magnésium est fourni par le milieu marin qui contient du chlorure et du sulfate de magnésium (**Shimano et Sakai, 1975**). De ce fait la struvite a été retrouvée dans des boîtes de crabe et de saumon (**Bland et Basinski, 1959 ; Whitaker et Jeffery, 1970**).

Une hypothèse selon laquelle des cristaux de struvite ont participé à la phosphorylation prébiotique a été émise par **Handschuh et Orgel (1973) ; Mc Connell (1973)**. D'après eux lorsque la terre avait une masse d'ammoniaque, des ions ammonium ont pu passer en solution dans la mer primitive. Lors de son évaporation, leur concentration est devenue suffisamment importante pour que des cristaux de struvite puissent cristalliser.

Dans les milieux contenant du phosphate et du magnésium, certaines bactéries peuvent fournir l'ammoniaque. Cette théorie a été émise par **Beavon et Heatley (1962)**, qui ont observé l'apparition de cristaux de struvite dans une culture de bactéries. Ou encore **Gonzalez-Munoz et al. (1993)**, qui eux ont observé un micro-organisme produisant des cristaux extra-cellulaires de struvite.

Mac Ivor (1887) a trouvé la struvite dans les dépôts de guano sur les sols basaltiques des grottes de Skipton en Australie. La struvite se dépose également dans les tuyaux servant à l'évacuation des eaux usées et les tuyaux de dragues d'après **Borgending (1972) ; Rawn et al. (1993)**. Dans les égouts de San Francisco, une précipitation massive a été observée lorsqu'une fuite a fait rentrer de l'eau de mer fournissant des

ions Mg^{2+} nécessaires à sa cristallisation (Mamais et al., 1994).

III.7 Action des bactéries :

Les différentes bactéries participent à l'apparition des cristaux de struvite, en particulier avec un pH initial de 7.5 (Perez-Garcia et al., 1989). Robinson (1889) a affirmé que la production de l'ammoniaque pouvait se faire à partir des micro-organismes de par la matière organique azotée dans laquelle ils se développent. Ces molécules d'ammoniaque, peuvent se combiner en contrôlant leur pH avec les ions phosphate et magnésium pour former de la struvite. Donc la quantité de bactéries formées favorise la formation de cristaux de struvite.

Lorsque la quantité de calcium est limitée, des cristaux de struvite peuvent apparaître dans les cultures microbiennes (Beavon et Heatley, 1962). D'après Rivadeneyra et al. (1985) ; Pontoizeau et al. (1996), si le rapport Mg^{2+}/Ca^{2+} est trop élevé, la carbonatogenèse bactérienne n'intervient plus et les bactéries, en fournissant de l'ammoniaque, immobilisent le magnésium sous forme de struvite pour faire baisser ce rapport et ainsi pouvoir poursuivre la carbonation de la matière organique.

En présence de micro-organismes, la struvite a un développement orthorhombique ou sphérique à structure concentrique (Pontoizeau et al., 1996). Berman et al. (1993) ont montré que divers organismes vivants peuvent, par différentes stratégies, influencer la forme des cristaux et gérer leur croissance : on les appelle cristaux biogéniques.

III.8 Les liquides organiques :

Des cristaux de struvite ont été observés par Prien et Frondel (1947) ; Lonsdale et Sutor (1966) dans des calculs urinaires humains et dans des calculs rénaux biliaires et digestifs.

Dans les calculs, la struvite cristallise d'une façon générale comme un cristal simple sans relation épitaxiale avec d'autres constituants (Sutor et Wooley, 1972). Les travaux de Gebhardt (1973) ont indiqué que dans le système digestif, la nucléation

des calculs est due à un corps étranger et que, dans les voies urinaires, les cristaux de struvite se développent autour d'un noyau de fibres de collagène.

La colonisation bactérienne coïncide avec la formation de calculs struvitiques dans les voies urinaires et semble être le résultat d'une rupture enzymatique de l'urée par l'uréase (**Grenabo et al., 1984 ; Clapham et al., 1990**). La struvite ne cristallise pas si le pH de l'urine est inférieur à 7 et si l'hydrolyse de l'urée fournissant des ions ammonium est insuffisante. Les calculs urinaires contenant de la struvite apparaissent donc souvent dans des urines infectées alcalines (**Clapham et al., 1990 ; Gleeson et Griffith, 1993**).

IV. Procédés de précipitation de la struvite :

Les travaux d'**Ohlinger et al. (1998) ; Wang et al. (2006)** ont montré que pour n'importe quel procédé de récupération de la struvite, une étude de la cinétique de croissance des cristaux de struvite, doit être faite.

La précipitation des phosphates sous forme d'hydroxyapatite (HAP) ou de struvite (MAP) à partir d'effluents produits par des digesteurs anaérobies est la principale façon de récupération des phosphates. Les technologies de précipitations peuvent être classées en trois catégories principales (**Hanhoun, 2011**). **Liberti et al. (1986)** ont utilisé le RIM-NUT process (reaction injection molding), un procédé physico-chimique avancé basé sur l'échange sélectif d'ions et la précipitation chimique. La précipitation en réacteur agité comme dans les travaux de **Strateful et al. (2004) ; Laridi et al. (2005)**. En dernier, la précipitation dans un réacteur à lit fluidisé, ou dans un réacteur agité par bullage d'air (**Ueno et Fuji, 2001 ; Von Munch et Barr, 2001**).

IV.1 Procédé d'échange sélectif d'ions : technologie RIM-NUT :

Ce procédé a été utilisé dans l'étude de **Liberti et al. (1986)**. Dans ce procédé les effluents enrichis en phosphates et en ammonium sont mélangés et mis dans un réacteur où la struvite précipite par addition de NaOH, MgCl₂, HPO₃ pour atteindre le rapport molaire nécessaire de Mg/P/N de 1/1/1. Ce procédé est représenté dans la figure III.2

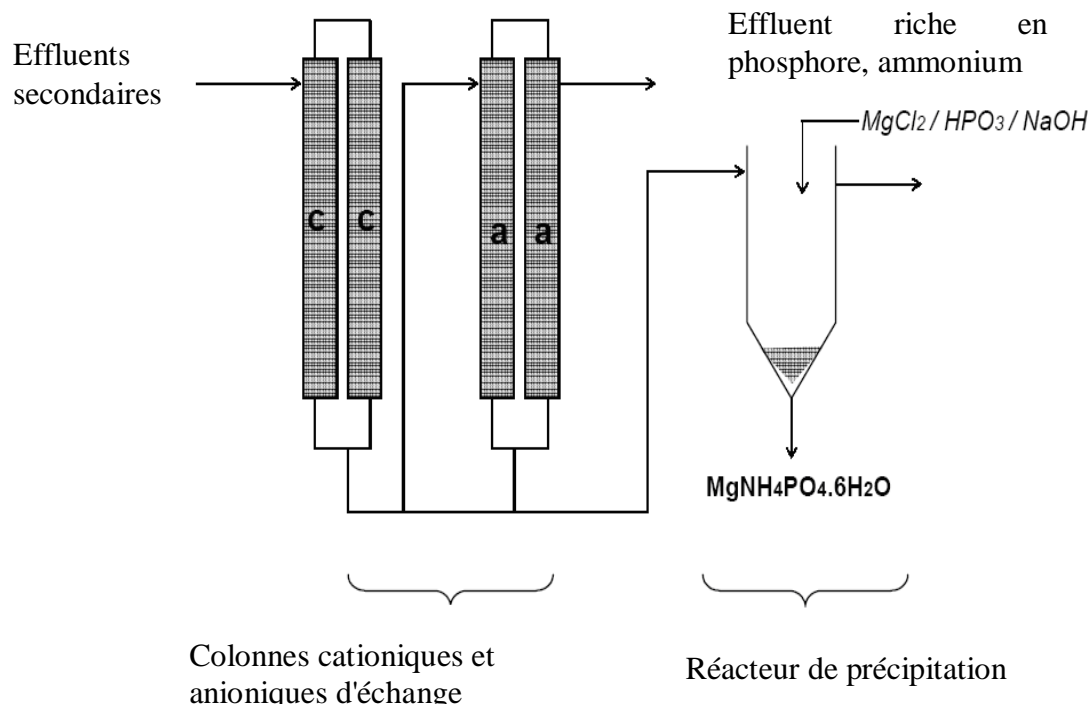


Figure III.2 : Procédé RIM-NUT (Liberti et al., 1995)

Même si le procédé RIM-NUT a pour atout de ne générer aucune boue additionnelle et de pouvoir récupérer jusqu'à 90 % du phosphore, **Petruzzelli et al. (2004)** ont affirmé que l'efficacité de ce procédé est limitée par le manque de sélectivité de la résine anionique pour les ions phosphate. Des recherches de nouveaux adsorbants de phosphate ont été initiées pour résoudre ce problème.

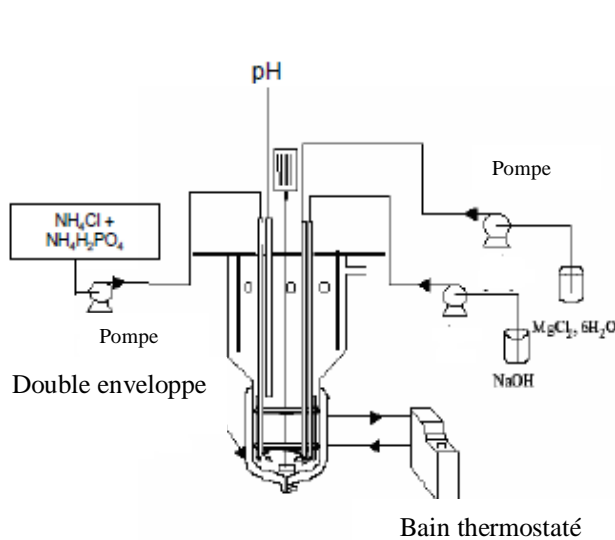
IV.2 Réacteurs agités :

Dans un réacteur agité, un agitateur hélicoïdal est utilisé pour mélanger deux solutions et favoriser l'apparition des cristaux de struvite. Le mélange des deux solutions est souvent réalisé par l'addition de produits chimiques, habituellement $MgCl_2$, pour atteindre le rapport molaire minimum de Mg/P égal 1/1. Le pH nécessaire pour atteindre la nucléation est ajusté par addition de NaOH.

Jusqu'à présent, seules quelques études ont porté sur l'efficacité des réacteurs mécaniquement agités pour la cristallisation de la struvite (**Reggy et al., 2002 ; Yoshino et al., 2003 ; Stratful et al., 2004**).

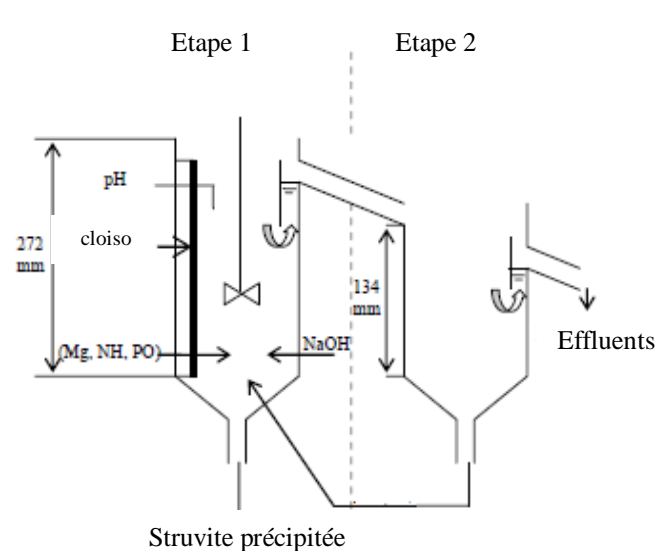
Le réacteur agité, développé par **Regy et al. (2002)** dans leurs travaux, a été conçu à l'échelle pilote au «Laboratoire d'automatique et de génie des procédés» à Lyon. Ce dernier est présenté sur la figure III.3. Sa capacité en récupération du phosphore a été testée à partir d'effluents synthétiques en présence ou non de solides (grains de sable ou de struvite). Le réacteur a été agité mécaniquement et le pH ajusté autour de 9 avec une solution de NaOH. La partie supérieure du réacteur a été agrandie pour maintenir les particules dans celui-ci. Dans ce type de réacteur, la cristallisation a lieu dans la partie inférieure du réacteur. Les réactifs sont obtenus par dilution soit de NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et NaOH dans de l'eau potable ou de MgCl_2 et NaOH pour les expériences sur des effluents synthétiques (**Regy et al., 2002**).

Un autre réacteur est utilisé et c'est un Réacteur Agité Continu (RAC), il a été testé à l'échelle du laboratoire par **Stratful et al. (2004)** (voir figure III.4). La struvite précipite à partir d'une solution de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Le pH est ajusté dans le réacteur entre 8 et 9 par ajout de NaOH. Ce dernier est utilisé pour étudier l'influence du recyclage sur la croissance des cristaux.



V=20.55 L

Figure III.3: réacteur 1 (**Regy et al., 2002**)



V=1.4 L/ V Etape 2=1.0 L

Figure III.4 : réacteur 2 (**Stratful et al., 2004**)

La conception de réacteurs mécaniquement agités est simple et les efficacités de récupération du phosphore sont relativement élevées. **Regy et al. (2002)** ont obtenu des taux de récupération de 60 % sur les effluents synthétiques. **Seco et al. (2004)** ont atteint jusqu'à 90% dans du surnageant provenant d'un digesteur anaérobie (**Hanhoun, 2011**).

Afin de précipiter la struvite à partir d'eaux usées, la méthode la plus utilisée est le réacteur à lit fluidisé ou le réacteur agité par air.

IV.3 Réacteur à lit fluidisé et agité par air :

Dans ces procédés, les particules de struvite peuvent précipiter spontanément dans le surnageant en ajoutant des produits chimiques pour atteindre le rapport molaire $Mg/P/N = 1/1/1$ (**Hanhoun, 2011**). Les travaux de (**Jaffer, 2000 ; Suzuki et al., 2002 ; Cecchi et al., 2003**) ont indiqué que la suspension des particules est contrôlée par circulation grâce à un flux ascendant d'air ou par les débits liquides, ce qui permet aux particules dans le réacteur d'être en mouvement continu.

Selon **Battistoni et al. (2004 ; 2005a)**, les réacteurs à flux d'air ascendants permettent une fluidisation uniforme des particules et évitent que les particules de struvite en croissance ne se déposent au fond du réacteur. Les flux d'air ascendants peuvent également permettre d'atteindre des valeurs de pH entre 8 et 9, nécessaires pour la cristallisation de la struvite.

Shimamura et al. (2003) ; Mangin et Klein (2004) ont montré que la phase solide est récupérée en partie ou totalement dans le réacteur quand les particules ont atteint une taille suffisante pour leur récupération. Ceci signifie que ces réacteurs fonctionnent en mode discontinu pour la phase solide et en mode continu pour la phase liquide. Le temps de séjour du solide est habituellement de l'ordre de plusieurs jours : 3 à 14 jours. Les réacteurs à lit fluidisé sont principalement choisis parce que les temps de séjour des solides et des liquides sont différents. Ces procédés peuvent être intégrés comme étape supplémentaire dans le traitement des eaux résiduaires. En effet ces procédés peuvent être alimentés en permanence en liquide à traiter, alors que le solide produit (struvite) peut être séquentiellement récupéré (**Mangin et Klein, 2004**).

IV.4 Récupération de la struvite par précipitation, coagulation et floculation :

Les travaux entrepris par **Le Corre (2006)** avaient pour objectif de récupérer les particules qui se trouvent dans les effluents sortant d'un cristalliseur et à créer une zone de croissance.

La production des particules dans le réacteur est en effet problématique. **Hanhoun (2011)** rapporte que **Shimamura et al. (2003)** ont utilisé un réservoir de réaction secondaire dans lequel des fines particules ont subi une croissance jusqu'à 300 micromètres avant d'être réinjectées dans le réservoir principal. Ils ont observé une croissance des particules de 0.79 mm à 1.18 mm en 12 jours. Cependant, si l'utilisation de l'ensemencement est efficace, de tels procédés exigent une énergie de mélange élevée pour la mise en œuvre du lit fluidisé.

A l'heure actuelle, les procédés de précipitation de la struvite ont pour principal objectif (qu'il s'agisse d'un réacteur agité ou d'un lit fluidisé), l'augmentation des cristaux de struvite afin de favoriser l'efficacité du procédé de récupération (**Le Corre et al., 2006**).

V. Structure et morphologie des cristaux de Struvite :

Plusieurs auteurs (**Adnan et al., 2003 ; Le Corre et al., 2007 ; Westerman et al., 2009 ; Zhang et al., 2009 ; Hanhoun, 2011 ; Kozik et al., 2011 ; Rahman et al., 2011 ; Hutnik et al., 2013a ; Hutnik et al., 2013b**) se sont prononcés sur les différentes formes possibles de la struvite qu'on peut observer : Des cristaux irréguliers ou grossiers, des cristaux sous formes d'étoile ou des structures allongées sous forme de bâtonnet. Parfois c'est plutôt des agrégats de plusieurs cristaux fins formés (Voir figure III.5).

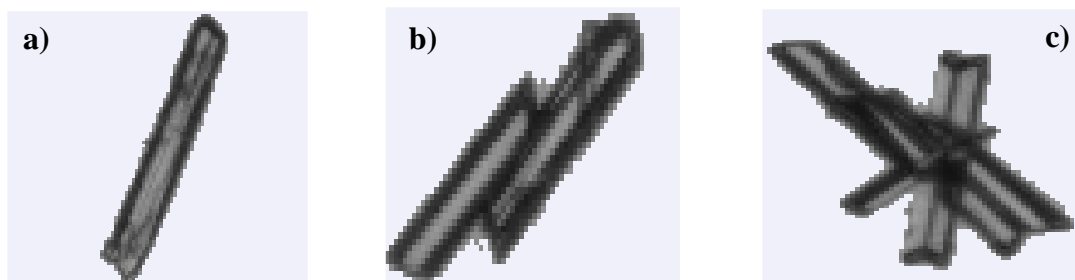


Figure III.5 : Exemples de cristaux obtenus par analyse microscopique
(a) Forme de bâtonnet ; (b) Cristaux collés ; (c) Formes d'étoiles (**Hanhoun, 2011**)

A l'état naturel, des cristaux de struvite ont été retrouvés et observés pour la première fois en 1848 par Ulex, géologue suédois, sous une vieille église de Hambourg (**Palache et al., 1951**).

L'apparition de cristaux synthétiques de struvite est assez difficile et demande de la patience. Selon **Cohen et Ribbe (1966)**, les cristaux obtenus peuvent être équidimensionnels, courts et prismatiques ou épais et tabulaires mais le plus souvent, allongés suivant la direction.

Les cristaux de struvite sont généralement des cristaux jaunâtres ou brun-blancs, orthorhombiques ou pyramidaux (**Lee et al., 2009**). Mais selon **Abbona et al. (1982)**, la structure des cristaux est plus complexe et composée par des octaédriques et des groupes ammonium maintenus ensemble par des liaisons hydrogène.

Toute une famille de cristaux de type Struvitique existe selon **Banks et al. (1975)**, de forme $\text{MgMPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{RB}^+, \text{CS}^+, \text{TI}^+$ et NH_4^+ . Les cristaux avec K^+ , TI^+ et NH_4^+ sont orthorhombiques alors que ceux à base de césium sont de géométries plus fortes comme la forme hexagonale ou même cubique. L'ion K^+ est donc le plus petit cation adapté à cette structure puisque le cation Na^+ pour se stabiliser dans l'espace libre de ce type de structure, doit mobiliser une molécule d'eau supplémentaire ($\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

La struvite est par conséquent le composé le plus stable comparé aux autres cristaux grâce aux liaisons hydrogène du groupe NH_4^+ , suivi des composés à base de TI^+ et

Cs^+ puis de ceux avec K^+ et Rb^+ . En présence d'ammoniaque, certains atomes Rb, K ou Tl peuvent être remplacés par des groupes NH_4 (Mathew et al., 1982).

VI. Caractérisation des cristaux de struvite :

VI.1 Par microscopie optique à polarisation :

La structure de la struvite d'après Ferraris et al. (1986), consiste en un tétraèdre PO_4^{3-} , un octaèdre $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6$ et un groupe ammonium NH_4^+ tenus entre eux par des liaisons hydrogène. Chaque molécule d'eau fournit deux liaisons hydrogène courtes avec les atomes d'oxygène des groupes phosphates excepté une molécule qui fournit des liaisons bien plus longues avec un atome d'oxygène d'un octaèdre voisin.

Whitaker et Jeffery (1970) ont expliqué que le groupe ammonium est tenu par une liaison hydrogène simple à un atome d'oxygène du tétraèdre PO_4^{3-} . De plus, il semblerait selon Abbona et al. (1984), que deux des trois atomes d'hydrogène de l'ion ammonium restants forment des liaisons hydrogène de faible intensité empêchant la rotation de l'ion NH_4^+ .

Les liaisons hydrogène sont très faibles et une rotation peut facilement intervenir ce qui explique la transformation de la struvite en newberyite à température ambiante dans certaines conditions (Abbona et al., 1984). Le nombre de coordination de l'ion ammonium qui entre en rotation peut être augmenté par une diminution du pH. Sous agitation, la liaison N-H peut se rompre et donc une molécule de NH_3 peut quitter la structure en entraînant la molécule d'eau avec elle (Soudee, 1999).

Les cristaux de struvite ont tendance à être incolores et à avoir des formes bien précises. Ils peuvent se présenter sous forme de bâtonnet ou baguettes avec des extrémités asymétriques, sous forme de cristaux cruciformes ou cristaux en gerbe, ou encore sous forme d'agrégats de cristaux polarisants en forme de couvercle de cercueil (Daudon, 2003 ; Daudon et al., 2012 ; Hanhoun, 2011) (Voir figure III.6).

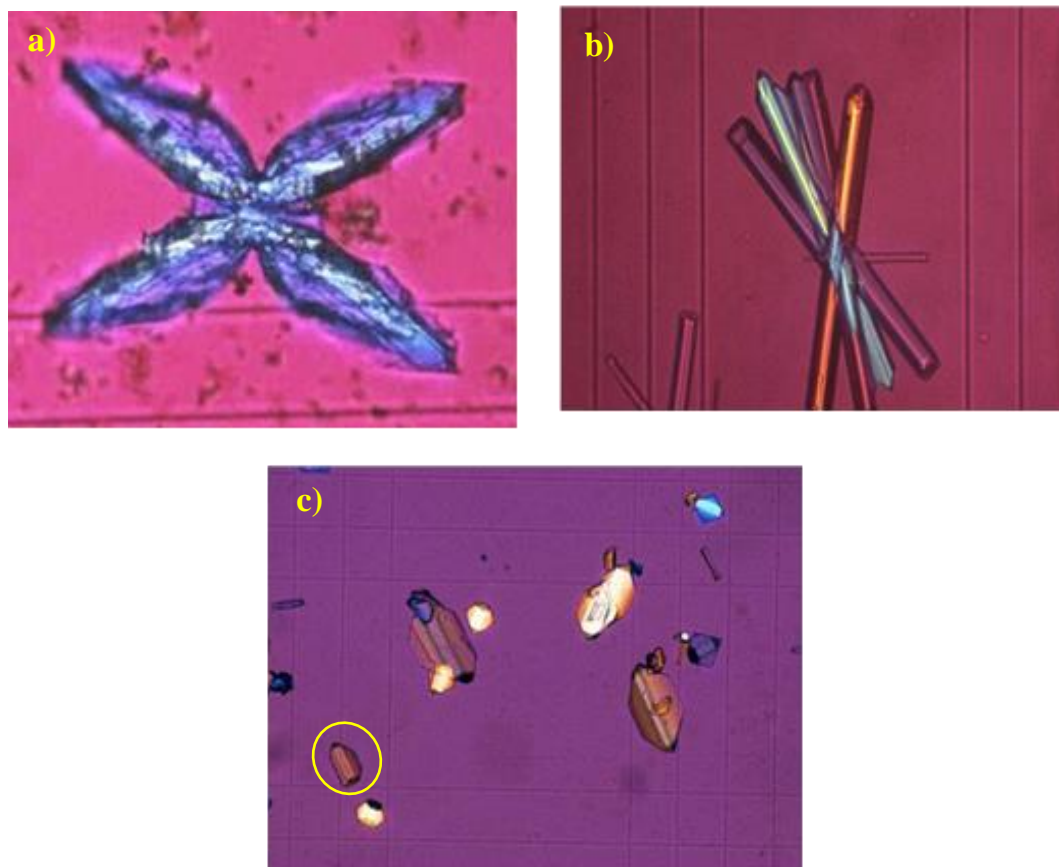


Figure III.6 : Cristaux de struvite observés en microscopie optique
(a) Cristal cruciforme de struvite ; (b) Cristaux en gerbe ; (c) Agrégat de cristaux polarisants en forme de couvercle de cercueil (**Daudon, 2003 ; Daudon et al., 2012**)

VI.2 Par spectroscopie infrarouge (IRTF) :

Le spectre infrarouge de référence de struvite est illustré dans la figure III.7. Il montre les principales fréquences de vibrations de celle-ci.

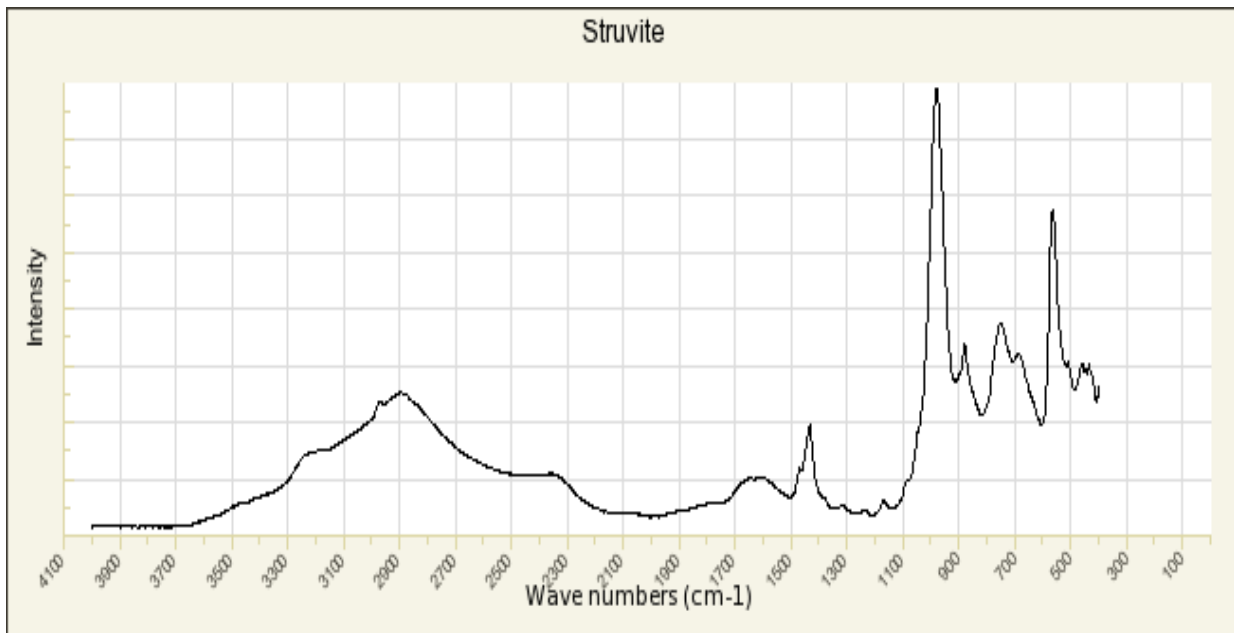


Figure III.7 : Spectre IR référence de la Struvite (RRUFF project)

Les bandes caractéristiques de la struvite observées dans le spectre sont : une bande de valence de phosphate vers 1005, 1010 cm^{-1} , légèrement arrondie déterminant l'étirement antisymétrique de PO_4^{3-} . Une bande de déformation d'ion ammonium apparente à 1436 cm^{-1} . Les bandes aux environs de 1500 cm^{-1} , sont les zones de flexion des molécules d'eau (Angoni et al., 1998). Enfin un plateau de molécules d'eau et de PO_4^{3-} est supporté par l'apparition de larges bandes allant de 3600 à 2400 cm^{-1} (Stevof et al., 2005 ; Stefov et al., 2009 ; Yang et al., 2014).

VI.3 Par diffraction aux rayons X (DRX) :

La figure III.8 illustre le spectre de référence de la struvite. Les principaux pics permettant de reconnaître la composition et la structure cristalline de cette dernière y sont présentés.

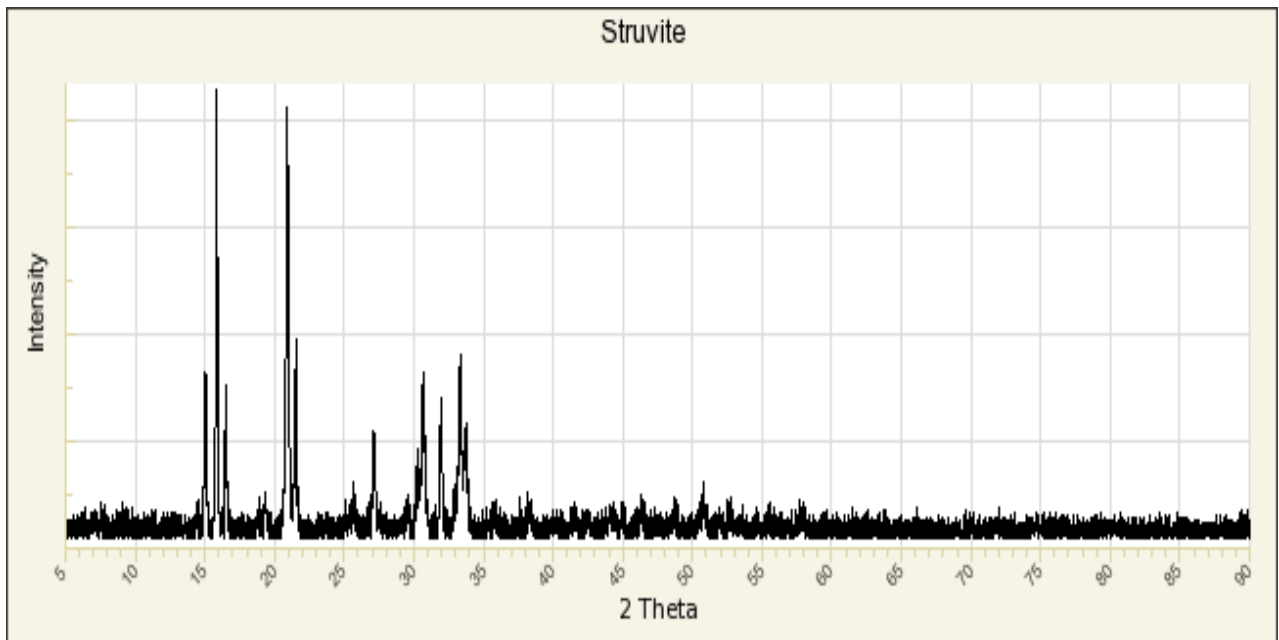


Figure III.8 : Spectre DRX référence de la Struvite (RRUFF project)

Les cristaux de la struvite ont été observé par **Whitaker et Jeffery (1970)**, par diffraction de rayons X. L'observation a été portée sur des liaisons hydrogène très courtes. Ceci a été confirmé par la diffraction de neutrons qui donne la position exacte des noyaux. Ces liaisons hydrogène semblent être jamais observées dans un hydrate cristallisé mais les cristaux de struvite semblent avoir une anisotropie marquée avec des liaisons plus fortes (**Whitaker et Jeffery, 1970**).

VI.4 Par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les travaux de **Kozik et al. (2011)** ont démontré que l'augmentation du rapport molaire PO_4/Mg influençait sur la taille des cristaux. En effet d'après leurs expériences, à un rapport de 1/1 et à pH=9, la taille des cristaux était de 42 μm . La taille augmentait à 58 μm lorsque le rapport molaire était augmenté à 1/1.2 en 30 minutes. La croissance cristalline était de 67 et 80 μm lorsque le $\text{PO}_4^{3-}/\text{Mg}^{2+}$ était de 1/1 et 1/1.2, respectivement en une heure de réaction dans les mêmes conditions opératoires.

Des rapports molaires plus élevés de magnésium basés sur les phosphates des eaux usées permettent d'avoir des cristaux de struvite plus gros (**Koralewska et al., 2009 ; Hutnik et al., 2012 ; Hutnik Et al., 2013a ; Hutnik et al., 2013b ; Matynia et al., 2013**).

En vue de toutes les études qui concernent la cristallisation de la struvite, nous avons choisi de travailler sur la précipitation de la struvite dans un effluent synthétique en cuve agité puisque cette méthode nécessite un appareillage peu encombrant à prix raisonnable. Elle permet une économie de produits et un gain de temps sur la préparation et le déroulement des manipulations. L'effluent synthétique servira de solution modèle pour déterminer le pH optimum favorisant l'efficacité maximale pour la récupération de la struvite.

Partie expérimentale

CHAPITRE IV

Introduction

Le pH de précipitation de la struvite a été sujet de plusieurs travaux dont les résultats sont en accord sur le fait que le pH soit un facteur très important pour la précipitation de ce phosphate dans une gamme comprise généralement entre 7 et 11 (domaine d'existence des ions PO_4^{3-}), mais avec un choix de valeurs différent d'un travail à un autre. Des auteurs (**Adnan et al., 2003**) montrent que la précipitation du phosphore sous forme de struvite, dans un système de fluidisation liquide-solide, est optimale à pH 7.3 et pour un rapport atomique Mg/P élevé, alors que **Battistoni et al (2005)** rapportent dans leurs travaux portant sur les réacteurs à flux d'air ascendants qu'il est nécessaire d'avoir une gamme de pH entre 8 et 10. Un autre intervalle de pH (8.5-9.6) a été étudié dans le suivi cinétique de la nucléation et la croissance cristalline de la struvite dans un effluent synthétique, à 25°C (**Hanhoun, 2013**), alors que d'autres travaux antérieurs (**Lee et al., 2003**) ont opté pour l'intervalle du pH de précipitation de la struvite se situant entre 7.5 et 10 où les équilibres thermodynamiques impliqués sont complexes. Dans la quasi-totalité des travaux antérieurs, les études de récupération de la struvite dans des effluents, couvrent des intervalles de pH auxquelles la struvite cristallise facilement, mais très peu d'études optimisent le pH de la cristallisation de cette espèce.

De nombreux travaux qui s'intéressent à la déphosphatation des eaux par précipitation de struvite ne cessent d'être améliorés ce qui semble d'un intérêt technologique et économique pour de nombreuses compagnies industrielles de différents pays.

La cristallisation de la struvite dans les eaux usées synthétiques se fait dans des conditions théoriques bien définies. La compréhension des phénomènes physicochimiques impliqués dans cette cristallisation est nécessaire afin de déterminer les conditions optimales de pH de cristallisation de la struvite en milieu aqueux. Ces conditions maîtrisées permettent d'avoir des solutions mieux optimisées pour deux contextes : la déphosphatation d'un effluent et la valorisation du précipité obtenu.

Afin de connaître la croissance et l'évolution cristalline de la struvite en fonction du temps, la cristallisation de la struvite en milieu aqueux a été suivie par conductimétrie. Cette méthode qui est simple à mettre en œuvre, permet de visualiser les différentes étapes de cristallisation de la struvite ainsi que l'influence des différents paramètres, comme l'influence du pH, sur la croissance des cristaux struvitiques.

I- Cinétique de la cristallisation par conductimétrie :

I.1 Principe de la conductivité :

La conductivité est une mesure de la capacité de l'eau à conduire un courant électrique, donc une mesure indirecte de la teneur de l'eau en ions. Plus l'eau contient des ions, plus elle est capable de conduire un courant électrique et plus la conductivité mesurée est élevée (**Hade, 2002**). Selon **Marucco (2004)**, la conductivité de la solution est donc la somme des termes relatifs à chacun des ions présent dans la solution.

La conductivité permet de mesurer la conductance, inverse de la résistance électrique R , d'un certain volume de solution. Pour des tensions appliquées faibles, les solutions ioniques se comportent comme des conducteurs chimiques (**Bensekrane, 2015**).

La loi d'Ohm (**Hade, 2002**) permet de déduire la formule de la conductivité :

$$\boxed{U = R.I = I/G} \quad (1)$$

Avec **U** : la tension appliquée aux électrodes en volts (V)

I : le courant circulant dans la solution en ampères (A)

R : la résistance de la solution en Ohm (Ω)

G : la conductance de la solution en siemens (S).

I.2 Mesure de la conductivité :

La conductivité peut être mesurée sur un intervalle très large puisqu'il s'étend de 1×10^{-7} S/cm pour la conductivité de l'eau pure jusqu'à 1 S/cm pour des solutions très concentrées. D'une manière générale, on peut dire que la conductivité constitue un moyen rapide et peu coûteux de déterminer la force ionique d'une solution. Attention cependant à ne pas oublier que c'est une méthode non spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est pas capable de distinguer les différents types d'ions et ne peut fournir qu'un résultat proportionnel à tous les ions présents (Hade, 2002).

La conductivité se mesure en appliquant un courant électrique à deux électrodes immergées dans une solution et en mesurant la tension qui en résulte. Lors de cette expérience, les cations migrent en direction de l'électrode négative, les anions se dirigent vers l'électrode positive et la solution se comporte comme un conducteur électrique (Roger, 2001 ; Bensekrane, 2015).

La conductance G est définie comme étant l'inverse de la résistance électrique R d'une solution entre deux électrodes.

$$G = 1/R \text{ (S)} \quad (2)$$

Dans la pratique, les conductimètres mesurent la conductance et affichent la conductivité après avoir effectué les opérations de conversion. La conductance d'une portion de circuit électrolytique est proportionnelle à S/L , sa formule se définit par (Hade, 2002 ; Bensekrane, 2015) :

$$G = \sigma \cdot S/L \quad (3)$$

Où S est la surface des électrodes en mètre carré (m^2).

L est la distance qui sépare les deux électrodes, elle est exprimée en mètre (m).

Le rapport S/L caractéristique de la cellule de conductimètre est appelé « constante de cellule ».

σ ($S.m^{-1}$): représente la conductivité de la solution qui caractérise la capacité de la solution à conduire le courant électrique.

La valeur de la constante de cellule est notée sur la cellule du conductimètre. Cette valeur pouvant varier avec l'état de surface des électrodes, elle est déterminée préalablement en effectuant un étalonnage avec une solution de conductivité connue (en mesurant la conductance d'une solution étalon) (**Roger, 2001**).

I.3 Paramètres qui influent la conductance :

L'exactitude d'une mesure de conductivité peut être influencée par plusieurs paramètres. Les caractéristiques de la solution étudiée (sa concentration, la nature des ions et la température), ainsi que la cellule du conductimètre influent fortement cette dernière.

I.3.1 Influence des électrodes en solution :

Le fait d'imposer un courant électrique à des électrodes en solution risque de provoquer une accumulation d'espèces ioniques à proximité de la surface de l'électrode et d'entraîner des réactions à la surface. Ceci va augmenter la résistance de polarisation à la surface de l'électrode, laquelle peut être considérée comme un élément parasite puisque l'on cherche à mesurer uniquement la résistance de la solution (**Hade, 2002 ; Bensekrane, 2015**).

I.3.2 Influence des caractéristiques de la cellule :

L'étalonnage est une étape importante puisqu'il permet de déterminer la valeur correcte de la constante de cellule dans vos conditions de travail. La constante de cellule change dans le temps. Certaines modifications apparaissent à la suite d'une contamination ou à cause de modifications physico-chimiques dans le cas des cellules platinées. En conséquence, il est recommandé d'étalonner la cellule au moins une fois par semaine (**Marucco, 2004**).

I.3.3 Influence de la température :

Selon **Mantynen (2001)**, la conductivité d'une portion de solution électrolytique varie avec la variation de la température du milieu réactionnel. Quand cette dernière augmente les ions présents dans la solution deviennent plus mobiles, ce qui donne une augmentation de la valeur du courant circulant dans la solution et par suite une élévation de la conductivité.

I.3.4 Influence des concentrations en solution :

La nature des ions et les concentrations de ces derniers influents très fortement la conductivité. En effet, plus la concentration molaire en soluté apporté est élevée, plus la conductivité est grande car il y a plus de porteurs de charges (**Roger, 2001**).

La conductivité ionique d'un ion s'exprime par la formule suivante :

$$\sigma_i = C_i \cdot \lambda_i \quad (4)$$

λ_i : La conductivité molaire ionique.

C_i : La concentration initiale.

II- Méthodologie :

II.1 Protocole expérimental :

Pour suivre la cristallisation de la struvite dans l'eau usée synthétique, nous avons utilisé le modèle développé par **Hanhoun (2011)** (voir figure IV.1).

La struvite précipite dans un réacteur, par l'addition de produits chimiques généralement magnésiens, pour atteindre le rapport molaire minimum de $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}$ égal 1/1/1 avec un pH initial de 7 au minimum et une température ambiante de 25C°.

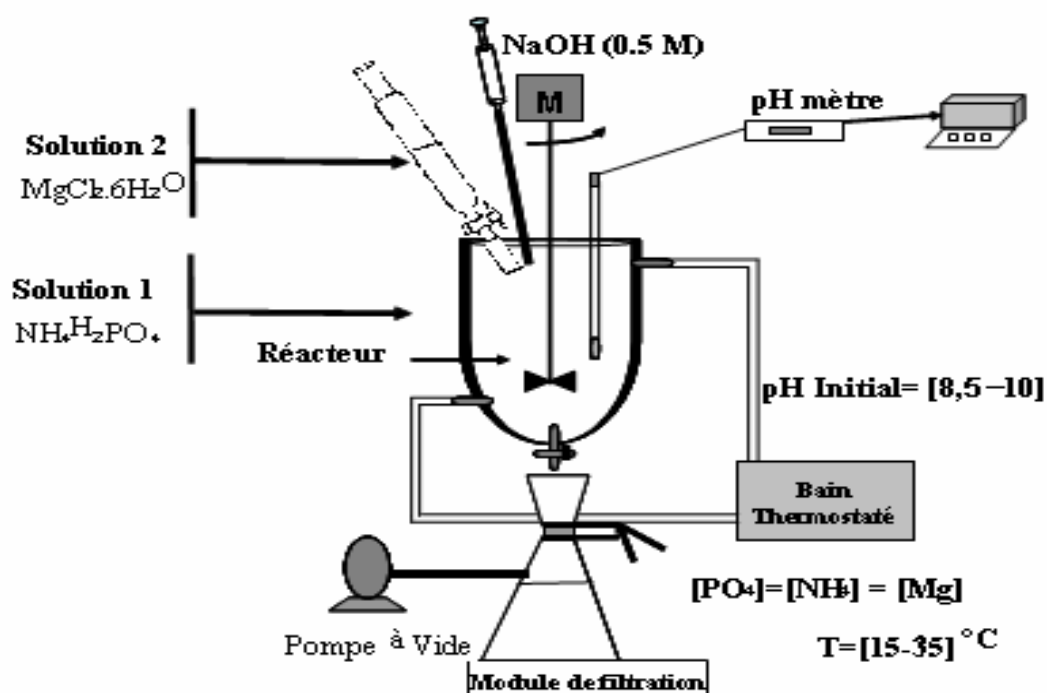


Figure IV.1: Dispositif expérimental pour une synthèse de struvite (Hanhoun, 2011)

Pour la synthèse de la struvite, nous nous sommes proposés de faire précipiter le phosphore sous forme de phosphate ammoniaco magnésien (struvite) en utilisant le principe du procédé en cuve agitée selon un protocole déjà décrit dans des travaux antérieurs (Laridi, 2006 ; Hanhoun, 2011 ; Kurtulus et Tas, 2011 ; Foletto et al., 2012) mais avec un suivi cinétique de la cristallisation par conductimétrie. Le procédé de précipitation en cuve agitée est la méthode la plus simple à mettre en œuvre à l'échelle d'un laboratoire et peut également permettre de mieux comprendre les mécanismes réactionnels pour une optimisation des paramètres expérimentaux en vue d'une utilisation industrielle, d'où la nécessité de réaliser des essais pour déterminer l'influence du pH sur le taux de conversion et la pureté du précipité. De plus, le procédé offre l'avantage de récupérer toute la quantité de précipité après filtration, sans qu'aucune fine ne s'échappe. Le suivi de la cristallisation par conductimétrie permet de caractériser les étapes de cristallisation, à savoir la nucléation, la croissance et l'agrégation cristalline.



Figure IV.2 : Montage expérimental utilisé pour le suivi conductimétrique de la cristallisation de la struvite

II.1.1 Détermination du pH optimum de cristallisation de la struvite :

L'approche expérimentale développée dans la présente étude consiste à déterminer les conditions optimales de pH favorisant l'efficacité maximale pour la récupération de la struvite dans un effluent synthétique (Moulessehou et al., 2017).

La précipitation de la struvite est réalisée par mélange de deux solutions de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, selon un protocole décrit dans des travaux antérieurs (Jaffer, 2002, Lee et al., 2003). L'addition de MgCl_2 conduit à une meilleure efficacité selon les Jaffer (2002). Le pH initial est ajusté en ajoutant une solution basique de NaOH 0.5M. L'étude de la cristallisation de la struvite est étudiée pour des valeurs variables pH initial [8.5 – 8.7 – 9.6 – 10.5 – 11.8] incluses dans l'intervalle de cristallisation de la struvite et à température de 25°C maintenue constante. Pour ces

conditions expérimentales choisies, la solution est largement sursaturée et la précipitation est alors spontanée (nucléation homogène).

II.1.2 Suivi conductimétrique de la cristallisation de la struvite :

Nous avons adopté pour le suivi cinétique de la cristallisation de la struvite, le modèle conductimétrique développé par **Ferreira et al. (2003)**. Ce modèle permet la mesure de la conductivité, d'une manière continue, d'une solution électrolytique en fonction du temps. C'est un modèle simple sans ensemencement où le seul phénomène intervenant est une précipitation spontanée (nucléation homogène). Ce procédé permet, par le suivi de la cinétique de cristallisation dans un milieu aqueux, d'étudier les différentes étapes de cristallisation des phosphates, en continu.

La cinétique de cristallisation de la struvite a été suivie par la mesure de la conductivité en fonction du temps à l'aide d'un conductimètre de type inoLab Cond Level 1. La sonde du conductimètre est immergée dans le mélange réactionnel contenant les deux solutions de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à pH défini. Le mélange réactionnel a été maintenu constamment sous agitation constante de 270 tours /mn, ce qui permet une bonne homogénéisation de la solution et à une température fixe de 25°C à l'aide d'un bain marie thermostaté. La sonde d'un pH-mètre est immergée dans le milieu réactionnel afin de contrôler le pH en permanence.

La méthodologie adoptée consiste à placer un volume de 50 mL de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 0.05 M (solution A) dans un ballon de 250 mL placé dans le bain marie à 25°C dans lequel est immergée la sonde du conductimètre et celle du pH-mètre. Lorsque la conductivité est stable, un volume de 50 mL de la solution $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05 M (solution B), préalablement maintenue à 25°C , est ajouté à la solution A. Le pH de la solution est ajusté aux différentes valeurs choisies et la mesure de la conductivité est immédiatement déclenchée.

Le contrôle de la cristallisation de la struvite a été assuré par le suivi de la formation des germes, des cristaux et des agrégats par microscopie optique à polarisation.

Au bout de 6 heures, le mélange réactionnel est retiré du bain marie et filtré sous vide sur membrane cellulosique de porosité 0.45 μ m. Le précipité blanc obtenu est séché à température ambiante dans un dessiccateur pendant 2 jours, puis pesé afin de calculer le taux de conversion. Pour chaque test, six essais sont réalisés dans les mêmes conditions afin de vérifier la reproductibilité du modèle expérimentale utilisé.

Les précipités récupérés après filtration et séchage sont analysés par différentes méthodes physico-chimiques : La microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et l'infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), en vue de déterminer la composition chimique, l'état de cristallisation et la pureté du précipité produit. Une étude comparative des résultats obtenus aux différents pH, est réalisée et qui repose sur une comparaison entre les faciès et la taille des cristaux obtenus. Enfin, les concentrations résiduelles du phosphore en solution après filtration sont déterminées par la méthode spectrophotométrique.

II.2 Caractérisation des cristaux :

Dans cette approche expérimentale et pour chaque essai, le précipité obtenu après filtration du mélange réactionnel a été caractérisé par plusieurs méthodes physiques d'analyse.

II.2.1 Analyse IRTF des échantillons :

Afin de déterminer les fréquences des principales vibrations, les échantillons solides récupérés après filtration ont été séchés et analysés par infrarouge. Les spectres IR ont été enregistrés en utilisant un spectromètre IRTF Tensor 27 de Bruker (Karlsruhe, Allemagne) équipé d'un détecteur DLaTGS (voir figure IV.3). Les spectres ont été obtenus en faisant 50 balayages à une résolution de 4 cm^{-1} et une vitesse de balayage de fréquence 10 kHz HeNe, 4000-550 cm^{-1} . Pour le contrôle de la mesure instrumentale et le traitement des spectres et manipulation de données, le programme OPUS (version 6.5) de Bruker a été utilisé. Les spectres enregistrés sont la moyenne de quatre spectres pour chaque échantillon avec un lissage de 9 points.

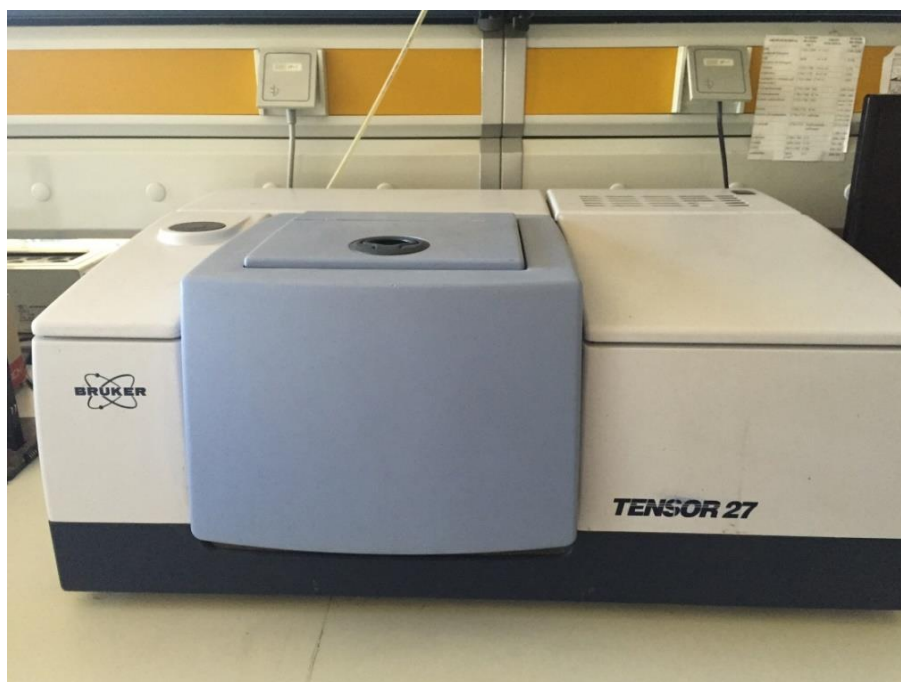


Figure IV.3 : Spectromètre IRTF Tensor 27 de Bruker

II.2.2 Analyse des échantillons par DRX :

Afin de connaître la composition et la structure cristalline du solide, une analyse par DRX a été réalisée. L'appareil utilisé est du type D5005 powder diffractometer from Bruker (Karlsruhe, Germany). Les échantillons ont été séchés dans une cloche thermostatée à 40C°. La reconnaissance de la struvite a été faite par comparaison des positions et intensité des pics aux produits répertoriés sous forme de fiches 'Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)' ou sous le nom "International centre for diffraction data (ICDD)". Les caractéristiques cristallographiques des composés chimiques cristallins y sont définies.

II.2.3 Observation des échantillons par microscopie électronique à balayage :

Afin de mettre en évidence la forme des cristaux récupérés, leur taille globale ainsi que leur agglomération éventuelle, une analyse microscopique des solides obtenus, a été réalisée. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) a nécessité une préparation préalable des échantillons afin de pallier au caractère isolant de ces derniers. Une métallisation par pulvérisation Au-Pd a été réalisée afin de déposer une

couche d'or d'environ 20 nm sur l'ensemble de l'échantillon, ce qui permet l'évacuation des charges électriques lors de l'observation et d'augmenter la conductivité. Pour l'observation, un microscope électronique à balayage environnemental de type EDAX PHILIPS XL30 ESEM (Eindhoven, Neederlands), a été utilisé (voir figure V.4).



Figure IV.4 : Microscope électronique à balayage EDAX PHILIPS XL30 ESEM, utilisé dans la caractérisation des échantillons

II.2.4 Taux de conversion du phosphore :

Dans le procédé de cristallisation utilisé, le précipité est retenu totalement après filtration. Par conséquent, le taux de conversion est égal au rendement de la réaction. Afin de déterminer la concentration résiduelle en phosphates dans la phase liquide et par conséquent le taux de transfert des phosphates de la phase liquide vers la phase solide formée (struvite) exprimée par le taux de conversion, nous avons utilisé la méthode spectrophotométrique. Les lectures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre (Optizen), à 270 nm.

Pour chaque filtrat, la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et la concentration résiduelle du phosphate C_t , ont été déterminées afin de

calculer le taux de conversion du phosphate de la phase liquide vers la phase cristalline. Ce dernier paramètre permet d'évaluer l'efficacité de l'élimination du phosphore à partir de l'effluent phosphaté, sous forme d'un précipité. Le taux de conversion, noté χ (en %) est déterminé à partir de l'équation ci-dessous (Eq1).

Ce taux est égal à la quantité totale de phosphate qui a précipité ($C_0 - C_t$) divisée par la quantité de phosphate initialement présente dans la solution C_0 (en %)

$$\chi \text{ (en \%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq1})$$

III- Résultats :

III.1 Etude cinétique de la cristallisation par conductimétrie :

Pour chaque test, à pH défini, les relevés des valeurs de la conductivité χ (mS/s) en fonction du temps sont illustrés dans la **figure IV.5**

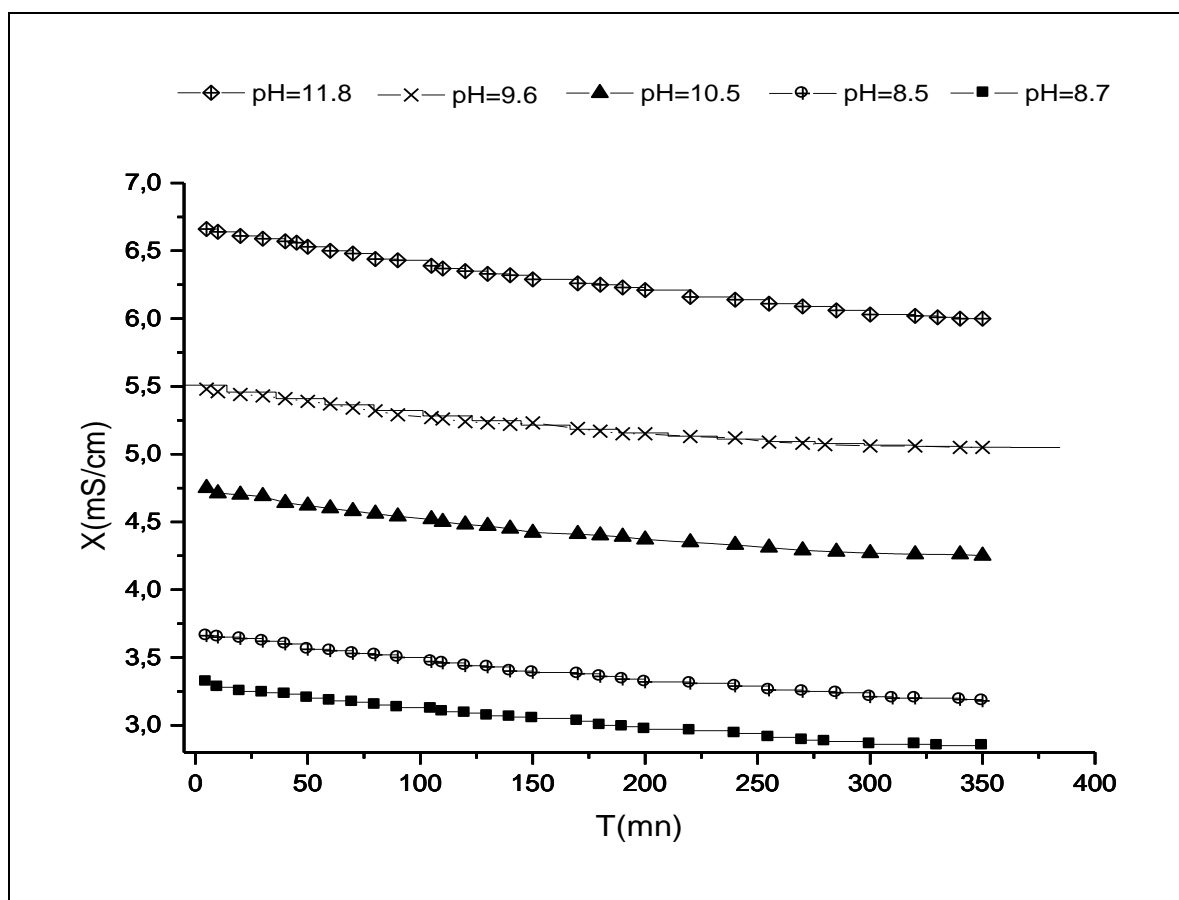


Figure IV.5: Courbes conductimétriques obtenues dans le suivi de la cristallisation de la struvite à pH=11.8, 9.6, 10.5, 8.5, 8.7, par ordre

Chacune de ces courbes conductimétriques se divise en trois parties (voir figure IV.6(a)) :

- Une première partie (1) où la vitesse de cristallisation est rapide et correspondant à la nucléation cristalline.
- Une seconde partie (2) plus ou moins rapide, qui admet une plage linéaire où le coefficient de corrélation $R > 0.9$ et est caractérisée par une pente conductimétrique correspondant à la croissance des cristaux de struvite et dont l'allure est donnée dans la figure IV.6(b).

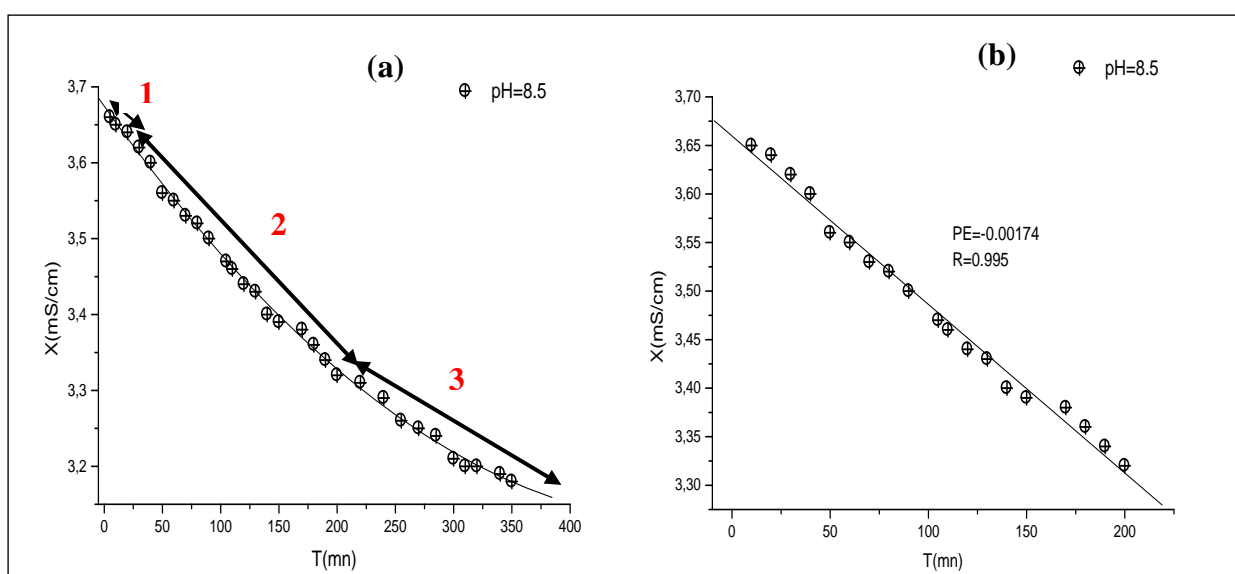


Figure IV.6 : Suivi de la cristallisation de la struvite à pH=8.5, par conductimétrie

(a) : Courbe conductimétrique globale ; (b) : Croissance cristalline (plage linéaire de la courbe)

Pour chaque test (à pH défini), six essais sont réalisés dans les mêmes conditions et six pentes caractérisant la croissance cristalline sont déterminées. La moyenne des pentes, l'écart type et le coefficient de variation qui doit être $< 10\%$, sont déduits et résumés dans le **tableau IV.1**. Il apparaît que pour chaque test, le coefficient de variation des six essais de la cristallisation de la struvite est inférieur à 5% , ce qui témoigne de la reproductibilité du modèle utilisé.

Tableau IV.1: Paramètres conductimétriques du suivi cinétique de la cristallisation de la struvite, pour différents pH

Essai	Δt (mn)	La pente	R	P	CV %
pH=11.8	50-200	- 0.00208	0,9938	<0,0001	4.3
pH=10.5	40-140	-0.00191	0,998	<0,0001	4.1
pH=9.5	40-130	-0.00198	0,9924	<0,0001	4.0
pH=8.7	20-200	-0.00155	0,9969	<0,0001	3.9
pH=8.5	10-180	-0.00171	0,995	<0,0001	3.8

Le temps d'induction et l'intervalle de temps correspondant à la croissance cristalline sont différents et dépendent du pH du milieu de précipitation de la struvite. Pour un pH avoisinant la valeur 8 (8.5 et 8.7) le passage à la croissance cristalline est plus rapide (10 mn à pH 8.5 et 20mn à pH 8.7) qu'à pH plus élevé où le temps d'induction est de 50 mn à pH 11.8, soit cinq fois plus lent qu'à pH plus faible. D'autre part, la croissance cristalline est plus lente à pH avoisinant de 8 : elle est de 170mn à pH 8.5 et 180mn à pH 8.7, alors qu'elle est plus rapide à pH plus élevé : (90mn, 100mn, 150mn,) à pH (9.5, 10.5, 11.8) respectivement.

La conductivité initiale de la solution contenant le mélange réactionnel diminue au cours de la cristallisation pour chaque test. Elle est cependant plus élevée pour les valeurs de pH élevées (9.5, 10.5 et 11.8) et est plus faible pour le milieu réactionnel dont le pH initial est de 8.5 ou 8.7 (voir figure IV.5). Ceci peut s'expliquer par la conversion des phosphates de la phase liquide vers la phase solide qui, à priori, est plus importante à pH 8.5 et 8.7. Cette dernière observation sera vérifiée par le calcul du taux de conversion.

III.2 Taux de conversion :

L'augmentation du pH de 8.5 à 11.8 à température constante de 25°C conduit à une diminution du taux de conversion (**voir tableau IV.2**).

Tableau IV.2: Taux de conversion, pour une concentration initiale en phosphate de 474mg/L, pour différents pH

pH initial	Absorbance	Concentration Ct (M)	Quantité du précipité P (mg/L)	Pourcentage d'élimination (%)
pH=11.5	A=0.1323	Ct=0.0125	355.3	75%
pH= 10.5	A=0.1255	Ct=0.0118	362.0	76.4%
pH=9.6	A=0.1134	Ct=0.0107	372.4	80%
pH=8.7	A=0.0582	Ct=0.0055	421.8	90%
pH=8.5	A=0.01182	Ct=0.0011	463.6	98%

Le taux de conversion va de 98% à 75% respectivement ce qui est en accord avec les faibles valeurs de la conductivité au pH avoisinant 8.

L'évolution du taux de conversion en fonction du pH est représentée par une courbe décroissante, illustrée sur la figure IV.7.

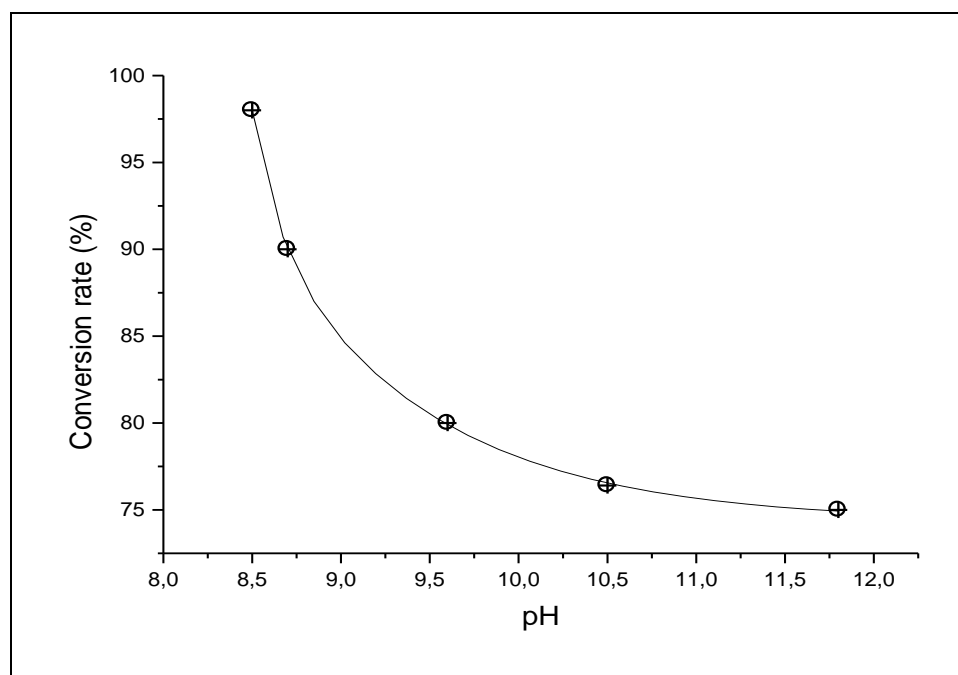


Figure IV.7: Variation du taux de conversion en fonction du pH de précipitation de la struvite

Il apparait que la quantité de phosphate précipité à partir de l'effluent sous forme de struvite augmente à pH plus faible. En effet, la quantité de phosphate précipité passe de 355mg/L à pH 11.8 à une quantité très significative de 464 mg/L à pH 8.5, pour une concentration initiale en phosphate de 474mg/L (voir Tableau IV.2). La qualité du précipité récupéré, est décrite par l'état de cristallisation caractéristique pour chaque pH défini, grâce à différentes analyses physico-chimiques (IRTF, DRX, MEB).

III.3 Caractérisation des cristaux :

III.3.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IRTF) :

Les figures IV.8 à IV.12 illustrent les spectres IRTF obtenus pour les échantillons synthétisés.

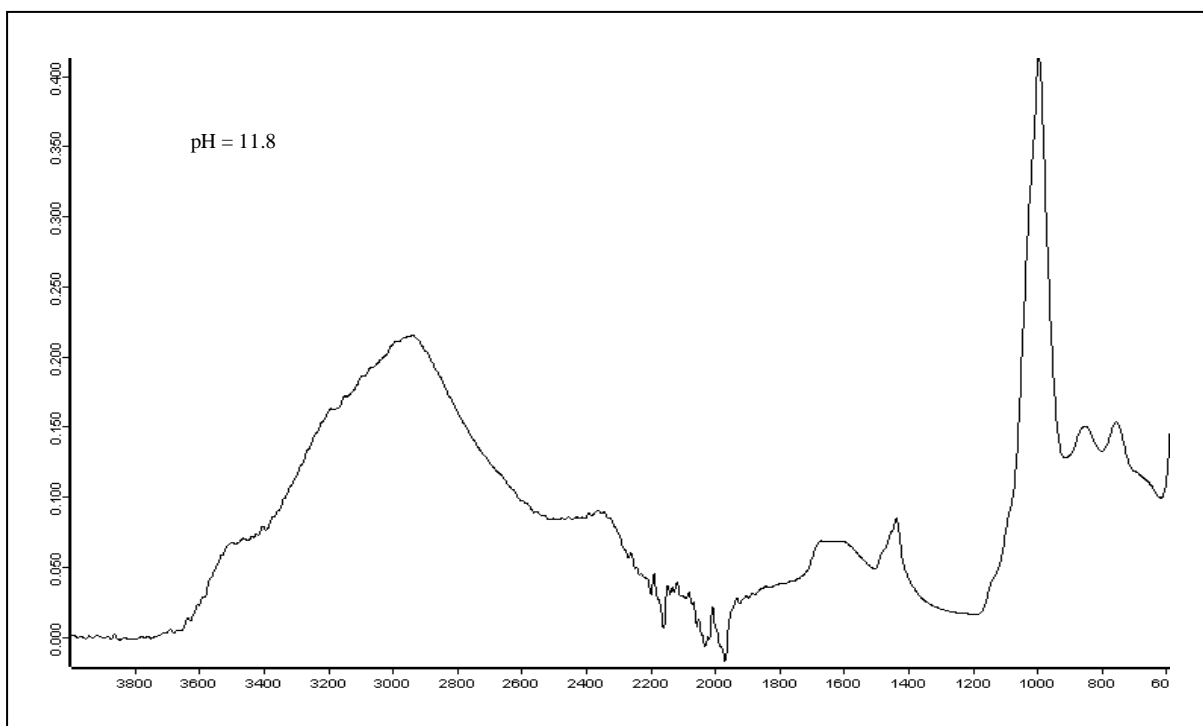


Figure IV.8 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 11.8

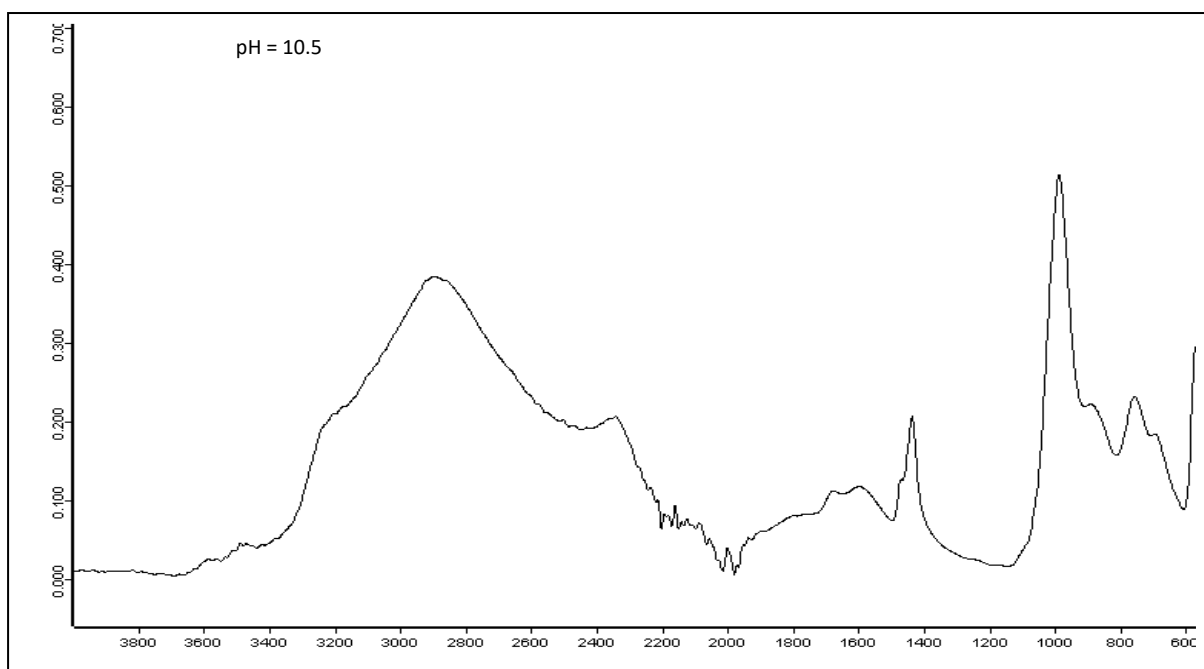


Figure IV.9 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 10.5

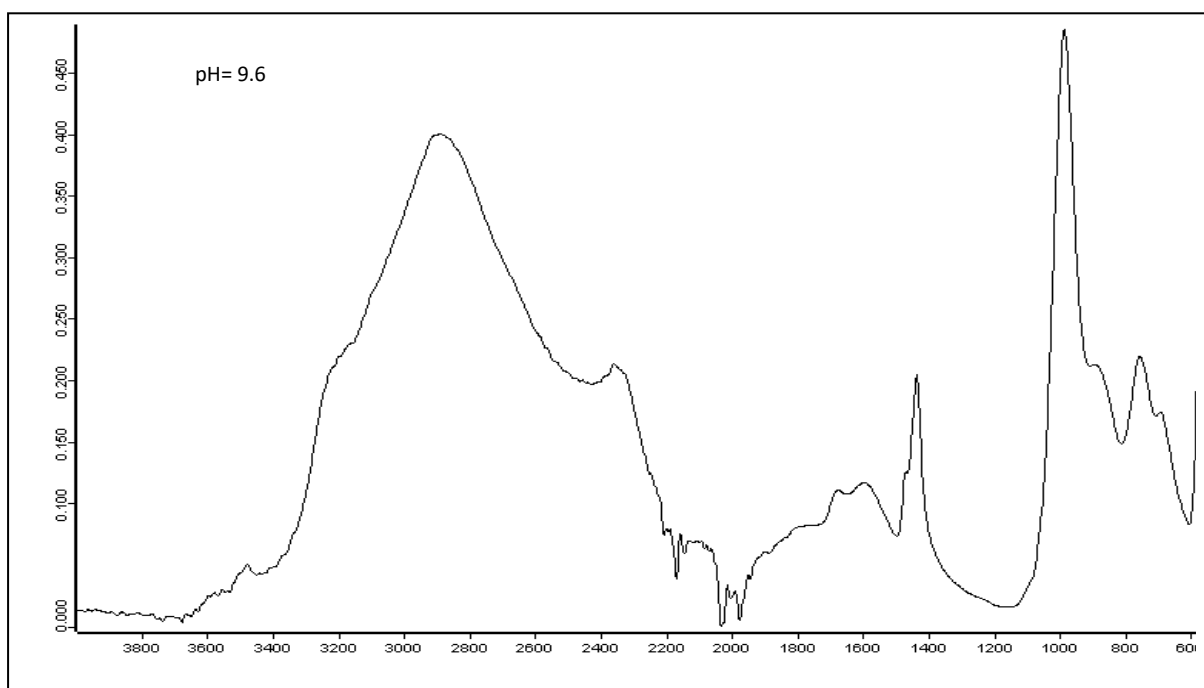


Figure IV.10 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 9.6

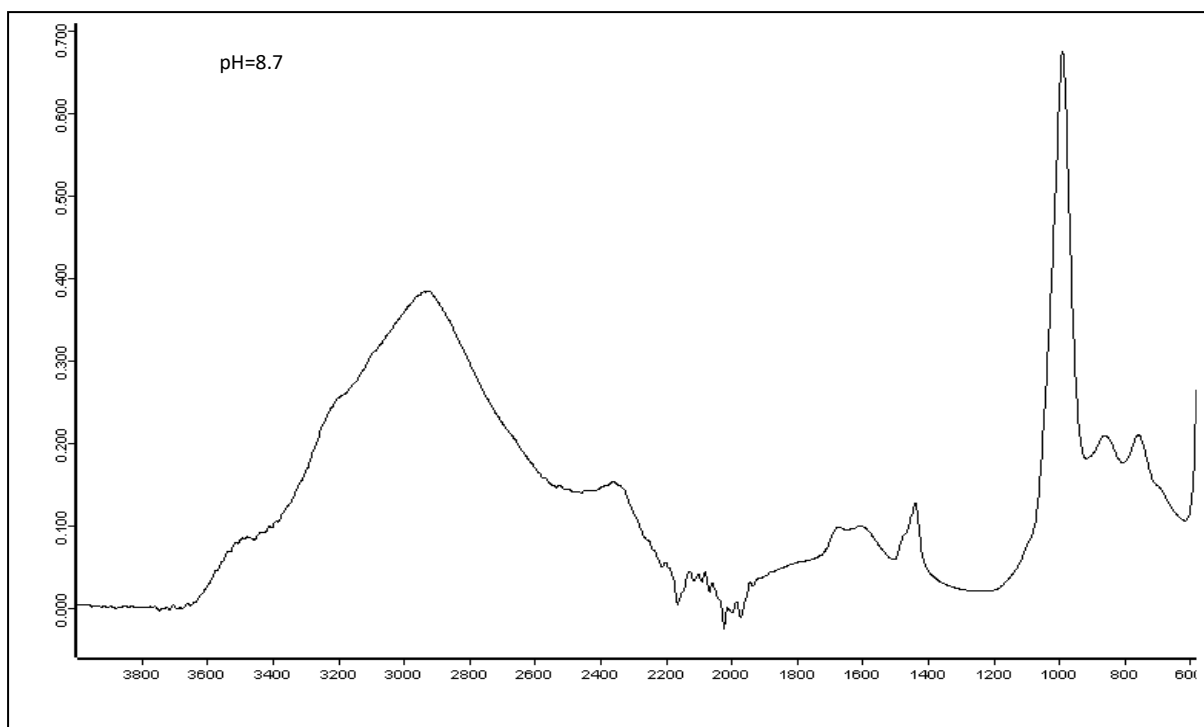


Figure IV.11 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 8.7

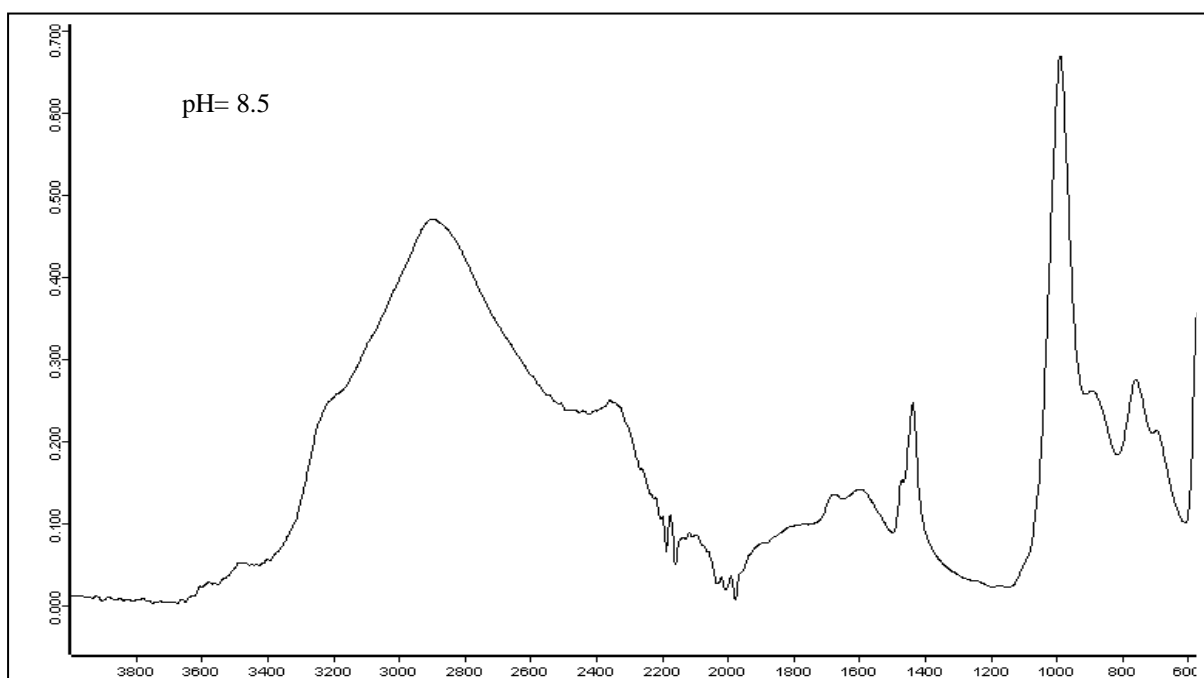


Figure IV.12 : Spectre IRTF obtenu pour l'échantillon de pH = 8.5

Afin de pouvoir faire une comparaison entre les 5 spectres des échantillons analysés. La figure IV.13 montre les spectres empilés des échantillons obtenus.

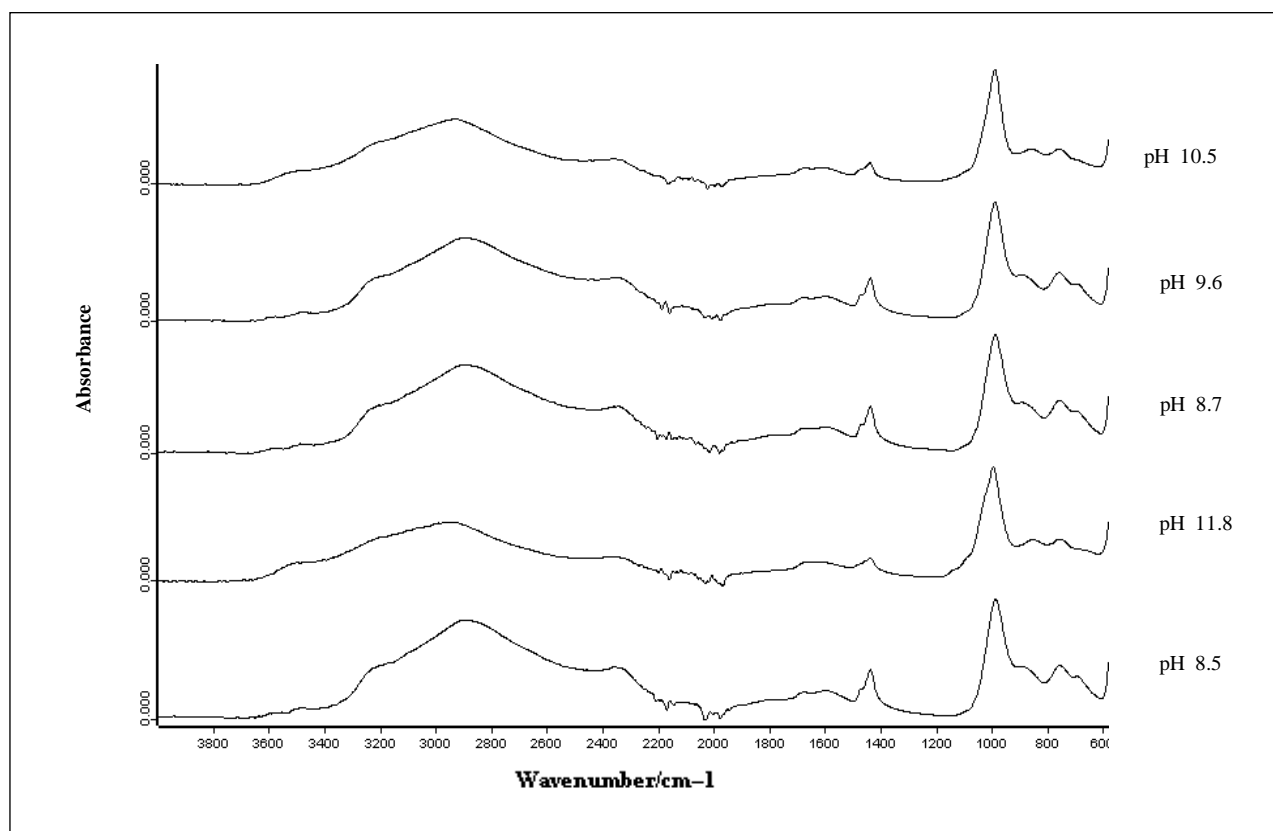


Figure IV.13: Spectres IRTF des précipités par ordre de pH= 10.5, 9.6, 8.7, 11.8 et 8.5

Les résultats spectraux obtenus ont été comparés avec les données spectrales de la struvite pure (**RRUFF project**) (voir figure IV.14). Il apparaît alors que les spectres IRTF des échantillons synthétisés ont la même allure que le spectre de la struvite pure.

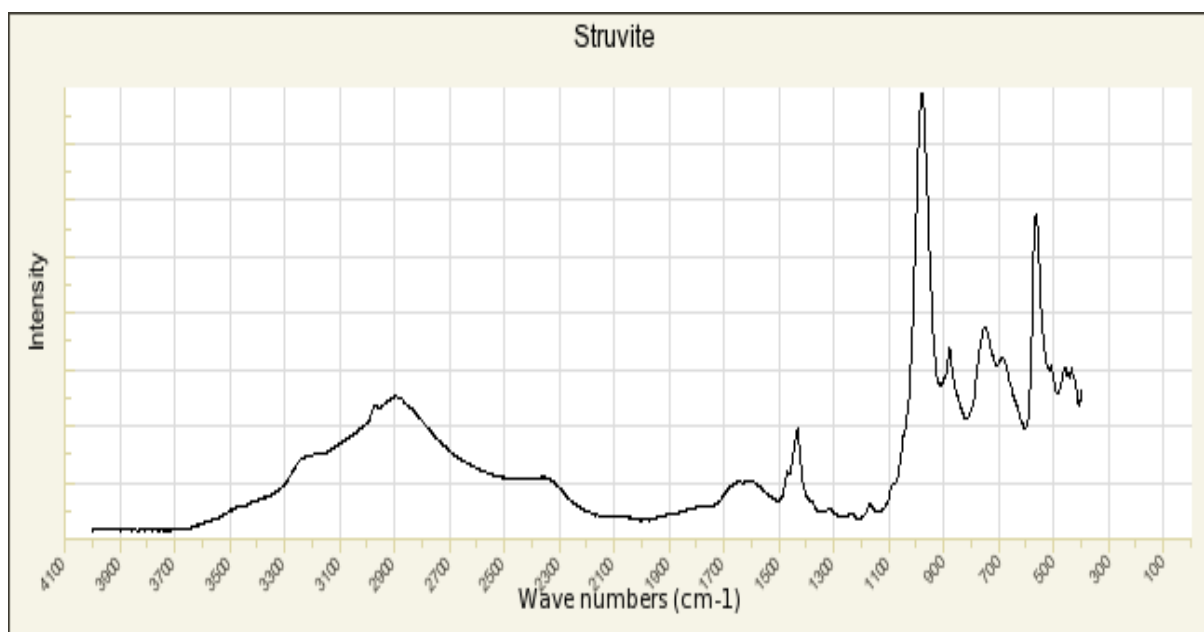


Figure IV.14 : Spectre IRTF de référence de la Struvite (RRUFF project)

De plus, les pics caractéristiques observés dans les spectres IRTF de tous les échantillons que nous avons synthésés, illustrés dans la figure IV.13, mettent en évidence le phosphate ammoniaco magnésien (struvite), en accord avec les résultats de travaux antérieurs (Banks et al., 1975 ; Angoni et al., 1998 ; Stefov et al., 2004, 2005 ; Koleva, 2007; Cahil et al., 2007; Cahil et al., 2008 ; Yang et al., 2014).

Les bandes spectrales correspondantes à l'étirement antisymétrique de PO_4^{3-} à 1012 cm^{-1} en plus des bandes attribuable à la flexion du PO_4^{3-} vers les 500 cm^{-1} (Angoni et al., 1998). La présence des ions ammonium NH_4^+ dans les cristaux est visible dans nos spectres grâce à deux bandes discernables : une à 1430 cm^{-1} attribuable aux vibrations de flexion H-N-H et l'autre très petite vers 3300 cm^{-1} provenant des vibrations d'étirement de N-H (Yang et al., 2014). Notons que les chiffres exactes et les positions des bandes dans chaque spectre peuvent varier en fonction des environnements de liaison et la symétrie locale de NH_4 .

Les bandes caractéristiques apparentes dans nos spectres aux environs de 1500 cm^{-1} et 756 cm^{-1} sont les zones de flexion des molécules d'eau présentes dans la Struvite (Angoni et al., 1998), Ces dernières sont bien visibles uniquement dans les spectres

correspondants aux pH (9.6, 8.7 et 8.5). Selon **Stefov et al. (2009)**, ces bandes apparaissent aux environs de 1900 à 1350 cm^{-1} . Le motif spectral dans cette région est très semblable à celui observé pour les autres composés de type struvite étudiés auparavant.

La bande large qui apparaît dans les spectres de tous les échantillons vers 2900 cm^{-1} et celle aux environs de 2390 cm^{-1} , sont attribuées aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau avec PO_4^{3-} ou avec NH_4^+ (**Stefov et al., 2005 ; Stefov et al., 2009 ; Yang et al., 2014**). Dans ce contexte, **Soptrajanov et al. (2004)**, expliquent que l'intensité et la forme de cette bande asymétrique et peu structurée allant de 3600 à 2200 cm^{-1} , est un résultat d'au moins deux importants facteurs. D'une part, l'étendue, l'intensité et la fréquence du centre de gravité de ces bandes sont en ligne avec la force des liaisons hydrogène dans la structure (en particulier ceux qui sont formés par les molécules d'eau). D'autre part, le nombre de groupes facteurs qui donnent lieu à des bandes dans cette région est considérable du fait des chevauchements vastes entre les transitions du second ordre qui sont susceptibles d'être présents dans la même région, comme par exemple l'interaction avec l' H_2O fondamentale et les bandes d'étirement de N-H-C.

En comparant donc nos différents spectres (voir figure IV.13), une différence entre l'intensité des bandes caractéristique de la struvite est constatée. En effet, les bandes caractéristiques observées et décrites ci-dessus sont plus intenses dans le spectre de l'échantillon à pH =8.5.

III.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des Rayons X :

Les micrographies MEB de chaque échantillon à pH défini, représentées dans les figures (IV.16 à IV.20) illustrent des images de vue globale et des détails de formation cristalline et des formations amorphes dans certains cas. Une comparaison entre les différentes micrographies permet de définir le lien entre l'état de la cristallisation de la struvite et le pH du milieu. En effet, plusieurs paramètres peuvent

avoir une influence sur la taille des cristaux, à savoir l'agitation, les concentrations ioniques, la température et le pH. Cependant dans cette étude seule l'influence du pH a été prise en considération, en tentant de quantifier l'état de cristallisation du précipité obtenu pour chaque pH testé. Les observations issues de l'analyse MEB sur la morphologie de l'espèce cristallisée seront confrontées à celles de l'analyse par DRX. Pour cela, nous tenterons de classer les solides obtenus pour chaque pH testé, du mieux cristallisé, noté (++), jusqu'au moins bien cristallisé noté (--).

III.3.2.1 Echantillon 5: pH = 11.8

La micrographie d'une vue globale de cet échantillon a révélé une forte cristallisation d'une espèce (voir figure IV.16(a)) dont l'agrandissement à 2000x montre la présence de faciès rectangulaires et de baguettes allongées évoquant ceux de la struvite (voir figure IV.16(b)). Ces cristaux d'aspect mal formé ont une taille maximale de 38.5 μm . L'agrandissement (x650) révèle la présence d'un agrégat d'aspect presque amorphe de taille de 154.7 μm , associé à quelques cristaux de contours irréguliers (voir figure IV.16(c)). Tandis que l'agrandissement (x1200) montre aussi un autre type d'agrégat, de taille de 71.3 μm constitué de cristaux de faciès rectangulaires allongés d'aspect mal cristallisé (voir figure IV.16(d)). A pH 11.8, la formation du précipité d'aspect presque amorphe observé par MEB est compatible avec les observations par DRX qui révèle la présence de struvite mal cristallisée (--) (voir figure IV.16(e)).

III.3.2.2 Echantillon 4: pH = 10.5

Dans ce cas, la cristallisation est très importante (voir figure IV.17(a)). Contrairement à l'échantillon précédent, la morphologie de l'espèce paraît plus ordonnée et la taille des cristaux plus élevée que dans l'échantillon précédent. En effet, les micrographies (voir figure IV.17 (b-d)) à différents agrandissements (x650, x3500 et x1000) respectivement, montrent que les cristaux observés sont peu épais, majoritairement cruciformes de taille allant jusqu'à 45 μm . Ces observations sont vérifiées par analyse DRX où le spectre (voir figure IV.17 (e)) identifie la struvite assez bien cristallisée (+).

III.3.2.3 Echantillon 3: pH = 9.6

La figure IV.18 (a) montre une cristallisation plus importante que celle observée dans les deux échantillons précédents (pH 11.8 et pH 10.5) et la taille des cristaux paraît plus significative. En effet, nous distinguons plusieurs agrégats constitués de cristaux cruciformes (voir figure IV.18(b)) de taille maximale de 71 μm (voir figure IV.18(c)) et de cristaux prismatiques de forme rectangulaire dont les faces sont trapézoïdales larges de taille allant jusqu'à 63 μm (voir figure IV.18 (d)). L'analyse par DRX représentée dans la figure IV.18 (e) caractérise la struvite assez bien cristallisée (+).

III.3.2.4 Echantillon 2: pH = 8.7

La figure IV.19(a) illustre une vue globale de l'échantillon dont l'aspect microscopique révèle une abondante cristallisation de cristaux épais de struvite. Les cristaux sont majoritairement cruciformes (voir figure IV.19(b)) de taille allant jusqu'à 97 μm (voir figure IV.19(c)) et agrégats de cristaux de struvite en baguette dont certaines extrémités sont pointues et asymétriques, de taille allant jusqu'à 70 μm (voir figure IV.19(d)). La Diffraction des rayons x révèle la présence de struvite bien cristallisé (++) (voir figure IV.19(e)), ce qui est compatible avec les observations faites pour cet échantillon, par microscopie (MEB).

III.3.2.5 Echantillon 1: pH = 8.5

L'agrandissement (x50) de cet échantillon montre une abondante cristallisation de la struvite (voir figure IV.20 (a)) avec présence de plusieurs volumineux agrégats de taille allant jusqu'à 406 μm (agrandissement x1500) (voir figure IV.20(b)).

Les autres micrographies de cet échantillon montrent différentes faciès de cristaux épais de struvite. D'une part, des cristaux de grandes tailles prismatiques de forme rectangulaire allongée dont les faces sont trapézoïdales caractéristiques de taille allant jusqu'à 85 μm , sont observés dans les micrographies illustrées dans les figures (IV.20(c) et IV.20(d)). Aussi, d'autres cristaux cruciformes de grandes dimensions (taille maximale de 92 μm) sont observés (voir figure IV.20 (e) et (f)). Cette

observation est en accord avec les résultats du suivi conductimétrique à pH 8.5 où la croissance cristalline est plus lente ce qui a favorisé la formation de beaux cristaux de struvite.

Nous observons aussi dans cet échantillon, des agrégats formés des deux types de cristaux déjà décrits (voir figure IV.20(f)). L'analyse par diffraction des rayons X (voir figure IV.20(g)) identifie la struvite bien cristallisée (++), en accord avec les observations ci-dessus réalisées par MEB.

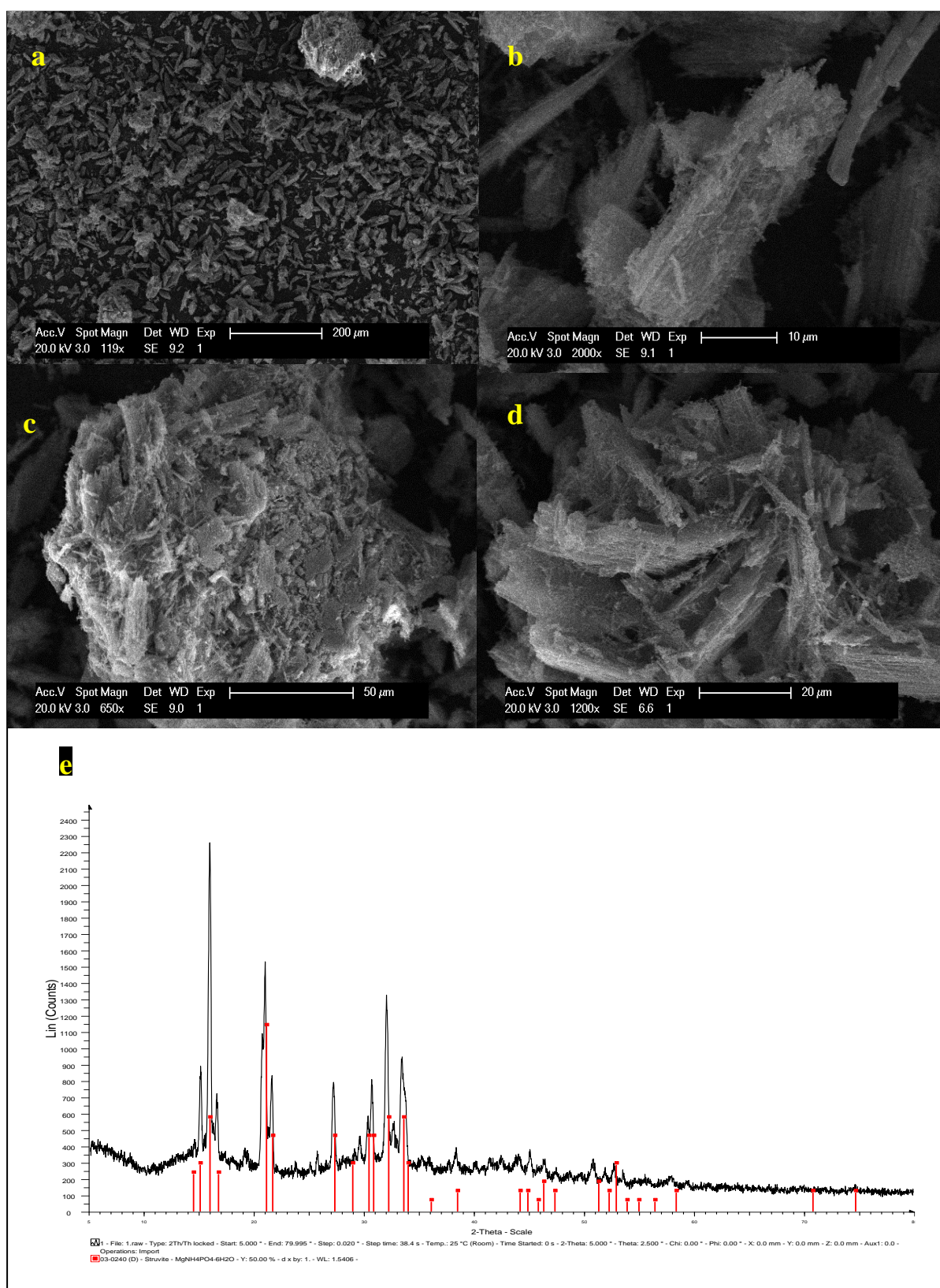


Figure IV.15: Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de la struvite précipitée à pH 11.8

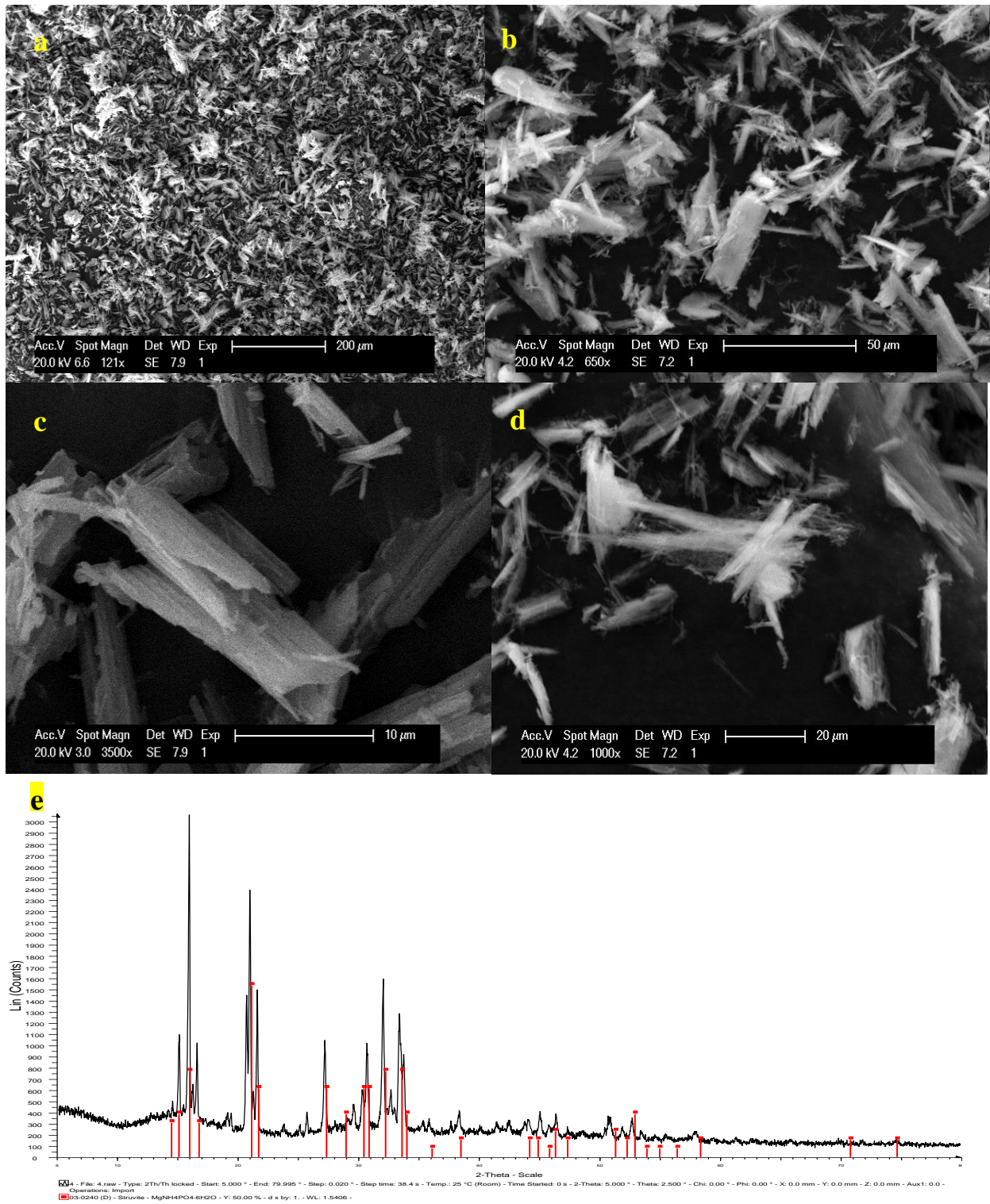


Figure IV.16: Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de la struvite précipitée à pH 10.5

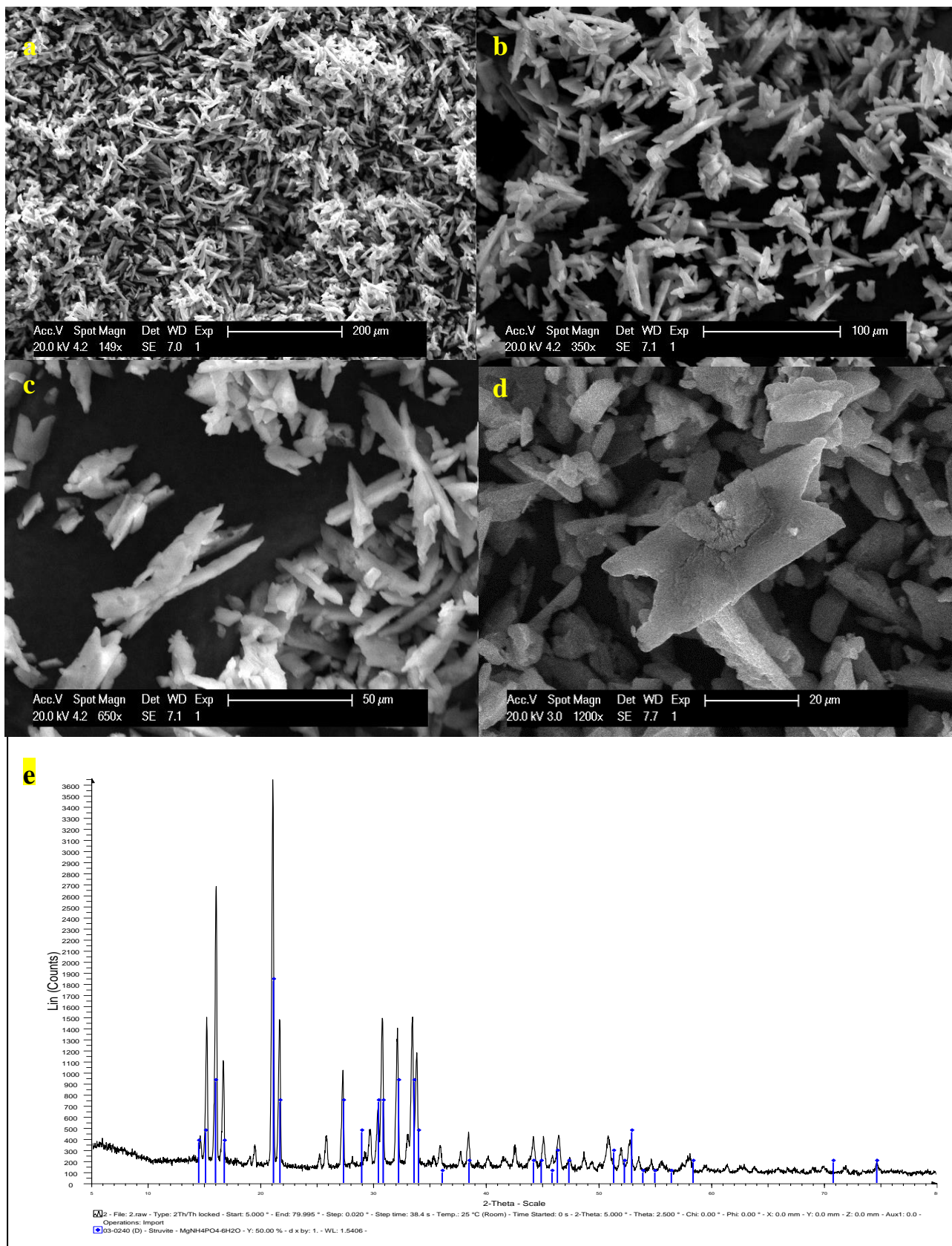


Figure IV.17 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de la struvite précipitée à pH 9.6

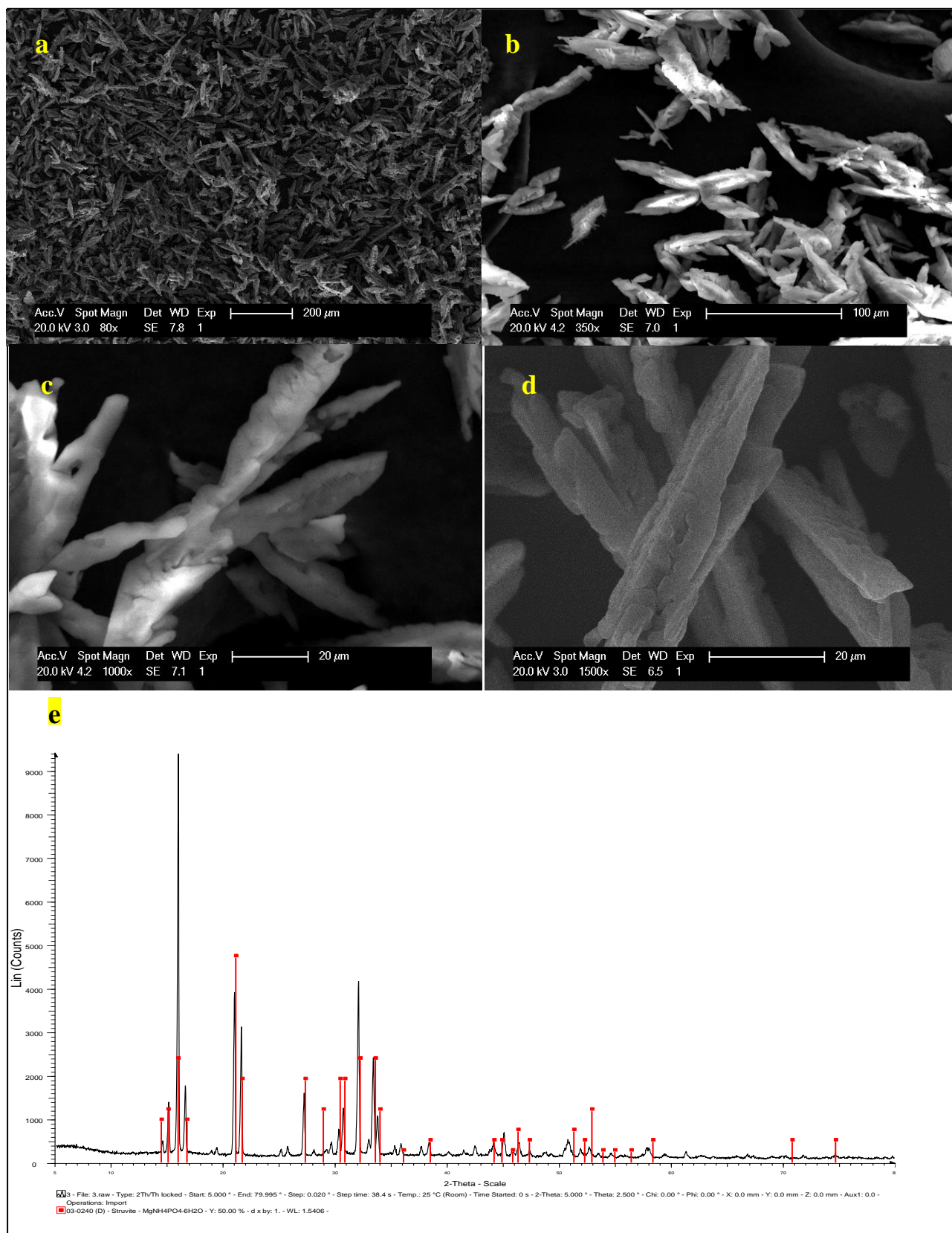


Figure IV.18: Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de la struvite précipitée à pH 8.7

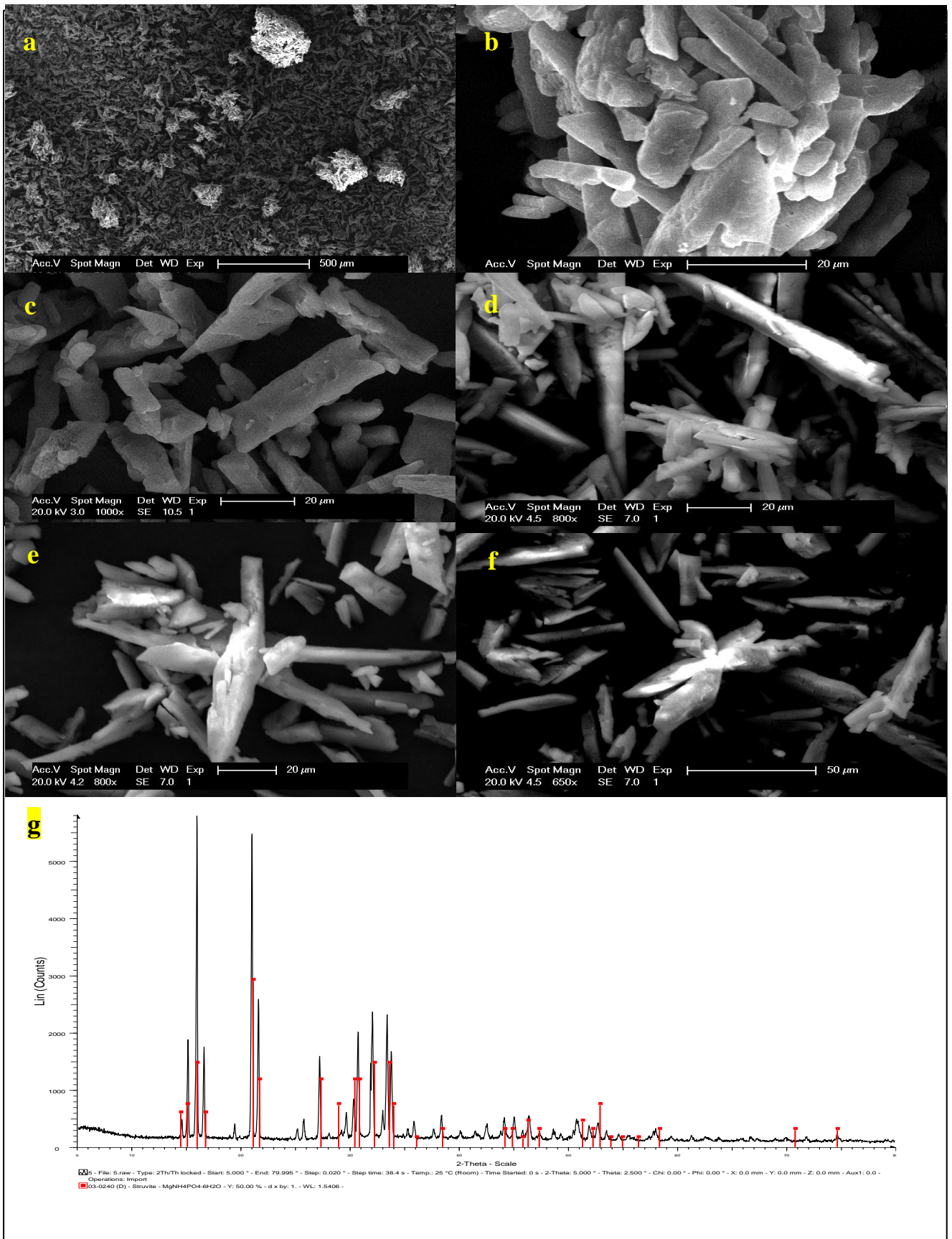


Figure IV.19 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de la struvite précipitée à pH 8.5

IV. Discussion:

Pour tout l'intervalle de pH choisi (8.5 à 11.8) la seule phase cristalline observée en fin de cristallisation, identifiée par les méthodes d'analyse (DRX, IRTF et MEB), est bien la struvite ce qui est en accord avec les travaux antérieurs de **Lee et al. (2003)**, qui affirment que la gamme de pH comprise entre 8 et 11.5 correspond bien au domaine de cristallisation de la struvite. De plus, cette cristallisation a eu lieu sans co-précipitation d'autres phosphates. Ces observations sont aussi en accord avec celles de **Burns et Finlayson (1982)**, qui pour un pH élevé, ont observé la cristallisation de la struvite sans co-précipitation d'espèces phosphatées telle que la newberite. Néanmoins, les transformations solide-solide ne sont pas prises en compte dans ce travail. Au cours du processus de précipitation de la struvite, il est important de noter que la valeur du pH a affecté à la fois la solution de même que la morphologie et la taille des cristaux formés.

Les résultats du suivi cinétique par conductimétrie montrent que la valeur du pH joue sur le temps d'induction de la croissance cristalline. En effet, à pH 8.7 et 8.5, la croissance des cristaux démarrent plus rapidement qu'aux autres valeurs du pH. Le temps d'induction de la croissance est 20 et 10 mn pour les valeurs de pH de 8.7 et 8.5 respectivement, en revanche, ce temps est retardé pour les valeurs de pH plus élevées : 40mn à pH (9.5 et 10.5) et 50 mn à pH 11.8. Il en ressort que la nucléation des cristaux à pH avoisinant 8 est plus rapide qu'à pH plus élevé. En conséquence, le passage à l'étape de croissance cristalline est d'autant plus rapide et efficace que le pH soit aux environs de 8. De plus, pour cette dernière gamme de pH, la croissance cristalline est plus lente ce qui explique l'obtention de beaux cristaux de struvite.

Les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent qu'à température constante de 25°C, le précipité formé est de moins en moins bien cristallisé lorsque le pH augmente. En effet, la struvite est mal cristallisée (--) à pH 11.8, alors qu'à pH 8.5 l'espèce est bien cristallisée (++) . Le MEB corroborent les observations issues de

l'analyse DRX où plus le pH diminue (jusqu'à 8.5), plus la taille des cristaux et des agrégats est significative et la morphologie des cristaux est mieux définie.

En effet, il apparaît aussi, que l'aspect des cristaux soit directement lié à la sursaturation et au pH de précipitation de la struvite. D'innombrables cristaux cruciformes épais ou prismatique le plus souvent allongés sont obtenus pour un pH de 8.5 alors que la struvite récupérée est de moins en moins bien cristallisée lorsque le pH augmente.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) montre une augmentation de la taille des cristaux en fonction du pH. En effet, à pH 8.5 les plus volumineux agrégats (406 μm) ont été observés et la taille des cristaux s'avère être élevée comparée à celle observés à pH plus élevé. Nous pouvons admettre qu'à pH 8.5, la cristallisation de la struvite est meilleure du point de vue état de cristallisation et tailles des cristaux. Cette dernière observation est en accord avec celle de **Michael et al. (2011)**, où la croissance mesurée des cristaux était maximale à pH 8.5. Toutefois, la taille des cristaux de struvite mesurée dans notre étude à pH 8.5 est nettement plus élevée (90 μm) que dans celle dans les travaux de **Michael et al. (2011)** (supérieure à 20 μm / min).

Pour un pH et une température donnés, la quantité de phosphore rejetée dans l'effluent est d'autant plus faible que le précipité récupéré est bien cristallisé. La diminution de la valeur du pH de précipitation de 11.8 à 8.5 permet d'éliminer avec efficacité le phosphore contenu dans l'effluent synthétique. Cette déphosphatation sera d'autant plus difficile que le produit sera mal cristallisé. D'autre part, les meilleurs rendements d'élimination du phosphore ont été de 90% et 98% pour un pH 8.7 et 8.5, respectivement. Ainsi nous avons principalement montré que le taux de conversion, à température constante, dépendait du pH de précipitation : il augmente de 75% à pH 11.8 à 98% à pH 8.5 (à 25°C). Par conséquent, la quantité de phosphore éliminée à partir de l'effluent sous forme de struvite dépend du pH de précipitation : à pH 11.8, la quantité de phosphore présente dans l'effluent diminue de 474 mg/L à 118,7mg/L et pour la plus faible valeur de pH testé (8.5), elle diminue de 474 mg/L à 10,4mg/L.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence le rôle du pH pour mieux appréhender le processus de cristallisation de la struvite. L'apport spécifique et original de ce travail montre que le contrôle de la réaction, à une valeur optimale du pH, contribue fortement à l'amélioration des conditions de précipitation tant en ce qui concerne la quantité du phosphore fixé et la qualité du précipité obtenu, que la qualité de l'effluent rejeté.

La démarche que nous avons adoptée s'est basée sur un suivi, en continu, de la cristallisation par conductimétrie, dans un intervalle de pH (8.5-11.8) et dont les paramètres conductimétriques montrent une croissance cristalline lente à pH avoisinant 8 pouvant induire l'obtention de beaux cristaux de struvite de taille significative. Ces dernières observations sont en accord avec la caractérisation morphologique du précipité obtenu en fin de réaction.

Les atouts majeurs de cette déphosphatation physico-chimique sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en œuvre aisée. Ainsi, la valeur du pH du mélange peut créer une ségrégation qui influence la vitesse de nucléation et de croissance cristalline qui entraîne un changement de la taille des cristaux et des agrégats, de l'état de la cristallinité et du taux de conversion et par conséquent de l'efficacité de l'élimination du phosphore dans un effluent.

Au vue de nos résultats, nous pouvons conclure que les conditions idéales (optimales) pour une efficacité maximale de récupération de la struvite est de contrôler la réaction à pH égal à 8.5 et à une température de 25°C. Ces travaux réalisés sur des effluents quasi-purs vont être validés sur de véritables effluents dans le prochain chapitre, pour contribuer efficacement à l'élimination du phosphore contenu dans ces effluents.

CHAPITRE V

Introduction

La pollution engendrée par le déversement des eaux usées et les effluents industriels chargés en substances polluantes et mal traités ou parfois non traités est l'une des formes les plus dommageables pour le milieu aquatique récepteur.

Les rejets incontrôlés chargés en phosphore sont considérés comme une forme de pollution la plus indésirable pour le milieu aquatique récepteur. En effet, un enrichissement en phosphore associé aux nitrates, induit le phénomène d'eutrophisation des rivières et des cours d'eau (**Durrant et al., 1999**). Cette eutrophisation entraîne une prolifération d'algues responsables de l'anoxie du milieu aqueux, et par conséquent un déséquilibre écologique.

La réduction des flux de phosphore véhiculés par les eaux usées constitue un moyen de lutte efficace contre l'eutrophisation des cours d'eau naturels et doit se faire par le biais d'un traitement approprié des eaux usées afin de limiter les flux de phosphore rejetés au milieu naturel (**Le Core, 2006 ; Caban, 2006 ; Montastruc, 2003**).

Dans ce contexte plusieurs techniques de déphosphatation des eaux usées sont connues et mise en œuvre ces dernières décennies. Cependant, la technique utilisée doit nécessairement prendre en considération la gestion efficiente des quantités de précipités phosphorés éliminés. En effet, ces dernières années, de nombreux travaux ont mis au point des systèmes de récupération/valorisation du phosphore qui émergent comme une alternative aux techniques traditionnelles d'élimination du phosphore (**Morse et al., 1998**).

Les travaux de recherche les plus développés concernent la précipitation du phosphore contenu dans les effluents sous forme de composés peu solubles et directement réutilisables comme amendement en agriculture (**Bashan et Bashan, 2004**). Ces composés peuvent être précipités sous forme de phosphates de calcium (apatite) ou de phosphate ammoniaco-magnésien (struvite). C'est ce dernier composé (phosphate ammoniaco-magnésien) qui a retenu notre attention, puisque sa récupération est accompagnée de l'élimination à la fois du phosphore, de l'azote (sous forme ammoniacal) et du magnésium présents dans les eaux à traiter. De plus la

struvite est connue comme un excellent fertilisant (**CEEP Phosphate2, 1998**) et peut être directement valorisée en agriculture (**Scherer, 2002**).

Ajoutons à cela que les nombreux travaux qui s'intéressent à la déphosphatation des eaux par précipitation de la struvite ne cessent d'être améliorés ce qui semble d'un intérêt technologique et économique pour de nombreuses compagnies industrielles de différents pays. Nous avons choisi dans la présente étude d'éliminer les phosphates par précipitation de la struvite à partir d'eaux phosphatées réelles échantillonnées comme suit :

Eau usée urbaine de Sidi Bel Abbès, eau usée de l'usine de fabrication de détergents Henkel, eau usée urbaine de Ain Temouchent, Eau de barrage Sarno (Sidi Bel Abbès) et eau d'Oued Mekkerà (Sidi Bel Abbès).

I. Méthodologie :

I.1 Prélèvement des échantillons d'eaux :

Une bonne campagne d'échantillonnage revient essentiellement à suivre les étapes suivantes (**Rodier, 1978 ; Khedimallah et Saidi, 2009 ; Rodier et al., 2009**):

-Période de prélèvement : Il est important de choisir la période de l'échantillonnage (pas de pluie, pas de courant qui entraîne une grande turbidité).

-Technique de prélèvement : Les échantillons prélevés sont immédiatement fermés et étiquetés et l'eau prélevée est remplie dans des bouteilles en P.V.C.

-Transport des échantillons : Après prélèvement, les échantillons d'eau doivent être transportés à l'abri de la lumière et de la chaleur.

Après prélèvement nous nous sommes proposé de déterminer les paramètres physico-chimiques nécessaires à cette étude (pH initial, température, conductivité, concentration en phosphate, ammonium et magnésium).

I.2 Dosage des phosphates, ammonium et magnésium dans les eaux :

I.2.1 Protocole de dosage des phosphates :

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les ortho phosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage colorimétrique. L'intensité de la coloration est mesurée par un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 690 nm jusqu'à 720 nm d'absorption maximale (**Rodier, 1978**).

La méthode de dosage consiste à préparer dans un premier temps une gamme étalon et de déterminer les absorbances qui permettent de tracer une courbe d'étalonnage. Ensuite, de mesurer l'absorbance de l'eau à analyser pour déterminer sa concentration en ions phosphate par comparaison avec la courbe d'étalonnage (**Rodier, 1978 ; Rodier et al., 2009**).

Le protocole expérimental utilisé a été le suivant (**Rodier, 1978 ; Rodier et al., 2009**):

I.2.1.1 Préparation de la solution mère S_0 :

Une aliquote de 0.439 g de dihydrogénophosphate de potassium sec a été introduite dans une fiole jaugée de 1 L pour préparer par dissolution une solution S de concentration $C = 3.23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Une dilution au 1/10e de cette solution a été faite et l'opération a été répétée (dilution au 1/10e de la solution déjà diluée), afin d'obtenir une solution S_0 de concentration $C_0 = 3.23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ soit de concentration massique en phosphore $C_0 = 1 \text{ mg P/L}$. La concentration massique en phosphore s'exprime en mg P/L (milligramme de phosphore par litre de solution). Il s'agit de la masse d'élément phosphore se trouvant par litre de solution.

I.2.1.2 Préparation de la gamme étalon :

5 solutions ont été préparées et notées de S_1 à S_5 , de concentration C' 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5 dans 5 tubes à essai numérotés. V_0 est le volume de solution introduit (à la micropipette) 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5. Veau le volume d'eau distillée à ajouter 4.5, 4, 3.5, 3, 2.5.

I.2.1.3 Tracé de la courbe d'étalonnage :

- 1 mL du réactif dont la préparation est indiquée ci-dessous a été ajouté, au contenu de chaque tube à essai, en agitant.
- 15 min après une coloration bleue apparaît.
- L'absorbance A de chaque solution a été mesurée pour un filtre de longueur d'onde $\lambda = 720$ nm.
- Enfin la courbe illustrant les variations de l'absorbance A en fonction de la concentration C' , a été établie (voir Annexe).

I.2.1.4 Préparation du réactif :

- 148 mL d'acide sulfurique concentré a été préparé dans une fiole de 1 L. La solution a été ajustée avec de l'eau distillée.
- 12 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau distillée.
- 0.291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'acide sulfurique 4 N.
- Les trois solutions ont été mélangées dans une fiole de 2 L et la solution ajustée avec de l'eau distillée.
- 1 g d'acide ascorbique a été ajouté dans 50 mL de la solution de molybdate préparée auparavant.

A la fin de la préparation une coloration jaune s'est formée.

I.2.1.5 Détermination de la teneur en phosphate dans les échantillons d'eau:

- 5 mL d'eau à analyser a été introduite dans un tube à essais et 1 mL de réactif y a été ajouté. L'absorbance a été mesurée comme précédemment.
- La courbe tracée (voir Annexe) a permis de déterminer la concentration massique en phosphore de l'eau analysée.

I.2.2 Protocole du dosage de l'ammonium :

Il s'agit de la méthode de Nessler. Dans cette méthode le réactif de Nessler, en présence d'ammoniaque est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage colorimétrique des ions NH_4^+ .

Le réactif de Nessler réagit avec les ions NH_4^+ en présence de KOH ou de NaOH, il se forme alors composé brun - orangé.

La concentration en ions est calculée à partir de la mesure de l'absorbance à 420 nm jusqu'à 450nm et effectuée avec un spectrophotomètre (**Rodier, 1978**).

I.2.2.1 Solution mère et courbe d'étalonnage :

La méthode utilisée a consisté à préparer une solution mère de chlorure d'ammonium : -29.7mg de chlorure d'ammonium ont été dissous dans 100 ml d'eau.

-Des dilutions ont été faites à partir de la solution mère, puis 2mL de la solution de tartre ainsi que 2mL de réactif de Nessler ont été ajoutés à celle-ci.

-Les mesures au spectrophotomètre des différentes concentrations à la longueur d'onde précisée au préalable, ont été mesurées 10mn après avoir mélangé les solutions.

I.2.2.2 Solution de tartre :

- 125g de tartrate double de potassium et de sodium ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a été dissous dans 250mL d'eau chaude.

-Après refroidissement, 12.5mL de réactif de Nessler a été ajouté. Après deux jours environs de repos, la solution a été mise au réfrigérateur.

I.2.2.3 Détermination de la teneur en ammonium dans les échantillons d'eau :

- 2mL de la solution de tartrate ont été ajoutés à 50 mL de l'eau à analyser.
- 2mL de réactif de Nessler ont été ajoutés à la solution précédente. Les mesures au spectrophotomètre à la longueur d'onde précisée au préalable, ont été faites.
- Les résultats ont été déduits à partir de la courbe d'étalonnage établie (voir Annexe). Si le résultat est en dehors de la gamme d'étalonnage, il faut recommencer le dosage en diluant l'échantillon prélevé.

I.2.3 Protocole de dosage du magnésium :

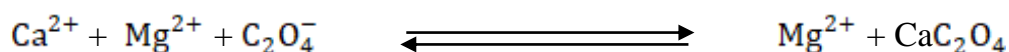
Le dosage du magnésium seul dans l'eau se fait en déterminant la dureté totale de l'eau selon la méthode de **Rodier (1984)**.

I.2.3.1 Dosage du mélange magnésium, calcium :

l'EDTA a été versé goutte à goutte sur un erlen contenant l'eau à analyser + tampon ammoniacal + l'Eriochrome noir T, jusqu'à virage de la coloration de la solution.

I.2.3.2 Elimination du calcium par précipitation :

Le calcium est éliminé du mélange en le précipitant sous forme d'oxalate insoluble par l'oxalate d'ammonium suivant la réaction suivante :



La solution contenant l'eau à analyser a été filtrée + une solution d'oxalate d'ammonium à 5%.

I.2.3.3 Détermination de la teneur en magnésium des échantillons d'eau:

Le dosage s'est fait en versant goutte à goutte la solution d'EDTA sur une solution contenant le filtrat récupéré précédemment + un tampon ammoniacal + l'Eriochrome. Au virage de la couleur rose au bleu, le dosage a été arrêté.

I.3 Cristallisation de la struvite dans les différentes eaux :

I.3.1 Procédé de cristallisation de la struvite :

L'approche expérimentale a été la même pour tous nos échantillons d'eaux. Dans cette approche, nous avons choisi de travailler à température constante de 25°C et dans les conditions optimales de pH favorisant l'efficacité maximale pour la récupération de la struvite dans un effluent, c'est-à-dire à pH de 8.5 et un rapport molaire $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}$ de 1/1 /1. Ces conditions expérimentales choisies permettent d'éliminer avec efficacité le phosphore contenu dans l'effluent.

Le pH initial du mélange réactionnel a été ajusté à 8.5 en ajoutant une solution basique de NaOH 0.5M. Le mélange réactionnel a été maintenu constamment sous agitation constante de 270 tours /mn, celle-ci permet une bonne homogénéisation de la solution.

Pour ces conditions expérimentales choisies, la solution est largement sursaturée, la précipitation est alors spontanée et la mesure de la conductivité est immédiatement déclenchée. La conductivité et le pH de la solution sont suivis le long de la cristallisation à l'aide des sondes d'un conductimètre et d'un pH-mètre immergées dans la cuve à agitation.

Les essais sont répétés 6 fois, le coefficient de variation % CV est déterminé afin de vérifier la reproductibilité du modèle expérimentale utilisé. Des prélèvements ont été effectués pendant toute la durée de l'expérience et examinés à l'aide d'un microscope optique à polarisation afin d'observer l'évolution de la croissance cristalline. Au bout de 5 heures, le mélange réactionnel a été retiré du bain marie et filtré sous vide sur membrane cellulosique de porosité 0.45µm. Le précipité blanc obtenu a été séché à température ambiante puis analysé par MEB, DRX et IRTF pour déterminer la composition chimique et l'état de cristallinité du précipité produit. Une étude comparative des résultats obtenus à partir de l'eau usée et ceux obtenus dans une eau usée synthétique a été réalisée. Celle-ci repose sur une comparaison entre les faciés et la taille des cristaux obtenus. Enfin, les concentrations résiduelles du phosphore en

solution après filtration ont été déterminées par la méthode spectrophotométrique. Les lectures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre (Optizen), à 270 nm.

I.3.2 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau usée urbaine de la ville de Sidi Bel Abbès

I.3.2.1 Description de la station d'épuration de l'ONA Sidi Bel Abbès :

La station d'épuration des eaux usées est située à la sortie de la ville de Sidi Bel Abbès, dans un quartier appelé « Le Rocher ». La station s'occupe de faire du fonctionnement et du contrôle des rejets, en analysant les eaux résiduaires en entrée et sortie ainsi que les boues aux différents stades du processus.

Il s'agit de la plus importante station de la ville, dimensionnée pour épurer une capacité de 220 000 Equivalent/Habitants, d'un débit moyen de 28 000 m³ d'eaux usées par jour soit 75.6 % du volume global (ANDI, 2014). La station d'épuration de Sidi Bel Abbès traite les eaux usées d'égouts qui proviennent de diverses origines. Ce sont des eaux usées urbaines issues de la ville de Sidi Bel Abbès et des petites communes de Tilmouni, Sidi Lahcene, Belouladi (ADE, 2010). Les effluents urbains reçus au niveau du déversoir d'orage subissent un ensemble d'opération d'épuration selon un procédé basé sur le principe des boues activées. C'est une opération biologique, basée sur l'oxydation des matières organiques par des bactéries. Des opérations de prétraitement sont effectuées en amont, où les matières grossières entraînées par les eaux sont retenues par des grilles dont le nettoyage se fait automatiquement par un système de raclage. Une caractérisation des différents contaminants est faite dans la station, cependant aucun traitement de déphosphatation n'est réalisé au niveau de celle-ci.

Cette eau usée sera nommée eau 1 dans le reste du chapitre.

I.3.2.2 Echantillonnage :

L'échantillonnage des eaux usées a été réalisé à l'entrée de la station, avant traitement.

I.3.3.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau:

Cette étape consiste à déterminer les concentrations des ions phosphates, ammonium et magnésium, présents dans les échantillons d'eau usée.

Le dosage est fait dans le but de pouvoir d'une part, ajuster les concentrations de ces ions de façon à obtenir un rapport molaire $\text{PO}_4^{3-} / \text{NH}_4^+ / \text{Mg}^{2+}$ de 1/1/1 et d'autre part pour pouvoir comparer la qualité de l'eau avant et après précipitation des phosphates.

Le tableau V.1 donne les principaux paramètres physicochimiques de l'eau.

Tableau V.1 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 1

Echantillon	Lieu de prélèvement	PO_4^{3-} (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	pHi	T°	χ_i (mS/cm)
Eau usée 1	Station d'épuration (ONA) de la ville de Sidi Bel Abbès	5.25	9.14	3.71	6.65	24	2.85

Le rapport molaire des ions $\text{PO}_4^{3-} / \text{NH}_4^+ / \text{Mg}^{2+}$ dans cette eau étant de 5.25/9.14/3.71 et afin de consommer complètement les phosphates (réactif limitant), il est nécessaire d'augmenter la concentration en Mg^{2+} pour pouvoir faire précipiter la struvite dans un rapport molaire $\text{PO}_4^{3-} / \text{NH}_4^+ / \text{Mg}^{2+}$ de 1/1/1.

I.3.3.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite :

Une aliquote de 50 mL d'eau usée a été placée dans la cuve d'agitation dans laquelle est ajoutée une quantité de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.005 M) nécessaire pour faire précipiter la struvite. La solution de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été maintenue préalablement à 25°C dans le bain thermostaté.

I.3.3 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau usée de l'usine de fabrication de détergents Henkel :

I.3.3.1 Description de l'usine :

Henkel est une usine qui produit les détergents et les produits d'entretien de maison. Elle s'est implantée en Algérie en 2000 et elle opère dans deux secteurs d'activité, les produits d'entretien ainsi que les colles adhésives.

L'usine Henkel concernée par notre dépollution a été celle implantée à Ain Temouchent. Leur processus de production implique des rejets d'eaux liquides, qui seront redirigés vers la station d'épuration d'Ain Temouchent afin d'être traitées.

A la fin du processus de production des produits d'entretiens, les eaux rejetées contiennent une grande quantité de détergents. Ce qui fait de ces eaux une source majeure de pollution phosphatée.

Cette eau usée sera nommée eau 2 dans le reste du chapitre.

I.3.3.2 Echantillonnage :

L'échantillonnage a été fait, une fois le processus de fabrication des détergents terminé, à partir des rejets d'eaux à la sortie de l'usine avant qu'elles ne subissent les différents traitements.

I.3.3.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau:

Afin d'ajuster les concentrations des ions PO_4^{3-} / NH_4^+ / Mg^{2+} de façon à obtenir un rapport molaire de 1/1/1, le dosage des phosphates, ammonium et magnésium a été fait.

Le tableau V.2 donne les principaux paramètres physicochimiques de l'eau.

Tableau V.2 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 2

Echantillon	Lieu de prélèvement	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pHi	T°	χ _i (mS/cm)
Eau usée 2	Usine de fabrication de détergents (Henkel)	8.66	4.11	3.08	7.15	18	3.35

Les concentrations des ions PO₄³⁻ /NH₄⁺ /Mg²⁺ dans cette eau étant de 8.66/4.11/3.08, une augmentation de la concentration en Mg²⁺ et en NH₄⁺ a été faite, afin de faire précipiter la struvite dans un rapport molaire PO₄³⁻ /NH₄⁺/Mg²⁺ de 1/1/1.

I.3.3.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite :

Une solution de 50 mL d'eau usée a été placée dans la cuve d'agitation et afin de faire précipiter la struvite dans des rapports molaires équivalents, des solutions de NH₄Cl 4.55mg/L et de MgCl₂.6H₂O 5.58mg/L ont été ajoutées. Ces solutions ont été maintenues à température ambiante.

I.3.4 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau usée urbaine d'Ain Temouchent :

I.3.4.1 Description de la station d'épuration de l'ONA d'Ain Temouchent :

La station d'épuration des eaux usées est située à la sortie de la ville d'Ain Temouchent. Cette station traite les eaux usées d'égouts qui proviennent des eaux usées urbaines issues de la ville d'Ain Temouchent et des petites communes à proximité et aussi les effluents issus des activités industrielles telles que l'usine de fabrications de détergents.

Cette eau usée sera nommée eau 3 dans le reste du chapitre.

I.3.4.2 Echantillonnage :

L'échantillonnage des eaux usées a été réalisé à partir d'un bassin déverseur avant que celles-ci ne subissent aucun traitement.

I.3.4.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau:

Les concentrations en phosphates, ammonium et magnésium présentes dans l'échantillon d'eau usée ont été déterminées.

Le tableau V.3 donne les principaux paramètres physicochimiques de l'eau.

Tableau V.3 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 3

Echantillon	Lieu de prélèvement	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pHi	T°	χ _i (mS/cm)
Eau usée 3	Station d'épuration (ONA) de la ville d'Ain Temouchent	6.56	3.46	3.37	7.4	19	2.25

Le rapport molaire des ions PO₄³⁻ /NH₄⁺ /Mg²⁺ dans cette eau étant de 6.56/3.46/3.37, il est nécessaire d'augmenter la concentration en Mg²⁺ et en NH₄⁺ afin de faire précipiter la struvite dans un rapport molaire PO₄³⁻/NH₄⁺/Mg²⁺ de 1/1/1.

I.3.4.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite :

Dans les mêmes conditions, une solution de 50 mL d'eau usée a été placée dans la cuve d'agitation et afin de faire précipiter la struvite dans des rapports molaires équivalents, des solutions de NH₄Cl 3.11mg/L et de MgCl₂.6H₂O 3.19mg/L ont été ajoutées.

I.3.5 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau du barrage Sarno :

I.3.5.1 Description du barrage Sarno :

Le barrage Sarno se situe en amont de la localité de Delahim (commune de Sidi Hamadouche). La commune ne possédant pas de station d'épuration, les milliers de mètres cubes d'eaux usées qui proviennent du village sont donc tout simplement déversés dans le dit barrage.

La pollution de l'eau du barrage sarno provient essentiellement de l'activité agricole, des petites décharges sauvages à proximité du barrage, des déchets domestiques entreposés sur les berges de la zone humide et des rejets des eaux usées domestiques (Reffas et Salim, 2014).

Cette eau usée sera nommée eau 4 dans le reste du chapitre.

I.3.5.2 Echantillonnage :

L'échantillonnage d'eau a été réalisé au point le plus pollué du barrage (le plus proche du village de Delahim).

I.3.5.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau:

Un dosage des concentrations des phosphates, ammonium et magnésium présents dans l'échantillon d'eau usée a été fait.

Le tableau V.4 donne les principaux paramètres physicochimiques de l'eau

Tableau V.4 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 4

Echantillon	Lieu de prélèvement	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pHi	T°	χ _i (mS/cm)
Eau usée 4	barrage Sarno	6.41	4.05	7.82	7.58	23	3.51

Le rapport molaire des ions $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}$ dans cette eau étant de 6.41/4.05 /7.82, l'augmentation de la concentration en NH_4^+ a été faite. Cette augmentation a servi à faire précipiter la struvite dans un rapport molaire $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}$ de 1/1/1.

I.3.5.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite :

Toujours dans les mêmes conditions, une aliquote de 50 mL d'eau usée a été placée dans la cuve d'agitation, dans laquelle on ajoute une quantité de NH_4Cl 2.36 mg/L afin d'avoir un rapport molaire équivalent nécessaire pour faire précipiter la struvite. La solution de NH_4Cl a été maintenue préalablement à 25°C dans le bain thermostaté.

I.3.6 Cristallisation de la struvite à partir de l'eau de Oued Mekkera :

I.3.6.1 Description de Oued Mekkera :

Oued Mekkera parcourt Sidi Bel Abbes sur une distance de 4,4 km (ONA, 2007). Il reçoit les déversements urbains et les effluents industriels, ainsi que les rejets de la station d'épuration de la ville de Sidi Bel Abbes.

Les travaux de Bensalem et al. (2008) indiquent que les rejets quotidiens d'eau usée urbaine sont évalués à près de 30000 m^3 /jour et que seule une partie est pompée vers la station d'épuration de la ville de Sidi Bel Abbés, l'autre moitié est déversée dans Oued Mekkera.

Cette eau usée sera nommée eau 5 dans le reste du chapitre.

I.3.6.2 Echantillonnage :

L'échantillonnage d'eau a été fait à partir du point de relai le plus proche de la station d'épuration de la ville de Sidi Bel Abbes, afin d'avoir le coté le plus pollué.

I.3.6.3 Détermination des principaux paramètres physicochimiques de l'eau:

Le rapport molaire favorisant la meilleure élimination de phosphates a été ajusté en déterminant les concentrations des phosphates, ammonium et magnésium, présents dans l'échantillon d'eau.

Le tableau V.5 donne les principaux paramètres physicochimiques de l'eau.

Tableau V.5 : Principaux paramètres physicochimiques de l'eau 5

Echantillon	Lieu de prélèvement	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pHi	T°	χ _i (mS/cm)
Eau usée 5	Oued Mekkera	7.34	5.22	3.94	7.28	24	2.53

Le rapport molaire des ions PO₄³⁻/NH₄⁺/Mg²⁺ dans cette eau étant de 7.34/5.22/3.94, il est nécessaire d'augmenter la concentration en Mg²⁺ et NH₄⁺ afin de faire précipiter la struvite dans un rapport molaire PO₄³⁻/NH₄⁺/Mg²⁺ de 1/1/1.

I.3.6.4 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite :

Une solution de 50 mL d'eau usée a été placée dans la cuve d'agitation et afin de faire précipiter la struvite dans des rapports molaires équivalents, des solutions de NH₄Cl 2.12mg/L et de MgCl₂.6H₂O 3.4mg/L ont été ajoutées. Les solutions ont été maintenues préalablement à 25°C dans le bain thermostaté.

II- Résultats :

II.1 Etude cinétique de la cristallisation, par conductimétrie :

Pour chaque échantillon d'eau testée, les relevés des valeurs de la conductivité χ (mS/s) en fonction du temps sont illustrés dans la figure V.1.

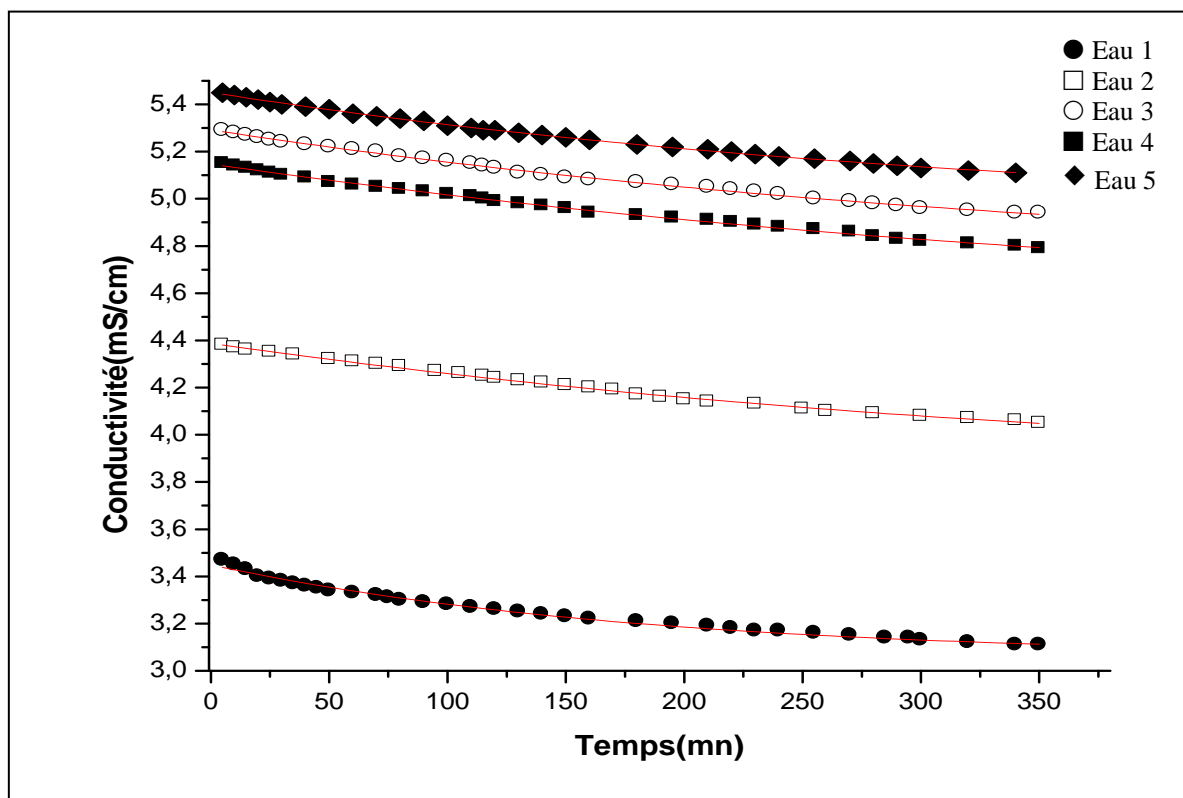


Figure V.1: Courbes conductimétriques obtenues dans le suivi de la cristallisation de la struvite dans les différentes eaux

Chacune de ces courbes conductimétriques se divise en trois parties définissant les trois étapes de la cristallisation. Pour plus de compréhension, nous illustrons la courbe conductimétrique relative à l'échantillon 1 (voir figure V.2).

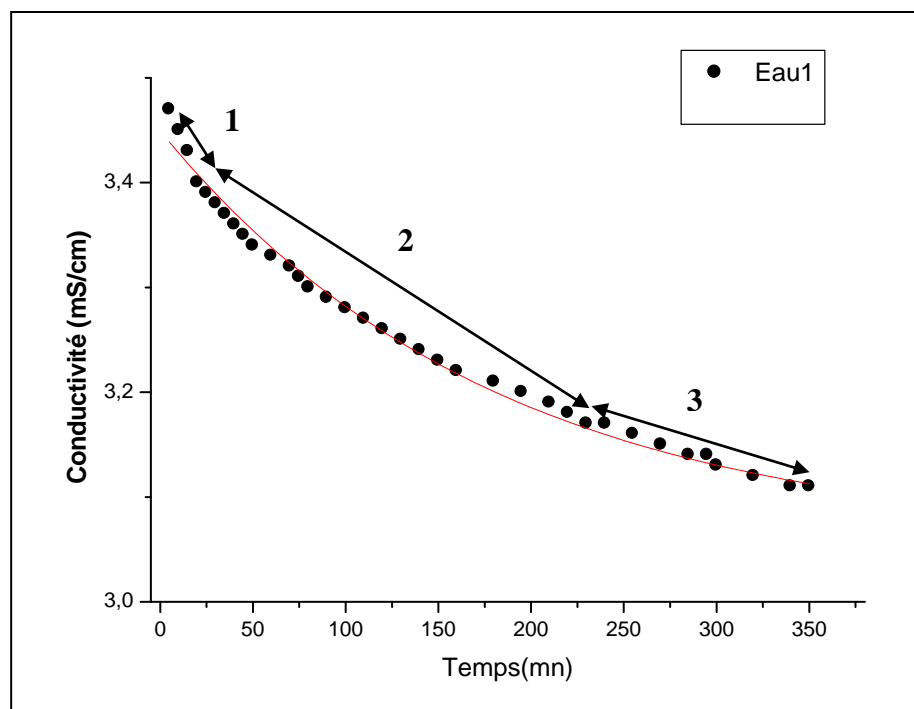


Figure V.2 : Suivi de la cristallisation de la struvite dans l'échantillon 1, par conductimétrie

Il apparaît : Une première partie (1) où la vitesse de cristallisation est rapide et correspondant à la nucléation cristalline, une seconde partie (2) plus ou moins rapide, qui admet une plage linéaire où le coefficient de corrélation $R > 0.9$ et est caractérisée par une pente conductimétrique correspondant à la croissance des cristaux de struvite et une troisième (3) où la vitesse devient plus lente et qui correspond à l'agrégation cristalline. Six essais sont réalisés dans les mêmes conditions et six pentes caractérisant la croissance cristalline sont déterminées pour chaque test. La moyenne des pentes, l'écart type et le coefficient de variation qui doit être $< 10\%$, sont déduits et résumés dans le tableau V.6. Il apparaît que pour chaque test, le coefficient de variation des six essais de la cristallisation de la struvite est toujours inférieur à 5% , ce qui témoigne de la reproductibilité du modèle utilisé.

La courbe est divisée en trois parties :

- 1- La première partie correspond à la première phase de la cristallisation, il s'agit de la nucléation de la struvite.

2- La deuxième partie linéaire caractérisée par une pente ascendante où le coefficient de corrélation R est supérieur à 0.9, correspond à la phase de croissance cristalline de la struvite.

3- La troisième partie correspond à la phase d'agrégation cristalline.

Comme six essais ont été réalisés dans les mêmes conditions, six pentes caractérisant la croissance des cristaux de struvite ont été déterminées. Ainsi, les paramètres cinétiques conductimétriques (la moyenne des pentes, l'écart type et le coefficient de variation CV) sont déduits à partir des six courbes obtenues. Ces paramètres conductimétriques sont résumés dans le tableau V.6. Le paramètre Δt (mn) définit l'intervalle de temps nécessaire à la croissance cristalline.

Tableau V.6 : Paramètres cinétiques conductimétriques de cristallisation de la struvite dans les eaux usées, à pH=8.5

Echantillon	Δt (mn)	La pente	Coefficient de corrélation R	Coefficient de Variation CV(%)
Eau 1	35-130	-0.00124	0.99448	2.1
Eau 2	35-170	-0.00112	0.9993	4.6
Eau 3	45-160	-0.00133	0.9967	2.3
Eau 4	40-210	-0.00108	0.9948	1.9
Eau 5	40-195	-0.00112	0.9949	3.1

II.2 Caractérisation des cristaux :

II.2.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IRTF) :

Les échantillons de la struvite cristallisée ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en utilisant un spectromètre IRTF Tensor 27 de Bruker (Karlsruhe, Allemagne) équipé d'un détecteur DLaTGS.

La figure V.3 illustre les spectres IRTF des échantillons d'eaux usées, combiné avec le spectre de la struvite pure obtenue à pH=8.5.

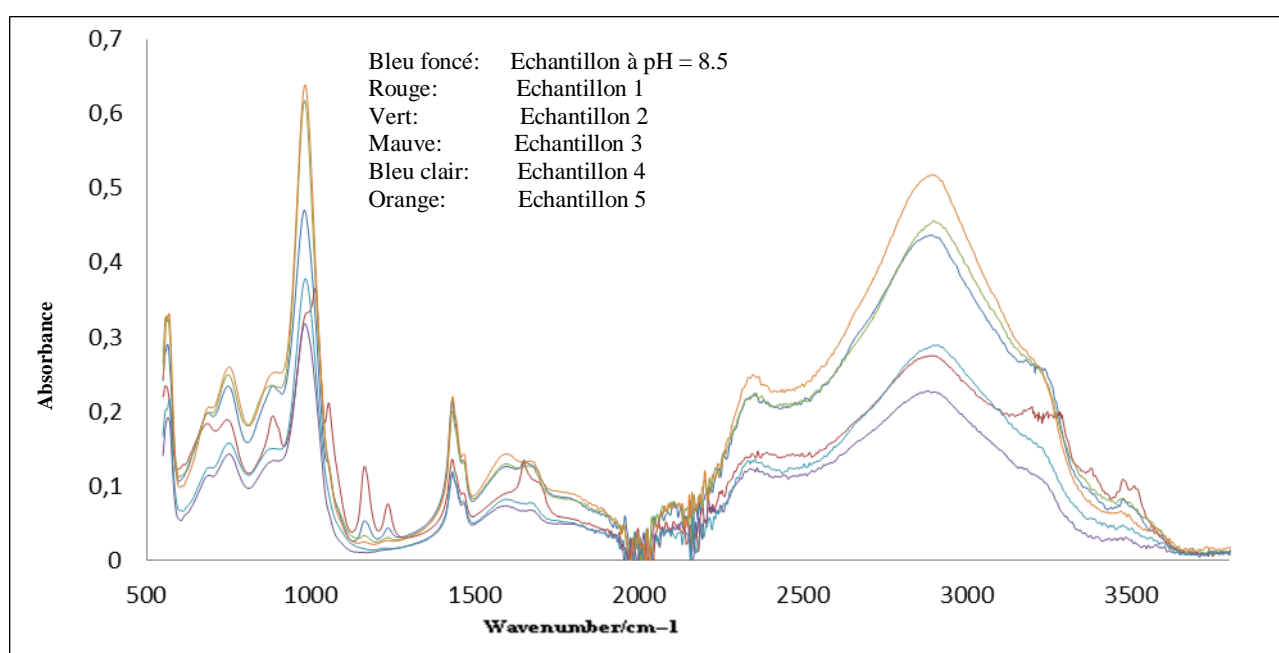


Figure V.3 : Spectres IRTF de chevauchement obtenue pour tous les échantillons

Il apparait alors que les spectres infrarouges des échantillons de la struvite précipitée dans les eaux ont la même allure que le spectre de la struvite pure mais avec des degrés de différences.

Les spectres nous ont permis de mettre en évidence le phénomène de co-précipitation des phosphates. La bande des PO_4^{3-} à 1012 cm^{-1} et la bande de déformation des NH_4^+ à 1430 cm^{-1} ainsi que le plateau décrochant à 2350 cm^{-1} attribué aux molécules d'eau et ion ammonium, sont caractéristiques de la struvite. Les bandes caractéristiques qui

apparaissent aux environs de 1500 cm^{-1} et 756 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des molécules d'eau H_2O présentes dans la struvite.

A la différence des 4 derniers échantillons, le spectre IR de l'échantillon 1 se distingue des 4 autres spectres. En effet, l'allure du spectre (voir figure V.4) permet d'identifier la struvite associés à la newberyite. Cette co-précipitation struvite-newberyite peut être expliquée par la présence de magnésium en excès.

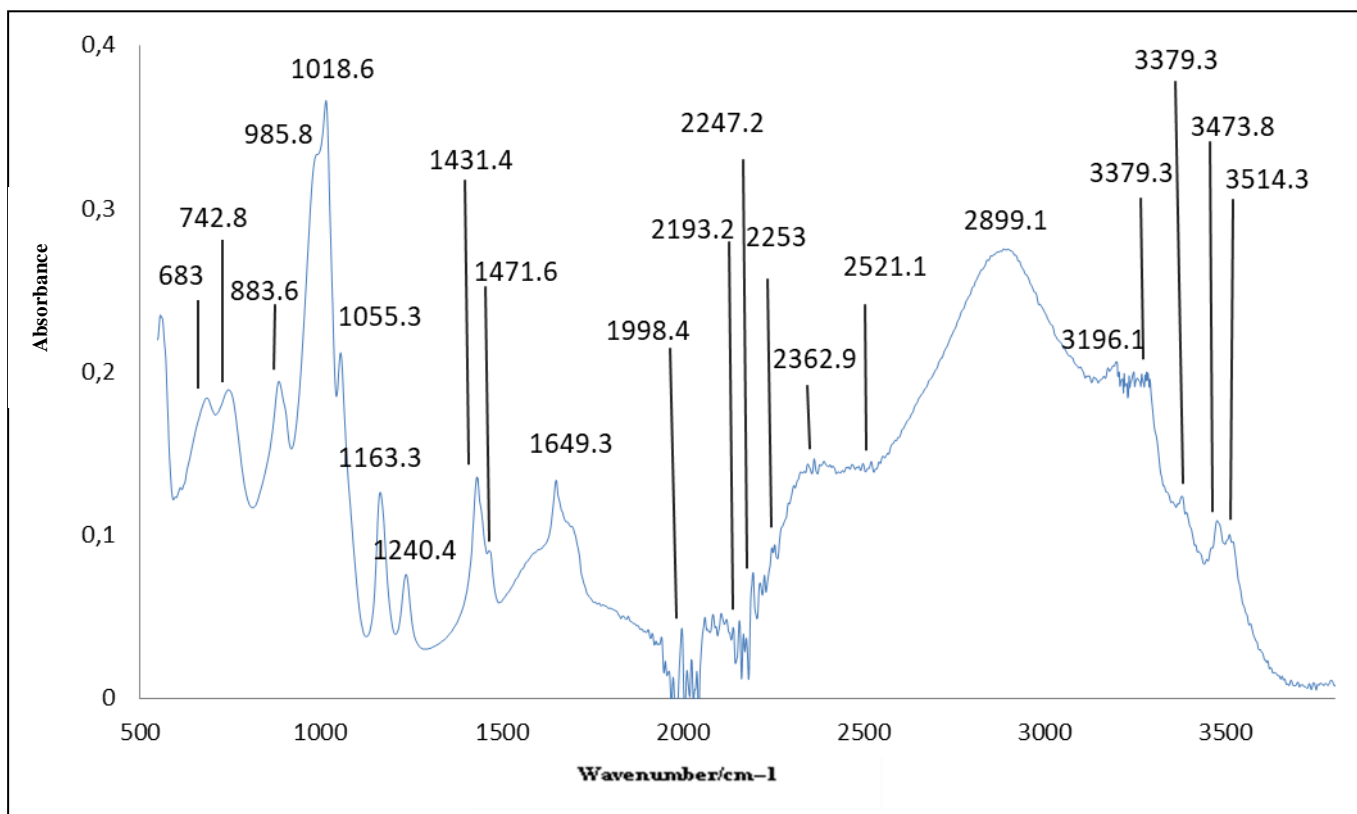


Figure V.4 : Spectre IRTF du précipité de l'échantillon 1 obtenu à la fin de la réaction

Le spectre infrarouge de référence de la newberyite illustré dans la figure V.5, montre les principales fréquences de vibrations de newberyite.

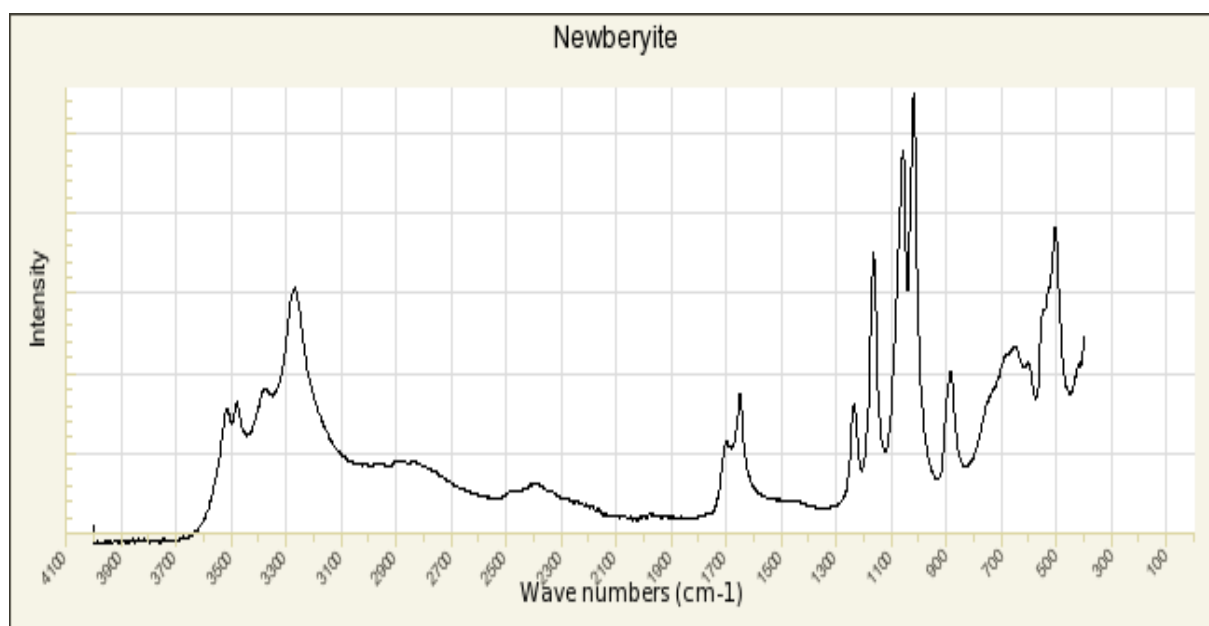


Figure V.5 : Spectre IRTF référence de la newberyite (RRUFF project)

En plus des bandes de vibrations attribuables à la struvite. La bande bifide vers 1000 cm^{-1} et une autre vers 3500 cm^{-1} sont attribuées à la newberyite. De plus, comparativement au spectre infrarouge de la struvite pure et celui de la newberyite pure (Figure V.5), il apparait que l'augmentation de l'intensité des bandes vers 1150 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} témoigne de la présence de newberyite.

II.2.2 Analyse par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X :

Afin de quantifier l'état de cristallisation du précipité obtenu pour chaque échantillon, les observations issues de l'analyse MEB sur la morphologie de l'espèce cristallisée seront confrontées à celles de l'analyse par DRX.

Les micrographies MEB ainsi que les spectres DRX de chaque échantillon, sont représentées dans les figures (V.6 à V.10). Les images MEB illustrent des images de vue globale et des détails de formation cristalline et des formations amorphes dans certains cas.

II.2.2.1 Echantillon 1 :

L'observation en microscopie électronique à balayage du précipité obtenu en fin de réaction, montre la présence n'innombrables agrégats de cristaux en baguettes (voir figure V.6 (a) ; (b)) et d'innombrables cristaux cruciformes de struvite (voir figure V.6 (c)). L'agrandissement (500x) montre que la taille maximale des cristaux cruciformes atteint jusqu'à 146.8 μm . Ces grands amas de cristaux de struvite sont accompagnés de petits cristaux (voir figure V.6 (c) et (d)), dont l'identification s'avère impossible à faire à ce niveau de l'analyse vu la taille de ces particules qui ne permet pas d'observer leur faciès et en se basant sur l'analyse IRTF peuvent être attribués à la newberyite.

L'analyse par diffraction aux rayons X a donné le spectre, illustré dans la figure (V.6 (e)). Ce spectre a été identifié comme étant majoritairement celui de la struvite. Le diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique de la struvite assez bien cristallisée.

II.2.2.2 Echantillon 2 :

La micrographie d'une vue globale de cet échantillon a révélé une cristallisation d'une espèce (voir figure V.7(a)), dont l'agrandissement à 1000x montre la présence de faciès sous forme de cercueils et cruciformes évoquant ceux de la struvite (voir figure V.7(b), (d)), ces cristaux formés ont une taille maximale de 91.6 μm . La figure V.6(c) montre aussi un type d'agrégat, constitué de cristaux de faciès rectangulaires allongés formant deux grand agrégats. La diffraction des rayons X révèle la présence de la struvite bien cristallisé (voir figure V.6(e)), ce qui est compatible avec les observations faites pour cet échantillon, par microscopie (MEB).

II.2.2.3 Echantillon 3 :

La figure V.8 (a) montre une cristallisation d'une espèce sous formes d'un agrégat. En effet, nous distinguons plusieurs agrégats constitués de cristaux cruciformes et cercueils qui définissent la struvite (voir figure V.8(b) et (d)). Quant à la figure (V.8(c)), elle montre des cristaux cruciformes de la struvite à un agrandissement (1000x), ils sont associé à quelques cristaux de contours irréguliers et de taille maximale de 69.2 μm . L'analyse par DRX représentée dans la figure V.8 (e)

caractérise la struvite assez bien cristallisée, comparé au spectre DRX de référence de la struvite.

II.2.2.4 Echantillon 4 :

Dans ce cas, la cristallisation est définie par des agrégats de cristaux bâtonnet et cruciformes de struvite (voir figure V.9 (a) ; (b)). La taille des cristaux dans l'échantillon est déterminée sur les micrographies (voir figure V.9 (c-d)) à différents agrandissements (x2000), montre que les cristaux observés sont majoritairement cruciformes de taille allant jusqu'à 73.3 μm . Ces observations sont vérifiées par analyse DRX où le spectre (voir figure V.9 (e)) identifie la struvite assez bien cristallisée.

II.2.2.5 Echantillon 5 :

La micrographie de cet échantillon en vue globale révèle une forte cristallisation d'une espèce (voir figure V.10 (c) ; (d)), dont l'agrandissement (2000x) indique la présence de faciès sous formes cruciformes (voir figure V.10(a)) comme pour ceux de la struvite. Ces cristaux formés sont importants et ont une taille maximale de 139.4 μm . La figure V.10 (e), indique le spectre DRX de cet échantillon qui confirme la présence de la struvite dans ce dernier.

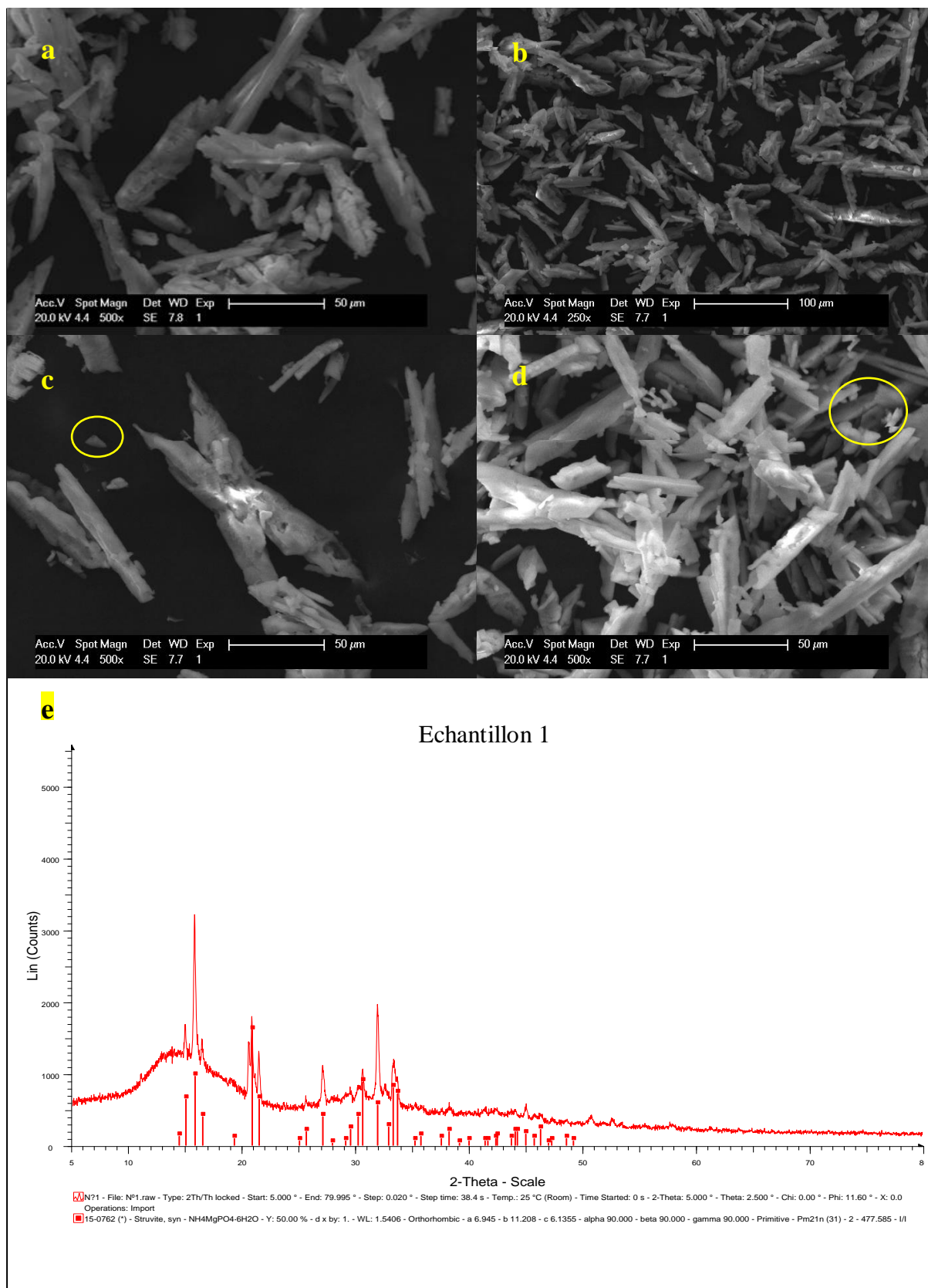


Figure V.6 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 1

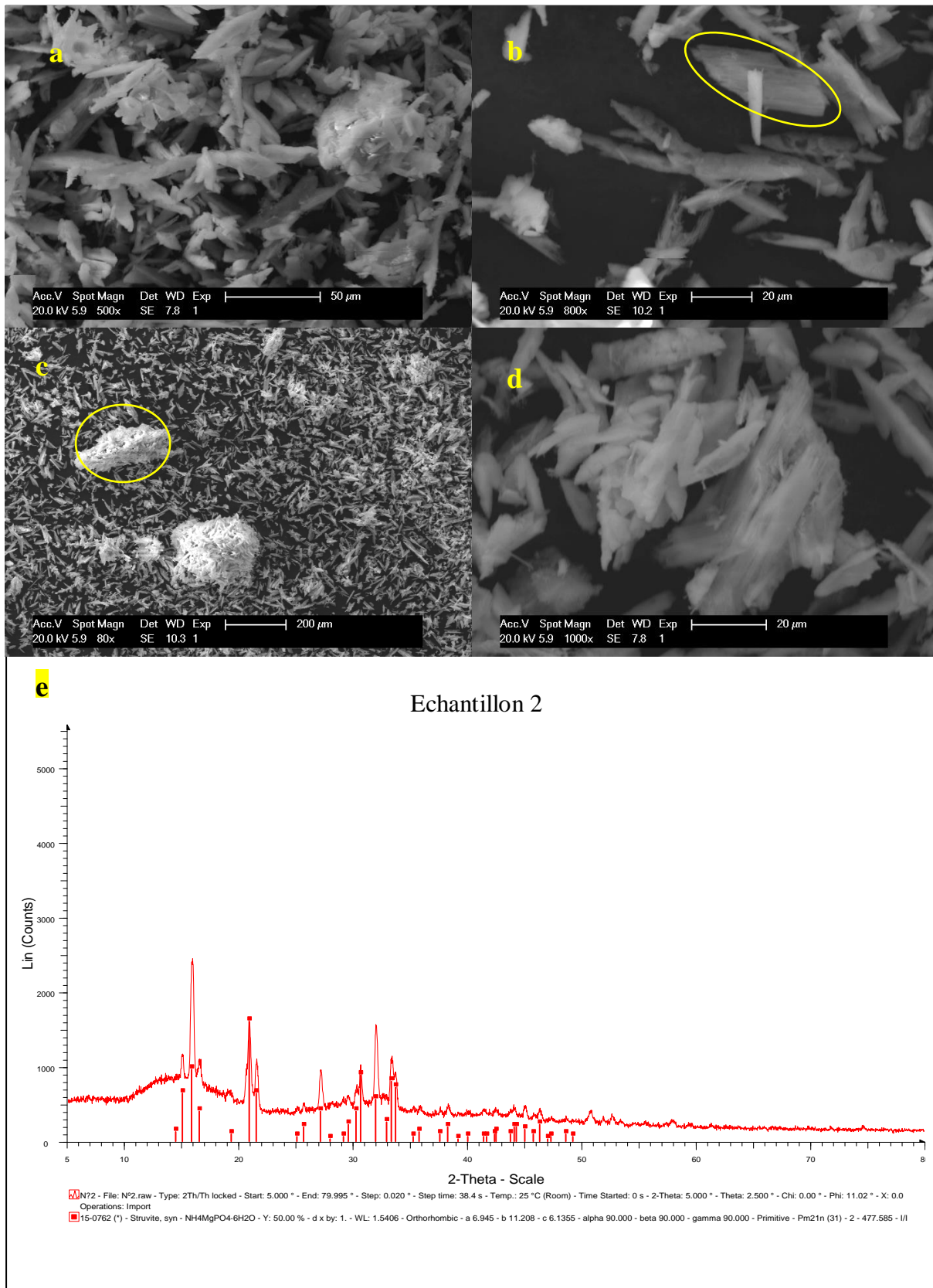


Figure V.7 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 2

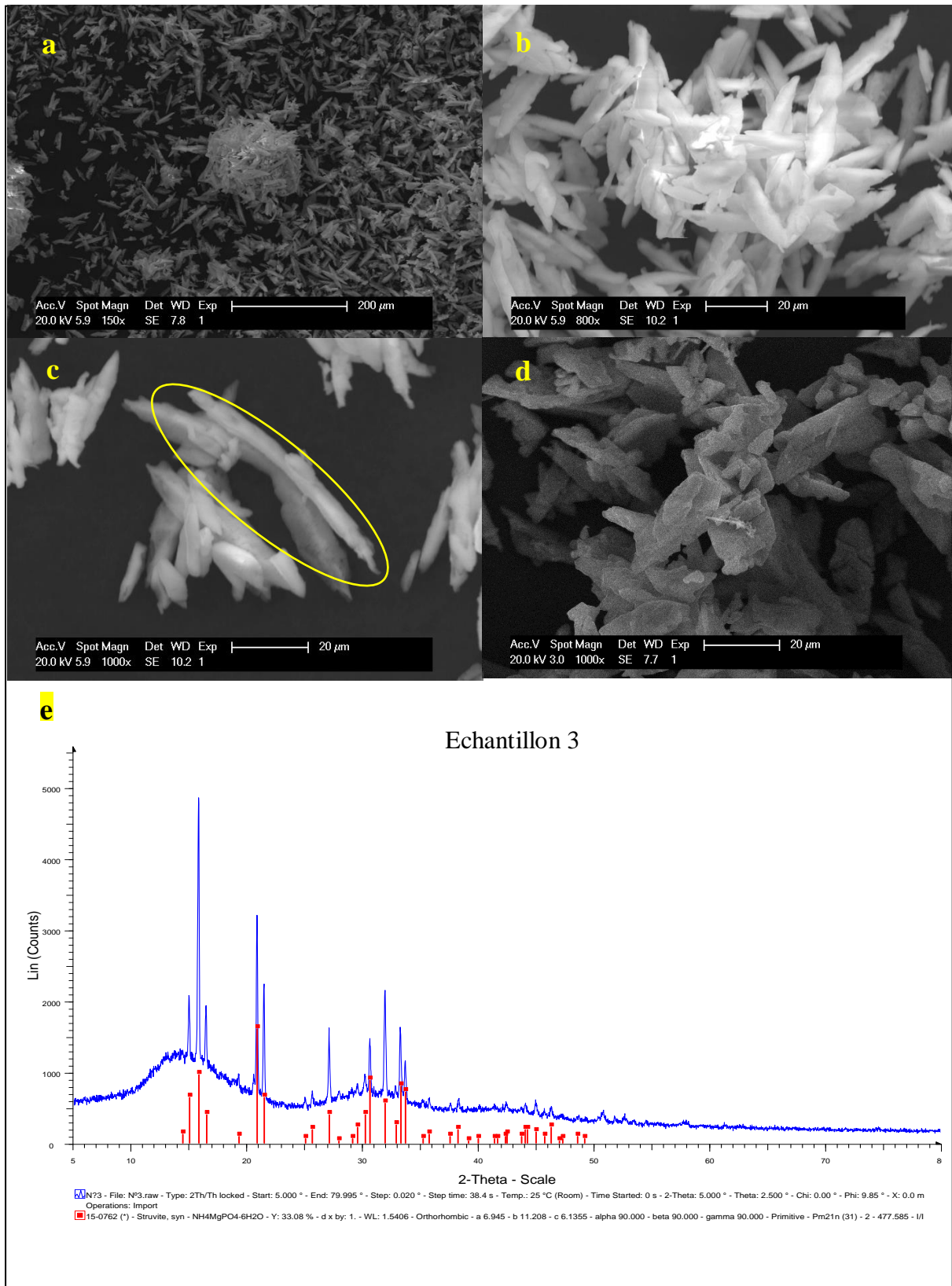


Figure V.8 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 3

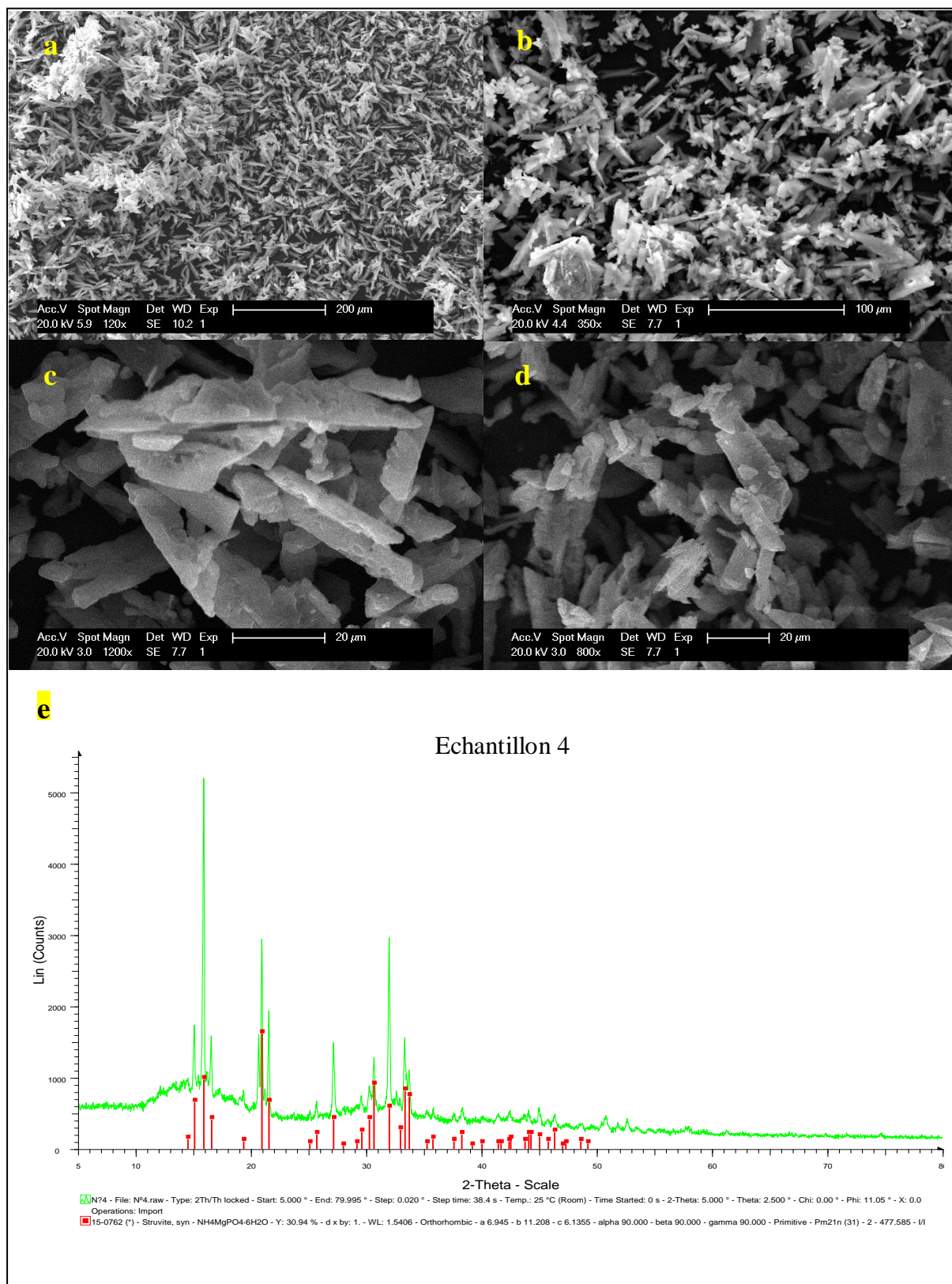


Figure V.9 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 4

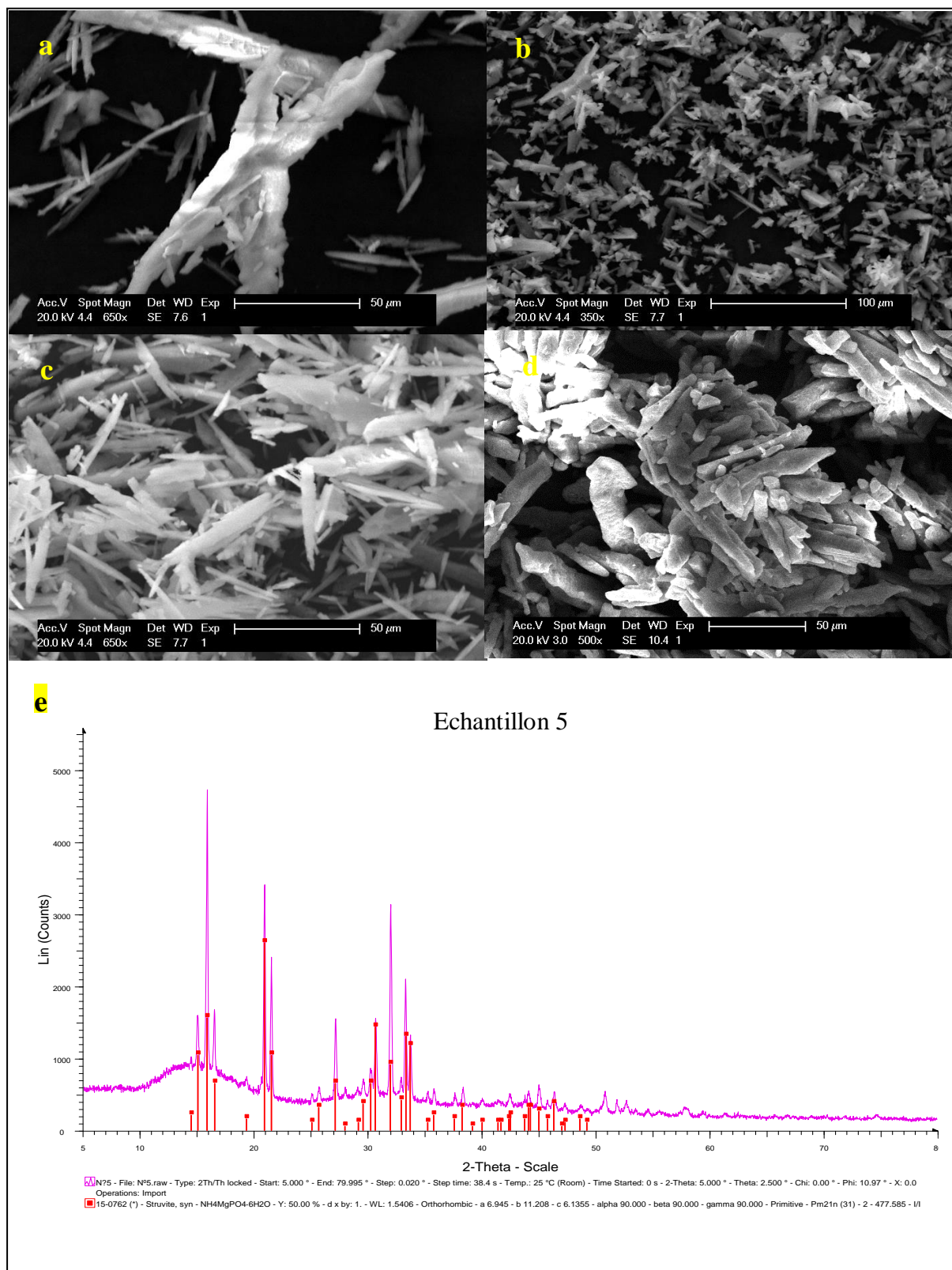


Figure V.10 : Micrographies MEB et Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 5

II.3 Taux de conversion :

La détermination de la concentration résiduelle du phosphate dans les filtrats après cristallisation de la struvite, a permis de calculer le taux de conversion du phosphate de la phase liquide vers la phase cristalline dans tous nos échantillons.

Le taux de conversion du phosphore dans les différents échantillons à pH=8.5 et à 25 C°, est reporté dans le tableau V.7

Tableau V.7 : Taux de conversion du phosphore dans les différentes eaux testées

Echantillon	Taux de conversion (%)
Eau 1	70
Eau 2	66.6
Eau 3	61.8
Eau 4	53.7
Eau 5	57.1

Discussion :

A la lumière des résultats obtenus, il apparait que les précipités formés, à partir de tous les échantillons d'eaux testées, ont été identifiés comme étant le phosphate ammoniacal magnésien (struvite). La précipitation de la struvite dans les eaux usées ou naturelles, dans les conditions choisies dans la présente étude, permet d'éliminer significativement le phosphore (jusqu'à 70%). Toutefois, le taux de délimination du phosphore sous forme de précipité varie d'une eau à une autre (de 54% à 70%). En effet, les effluents à traiter sont complexes et contiennent un grand nombre de produits divers qui peuvent modifier les conditions de récupération du phosphore.

L'analyse par MEB a pu mettre en évidence la présence de grands amas de cristaux de struvite de grande taille pouvant atteindre 146.8 μm comme dans le cas de l'échantillon 1 où le taux de conversion est le plus élevé.

Le temps d'induction et l'intervalle de temps correspondant à la croissance cristalline sont différents et dépendent du milieu de précipitation de la struvite. Le passage à la croissance cristalline est plus rapide (35 mn) dans le cas des échantillons 1 et 2 comparé aux autres échantillons. L'intervalle de temps correspondant à la croissance des cristaux de struvite est plus faible dans le cas de l'eau 1 et devient plus élevé dans le cas des eaux 4 et 5 où les taux d'élimination s'avèrent être les plus faibles de la série. Cependant, nous avons été confrontés au phénomène de co-précipitation struvite-newberyite uniquement à partir de l'eau 1 et qui peut être expliquée par l'ajout de magnésium en excès, nécessaire pour faire précipiter la struvite.

La présente technique utilisée pour la déphosphatation des eaux, nécessite le recours à des procédés à moindre coût, et respectueux de l'environnement. En effet, malgré qu'elle nécessite l'ajout de produits chimiques, mais qui toutefois se transforment en un résidu peu soluble dans l'eau, prend en considération la gestion efficace des quantités de précipités phosphorés éliminés (résidus), par valorisation agricole. Dans ce dernier contexte, nous nous proposons dans une dernière partie de la présente étude, d'étudier la qualité chimique de la struvite issue de la déphosphatation des eaux, du point de vue de la toxicité.

CHAPITRE VI

Introduction

La fertilisation par l'utilisation d'engrais joue un rôle essentiel sur la croissance végétale et le rendement des cultures. L'azote, le phosphore et le potassium sont trois des éléments majeurs nécessaires à la croissance des plantes et leur apport a contribué à l'augmentation des rendements (**Stewart et al., 2005**).

Historiquement, les premiers engrais phosphorés provenaient principalement des effluents d'élevage, puis la farine d'os et le guano qui ont constitué les premiers engrais commerciaux. Selon les prévisions de la FAO l'utilisation des engrais va continuer d'augmenter à l'échelle mondiale et la quantité de phosphate utilisée comme élément fertilisant devrait augmenter pour atteindre 43.8 millions de tonnes par an en 2015 et 52.9 millions de tonnes en 2030 (**FAO, 2008**). Il en résultera probablement une augmentation des superficies agricoles et par conséquent, une augmentation de la demande d'engrais.

Des techniques efficaces ont été mises au point pour extraire le phosphate de roche et produire des engrais. Toutefois, Les sources de roches phosphatées de qualité sont finies et leur longévité fait débat (**Reijnders, 2014**).

La valorisation agricole, qui consiste à transformer certains résidus, fait partie des technologies vertes qui permettent de réintégrer des éléments minéraux et organiques dans les sols, en se rapprochant des cycles naturels. En effet, la transition vers l'utilisation de sources durables en substituant les engrais issus de l'exploitation de ressources minérales finies par des coproduits issus du recyclage des déchets est de plus en plus suggérée (**Dawson et Hilton, 2011**).

A titre d'exemple, les boues ; produits à haute valeur ajoutée et qui de surcroit leur utilisation permet de minimiser les risques de pollution, pourvu de s'assurer de leur stabilisation, de leur maturité et surtout de leur non toxicité avec des teneurs en métaux lourds et micropolluants organiques inférieures aux normes internationales en vigueur (**Faucon et al., 2016**). Dans le contexte des technologies vertes, une autre

solution récente suscitant un intérêt croissant (**Cordell et al., 2009**), c'est l'extraction du phosphore présent dans les effluents liquides sous la forme de struvite .

Il a été suggéré de remplacer les méthodes conventionnelles de déphosphatation physico-chimique des boues de station d'épuration générant des composés phosphatés faiblement solubles, par la production de la struvite dont la solubilité est plus élevée (**Parsons et Smith, 2008**).

La struvite est également considérée comme un fertilisant plus respectueux de l'environnement, car la quantité d'azote perdue par volatilisation après son application est plus faible que celle observée pour certains engrais riches en azote comme l'urée (**Lind et al., 2000**). Cependant plusieurs auteurs ont observé une co-précipitation de métaux lourds lors de la formation de la struvite (**Ronteltap et al., 2007 ; Uysal et al., 2010**). Toutefois, des travaux récents (**Rahman et al., 2014**) démontrent que les teneurs de ces contaminants dans la struvite restent en-dessous de la limite légale fixée pour les fertilisants.

Notre souci est de contrôler la qualité de la struvite, du point de vue de la toxicité, en soumettant les échantillons de la struvite synthétisée à partir des effluents décrits précédemment, à une analyse pour déterminer la teneurs des métaux lourds co-précipités et éventuellement rechercher s'il existe une contamination aux ETM.

I. Importance de l'azote en agriculture :

L'azote est le plus important élément nutritif pour la production agricole. L'augmentation de la fertilisation azotée et une meilleure gestion de l'azote ont largement contribué à la forte augmentation de la production (**Smil, 2001**).

A l'état naturel, tous les sols sont déficients en azote et ne permettent pas une croissance optimale des cultures. L'azote entre dans la fabrication des acides nucléiques ou aminés, des protéines, de la chlorophylle et de molécules indispensables à la croissance et au développement des plantes (**Arkoun, 2012**).

Les principales sources d'azote pour la croissance des plantes dans la plupart des environnements naturels et agricoles sont le nitrate et l'ammonium (**Raven et al.,**

1992). L'efficacité des engrais minéraux est influencée par le principe des échanges d'ions. En raison de sa charge positive, l'ammonium est adsorbé par les colloïdes du sol chargés négativement. L'ammonium est ensuite, soit absorbé par les plantes, soit oxydé en nitrate par les bactéries du sol via le processus de nitrification (**Arkoun, 2012**).

L'azote est présent sous forme minérale et sous forme organique. La forme minérale est composée de l'azote ammoniacal, nitrique et nitreux alors que la forme organique est composée par les microorganismes morts et vivants, les protéines et les peptides.

II. Importance du phosphore en agriculture :

Le phosphore est caractérisé par une faible disponibilité dans le sol en raison de sa faible diffusivité et de sa sorption élevée par certains constituants du sol (**Turner et al., 2007**). Il est essentiel pour les végétaux et participe à la photosynthèse. Le phosphore utilisé pour la fertilisation est souvent d'origine chimique et provient de l'extraction minière. Des techniques efficaces ont été mises au point pour extraire le phosphate de roche et produire des engrais. Cependant, la production actuelle de phosphate de roche est concentrée dans un nombre limité de pays et leur longévité suscite des débats (**Reijnders, 2014**).

Etant donné l'importance du phosphore pour maintenir la durabilité de la production agricole et la sécurité alimentaire mondiale, sa gestion durable à différentes échelles, est indispensable (**Senthilkumar et al., 2012b**). Pour des raisons économiques et environnementales d'une part et pour garantir une gestion durable des ressources non renouvelable d'autre part, le développement de meilleures pratiques de gestion de la fertilisation phosphatée est aujourd'hui à l'étude (**Fixen et Johnston, 2012**). De nombreux auteurs ont étudié les différentes stratégies visant à améliorer l'efficacité d'utilisation du phosphore dans les systèmes agricoles (**Lambers et al., 2011, Richardson et al., 2011, Veneklaas et al., 2012**). Ces stratégies reposent sur la réduction des pertes vers l'environnement, l'utilisation de fertilisants renouvelables, l'amélioration de la disponibilité du phosphore dans le sol par certains systèmes de

culture, et la sélection de plantes capables de maintenir leur productivité en conditions de faible disponibilité en phosphore.

Par conséquent, de nouvelles avancées et perspectives de recherches permettant d'accroître la disponibilité du phosphore dans les systèmes cultivés sont à l'étude (Faucon et al., 2016) telle que l'utilisation de ressources renouvelables.

III. Qualité agronomique de la struvite

L'intérêt de valoriser la struvite pour l'agriculture et les sols est lié au respect de plusieurs critères.

III.1- Constance et stabilité du produit :

Il est essentiel de garantir la régularité de composition et la constance des teneurs en éléments minéraux de la struvite pour répondre parfaitement aux besoins des cultures. Le stockage des échantillons de la struvite ne doit pas affecter la composition chimique de la struvite. Il est conseillé de maîtriser la grosseur du « grain » pour obtenir une grosseur non pulvérulente et de faciliter la reprise du produit pour une éventuelle incorporation dans une « recette » d'engrais (Linossier, 2016).

III.2 Efficacité agronomique :

La struvite doit avoir des propriétés nutritives pour les végétaux, qui permettent de couvrir une partie des besoins des cultures en azote, phosphore et magnésium. Le phosphore soluble doit être disponible pour l'alimentation de la plante. La fertilisation avec la struvite doit permettre d'atteindre des rendements similaires aux engrais conventionnels.

III.3. Evaluation des risques toxicologiques :

Les teneurs en ETM co-précipités avec la struvite ne doivent pas dépasser les seuils autorisés pour les matières fertilisantes (inférieures aux normes internationales en vigueur). D'autre part, certains facteurs majeurs contrôlent la disponibilité du phosphore dans la solution du sol telle que la concentration d'anions susceptibles

d'entrer en compétition avec les anions phosphatés pour les sites d'échange, la teneur en Ca qui peut précipiter les anions phosphatés, la teneur en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium qui peuvent sorber le phosphore (**Hinsinger, 2001 ; Ruttenberg, 2014**). Notre principal souci dans cette partie du travail est de s'assurer de la non toxicité du produit due à la présence de métaux lourds, ce qui nous a incité à réaliser une analyse, par fluorescence X, de la composition chimique du produit à valoriser.

IV- Qualité chimique de la struvite :

IV.1. Technique d'analyse par Fluorescence X :

Un Spectromètre de fluorescence X, S1 TITAN de Bruker (voir figure VI.1) a été utilisé afin d'analyser nos échantillons. L'échantillon à analyser a fait l'objet d'une préparation au préalable avant de passer à l'appareil. Le matériau est broyé et mis dans une coupe dont le fond est un film polymère. L'analyse se fait sous hélium pour éviter que la poudre ne vole sous l'effet du pompage. Lorsque l'on dispose de peu de poudre, cette dernière peut également être pressée sur une pastille d'acide borique qui assure sa tenue mécanique. Elle peut également être pressée sous la forme d'une pastille, avec ou sans liant. Les principaux liants utilisés sont la cire et la cellulose microcristalline.

Le logiciel de traitement des résultats prend en compte la préparation de l'échantillon, à la fois dans l'estimation des effets de matrice, mais aussi pour afficher les concentrations dans l'échantillon initial. L'étalonnage de l'instrument sera spécifique pour chaque type de préparation.



Figure VI.1 : Spectromètre de fluorescence X, S1 TITAN de Bruker

IV.1.2. Principe de l'analyse :

La technique d'analyse par fluorescence X permet de mesurer un nombre de coups et d'impulsions générés par le détecteur de l'appareil. Ce nombre est relatif au nombre de bombardement par rayons X. Les atomes présents dans les échantillons sont excités par les rayons X, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées. L'intensité (I) est exprimée en nombre de coups par secondes (cps).

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. Ce dernier permet de déduire la composition élémentaire de l'échantillon, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments (teneur en pourcentage massique). Les éléments sont présents sous forme de composés et la concentration du composé est calculée par le logiciel d'analyse intégré dans l'appareil.

IV.2 Résultats :

IV.2.1. Spectres FRX :

Tous les échantillons de la struvite synthétisée dans la présente étude ont été soumis à l'analyse FRX et les spectres sont illustrés dans les figures (VI.2 à VI.7).

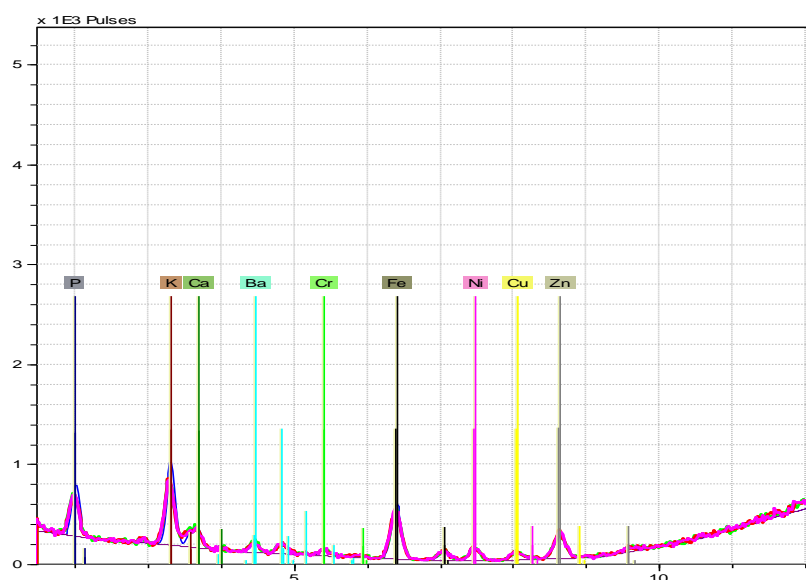


Figure VI.2 : Spectre FRX de la struvite synthétique pure

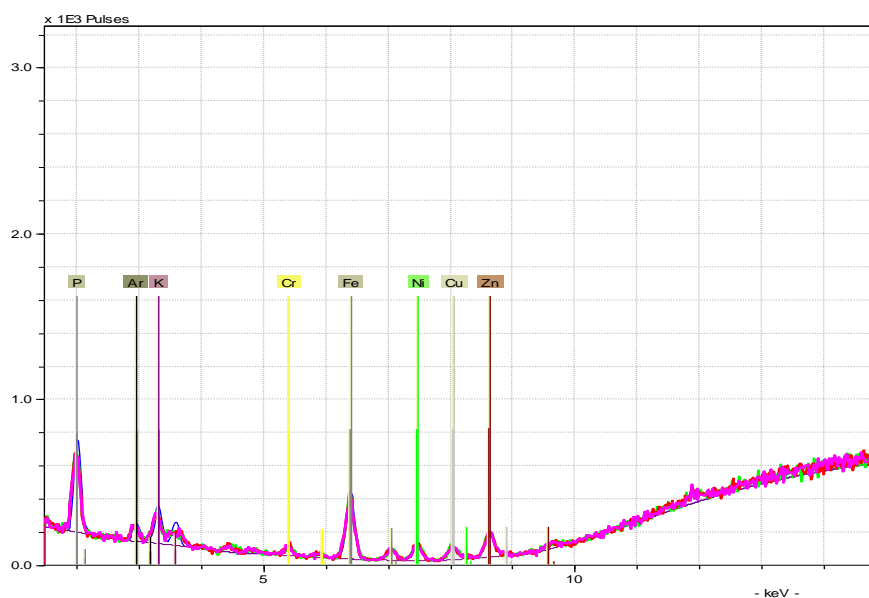


Figure VI.3 : Spectre FRX de l'échantillon 1 (Eau usée de la station d'épuration ONA de la ville de Sidi Bel Abbes)

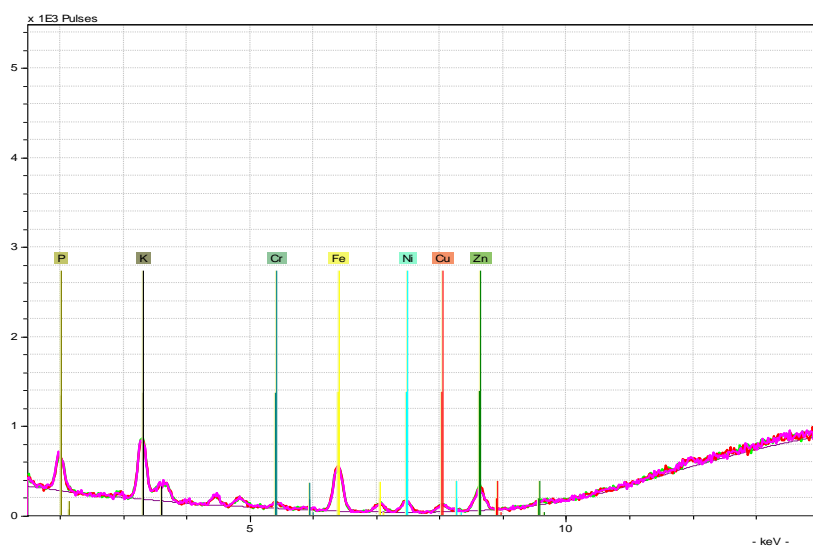


Figure VI.4 : Spectre FRX de l'échantillon 2 (Rejets liquides de l'usine de détergents Henkel de la ville d'Ain Temouchent)

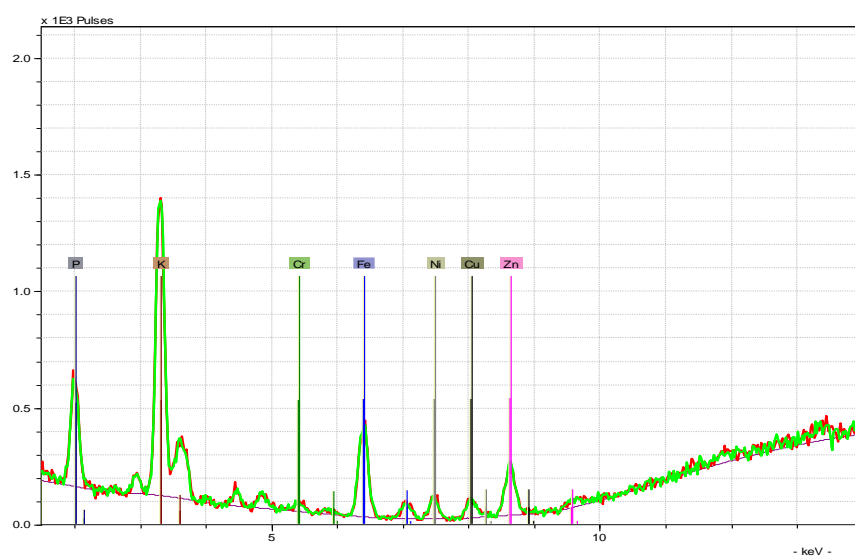


Figure VI.5 : Spectre FRX de l'échantillon 3 (Eau usée de la station d'épuration ONA de la ville d'Ain Temouchent)

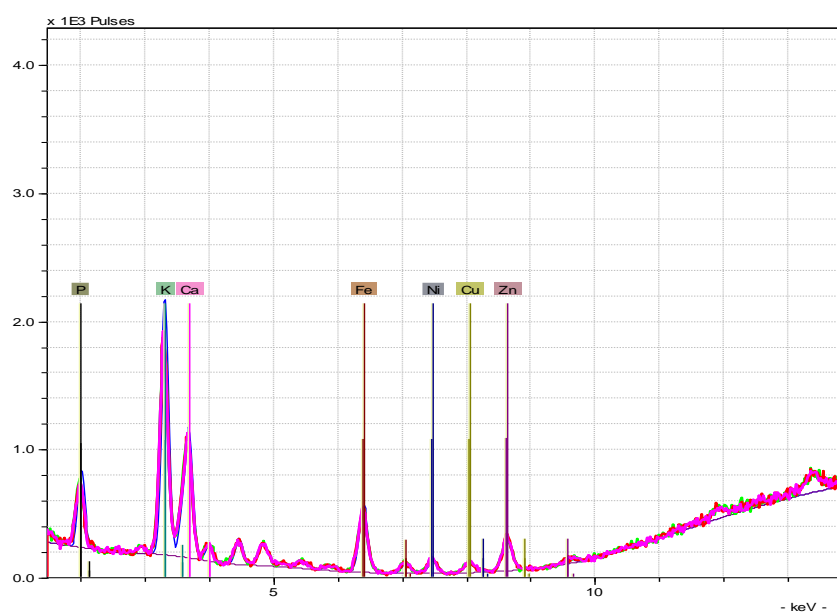


Figure VI.6 : Spectre FRX de l'échantillon 4 (Eau du barrage Sarno de la ville de Sidi Bel Abbess)

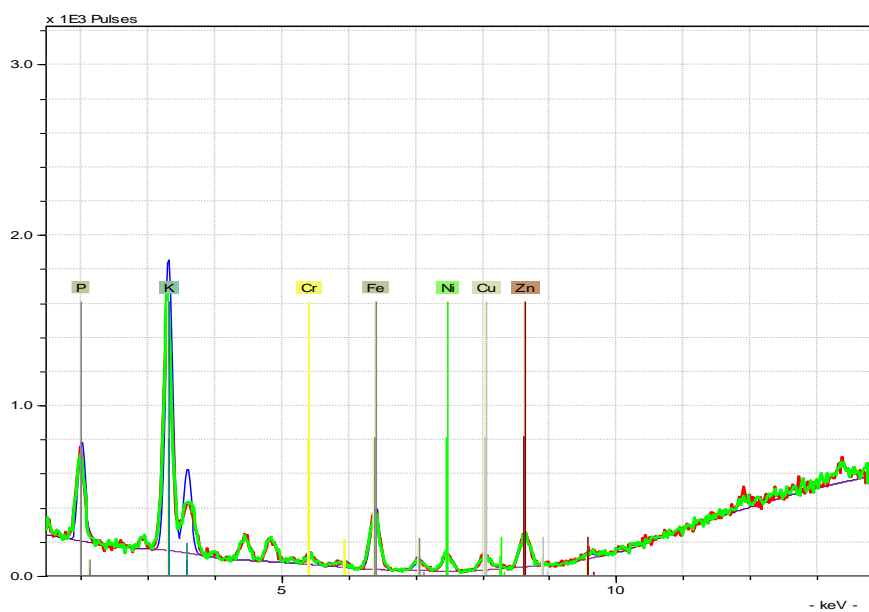


Figure VI.7 : Spectre FRX de l'échantillon 5 (Eau de Oued Mekkera de la ville de Sidi Bel Abbess)

Les spectres FRX des différents échantillons indiquent les éléments présents dans chacun de ces derniers. L'intensité des raies dans les spectres FRX est associée uniquement à l'intensité de l'énergie, ce qui revient à dire que le rayonnement est plus intense pour les raies les plus hautes. Ces raies sont attribuées au phosphore et le potassium dans les cinq échantillons et le calcium en plus pour l'échantillon 4.

L'analyse élémentaire et donc le pourcentage massique des éléments présents dans nos échantillons ont été calculé par le logiciel d'analyse FRX.

Le tableau VI.1 présente les résultats de l'analyse par fluorescence X des échantillons de la struvite synthétisée à partir des eaux usées (Echantillon 1 à 5), ainsi que la composition chimique de la struvite pure synthétisée précédemment (Echantillon 0).

A la lumière des résultats, il apparaît que le phosphore est le constituant prédominant dans la composition chimique de tous ces échantillons.

Du point de vue des risques liés à la présence des ETM dans la struvite, il apparaît que tous les échantillons sont exemptes des métaux suivants : As, Se, Rb, Cr, Sr, Y, Zr, Pd, Ag, Cd, Co, Pt, Hg, Au, Mo. En revanche, Cu, Ca, Zn, Ag, V, Fe et Ti ont été détectés dans les échantillons, mais à des teneurs non significatives selon les critères limites acceptables pour les matières résiduelles fertilisantes (MRF) établis par le Guide de valorisation des matières résiduelles fertilisantes (**MDDEP, 2004**).

Tableau VI.1 : Composition chimique des échantillons de la struvite (%)

Echantillon	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	Cl	K ₂ O	CaO	Ti	V	Cr	Mn	Co
Echantillon 0	4.2288	<Lod	<Lod	21.97865	<Lod	<Lod	2.00215	0.0227	0.03865	0.017	<Lod	<Lod	<Lod
Echantillon 1	6.041633	<Lod	<Lod	24.739866	<Lod	<Lod	0.4815	0.0628	0.02176	<Lod	<Lod	0.0020	<Lod
Echantillon 2	5.307833	<Lod	<Lod	23.156133	<Lod	<Lod	1.58753	0.46105	0.02496	0.0057	<Lod	<Lod	<Lod
Echantillon 3	6.4735	<Lod	<Lod	26.5061	<Lod	<Lod	2.7623	0.59076	0.03876	0.0070	<Lod	0.0026	<Lod
Echantillon 4	7.147733	<Lod	<Lod	27.204166	<Lod	<Lod	3.0624	0.54083	0.05163	0.0098	<Lod	0.0025	<Lod
Echantillon 5	6.8043	<Lod	<Lod	27.4954	<Lod	<Lod	1.41105	0.2481	0.0558	0.0114	<Lod	0.0026	<Lod

Note : Lod, non détecté

Tableau VI.1: Suite 1

Echantillon	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Pd	Ag	Cd
Echantillon 0	0.0577	<Lod	0.01545	0.0035	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	0.00455	<Lod
Echantillon 1	0.02593	<Lod	0.0036	0.0060	<Lod	<Lod	<Lod	0.0006	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	0.0047	<Lod
Echantillon 2	0.03123	<Lod	0.0038	0.0088	<Lod	<Lod	0.0014	0.0012	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	0.0048	<Lod
Echantillon 3	0.0273	<Lod	0.0057	0.0116	<Lod	<Lod	0.0016	0.0040	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	0.0049	<Lod
Echantillon 4	0.02926	<Lod	0.0038	0.0082	<Lod	<Lod	0.0015	0.0033	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	0.004	<Lod
Echantillon 5	0.0217	<Lod	0.0042	0.008	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	0.001	<Lod	<Lod	0.001	<Lod

Tableau VI.1: Suite 2

Echantillon	Sn	Sb	Ba	Ce	Ta	W	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U
Echantillon 0	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod
Echantillon 1	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod
Echantillon 2	<Lod	<Lod	0.030	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod
Echantillon 3	<Lod	<Lod	0.053	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod
Echantillon 4	<Lod	<Lod	0.033	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod
Echantillon 5	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod	<Lod

Les teneurs en phosphate, magnésium et en métaux ont été comparées aux teneurs présentes dans la struvite pure synthétisée précédemment (Echantillon 0) (voir tableau VI.1). Pour ce faire, la différence du pourcentage de tous les éléments présents dans les échantillons a été calculée.

La différence du pourcentage entre les teneurs des composants de la struvite pure et celles des échantillons d'eaux est présentée dans le tableau VI.2.

Les résultats montrent une légère différence entre les teneurs en métaux et approximativement les mêmes teneurs en phosphate, magnésium et potassium dans tous les échantillons. Cette comparaison permet de constater que la struvite obtenue à partir des échantillons d'eaux est semblable à celle synthétisée précédemment dite pure.

Tableau VI.2 : Différence du pourcentage entre la struvite pure et celle des échantillons d'eaux

% Struvite d'eau polluée - % Struvite d'eau pure	P₂O₅	Mg	Cu	K	Fe	Ag	Ti	Zn	Ca	V
Echantillon 1	2.76	1.77	-0.0118	-1.528	-0.081	0.00021	-0.0168	0.0025	0.0401	-0.0087
Echantillon 2	1.17	1.03	-0.0116	-0.414	-0.076	0.00025	-0.0136	0.0053	0.4383	-0.0113
Echantillon 3	3.52	2.20	-0.0097	0.767	-0.08	0.00038	0.00011	0.0081	0.5680	-0.0099
Echantillon 4	4.22	2.87	-0.0116	1.06	-0.078	-0.0005	0.0129	0.0047	0.5173	-0.0072
Echantillon 5	4.51	2.53	-0.0112	0.591	-0.086	-0.0035	0.0171	0.0045	0.2254	-0.0056

Un engrais doit apporter en justes proportions des éléments de base appelés macronutriments qui sont l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K). Ce sont des engrais ternaires de type NPK, si les trois sont associés. Il existe aussi des engrais binaires NP, NK, PK ou encore des engrais simples qui sont constitués d'un seul de ces éléments N ou P ou K. L'engrais doit aussi apporter des éléments secondaires comme le calcium (Ca), soufre (S), magnésium (Mg). Il doit également contenir des oligo-éléments tels que le fer (Fe), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le cuivre (Cu) (**Kabata-Pendias, 2011**).

Dans ce contexte, **MDDEP (2004) ; MENV (2004)**, ont déterminé les normes et les valeurs limites acceptables des teneurs de quelques métaux qui peuvent être dangereux s'ils sont présent à fortes concentrations dans les fertilisants phosphatés tels que la struvite. Ces normes sont données dans le tableau IV.3. En plus des normes limites des métaux, un bon engrais doit avoir des teneurs minimales en garantie de 20% minimum en P₂O₅, 8 % minimum en Mg et une teneur inévitable en fer de l'ordre de 0.03 à 0.06 % en masse expliquant la couleur de ce dernier (**MDDEP, 2004 ; MENV, 2004 ; ACIA, 2017**).

Tableau IV.3 : Teneurs limites en contaminants chimiques dans les matières fertilisantes (**MENV, 2004 ; ACIA, 2017**)

Contaminants	Teneurs limites (%)
Argent (Ag)	0.01
Arsenic (As)	0.004
Cadmium (Cd)	0.0015
Chrome (Cr)	0.1
Cobalt (Co)	0.015
Cuivre (Cu)	0.15
Mercure (Hg)	0.0004

Molybdène (Mo)	0.002
Nickel (Ni)	0.018
Plomb (Pb)	0.03
Sélénium (Se)	0.0025
Thallium (Tl)	0.0001
Titane (Ti)	0.09
Vanadium (V)	0.023
Zinc (Zn)	0.185

IV.3 Discussion :

Au vue des résultats de la caractérisation de la struvite synthétisée dans la présente étude et en se basant uniquement sur les normes des teneurs en ETM, il apparait que le produit ne présente aucun danger lié à la toxicité et qu'il réponde aux critères nécessaires pour être un bon engrais. De plus, son obtention est à coût énergétique faible dont la maîtrise technique de synthèse est simple.

Réactif peu onéreux et valorisant, la struvite peut être valorisée comme engrais qui diffuse lentement dans le sol, limitant ainsi les risques de pollution des nappes phréatiques tout en assurant une meilleure nutrition de la plante.

Cependant, des tests sur champs sont dès lors nécessaires afin de vérifier la valeur agronomique de la struvite, surtout sa non toxicité et d'évaluer le potentiel de libération du phosphore sur le long terme. Il est essentiel aussi de caractériser le sol destiné à la fertilisation par la struvite. En effet, la disponibilité du phosphore pour les plantes peut également être influencée par le pH du sol et son activité biologique (**Richardson et al., 2011**).

Ainsi, ces tests in situ et la connaissance du sol permettront d'ajuster la dose, la fréquence et la période de l'épandage.

La valorisation agricole de la struvite représente un vrai challenge dans une gestion efficace des systèmes de culture plus respectueuse de l'environnement, favorisant

des ressources renouvelables en phosphore tout en améliorant la disponibilité de ce dernier dans les sols.

Une première application de la production de la struvite à grand échelle a été réalisée à la station de Castres (**Linossier, 2016**), où 48 tonnes de struvite sont produites par an pour 13 tonnes de magnésium incorporées, soit plus de 4 tonnes de phosphore extraites du cycle de l'eau et non rejetées dans le milieu nature. Selon ces travaux, le statut de la struvite engrais est conforme aux spécifications chimiques des normes: NFU 42001/A8, classe II, type2 « Engrais NP » • NFU 42001-1 : 2012, classe II, type 3 : « Engrais composé NP », mais l'élément bloquant reste la Classification de la struvite.

Conclusion générale

Conclusion Générale

La présente étude sur l'élimination des ions phosphates dans les eaux riches en nutriments apporte de nouvelles contributions aux travaux de recherche sur la déphosphatation par le recours à une méthodologie récente émergeant comme une alternative aux techniques traditionnelles d'élimination du phosphore et qui utilise le système de récupération/valorisation du phosphore.

Issu des résultats obtenus dans la première partie de la présente étude, nous avons pu mettre en évidence, dans un effluent synthétique ne contenant que du phosphore, du magnésium et de l'ammonium, le rôle du pH sur la cristallisation de la struvite. Les conditions idéales (optimales) qui apparaissent au vu de ces résultats sont de travailler à un pH égal à 8.5, à une température de précipitation de 25°C. Ainsi, la valeur du pH du mélange peut créer une ségrégation et une attrition qui influencent la vitesse de nucléation et de croissance cristalline qui entraîne un changement du nombre et de la taille des cristaux et des agrégats, de l'état de la cristallinité et du taux de conversion et par conséquent de l'efficacité de l'élimination du phosphore dans un effluent.

L'apport spécifique et original de cette partie du travail montre que la valeur exacte du pH de cristallisation contribue fortement à l'amélioration des conditions de précipitation tant en ce qui concerne la quantité de phosphore fixé et la qualité du précipité obtenu, que la qualité de l'effluent rejeté.

Ces travaux réalisés sur des effluents quasi-purs ont été validés sur de véritables effluents, pour contribuer efficacement à la récupération et valorisation du phosphore. Il est à noter que le problème de la déphosphatation dans les eaux réelles peut s'avérer être complexe vu l'interférence et la compétitivité des autres ions présents dans ces eaux.

Les eaux testées dans la deuxième partie de la présente étude sont : Eau usée urbaine de Sidi Bel Abbes, eau usée de l'usine de fabrication de détergents Henkel, eau usée

Conclusion Générale

urbaine de Ain Temouchent, Eau de barrage Sarno (Sidi Bel Abbès) et eau d'Oued Mekkerà (Sidi Bel Abbès).

La déphosphatation de toutes ces eaux, par précipitation contrôlée de la struvite à pH de 8.5 et 25°C, donne des précipités qui ont été identifiés par des méthodes physiques d'analyse (IRTF, MEB, DRX) comme étant le phosphate ammoniaco magnésien (struvite). La précipitation de la struvite dans les eaux usées ou naturelles, dans les conditions choisies dans la présente étude, permet d'éliminer significativement le phosphore. En effet, le taux de conversion des phosphates de la phase liquide vers la phase solide, atteint une valeur maximale de 70% (déterminé à partir de l'eau usée de Sidi Bel Abbès). Il s'ensuit que dans cet échantillon d'eau, la taille des cristaux de struvite récupérée s'avère être la plus élevée (146.8 μm) comparée à celle observée dans les échantillons récupérés à partir des autres eaux traitées. Toutefois, le taux de conversion reste significatif dans tous les cas, il varie de 54% (à partir de l'eau de Oued Sarno) à 70% (à partir de l'eau usée de Sidi Bel Abbès).

D'autre part, le temps d'induction et l'intervalle de temps correspondant à la croissance cristalline sont différents et dépendent du milieu de précipitation de la struvite. Le passage à la croissance cristalline est plus rapide (35 mn) dans le cas des échantillons (Eau usée urbaine de Sidi Bel Abbès et eau usée de Henkel) comparé aux autres échantillons. L'intervalle de temps correspondant à la croissance des cristaux de struvite est plus faible dans le cas de l'eau usée urbaine de Sidi Bel Abbès et devient plus élevé dans le cas des eaux (barrage Sarno et Oued Mekerra) où les taux d'élimination s'avèrent être les plus faibles de la série. Cependant, nous avons été confrontés au phénomène de co-précipitation struvite-newberyite uniquement à partir de l'eau usée urbaine de Sidi Bel Abbès et qui peut être expliquée par l'ajout du magnésium en excès, nécessaire pour faire précipiter la struvite. Cette dernière observation a déjà été rapportée antérieurement par d'autres auteurs. Néanmoins la struvite reste majoritaire et cela n'affecte pas le taux de conversion.

*L*a présente technique utilisée pour la déphosphatation des eaux, nécessite le recours à des procédés à moindre coût et respectueux de l'environnement. En effet, malgré qu'elle nécessite l'ajout de produits chimiques, la technique prend en

Conclusion Générale

considération la gestion efficace des quantités de résidus phosphorés éliminés, par valorisation agricole. Dans ce dernier contexte, nous nous sommes proposés dans une dernière partie, d'étudier la qualité chimique de la struvite issue de la déphosphatation des eaux, du point de vue de la toxicité. Nous avons opté pour l'analyse élémentaire par Fluorescence X qui a montré que les échantillons de struvite analysés ne présentaient pas de risques toxiques liés aux ETM, puisque les teneurs de certains métaux lourds n'étaient pas significatives, selon les critères limites acceptables pour les Matières résiduelles fertilisantes (MRF) établis par le Guide de valorisation des Matières résiduelles fertilisantes (**MDDEP, 2004**).

La déphosphatation des eaux par précipitation maîtrisée de la struvite peut être utilisée comme voie originale d'élimination physico-chimique du phosphore et de l'ammonium à partir d'effluents, tout en valorisant le précipité phosphaté en tant que fertilisant en agriculture. La valorisation agricole de la struvite récupérée lors de cette technique de déphosphatation, favorisant l'utilisation de ressources renouvelables en P, représente un vrai challenge dans une gestion efficace des systèmes de culture plus respectueuse de l'environnement. Les atouts majeurs de cette déphosphatation physico-chimique sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en oeuvre aisée avec obtention d'un produit valorisable.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

A

Aage H.K., Andersen B.L., Blom A., Jensen I., 1997- The solubility of struvite. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry. 223, P 213-215.

Abbona F., Boistelle R., 1979- Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). J. Cryst. Growth. 46, P 339-354.

Abbona F., Boistelle R. et Haser R., 1979- Hydrogene bonding in $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberyite). Acta Cryst. B35, P 2514-2518.

Abbona F., Lundager Madsen H.E., Boistelle R., 1982- Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite : effect of pH and concentration. J. Cryst. Growth, 57, P 6-14.

Abbona F., Calleri M. Et Ivaldi G., 1984- Synthetic struvite, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Correct polarity and surface features of some complementary forms. Acta Crystallographica. B40, P223-227.

Abbona F., Lundager Madsen H.E., Boistelle R., 1986- The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from high to medium concentrations. Journal of Crystal Growth. 74 , P581-590.

Abdelrazig B.E.I., Sharp J.H., Siddy P.A. et El Jazairi B., 1984- Chemical reactions in magnesia-phosphate cement. Proc. Br. Ceram. Soc., 35(9), P 41-54.

Abdelrazig B.E.I. et Sharp J.H., 1988- Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates. Thermochemica Acta, 129, P 197-215.

Abernathy S.A. et Blanchard F.N., 1982- Variations in unit cell parameters and in the X-ray diffraction intensity ratio $I(200) / I(100)$ in the lazulite-scorzalite series. American Mineralogist, 67, P 610-614.

Références bibliographiques

ACIA, 2017- Agence canadienne d'inspection des aliments. Gouvernement du Canada. Engrais, Lignes directrices sur l'innocuité des engrais et des suppléments. Mise à jour le 20/09/2017.

Adnan A., Koch F.A., Mavinic D.S., 2003- Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallisation-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter, *J. Environ. Eng. Sci.*, 2, pp. 473–483.

Ali M.I., 2007- Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite. *Trans. I Chem. E, part a Chem. Eng. Res. Des.* 85, P 334-356.

Allan F.C., Asgar K., 1966- Reaction of cobalt-chromium casting alloy with investment. *Journal of Dental Research.* 45(5), P 1516-1528.

Aminot A., Guillaud J.F., Le Guellec A.M., 1990- Suivi à long terme des apports de matières organiques et nutritives par les effluents urbains de Morlaix. *IFREMER DRO.EL 90-30*, P 42.

Aminot A., Guillaud J.F., Andrieux F., 1993- Spéciation du phosphore et apports en baie de Seine orientale. *Oceanologica Acta.* 16, P 617-623.

Andrieux F., Aminot A., 1997- A two year survey of phosphorus speciation in the sediments of the bay of Seine (France). *Continental Shelf Research.* 17, P 1229-1245.

Angoni K., Popp J., and Kiefer W., 1998- A vibrational spectroscopy study of “urinary sand”. *Spectroscopy Letters*, 31(8), P1771–1782.

Arkoun M., 2012- Etude de la nutrition uréique et ammoniacale chez le colza (*Brassica napus* L.) et développement de nouveaux inhibiteurs d'uréases et de la nitrification. Thèse de doctorat de l'université de Caen.

B

Banas D., Lata J., 2006- Les phosphates. In le livre blanc des polluants de l'habitat. Responsable de publication : C. Zeilas, P 5.

Références bibliographiques

- Banks E., Chianelli R., Korenstein R., 1975-** Crystal chemistry of struvite analogs of the type $\text{MgMPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$). *Inorganic Chemistry*. 14(7), P 1634-1639.
- Bashan D.L.E., Bashan Y., 2004-** Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as a fertilizer (1997–2003), *Wat. Res.* 38, P 4222-4246.
- Battistoni P., Fava G., Pavan P., Musacco A., Cecchi F., 1997-** Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. *Water Research*. 31(11), P 2925–2929.
- Battistoni P., De Angelis A., Pavan P., Prisciandaro M., Cecchi F., 2001-** Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Wter Res.* 35, P 2161-2178.
- Battistoni P., De Angelis A., Prisciandaro M., Boccadoro R. and Bolzonella D.P., 2002-** Removal from anaerobic supernatants by struvite crystallisation: long term validation and process modelling. *Water Research*. 36, P 1927-1938.
- Battistoni P., Boccadoro R., Fatone F. and Pavan P., 2004-** Auto-nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidized bed reactor. In: *Proceedings of the International Conference on struvite: its role in phosphorus recovery and reuse*. Cranfield (UK).
- Battistoni P., Boccadoro R., Fatone F. and Pavan P.,- 2005a-** Auto-nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidised bed reactor (FBR). *Environmental Technology*. 26, P 975-982.
- Bchitou R., 2001-** Le suivi des métaux lourds dans les eaux et les sédiments du moyen Sebou : Elaboration d'un plan d'expérience afin d'éliminer le chrome », Thèse d'Etat, Faculté des Sciences Université Mohammed V-Agdal Rabat.
- Beavon J., Heatley N.G., 1962-** The occurrence of struvite (magnesium ammonium phosphate hexahydrate) in microbial cultures. *Journal of General Microbiology*. 31(1), P 167-169.

Références bibliographiques

Bensalem M., Bekhti N., Hamel L., 2008- Contribution à l'étude de l'efficacité de l'épuration des eaux usées dans la ville de Sidi Bel Abbas. Thèse de Magister. Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbas.

Bensekrane B., 2015- Evaluation de l'action des plantes médicinales sur la cristallisation des phosphates : Intérêt pour la phytothérapie. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbas.

Benzizoune S., Nassali H., Srhiri A., 2004- Etude de la cinétique d'adsorption du phosphore en solution sur les sédiments du lac Fouarat au Maroc, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, 03, P 171-184.

Berman A., Hanson J., Leiserowitz L. et al., 1993- Biological control of crystal texture : a widespread strategy for adapting crystal properties to function. Science. 259, P 776-779.

Bernard B. 2001- Agence de l'Eau réalisatrice de l'étude: Agence Rhône-Méditerranée – Corse, «Aide à la Décision pour le Traitement des Plans d'Eau, Etude sur l'Eau en France».

Billen G., Garnier J., Deligne C., Billen C., 1999- Estimates of early- industrial inputs of nutrients to river systems : implication for coastal eutrophication. Sci. Total Environ. 243-244, P 43-52.

Billen G., Garnier J., Rousseau V., 2005- Nutrient fluxes and water quality in the drainage network of the Scheldt basin over the last 50 years. Hydrobiologica. 540, P 47-67.

Biscans B., 2013- Cristallisation en solution- Procédés et types d'appareils. Techniques de l'ingénieur, l'expertise technique et scientifique, J2788 V2.

Bland J.A., Basinski S.J., 1959- Crystal symmetry of struvite (guanite). Nature. 183(4672), P 1385-1387.

Boers P.C.M., Vanhese O., 1988- Phosphorus release from the pealy sediments of Loosdrecht lakes (The Netherlands). Wat. Res. 22, P 355-363.

Références bibliographiques

Boers, P.C.M., 1991- The influence of pH on phosphate release from lake sediments. Wat. Res. 25, P 309-311.

Boistelle R. et Abbona F., 1981- Morphology, habit and growth of newberyite crystals ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Journal of Crystal Growth. 54, P 275-295.

Boistelle R., Abbona F., Lundager Madsen H.E., 1983- On the transformation of struvite into newberyite in aqueous systems. Phys. Chem. Minerals. 9, P 216-222.

Booram C.V., Smith R.J., Hazen T.E., 1975- Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors. Transactions of the ASAE, 18(2), P 340-343.

Borgerding J., 1972- Phosphate deposits in digestion systems. Journal of the Water Pollution Control Federation. 44, P 813-819.

Boskey A.L., Ponser A.S., 1973- Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH-Dependent, solution-mediated, solid-solid conversion. J. Phys. Chem. 77, P 2313-2317.

Bouropoulos N.C., Koutsoukos P.G., 2000- Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. Journal of Crystal Growth. 213, P 381-388.

Braun M., Leurnberger J., 1991- Abschwemmung von gelosten phosphor auf Ackerland und Grasland wahrend den Wintermonaten. Landwirtschaft Schweiz Band. 10, P 555-560.

Burns J.R. et Finlayson B., 1982- Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. J. of Urology. 128, P 426-428.

C

Cabanes F., 2006- Dephosphatation des effluents : Précipitation et valorisation du phosphore. Thèse de doctorat. Ecole doctorale : Matériaux-Structure- Mécanique de Toulouse, Science génie des matériaux.

Références bibliographiques

Cadoret R., Monier J.C., 1965- Adsorption et Croissance cristalline, Paris, Edité par le CNRS. P 722.

Cahil A., Najdoski M., Stefov v., 2007- Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. IV. FTIR spectra of protiated and partially deuterated nickel ammonium phosphate hexahydrate and nickel potassium phosphate hexaydrate, J. of Molecular Structure. 408, P 834–836.

Cahil A., Soptrajanov B., Najdoski M., Lutz H.D., Engelen B., and Stefov V., 2008- Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. Part VI: FT-IR spectra of isomorphous isolated species. NH_4^+ ions isolated in $\text{MKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Ni) and PO_4^{3-} ions isolated in $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 876, P 255–259.

Carpenter S.R., Caraco N., Correll D.L., Howarth R.W., Sharpley A.N., Smith V.H., 1998- Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. Ecol. Applic. 8, P 559-568.

Castillon P., 2005- Le phosphore : sources, flux et rôles pour la production végétale et l'eutrophisation. Productions animales- Paris- Institut national de la recherche agronomique. 18, P 153.

CEE, 1975- Normes européennes de potabilité des eaux. Journal officiel des Communautés Européennes, 18 septembre 1975.

CEEP Phosphate2, 1998- Phosphate Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, Journal of Phosphorus & Potassium, P 216.

Cecchi F., Battistoni P. and Boccadoro R., 2003- Phosphate crystallisation process for P recovery applied at Treviso municipal wastewater treatment plant (Italy).

Celen I., Turker M., 2001- Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. Environ. Technol. 22, P 1263-1272.

Références bibliographiques

Cemagref 2004- Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, Document technique FNDAE n ° 29, France.

Cemic L. et Schmid-Beurmann P., 1995- Lazulite stability relations in the system $Al_2O_3-AlPO_4-Mg_3(PO_4)_2.H_2O$. Eur. Journal of Mineral., 7, P 921-929.

Chamayou A., 2009- Les algues vertes en Europe, Fiche technique. Master spécialisé en gestion du développement durable et du changement climatique.

Chirmuley D.G., 1994- Struvite precipitation in WWTPs: causes and solutions, Water (J. Aust. Water Assoc.), P 21–23.

Chouaib F., Huntz A.M., Larcher C., Michaut J.P., 1994- Thermodynamique et équilibres chimiques, éditions de Boeck Université de Bruxelles.

Clapham L., Mclean R.J.C., Nickel J.C., et al., 1990- The influence of bacteria on struvite crystal habit and its importance in urinary stone formation. Journal of Crystal Growth. 104, P 475-484.

CRNS, 1939- Centre national de la recherche scientifique. Dossier scientifique : L'eau. Découvrir l'eau, Ecosystèmes aquatiques continentaux, l'eutrophisation. www.cnrs.fr

Coetzee J.A., Hill M.P., 2008- Biological control of water hyacinth- The South African experience. EPPO Bulletin. 38, P 458-463.

Cohen L.H., Ribbe P.H., 1966- Magnesium phosphate mineral replacement at Mono Lake, California. The American Mineralogist. 51(11-12), P 1755-1765.

Comeau Y., 1990- La déphosphatation biologique, procédés et conception, Sciences et Techniques de l'eau. 23, P 199-216.

Cordell D., Drangert J.O., White S., 2009- The story of phosphorus: global food security and food for thought. Global Environmental Change. 19, P 292-305.

CORPEN, 1998- Programme d'action pour la maîtrise des rejets de phosphore provenant des activités agricoles.

Références bibliographiques

D

Daouda M., 2010- Méthodologie et résultats du diagnostic de l'eutrophisation du lac Nokoue (Benin). Chimie et microbiologie de l'eau. Thèse de doctorat. Université de Limoges.

Daudon M., 2003- Caractéristique biologique et signification clinique de la cristallurie. Laboratoire CRISTAL. Site internet :<http://www.centre-evian.com/fondDoc/index-cristal.html?contenu-cristal.html>.

Daudon M., Traxer O., Jungers P., 2012- Lithiase urinaire, 2^{ème} édition. Médecine Sciences. Lavoisier.

Dastur M.B., 2001- Investigation into the factors affecting controlled struvite crystallization at the bench-scale. MA Sc. Thesis. Department of civil Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, B. C.

Dawson C.J., Hilton J., 2011- Fertiliser availability in a re-source-limited world: production and recycling of nitrogen and phosphorus. Food Policy. 36, S14-S22.

Deaton M. L., Winebrake J. J., 1999- Matter cycling in ecosystems. Dynamic modeling of environmental systems, New York : Springer. P 129-141.

De-Bashan L.E. and Bashan, Y., 2004- Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertiliser (1997-2003). Water Research. 38, P 4222-4246.

Dorioz J.M., Cassell E.A., Orand A., Eisenman K.G., 1998- Phosphorus storage, transport and export dynamics in the Foron River watershed. Hydrological processes. 12, P 285-309.

Dorioz J.M., 2013- Mécanismes et maîtrise de la pollution diffuse agricole: le cas du phosphore et sa portée générale. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 17(S1), P 277-291.

Références bibliographiques

Doyle J., Philp R., Churchley J. and Parsons S.A., 2000- Analysis of struvite precipitation in realand synthetic liquors. *Process Safety and Environmental Protection*. 78, P 480-488.

Doyle J.D., Parsons S.A., 2002- Struvite formation, control and recovery. *Water Research*. 36, P 3925-3940.

Duchène Ph., 1999- Estimation de la production de boues, Brochure orange, Edition Cemagref. 22, P 68.

Dudenhoefer R., Messing G.L., Brown P.W. et Johnson G.G., 1992- Synthesis and characterization of monomagnesium phosphate tetrahydrate. *Journal of Crystal Growth*, 125, P 121-126.

Dugniolle H., 1980- L'assainissement des eaux résiduaires domestiques, CSTC. 3, P 44-52.

Durrant A.E., Scrimshaw M.D., Stratful I., Lester J.N., 1999- Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for une as a raw material by the phosphate industry. *Journal of environmental technology*. 20, P 749-758.

Dzyuba E.D., Pechkovskii V.V., Salonets G.I. et al., 1982- Magnesium manganese and cadmium dihydrogen phosphate dihydrates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 27(8), P 1095-1099.

E

Eanes E.D., Gillessen I.H., Posner A.S., 1965- Des étapes intermédiaires dans la précipitation de l'hydroxyapatite. *Nature* 208, P 365-367.

Edmondson W.T., 1970- Phosphorus, nitrogen and algae in Lake Washington after diversion of sewage. *Science* 169, P 690-691.

Références bibliographiques

F

FAO, 2008- Forecasting Long-term Global Fertiliser Demand.

Faucon M.P., Michel E., Lambers H., Houben D., 2016- Avancées et perspectives sur l'amélioration de la disponibilité du phosphore dans les systèmes de culture. *Revue AE&S*. 6(1), P 77-85.

Feenstra T.P., De Bruyn P.L., 1979- Formation of calcium phosphates in moderately supersaturated solutions. *J. Phys. Chem.* 83(4), P 475-479.

Féray C., 2000. Nitrification en sédiment d'eau douce : incidence de rejets de station d'épuration sur la dynamique de communautés nitrifiantes. Thèse de doctorat, sciences naturelles, Écologie microbienne. Université Claude Bernard, Lyon, France, P 204.

Ferraris G., Fuess H. et Joswig W., 1986- Neutron diffraction study of $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (struvite) and survey of water molecules donating short hydrogen bonds. *Acta Crystallographica*. B42, P 253-258.

Ferreira A., Oliveira C., Rocha F., 2003- The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate, *J. Cryst. Growth*. 252, P 599-611.

Fixen P.E., Johnston A.M., 2012- World fertilizer nutrient reserves: a view to the future *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 92, P 1001-1005.

Foletto E.L., Barreto Dos Santos W.R., Mazutti M.A., Jahn S.L., Gündel A., 2012- La production de struvite de boisson déchets comme source de phosphore. Département de génie chimique de l'Université fédérale de Santa Maria - UFSM, CEP 97105-900, Santa Maria, RS, Brésil ^{II} Campus de l'Université, Université fédérale de Pampa - UNIPAMPA, CEP 96413-170, Bagé, RS, Brésil. *Mat. Res.* 16 (1) de São Carlos janvier.

Frazier A.W., Lehr J.R. et Smith J.P., 1963- The magnesium phosphates hannayite, schertelite and bobierrite. *The American Mineralogist*. 48, P 635-641.

Références bibliographiques

Frazier A.W., Smith J.P., Lehr J.R., 1966- Precipitated impurities in fertilizers prepared from wet-process phosphoric acid. *J. Agr. Food Chem.*14, P 522-529.

Frechkop S., Van Tassel R., 1966- Observations sur quelques gros calculs ou bezoards rencontrés chez les ongulés. *Acta Zoologica et Pathologica Antverpiensia.* 41, P 67-82.

Frost R.L., Palmer S.J., 2011- Raman spectroscopy of stercorite- a cave mineral from petrogale cave, Madura, Eucla, Western Australia. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 79(5), P 1215-9.

Future-sciences : <http://www.futura-sciences.us/dico/d/chemistry-phosphorylation-50003784/>

G

Gangbazo G., 2011- Guide pour l'élaboration d'un plan directeur de l'eau : un manuel pour assister les organismes de bassin versant du Québec dans la planification de la gestion intégrée des ressources en eau. Québec, Québec : ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs

Gaterell M.R., Gay R., Wilson R., Gochin R.J. and Lester J.N., 2000- An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertiliser markets. *Environmental Technology.* 21, P 1067-1084.

Gebhardt M., 1973- Uber biocristallisation and epitaxie. *Journal of Crystal Growth.* 20, P 6-12.

Glanic R., Benneton J.P., 1989- Caractérisation d'effluents d'assainissement individuel et essais de matériels d'assainissement autonome, *TSM, l'eau.* 11, P 573-584.

Gleeson M.J., Griffith D.P., 1993- Struvite calculi. *British Journal of Urology.* 71, P 503-511.

Références bibliographiques

Golterman H. L. and De Groot C.J., 1994- Nouvelles connaissances des formes du phosphate : conséquences sur le cycle du phosphate dans les sédiments des eaux douces peu profondes. *Annales de Limnologie*, 30(3), P 212- 232.

Gonzalez-Munoz T., Arias J., Montoya E., Rodriguez Gallego M., 1993- Struvite production by myxococcus coralloides D . *Chemosphere*. 26(10), P 1881-1887.

Gonzalez-munoz M.T., Ben Omar N., Martinez-Canamero M. et al., 1996- Struvite and calcite crystallization induced by cellular membranes of myxococcus xanthus. *J. Cryst. Growth*. 163, P 434-439.

Gordinot C., 2012- Absorption et devenir du phosphore au sein de la symbiose corallienne. Thèse de Doctorat en sciences, Sciences de l'environnement. Université de Paris VI, Pierre et Marie Curie.

Grenabo L., Brorson J.E., Hedelin H., Pettersson S., 1984- Ureaplasma urealyticum-induced crystallization of magnesium ammonium phosphate and calcium phosphates in synthetic urine. *Journal of Urology*. 132, P 795-799.

Gribovenko V.A., Bishko Y.V., Vyazovov V.V., 1983- Solubility of $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ in solutions of certain electrolytes. *Journal of Applied Chemistry - USSR*, 56(1), P 158-159.

Grouz N. A., 2015- Eutrophisation et dynamique du phosphore et de l'azote en Seine. Thèse de doctorat. Ressources naturelles et Environnement, Université Pierre et Marie Curie.

Guide de valorisation des Matières résiduelles fertilisantes (MDDEP), 2004 - http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/fertilisantes/index.htm.

H

Hade A., 2002- Nos lacs – les connaître pour mieux les protéger. Éditions Fides, P 360.

Références bibliographiques

Hahn J., 2004- CEEP CEFIC, German Environment Agency (UBA), Scope Newslette. 54, P 2-6.

Hadioui M., 2007- Synthèse de l'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Chimie-biologie-santé. Université de Toulouse III.

Handsuh G.J., Orgel L.E., 1973- Struvite and prebiotic phosphorylation. Science. 179, P 483-484.

Hanhoun M., 2011- Analyse et modélisation de la précipitation de struvite : vers le traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat. Mécanique, Energétique, Génie civil et procédés. Université de Toulouse.

Hao X.D., Wang C.C., Lan L., Von Loosdrecht M.C.M., 2008- Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} . Water Sci. Technol., 58, P 1687–1692.

Heckrath G., Brookes P.C., Poulton P.R., Goulding K.W.T., 1995- Phosphorus leaching from soils containing different P concentrations in the Broadbalk experiment. Journal of Environmental Quality. 25, P 904-910.

Hinsch T.R., 1985- The crystal structure of magnesium-dihydrogen phosphate dihydrate [$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 10, P 439-445.

Hinsch T.R., Guse W. et Saalfeld H., 1986- Deshydration of $\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd}$). J. Cryst. Growth. 79, P 205-209.

Hinsinger P., 2001- Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by rootinduced chemical changes: a review. Plant Soil. 237, P 173-195.

Hu H., Li X., Liu J., Xu F., Liu J., Liu F., 1996- The effect of direct application of phosphate rock on increasing crop yield and improving properties of red soil. Nutrient Cycling in Agroecosystems. 46, P 235– 239.

Hutnik N., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A., 2011- Continuous reaction crystallization of struvite from phosphate (V) solutions containing calcium ions. Cryst. Res. Technol. 46, P 443-449.

Références bibliographiques

Hutnik N., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A., 2012- Continuous reaction crystallization of struvite from water solutions of phosphates(V) in presence of iron(II) ions. *J. Environ. Sci. Eng. A*, P 35–42.

Hutnik N., Wierzbowska B., Piotrowski K., Matynia A., 2013a- Continuous reaction crystallization of struvite from solution containing phosphate(V) and nitrate(V) ions. *Online J. Sci. Technol.*, 3, P 58–66.

Hutnik N., Kozik A., Mazienczuk A., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A., 2013b- Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. *Water Res.*, 47, P 3635–3643.

J

Jaffer Y., 2002- Assessing the potential of full scale phosphorus recovery by struvite precipitation. MSc thesis, Cranfield University, (UK).

Jaffer Y., Clark T.A., Pearce P., and Parsons S.A., 2002- Potential phosphorus recovery by struvite formation *Water Research*. 36 (7), P 1834-1842.

Jarvie H.P., Neal C., Williams R.J., 2004- Assessing changes in phosphorus concentrations in relation to in-stream plant ecology in lowland permeable catchments: bringing ecosystem functioning into water quality monitoring. *Biogeochemical investigations of Terrestrial, Freshwater and wetland Ecosystems across the Globe*. Springer Netherlands. P 641-655.

Jeanmaire N., 2001- Recycling of Removed Phosphorus, analysis of the potential interest in wastewater treatment plant, Are the phosphate removed in municipal Wastewater Treatment plant Technically and economically recyclable, Rapport Office International de l'Eau.

Johnson R.G., 1959- The solubility of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at 38°C with considerations pertaining to the urine and the formation of urinary calculi. *The Journal of Urology*. 81(5), P 681-690.

Références bibliographiques

Johnstone J., 1908- Conditions of life in the sea : a short account of quantitative marine biological research. University press.

Jones D.W., 1967- Thermal analysis and stability of refractory investments. Journal of Prosthetic Dentistry. 18(3), P 234-241.

Jones A.G., 2002- Crystallization process system. Butterworth/ Heinemann, Great Britain.

K

Kabata-Pendias A., 2011- Trace Elements in Soils and Plants (Fourth Edition.). Taylor and Francis Group, CRC Press.

Kabdasli I., Parsons S.A., Tunay O., 2004- Effect of major ions on struvite crystallization. Proceedings of the International Conference on Struvite: Its Role in Phosphorus Recovery and Reuse, Cranfield, UK.

Khedimallah R., et Saidi H., 2009- Suivie physico-chimique des eaux de l'exutoire du Lac Tonga (Oued Messida). Thèse de doctorat. Institut SNV, Département de Biologie ; Université d'El Tarf.

Kiehl S.J., Hardt H.B., 1933- The dissociation pressures of magnesium ammonium phosphate hexahydrate and some related substances. VII. Journal of the American Chemistry Society. 55, P 605-618.

Kolandaivel P., Parthipan R., Selvasekarapandian S., 1993- Vibrational studies of magnesium hydrogen phosphate and barium hydrogen phosphate crystals. Crystal Research and Technology. 28 (8), P 1139-1145.

Koleva V.G., 2007- Vibrational behavior of the phosphates ions in dittmarite-type compounds $M'M''PO_4 \cdot H_2O$ ($M' = K^+, NH_4^+$; $M'' = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$), Spectrochimica Acta, 66, P 413–418.

Références bibliographiques

Komornicki S. et Heflik W., 1985- Thermal decomposition of hydrated magnesium phosphates. Bulletin of the Polish Academy of Sciences Chemistry. 33(3-4), P 127-137.

Koralewska J., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A., 2009- Kinetics of reaction-crystallization of struvite in the continuous draft tube magma type crystallizers-influence of different internal hydrodynamics, Chin. J. Chem. Eng., 17, P 330–339.

Kozik A., Hutnik N., Matynia A., Gluzinska J., Piotrowski K., 2011- Recovery of phosphate(V) ions from liquid waste solutions containing organic impurities, Chemik, 65, P 675–686.

Kurtulus G., et Tas A.C., 2011- Transformations of neat and heated struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Department of Biomedical Engineering, Yeditepe University, Istanbul 34755, Turkey. ScienceDirect, Materials Letters, 65, P 2883–2886.

L

Lacour J., 2005- Caractérisation des substances Azorées et Phosphatées contenues dans les effluents liquides de la ravine Bois de chêne (Port-au-Prince). Diplôme d'ingénieur-Agronome. Université d'Etat d'Haïti.

Lambers H., Finnegan P.M., Laliberté E., Pearse S.J., Ryan M.H., Shane M.W., Veneklaas E.J., 2011- Phosphorus nutrition of Proteaceae in severely phosphorus impoverished soils: are there lessons to be learned for future crops, Plant Physiology, 156, P 1058-1066.

Laridi R., Auclair J-C., and Benmoussa H., 2005- Laboratory and Pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater. Environmental Technology.26, P 525- 536.

Références bibliographiques

Laridi R., 2006- Réduction de nutriments (P et N) du lisier de porc par précipitation contrôlée et récupération de la struvite. Thèse de doctorat. Institut national de la recherche scientifique Eau, Terre et Environnement. Université du Québec.

Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., 2005- and Parsons, S.A. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*. 283, P 514– 522.

Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P. and Parsons S.A., 2006- Impact of reactor operation on success of struvite precipitation from synthetic liquors. Submitted to: *Environmental Technology*.

Le Corre K.S., Jones E.V., Hobbs P., Parsons S.A., 2009- Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 39, P 433–477.

Lee J.E., Rahman M.M., Ra C.S., 2009- Dose effects of Mg and PO₄ sources on the composting of swine manure, *J. Hazard. Mater.*, 169, P 801–807.

Lee S.I., Weon S.Y., Lee C.W., Koopman B., 2003- Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere* 51, P 265–271.

Leon L.F., Soulis E.D., Kouwen N., Farquhar G.J., 2001- Nonpoint source pollution : a distributed water quality modeling approach. *Water Research*. 35, P 997-1007.

Leroux E., Fehri A., Dorioz J., Blanc P., 1987- Contribution à l'étude des échanges de phosphore entre l'eau et les sédiments dans un système fluviolacustre. *Sciences de l'eau*. 6, P 97-106.

Le Rouzic M., 2013- Conditions de formation de la k-struvite dans les ciments phosphomagnésiens. 31^{ème} rencontres universitaire de l'AUGC, France. P 8.

Libelle T., 2007- Modèles de connaissance de la cristallisation de troisième jet en sucrerie de cannes Expérimentations et simulations. Thèse de doctorat, génie civil. Université de sciences et technologies de la Réunion.

Références bibliographiques

Liberti L., Limoni N., Lopez A., Passino R. and Boari G., 1986- The 10 m³h⁻¹ Rim- Nut demonstration plant at west Bari for removing and recovering N and P from wastewater. *Water Research*.6, P 735-739.

Liberti L., Lopez A., Amicarelli V. and Boghetic G., 1995- Ammonium and Phosphorus removal from wastewater using clinoptilolite: A review of the RIM-BUT process. *Natural Zeolites*. 93, P 351-362.

Liberti L., Petruzelli D. and De Florio L., 2001- REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process, *Environmental Technology*. 22, P 1313-1324.

Lijklema L., 1980- Interaction of orthophosphate with Iron and aluminium hydroxydes. *Enviro. Sci. Technol*. 14, P 537-541.

Lind B.B., Band Z., Bydén S., 2000- Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia ad-sorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technolo-gy*. 73, P 169-174.

Linossier L., 2016- La station d'épuration: nouvelle source de matières premières de proximité. Colloque « la station d'épuration du futur ». Lyon, Octobre 2016.

Londsale K., Sutor D.J., 1966- Newberyite in ancient and modern urinary calcul : Identification and space group. *Science*. 154(12), P 1353-1354.

M

Mac Ivor R.W.E., 1887- On australian bat guano and some minerals occuring therein. *Chemical News*. 55(1433), P 215-216.

Mac Ivor R.W.E., 1902- On minerals occuring in australian bat guano. *Chemical News*. 85, P 181-182.

Mainstone C.P., Parr W., 2002- Phosphorus in rives- ecology and management. *Science of total Environment*. 282, P 25-47.

Références bibliographiques

Mamais D., Pitt P.A., Cheng Y.W. et al., 1994- Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitated in anaerobic sludge digesters. *Water Environment Research*.66(7), P 912-918.

Manahan S. E., 2000- *Environmental Chemistry*, 7^e edition, Boca Raton. CRC press LLC, USA, Lewis Publisher, P 1492.

Mangin D. and Klein J.P., 2004- Fluid dynamic concepts for a phosphate precipitation reactor design. In: *Phosphorus in Environmental Technologies, principles and applications*, Valsami- Jones, E. (Ed), IWA Publishing, P 358-400.

Marcia. H. & Neafus. J.E., 1980- Phosphorus release from sediments from lake Carl Blackwell. *Oklahoma. Wat. Res.* 14, P 1477-1481.

Marucco J.F., 2004- *Chimie des solides*. EDP Sciences.

Metahri M.S., 2012- Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la Step Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences Biologiques et Agronomiques, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.

Mathew M., Kingsbury P., Takagi S. et Brown W.E., 1982- A new struvite-type compound, magnesium sodium phosphate heptahydrate. *Acta Crystallographica*, B38, P 40-44.

Matynia A., Wierzbowska B., Hutnik N., Mazienczuk A., Kozik A., Piotrowski K., 2013- Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater. *Proc. Environ. Sci.*, 18, P 766–775.

Mc Connell D., 1973- Precipitation of phosphates in a primeval sea. *Science*. 181, P 582.

MDDEP, 2004- Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec.

Références bibliographiques

- MENV, 2004-** Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Critères de références et normes réglementaires » Ministère de l'Environnement du Québec. 127 pages. http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/fertilisantes/criteres/index.htm
- Meybeck M., 1989-** The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr Palaeocl.* 75, P 283-309.
- Mohajit K., Bhattarai E., Taiganides P., Yap B.C., 1989-** Struvite deposit in pipes and aerators. *Biological waste*, 30, P 133-147.
- Momberg G. A., Oellermann R. A., 1992-** The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa, *Water Science and Technology.* 26, P 987-996.
- Montastruc L., 2003-** Modélisation et optimisation d'un réacteur en lit fluidisé de déphosphatation d'effluents aqueux, thèse INP Toulouse.
- Morot-Gaudry J.F., Orsel M., Diaz C., Daniel-Vedele F., Masclaux-Daubresse C., 2006-** Absorption et assimilation du nitrate et recyclage de l'azote organique chez les plantes : intérêt pour le colza. *OCL VOL.* 13 N°6 .
- Morse G.K., Lester J.N., Perry H., 1998-** The economic impact of phosphorus removal from wastewater in the European Community. Selper publications, London.
- Moss B., Backer T., Stephen D., Williams A., Balayla D., Beklioglu M., Carvalho L., 2005-** Consequences of reduced nutrient loading on a lake system in a lowland catchment: Deviations from the norm *Freshwater biology*, 50, P 1687-1705.
- Moss B., 2007-** The art and science of lake restoration; *Hydrobiologia* 58, P 15-20.
- Moulessehoul A., Gallart-Mateu D., Harrache D., Djaroud S., De la Guardia M., Kameche M., 2017-** Conductimetric study of struvite crystallization in water as a function of pH. *J. Cryst. Growth*, 471, P 42-52.
- Mullin J. W., 1972-** Crystallization, CRC Press, Cleveland, Ohio.

Références bibliographiques

Mullin J.W., 1992- Crystallization, 3rd, Butterworth-Heinemann Publications, Ipswich, UK.

Mullin J.W., 1993- Crystallization, 3rd, Butterworth-Heinemann Publications, Ipswich, UK.

Munch E.V., Barr K., 2001- Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res.*, 35, P 151–159.

N

Neal C., Heathwaite A.L., 2005- Nutrient mobility within river basins: a European perspective *Journal of Hydrology*. 304, P 477-490.

Neethling J.B., Benisch M., 2004- Struvite control through process and facility design as well as operation strategy. *Water Science and Technology*. 49, P 191-199.

Neiman R. et Sarma A.C., 1980- Setting and thermal reactions of phosphate investments. *Journal of Dental Research*. 59(9), P 1478-1485.

Némery J., Garnier J., Morel C., 2005- Phosphorus budget in the Marne Watershed(France): urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. *Biogeochemistry*. 72, P 35-66.

Nixon S.W., Oviatt C.A., Frithsen J., Sullivan B., 1986- Nutrients and the productivity of estuarine and coastal marine ecosystems. *Journal of the Limnological Society of Southern Africa*. 12, P 43-71.

O

Oenema O., Roest C.W.J., 1998- Nitrogen and phosphorus losses from agriculture into surface waters; the effect of policies and measures in the Netherlands. *Water science and technology*. 37, P 19-30.

Références bibliographiques

Ohara M., Reid R.C., 1973- Modeling crystal growth rates from solution, Prentice Hall International series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, Englewood Cliffs, USA, 272 P.

Ohlinger K.M., Young T.M., Schroeder E., 1998- Predicting struvite formation in digestion, Water Res., 26, P 2229–2232.

Ohlinger K.N., Young T.M., Schroeder, E.D., 1999- Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. Journal of Environmental Engineering. 125, P 730-737.

ONA (office national de l'assainissement de la wilaya de Sidi Bel Abbés), 2007- document inédit.

Ostwald W., 1891- Lehrbuch Allegmeinen.Chemie (Textbook of General Chemistry). Ed: Engelmann, Leipzig.

P

Palache C., Berman H. et Frondel C., 1951- Dana's system of mineralogy. 7th edition, vol 2. New York : J.Wiley and sons, INC. Phosphates, arsenates and vanadates. P 654-1016.

Pambrun V., 2005- Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquencée, thèse INP Toulouse.

Parsons S.A., Berry T.A., 2004- Chemical phosphorus removal. In: Phosphorus in Environmental Technologies, principles and applications, Valsami-Jones, E. (Ed), P 260-272.

Parsons S.A., Smith J.A., 2008- Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters. Elements. 4, P 109-112.

Paulik J., Paulik F., 1974- Simultaneous thermogravimetric and thermo-gas-titrimetric investigations carried out under quasi-isothermal and quasi-isobaric

Références bibliographiques

conditions by means by the derivatograph. Proc. 4th Intl. Conf on Thermal Analysis. 3, P 789-793.

Perez-Garcia I., Rivadeneyra M.A., Ramos-Cormenzana A., 1989- The influence of pH Struvite formation by bacteria. Chemosphere. 18(7-8), P 1633-1638.

Petruzzelli D., Dell'Erba A., Liberti L., Notarnicola M. and Sengupta A.K. A., 2004- phosphateselective sorbent for the REM-Nut® process: field experience at Massafra wastewater treatment plant. Reactive and Functional Polymers. 60, P 195-202.

Petry J., Soulsby C., Malcolm I.A., Youngson A.F., 2002- Hydrological controls on nutrient concentrations and fluxes in agricultural catchments. The Science of the Total Environment. 294, P 95-110.

Pontoizeau P., Castanier S., Perthuisot J.P., 1996- Production bactérienne de struvite au cours d'expériences visant à produire des carbonates hypermagnésiens. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Série II- Science de la terre et des planètes.323(2), P 1216128.

Potelon J.L., Zaysmank K., 1998- Le guide des analyses de l'eau potable. Edition, La terre du cadre territorial, Voiron. France.

Pourriot R., Meybeck M., 1995- Limnologie générale, Masson Edition, P 956.

Prien E.L., Frondel C., 1947- Studies in urolithiasis. Journal of Urology. 57, P 970-971.

R

Rahman M.M., Liu Y.H., Kwag J.H., Ra C.S., 2011- Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil J. Hazard. Mater., 186, P 2026–2030.

Rahman M.M., Salleh M.A.M., Rashid U., Ahsan A., Hossain M.M., Ra C.S., 2014- Production of slow release crystal fertilizer from wastewater through struvite crystallization. Arabian Journal of Chemistry, 7, P 139-155.

Références bibliographiques

Ramade F., 1981- Eléments d'écologie : écologie appliquée. 4^{ème} édition, Paris, Ed. Mc Graw Hill. P 578.

Rawn A.M., Banta A.P., Pomeroy R., 1939- Multiple-stage sewage sludge digestion. Transactions of the ASCE. 105, P 93-132.

Reffas D., Salim A., 2014- Barrage Sarno : Une catastrophe écologique entamée. Le premier journal électronique de la wilaya de Sidi Bel Abbes.

Regy S., Mangin D., Klein J.P., Lieto J. and Thornton C., 2002- Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor. Lagep (Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés) internal report/CEEP (Centre Européen d'Etude des Polyphosphates), P 1-65.

Reijnders L., 2014- Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. Resources Conservation Recy-cling. 93, P 32-49.

Ribbe P.H., 1969- The decomposition of struvite : further evidence. Mineralogical Magazine. 37(286), P 290-291.

Richardson A.E., Lynch J.P., Ryan P.R., Delhaize E., Smith F.A., Smith S.E., Harvey P.R., Ryan M.H., Veneklaas E.J., Lambers H., Oberson A., Culvenor R.A., Simpson R.J., 2011- Plant and microbial strategies to improve the phosphorus efficiency of agriculture. Plant and Soil. 349, P 121-156.

Rivadeneira M.A., Ramos-Cormenzana A., Garcia-Cervignon A., 1985- Etude de l'influence du rapport Mg/Ca sur la formation de carbonate par des bactéries telluriques. Canadian Journal of Microbiology. 31, P 229-231.

Robinson H., 1889- On the formation of struvite by micro-organisms. Proc. Camb. Phil. Soc. 6, P 360-362.

Rodier J., 1978- L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 6^{ème} Edition, Dunod technique.

Rodier J., 1984- L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Ed. Dunod, Paris.

Références bibliographiques

Rodier J., 1995- Le phosphore dans les sols et dans les milieux aquatiques, Sciences et techniques de l'environnement. Presse de l'école nationale des ponts et chaussées.

Rodier J., Bazin C., Broutin J.C., Chambon P., Champsaur H., Rodi L., 1996- L'analyse de l'eau. 8^{ème} édition, Dunod. Paris, P 1383.

Rodier J., Legube B., Merlet N., 2009- Analyse de l'eau, Dunod paris.

Ronteltap M., Maurer M., Gujer W., 2007- The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. Water Research. 41, P 1859-1868.

Roques H., 1990- Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Vol I, Ed Technique et documentation- Lavoisier, France.

RRUFF project website- Recherche des données échantillonnées et des Références (<http://rruff.info/R050511>).

Ruttenberg K.C., 2014- The global phosphorus cycle. In: Holland, H.D., K.K. (Eds.) Turekian, Treatise on Geochemistry, Second ed. Elsevier, Oxford, P 499-558.

Ryding S.O., Rast W., 1994- Contrôle de l'eutrophisation des lacs et des réservoirs. Collection des Sciences de l'Environnement n°9. Masson éditeur. Paris. P 294.

S

Sales B.C., Chakoumakos B.C., Boatner L.A. et Ramey J.O., 1992- Structural evolution of the amorphous solids produced by heating crystalline $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. Journal of Materials Research. 7(10), P 2646-2649.

Sarkar A.K., 1991- Hydratation / Deshydratation characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems. Journal of Materials Science. 26, P 2514-2518.

Scherer H., Werner W., 2002- Plant availability of phosphorus, nitrogen and magnesium applied with magnesium-ammonium-phosphate (Struvite) derived from

Références bibliographiques

animal Slurry, IWA/NVA conference "from nutrient removal to nutrient recovery", Amsterdam.

Seco A., Pastor L., Barat R., Ferrer J. and Mangin D., 2004- Phosphate recovery as struvite: factors influencing the process. In: Proceedings of The International Conference on Struvite: its role in phosphorus recovery and reuse, Cranfield (UK).

Selghi R., 2001- Différentes filières de traitement des eaux. Ed Université IZ Rabat. P 22.

Semaoune M., 2008- Etude comparative de l'aération par déstratification et de l'aération. hypolimnique: application sur le HALLWIL en Suisse. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Algérie.

Sharp J.H., Winbow H.D., 1991- Magnesia-phosphate cements. Cements Research Progress. Westerville (Ohio) : American Ceramic Society. P 233-263.

Shimano H., Sakai M., 1975- Effect of magnesium ion concentration on the types of crystals deposited by marine bacteria in sea water. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 41, P 913-918.

Shimamura K., Tanaka T., Miura Y. and Ishikawa HD., 2003- Development of a high efficiency phosphorus recovery method using a fluidised-bed crystallized phosphorus removal system. Water Science and Technology. 48, P 163-170.

Shu L., Schneider P., Jegatheesan V., Johnson, J., 2006- An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. Bioresource Technology.97, P 2211-2216.

Smil V., 2000- Phosphorus in the environment : natural flows and human interferences. Annual review of energy and the environment. 25, P 53-88.

Smith V.H., Tilman G.D., Nekola J.C., 1999- Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine and terrestrial ecosystems. Environ. Poll. 100, P 179-196.

Références bibliographiques

Soudee E., 1999- Liants phosphomagnésiens : Mécanisme de prise et durabilité. Thèse de doctorat. Formation doctorale : conception en bâtiment et techniques urbaines. Institut national des sciences appliquées de Lyon.

Stefov V., Soptrajanov B., Spirovski F., Kuzmanovski I., Lutz H.D., and Engelen B., 2004- Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate. *Journal of Molecular Structure*, 689, P 1–10.

Stefov V., Soptrajanov B., Kuzmanovski I., Lutz H.D., and Engelen B., 2005- Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. III. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium ammonium phosphate hexahydrate. *Journal of Molecular Structure*, 752, P 60–67.

Stefov V., Cahil A., Soptrajanov B., Najdoski M., Spirovski F., Engelen B., Lutz H.D., Koleva V., 2009- Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. VII: Spectra of protiated and partially deuterated hexagonal magnesium caesium phosphate hexahydrate, *Journal of Molecular Structure*, 924–926, P 100–106.

Stewart J.W., Tiessen H., 1987- Dynamics of soil organic phosphorus. *Biogeochemistry*. 4, P 41-60.

Stewart W.M., Lawrence L.H, Steven J.V.K., 2005- Phosphorus as a natural resource. In *Phosphorus: Agriculture and the Environment*, Agronomy Monograph n46, Madison, WI.

Stratful I., Scrimshaw M.D., Lester J.N., 2001- Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Reserch*. 35 (17), P 4191–4199.

Références bibliographiques

Stratful I., Scrimshaw M.D. and Lester, J.N., 2004- Removal of struvite to prevent problems associated with its accumulation in wastewater treatment works. *Water Environment Research*. 76, P 437-4199.

Sucker I., 1963- Magnesiumhydrogenphosphate als bestandteil von harnkonkrementen. *Die Naturwissenschaften*. 50, P 499-500.

Sutor D.J., 1967- The crystal and molecular structure of newberyite $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. *Acta Cryst.* 23, P 418-422.

Sutor D.J., 1968- Newberyite, its formation in human urinary calculi. *Nature*, P 295.

Sutor D.J., Wooley S.E., 1972- The structure and formation of urinary calculi : I-oriented crystal growth. *British Journal of Urology*. 44, P 532-536.

Sutor D.J., Wooley S.E., 1975- Some data on urinary stones which were passed. *British Journal of Urology*. 47, P 131.

Suzuki K., Tanaka Y., Osada T. and Waki M., 2002- Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Research*. 36, P 2991-2998.

T

Tavare N.S., 1995- *Industrial Crystallization. Process Simulation Analysis and Design*, New York : The Plenum Chemical Engineering Series, Series Editor : Dan Luss, 527 P.

Taylor A.W., Frazier A.W., Gurney E.L., 1963- Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates. *Transactions of the Faraday Society*. 59(487), part 7, P 1580-1584.

Taylor A.W., Frazier A.W., Gurney E.L., et Smith J.P., 1963- Solubility products of di and trimagnesium phosphates and the dissociation of magnesium phosphate solutions. *Transactions of the Faraday Society*. 59, P 1585-1589.

Références bibliographiques

Turner B.L., Richardson A.E., Mullaney E.J., 2007- Inositol Phosphates: Linking Agriculture and the Environment. CAB International, Wallingford, UK.

Tymen R., 1997- Traitement curatifs de l'eutrophisation sur quelques retenues du bassin Loire Bretagne, Rapport de synthèse, Agence de l'eau Loire Bretagne, Université Louis Pasteur de Strasbourg (Institut de Géologie), P 56.

U

Ueno Y. and Fujii M., 2001- Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology*. 22, P 1373-1381.

Ueno Y., Fujii M., 2001- 3 Years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes*, Noordwijkerhout, Holland, March P 12–14.

Uysal A., Yilmazel Y.D., Demirer G.N., 2010- The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*. 181, P 248-254.

V

Veneklaas E.J., Lambers H., Bragg J., Finnegan P.M., Lovelock C.E., Plaxton W.C., Price C.A., Scheible W.R., Shane M.W., White P.J., Raven J.A., 2012- Opportunities for improving phosphorus-use efficiency in crop plants. *New Phytology*. 195, P 306-320.

Von Münch E., and Barr K., 2001- Controlled crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester side stream. *Water Research*. 35, P 151-159.

W

Wang J.S., Song Y.H., Yuan P., Peng J.F., Fan M.H., 2006- Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery, *Chemosphere*. 65, P 1182–

Références bibliographiques

1187.

Westerman P.W., Zering K.D., Rashash D., 2009- Struvite crystallizer for recovering phosphorous from lagoon and digester liquid. Unpublished article. NC State University collaborative Extension program, USA.

Whitaker A., 1968- The decomposition of struvite. *Min. Mag.* 36, P 820-824.

Whitaker A. et Jeffery J.W., 1970- The Crystal structure of struvite, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* B26, P 1429-1440.

Whitaker A. et Jeffery J.W., 1970- X-ray evidence for a single-bonded rotating ammonium ion in struvite. *Acta Crystallographica*, B26, P 1440-1444.

Wu Q., Bishop P.L., 2004- Enhancing struvite crystallisation from anaerobic supernatant. *Journal of Environmental Engineering Science.* 3, P 21-29.

γ

Yang H., Martinelli L., Tasso F., Sprocati A.R., Pinzari F., Liu Z., Downs R.T., and J. Sun H., 2014- A new biogenic, struvite-related phosphate, the ammonium-analog of hazenite, $(\text{NH}_4)\text{NaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, *American Mineralogist*, 99, P 1761–1766.

Yetilmezsoy K., Zengin Z.S., 2009- Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer, *J. Hazard. Mater.*, 166, P 260–269.

Yoshino M.A., Yao M.A., 2003- Tsuno, H.B. and Somiya, I.B. Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion. *Water Science and Technology.* 48, P 171-184.

Yoshino M.A., Yao M.A., Tsuno H.B. and Somiya I.B., 2003- Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion. *Water Science and Technology.* 48, P 171-178.

Références bibliographiques

Youcef L., Achour S., 2005- Elimination des phosphates par procédés physico-chimiques. Larhyss Journal. 4, P 129-140.

Z

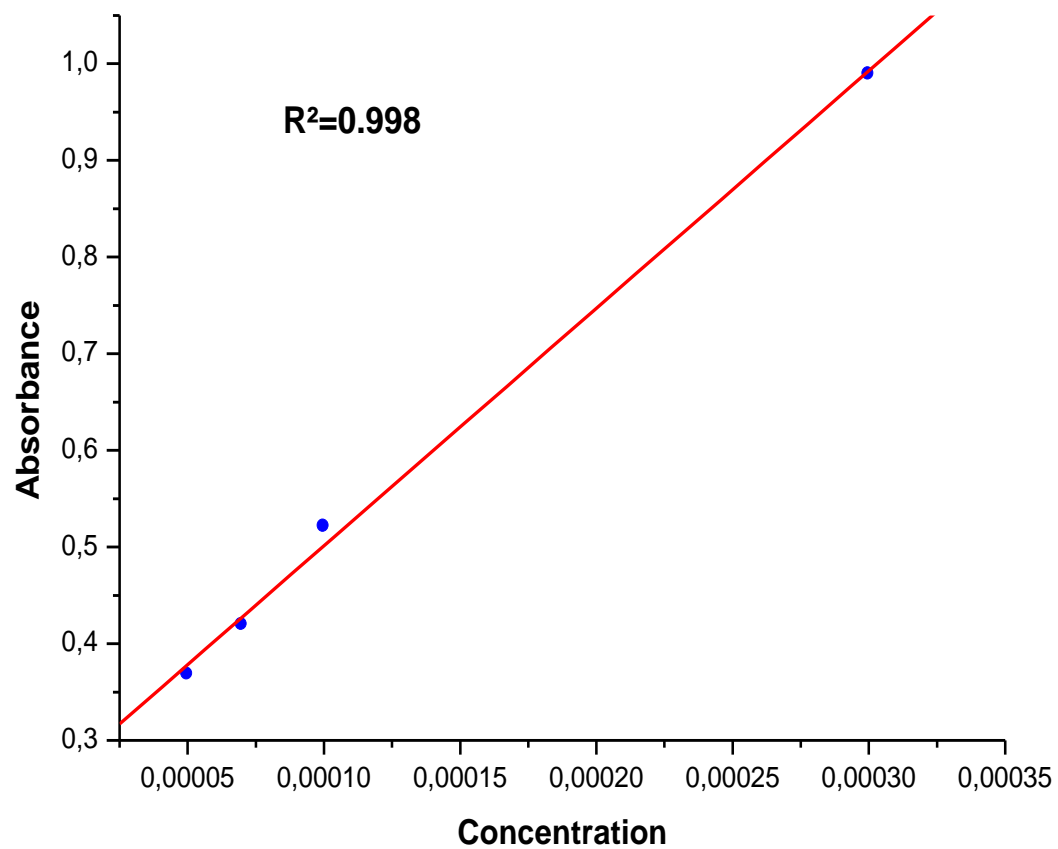
Zhang T., Ding L., Ren H., 2009- Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, J. Hazard. Mater., 166, P 911–915.

Annexes

Annexes

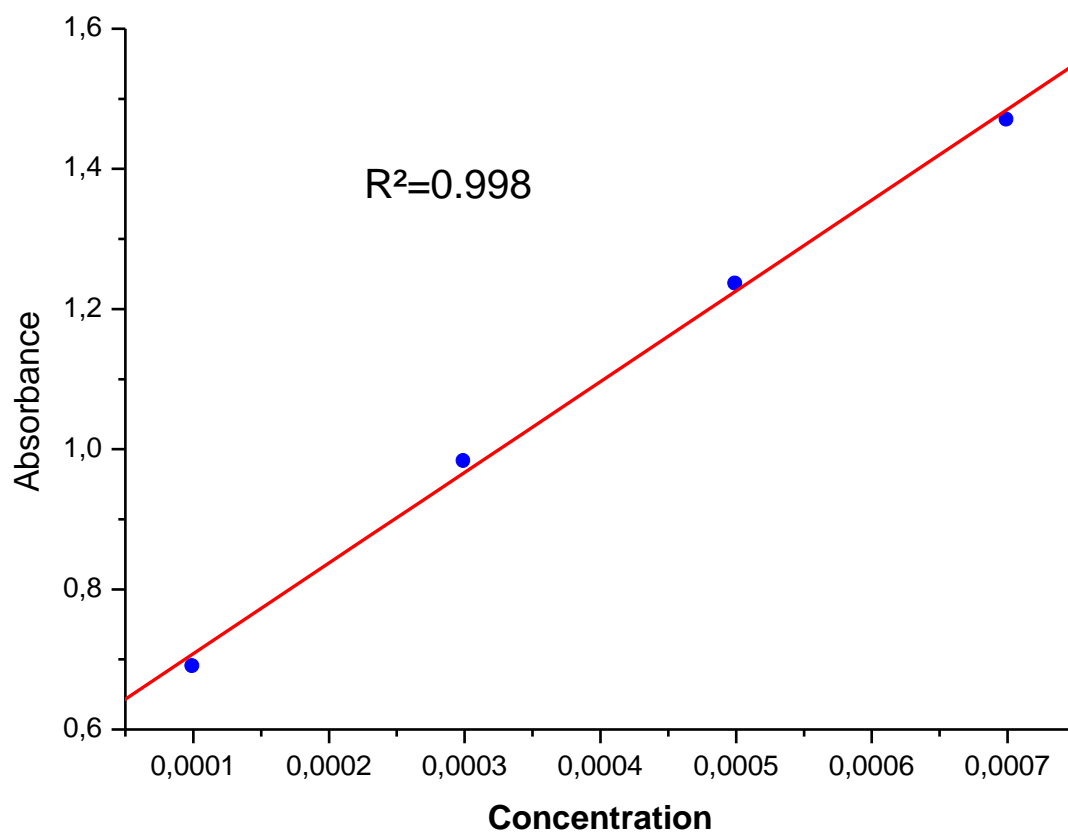
Chapitre V :

I- Courbe d'étalonnage des phosphates :



Annexes

II- Courbe étalonnage de l'ammonium :

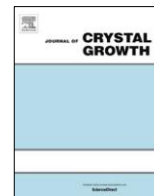


PUBLICATION



Contents lists available at
ScienceDirect

Journal of Crystal Growth



Conductimetric study of struvite crystallization in water as a function of pH



A. Moulessehoul^a, D. Gallart-Mateu^b, D. Harrache^{a,†}, S. Djaroud^a, M. de la Guardia^b, M. Kameche^c

^a Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, University Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, Algeria

^b Department of Analytical Chemistry, University of Valencia, Spain

^c Laboratory of Physical Chemistry of Materials, Catalysis and Environment, USTO, Algeria

article info

Article history:

Received 22 January 2017

Received in revised form 10 May 2017

Accepted 11 May 2017

Available online 12 May 2017

Communicated by Keshra Sangwal

Keywords:

A1. Characterization

A1. Crystal morphology

A1. X-ray diffraction

A1. Crystallization

A2. Growth from solutions

B1. Phosphates

abstract

The main objective of this work was to investigate the best pH for phosphorus removal from synthetic aqueous solutions using chemical precipitation of struvite, at constant temperature. The experimental approach, developed in the present study, consisted to precipitate struvite in synthetic wastewater containing PO_4^{3-} , NH_4^+ and Mg^{2+} ions in an equal molar ratio, using a stirred tank with continuous monitoring by conductimetry, at 25 °C. Different laboratory experiments were used to evaluate the effects of pH in the range of 8.5 till 11.8, on size, shape, and purity of the precipitated crystals. Struvite crystals were characterized by Infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The phosphorus conversion rate was determined by spectrophotometric determination of residual phosphorus. The experimental results showed that pH 8.5 provided the best conditions for struvite crystal growth, being obtained a 98% phosphorus to phosphate conversion rate, for an initial concentration of 474 mg/L.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The struvite, ammonium magnesium phosphate ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) belongs to the family of hydrated phosphates and is composed of magnesium, ammonium and phosphate in equivalent molar concentrations [1]. It is a white crystalline compound which is formed spontaneously in anaerobic digestion processes under the influence of alkaline medium [1–3], according to the following reaction (1):



The struvite crystallizes in the orthorhombic system and the production of synthetic crystals is quite difficult [4]. Struvite crystallizes in alkaline media and forms big size crystals that can occur under different faces. The struvite crystals are typically colorless and rectangular polarizing in the form of variable size coffin lid. The struvite can be also observed in the form of rods with certain ends pointed and asymmetrical. The struvite cruciform crystals of irregular contours are observed preferentially in media where the supersaturation, is very high.

Struvite precipitation was reported as a valid alternative for the removal of ammonia and phosphorus for the treatment of wastewaters. The main factors influencing the formation of struvite being pH and molar ratios of $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ [5]. Various researchers have investigated the effect of pH on the struvite removal efficiency [5–7]. All these investigations evidenced that the struvite removal increases on increasing the pH in a wide range from 7.0 till 11.5 [5,6]. Adnan et al. [6] showed that the precipitation of phosphorus in the form of struvite in a liquid-solid fluidization system was optimal at pH 7.3 and for a high Mg/P atomic ratio. However, Battistoni et al. [8] reported that using on flow reactors of ascending air, it was necessary to have a pH ranging from 8 to 10. Another pH interval (8.5–9.6) was studied in the kinetic monitoring of nucleation and crystalline growth of struvite in a synthetic effluent at 25 °C [9]. Besides, Lee et al. [10] used the precipitation pH interval of struvite between 7.5 and 10 where the thermodynamic equilibria involved, are relatively complex. In almost all previous works, recovery studies were made of the struvite in effluents at different pH intervals at which it crystallizes easily but very few studies evaluate in deep the pH of crystallization of this species.

It can be identified a research gap in the literature concerning struvite precipitation regarding the best pH to do a complete recovery of phosphorous and ammonia through this way

[†] Corresponding author.

E-mail address: djharrache@yahoo.fr (D. Harrache).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.05.011>
0022-0248/© 2017 Published by Elsevier B.V.

Moreover, pH has also a significant effect on growth rate and size of struvite crystals [11]. An increase in pH caused an increase of supersaturation and a resultant increase in struvite growth rate [12]. Other works show that high pH values reduce the struvite crystal size [13]. So, on the basis of previous observations [12], it would appear that at the highest pH reported in these studies (pH 11.5), the growth should be maximum. Therefore, we have attempted to establish an upper crystallization pH limit for struvite. The struvite growth rate studies made by Harrison et al. [14] at three pH levels (7.5, 8.0 and 8.5) and three temperature values (25, 35 and 40 °C) evidenced that the average growth rate of struvite, increased with pH from 7.5 to 8.5 at a given supersaturation. The maximum measured growth speed was greater than 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ at pH 8.5 [14]. However, the optimum pH reported for synthetic struvite in distilled water was 9.6 [15].

All previous works on struvite crystallization do not agree on the best pH for struvite precipitation in order to do an efficient removal of phosphorous. On the other hand, the recent studies of Hao et al. [16] have created some controversies in the literature about the chemical form of phosphorus precipitation as struvite or amorphous phosphorus.

In order to evaluate the best conditions to remove phosphorous and ammonia from used waters and to clarify controversies in previous publications, the objective of this study was to determine, for a constant temperature of 25 °C, the best pH conditions favoring the maximum efficiency of struvite recovery from synthetic solutions in terms of conversion rate and purity. The quality of the precipitate formed was assessed by characterizing the morphology of crystals obtained and from the evaluation of their size. Struvite crystals were characterized by Infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The titration of the residual phosphorus, by spectrophotometry, makes possible to determine the degree of conversion of phosphates from the liquid to the solid phase.

This work carried out on quasi-pure solution, will provide important information on the crystallization of struvite and will be applied for real effluents for contributing effectively to the removal of phosphorus from contaminated aqueous effluents.

1. Material and methods

1.1. Methodology

The precipitation of struvite was carried out mixing equal volumes (0.5 dm^3) of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.05 M (solution A) and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M (solution B), in equimolar proportions between PO_4^{3-} , NH_4^+ and Mg^{2+} ions, using the principle of the stirred tank process according to a procedure already described in previous works [9,14,17]. The addition of MgCl_2 led to improved struvite removal efficiency [18]. The initial pH was adjusted by adding a basic NaOH 0.5 M solution. A pH-meter probe was immersed in the reaction medium in order to check the pH regularly. The study of struvite crystallization was carried out for variable initial pH values of 8.5, 8.7, 9.6, 10.5 and 11.8 at constant temperature. Temperature was regulated by using a thermostated water bath maintained at 25 °C. For these chosen experimental conditions, solutions were largely supersaturated and the precipitation was then spontaneously observed based on homogeneous nucleation under constant stirring conditions. The crystallization kinetic was controlled by conductivity measurements.

2.1.1. Conductivity control of struvite crystallization

The kinetic model of phosphate crystallization proposed in the present work was developed by Ferreira et al. [19], and Oliveira et al. [20]. It was based on continuous measurement of conductivity,

as a function of time. It is a simple model which considers only spontaneous precipitation and permits the continuous study of the various stages of crystallization of the phosphates by just monitoring the reduction of conductivity in the aqueous medium. Solution A was placed inside the tank, in which the conductivity meter probe and the pH-meter were both immersed, and, when the conductivity was stable, solution B, previously maintained at 25 °C, was added. The pH of the final solution was adjusted to different values and the conductivity measurements were immediately started.

The kinetics of the struvite crystallization was monitored continuously as a function of time using the conductivity meter inoLab Cond Level 1. The conductivity probe was immersed inside the reaction mixture in a thermostatically controlled water bath, at defined pH and constant stirring of 270 rpm, allowing a good homogenization of the solution at 25 °C. The struvite crystallization control was ensured by monitoring the formation of germs, crystals and aggregates using Polarized Optical Microscopy (POM). After 6 h, the reaction mixture was removed from the water bath and filtered under vacuum on a cellulose membrane with a porosity of 0.45 μm . The white precipitate obtained was dried at ambient temperature in a desiccator for 2 days and then weighed in order to calculate the degree of conversion. For each test, six assays were carried out under the same operating conditions, with the aims to verify the reproducibility of the experimental model.

Recovered precipitates, after filtration and drying, were analyzed by various physicochemical methods: Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), to determine the chemical composition, the crystallization state and the purity of the produced precipitate. A comparative study of the results obtained at various pHs was undertaken by comparing the shape and size of crystals. The residual concentrations of phosphorus remaining in solution after filtration were determined by spectrophotometry.

1.2. Characterization of precipitates

1.2.1. SEM observation of samples

The SEM observation required a preliminary preparation of samples, to compensate for their insulating nature. Au-Pd sputtering was carried out to deposit a thin gold layer of around 20 nm over the entire sample, allowing the electrical charges to be evacuated during the observation and also increasing the sample conductivity. For this observation, the environmental scanning electron microscope EDAX PHILIPS XL30 ESEM (Eindhoven, Netherlands) was used.

2.2.2. FTIR analysis of samples

The IR spectra were recorded using the Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer (Karlsruhe, Germany) equipped with a DLaTGS detector. Spectra were obtained by performing 50 scans at a resolution of 4 cm^{-1} and a scanning frequency of 10 kHz HeNe, 400–550 cm^{-1} . For the control of measurement conditions, spectra treatment and data manipulation, the OPUS program (version 6.5) of Bruker was used. The recorded spectra were the average of four spectra for each sample with a smooth fitting of 9 points.

2.2.3. DRX analysis of samples

DRX analysis was carried out using the D5005 powder diffractometer, from Bruker, and to do it, samples were previously dried in a thermostated oven at 40 °C. The struvite identification was done by comparing the position and intensity of XRD peaks to the products listed in index cards of Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) and the International Center for Diffraction Data (ICDD).

2.2.4. Phosphorus conversion rate

The amount of precipitated retained by filtration after was weighted to determine the conversion rate as the reaction yield. To determine the residual concentration of phosphates spectrometric measurements at 270 nm were carried out using the spectrophotometer Optizen. The conversion rate, denoted as v (in %), was determined from Eq. (2). It is equal to the total amount of precipitated phosphate ($C_0 - C_t$) divided by the amount of phosphate initially present in the solution C_0 and multiplied by 100.

$$V \delta en \% p \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad \delta 2p$$

2. Results

2.1. Crystallization kinetics by conductimetry

Fig. 1 shows the curves of conductivity versus time for each pH conditions. It can be observed three regions describing the three stages of crystallization (see Fig. 2a). In region (1), the crystallization rate was fast and corresponded to crystal nucleation, whilst,

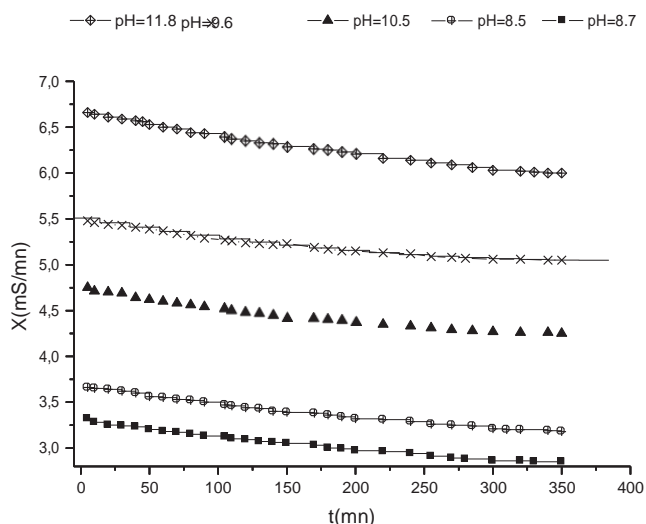


Fig. 1. Conductivity curves of struvite crystallization as a function of time for different pH values.

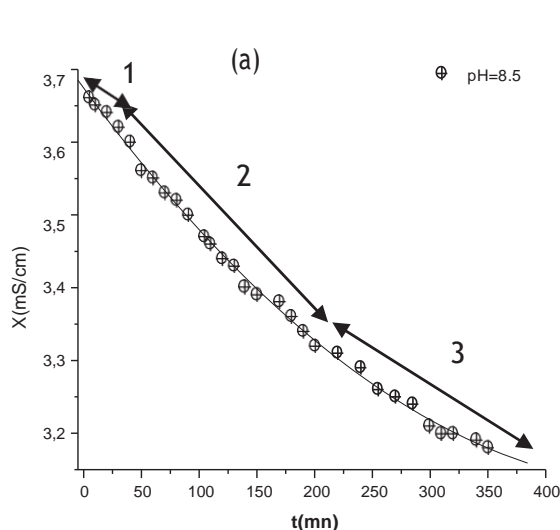


Fig. 2. Conductimetry monitoring of struvite crystallization at pH 8.5. (a): Overall conductivity curve. (b): Crystal growth (linear range of curve).

in region (2), it was less rapid, having a linear trend that characterizes the growth of struvite crystals (see Fig. 2b). In region (3), the crystallization velocity was slow, corresponding to the crystalline aggregation. In fact, for each pH test conditions, six experiments were carried out independently and thus, six slope values, characterizing the crystal growth, were determined. The mean slope and its standard deviation provided a variation coefficient of less than 10% (see Table 1).

The induction time and the time range Dt (mn) values corresponding to the crystal growth, were different from each starting pH conditions. For a pH close to 8, the transition to crystal growth was fast (10 and 20 min at pHs 8.5 and 8.7 respectively). However, the induction time was longer (50 min) at pH 11.8, thus indicating that the precipitation process was five times slower at high alkaline conditions than at a pH around 8.5. On the other hand, crystal growth was slower at pH close to 8 than in alkaline conditions. Indeed, it involved 170 min at pH 8.5 and 180 min at pH 8.7. In contrast, for high pH values, this process become faster (90 min, 100 min, and 150 min at pH values of 9.5, 10.5 and 11.8).

The initial conductivity of the solution containing the reaction mixture, decreased during the crystallization. It was higher for pH values of the order of 9.5, 10.5 and 11.8 than for pH values as 8.5 or 8.7. This trend can be explained by the transfer of phosphates from the aqueous phase to the solid phase, being important this process at pH 8.5 and 8.7. This fact will be elucidated by determining the conversion rate in the following section.

2.2. Conversion rate

The increase of pH from 8.5 to 11.8, at a constant temperature of 25 °C, led to a reduction of the conversion rate from 98% down to 75% (see Table 2), in agreement with low values of conductivity found at pH near 8.

Table 1
Conductivity parameters of struvite crystallization kinetics, at different pH.

pH	Dt (mn)	Slope	R	p	CV %
11.8	50–200	−0.00208	0.9938	<0.0001	4.3
10.5	40–140	−0.00191	0.998	<0.0001	4.1
9.5	40–130	−0.00198	0.9924	<0.0001	4.0
8.7	20–200	−0.00155	0.9969	<0.0001	3.9
8.5	10–180	−0.00171	0.995	<0.0001	3.8

Note: Dt, time interval in minutes.

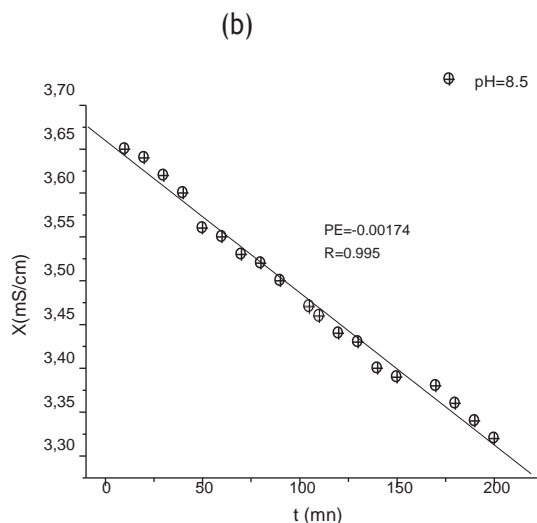


Table 2

Conversion rate of PO_4^{3-} to struvite for an initial phosphate concentration of 474 mg/L, at different pH.

Initial pH	Absorbance	Concentration Ct (M)	Amount of precipitated P (mg/L)	Conversion rate (%)
11.5	A = 0.1323	Ct = 0.0125	355.3	75%
10.5	A = 0.1255	Ct = 0.0118	362.0	76.4%
9.6	A = 0.1134	Ct = 0.0107	372.4	80%
8.7	A = 0.0582	Ct = 0.0055	421.8	90%
8.5	A = 0.01182	Ct = 0.0011	463.6	98%

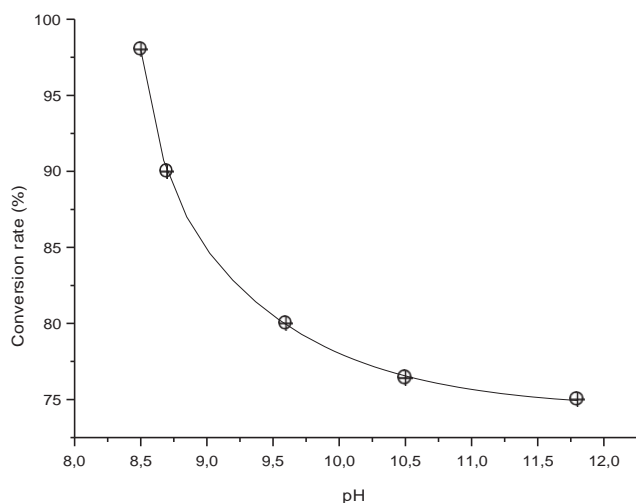


Fig. 3. Conversion rate versus pH of struvite crystallization.

The evolution of conversion degree versus pH was represented by a decreasing curve, illustrated in Fig. 3. The amount of phosphate precipitated from the effluent, as struvite increased at a low pH. The amount of phosphate increased significantly from 355 mg at pH 11.8, to 464 mg at pH 8.5, for an initial phosphate concentration of 474 mg/L (see Table 2). The quality of the recovered precipitate may be described by the characteristic crystallization state for each defined pH, using the different physicochemical analyses FTIR-ATR, XRD and SEM).

1.1.

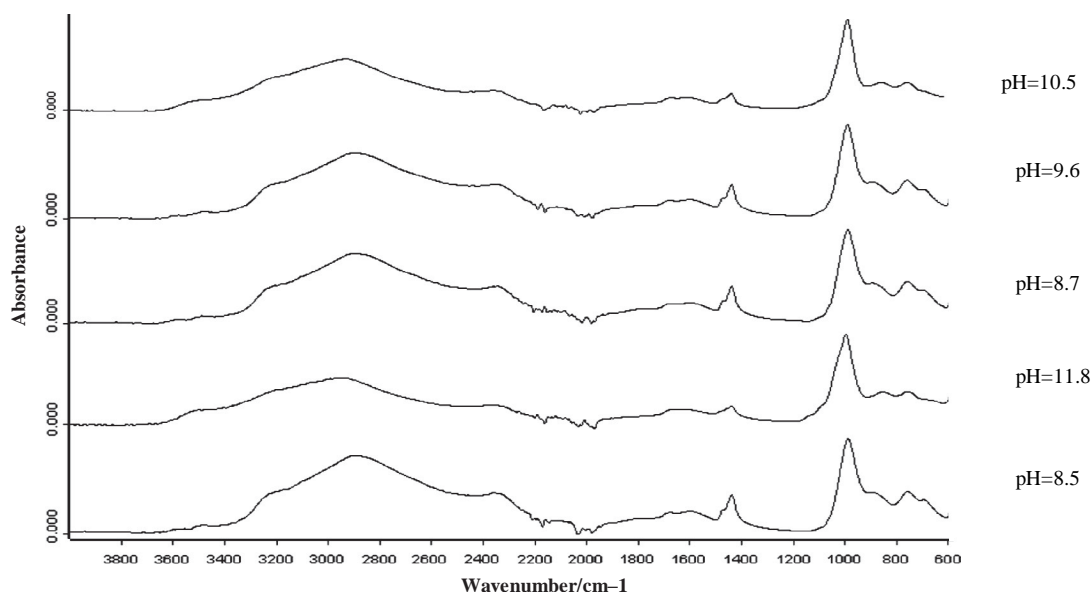


Fig. 4. FTIR-ATR spectra of solid samples precipitated at different pH.

Precipitate characterization

1.1.1. FTIR analysis

The characteristic peaks observed in FTIR spectra of all samples (see Fig. 4) evidenced the formation of struvite, as reported in previous works [21–23]. This observation does not agree with the recent work of Hao et al. [16] who reported controversial results with the literature and claimed that the XRD data show that the precipitate formed was not struvite but rather an amorphous phosphate. The band of PO_4^{3-} located at 1012 cm^{-1} , was slightly rounded and left-hand concave, the deformation band at 1430 cm^{-1} , as well as the plateau at 2350 cm^{-1} , have been attributed to water molecules and ammonium ion and were all those characteristics of struvite. However, the bands appearing around 1500 cm^{-1} and 756 cm^{-1} , have been attributed to vibrations of water molecules deformation in the struvite structure. These latter are clearly visible only in spectra corresponding to pHs 9.6, 8.7 and 8.5. Really, the aforementioned bands are more intense at $\text{pH} = 8.5$ than at the other assayed pHs.

3.3.2. SEM and XRD analyses

SEM micrographs of each sample are shown in Figs. 5–8, which illustrate the global view images and details of crystals and amorphous particles formed in each condition. A comparison between the different micrographs makes it possible to define the link between the state of crystallization of struvite and the medium pH. Several parameters may influence the size of the crystals, as agitation, ion concentration, temperature and pH. However, in this study only the influence of pH was taken into account. To quantify the crystallization state of the precipitates obtained for each pH, the images obtained by SEM were confronted with those of XRD spectra, being classified the solids obtained at each pH from the best crystallized, denoted as (++), until the least crystallized one, denoted as (→).

The micrograph of an overall view of the sample precipitated at pH 11.8 reveals a strong crystallization (see Fig. 5a) whose magnification at $2000\times$ shows the presence of rectangular facies and elongated rods evoking those of struvite (see Fig. 5b). These crystals of poorly formed appearance have a maximum size of $38.5\text{ }\mu\text{m}$. The enlargement ($650\times$) reveals the presence of aggregates of almost amorphous aspect of size $154.7\text{ }\mu\text{m}$, associated

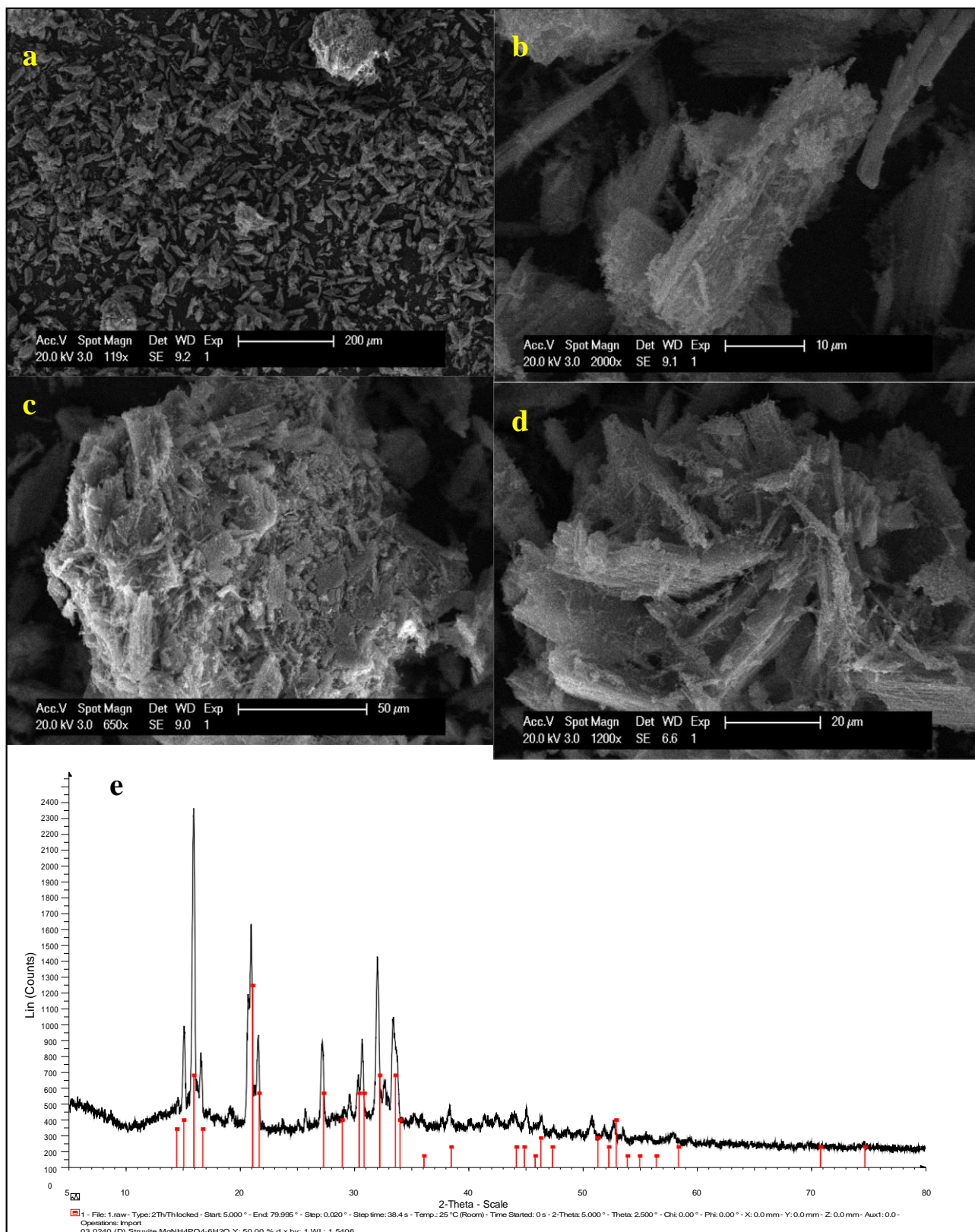


Fig. 5. SEM micrographs and XRD struvite spectrum of precipitated at pH 11.8.

with some crystals of irregular contours (see Fig. 5c), while the enlargement (1200 \times) also shows another type of aggregate of size 71.3 μm , consisting of elongated rectangular facies crystals of poorly crystallized appearance (see Fig. 5d). So, it can be concluded

that at pH 11.8, the formation of precipitate is almost amorphous, as observed by SEM, which is consistent with XRD observations and reveals the presence of poorly crystallized struvite (see Fig. 5e).

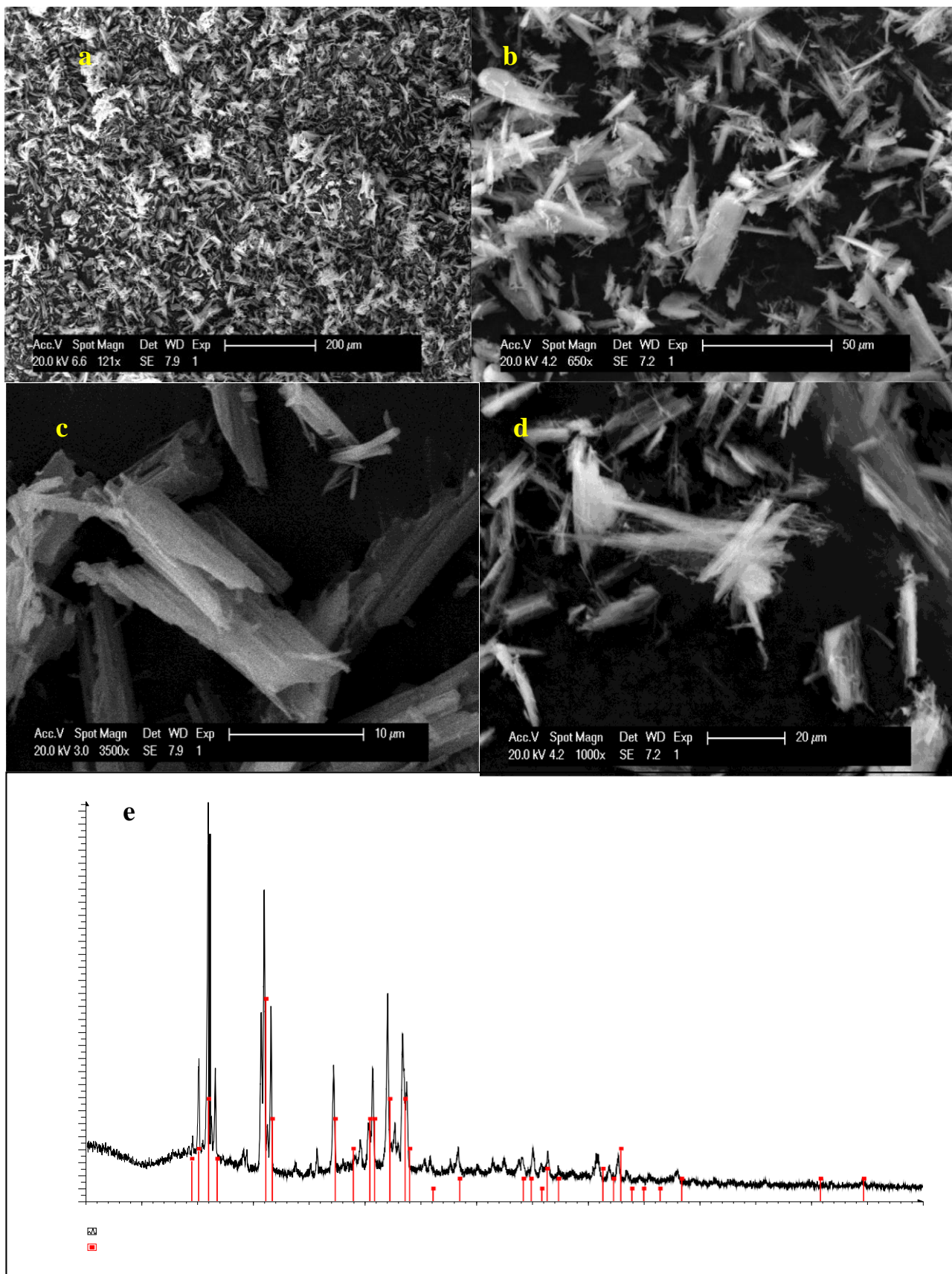


Fig. 6. SEM micrographs and XRD spectrum of struvite precipitated at pH 10.5.

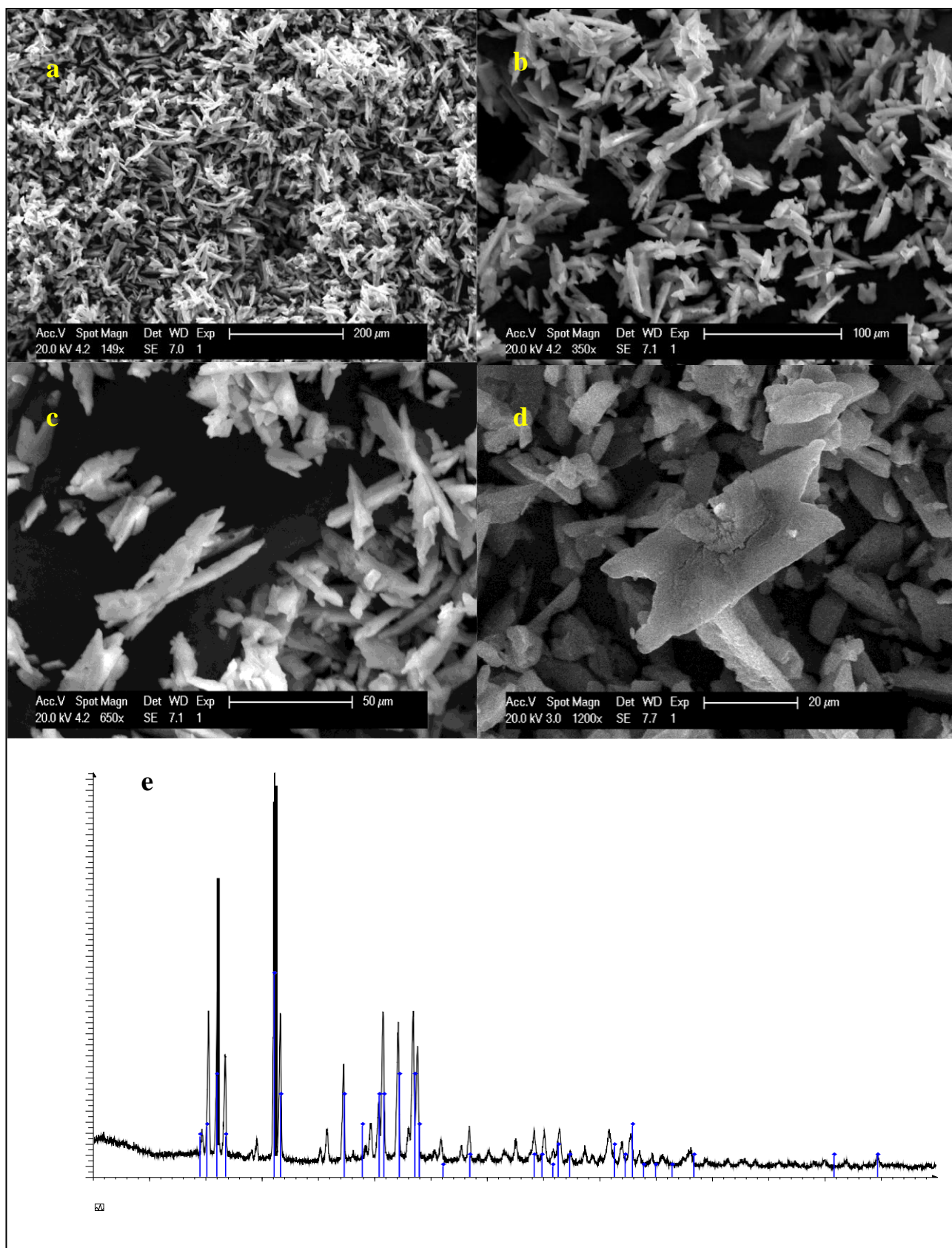


Fig. 7. SEM micrographs and XRD struvite spectrum of precipitated at pH 9.6.

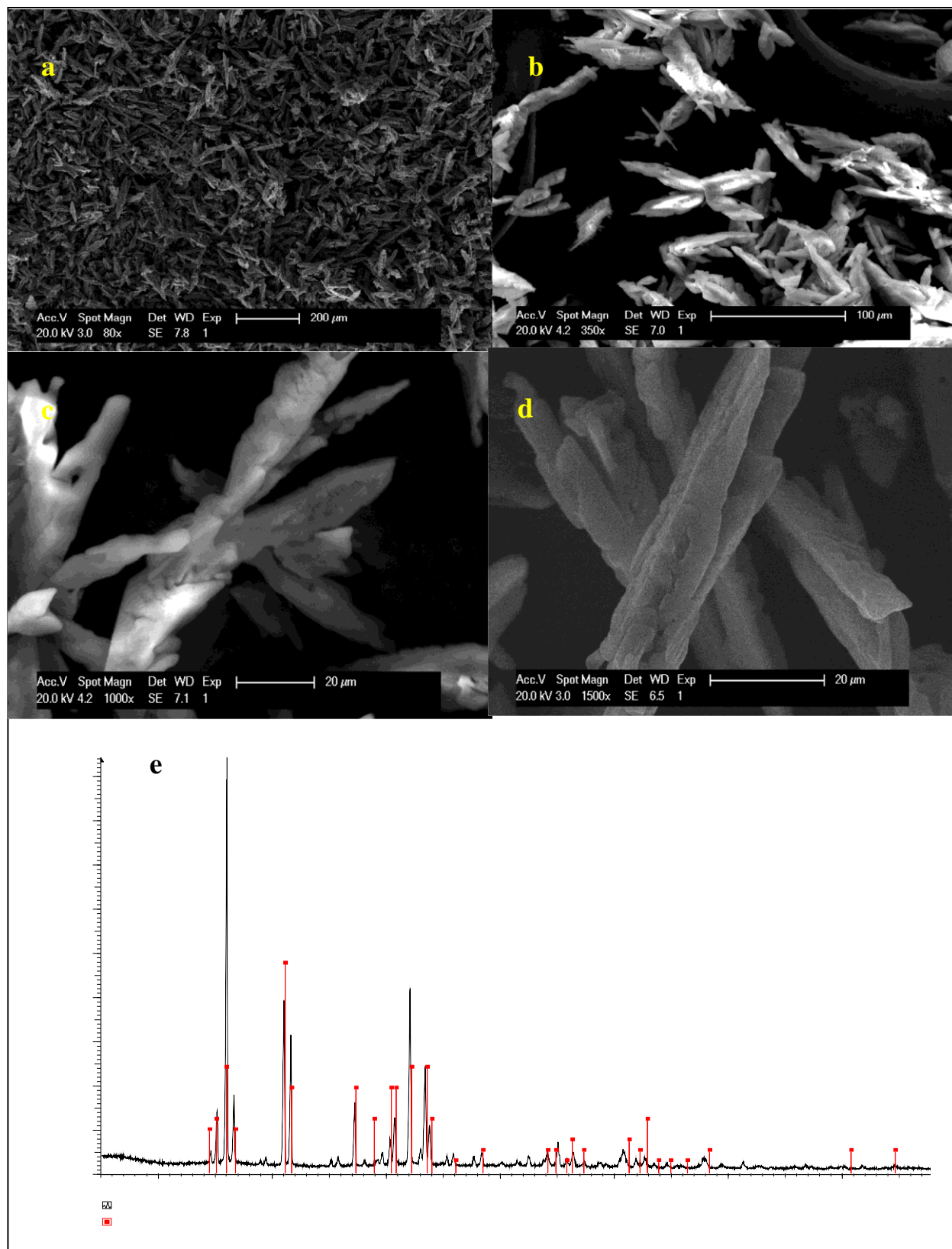


Fig. 8. SEM micrographs and XRD spectrum of struvite precipitated at pH 8.7.

At pH 10.5, the crystallization of struvite is very important (see Fig. 6a) and, in contrast to the previous conditions, the morphology of the species seems orderly. The size of crystals is higher than in the previous case. Indeed, the micrographs (Fig. 6b–d) at different enlargements (650 \times , 3500 \times and 1000 \times) respectively, show that

the crystals observed, are not very thick, mostly cruciform with a size up to 45 μm .

The aforementioned observations are confirmed by XRD analysis where the spectrum (Fig. 6e) identifies the struvite to be fairly well crystallized.

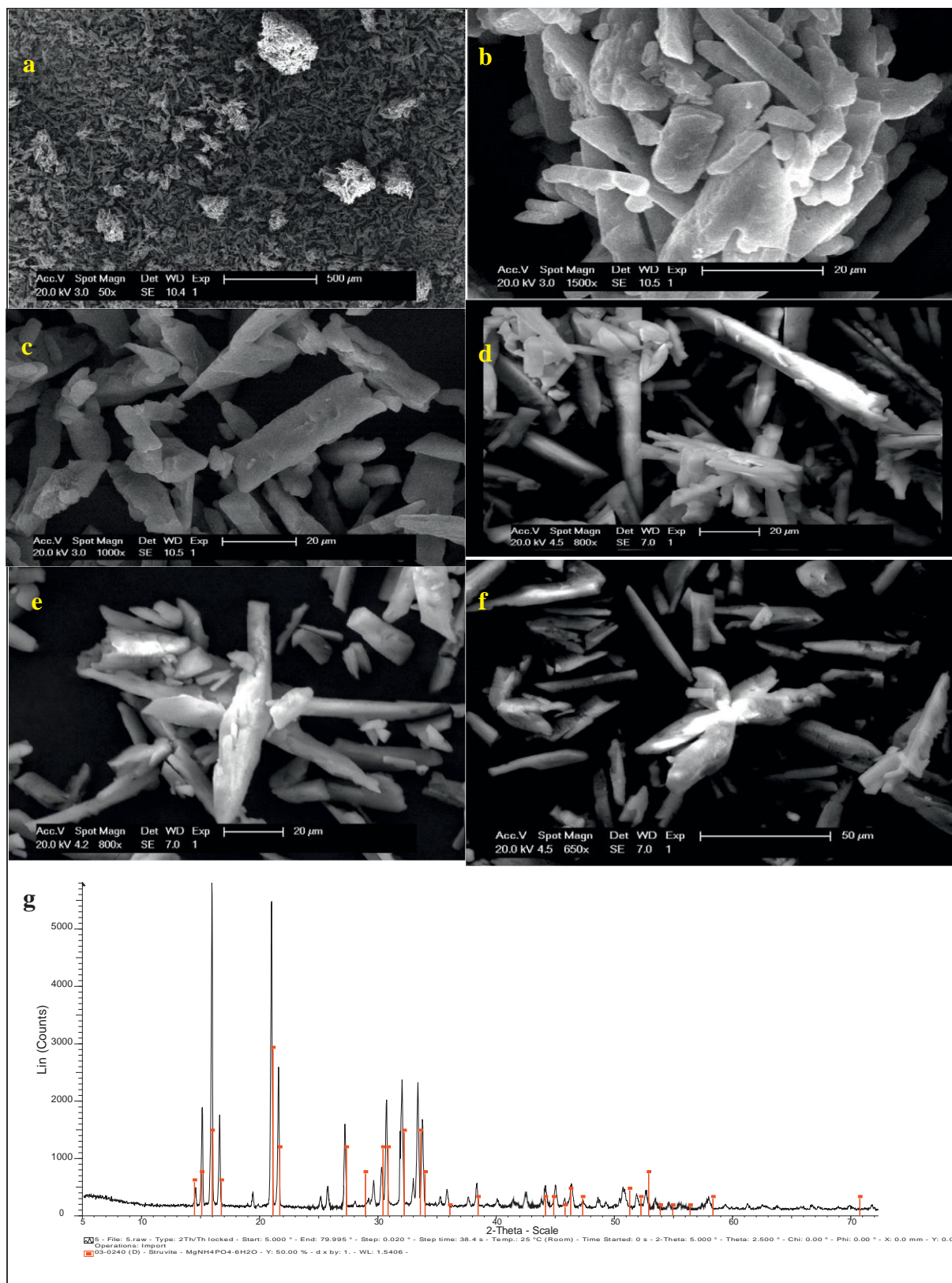


Fig. 9. SEM micrographs and XRD spectrum of struvite precipitated at pH 8.5.

Fig. 7a shows a greater crystallization at pH 9.6 than that observed in the two previous conditions (pH 11.8 and pH 10.5) with an increased crystal size. It can be distinguished several aggregates made up of cruciform crystals (see Fig. 7b) with maximum size of 71 μm (Fig. 7c) and rectangular shaped prismatic

crystals having wide trapezoidal faces of size 63 μm (Fig. 7d). Besides, the XRD analysis shown in Fig. 7e, characterizes the struvite to be also quite well crystallized.

Fig. 8a depicts an overall view of the sample precipitated at pH 8.7 whose microscopic appearance reveals an abundant crys-

tallization of struvite. Crystals are predominantly cruciform (Fig. 8b) with a size of 97 μm (Fig. 8c) and aggregates of struvite crystals in rods, whose ends pointed and asymmetrical, of 70 μm size (Fig. 8d). In addition, the XRD analysis reveals the presence of struvite (++) (Fig. 8e), which is consistent with the SEM observations.

The magnification (50 \times) of samples precipitated at pH 8.5 shows an abundant crystallization of struvite (Fig. 9a) with the presence of several bulky aggregates of size up to 406 μm (1500 magnification) (Fig. 9b). Other micrographs of this sample, show different facies of thick crystals of struvite. On the one hand, large elongated rectangular shaped prismatic crystals, having wide trapezoidal faces of 85 μm size, are observed in the micrographs illustrated in Fig. 9c and d. Moreover, other large-sized cruciform crystals (maximum size of 92 μm), were also observed (Fig. 9e and f). This observation agrees with results of the conductivity monitoring at pH 8.5, which show that the crystal growth was slower than at the rest of studied pH, which can promote the formation of smart struvite crystals. It was also observed in this case, aggregates formed from the two types of crystals already described (Fig. 9f). XRD analysis, as shown in this figure, identifies the well crystallized struvite (++) , in agreement with the above-mentioned observations made by SEM.

1. Discussion

For the whole pH range chosen (i.e. 8.5–11.8), the only crystalline phase observed at the end of crystallization process was struvite, identified by XRD, FTIR and SEM analyses, in agreement with previous works [10]. Moreover, this crystallization took place without co-precipitation of other phosphates. Present observations are also in agreement with those of Burns and Finlayson [24], who observed the crystallization of struvite without co-precipitation of phosphate species, such as the newberyite, for high pH values. Nevertheless, solid-solid transformations were not taken into account in this work.

During the struvite precipitation process, it is important to emphasize that the pH can affect both, the solution constituents as well as the morphology and size of crystals formed. Besides, the results of the conductivity kinetic monitoring, show that the pH influences the induction time of crystal growth. Indeed, at pHs 8.7 and 8.5, the growth of crystals started faster than at high pH values.

The XRD patterns show that, at a temperature of 25 °C, the precipitate formed was less crystallized when pH increased. Indeed, the struvite was poorly crystallized () at pH 11.8, whereas at pH 8.5 it was obtained the best crystals (++) .

The SEM observations corroborate XRD analysis, where the lower the pH, in the considered range, the increase of the size of crystals and aggregates and the better their morphology, the appearance of crystals being directly related to supersaturation and precipitation pH. Too many thick or prismatic cruciform crystals, often elongated, were obtained for pH 8.5. Additionally, the recovered struvite was less crystallized at high pH. The SEM observations show an increase in the size of crystals depending on the pH. Indeed, at pH 8.5 the largest voluminous aggregates (406 μm) were observed and the size of the crystals increased as compared to those obtained at high pH. So, it can be assumed that at pH 8.5. The crystallization of struvite is better in quality and crystal sizes than at other studied pHs. These observations are consistent with those of Harrison et al. [14] where the measured

growth of crystals was maximum at pH 8.5 (20 $\mu\text{m}/\text{min}$). In addition, for given pH and temperature, the amount of phosphorus discharged from the effluent was higher at pH 8.5 than at the rest of studied conditions. The decrease in the value of precipitation pH

from 11.8 to 8.5 makes it possible to efficiently eliminate the phosphorus present in the aqueous effluent. This dephosphatization has an increased difficulty as the product poorly crystallized. On the other hand, the best phosphorus removal efficiencies were 90% and 98% for pH 8.7 and 8.5, respectively.

In short, the conversion rate, at constant temperature, strongly depends on pH of precipitation and increased from 75% at pH 11.8 to 98% at pH 8.5 (at 25 °C). Therefore, the amount of phosphorus removed from effluents, as struvite, strongly depends on the pH of precipitation. At pH 11.8, the amount of phosphorus present in the effluent decreased from 474 mg/L to 118.7 mg/L. For the lowest pH value tested (8.5), it decreased from 474 mg/L to 10.4 mg/L.

Obtained results evidenced the particular interest in understanding the physicochemical phenomena involved in the crystallization of struvite to determine the best pH conditions for crystallization of this species in aqueous media and to propose solutions for two different contexts: (i) the recovery of phosphates from contaminated effluents and (ii) the treatment of struvite urinary lithiasis. The first aspect can be used as an original way of physico-chemical elimination of phosphorus from used waters

[8] and consequently, ammonium ions from effluents loaded with phosphorus. So, both P and N, could be removed simultaneously. Besides, this approach could valorize the phosphate precipitation from used waters in order to be used as an agricultural fertilizer [25]. The second context makes possible to understand the mechanisms involved in this lithogenesis also providing a way to propose suitable treatments.

On the basis of the aforementioned issues, this basic research could be interesting in both, environmental and clinical, fields.

2. Conclusions

It has been highlighted the role of pH for understanding the process of struvite crystallization. The specific and original contribution of this study shows that the control of the reaction, at pH 8.5, contributes strongly to the improvement of the precipitation conditions both, in terms of quantity of removed phosphorus and quality of the precipitate obtained.

The approach adopted was based on a continuous monitoring of the crystallization by conductivity measurement, at a wide pH range from 8.5 to 11.8. It was shown slow crystal growth at pH close to 8.5 that induced significant struvite crystals. These observations are in agreement with the morphological characterization of the precipitates obtained at the end of reaction. In view of these results, it can be concluded that the best conditions for maximum recovery of struvite, is the control of reaction at pH 8.5. The major advantages of this physico-chemical dephosphatation process are

(i) high phosphorus removal efficiency and (ii) easy implementation. Thus, the pH value of the mixture can create segregation which influences the rate of nucleation and crystal growth. It results, therefore, in a change of the size of crystals and aggregates. However, this work was carried out on quasi-pure solutions and must be validated on genuine effluents for contributing effectively to the removal of phosphorus from aqueous contaminated effluents.

Conflicts of interest

No conflicts of interest.

References

N. Bouropoulos, P.G. Koutsoukos, Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solution, *J. Cryst. Growth* 213 (2000) 381–388, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00351-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00351-1)

- [1] C. Maqueda, J.L. Perez Rodriguez, J. Lebrato, Study of struvite precipitation in anaerobic digesters, *Water Res.* 28 (2) (1994) 411–416, [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90278-X](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(94)90278-X).
- [2] M. Türker, I. Celen, Chemical equilibrium model of struvite precipitation from anaerobic digester effluents, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 34 (2010) 39–48, <http://dx.doi.org/10.3906/muh-1008-15>.
- [3] A. Whitaker, J.W. Jeffery, The crystal structure of struvite $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr. B* 26 (1970) 1429–1440, <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740870004284>.
- [4] M.M. Rahman, M.A.M. Salleh, U. Rashid, A. Ahsan, M.M. Hossain, C.S. Ra, Production of slow release crystal fertilizer from wastewater through struvite crystallization, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 139–155, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>.
- [5] A. Adnan, F. Koch, D. Mavinic, Pilot Scale study of phosphorus recovery through struvite crystallisation II applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter, *J. Environ. Eng. Sci.* 2 (6) (2003) 473–483, <http://dx.doi.org/10.1139/s03-048>.
- [6] C.M. Mehta, D.J. Batstone, Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization, *Water Res.* 47 (2013) 2890–2900, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.007>.
- [7] P. Battistoni, R. Boccadoro, F. Fatone, P. Pavan, Auto-nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidized bed reactor (FBR), *J. Environ. Technol.* 26 (2005) 975–982, <http://dx.doi.org/10.1080/09593332608618486>.
- [8] M. Hanhoun, L. Montastruc, P.C. Azzaro, B. Biscans, M. Freche, L. Pibouleau, Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 903–912, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.038>.
- [9] S.I. Lee, S.Y. Weon, C.W. Lee, B. Koopman, Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern, *Chemosphere* 51 (2003) 265–271, [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00807-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00807-X).
- [10] K.N. Ohlinger, T.M. Young, E.D. Schroeder, Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *J. Environ. Eng.* 125 (1999) 730–737, [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1999\)125:8\(730\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:8(730)).
- [11] K.S. Le Corre, E.V. Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39 (2009) 433–477, <http://dx.doi.org/10.1080/10643380701640573>.
- [12] A. Matynia, B. Wierzbowska, N. Hutnik, A. Mazieniczuk, A. Kozik, K. Piotrowski, Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater, *Proced. Environ. Sci.* 18 (2013) 766–775, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.103>.
- [13] M.L. Harrison, M.R. Johns, E.T. White, C.M. Mehta, Growth rate kinetics for struvite crystallization, *Chem. Eng. Trans.* 25 (2011) 309–314, <http://dx.doi.org/10.3303/CET1125052>.
- [14] G.E. Diwani, S.E. Rafie, N.N.E. Ibiari, H.I. El-Aila, Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer, *Desalination* 214 (2007) 200–214, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.019>.
- [15] X.D. Hao, C.C. Wang, L. Lan, M.C.M. Von Loosdrecht, Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} , *Water Sci. Technol.* 58 (2008) 1687–1692, <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2008.557>.
- [16] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, Impact of reactor operation on success of struvite precipitation from synthetic liquors, *Environ. Technol.* 28 (2007) 1245–1256, <http://dx.doi.org/10.1080/09593332808618885>.
- [17] Y. Jaffer, T.A. Clark, P. Pearce, S.A. Parsons, Potential phosphorus recovery by struvite formation, *Water Res.* 36 (7) (2002) 1834–1842, [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00391-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00391-8).
- [18] A. Ferreira, C. Oliveira, F. Rocha, The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate, *J. Cryst. Growth* 252 (2003) 599–611, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00899-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00899-6).
- [19] C. Oliveira, A. Ferreira, F. Rocha, Dicalcium phosphate dihydrate precipitation: characterization and crystal growth, *Chem. Eng. Res. Des.* 85 (12) (2007) 1655–1661, [http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8762\(07\)73209-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8762(07)73209-4).
- [20] E. Banks, R. Chianelli, R. Korenstein, Crystal chemistry of struvite analogs of the type $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{B}} = \text{K}^{\text{B}}, \text{Rb}^{\text{B}}, \text{Cs}^{\text{B}}, \text{Tl}^{\text{B}}, \text{NH}_4^{\text{B}}$), *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1634–1639, <http://dx.doi.org/10.1021/ic50149a041>.
- [21] V. Stefov, B. Soptrajanov, F. Spirovski, I. Kuzmanovski, H.D. Lutz, B. Engelen, Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate, *J. Mol. Struct.* 689 (2004) 1–10, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.08.019>.
- [22] H. Yang, L. Martinelli, F. Tasso, A.R. Sprocati, F. Pinzari, Z. Liu, R.T. Downs, J.H. Sun, A new biogenic, struvite-related phosphate, the ammonium-analog of hazenite $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2\text{PO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, *Am. Mineral.* 99 (2014) 1761–1766, <http://dx.doi.org/10.2138/am.2014.4768>.
- [23] J.R. Burns, B. Finlayson, Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures, *J. Urol.* 128 (1982) 426–428.
- D.L.E. Bashan, Y. Bashan, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as a fertilizer (1997–2003), *Water Res.* 38 (2004) 4222–4246, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014>

Résumé :

La précipitation du phosphore naturellement présent dans l'eau, sous forme de struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), constitue une alternative intéressante de traitement des eaux. Ce procédé permet à la fois de dépolluer les eaux riches en phosphates et de produire un composé valorisable en agriculture. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de doctorat est de développer une démarche analytique de récupération-valorisation du phosphore sous forme de struvite appliquée au traitement des eaux phosphatées. Cette étude consiste, en premier lieu, à déterminer, à température constante, les conditions optimales de pH favorisant l'efficacité maximale pour la cristallisation de la struvite en termes de taux de conversion et de pureté. Pour ce faire, un effluent synthétique contenant des ions PO_4^{3-} , NH_4^+ et Mg^{2+} en proportions équimolaires a servi de solution modèle pour étudier le rôle du pH sur l'efficacité de la précipitation de la struvite ainsi que sur la croissance cristalline. Les essais expérimentaux ont été réalisés par précipitation en cuve agitée avec un suivi cinétique par conductimétrie, à température maintenue constante à $25^\circ C$ et à pH variant dans un intervalle entre 8,5 et 11,8. Dans les conditions idéales qui apparaissent au vu des résultats précédents, nous avons poursuivi ce travail, en utilisant des effluents réels (eaux usées urbaines, effluents industrielles et eaux naturelles). Diverses méthodes d'analyse des phases solides et liquides (spectrophotométrie, IRTF, MEB, DRX et FRX) ont été utilisées. L'apport spécifique de ce travail revêt un intérêt technologique et économique en contribuant efficacement à la récupération et valorisation du phosphore contenu dans les eaux polluées.

Mots clés : Cristallisation- Phosphates – Struvite – Résidu- Eau – Caractérisation – Valorisation- Dépollution- Polluants toxiques.

Abstract

Precipitation of phosphorus naturally present in water, in the form of struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), is an interesting alternative for water treatment. This process makes it possible both to decontaminate waters rich in phosphates and to produce a compound that can be used in agriculture. In this context, the objective of this PhD is to develop an analytical approach for the recovery and recovery of phosphorus in the form of struvite applied to the treatment of phosphate water. This study consists, firstly, in determining, at constant temperature, the optimum pH conditions favoring the maximum efficiency for crystallization of the struvite in terms of conversion and purity. In order to do this, a synthetic effluent containing PO_4^{3-} , NH_4^+ and Mg^{2+} ions in equimolar proportions served as a model solution for studying the role of pH on the effectiveness of struvite precipitation as well as on crystal growth. The experimental tests were carried out by precipitation in stirred tank with a kinetic monitoring by conductimetry, at a constant temperature maintained at $25^\circ C$. and at a pH varying in a range between 8.5 and 11.8. Under the ideal conditions which appear from the previous results, we have continued this work, using real effluents (urban wastewater, industrial effluents and natural waters). Various methods for the analysis of solid and liquid phases (spectrophotometry, IRTF, SEM, DRX and FRX) have been used. The specific contribution of this work is of technological and economic interest by contributing effectively to the recovery and upgrading of the phosphorus contained in the polluted waters.

Keywords: Crystallization - Phosphates - Struvite - Residu - Water - Characterization - Recovery - Decontamination - Toxic pollutants.

ملخص

هطول الأمطار من الفوسفور الموجودة طبيعياً في الماء، في ستروفايت هو معالجة المياه البديلة مثيرة للاهتمام. هذه العملية تسمح على حد سواء لتنظيف المياه الغنية بالفوسفات وإنتاج استرداد المحرز في الزراعة. وفي هذا السياق، فإن الهدف من هذا العمل الدكتوراه هو تطوير نهج تحليلي لاسترداد إعادة تدوير الفوسفور في ستروفايت النموذج المطبق على معالجة المياه الفوسفات. تتكون هذه الدراسة في المقام الأول، لتحديد، في درجة حرارة ثابتة، وظروف درجة الحموضة المثلى لصالح أقصى قدر من الكفاءة لبورة ستروفايت من حيث معدل التحويل والنقاء. للقيام بذلك، ومياه الصرف الصناعي التي تحتوي على أيونات الفوسفور و المغنيسيوم والأمونيوم بنسب متساوي المولية بمثابة حل نموذج للتحقيق في دور درجة الحموضة في فعالية هطول ستروفايتية فضلاً عن نمو البلورات. وأجريت الاختبارات التجريبية من قبل هطول الأمطار في خزان أثار مع مراقبة الحركية التي كتبها الموصلية، درجة حرارة ثابتة وحافظت على 25 درجة مئوية، ودرجة الحموضة متفاوتة في نطاق بين 8.5 و 11.8. في ظل الظروف المثالية التي تظهر في ضوء النتائج السابقة، واصلنا هذا العمل، وذلك باستخدام مياه الصرف الحقيقي (مياه الصرف الصحي في المناطق الحضرية، النفايات الصناعية السائلة والمياه الطبيعية). واستخدمت أساليب مختلفة لتحليل مراحل الصلبة والسائلة القياس الطيفي، مساهمة محددة من هذا العمل هو من مصلحة التكنولوجيا والاقتصادية في المساهمة بشكل فعال في جمع وإعادة تدوير الفوسفور في المياه

MEB, DRX, IRTF,

الملوثة.

الكلمات المفتاحية : تبلور - الفوسفات - ستروفايت - بقايا - المياه - توصيف - تثمين - تنظيف - الملوثات السامة

