

# THESE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT

Centre de Recherche : Centre des Sciences des Matériaux  
Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement  
Discipline : Chimie Physique  
Spécialité : Procédés industriels, Matériaux et Environnement

Présentée et soutenue le 04/06/2022 par :

*Amine ES-SAID*

### **Approche chimiométrique pour l'optimisation de l'adsorption compétitive des métaux lourds : valorisation du phosphogypse et de l'acide phosphorique**

#### **JURY**

<b>Abdallah GUENBOUR</b>	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences, Rabat	Président
<b>Abdelaziz SABBAR</b>	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences, Rabat	Rapporteur/Examinateur
<b>El Mostapha LOTFI</b>	PES, Université Mohammed V-Rabat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Rabat	Rapporteur/Examinateur
<b>Ouafae BRITEL</b>	PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences et Techniques, Casablanca	Rapporteuse/Examinatrice
<b>Ahmed BOUHAOUSS</b>	Expert, Professeur, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences, Rabat	Examinateur
<b>Rahma BCHITOU</b>	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences, Rabat	Directrice de thèse

Année Universitaire : 2021-2022

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*Ceux que j'aime tant et dont je suis très fière d'avoir comme parents et que tous les mots du monde ne peuvent exprimer l'amour et le respect que je leur porte :*

*Ma mère et l'esprit de mon cher père.*

*Mes chers frères : Monssef, Issam, Mohammed, Bader et Houssam.*

*Tous les membres de ma famille.*

*Tous mes amis*

*Tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail*

## Remerciements

*Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire des Matériaux, Nanomatériaux et Environnement à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus sincères à Madame **Rahma BCHITOU** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, ma directrice de recherche, pour m'avoir conseillé, encouragé et soutenu tout au long de la thèse avec patience et disponibilité, et pour la confiance qu'elle m'a accordée.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Abdallah GUENBOUR** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je lui exprime toute ma reconnaissance.*

*Mes remerciements s'adressent à Monsieur **Abdelaziz SABBAR** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'être rapporteur de mon document de thèse et d'avoir apporté son regard sur mon travail, je lui exprime toute ma gratitude.*

*Je tiens à remercier Monsieur **El Mostapha LOTFI** Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat d'avoir aimablement accepté d'être rapporteur de ce travail et de faire partie du jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Je suis sensible à l'honneur que me fait Madame **Ouafae BRJTEL** Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, en acceptant d'être rapportrice de ce travail et d'être parmi le jury de cette thèse, malgré tous ses engagements et ses nombreuses occupations.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **Ahmed BOUHAOUSS**, Professeur expert à la Faculté des Sciences de Rabat pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être examinateur de ce travail et pour ses précieux conseils et ses discussions scientifiques intéressantes dans le suivi de mes travaux de recherche.*

*Mes remerciements vont également aux mes collègues du Laboratoire des Matériaux, Nanomatériaux et Environnement de la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'ont aidé directement ou indirectement à réaliser ce travail, en particulier: **Ghita Lamzougui, Hicham NAFAI, Lahcen El Hamdaoui et Dahou CHAFIK**,*

*Enfin, merci à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

## RESUME

La production de l'acide phosphorique selon le procédé par voie humide engendre l'accumulation d'une grande quantité d'un sous-produit, considéré comme un déchet appelé phosphogypse (PG), contenant une grande variété de métaux lourds. Ce matériau est rejeté dans l'environnement sans aucun traitement, ce qui forme une source significative de contamination à longue durée. Le principal objet de ce travail est de proposer une solution de valorisation du procédé de fabrication de l'acide phosphorique qui tient compte des contraintes économiques, techniques et environnementales.

En effet, en premier temps, le phosphogypse a été utilisé comme un adsorbant pour l'élimination simultanée des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II) des solutions aqueuses. En deuxième temps, nous avons effectué un procédé pareil pour l'élimination simultanée de ces métaux à partir de solution d'acide phosphorique en utilisant l'argile naturelle (AN). Les effets de quelques paramètres physico-chimiques sur l'efficacité d'élimination ont été étudiés. Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des adsorbants sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse thermique (ATG-ATD). Ainsi, les modèles décrivant l'efficacité d'élimination simultanée de ces métaux ont été calculés en utilisant une optimisation multi-réponse. Ainsi, les paramètres optimaux des processus d'adsorption qui maximisent simultanément l'efficacité d'élimination des ions métalliques ont été déterminés.

Les modèles calculés pourraient prédire correctement les réponses et fournir des données appropriées pour renforcer le processus d'adsorption avec un niveau de confiance le plus élevé. En outre, le phosphogypse s'est comporté plus sélectif pour le cadmium suivi du cuivre et le zinc. Ce travail fournit le cadre de la valorisation du phosphogypse et la purification de l'acide phosphorique avec réduction des nuisances environnementales et récupération des métaux lourds.

**Mots-clés :** Phosphogypse, Argile naturelle, Acide phosphorique, Métaux lourds, Adsorption compétitive, Optimisation multi-réponse.

## ABSTRACT

The production of phosphoric acid using the wet process results in the accumulation of a large quantity of a by-product considered a waste called phosphogypsum (PG), containing a wide variety of heavy metals. This material is released into the environment without any treatment, which forms a significant source of long-term contamination. The main purpose of this work is to propose a solution for the valorization of the phosphoric acid manufacturing process that takes into account economic, technical and environmental constraints.

First, phosphogypsum was used as an adsorbent for the simultaneous removal of Cd(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions from aqueous solutions. Secondly, we performed a similar process for the simultaneous removal of these metal ions from the phosphoric acid solution using natural clay (NC). The effects of some physico-chemical parameters on the elimination efficiency have been studied. The main adsorbent characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis (ATG-DTG) have been used. Models describing metal ion removal efficiency were calculated using multi-response optimization. Thus, the optimal parameters of the adsorption processes that simultaneously maximize the metal ions removal efficiency were determined. According to the obtained results, the model equations were well adjusted by quadratic equations with the highest level of confidence.

The calculated models could correctly predict the responses and provide appropriate data to strengthen the adsorption process. Furthermore, phosphogypsum was more selective towards cadmium followed by copper and zinc. This work provides the framework for the valorization of phosphogypsum and the purification of phosphoric acid with the reduction of environmental nuisances and recovery of heavy metals.

**Keywords:** Phosphogypsum, Natural clay, Phosphoric acid, Heavy metals, Competitive adsorption.

## **PUBLICATIONS**

**A. Es-said**, H. Nafai, L. El hamdaoui, A. Bouhaouss, **R. Bchitou**, Adsorptivity and Selectivity of Heavy Metals Cd(II), Cu(II) and Zn(II) toward Phosphogypsum, *Desalination and Water Treatment* (2020), 197: 291-299. DOI: [10.5004/DWT.2020.25964](https://doi.org/10.5004/DWT.2020.25964).

**A. Es-said**, H. Nafai, N. Zerki, **R. Bchitou**, Chemometrics approach for multi-response optimization of heavy metals Zn(II), Cu(II) and Cd(II) removal by phosphogypsum: Ternary aqueous solution, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2021). DOI: [10.1080/03067319.2021.1901894](https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1901894).

**A. Es-said**, H. Nafai, G. Lamzougui, A. Bouhaouss, **R. Bchitou**, Comparative adsorption studies of cadmium ions on phosphogypsum and natural clay, *Scientific African* (2021), 13: e00960. DOI: [10.1016/j.sciaf.2021.e00960](https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00960).

G. Lamzougui, **A. Es-said**, H. Nafai, D. Chafik, A. Bouhaouss, **R. Bchitou**, Optimization and modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution onto phosphogypsum by application of response surface methodology, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* (2021), 196(6): 521-529. DOI: [10.1080/10426507.2020.1860985](https://doi.org/10.1080/10426507.2020.1860985).

**A. Es-Said**, F. E. Ennoukh, L. El Hamdaoui, N. Zerki, **R. Bchitou**, Chemometrics approach for adsorption multi-response optimization of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions from the phosphoric acid solution using natural clay, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2022). (Under Review)

**A. Es-said**, L. El hamdaoui, M. El Moussaouiti, **R. Bchitou**, Esterification optimization of cellulose with p -Iodobenzoyl chloride using experimental design method, *Journal of Polymer Research* (2019), 26: 237-245. DOI: [10.1007/S10965-019-1862-X](https://doi.org/10.1007/S10965-019-1862-X).

L. El hamdaoui, **A. Es-said**, M. Elmarouani, M. El Bouchti, **R. Bchitou**, F. Kifani-Sahban, M. El Moussaouiti, Tosylation Optimization, Characterization and Pyrolysis Kinetics of Cellulose Tosylate, *ChemistrySelect* (2020), 5(26): 7695-7703. DOI: [10.1002/SLCT.202001906](https://doi.org/10.1002/SLCT.202001906).

## **COMMUNICATIONS ORALES**

**A. Es-said**, H. Nafai, **R. Bchitou**

Étude de l'Adsorption et la Sélectivité des Métaux Lourds de la Solution Aqueuse vis-à-vis le Phosphogypse

*Journées Nationales des Doctorants et des Jeunes Chercheurs JNDJC2021*

*Faculté des Sciences - Université Mohammed V de Rabat – Maroc, (15-17 Juillet 2021).*

**A. Es-said**, **R. Bchitou**

Optimisation multi-réponses de l'adsorption des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) des solutions aqueuses sur le phosphogypse: Système ternaire

*XVIII CHEMOMETRICS IN ANALYTICAL CHEMISTRY*

*Zoom conférence "Road to CAC2022" on 20-21 July 2021.*

*Université de Lille – Sapienza Università di Roma*

## **COMMUNICATIONS AFFICHEES**

**A. Es-said**, A. Bouhaouss, **R. Bchitou**

L'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des métaux lourds d'une solution aqueuse sur le phosphogypse

*1<sup>ère</sup> Edition Doctoriale - CERNE2D 2019*

*Sous le thème : Water, Energy & Environment Nexus*

*Ecole Normale Supérieure de L'Enseignement Technique, Rabat – Maroc (12-14 Juin 2019).*

**A. Es-said**, H. Nafai, D. Chafik, A. Bouhaouss, **R. Bchitou**

Etude comparative de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du Cu(II), Zn(II) et Cd(II) d'une solution aqueuse sur le phosphogypse

*Congrès International 'Valorisation des Ressources Naturelles'*

*De la Recherche Scientifique à la Faisabilité Socio-économique -VARENA 2019-*

*Faculté des Sciences - Université Mohammed V de Rabat – Maroc, (26-28 juin 2019).*

**A. Es-said**, H. Nafai, A. Bouhaouss, **R. Bchitou**

Removal of toxic metals from aqueous solution using phosphogypsum

*The 2<sup>nd</sup> Edition of the International Congress*

*On Water and Environment studies*

*Multidisciplinary faculty, Nador, Morocco, (14-15 November 2019).*

**A. Es-said**, A. Bouhaouss, **R. Bchitou**

Sélectivité d'adsorption des métaux lourds sur le phosphogypse : cas de Cd(II), Cu(II) et Zn(II)

*Conférence internationale sur le Management de l'environnement, des Ressources Naturelles et de la santé*

*FST - Université Moulay Ismaïl, Errachidia, Maroc, (24-26, juin 2020).*

# SOMMAIRE

<b>Sommaire</b> .....	viii
<b>Liste des figures</b> .....	xv
<b>Liste des tableaux</b> .....	xviii
<b>Liste des abreviations</b> .....	xx
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b> .....	6
<b>I-1- Phosphate, acide phosphorique et phosphogypse</b> .....	7
<b>I-1-1- Phosphate</b> .....	7
I-1-1-1- Principaux bassins phosphatés du Maroc .....	7
I-1-1-2- Valorisation des phosphates marocains .....	8
<b>I-1-2- Acide phosphorique</b> .....	9
I-1-2-1- Généralités .....	9
I-1-2-2- Propriétés.....	9
I-1-2-2-1- Propriétés physico-chimiques .....	10
I-1-2-2-2- Risque d'incendie et d'explosion .....	11
I-1-2-3- Technologie de fabrication de l'acide phosphorique .....	11
I-1-2-3-1- Procédé par voie thermique .....	11
I-1-2-3-2- Procédé par voie humide .....	11
I-1-2-4- Composition de l'acide phosphorique .....	12
<b>I-1-3- Phosphogypse</b> .....	12
I-1-3-1- Introduction .....	12
I-1-3-2- Risques environnementaux.....	13
I-1-3-3- Valorisation du phosphogypse .....	13
I-1-3-3-1- Industrie du plâtre .....	13
I-1-3-3-2- Secteur du ciment.....	14
I-1-3-3-3- Production d'acide sulfurique .....	14
I-1-3-3-4- Matériaux de construction.....	14
I-1-3-3-5- Utilisation comme adsorbant .....	14
I-1-3-3-6- Autres utilisations .....	14

---

I-1-3-4- Production scientifique en phosphogypse .....	14
I-1-3-4-1- A l'échelle internationale .....	15
I-1-3-4-2- A l'échelle nationale .....	15
<b>I-2- Métaux lourds</b> .....	<b>16</b>
<b>I-2-1- Généralités sur les métaux lourds</b> .....	<b>16</b>
<b>I-2-2- Origine des métaux lourds</b> .....	<b>16</b>
I-2-2-1- Origine naturelle .....	16
I-2-2-2- Origine anthropique .....	17
I-2-2-2-1- Industrie .....	17
I-2-2-2-2- Transports .....	17
I-2-2-2-3- Agriculture .....	17
I-2-2-2-4- Décharges de déchets ménagers .....	17
I-2-2-2-5- Exploitations minières .....	18
I-2-2-2-6- Corrosion des canalisations .....	18
<b>I-2-3- Effets sur l'environnement</b> .....	<b>18</b>
I-2-3-1- Contamination des sols .....	18
I-2-3-2- Contamination de l'air .....	19
I-2-3-3- Contamination de l'eau .....	19
<b>I-2-4- Effets sur la santé</b> .....	<b>20</b>
<b>I-2-5- Procédés d'élimination des métaux lourds</b> .....	<b>21</b>
I-2-5-1- Adsorption .....	21
I-2-5-2- Processus d'osmose inverse .....	21
I-2-5-3- Échange d'ions .....	21
I-2-5-4- Electrocoagulation .....	22
I-2-5-5- Précipitation chimique .....	22
<b>I-2-6- Normes et réglementation</b> .....	<b>22</b>
<b>I-3- Procédé d'adsorption</b> .....	<b>23</b>
<b>I-3-1- Définition de l'adsorption</b> .....	<b>23</b>
<b>I-3-2- Types d'adsorption</b> .....	<b>24</b>
I-3-2-1- Adsorption physique .....	24
I-3-2-2- Adsorption chimique .....	24
<b>I-3-3- Mécanisme d'adsorption</b> .....	<b>25</b>

---

<b>I-3-4- Capacité d'adsorption</b> .....	26
<b>I-3-5- Isothermes d'adsorption</b> .....	26
<b>I-3-6- Cinétique d'adsorption</b> .....	28
<b>I-3-7- Éléments influents l'adsorption</b> .....	29
<b>I-3-8- Adsorbants</b> .....	30
I-3-8-1- Grands types d'adsorbants.....	30
I-3-8-2- Choix de l'adsorbant .....	30
I-3-8-3- Argiles et minéraux argileux .....	31
I-3-8-3-1- Généralités sur les argiles .....	31
I-3-8-3-2- Structure des minéraux argileux .....	31
I-3-8-3-3- Classification des minéraux argileux .....	32
I-3-8-3-4- Propriétés des minéraux argileux .....	36
<b>I-4- Stratégies d'optimisation par plans d'expériences</b> .....	36
<b>I-4-1- Généralités sur les plans d'expériences</b> .....	36
I-4-1-1- Historique .....	36
I-4-1-2- Intérêts des plans d'expériences .....	37
I-4-1-3- Rappel de quelques définitions concernant le plan d'expériences .....	37
I-4-1-3-1- Variables explicatives et notion d'interaction.....	37
I-4-1-3-2- Niveaux d'une variable explicative.....	37
I-4-1-3-3- Notion d'effet significatif.....	38
I-4-1-3-4- Variables codées et variables naturelles.....	38
I-4-1-3-5- Notion de surface de réponse .....	38
I-4-1-3-6- Matrice d'expérience .....	39
<b>I-4-2- Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR)</b> .....	39
I-4-2-1- Généralités .....	39
I-4-2-2- Régression multilinéaire .....	41
I-4-2-3- Recherche globale de l'ajustement du modèle .....	41
I-4-2-4- $R^2$ ajusté.....	42
<b>I-4-3- Plan Composite Centré (PCC)</b> .....	42
I-4-3-1- Matrice d'expérience .....	42
I-4-3-2- Détermination des paramètres du plan .....	43
I-4-3-3- Courbes d'isoréponses.....	43
<b>I-5- Conclusion</b> .....	44

---

<b>Chapitre II : Etude de la sélectivité et de la compétitivité de l'adsorption des métaux lourds Cd(II), Cu(II) et Zn(II) vis-à-vis du phosphogypse</b> .....	45
<b>II-1- Introduction</b> .....	46
<b>II-2- Matériels et méthodes</b> .....	46
<b>II-2-1- Préparation du phosphogypse</b> .....	46
<b>II-2-2- Caractérisation du phosphogypse</b> .....	47
<b>II-2-3- Réactifs chimiques et expériences d'adsorption</b> .....	48
II-2-3-1- Réactifs chimiques .....	48
II-2-3-2- Protocole expérimental.....	48
II-2-3-3- Calcul de la capacité d'adsorption .....	49
<b>II-3- Résultats et discussion</b> .....	49
<b>II-3-1- Adsorbant: Phosphogypse</b> .....	49
II-3-1-1- Analyse thermique (ATG-ATD) .....	49
II-3-1-2- Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	51
II-3-1-3- Analyse par spectroscopie infrarouge .....	51
II-3-1-4- Caractéristiques morphologiques .....	52
II-3-1-5- Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) .....	53
<b>II-3-2- Effet du temps de contact</b> .....	54
<b>II-3-3- Études cinétiques d'adsorption</b> .....	55
II-3-3-1- Modèle cinétique du pseudo-premier ordre .....	55
II-3-3-2- Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	56
<b>II-3-4- Effet du pH</b> .....	58
<b>II-3-5- Effet de la température</b> .....	59
<b>II-3-6- Etude des isothermes d'adsorption</b> .....	60
<b>II-3-7- Etude de la sélectivité</b> .....	62
<b>II-3-8- Comparaison de la capacité d'adsorption du PG et de l'AN</b> .....	65
II-3-8-1- Cas du cadmium (II).....	65
II-3-8-2- Estimation du coût.....	66
<b>II-4- Conclusion</b> .....	66

---

<b>Chapitre III : Optimisation multi-réponses de l'adsorption compétitive des métaux lourds en mélange ternaire sur le phosphogypse à l'aide du plan d'expérience</b> .....	68
<b>III-1- Introduction</b> .....	69
<b>III-2- Protocole expérimental</b> .....	69
<b>III-2-1- Préparation du matériau adsorbant</b> .....	69
<b>III-2-2- Méthodologie de Plan Composite Centré (PCC)</b> .....	69
<b>III-2-3- Protocole d'adsorption</b> .....	71
<b>III-3- Résultats et discussion</b> .....	71
<b>III-3-1- Modélisation des résultats</b> .....	71
<b>III-3-2- Effets des variables indépendantes et de leurs interactions</b> .....	77
<b>III-3-3- Optimisation multi-réponses à l'aide des fonctions de désirabilité</b> .....	81
<b>III-4- Conclusion</b> .....	82
<b>Chapitre IV : Elimination des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) de la solution d'acide phosphorique à l'aide d'argile naturelle</b> .....	83
<b>IV-1- Introduction</b> .....	84
<b>IV-2- Protocole expérimental</b> .....	84
<b>IV-2-1- Préparation des solutions et adsorbant</b> .....	84
<b>IV-2-2- Caractérisation de l'argile naturelle</b> .....	86
<b>IV-2-3- Études d'adsorption</b> .....	87
IV-2-3-1- Protocole d'adsorption.....	87
IV-2-3-2- Calcul du pourcentage de l'élimination.....	87
<b>IV-3- Résultats et discussion</b> .....	88
<b>IV-3-1- Adsorbant: Argile naturelle</b> .....	88
IV-3-1-1- Analyse par la diffraction des rayons X (DRX).....	88
IV-3-1-2- Analyse thermimétrique (ATG-DTG).....	88
IV-3-1-3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	89
IV-3-1-4- Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	90
<b>IV-3-2- Adsorption des ions métalliques</b> .....	91

IV-3-2-1- Effet du temps de contact .....	91
IV-3-2-2- Étude cinétique de l'adsorption.....	92
IV-3-2-3- Effet de la température .....	94
IV-3-2-4- Étude thermodynamique de l'adsorption .....	94
IV-3-2-5- Effet de la masse d'adsorbant.....	95
IV-3-2-6- Effet de la concentration initiale de l'adsorbat .....	98
IV-3-2-7- Etude des isothermes d'adsorption .....	98
<b>IV-4- Conclusion.....</b>	<b>101</b>
<b>Chapitre V : Optimisation multi-réponses de l'adsorption des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) de la solution d'acide phosphorique sur l'argile naturelle .....</b>	<b>102</b>
<b>V-1- Introduction.....</b>	<b>103</b>
<b>V-2- Protocole expérimental .....</b>	<b>103</b>
<b>V-2-1- Préparation de l'adsorbant et des solutions .....</b>	<b>103</b>
<b>V-2-2- Application d'un Plan Composite Centré (PCC).....</b>	<b>103</b>
<b>V-2-3- Mode opératoire des essais d'adsorption.....</b>	<b>104</b>
<b>V-3- Résultats et discussion .....</b>	<b>105</b>
<b>V-3-1- Modélisation des résultats d'analyse des ions .....</b>	<b>105</b>
<b>V-3-2- Effets des variables indépendantes et de leurs interactions.....</b>	<b>109</b>
<b>V-3-3- Optimisation multi-réponses à l'aide des fonctions de désirabilité.....</b>	<b>114</b>
<b>V-4- Conclusion .....</b>	<b>115</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>116</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>119</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>135</b>
<b>Annexe I : Cycle globale des métaux lourds .....</b>	<b>136</b>
<b>Annexe II : Préparation du phosphogypse par voie humide.....</b>	<b>137</b>
<b>Annexe III : Analyse Thermique Différentielle (ATG-ATD).....</b>	<b>138</b>
<b>Annexe IV : Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>139</b>
<b>Annexe V : Spectrométrie infrarouge (IRTF).....</b>	<b>141</b>
<b>Annexe VI : Microscopie électronique a balayage (MEB) .....</b>	<b>142</b>
<b>Annexe VII : Spectrométrie d'émission atomique source plasma a couplage inductif (ICP-AES)....</b>	<b>143</b>

<b>Annexe VIII</b> : Diagrammes de spéciation.....	144
<b>Annexe IX</b> : Préparation de la solution d'acide phosphorique .....	145
<b>Annexe X</b> : Détermination du pH et du taux d'humidité de l'adsorbant .....	146

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Réserves de roches phosphatées par pays en MMt.....	26
<b>Figure I.2</b> : Exportations de phosphate naturel par pays en MMt .....	27
<b>Figure I.3</b> : Utilisations de l'acide phosphorique par secteurs .....	28
<b>Figure I.4</b> : Diagramme de Nordengren .....	32
<b>Figure I.5</b> : Répartition de la production scientifique mondiale en phosphogypse .....	34
<b>Figure I.6</b> : Evolution de la production scientifique en phosphogypse au Maroc .....	34
<b>Figure I.7</b> : Problèmes causés par les métaux lourds.....	39
<b>Figure I.8</b> : Représentation graphique du processus d'adsorption des métaux lourds par les minéraux argileux.....	43
<b>Figure I.9</b> : Mécanismes impliqués dans l'évaluation du taux d'adsorption pour le système d'adsorption fluide-solide.....	47
<b>Figure I.10</b> : Représentation schématique de la surface interne et externe et de la structure des pores d'un adsorbant .....	49
<b>Figure I.11</b> : Représentation de la couche tétraédrique .....	51
<b>Figure I.12</b> : Représentation de la couche octaédrique .....	51
<b>Figure I.13</b> : Représentation schématique de la structure de la kaolinite.....	53
<b>Figure I.14</b> : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT.....	53
<b>Figure I.15</b> : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO.....	54
<b>Figure I.16</b> : Diagramme de surface de réponse en 3D .....	57
<b>Figure I.17</b> : Représentation d'une courbe d'isoréponse.....	63
<b>Figure II.1</b> : Phosphogypse préparé par voie humide .....	66
<b>Figure II.2</b> : Protocole expérimental .....	68
<b>Figure II.3</b> : Analyse thermogravimétrique (ATG-ATD) pour le PG préparée .....	69
<b>Figure II.4</b> : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphogypse .....	70

<b>Figure II.5 :</b> Spectres FT-IR du phosphogypse avant et après l'adsorption compétitive de Cd(II), Cu(II) et Zn(II).....	71
<b>Figure II.6 :</b> Images MEB de PG (a) avant l'adsorption; (b) après adsorption compétitive de Cd(II); Cu(II) et Zn(II). .....	72
<b>Figure II.7 :</b> EDX du PG (a) avant et (b) après adsorption compétitive d'ions métalliques.....	73
<b>Figure II.8 :</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions de métaux lourds par PG .....	73
<b>Figure II.9 :</b> Modèles cinétique de l'adsorption du pseudo-premier ordre.....	75
<b>Figure II.10 :</b> Modèles cinétique de l'adsorption du pseudo-second ordre.....	76
<b>Figure II.11 :</b> Effet du pH initial sur l'adsorption des ions de métaux lourds par le PG .....	77
<b>Figure II.12 :</b> Effet de la température sur l'adsorption des ions de métaux lourds par le PG.....	79
<b>Figure II.13 :</b> Linéarisation de l'équation de Langmuir .....	80
<b>Figure II.14 :</b> Linéarisation de l'équation de Freundlich.....	80
<b>Figure II.15 :</b> Comparaison de l'adsorption compétitive et non compétitive d'ions métalliques.....	82
<b>Figure II.16 :</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cd(II) par PG et AN .....	84
<b>Figure III.1 :</b> Diagramme de Pareto standardisé pour RE de a) Cd(II), b) Cu(II) et c) Zn(II).....	93
<b>Figure III.2 :</b> Tracé du pourcentage d'élimination a) pour Cd(II), b) pour Cu(II) et c) pour Zn(II)..	95
<b>Figure III.3(a-c) :</b> Surfaces de réponse et courbe d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Cd(II) .....	97
<b>Figure III.3(d-f) :</b> Surfaces de réponse et courbe d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Cd(II) .....	98
<b>Figure III.3(g-i) :</b> Surfaces de réponse et courbe d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Zn(II) .....	99
<b>Figure IV.1 :</b> Aspect de l'argile naturelle usagée de la région d'Oulja.....	105
<b>Figure IV.2 :</b> Site de prélèvement de l'argile étudiée .....	105
<b>Figure IV.3 :</b> Diagrammes de diffractions des rayons X de l'argile naturelle .....	107
<b>Figure IV.4 :</b> Analyse thermogravimétrique ATG(a)-DTG(b) pour l'argile naturelle.....	108

<b>Figure IV.5 :</b> Spectre infrarouge de l'argile naturelle .....	108
<b>Figure IV.6 :</b> Image MEB de l'argile naturelle.....	109
<b>Figure IV.7 :</b> EDX de l'argile naturelle .....	110
<b>Figure IV.8 :</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption compétitive de (Cd(II), Cu(II), Zn(II)) présents dans l'acide phosphorique en utilisant l'AN .....	110
<b>Figure IV.9 :</b> Modèles cinétique de la réaction de pseudo-premier ordre.....	111
<b>Figure IV.10 :</b> Modèles cinétique de la réaction de pseudo-second ordre .....	112
<b>Figure IV.11 :</b> Effet de la température sur l'adsorption des ions de métaux lourds par l'AN.....	113
<b>Figure IV.12 :</b> Tracé de $(\ln K_c)$ en fonction de la température $(1/T)$ .....	115
<b>Figure IV.13 :</b> Effet de la masse d'AN sur l'efficacité d'élimination des cations (Cd(II), Cu(II), Zn(II)) .....	116
<b>Figure IV.14 :</b> Effet de la concentration initiale des cations (Cd(II), Cu(II), Zn(II)) sur l'efficacité d'élimination.....	117
<b>Figure IV.15 :</b> Linéarisation de l'équation de Langmuir.....	118
<b>Figure IV.16 :</b> Linéarisation de l'équation de Freundlich .....	118
<b>Figure V.1 :</b> Diagramme de Pareto standardisé pour RE de Cd(II) (a), Cu(II) (b) et Zn(II) (c).....	127
<b>Figure V.2 :</b> Tracé du pourcentage d'élimination (a) pour Cd(II), (b) pour Cu(II) et (c) pour Zn(II). .....	129
<b>Figure V.3(a-c) :</b> Surfaces de réponse et courbe d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Cd(II) .....	130
<b>Figure V.3(d-f) :</b> Surfaces de réponse et courbe d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Cu(II) .....	131
<b>Figure V.3(g-i) :</b> Surfaces de réponse et courbe d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Zn(II) .....	132

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Propriétés physico-chimiques de $H_3PO_4$ pur .....	29
<b>Tableau I.2</b> : Propriétés de $H_3PO_4$ (Solution) .....	29
<b>Tableau I.3</b> : Impuretés de l'acide phosphorique ( $\geq 30\% P_2O_5$ ) .....	31
<b>Tableau I.4</b> : Estimation des quantités de Cd, Cu et Zn d'origines industrielles .....	37
<b>Tableau I.5</b> : Concentration autorisée de certains métaux lourds par l'OMS.....	42
<b>Tableau I.6</b> : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption .....	44
<b>Tableau I.7</b> : Modèles à l'équilibre d'isothermes d'adsorption .....	46
<b>Tableau I.8</b> : Classification des principaux groupes de minéraux argileux .....	52
<b>Tableau I.9</b> : Matrice d'expériences et des réponses .....	58
<b>Tableau II.1</b> : Paramètres cinétiques de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur le PG .....	76
<b>Tableau II.2</b> : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du cadmium, du cuivre et du zinc sur le PG.....	81
<b>Tableau II.3</b> : Paramètres physico-chimiques des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II).....	83
<b>Tableau II.4</b> : Estimation des coûts de PG et NC .....	85
<b>Tableau III.1</b> : Principaux constituants du phosphogypse préparé.....	88
<b>Tableau III.2</b> : Domaines expérimentaux et niveaux codés de variables indépendantes .....	89
<b>Tableau III.3</b> : Matrice d'expérience selon du PCC avec variables codifiées ( $X_1, X_2, X_3$ ), variables naturelles ( $x_1, x_2, x_3$ ) et réponses pour le système d'adsorption d'ions métalliques ternaires .....	91
<b>Tableau III.4</b> : Analyse de la variance pour RE de phosphogypse (ANOVA) .....	94
<b>Tableau III.5</b> : Estimations et statistiques des coefficients de réponse .....	96
<b>Tableau III.6</b> : Conditions optimales pour l'élimination d'un mélange d'ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) à l'aide de PG.....	100
<b>Tableau III.7</b> : Valeurs optimales d'efficacité d'élimination .....	101
<b>Tableau IV.1</b> : Constituants de l'acide phosphorique commercial.....	104

<b>Tableau IV.2</b> : Paramètres cinétiques de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile naturelle .....	112
<b>Tableau IV.3</b> : Constantes thermodynamiques pour l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur l'AN à différentes températures .....	116
<b>Tableau IV.4</b> : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de (Cd(II), Cu(II), Zn(II)) sur l'AN.....	119
<b>Tableau V.1</b> : Domaines expérimentaux et niveaux codés de variables indépendantes .....	123
<b>Tableau V.2</b> : Matrice d'expérience selon du PCC avec variables codifiées ( $X_1, X_2, X_3$ ), valeurs variables ( $x_1, x_2, x_3$ ) et réponses pour le système d'adsorption d'ions métalliques ternaires .....	125
<b>Tableau V.3</b> : Analyse de la variance pour le pourcentage d'élimination d'AN (ANOVA) .....	126
<b>Tableau V.4</b> : Estimations et statistiques des coefficients de réponse .....	128
<b>Tableau V.5</b> : Conditions optimales pour l'élimination d'un mélange d'ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) à l'aide d'AN.....	133
<b>Tableau V.6</b> : Valeurs optimales de l'efficacité d'élimination .....	134

## Liste des abréviations

OCP : Office Chérifien des Phosphates

AN : Argile Naturelle

PG : Phosphogypse

FAO : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

$k_1$  : Constante de vitesse de pseudo premier ordre

$k_2$  : Constante de vitesse du second ordre

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ICP–AES : Analyse par la spectrométrie d'émission atomique-plasma couplé par induction

ATG–ATD : Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDXS : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

XRF : Spectromètre de fluorescence des rayons X

H% : Taux de l'humidité

$\Delta G^\circ$  : Enthalpie libre standard ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\Delta H^\circ$  : Enthalpie standard ( $\text{Kj}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\Delta S^\circ$  : Entropie standard ( $\text{Kj}\cdot\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$C_0$  : Concentration initiale (mg/L)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L)

V : Volume du mélange réactionnel (L)

t : Temps de contact (min)

m : Masse d'adsorbant utilisée (g)

$q_e$  : Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : Quantité d'adsorption au temps t (mg/g)

$q_m$  : Quantité maximale de l'adsorption (mg/g)

b : Constante de Langmuir (L/mg)

$K_f$  : Constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption (mg/g)

n : Intensité d'adsorption

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits

$K_c$  : Constante de Langmuir

RE : Efficacité d'élimination (%)

ANOVA : Analyse de variance

$R^2$  : Coefficient de corrélation ou coefficient de détermination (%)

PCC : Plan Composite Centré

MSR : Méthodologie des surfaces de réponse

MPE : Méthodologie des Plans d'Expériences

SCT : Somme carré totale

SCE : Somme des carrés de résidus

SCR : Somme des Carrés due à la Régression

$M^{i+}$  : Ion métallique hydraté

i : Charge du cation

IML : Ions de métaux lourds

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La pollution par les métaux lourds est considérée comme l'un des problèmes environnementaux les plus graves [1]. Ils sont souvent rejetés par un certain nombre d'industries, telles que les installations de métallisation, les opérations minières et les tanneries, ce qui peut entraîner la contamination de l'eau douce et du milieu marin [2]. Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et restent dans l'environnement et, grâce à un processus de bioaccumulation dans les plantes et les animaux, ils peuvent entrer dans la chaîne alimentaire et avoir des effets néfastes sur la santé humaine, provoquant diverses maladies et troubles [3]. Parmi les divers métaux lourds qui sont abondants dans l'environnement, le cadmium, le cuivre et le zinc sont bien connus par leur toxicité [4-6]. On les trouve dans la nature et leur concentration varie d'une région à l'autre [7].

Généralement, de nombreuses méthodes telles que la coagulation, le processus membranaire, l'oxydation et la réduction, l'échange d'ions, la précipitation et l'adsorption sont utilisées pour l'élimination des métaux lourds de l'eau et des eaux usées [8-13]. Cependant, la plupart d'entre eux n'aboutissent pas à une dépollution satisfaisante compte tenu des coûts opérationnels [14]. Cela a encouragé les chercheurs à trouver des méthodes efficaces et peu coûteuses. De toutes les techniques de traitement, l'adsorption est la plus efficace car elle est économiquement efficace. L'adsorption à une interface solide-liquide peut être définie comme le transfert de l'adsorbat (phase aqueuse) vers les sites actifs de l'adsorbant (phase solide), via la force de Van Der Waals ou la liaison chimique aux interfaces limites [15]. Ces derniers temps, un intérêt s'est manifesté dans l'étude de matériaux à faible coût pour éliminer les ions de métaux lourds des effluents liquides [16]. En général, un adsorbant peut être considéré comme peu coûteux s'il nécessite peu de traitement, s'il est de nature abondante ou s'il est un sous-produit ou un déchet de l'industrie. De nombreux déchets ou sous-produits pourraient être utilisés comme adsorbants prometteurs pour éliminer de nombreux métaux lourds des solutions aqueuses [17]. Aussi la présence, dans les solutions aqueuses, d'une matrice minérale naturelle entraîne inévitablement des compétitions entre espèces, engendrant des phénomènes assez complexes. En fait chaque solution contaminée constitue un cas particulier et il est essentiel de connaître, dans des conditions réelles de fonctionnement, la capacité d'adsorption de l'adsorbant pouvant être atteinte, vis-à-vis des métaux.

L'acide phosphorique est produit par des procédés thermiques ou humides. Plus de 60% de l'acide phosphorique dans le monde est produit par voie humide, c'est-à-dire l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique [18]. La production d'une tonne de l'acide phosphorique par voie

humide donne 5 tonnes de phosphogypse (sous-produit), ce qui pose un sérieux problème de stockage [19]. Différentes applications de valorisation du phosphogypse ont été proposées. Il peut être ajouté au ciment [20,21], amendement du sol agricole [22], dans l'industrie céramique [23]. Son application pour l'élimination des métaux lourds est étudiée de manière approfondie. Dans la littérature, de nombreuses études ont montré la capacité du phosphogypse à éliminer les métaux lourds tels que l'arsenic, le cuivre, le plomb, le zinc, etc. [24,25]. Le phosphogypse naturel contient de nombreux contaminants, qui peuvent plutôt les renvoyer dans l'environnement. Cependant, le gypse synthétique est uniquement composé de  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaHPO}_4$ , ce qui est meilleur que le phosphogypse naturel. Par conséquent, il est considéré comme un adsorbant pour éliminer les métaux lourds des solutions aqueuses dans la présente recherche. À ce jour, de nombreuses recherches ont été effectuées sur l'étude de l'adsorption d'ion métallique unique sur le phosphogypse à partir de solutions aqueuses, mais l'adsorption compétitive de mélanges multi-métalliques n'a pas encore été réalisée, sur la base des données dont nous disposons.

Pour le procédé humide, les impuretés de la roche phosphatée entrent également dans la réaction avec l'acide sulfurique et se retrouvent dans l'acide phosphorique sous forme d'impuretés. En raison de l'existence de différents minéraux, la quantité d'impuretés dans l'acide phosphorique diffère d'une région à l'autre. Le cadmium, le cuivre et le zinc font partie des impuretés qui pénètrent dans l'acide [26]. Par la consommation d'engrais chimiques, les impuretés mentionnées peuvent pénétrer dans le corps humain. Par conséquent, l'acide phosphorique impur ne peut pas être utilisé et doit être purifié. La mise en œuvre des techniques de purification de l'acide phosphorique deviendra de plus en plus obligatoire, car les effets néfastes des métaux lourds ont déjà conduit de nombreux pays à mettre en place des réglementations pour limiter la teneur en ces métaux des engrais [27]. Plusieurs techniques sont utilisées pour la purification de l'acide phosphorique, notamment l'extraction liquide-liquide et l'adsorption qui fait l'objet de ce travail.

Une large gamme d'adsorbants naturels à faible coût peut être testée pour améliorer l'adsorption des métaux lourds. L'argile naturelle (AN) est un matériau composé principalement de minéraux avec des cristallites très fines. Elle a été largement utilisée comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds de la solution aqueuse en raison de plusieurs propriétés physico-chimiques telles que la capacité d'adsorption et de gonflement de l'eau, la structure en couches, le potentiel d'échange d'ions, la stabilité chimique et mécanique et la grande surface spécifique [28,29]. Le mécanisme d'adsorption aux surfaces argileuses est strictement lié à la double nature

de la charge de surface, à la fois de nature permanente et variable. Un certain nombre de mécanismes étaient censés être actifs dans la sorption des ions métalliques par ces adsorbants. Certains de ces mécanismes sont l'adsorption chimique, l'adsorption physique et la micro-précipitation [30,31].

Les essais expérimentaux sont longs et assez coûteux. Depuis une vingtaine, les statistiques ont évolué dans différentes directions, parmi lesquelles les plans d'expériences. Grâce à la diffusion de la qualité dans les entreprises et à la facilité d'accès aux moyens de calcul, les plans d'expériences prennent une place plus importante. Ils vont aider l'expérimentateur à structurer sa démarche expérimentale de manière différente, à confronter et à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre les phénomènes étudiés et à résoudre les problèmes. Cependant l'utilisation de ces plans d'expériences dans le domaine des procédés d'adsorption nécessite la connaissance des facteurs qui déterminent les conditions d'élimination des métaux lourds tels que les paramètres d'équilibre déterminés à partir d'isothermes d'adsorption, les cinétiques d'adsorption et la sélectivité. D'une manière générale pour un problème d'optimisation, on définit un objectif (réponse), que l'on cherche à optimiser (minimiser ou maximiser) par rapport à des paramètres concernés. Un tel objectif présente habituellement une seule réponse mais les enjeux industriels d'aujourd'hui font qu'on ne peut plus rester sur cette idée. Donc, il faudrait passer à l'optimisation multi-réponses afin de pouvoir répondre aux besoins des entreprises pour lesquelles l'optimisation globale a une conséquence directe : la réduction des coûts. Dans le processus d'optimisation on cherche à améliorer le comportement d'un système ou d'un processus, dans un domaine expérimental bien défini, influencé par une ou plusieurs variables. La méthodologie de surface de réponse permet de trouver d'une façon empirique mais économique le lien qui existe entre les paramètres (les facteurs) d'un processus ou d'un système et les caractéristiques de qualité (les réponses) recherchées par l'expérimentateur. L'application de cette méthodologie dans les études d'adsorption permet de réduire le nombre d'essais expérimentaux compte tenu des interactions entre les variables et permet d'évaluer l'importance individuelle et relative des variables ainsi que leurs effets interactifs.

Ce travail est composé de cinq chapitres organisés de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, quelques données de synthèse bibliographique nécessaires sont présentées, telles que :
  - ✓ généralités sur le phosphate, l'acide phosphorique et le phosphogypse ;
  - ✓ généralités sur les métaux lourds ;

- ✓ brève introduction sur les procédés d'élimination des métaux lourds (adsorption, échange d'ions, précipitation chimique, ...);
- ✓ les stratégies d'optimisation par la méthodologie des plans d'expériences.
- Le deuxième chapitre porte sur l'étude de l'influence de quelques paramètres de processus d'adsorption sur l'efficacité d'élimination d'ions métalliques de la solution aqueuse sur le phosphogypse ainsi la sélectivité et l'adsorption compétitive entre les ions métalliques restent les principaux problèmes à résoudre. Aussi, le phosphogypse et l'argile naturelle ont été utilisés pour comparer leurs comportements d'adsorption des ions Cd(II).
- Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation multi-réponses de procédé d'adsorption du mélange des métaux lourds sur le phosphogypse dans un milieu aqueux en utilisant la méthodologie de surface de réponse.
- Le quatrième chapitre traite le procédé d'élimination simultané de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) à partir d'une solution d'acide phosphorique par adsorption sur une argile locale naturelle. L'argile utilisée a été caractérisée en utilisant quelques techniques d'analyses avancées.
- Dans le cinquième chapitre, nous avons utilisé la même méthodologie pour l'optimisation multi-réponses du procédé de purification de l'acide phosphorique qui a été basé sur un plan d'expérience composite centré.

Enfin, nous avons terminé par une conclusion générale et des perspectives.

**CHAPITRE I :**  
**Synthèse bibliographique**

## I-1- Phosphate, acide phosphorique et phosphogypse

### I-1-1- Phosphate

Le phosphate est la forme sous laquelle le phosphore peut être assimilé par les êtres vivants, en particulier les algues. Chimiquement, le phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) est une combinaison d'atomes de phosphore (P) et d'oxygène (O). Le phosphore est un constituant essentiel de toute matière vivante, végétale et animale. Dans le règne minéral, les phosphates sont parmi les plus complexes et les plus diversifiés, avec environ 460 espèces reconnues [32]. Les minéraux phosphatés constituent une ressource naturelle précieuse qui doit être localisée par les géologues.

#### I-1-1-1- Principaux bassins phosphatés du Maroc

Les roches phosphatées sont la principale source d'engrais phosphatés et contiennent jusqu'à 35% de quantités de phosphate de faible à haute teneur (sous forme de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) [33]. Le Maroc est parmi les plus importants producteurs de phosphates, et 70% des réserves mondiales de roches phosphatées sont situées au Maroc (Figure I.1). En outre, environ 95% de la production mondiale de roches phosphatées, qui approche des 150 millions de tonnes par an, est consommée pour la fabrication d'engrais phosphatés. La demande d'engrais phosphatés augmente chaque année de 1 à 2 pour cent. On s'attend à ce que la demande en 2023 soit d'environ 50 millions de tonnes [34].

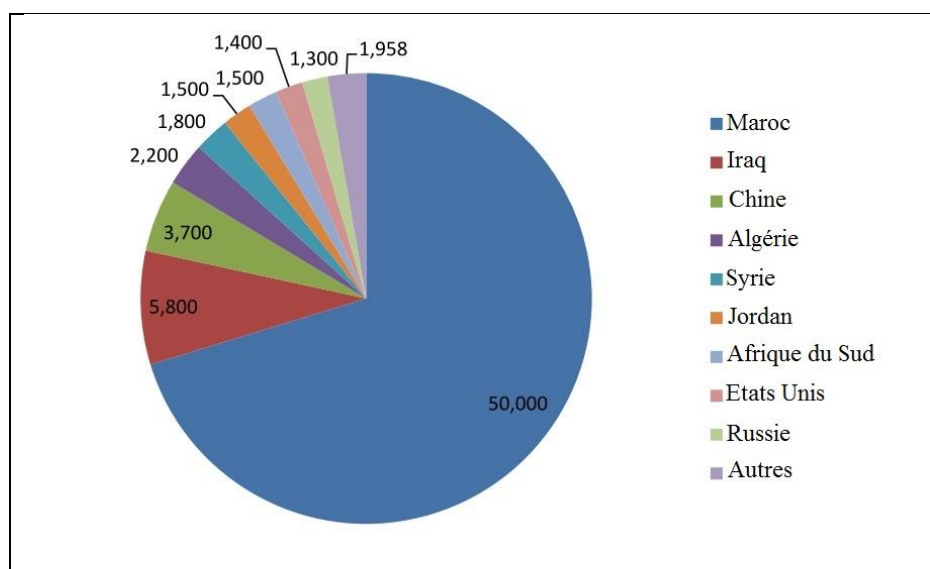
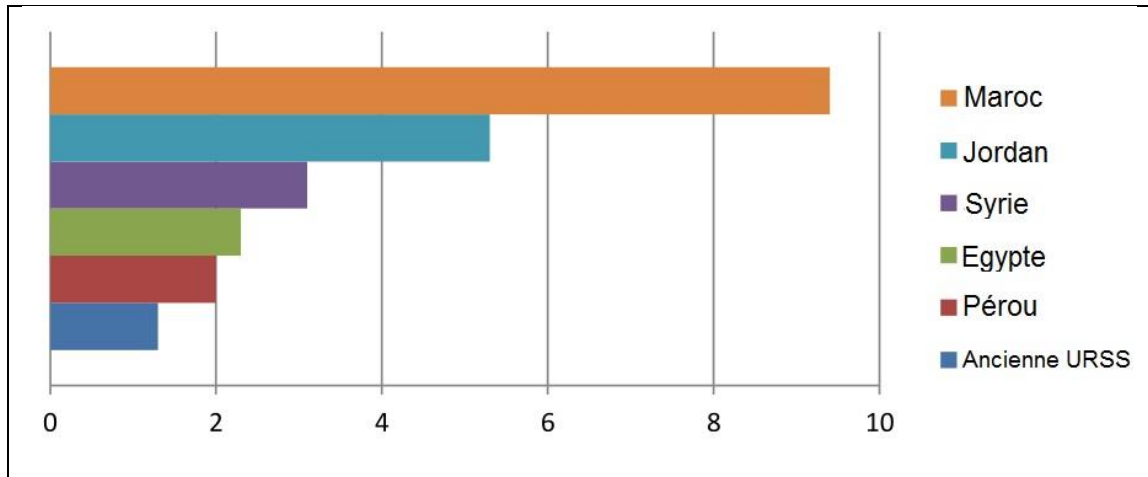


Figure I.1 : Réserves de roches phosphatées par pays en MMt [35].

La [Figure I.2](#) montre que le Maroc est le premier exportateur mondial, représentant généralement environ un tiers des exportations totales [36]. Le Groupe Office Chérifien des Phosphates (OCP) représente 35% des exportations mondiales de phosphate naturel.



**Figure I.2 :** Exportations de phosphate naturel par pays en MMt.

Comme le phosphate des bassins marocains est un phosphate sédimentaire qui provient de la décomposition des animaux de mer, du fait que les mers et les océans recouvraient une grande partie de continents depuis presque 75 millions d’années.

Les principaux bassins phosphatés au Maroc sont :

- Bassin d’Oulad Abdoun à Khouribga ;
- Bassin de Gantour à Youssoufia ;
- Bassin de Meskala à Chichaoua, s’étendant du Jbilet jusqu’à le Haut Atlas Occidental ;
- Bassin Oued Eddahab au domaine Saharien, Gisement Boucraa.

### **I-1-1-2- Valorisation des phosphates marocains**

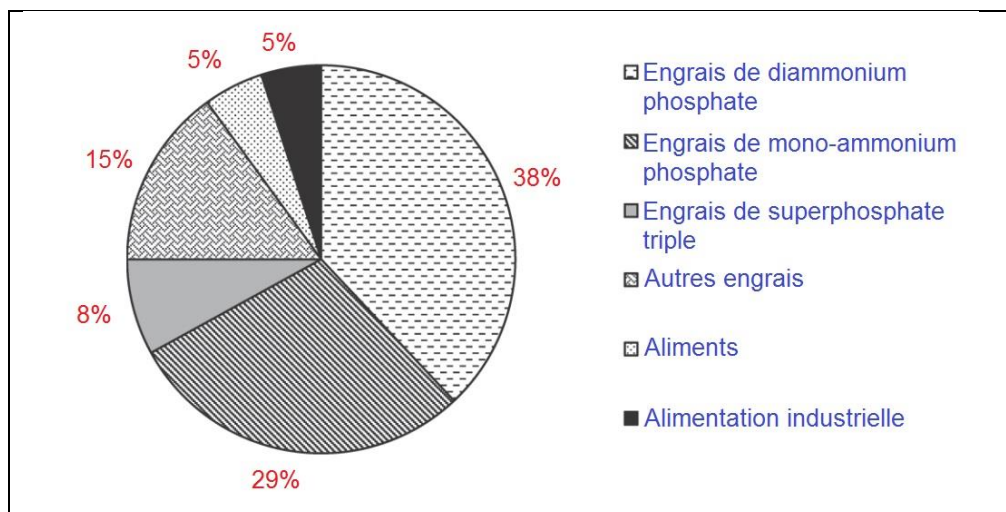
Depuis sa création au Maroc, l’OCP se charge des procédés industriels de traitement et de valorisation des phosphates sédimentaires. Les phosphates naturels sont extraits, enrichis puis transformés en acide phosphorique selon différents procédés industriels. L’acide phosphorique produit peut-être commercialiser ou directement transformé en engrais phosphatés, binaires, ternaires ou complexes ou en d’autres sels.

L’acide minéral utilisé dans l’attaque industrielle, par voie humide, de ces phosphates sédimentaires marocains est l’acide sulfurique [37].

## I-1-2- Acide phosphorique

### I-1-2-1- Généralités

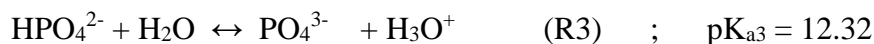
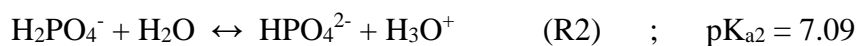
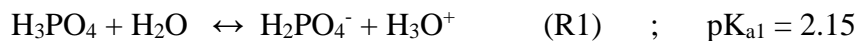
L'acide phosphorique  $H_3PO_4$  est un produit chimique intermédiaire important. En 2014, la capacité mondiale de production d'acide phosphorique était d'environ 55 millions de tonnes [38]. Il est principalement utilisé dans la production d'engrais. En fait, entre 84% et 90% de l'acide phosphorique mondial est consacré à la fabrication d'engrais phosphatés (Figure I.3) [39].



**Figure I.3 :** Utilisations de l'acide phosphorique par secteurs.

Il est ordinairement stocké et commercialisé sous forme de solution. L'acide phosphorique est un triacide susceptible de libérer trois protons  $H^+$  pour former les bases [40] :

- Dihydrogeno phosphate
- Hydrogeno phosphate
- Orthophosphate



### I-1-2-2- Propriétés

L'acide phosphorique est un liquide limpide, incolore, inodore, visqueux et sirupeux. Il n'est pas combustible à haute température, mais il peut se décomposer et former des oxydes de phosphore qui sont toxiques. Certaines réactions chimiques peuvent libérer des gaz dangereux. L'acide

phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Il peut conduire à la cécité et laisser des cicatrices permanentes [40].

#### I-1-2-2-1- Propriétés physico-chimiques

L'acide phosphorique est utilisé industriellement en solutions aqueuses de concentrations variables (entre 35 et 85% en masse de  $P_2O_5$ ), plus ou moins chargées en impuretés suivant l'origine des matières premières utilisées et le procédé de fabrication. C'est un triacide dont seule la première acidité est forte [41]. Les tableaux ci-dessous présentent quelques propriétés de l'acide phosphorique [42] :

**Tableau I.1:** Propriétés physico-chimiques de  $H_3PO_4$  pur.

<b>Acide phosphorique pur (Solide)</b>	
Masse molaire	98 g/mol
Point de fusion	42.4°C
Densité de vapeur	3.4
Densité relative	1.864 à 25°C
Pression/ Tension de vapeur	4 Pa à 20°C ; 16 Pa à 40°C 177 Pa à 80°C ; 487 Pa à 100°C

**Tableau I.2 :** Propriétés de  $H_3PO_4$  (Solution).

<b>Acide phosphorique à 75% (Solution)</b>	
Point d'ébullition	133°C
Densité relative	1.57 à 20°C
Densité de vapeur	3.4
pH	< 1
pK <sub>a</sub>	pK <sub>a1</sub> = 2.15 ; pK <sub>a2</sub> = 7.09 ; pK <sub>a3</sub> = 12.32
Pression/ Tension de vapeur à 20°C	267 Pa
Viscosité à 20°C	24 cp

### **I-1-2-2-2- Risque d'incendie et d'explosion**

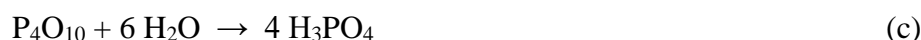
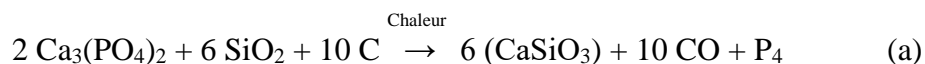
L'acide phosphorique est non inflammable et non explosible. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif entre 4 et 75% en volume dans l'air. Il peut également donner des mélanges inflammables pouvant causer des explosions avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium [41].

### **I-1-2-3- Technologie de fabrication de l'acide phosphorique**

Industriellement, deux voies sont envisageables pour produire de l'acide phosphorique à partir du phosphate naturel. Ce sont le procédé par voie humide et le procédé par voie thermique.

#### **I-1-2-3-1- Procédé par voie thermique**

Le phosphore préparé au four électrique selon la réaction (a) est oxydé pour obtenir l'anhydride du phosphate qui est ensuite hydraté (Réaction c) en acide phosphorique (Réaction b).



Ce procédé présente l'avantage de fournir un acide pur, mais il est coûteux vue la grande consommation d'énergie [43].

#### **I-1-2-3-2- Procédé par voie humide**

Le procédé humide est le procédé le plus utilisé pour la fabrication d'acide phosphorique industriel. Le terme «procédé par voie humide» est utilisé lorsque l'acide sulfurique est appliqué. Dans ce procédé, le phosphate est attaqué par l'acide phosphorique de recyclage pour produire le phosphate monocalcique soluble qui réagit à son tour avec l'acide sulfurique pour donner l'acide phosphorique et le sulfate de calcium insoluble appelé "phosphogypse" dont la séparation de l'acide phosphorique se fait par simple filtration [32].

Ce procédé reste le moyen le plus économique pour produire l'acide phosphorique [43]. Cependant l'acide de processus humide contient une variété d'impuretés extraites à partir du phosphate, à des concentrations élevées. Par conséquent, il convient essentiellement à la production d'engrais pour le secteur agricole.

### I-1-2-4- Composition de l'acide phosphorique

Le [tableau I.3](#) donne à titre d'exemple, les teneurs moyennes des différentes impuretés contenues dans un acide phosphorique industriel de voie humide [43].

**Tableau I.3 :** Impuretés de l'acide phosphorique produit par voie humide ( $\geq 30\%$   $P_2O_5$ ).

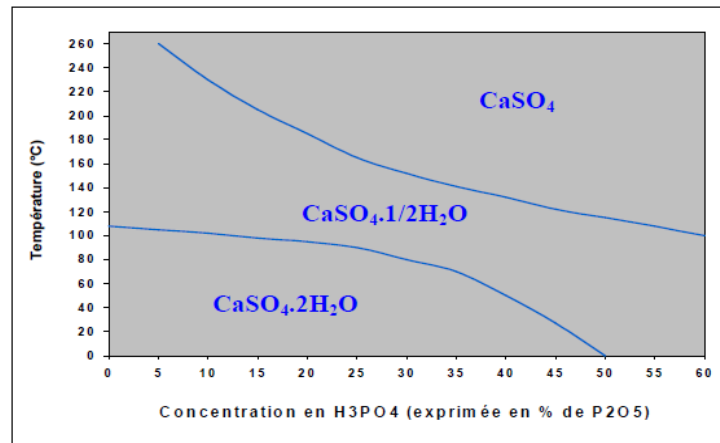
Impuretés	Teneurs	
	g/L	M
Ag	0.02	$1.9 \cdot 10^{-4}$
Al	2 – 25	$7.4 \cdot 10^{-2} - 9.3 \cdot 10^{-1}$
F	10 – 25	$5.3 \cdot 10^{-1} - 1.3$
Ca	0.1 – 5	$2.5 \cdot 10^{-3} - 1.3 \cdot 10^{-1}$
Cd	0.001 – 0.075	$8.9 \cdot 10^{-6} - 6.7 \cdot 10^{-4}$
Cu	0.006 – 0.9	$1.6 \cdot 10^{-4} - 1.4 \cdot 10^{-2}$
Mg	2 – 6	$8.2 \cdot 10^{-2} - 2.5 \cdot 10^{-1}$
Na	0.01 – 5	$4.3 \cdot 10^{-4} - 2.2 \cdot 10^{-1}$
U	0.05 – 2	$2.1 \cdot 10^{-4} - 8.4 \cdot 10^{-3}$
Zn	0.01 – 5	$1.5 \cdot 10^{-4} - 7.6 \cdot 10^{-2}$
Terres rares	0.5	--
Matières en suspension	1 – 2%	--
Matières organiques	0 – 3	--

### I-1-3- Phosphogypse

#### I-1-3-1- Introduction

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique le plus répandu à travers le monde consiste à attaquer le minerai de phosphate naturel par de l'acide sulfurique (le procédé par voie humide), ce qui correspond à un procédé conduisant à la fabrication d'un acide de teneur comprise entre 28 et 32% en  $P_2O_5$  et à la formation de PG ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Si la température augmentait, on aurait alors formation de l'hémihydrate ([Figure I.4](#)).

La fabrication d'une tonne d'acide phosphorique engendre environ 5 tonnes de phosphogypse [44]. Environ 200-300 millions de tonnes de PG sont produites chaque année dans le monde [45]. Ce procédé permet d'obtenir un phosphogypse sous forme de dihydrate alors que d'autres procédés conduisent à l'obtention d'un semihydrate ou d'une anhydrite.



**Figure I.4 :** Diagramme de Nordengren [46].

Les problèmes de pollution causés par ce sous-produit ont été cités par plusieurs auteurs à travers le monde [47-50]. Il a été montré que le phosphogypse est un sous-produit qui engendre des nuisances sur l'environnement s'il n'est pas stocké correctement [51]. Dans ce travail seront traités un procédé de valorisation du phosphogypse.

### **I-1-3-2- Risques environnementaux**

L'impact des apports de pollutions diverses (sulfates, phosphore, fluor, métaux...) sur le milieu naturel persiste toujours. Les sédiments aux alentours de ces rejets du phosphogypse avaient des teneurs en sulfate très élevées, ce qui représentait une zone d'une dizaine d'hectares où la vie marine était très compromise [52].

Le phosphogypse contient une fraction de 1 à 5% insoluble dans l'eau de mer, qui peut sédimenter à proximité du rejet et former un dépôt. Le phosphogypse ayant des caractéristiques proches de celles du plâtre, cette sédimentation entraîne un colmatage du fond marin.

### **I-1-3-3- Valorisation du phosphogypse**

#### **I-1-3-3-1- Industrie du plâtre**

L'utilisation du phosphogypse dans l'industrie plâtrière ne nécessite pas de broyage comme c'est le cas pour le gypse naturel, mais par contre, il est nécessaire d'éliminer les impuretés solubles qu'il contient (fluor, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, matière organique,...). Une faible quantité de ces impuretés affecte le temps de prise et la résistance. L'élimination de ces impuretés se fait soit en modifiant le procédé de fabrication du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, soit par des procédés de purification supplémentaires qui visent notamment à neutraliser l'acidité résiduelle [53].

### **I-1-3-3-2- Secteur du ciment**

Le gypse est utilisé dans l'industrie des ciments en tant qu'ajout (à raison d'environ 5 %) pour régulariser leur prise hydraulique. La substitution du phosphogypse au gypse naturel dans la fabrication du ciment a été étudiée par plusieurs auteurs [54]. Il a été montré que l'utilisation du phosphogypse n'affecte pas les résistances pour les mortiers ou bétons après 3 jours d'hydratation. Par contre, l'effet est notable pour les bétons plus jeunes, et on observe de grands retards de début et de fin de prise.

### **I-1-3-3-3- Production d'acide sulfurique**

La production selon le procédé Muller-Kühne consiste à réduire dans une première phase le gypse en sulfure de calcium. Dans une deuxième phase, le sulfure de calcium réagit avec le gypse pour donner lieu à la formation d'oxyde de calcium et de dioxyde de soufre. Le gaz contenant le dioxyde de soufre est utilisé dans la production d'acide sulfurique alors que l'oxyde de calcium sert à fabriquer du clinker après ajout d'autres additifs tels que le sable et l'argile [55].

### **I-1-3-3-4- Matériaux de construction**

Un potentiel futur d'utilisation de phosphogypse non purifié comme matériau de construction apparaît dans la fabrication de briques et de blocs produits par procédés de compactage statique.

### **I-1-3-3-5- Utilisation comme adsorbant**

Plusieurs recherches ont été faites sur l'utilisation de phosphogypse comme un adsorbant pour éliminer les cations métalliques des solutions aqueuses. Parmi ces travaux, il a été montré que le phosphogypse peut éliminer les ions Pb(II), Cd(II) et Zn(II) d'une solution aqueuse [56-58].

### **I-1-3-3-6- Autres utilisations**

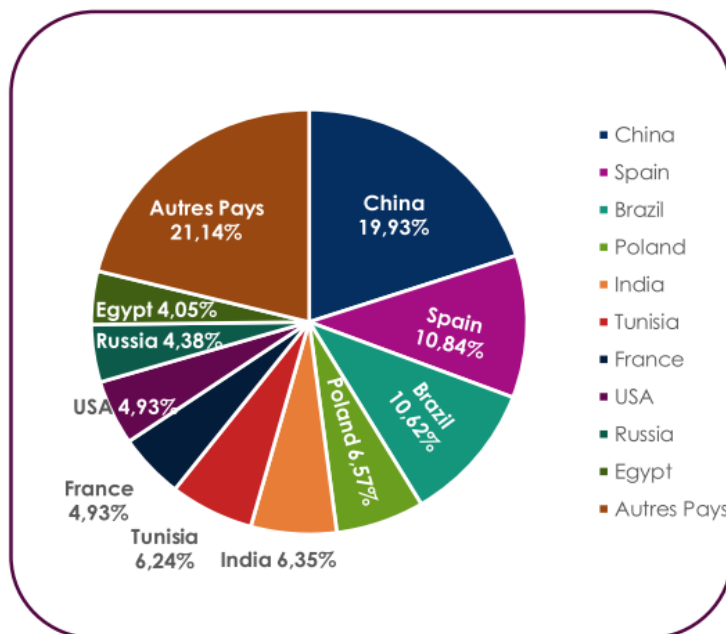
Il existe également d'autres utilisations de phosphogypse comme en terrassement [59], en assises de chaussées [60], en remblais routiers [61], en pigment de couchage dans l'industrie du papier et comme adjuvant de pressage des pulpes [62].

### **I-1-3-4- Production scientifique en phosphogypse**

L'état des publications scientifiques dans le domaine du «Phosphogypse» entre 2005 et 2018, à l'échelle nationale et internationale, a été suivi par l'équipe du Learning Center (Université Mohammed VI Polytechnique) en se basant sur les données bibliographiques collectées depuis la base de données Web of science [63].

**I-1-3-4-1- A l'échelle internationale**

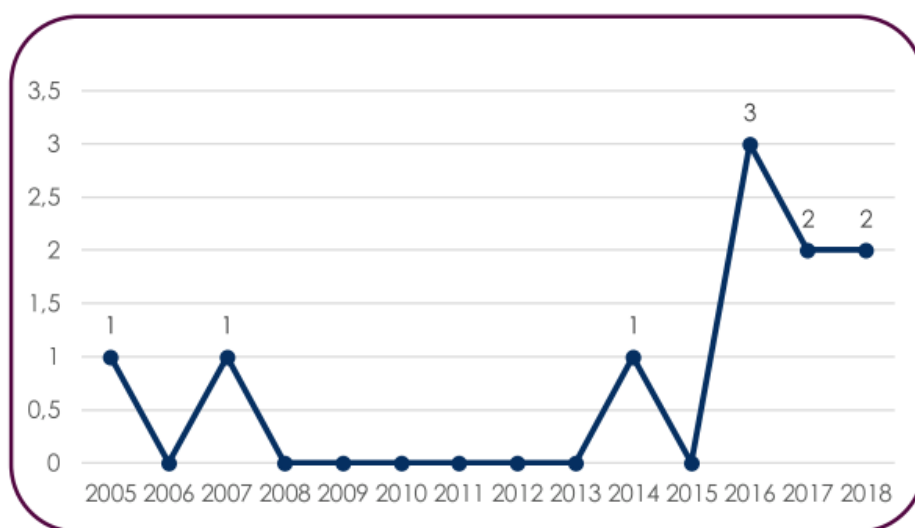
Quatre pays contribuent à 48% de la production des publications scientifiques à l'échelle mondiale (Figure I.5) : China (19.93%), Spain (10.84%), Brazil (10.62%) et Poland (6.57%).



**Figure I.5 :** Répartition de la production scientifique mondiale en phosphogypse [57].

**I-1-3-4-2- A l'échelle nationale**

Le Maroc a publié seulement 10 articles scientifiques (Web of science), entre 2005 et 2018, traitant comme sujet principal le « Phosphogypse » [58,64-72]. 70% de ces publications ont été réalisées dans les 3 dernières années (2016, 2017 et 2018) (Figure I.6).



**Figure I.6 :** Evolution de la production scientifique en phosphogypse au Maroc [63].

### **I-2- Métaux lourds**

#### **I-2-1- Généralités sur les métaux lourds**

Les métaux lourds sont des substances dont la densité est cinq fois supérieure à la densité de l'eau et qui ont des effets néfastes sur les plantes et les animaux [73]. Ce sont des substances avec des propriétés telles que la conductance de la chaleur, le courant et la surface lustrée. Ils existent dans la nature partout, mais leur concentration peut varier selon les régions [74]. Ces métaux lourds sont nécessaires à de nombreux organes des plantes et des humains pour remplir des fonctions normales mais en très faible quantité, mais ils deviennent toxiques lorsque leur concentration dépasse le niveau recommandé. Ils sont dans la liste des principaux polluants, et les inquiétudes à leur sujet augmentent de jour en jour [75,76]. Les insecticides, les pesticides, les eaux usées municipales, les effluents des industries, les mines, les intempéries et l'érosion tant par l'eau que par le vent sont des sources importantes qui facilitent leur entrée dans l'environnement [77].

En général, dans l'industrie, un métal lourd est tout métal de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ , de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme [78]. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en très faibles quantités. Certains éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes. D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique bio-disponible, devenir toxique [79]. La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. Il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer.

#### **I-2-2- Origine des métaux lourds**

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

##### **I-2-2-1- Origine naturelle**

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question [80].

### **I-2-2-2- Origine anthropique**

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.) [81].

#### **I-2-2-2-1- Industrie**

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir As, Hg, Mo et Se. D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies (Ta, Cr, Pb). Les industries de traitement de surface peuvent rejeter des effluents liquides contenant du Cr, Zn, Cd, etc. Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment. Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr). Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz [82].

#### **I-2-2-2-2- Transports**

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus, Ainsi une contamination en Pb et Cd peut être observée sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier [83]. Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants.

#### **I-2-2-2-3- Agriculture**

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées. Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn et Mn. Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre,...). L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides [84].

#### **I-2-2-2-4- Décharges de déchets ménagers**

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99.9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans [85]. Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexation sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques [86].

### I-2-2-2-5- Exploitations minières

Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers. Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles. Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal [87].

### I-2-2-2-6- Corrosion des canalisations

Il s'agit des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et de  $\text{CuCO}_3$ . Les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus en plus en raison de la toxicité de ce métal [88].

### I-2-3- Effets sur l'environnement

La contamination par les métaux lourds est un problème environnemental très préoccupant dans le monde entier. Ils contaminent principalement le sol et l'eau, par lesquels ils pénètrent dans d'autres systèmes tels que les plantes, les animaux et l'homme [89]. Les principaux contaminants de métaux lourds dans l'environnement sont l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc [90]. La liaison entre la pollution de différents compartiments est donnée dans l'annexe 1. Le tableau I.4 montre l'estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités de cadmium, cuivre et zinc d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol.

**Tableau I.4 :** Estimation des quantités de Cd, Cu et Zn d'origines industrielles [91].

Eléments (en $10^9$ g/an)	Air	Eau	Sol
Cadmium (Cd)	7.6	9.1	22
Cuivre (Cu)	35	112	971
Zinc (Zn)	132	237	1322

#### I-2-3-1- Contamination des sols

Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrialisation, urbanisation, agriculture), son rôle clef en matière d'environnement a été reconnu récemment : il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions [92]. Le sol, comparativement à

l'air et à l'eau, est le milieu qui reçoit les plus grandes quantités d'éléments en traces produites par les activités industrielles et constitue un lieu réceptacle des métaux lourds (Tableau I.4). Les conditions physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, richesse en argile) sont propices à la fixation des métaux lourds dans les parties supérieures du sol liés à la fraction fine. Le pH joue également un rôle, lors du chaulage, il augmente et réduit la mobilité des métaux lourds [93].

### **I-2-3-2- Contamination de l'air**

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition. Le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [94].

### **I-2-4-3- Contamination de l'eau**

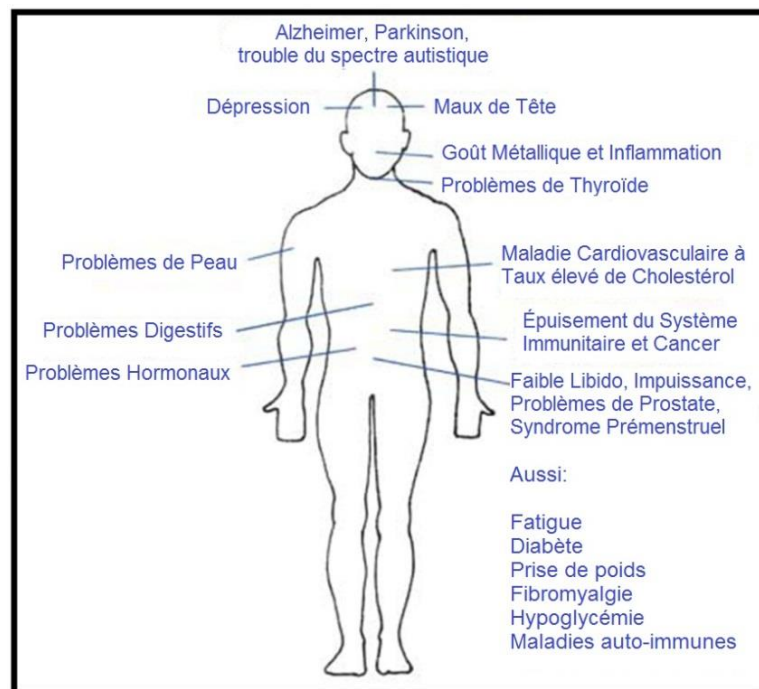
Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et de plus cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont [95]:

- ✓ La forme chimique initiale du métal ;
- ✓ La perméabilité du sol et du sous-sol ;
- ✓ La porosité du sol ;
- ✓ Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques ;
- ✓ L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogènes ;
- ✓ Le potentiel redox du sol ;
- ✓ La composition minéralogique du sol : (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

#### I-2-4- Effets sur la santé

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. Bien que certains métaux lourds comme le cuivre, le manganèse, le fer, le zinc et le molybdène soient nécessaires en quantités infimes pour un métabolisme adéquat dans les organismes vivants, leur concentration dans les êtres vivants pose d'énormes risques pour la santé [81]. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite dont les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Lorsque ces métaux entrent dans le corps des hommes, il y reste pour toujours. Certains d'entre eux sont cancérogènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie. Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne (Figure I.7). L'exposition des humains à des environnements contaminés par des métaux lourds peut entraîner des problèmes respiratoires, le cancer, des maladies de la peau, la paralysie, la perte de dents, des problèmes oculaires, un dysfonctionnement des reins et des poumons, des douleurs musculaires et articulaires et de nombreuses autres complications [89,96].



**Figure I.7 :** Problèmes causés par les métaux lourds [97].

### **I-2-5- Procédés d'élimination des métaux lourds**

Au cours des deux dernières décennies, diverses méthodes ont été développées pour le traitement de l'eau contaminée par des métaux lourds, telles que la précipitation chimique, l'échange d'ions, processus d'osmose inverse, l'adsorption et électrocoagulation. La plupart de ces méthodes présentent des défis variés associés à leur utilisation. L'utilisation de produits chimiques pour le traitement peut être efficace, mais elle est associée à un risque d'introduction d'autres contaminants chimiques dans l'environnement [98].

#### **I-2-5-1- Adsorption**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [99]. De nombreux adsorbants naturels et synthétiques sont utilisés pour le traitement de l'eau et des eaux usées tels que les minéraux argileux, le charbon actif et l'alumine activée [100]. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

#### **I-2-5-2- Processus d'osmose inverse**

Le processus d'osmose inverse est un processus physique dans lequel la membrane est utilisée pour retenir les contaminants. Ce processus nécessite une pression élevée pour faire passer l'eau à travers la membrane [101]. L'efficacité d'élimination des contaminants de ce procédé est élevée mais souffre également de certaines limitations. C'est un processus coûteux qui nécessite un coût initial élevé ainsi qu'un coût de fonctionnement. Il nécessite également un produit chimique spécifique pour l'opération. En plus de cela, une grande quantité d'eau est également rejetée pendant le processus.

#### **I-2-5-3- Échange d'ions**

Le processus d'échange d'ions est utilisé pour la séparation des ions de la solution en utilisant une résine échangeuse d'ions. Dans ce procédé, la solution passe à travers la résine échangeuse de cations et d'anions, où les ions sont séparés en fonction de sa charge superficielle. Ce procédé est généralement utilisé pour le traitement de l'eau et des eaux usées dans les industries. Cependant,

leur principal inconvénient est que leur coût de fonctionnement est élevé car la régénération de la résine est requise après un intervalle régulier [102].

### **I-2-5-4- Electrocoagulation**

L'électrocoagulation est l'une des techniques utilisant l'énergie électrique. Il est utilisé à la fois pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Dans le processus d'électrocoagulation, l'oxydation se produit sur l'anode et la réduction se produit au niveau de la cathode en solution aqueuse lorsqu'un courant est appliqué. Les matériaux d'électrode en aluminium et en fer sont les plus couramment utilisés en raison de ses divers avantages tels que la disponibilité, leur faible coût. Le matériau des électrodes et leur surface, le pH de la solution, la densité de courant et le temps de traitement jouent un rôle important dans le processus d'électrocoagulation, tandis que la présence d'électrolytes et la distance entre les électrodes peuvent également affecter le processus [103]. Le principal inconvénient de cette méthode c'est qu'elle coûte actuellement plus chère que la méthode classique.

### **I-2-5-5- Précipitation chimique**

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présent dans les eaux. On convertira les impuretés en un composé insoluble par ajout d'un précipitant en veillant à satisfaire les conditions physico- chimique conduisant à une précipitation optimale. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des impuretés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité. Bien que cette méthode soit largement utilisée dans les industries, elle présente également certaines limitations telles que les produits chimiques utilisés dans le processus sont corrosifs; l'ajout de produits chimiques de traitement, en particulier la chaux, peut augmenter le volume des boues résiduelles jusqu'à 50% et produire également des fumées de H<sub>2</sub>S à faible pH [104].

### **I-2-6- Normes et réglementation**

Après s'être intéressés à la mesure en continu des polluants majeurs tels que le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), l'oxyde d'azote (NO) et les poussières, les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

L'arrêté du premier mars 1993, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à

l'autorisation, fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement [105]. Cet arrêté s'applique à toutes les installations classées pour la protection de l'environnement, dont font partie la plupart à des activités très polluantes tels que les usines de traitement de surface et les incinérateurs. Cet arrêté a récemment été cassé par une décision de justice, notamment en raison de ses normes trop restrictives en matière de métaux lourds. Ceci nous conforte dans l'idée que la problématique des métaux lourds n'est pas suffisamment prise en compte.

Comme nous vivons aujourd'hui à l'ère de l'industrialisation, l'inquiétude concernant les techniques de traitement de l'eau augmentant de jour en jour. À cet égard, une attention particulière a été accordée à l'élimination des métaux lourds de l'eau [106,107]. La concentration autorisée de certains métaux lourds classés par l'OMS, est répertoriée dans le [tableau I.5](#).

**Tableau I.5** : Concentration de certains métaux lourds autorisée par l'OMS [108,109].

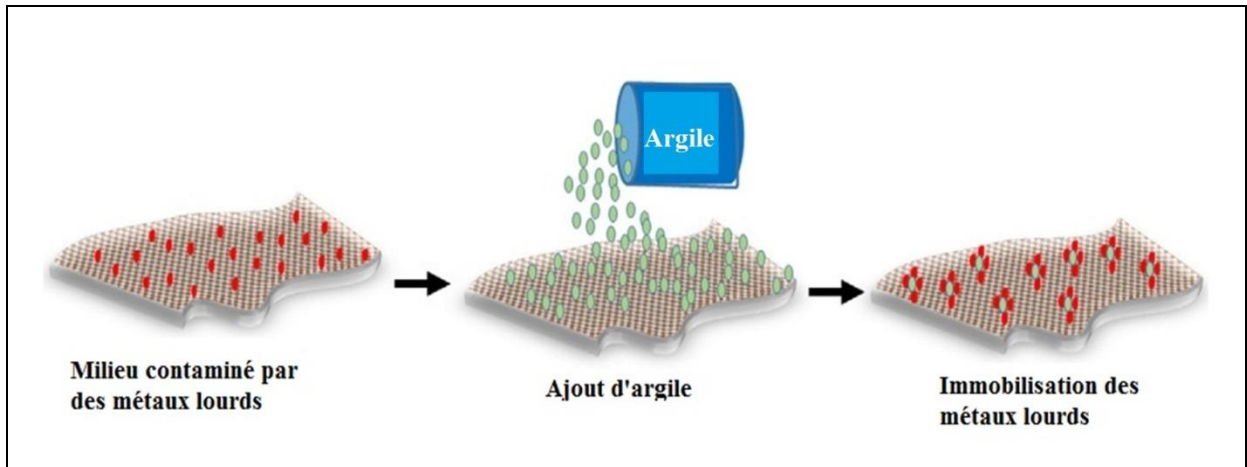
Métaux lourds	Concentration (OMS)
Pb	0.01 mg/L
Hg	0.001 mg/L
As	10 µg/L
Cr	0.05 mg/L
Cd	10 µg/L
Ni	0.2 mg/L
Cu	2 mg/L
Mn	0.2 mg/L
Zn	2 mg/L
Al	0.5 mg/L

### I-3- Procédé d'adsorption

#### I-3-1- Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [110]. L'adsorption peut être définie comme le dépôt d'espèces moléculaires et des atomes sur une surface, comme le montre la [figure I.8](#). Il s'agit d'un processus qui dépend de deux paramètres de base dont (i) l'adsorbant (par exemple l'argile), qui est

la surface sur laquelle les molécules ou les atomes sont déposées et (ii) l'adsorbat, c'est l'espèce adsorbée (métaux lourds dans ce cas).



**Figure I.8** : Représentation graphique du processus d'adsorption des métaux lourds par les minéraux argileux [89].

### I-3-2- Types d'adsorption

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

#### I-3-2-1- Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives (de nature physique), comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules. Elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [111].

#### I-3-2-2- Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a une création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont

établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- soit une liaison covalente.

Le [tableau I.6](#) permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes.

**Tableau I.6** : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption. [110,112,113]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre liquide et solide	Physique - type Van Der Waals	Chimique – type covalent plus caractère ionique
Effet à distance	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche
Energie	Faible	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente

### I-3-3- Mécanisme d'adsorption

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur.

Les interfaces solide-liquide peuvent être définies comme la zone intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide non perturbée. L'étude des interfaces solide-liquide demande donc une bonne connaissance non seulement du comportement du solide massif et de sa surface mais également du liquide en contact. Après quantification de l'élément sorbé sur les solides, différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide sont identifiés au fur et à mesure des études réalisées [114] :

- Précipitation / dissolution ;
- Précipitation de surface ;

- Echange d'ions ;
- Complexation de surface.

La compréhension de ces mécanismes est nécessaire pour pouvoir maîtriser la distribution des substances chimiques entre les phases solides et liquides.

#### **I-3-4- Capacité d'adsorption**

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption.

La capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée par unité de masse d'adsorbant frais dans les conditions opératoires. La capacité d'adsorption à l'équilibre peut être, généralement, exprimée par la relation suivante [115] :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (\text{éq.I.1})$$

Avec :

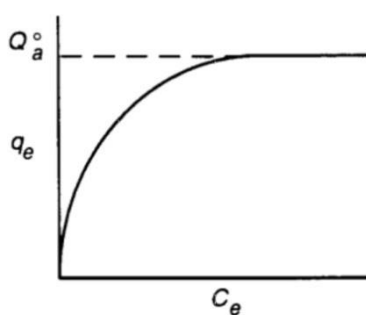
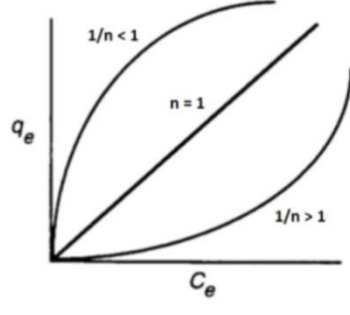
- $C_0, C_e$  : les concentrations initiales et à l'équilibre de soluté [mg/L] ;
- $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre [mg/g] ;
- $V$  : le volume de la solution [L] ;
- $m$  : la masse de l'adsorbant [g].

#### **I-3-5- Isothermes d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption est un modèle qui définit la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre et l'adsorbat restant en solution [116]. Typiquement, la solution contenant l'adsorbat est ajoutée à la quantité connue d'adsorbant. Après avoir conservé suffisamment de temps pour atteindre l'équilibre, la concentration d'adsorbat pourrait être corrélée à la quantité de molécules adsorbées. Par conséquent, la quantité adsorbée à l'équilibre pourrait être tirée par rapport à la concentration à l'équilibre. Dans cette étape, le phénomène d'adsorption régissant le système pourrait être bien décrit en utilisant un modèle isotherme approprié [117]. L'identification du modèle isotherme approprié joue un rôle important dans la conception du système et la modélisation du processus, qui valide le processus d'adsorption du système adsorbat-adsorbant étudié. Il existe de nombreux modèles mathématiques dans la littérature permettant de modéliser les isothermes [118]. Les deux modèles d'isothermes les plus couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich du fait de leur simplicité et de leur concordance avec la

plupart des études effectuées. Ceux-ci sont présentés dans le [tableau I.7](#). Les processus d'adsorption peuvent ainsi être évalués à partir des différents paramètres estimés des modèles.

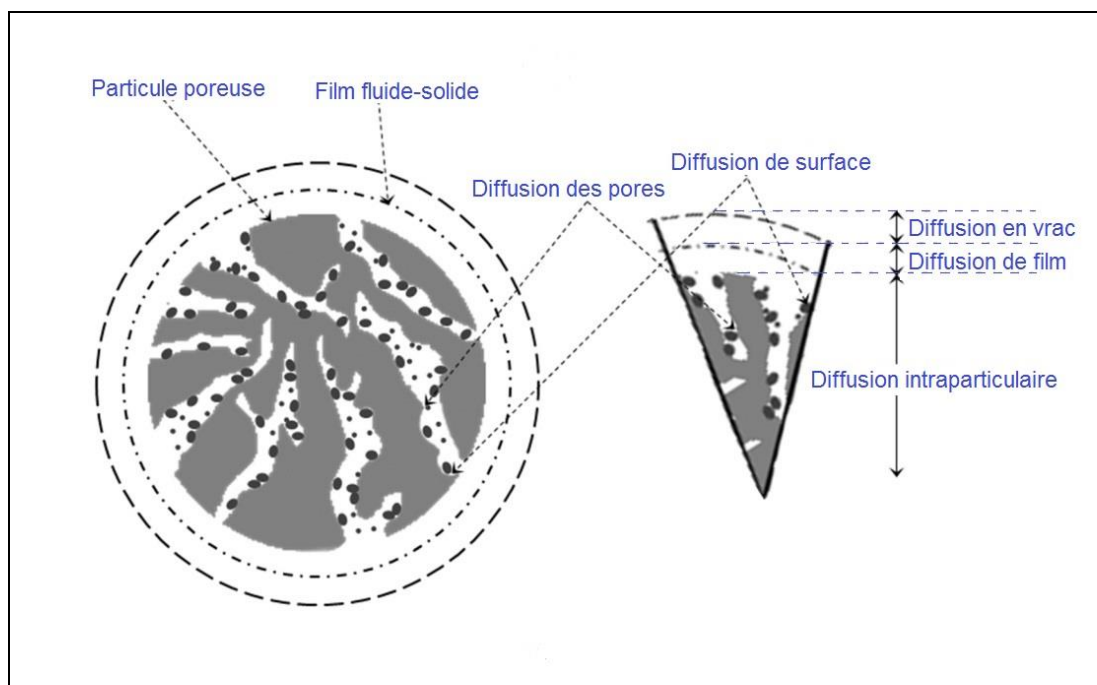
**Tableau I.7 :** Modèles à l'équilibre d'isothermes d'adsorption [119-123].

	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>
<b>Equation</b>	$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$ <p>(<a href="#">éq.I.2</a>)</p>	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$ <p>(<a href="#">éq.I.3</a>)</p>
<b>Paramètres</b>	<p><math>q_m</math> : capacité maximale d'adsorption</p> <p><math>b</math> : constante d'équilibre adsorbat-adsorbant</p>	<p><math>K_f</math> : constante d'adsorption relative à la capacité d'adsorption</p> <p><math>1/n</math> : constante d'adsorption relative à l'intensité de l'adsorption</p>
<b>Hypothèses</b>	<p>Adsorption en monocouche</p> <p>L'adsorption se produit uniquement sur un nombre fini de sites</p> <p>Tous les sites d'adsorption sont équivalents (surface homogène)</p> <p>Pas d'interaction entre les molécules adsorbées</p>	<p>Adsorption en multicouche</p> <p>Une distribution non uniforme de la chaleur et de l'affinité d'adsorption</p> <p>Surface hétérogène</p>
<b>Courbes</b>	 <p>Le graphique illustre l'isotherme de Langmuir. L'axe vertical est noté <math>q_e</math> et l'axe horizontal <math>C_e</math>. La courbe part de l'origine et s'élève de manière concave vers le bas, asymptotiquement approchant une ligne horizontale en pointillés à la hauteur <math>Q_a</math>.</p>	 <p>Le graphique illustre l'isotherme de Freundlich. L'axe vertical est noté <math>q_e</math> et l'axe horizontal <math>C_e</math>. Trois courbes sont représentées : une courbe concave vers le bas pour <math>1/n &lt; 1</math>, une droite passant par l'origine pour <math>n = 1</math>, et une courbe convexe vers le bas pour <math>1/n &gt; 1</math>.</p>

### I-3-6- Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. L'équilibre d'adsorption d'un mélange est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. Ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. Les modèles de diffusion par adsorption sont développés sur la base d'un processus en trois étapes [124]. Dans la première étape, on suppose que la diffusion se produit à travers le film liquide entourant les particules d'adsorbant. Dans la deuxième étape, le mécanisme de diffusion intra-particulaire est supposé être régi par la diffusion dans le liquide contenu dans les pores et le long des parois des pores. Dans la dernière étape, l'adsorption et la désorption ont lieu entre les molécules d'adsorbat et les sites actifs au sein de l'adsorbant.

Le taux total d'adsorption est dicté soit par l'étape (i), soit par l'étape (ii), soit par les taux des deux étapes. La vitesse totale d'adsorption est définie soit par la vitesse de diffusion de la couche limite, soit par la vitesse de diffusion intraparticulaire ou par les vitesses des deux étapes. La [figure I.9](#) montre un schéma de mécanisme impliqué dans l'évaluation du taux d'adsorption d'un système d'adsorption fluide-solide.



**Figure I.9 :** Mécanismes impliqués dans l'évaluation du taux d'adsorption pour le système d'adsorption fluide-solide [125].

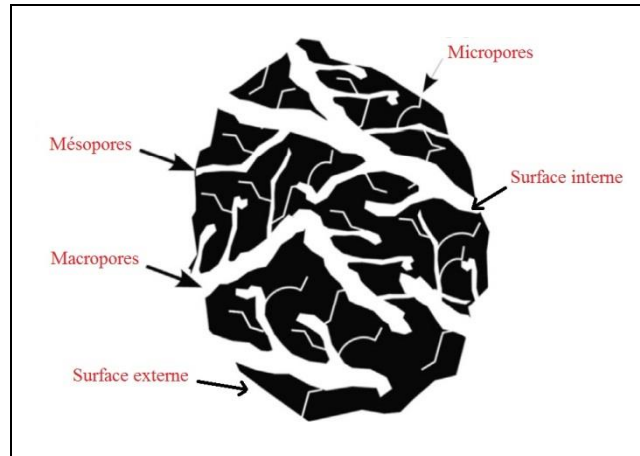
### I-3-7- Éléments influents l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Le pH et la température jouent un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention et de la désorption des espèces chimiques, qui sont plus ou moins mobiles selon aussi leur état d'oxydo-réduction. Par ailleurs, la présence d'ions compétitifs agit défavorablement sur l'élimination des cations métalliques des solutions aqueuses.
- Concentration : l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.
- Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.
- La taille des pores des adsorbants et les diamètres moléculaires des adsorbés sont des facteurs importants du processus d'adsorption. Des études ont indiqué que la plus grande taille des pores conduit à une efficacité d'adsorption plus élevée [126,127].

La classification des pores, proposée par Dubinin et adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) fondée sur leurs tailles, a défini trois catégories de pores [128]:

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
  - les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
  - les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.
- Surface spécifique : par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbé donné. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I.10).



**Figure I.10** : Représentation schématique de la surface interne et externe et de la structure des pores d'un adsorbant [129].

### I-3-8- Adsorbants

#### I-3-8-1- Grands types d'adsorbants

Généralement les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont utilisés bruts ou après un traitement d'activation afin d'augmenter leur porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants [130] : Les adsorbants minéraux : comme les argiles activées (ou terres colorantes) et les zéolites. Les adsorbants organiques : comme les charbons actifs. Les adsorbants biologiques : comme les déchets agricoles et la biomasse.

#### I-3-8-2- Choix de l'adsorbant

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides microporeux, généralement de synthèses, tels que les charbons actifs, les tamis moléculaires carbonés, l'alumine activée, le gel de silice, la zéolithe et les terres décolorantes. Les adsorbants industriels doivent avoir les critères suivants [131] :

- Sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat ;
- Une haute capacité d'adsorption ;
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations ;
- Une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Une grande inertie chimique ;

- Une bonne résistance aux contraintes mécaniques et au contact du fluide ;
- Un prix peu élevé.

### **I-3-8-3- Argiles et minéraux argileux**

#### **I-3-8-3-1- Généralités sur les argiles**

L'argile est une matière naturelle composée principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de  $2\mu\text{m}$ ). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates et quartz.

Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques [132]. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée « feuillet », ces derniers sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waals. Grâce à diverses propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires.

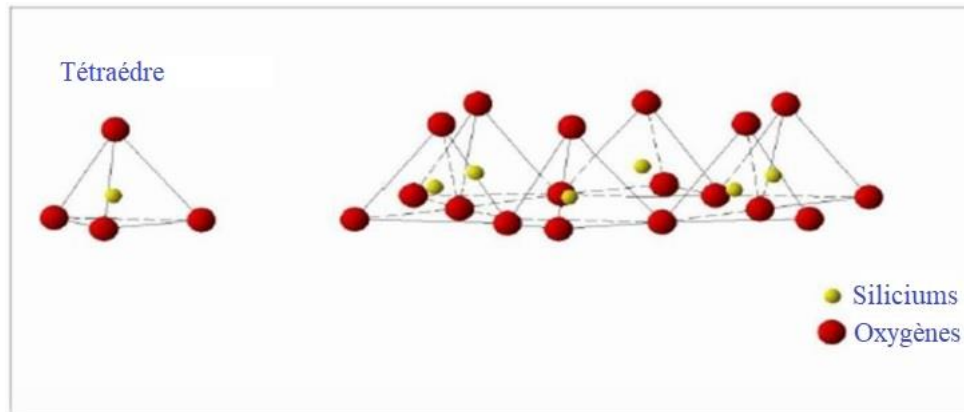
#### **I-3-8-3-2- Structure des minéraux argileux**

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plupart des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches :

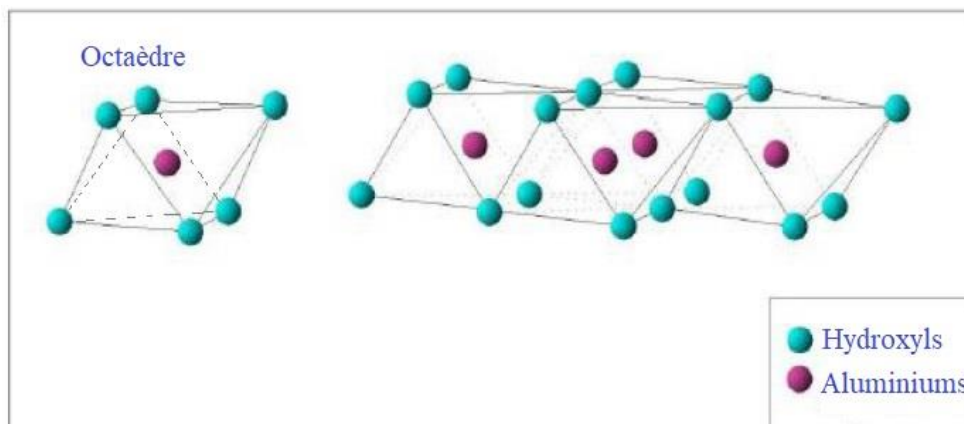
- La couche tétraédrique formée par un atome centrale A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (Figure I.11). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins

en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4.6 Å.

- La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium (ou Mg), entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (Figure I.12). Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5.05 Å.



**Figure I.11 :** Représentation de la couche tétraédrique de l'argile [133].



**Figure I.12 :** Représentation de la couche octaédrique [133].

### I-3-8-3-3- Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est généralement basée sur la structure et l'épaisseur du feuillet (Tableau I.8).

**Tableau I.8** : Classification des principaux groupes de minéraux argileux [134].

<b>Groupe de minéraux Argileux</b>	<b>Espèce minérale</b>	<b>Structure</b> <b>T = Couche de tétraèdres</b> <b>O = Couche d’octaèdres</b>
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O
Smectites  Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O

Nous distinguons quatre groupes :

- Minéraux de type 1 / 1 (feuillelet à deux couches ou séries T : O) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite (Figure I.13).

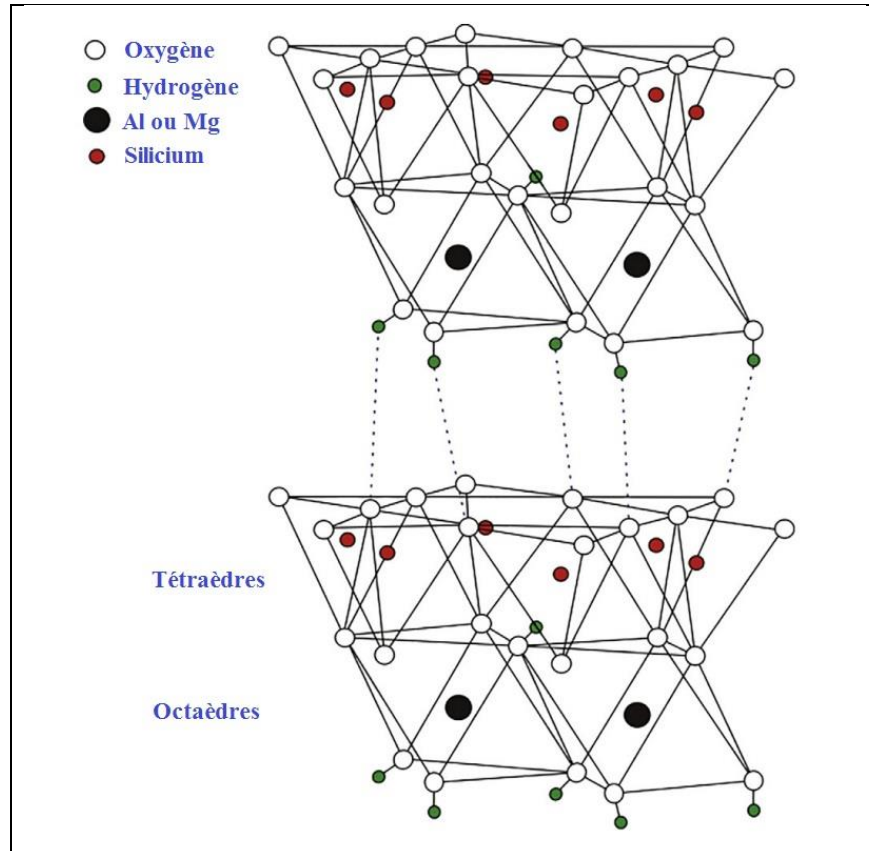


Figure I.13 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite (T-O).

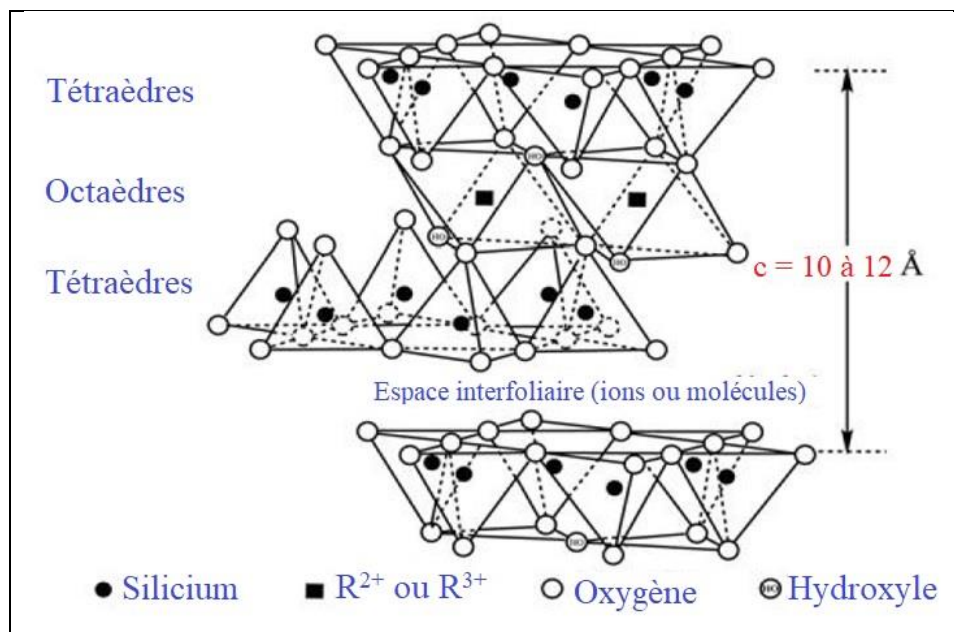
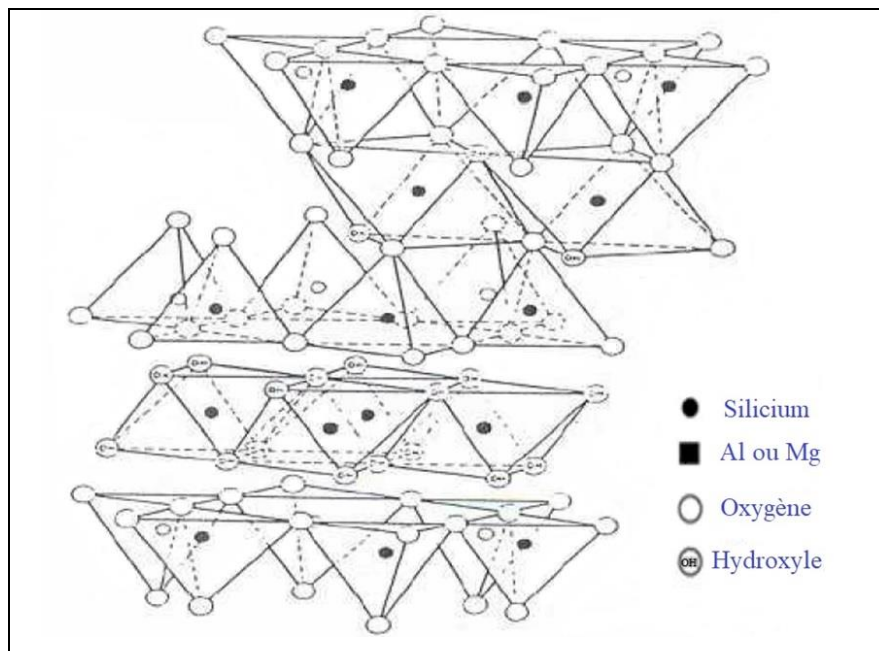


Figure I.14 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type T-O-T.

- Minéraux de type 2 / 1 (feuillet à trois couche ou série T : O : T) : appelés aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å (Figure I.14). Cette série se divise en deux groupes :
  - Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas d=10 Å avec des cations  $K^+$  dans l'espace interfoliaire.
  - Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec d=15 Å.
- Minéraux de type 2 / 1 / 1 (feuillet à quatre couches ou série T : O : T : O) : appelés aussi série à 14 Å (Figure I.15); ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches de tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe du chlorite d=14 Å.



**Figure I.15** : Représentation schématique de la structure d'une argile de type T-O-T-O.

- Minéraux interstratifiés : Ces minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition de deux ou plusieurs feuillets de nature différente dans une séquence verticale. Il existe deux types d'interstratification : interstratification régulière caractérisée par une périodicité d'empilement des différents feuillets et interstratification irrégulière qui correspond à un empilement aléatoire des feuillets de nature différente.

#### **I-3-8-3-4- Propriétés des minéraux argileux**

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont :

- La surface spécifique : Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Les minéraux de la famille des smectites se caractérisent par une surface spécifique très importante par rapport à celle des autres types d'argiles due à leurs propriétés de gonflements. Elle peut atteindre  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  si les particules sont complètement hydratés.
- La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement : Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus au moins importantes. Mais seulement quelques-uns sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstatifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement. Il est à préciser que le gonflement des argiles est tributaire aussi de sa composition puisque ces matériaux sont constitués par des minéraux argileux et d'autres minéraux associés.
- La capacité d'échange cationique : Afin d'établir l'électroneutralité au niveau de l'interface solide-liquide, les charges de surface seront compensées par des ions de charge opposées provenant de la solution, généralement des cations pour les argiles. La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations.

### **I-4- Stratégies d'optimisation par plans d'expériences**

#### **I-4-1- Généralités sur les plans d'expériences**

##### **I-4-1-1- Historique**

La Méthodologie des Plans d'Expériences (MPE) est une méthode qui a été initiée dans les années 20 par Sir R. A. Fisher (statisticien anglais - 1925). Les premiers utilisateurs de cette méthode furent les agronomes qui ont vite compris l'intérêt des plans d'expériences. Vers les années

soixante, grâce aux travaux de Taguchi, les plans d'expériences sont utilisés au Japon dans l'industrie pour améliorer la variabilité des paramètres. Après le Japon les plans d'expériences sont utilisés aux Etats Unis dans les années 80 et en Europe dans les années 90 [135].

### **I-4-1-2- Intérêts des plans d'expériences**

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques ;
- industries mécaniques et automobiles ;
- industries métallurgiques.

Les plans d'expériences ayant pour but la modélisation et l'optimisation de la réponse étudiée en minimisant le nombre d'essais expérimentaux. Donc leur utilisation vise aux buts suivants :

- détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé ;
- optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure ;
- avoir une meilleure précision sur les résultats ;
- prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.

### **I-4-1-3- Rappel de quelques définitions concernant le plan d'expériences**

#### **I-4-1-3-1- Variables explicatives et notion d'interaction**

Les variables explicatives d'une étude sont les paramètres susceptibles de modifier les réponses de cette étude. Si l'effet d'une variable explicative dépend du niveau d'une autre variable explicative, on dit qu'il y a interaction entre ces deux variables explicatives.

#### **I-4-1-3-2- Niveaux d'une variable explicative**

Lorsqu'un facteur varie on dit qu'il change de niveau. La connaissance de l'ensemble de tous les niveaux utilisés par chaque facteur est nécessaire pour la réalisation des expériences. Alors, les niveaux d'une variable explicative sont les différents états que peut prendre cette variable explicative.

#### I-4-1-3-3- Notion d'effet significatif

L'effet d'une variable explicative sur la réponse  $y$  s'obtient en comparant les deux résultats de mesure  $Y_1$  et  $Y_2$  de réponse, mesurée lorsque la variable explicative passe d'un niveau (0) à un niveau (+). Si l'écart entre  $Y_1$  et  $Y_2$  est important on dit que le facteur est influent ou significatif.

#### I-4-1-3-4- Variables codées et variables naturelles

Les variables naturelles (réelles)  $X_i$  sont les valeurs qui correspondent à chaque niveau d'une variable explicative. Pour comparer les effets des variables naturelles sur la réponse, il est nécessaire de les remplacer par variables codées (entre -1 et +1), qui sont sans unité. Le niveau bas est ainsi codé -1 alors que le niveau haut est codé +1.

#### I-4-1-3-5- Notion de surface de réponse

La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure I.16).

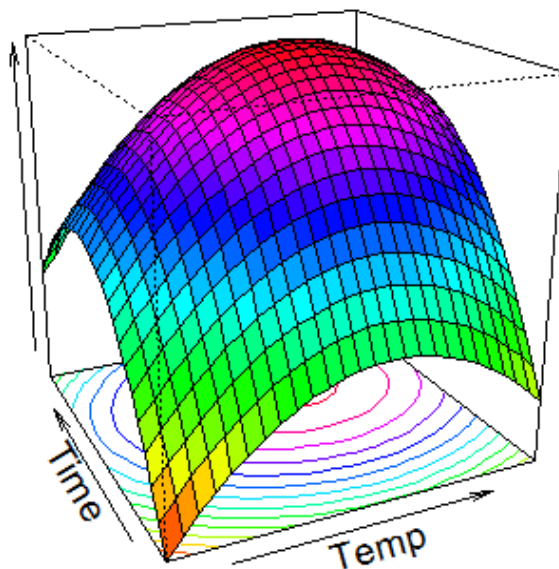


Figure I.16 : Diagramme d'une surface de réponse en 3D.

### I-4-1-3-6- Matrice d'expérience

La matrice d'expérience est un tableau de n lignes et k colonnes, regroupant les conditions expérimentales d'un plan d'expériences, n et k correspondent respectivement au nombre d'expérience et au nombre des variables codées (Tableau I.9). Après, on peut ajouter à droite de la matrice d'expérience une colonne avec les réponses.

**Tableau I.9 :** Matrice d'expériences.

Numéro d'expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	...	X <sub>k</sub>
1	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	...	X <sub>1n</sub>
+	+	+	+	+
+	+	+	+	+
+	+	+	+	+
n	X <sub>n1</sub>	X <sub>n2</sub>	...	X <sub>nk</sub>

## I-4-2- Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR)

### I-4-2-1- Généralités

L'optimisation de procédé cherche à trouver l'ensemble des conditions de fonctionnement pour les variables du procédé qui ont comme conséquence la meilleure performance du processus. La Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR) est une collection de stratégies expérimentales de méthodes mathématiques et statistiques qui permet à un expérimentateur de choisir la meilleure des combinaisons des niveaux des paramètres qui optimise un processus [136-139]. La MSR est une approche d'optimisation développée au début des années 50 par Box et Wilson [140]. De nombreux chercheurs ont contribué à enrichir cette méthode et elle a été introduite en Europe vers les années 1988-1990 [141-143].

L'objectif d'une telle méthodologie est de :

- déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour un système ou un processus ;
- déterminer une région de l'espace des facteurs dans laquelle des caractéristiques de fonctionnement (les réponses) sont satisfaites,

- modéliser et analyser un processus pour lequel la réponse est influencée par plusieurs variables,
- établir une combinaison (équation de la surface de réponse) entre la réponse et les variables indépendantes qui est dans la plupart des cas inconnu.

Cette technique, issue des techniques de plans d'expériences, vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative d'un certain processus ou système. A l'origine, la MSR a été développée pour modéliser des réponses expérimentales [144,145], puis, pour modéliser des expériences numériques (peu développé) vers les années 1995. Mais à cause d'un développement rapide du marché et d'une concurrence importante, ces dernières années les chercheurs ont commencé à utiliser de plus en plus les expériences numériques pour une bonne et simple raison : c'est bien moins cher par rapport aux expérimentations réelles [146-151].

La MSR est basée sur une relation d'approximation entre la réponse mesurée  $y$  et  $n$  variables aléatoires (les facteurs étudiés) en utilisant les données observées d'un processus ou d'un système. La réponse est généralement obtenue par des essais réels. Dans la plupart des cas, la fonction  $Y$  qui est une approximation de la réponse mesurée  $y$ , est un modèle polynomial du premier ou deuxième degré. Généralement le modèle est donné par :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=2}^k b_{ij} X_i X_j \pm \varepsilon \quad (\text{éq.I.4})$$

Ce modèle est appelé surface de réponse et il est très classique pour décrire des phénomènes physiques. Afin de prévoir plus exactement la réponse, un modèle de second ordre est utilisé pour chercher le caractère non linéaire du phénomène étudié.

De même la fonction  $Y$  d'approximation, peut-être écrite sous la forme matricielle comme suit :

$$Y = X \cdot b + \varepsilon \quad (\text{éq.I.5})$$

Dans la relation ci-dessus  $X$  est la matrice de calcul des effets ou la matrice d'expériences, le vecteur  $b$  est le vecteur des coefficients du modèle qui contient seulement les coefficients du modèle qui ne sont pas connus, mais qui sont déterminés généralement en minimisant la somme des carrés des résidus  $\varepsilon$ .

### I-4-2-2- Régression multilinéaire

L'objectif de la régression multilinéaire est de trouver un ensemble de coefficients qui résout le mieux possible le système d'équations ci-dessus (éq.I.5). Si on fait l'hypothèse de moindres carrés [152], on cherche le jeu de coefficients qui minimise la somme des carrés des écarts. Sous la forme matricielle on peut écrire :

$$\varepsilon^t \cdot \varepsilon \quad (\text{éq.I.6})$$

La somme sera minimale, par rapport aux coefficients si :

$$\frac{\partial \varepsilon^t \cdot \varepsilon}{\partial b} = 0 \quad (\text{éq.I.7})$$

En utilisant la méthode de moindres carrés la solution est donnée par :

$$\hat{b} = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot Y \quad (\text{éq.I.8})$$

Cette relation est fondamentale pour la compréhension de l'hypothèse des moindres carrés. Le jeu de coefficients ainsi obtenu, appelé aussi coefficients de régression, est utilisé par la suite pour obtenir les réponses dans tout le domaine d'étude.

$$\hat{Y} = X \cdot \hat{b} \quad (\text{éq.I.9})$$

### I-4-2-3- Recherche globale de l'ajustement du modèle

Si on reprend l'équation (eq I.5) on peut écrire que :

$$Y = \hat{Y} + \varepsilon = X \cdot \hat{b} + \varepsilon \quad (\text{éq.I.10})$$

On peut démontrer aussi que la somme des carrés des réponses mesurées est égale à la somme des carrés de réponses prédites augmentée de la somme des carrés des résidus, soit :

$$Y^t \cdot Y = \hat{b}^t \cdot X^t \cdot X \cdot \hat{b} + \varepsilon^t \cdot \varepsilon \quad (\text{éq.I.11})$$

L'équation I.11 s'appelle l'équation de l'analyse de la variance et elle représente la synthèse de l'analyse statistique.

- la somme des carrés des réponses mesurées ou la Somme des Carrés Totaux (SCT)
- la somme des carrés de réponses prédites ou la Somme des Carrés due à la Régression (SCR).
- la Somme des Carrés de résidus due à l'Erreur (SCE).

Pour évaluer le degré d'explication du modèle par rapport aux réponses mesurées, on établit le rapport  $R^2$ .

$$R^2 = \frac{SCR}{SCT} \quad (\text{éq.I.12})$$

Ce rapport s'appelle coefficient de corrélation multiple, ou coefficient de détermination, il nous donne une indication sur la qualité de l'ajustement. En fait, il représente le rapport entre la variance expliquée par le modèle ou due à la régression (SCR) et la variance totale (SCT). Il nous donne des informations sur l'existence d'une relation linéaire entre les variables considérées.

Le rapport  $R^2$  (éq.I.12) varie entre 0 et 1. S'il vaut zéro c'est que le modèle n'explique rien. S'il vaut 1 c'est que le modèle explique toutes les réponses mesurées. Ce rapport ( $R^2$ ) n'est pas une garantie absolue de la qualité du modèle.

Un coefficient de corrélation nul ne signifie pas l'absence de toute relation entre les variables considérées. Il peut exister une relation non-linéaire. Cependant dans le contexte de la régression multiple, cela pose le problème de la sur-paramétrisation du modèle. Plus on ajoute de variables explicatives (les facteurs), plus le  $R^2$  augmente, même si les nouvelles variables explicatives sont très reliées à la variable dépendante (la réponse). Tout dépend du nombre de résultats et du modèle choisi. Pour éviter ce phénomène, on calcule le coefficient  $R^2$  ajusté.

#### **I-4-2-4- $R^2$ ajusté**

Par définition, ce coefficient  $R^2$  ajusté ( $R_A^2$ ) est donné par la relation [145] :

$$R_A^2 = 1 - \frac{SCE/(N - p - 1)}{SCT/(N - 1)} \quad (\text{éq.I.13})$$

Où :

- p est le nombre de facteurs
- N correspond au nombre total de simulations du plan d'expériences.

#### **I-4-3- Plan Composite Centré (PCC)**

##### **I-4-3-1- Matrice d'expérience**

Concernant les plans d'expériences, il existe différents types. Nous décrivons celui qui a un intérêt pour notre étude : c'est le plan composite centré avec l'isovariance par rotation.

La principale propriété d'un plan composite centré avec l'isovariance par rotation est que la variance de l'estimation d'un essai est une fonction polynomiale de la distance de l'essai au centre

du domaine (point de coordonnées  $(0,0,\dots,0)$ ). L'isovariance par rotation nécessite au moins un point au centre ( $r \geq 1$ ).

La matrice d'expérience d'un plan composite centré à  $k$  facteurs est composée de trois parties :

- La première partie comprend  $N_F = 2^k$  expériences. Elle représente la matrice d'expérience d'un plan factoriel complet à  $k$  facteurs.
- La deuxième partie est composée de  $N_A = 2k$  expériences aux points axiaux à une distance  $\pm\alpha$  du centre.
- La troisième partie est constituée de  $N_0$  expériences au centre.  $N_0$  est lié à  $\alpha$  par la relation suivante :

$$\alpha^2 = [2^{k-2} (2^k + 2k + N_0)] - 2^{k-1} \quad (\text{éq.I.14})$$

La matrice d'expérience du plan composite centré comprend  $N$  expériences d'où :

$$N = 2^k + 2k + N_0 \quad (\text{éq.I.15})$$

#### **I-4-3-2- Détermination des paramètres du plan**

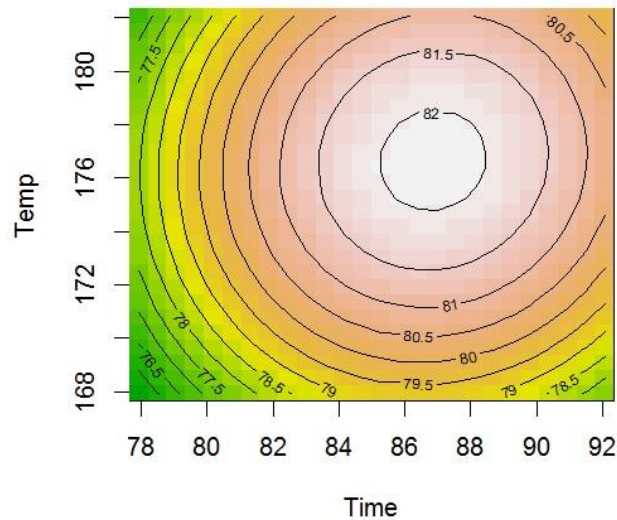
$N$  est le nombre d'essai du plan, le paramètre  $\alpha$  est supérieur à 1 et est calculé grâce à la formule  $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$ . (Pour  $k=3$ ,  $\alpha=1.682$ ).

Le domaine de variation des facteurs est ramené à  $[-\alpha, +\alpha]$ . Ainsi, un facteur variant dans l'intervalle  $[-1.682 ; +1.682]$  sera découpé en 5 niveaux : -1.682, -1, 0, +1, +1.682.

#### **I-4-3-3- Courbes d'isoréponses**

Après la détermination du modèle et la vérification de sa validité, les courbes d'isoréponse peuvent être tracées à l'intérieur du domaine expérimental ([Figure I.17](#)). Ces courbes représentent des plans pour surfaces de réponse c'est-à-dire la représentation graphique des résultats (modèle estimé) pour pouvoir en tirer des optimums.

Dans le présent travail, les plans d'expériences ont été utilisés pour déterminer les conditions optimales de l'adsorption multi-réponse (système multi-métallique) des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur le phosphogypse à partir de solutions aqueuses. Ainsi, une argile naturelle a été considérée comme référence pour une étude comparative avec le phosphogypse et aussi testé pour l'optimisation multi-réponse de la purification de l'acide phosphorique (système multi-métallique).



**Figure I.17 :** Représentation d'une courbe d'isoréponse.

### I-5- Conclusion

Le phosphogypse est considéré comme un sous-produit de la réaction de la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide et présente un sérieux problème de stockage à valoriser. Ainsi, dans ce procédé, les impuretés du minerai réagissent également avec l'acide sulfurique et pénètrent dans l'acide sous forme d'impuretés telles que les métaux lourds. Par conséquent, l'acide phosphorique impur ne peut pas être utilisé et doit être purifié. Dans la suite de ce travail, nous allons essayer d'envisager des possibilités pour la valorisation du phosphogypse et de l'acide phosphorique. La première partie concerne l'utilisation du phosphogypse comme un adsorbant capable d'éliminer les métaux lourds des solutions aqueuses en étudiant l'influence de quelques paramètres tels que le temps de contact, la température et le pH de la solution sur l'efficacité d'élimination des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II). Ainsi, la détermination des paramètres optimaux du processus d'adsorption compétitive en utilisant la méthodologie de surface de réponse en se basant sur un plan d'expérience composite centré (optimisation multi-réponse). La deuxième partie consiste à purifier l'acide phosphorique en utilisant une argile naturelle pour l'élimination des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II). Le processus d'adsorption a été étudié en fonction des paramètres d'influence tels que la température, la masse de l'argile naturelle et le temps de contact. Finalement, la réalisation d'une optimisation multi-réponses de processus d'adsorption des ions de la solution d'acide en utilisant la même méthodologie et le même plan d'expérience.

**CHAPITRE II :**

**Etude de la sélectivité et de la compétitivité  
d'adsorption des métaux lourds Cd(II), Cu(II) et Zn(II)  
sur le phosphogypse**

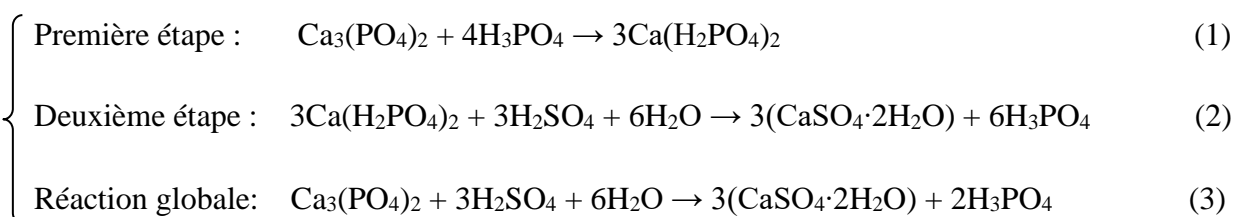
## II-1- Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier la sélectivité et la compétitivité d'adsorption des métaux lourds Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur le phosphogypse. En premier temps, le phosphogypse a été préparé selon le procédé par voie humide de la fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate tricalcique et utilisé comme un adsorbant pour l'élimination des ions cadmium, cuivre et zinc des solutions aqueuses. Ensuite, ce matériau a été caractérisé par l'analyse thermique (ATG-ATD), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS). L'effet du temps de contact, du pH initial des solutions d'ions métalliques et de la température sur le processus d'adsorption a été étudié. Aussi, l'étude cinétique du pseudo-premier et pseudo-second ordre et les isothermes d'équilibre selon les modèles de Langmuir et Freundlich sont encore présentées. En deuxième temps, la sélectivité et l'adsorption compétitive des ions métalliques sur le phosphogypse, pour le mélange ternaire, ont été étudiés et comparés à l'adsorption non compétitive. Finalement, le phosphogypse et l'argile naturelle ont été utilisés comme adsorbants pour comparer leurs comportements d'adsorption des ions Cd(II).

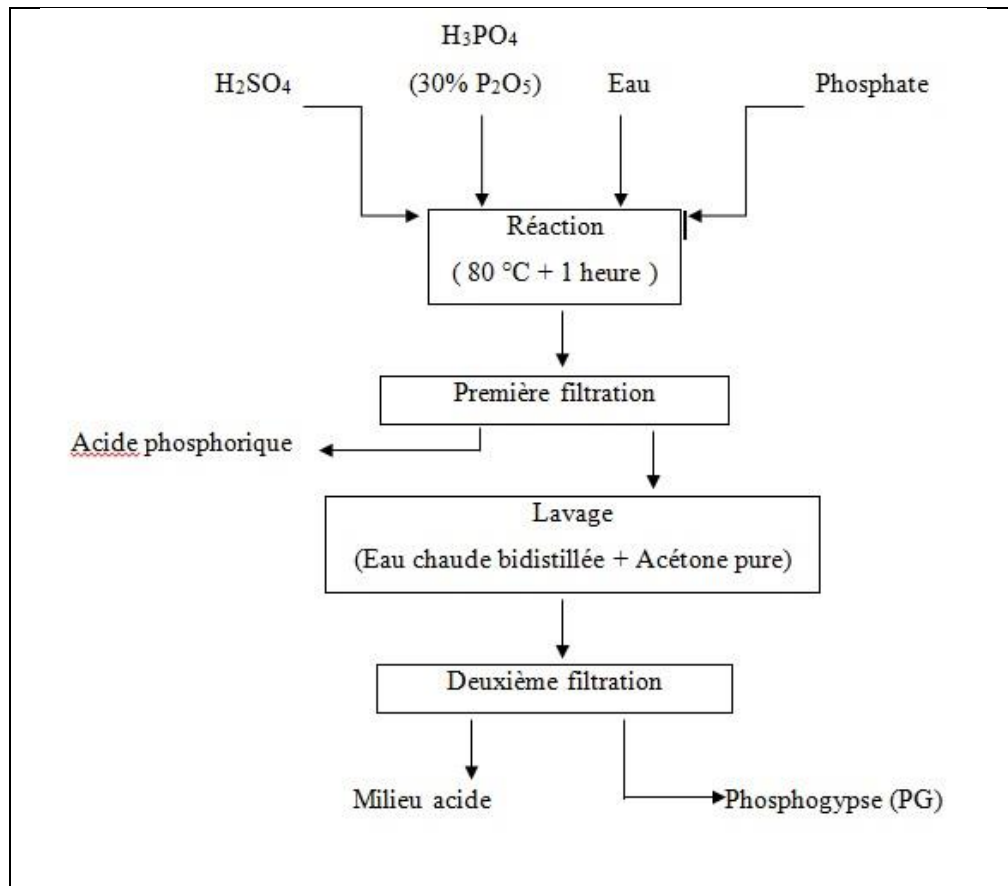
## II-2- Matériels et méthodes

### II-2-1- Préparation du phosphogypse

Le phosphogypse utilisé dans ce travail a été préparé par voie humide. La réaction se fait en deux étapes ([Annexe II](#)) suivante :



Dans un ballon tricol à fond rond, une quantité de phosphate est attaquée avec l'acide sulfurique en présence d'acide phosphorique industriel très dilué (20% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). La solution préparée a été agitée mécaniquement à 80°C. Après 1 heure de maturation, la solution a été filtrée à chaud pour récupérer le premier filtrat qui est l'acide phosphorique [6]. Le phosphogypse a été lavé avec de l'eau chaude bidistillée et de l'acétone pure, puis séché à 80°C au four pendant 12 h ([Figure II.1](#)). La méthode de préparation du phosphogypse est indiquée sur le [schéma II.1](#).



**Schéma II.1** : Schéma de préparation du phosphogypse.



**Figure II.1** : Phosphogypse préparé par voie humide.  
(pH= 2.02, Humidité = 8.5%)

### II-2-2- Caractérisation du phosphogypse

Plusieurs techniques d'analyse avancées ont été utilisées pour la caractérisation du phosphogypse à savoir :

- Analyse thermique (ATG-ATD) ;
- Analyse par la diffraction des rayons X (DRX) ;
- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- Microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS).

Les principes et les modes opératoires de ces méthodes sont donnés respectivement dans l'[annexe III](#), [annexe IV](#), [annexe V](#) et [annexe VI](#). Les analyses ont été effectuées au niveau du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique – Rabat (CNRST) et la Faculté des Sciences de Rabat (FSR).

### **II-2-3- Réactifs chimiques et expériences d'adsorption**

#### **II-2-3-1- Réactifs chimiques**

Les réactifs chimiques utilisés pour préparer les solutions mères d'ions de métaux lourds [IML] (1000 mg/L) sont le sulfate de zinc heptahydraté ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), le chlorure de cadmium hydraté ( $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et le sulfate de cuivre pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Ces solutions ont été préparées à chaque fois par dilution des solutions mères avec de l'eau distillée avant utilisation.

#### **II-2-3-2- Protocole expérimental**

Pour la cinétique d'adsorption compétitive et non compétitive, le mélange de la solution d'essai 100 ml (200 mg/l) et de phosphogypse (2 g) a été agité par un agitateur à 150 tr/min et à  $(25 \pm 2)$  °C en continu pendant 3 h. Des prélèvements ont été faits après 5, 10, 20, 40, 60, 120 et 180 minutes d'intervalle. La suspension a été filtrée. Ensuite, la teneur en métaux a été analysée ([Figure II.2](#)) en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique ICP-AES ([Annexe VII](#)) [153].

Afin d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du cadmium, cuivre et zinc sur le phosphogypse, des solutions monométalliques de 100 mL, dont la concentration est 200 mg/L, ont été utilisées à pH variant entre 2 et 12 et à une température égale à  $(25 \pm 2)$  °C. Lors des expériences, la masse du phosphogypse a été maintenue constante (2 g) et le temps d'agitation a été déterminé à 1 h. Les ajustements de pH ont été effectués en utilisant l'acide chlorhydrique 0.1 N (HCl) et l'hydroxyde de sodium 0.1 N (NaOH).

Pour l'étude comparative de l'élimination du cadmium par adsorption sur le phosphogypse et l'argile naturelle, l'argile utilisée a été collectée dans la région de "Oulja" à Salé. L'argile a été préparée par séchage à l'air et broyée à l'aide d'un mortier et un pilon et tamisée ensuite à travers un tamis de 60  $\mu\text{m}$ .

### II-2-3-3- Calcul de la capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption du phosphogypse a été déterminée pour les solutions de mélange monométalliques (Cd(II) ou Cu(II) ou Zn(II)) et multi-métalliques (Cd(II) et Cu(II) et Zn(II)). Afin d'obtenir la capacité d'adsorption, la quantité d'ions adsorbés par masse de phosphogypse (mg/g) a été évaluée en utilisant l'expression suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (\text{éq.II.1})$$

Où  $q_e$  est la quantité de métal lourd adsorbée à l'équilibre (mg/g);  $C_0$  est la concentration initiale de métal lourd (mg/L);  $C_e$  est la concentration à l'équilibre de métal lourd (mg/L);  $V$  est le volume du mélange réactionnel;  $m$  est la masse de PG (g).

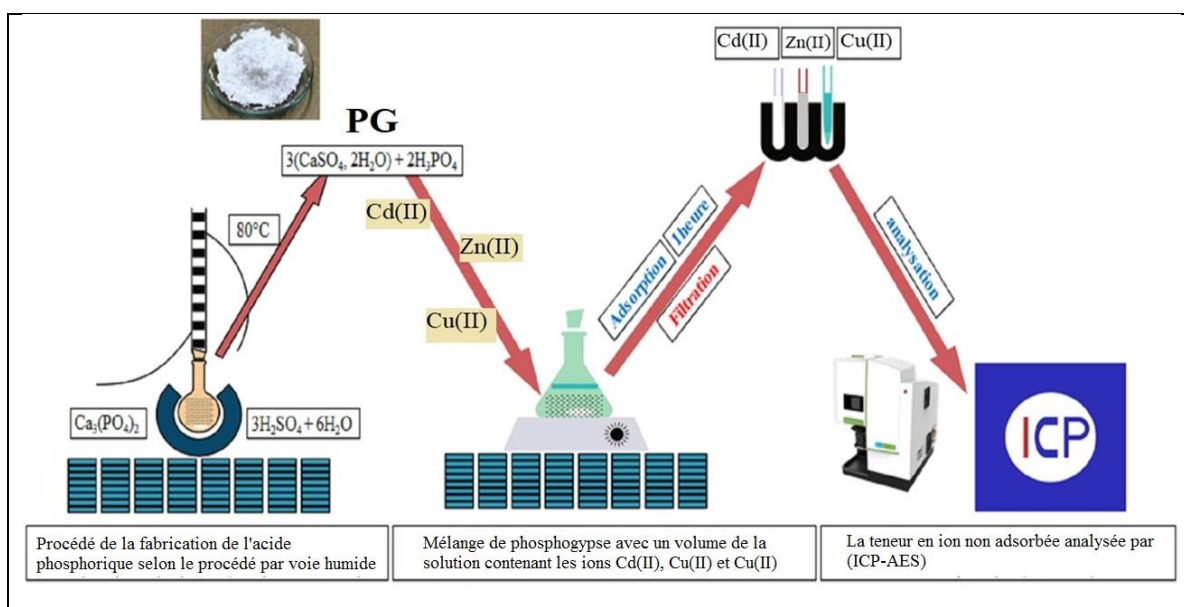


Figure II.2 : Protocole expérimental.

## II-3- Résultats et discussion

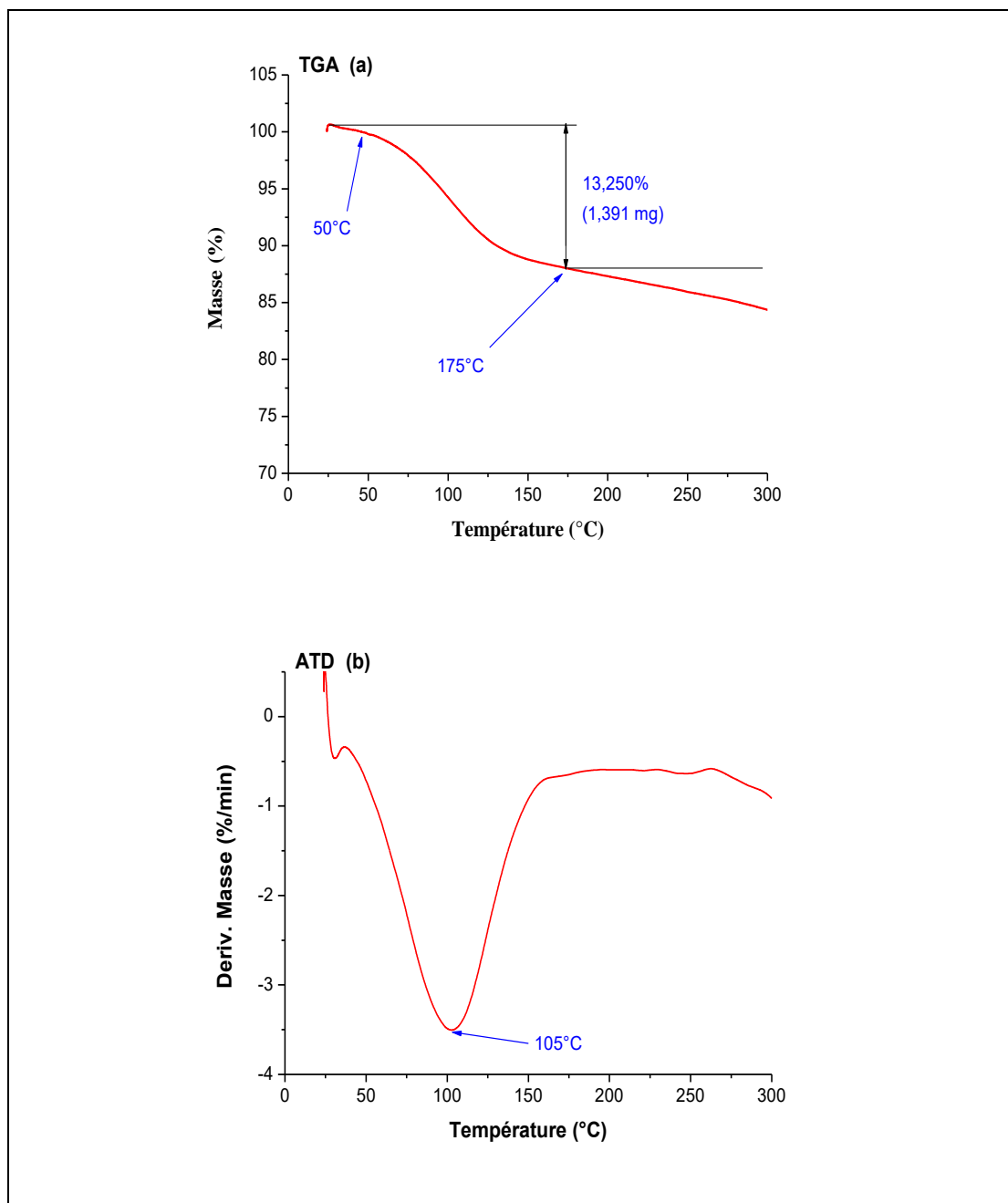
### II-3-1- Adsorbant : Phosphogypse

Afin de comprendre le comportement d'adsorption du phosphogypse, une caractérisation morphologique et microstructurale a été réalisée.

#### II-3-1-1-Analyse thermique (ATG-ATD)

L'analyse thermique différentielle ATD couplée à l'analyse thermogravimétrique ATG (Figure II.3) permet de déterminer le pourcentage de  $\text{H}_2\text{O}$ . L'analyse est effectuée sur environ 10.5 mg

d'échantillon. L'élévation de température varie de la température ambiante jusqu'à 300°C. L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage a permis de distinguer des pics importants sur la courbe.



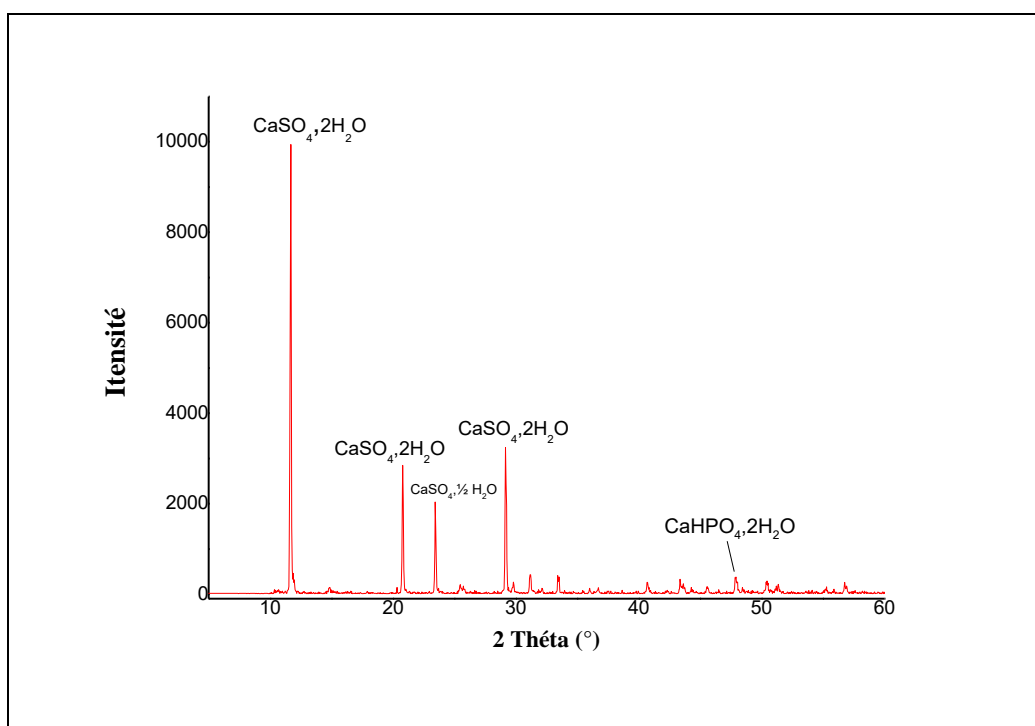
**Figure II.3 :** Analyse thermogravimétrique (ATG-ATD) pour le PG préparé.

La déshydratation du PG se déroule en plusieurs étapes. On retrouve, comme attendu, les pics relatifs à la déshydratation du PG de façon distincte et précise. D'après la [figure II.3](#), il apparaît qu'entre 50 et 80°C, il y a une légère perte de masse, d'environ 3%, due à l'humidité. La

déshydratation de 14% (de perte de masse) n'est obtenue qu'après chauffage de l'échantillon plus de deux heures 30 min à 175°C, montrant l'élimination totale de l'eau de cristallisation (les deux molécules d'eau de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Les deux pics endothermiques entre 80 et 175°C relatifs à la déshydratation du PG en semihydrate puis du semihydrate en anhydrite III ne sont pas dissociés [154,155]. Dans cette section, nous montrons que l'échantillon préparé (PG) est un di-hydrate.

### II-3-1-2- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X de PG est représenté sur la [figure II.4](#). L'analyse de ce diagramme montre que les principales phases observées sont celles du sulfate de calcium di-hydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) situé à  $2\theta = 11^\circ$ ,  $21.2^\circ$  et  $29^\circ$  et l'hémi-hydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) situé à  $2\theta = 23.55^\circ$ , avec la présence d'un pic caractéristique de la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) situés à  $2\theta = 48^\circ$ . Cette étude cristallographique réalisée montre que le phosphogypse a une structure cristalline bien définie avec la majorité des cristaux de forme rhombique et hexagonale [156].



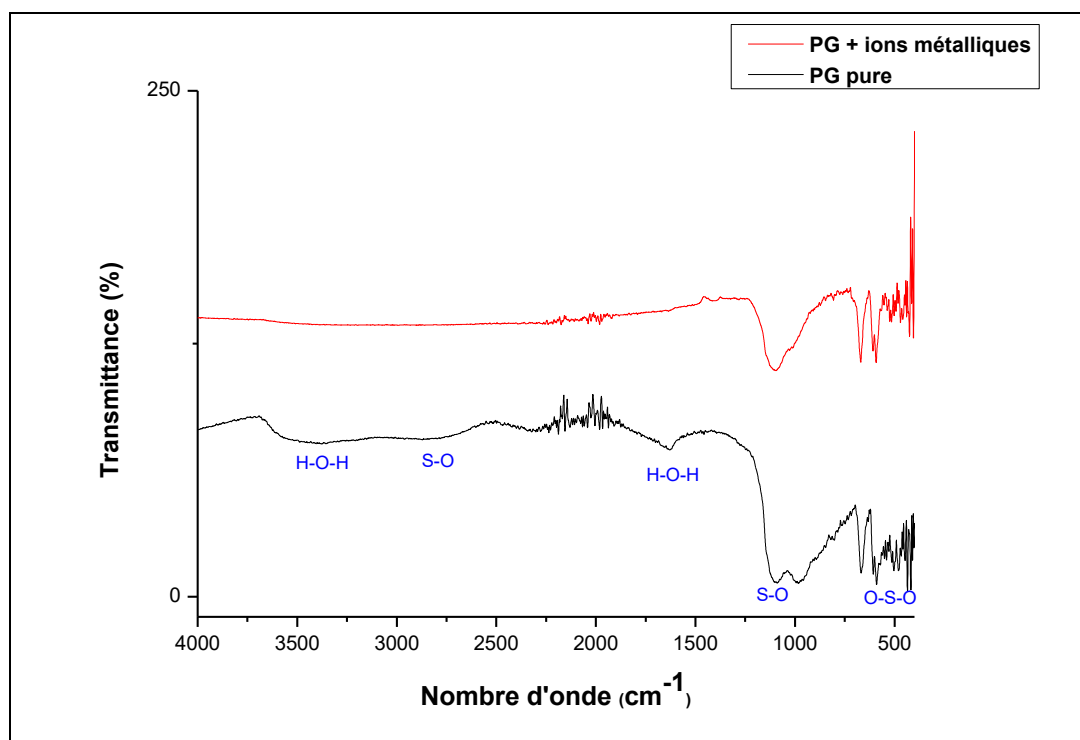
**Figure II.4 :** Diagramme de diffraction des rayons X du phosphogypse.

### II-3-1-3-Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge du PG avant et après l'adsorption compétitive de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sont enregistrés dans la zone  $(4000-400)\text{ cm}^{-1}$  ([Figure II.5](#)). Selon les résultats disponibles dans la littérature, le spectre obtenu avant adsorption montre l'existence des bandes

d'absorption situées à  $3510\text{ cm}^{-1}$  et  $1628.55\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations O–H, ces bandes montrent la présence d'eau de cristallisation [157]. Les bandes IR situées à  $1089.85\text{ cm}^{-1}$  (bandes vibratoires  $\nu_4$  S–O) et  $661\text{ cm}^{-1}$  (bandes vibrationnelles  $\nu_4$  de O–S–O) sont attribuées fondamentalement aux composés inorganiques du soufre [25,158].

Après adsorption d'ions métalliques, on observe un déplacement des bandes caractéristiques de O–S–O et S–O et une variation de l'intensité de certaines bandes de vibration, notamment dans la zone  $(4000-1600)\text{ cm}^{-1}$ , ce qui peut confirmer le processus d'adsorption d'ions métalliques sur la surface du PG. Ceci montre que l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) modifie clairement l'intensité de ces bandes et que les décalages de bande proviennent probablement d'un changement dans l'environnement des groupes fonctionnels dans le PG et montrent que les ions métalliques sont peut être échangés sous forme de métal-SO<sub>4</sub>.

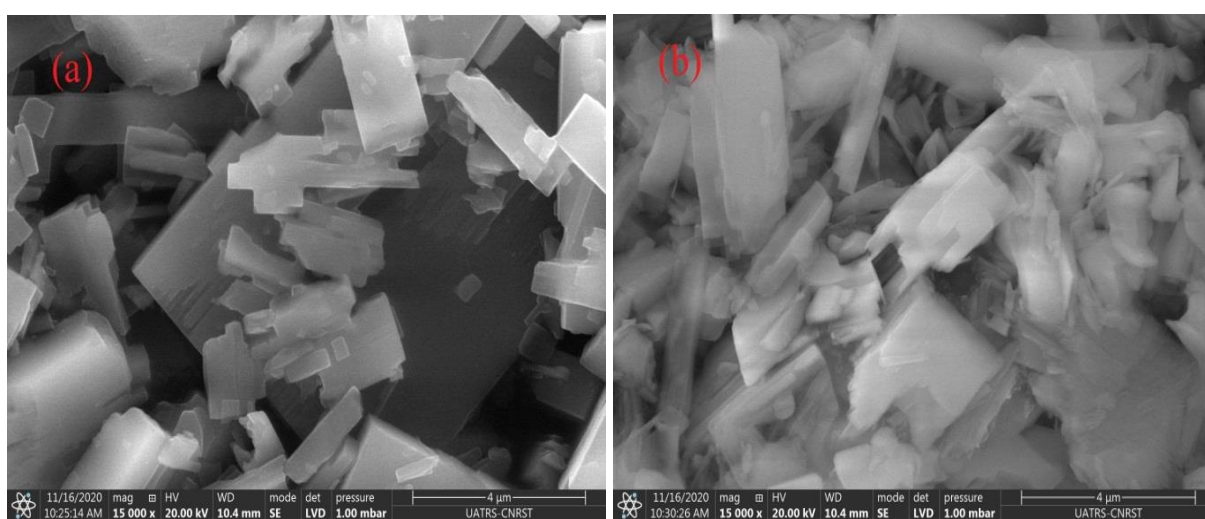


**Figure II.5** : Spectres FT-IR du phosphogypse avant et après l'adsorption compétitive de Cd(II), Cu(II) et Zn(II).

#### II-3-1-4- Caractéristiques morphologiques

Les caractéristiques morphologiques du PG ont été évaluées en utilisant un microscope électronique à balayage. Les images MEB avant et après l'adsorption de Cu(II), Cd(II) et Zn(II) sur le phosphogypse sont données sur la [figure II.6](#).

Comme le montre la [figure II.6\(a\)](#), le phosphogypse est constitué de particules fines avec une distribution variable des grains de tailles variées. Les cristaux sont de forme tabulaire et de longueur comprise entre 10 et 200  $\mu\text{m}$ . Les particules du phosphogypse contenant des pores ouverts, ce qui peut favoriser l'adsorption des métaux. Une étude de porosité concernant l'analyse du phosphogypse par distribution de la taille des pores d'adsorption a été réalisée. Les résultats indiquent que la surface totale des pores des micropores, mésopores et macropores est d'environ 1.47%, 78.32% et 20.21%, respectivement [158]. La comparaison des images de phosphogypse avant et après l'adsorption de Cu(II), Cd(II) et Zn(II) montre que les ions métalliques semblent couvrir la surface du phosphogypse et pénétrer dans les cristaux ([Figure.II.6\(b\)](#)).



**Figure II.6 :** Images MEB de PG (a) avant l'adsorption ; (b) après adsorption compétitive de Cd(II); Cu(II) et Zn(II).

### II-3-1-5- Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS)

EDXS est une technique analytique qui peut être ajoutée à la microscopie électronique à balayage (MEB) pour générer une analyse élémentaire sur des zones aussi petites de quelques nanomètres de diamètre. L'analyse EDXS du phosphogypse a été présentée sur la [figure II.7\(a\)](#). Sur cette figure, les pics de cadmium, cuivre et zinc montrent que les ions métalliques étaient liés sur la surface du PG ([Figure II.7\(b\)](#)). Certains pics d'ions métalliques sont très petits, ce qui en déduit l'adsorption de surface par les forces de Vander Walls. Le carbone provient de la grille support de l'échantillon. Dans l'ensemble, les résultats des analyses EDXS et MEB montrent que les ions métalliques sont capables de se lier à l'adsorbant étudié (PG).

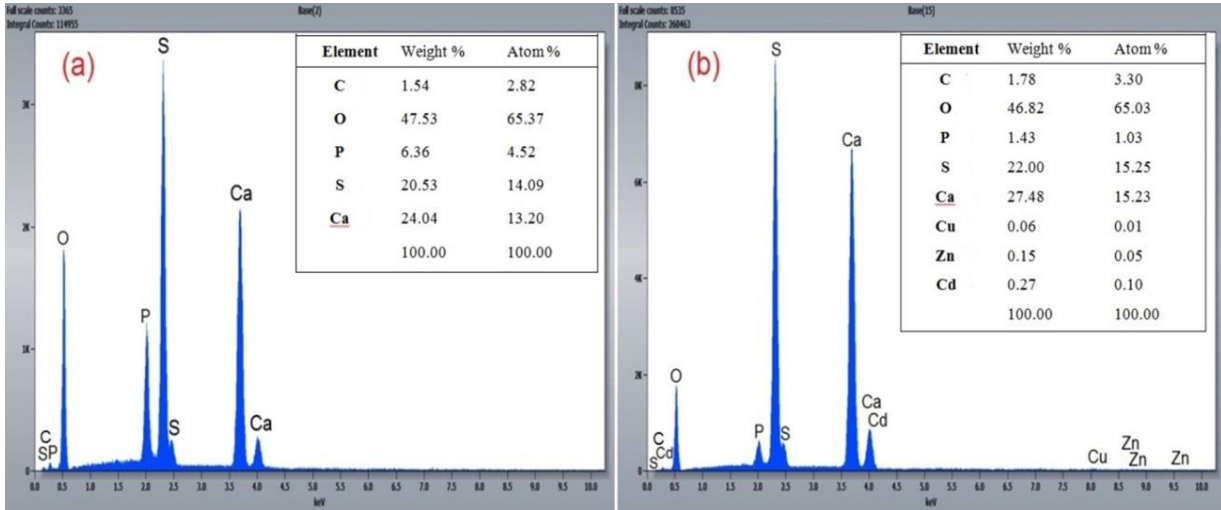


Figure II.7 : EDXS du PG avant (a) et après (b) adsorption compétitive d'ions métalliques.

### II-3-2- Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important qui détermine la cinétique d'adsorption d'un adsorbat à une concentration initiale donnée. L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions de métaux lourds par le phosphogypse a été étudié pendant 3 heures.

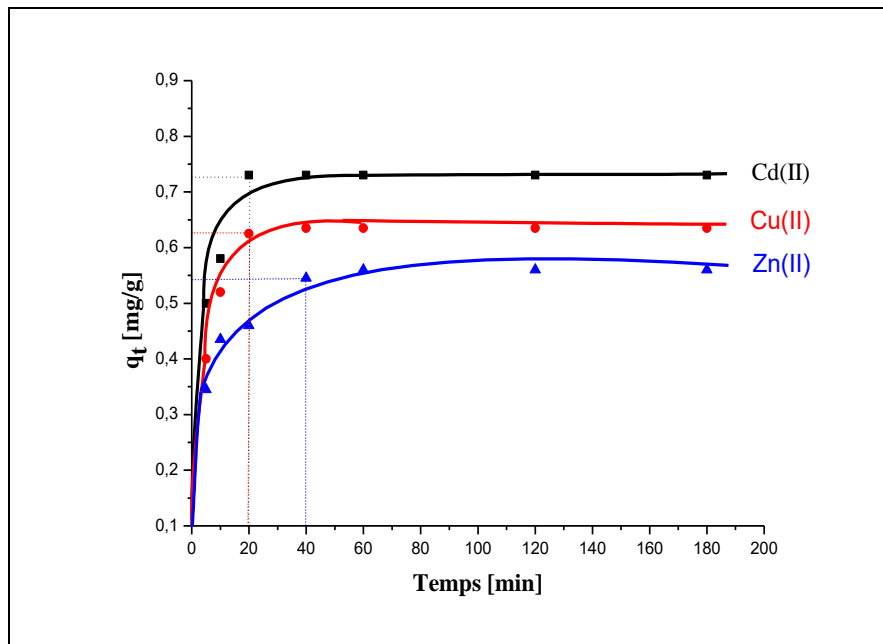


Figure II.8 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions de métaux lourds par PG.

( $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ;  $m \text{ (PG)} = 2 \text{ g}$ ; température =  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ )

Le temps optimal pour l'élimination du cadmium, du cuivre et du zinc a été déterminé à 20 min pour Cd(II) et Cu(II), et 40 min pour Zn(II) (Figure II.8). L'équilibre est atteint avec une capacité de rétention  $q_e = 0.73$  mg/g pour les ions métalliques Cd(II),  $q_e = 0.63$  mg/g pour les ions Cu(II) et  $q_e = 0.54$  mg/g pour les ions Zn(II). À la suite des études expérimentales, on constate que les quantités de cadmium, de cuivre et de zinc adsorbées augmentent avec le temps de contact jusqu'à l'équilibre, mais cette tendance est plus remarquée pour le Cd que pour les autres métaux. La cinétique d'adsorption rapide constatée peut être expliquée par le fait qu'au début d'adsorption le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après le temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds par le phosphogypse.

### II-3-3- Études cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est utilisée afin d'expliquer le mécanisme et les caractéristiques d'adsorption. Deux modèles cinétiques ont été proposés dans l'analyse des données d'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur le phosphogypse : modèle de pseudo-premier ordre et modèle de pseudo-second ordre.

#### II-3-3-1- Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

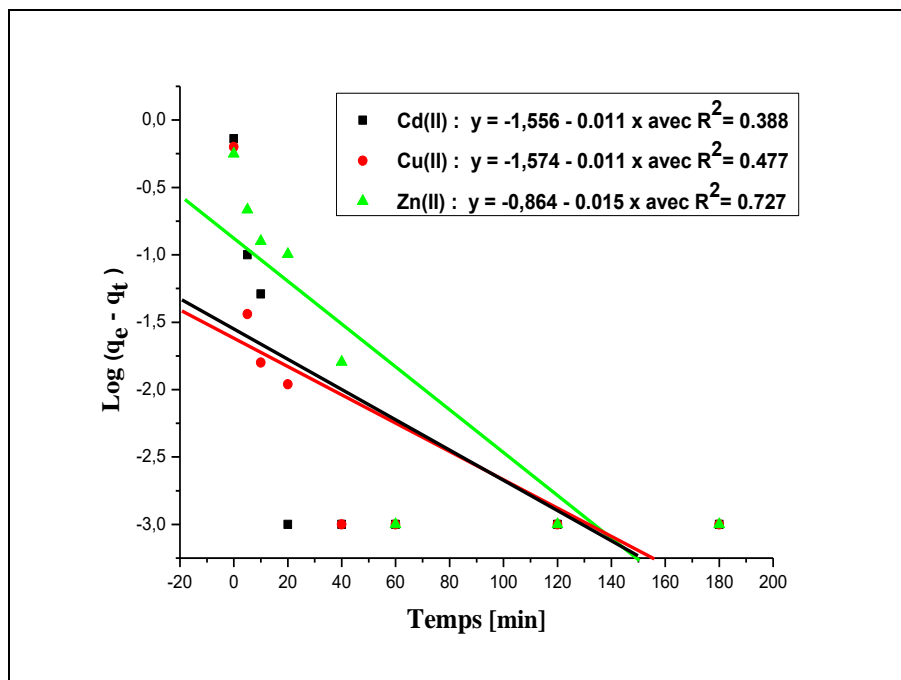
L'équation proposée par Lagergreen [159] et Ho [160] en utilisant la cinétique de réaction du premier ordre est présentée ci-dessous :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{éq.II.2})$$

Par intégration de cette loi de vitesse, cette équation devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (\text{éq.II.3})$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_t$  est la quantité de métal lourd adsorbée au temps  $t$  (mg/g); et  $q_e$  est la quantité de métal lourd adsorbée à l'équilibre (mg/g). Afin de calculer les constantes de vitesse d'adsorption, la cinétique de réaction du premier ordre a été appliquée. Les constantes de vitesse ( $k_1$ ) ont été calculées à partir des pentes des courbes et l'ordonnée à l'origine égale à  $\log q_e$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.9.



**Figure II.9** : Modèles cinétiques de l'adsorption du pseudo-premier ordre.

### II-3-3-2- Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Les données d'adsorption ont également été évaluées selon la cinétique de réaction du pseudo-second ordre proposée par Ho et McKay [161]. L'expression du modèle s'écrit comme suit :

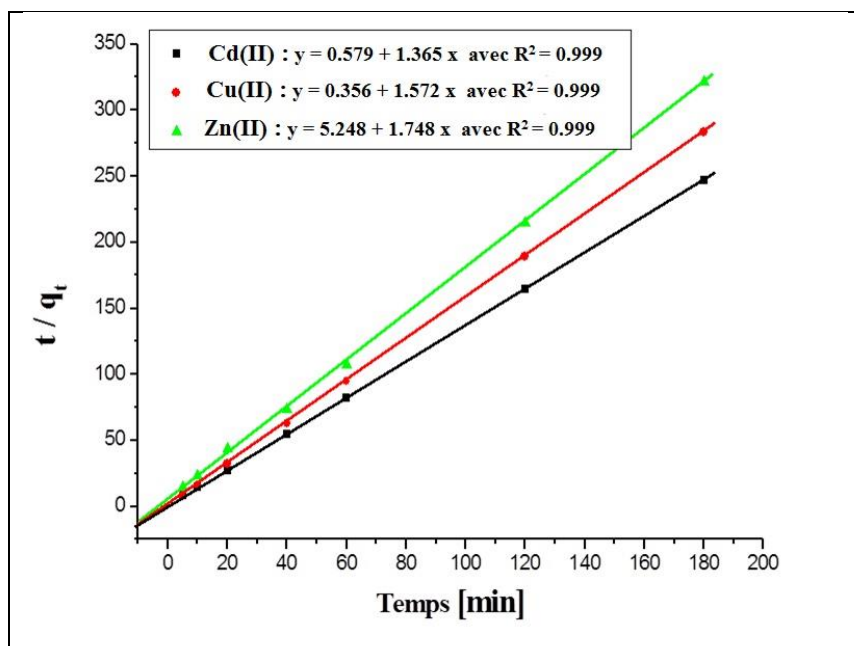
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{éq.II.4})$$

La forme linéaire de cette équation est donnée par:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{éq.II.5})$$

Où  $k_2$  est la constante de réaction du second ordre ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ).

Une cinétique de pseudo-second ordre a également été appliquée pour les données expérimentales de chaque métal. Les courbes du tracé de  $\frac{t}{q_t}$  par rapport à  $t$  sont linéaires avec la pente est égale à  $\frac{1}{q_e}$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $(\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2})$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la [figure II.10](#).



**Figure II.10** : Modèles cinétiques de l'adsorption du pseudo-second ordre.

Les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de vitesse de pseudo-premier et second ordre, et les coefficients de détermination  $R^2$  sont donnés sur le [tableau II.1](#). Selon la différence entre  $q_e$  calculé et  $q_{exp}$ , le modèle cinétique du pseudo-premier ordre montre que les quantités adsorbées  $q_e$  calculées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales  $q_{exp}$ . De plus, le modèle cinétique du pseudo-premier ordre montre que les coefficients de détermination  $R^2$  calculés sont relativement faibles et que les trois coefficients de détermination de la cinétique de réaction du second ordre sont plus élevés.

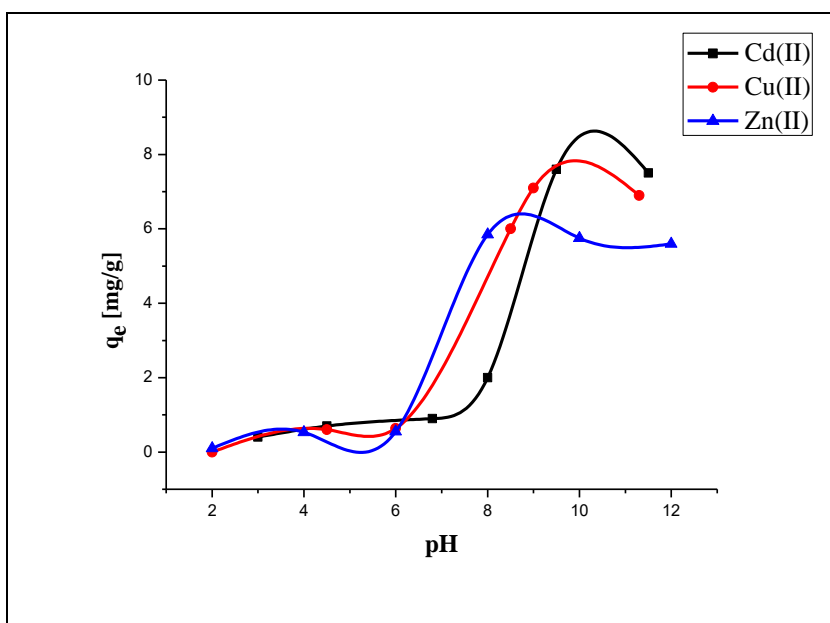
**Tableau II.1** : Paramètres cinétiques de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur le PG.

IML	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	Pseudo-First Order			Pseudo-Second Order		
		$q_{cal}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$q_{cal}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_2$ ( $g \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$ )	$R^2$
Cd(II)	0.730	0.028	0.025	0.338	0.732	3.223	0.999
Cu(II)	0.635	0.208	0.026	0.477	0.636	6.944	0.999
Zn(II)	0.560	0.137	0.034	0.727	0.572	0.582	0.999

Par conséquent, on peut conclure que l'adsorption des ions métalliques n'exprime pas un processus de diffusion contrôlé, puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par l'équation de Lagergren. Alors que, les quantités adsorbées à l'équilibre  $q_e$  sont très proches de celles calculées dans le cas du modèle de la cinétique du second ordre. D'après ces observations on peut déduire que l'élimination de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) par le phosphogypse est mieux décrite par l'équation de pseudo-second ordre.

#### II-3-4- Effet du pH

Le pH initial des solutions d'ions métalliques a été varié entre 2 et 12. La [figure II.11](#) montre que l'élimination des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) par le phosphogypse pendant l'adsorption dépend du pH de la solution.



**Figure II.11** : Effet du pH initial sur l'adsorption des ions de métaux lourds par le PG.

( $C_0 = 200$  mg/L, température =  $25 \pm 2$  °C,  $m(\text{PG}) = 2$ g, temps de contact = 60 min)

Dans cette étude, les valeurs optimales de pH pour l'élimination du cadmium, du cuivre et du zinc ont été déterminées respectivement à 9.5, 9 et 8. Aux valeurs de pH élevées, l'efficacité d'adsorption a été augmentée. Cela est dû aux réactions de sorption compétitives entre les protons. Aux faibles valeurs de pH, nous pouvons dire que les ions  $H^+$  entrent en compétition avec les ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) pour les sites de surface de l'adsorbant. L'adsorption de métaux dans la zone acide a été expliquée de manière similaire dans la littérature [162-165].

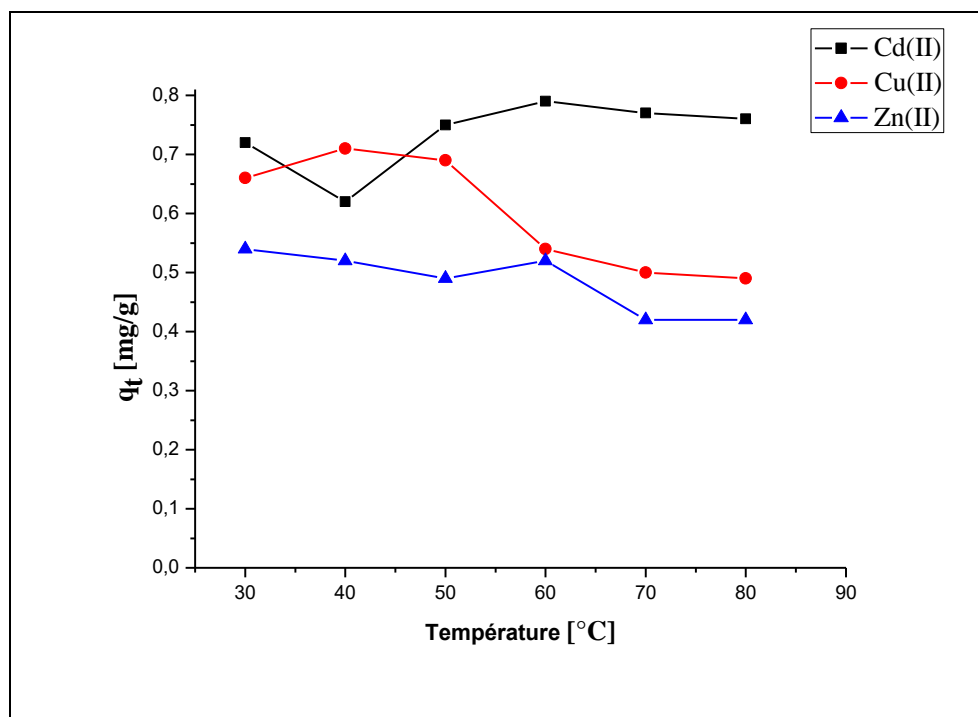
Lorsque la valeur du pH a augmenté, l'effet concurrentiel des ions  $H^+$  a diminué et les ions métalliques chargés positivement accrochent les sites de liaison libres. Par conséquent, l'adsorption de métal a été augmentée à la surface de l'adsorbant avec l'augmentation de la valeur du pH.

Les principaux mécanismes influençant les caractéristiques d'adsorption du phosphogypse peuvent s'expliquer par l'échange d'ions, l'adsorption et la précipitation. Les cations échangeables présents dans la structure du phosphogypse, éventuellement  $Ca(II)$ , sont échangés contre des cations  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$  et  $Zn(II)$  dans les solutions aqueuses. A pH élevé, les ions sous forme des complexes hydroxyles de cadmium, cuivre et zinc tels que  $Cd(OH)^+$ ,  $Cd(OH)_2$ ,  $Cu_2(OH)_2^{2+}$ ,  $Cu(OH)_2$  et  $ZnOH^+$ ,  $Zn(OH)_2$  peuvent participer à l'adsorption et précipiter sur la structure du phosphogypse ([Annexe VIII](#)) [166]. En revanche, la précipitation de l'hydroxyde métallique dans les pores ou les espaces autour des particules n'est guère possible car le processus d'adsorption est cinétiquement plus rapide que la précipitation [167,168].

Par conséquent, on peut dire que l'élimination de  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$  et  $Zn(II)$  par le phosphogypse était principalement contrôlée par l'adsorption et l'échange d'ions à  $pH < 7$ , mais elle pourrait être légèrement améliorée par la précipitation d'hydroxyde métallique à  $pH > 7$  pour le zinc, à  $pH > 8$  pour le cuivre et à  $pH > 9$  pour le cadmium ([Annexe VIII](#)) [153].

### **II-3-5- Effet de la température**

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Sur la [figure II.12](#) sont présentées les quantités des ions métalliques adsorbés sur le phosphogypse en fonction de la température. Les résultats obtenus montrent que la quantité de cadmium (II) adsorbée augmente lorsque la température de la solution augmente, ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique. D'autre part, la quantité de cuivre (II) et zinc (II) adsorbée diminue lorsque la température de la solution augmente. Cette observation montre que l'adsorption des ions  $Cu(II)$  et  $Zn(II)$  est exothermique (décharge d'énergie). Ceci peut s'expliquer de telle sorte que l'adsorption de  $Cu(II)$  et  $Zn(II)$  se traduit par une diminution des forces résiduelles à la surface de PG. Cela provoque une diminution de l'énergie de surface de PG.



**Figure II.12** : Effet de la température sur l'adsorption des ions de métaux lourds par le PG.

( $C_0 = 200$  mg/L,  $m(\text{PG}) = 2$ g, temps de contact = 60 min)

### II-3-6- Etude des isothermes d'adsorption

Pour décrire les relations d'équilibre entre le phosphogypse et l'adsorbat de cadmium, cuivre et zinc dans une solution aqueuse, les isothermes de Langmuir et Freundlich sont utilisées [169,170].

Modèle de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{éq.II.6})$$

Modèle de Freundlich :

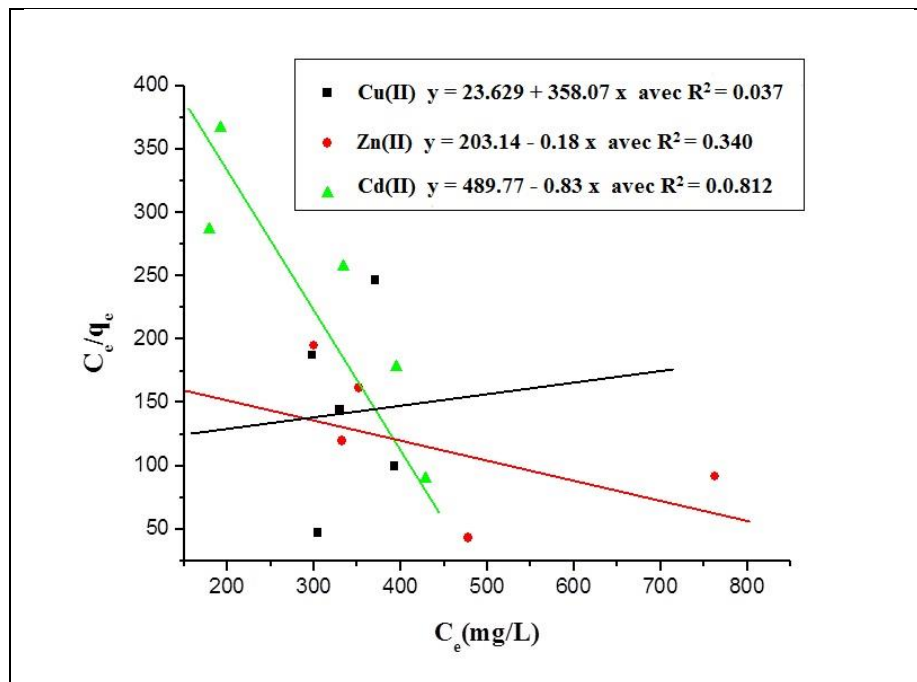
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{éq.II.7})$$

Où  $q_m$  est la quantité maximale adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g);  $b$  est la constante de Langmuir (L/mg);  $K_f$  est la constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption (mg/g);  $n$  est l'intensité d'adsorption et  $T$  est la température (K).

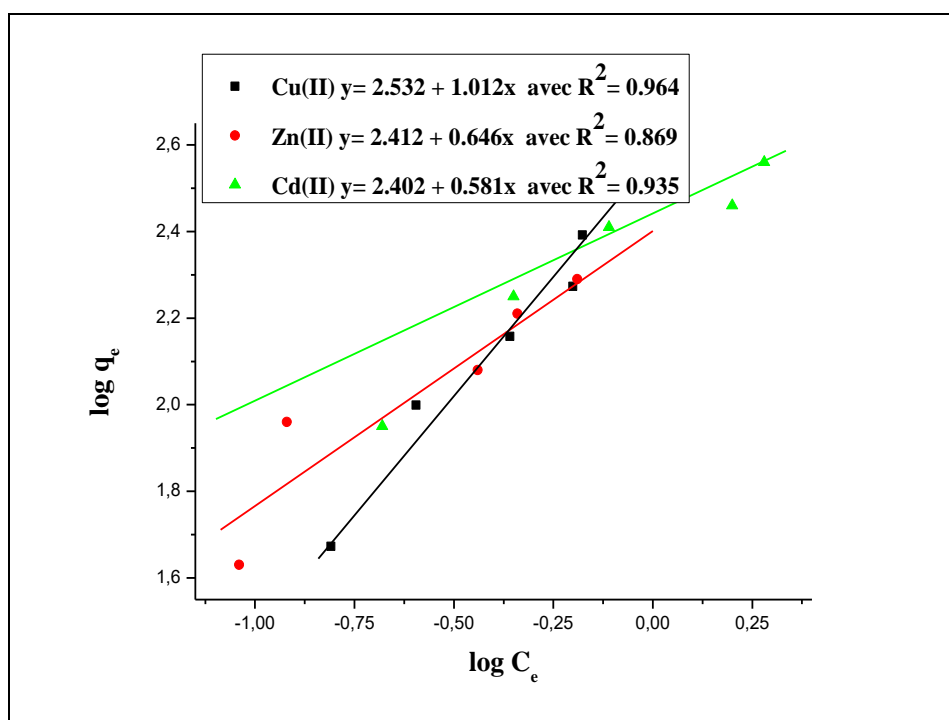
Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales (100 à 500 mg/L) en ajoutant 2 g de phosphogypse à une température de 298 K. Les figures II.13 et II.14 représentent les courbes des modèles de Langmuir et Freundlich. Ainsi, ces modèles sont donnés comme suit :

- Modèle de Langmuir : Evolution de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction  $C_e$ .

- Modèle de Freundlich : Evolution de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$ .



**Figure II.13** : Linéarisation de l'équation de Langmuir.



**Figure II.14** : Linéarisation de l'équation de Freundlich.

Le [tableau II.2](#) regroupe les valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich et les paramètres d'équilibre qui sont calculées par régression linéaire à partir des équations liées aux deux modèles. En se basant sur ces paramètres et surtout les coefficients de détermination  $R^2$ , on peut dire que Freundlich représente la meilleure expression de ce type d'adsorption pour les ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II).

Les coefficients de détermination  $R^2$  du modèle de Freundlich sont proches de 1. Ils indiquent que plus de 90% de la variabilité a été expliquée par le modèle et que la surface du phosphogypse est hétérogène [171]. L'adsorption de ces métaux sur le phosphogypse peut être de type chimisorption pour le cuivre et le cadmium puisque les paramètres  $n$  sont supérieurs à 1 [172,158].

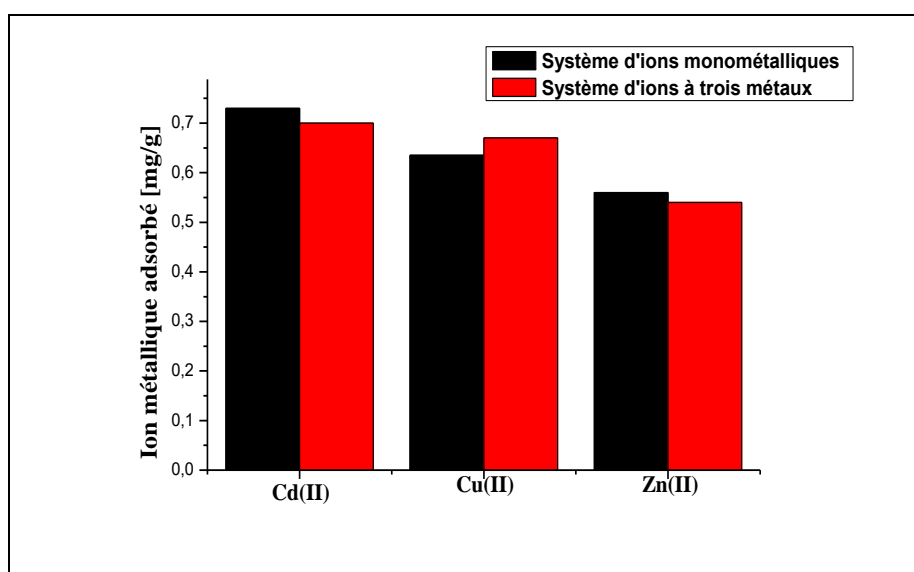
**Tableau II.2 :** Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du cadmium, du cuivre et du zinc sur le PG.

Isothermes	Paramètres	Cadmium	Cuivre	Zinc
Langmuir	$Q_m$ (mg/g)	1.021	9.615	0.535
	$b$ (L/mg)	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
	$R^2$	0.812	0.037	0.34
Freundlich	$K_f$ (mg/g)	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$
	$n$	1.610	1.0515	0.744
	$R^2$	0.936	0.964	0.869

### II-3-7-Etude de la sélectivité

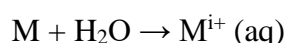
La sélectivité constitue l'un des défis majeurs que les chimistes auront à relever. L'objectif scientifique consiste à trouver les méthodes et les matériaux permettant d'effectuer la séparation sélective de certains des constituants d'un mélange. Il pourra s'agir d'ions minéraux, mais aussi de particules dans une solution. La plupart des résultats concernant la sélectivité des métaux montrent que la capacité d'adsorption des ions métalliques d'un système d'ions multi-métaux est inférieure à celle obtenue à partir d'un système d'ions monométalliques simples des mêmes ions métalliques [173]. Pour évaluer cet effet, le degré de compétition entre les ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) pour les sites du phosphogypse dans une solution d'ions métalliques mixtes a été testé. Les résultats

correspondants sont illustrés sur la [figure II.15](#), qui montre une petite augmentation de la capacité d'adsorption des ions Cu(II) (0.63 à 0.67 mg/g). Par contre, dans les mélanges d'ions métalliques ternaires, la capacité d'adsorption des ions Cd(II) et Zn(II) a légèrement diminué (0.73 à 0.69 mg/g pour Cd(II) et 0.56 à 0.55 mg/g pour Zn(II)). Cependant, la somme des ions métalliques accumulés sur les sites d'affinité du phosphogypse reste presque constante pour les deux systèmes étudiés (système d'ions monométalliques par rapport au système d'ions à trois métaux). Alors, l'existence de trois ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II) dans le mélange d'adsorption n'a aucun effet sur la capacité globale d'adsorption du phosphogypse. Ainsi, le phosphogypse semble être plus sélectif vis-à-vis des ions Cd(II) lors de l'adsorption de plusieurs ions métalliques [153].



**Figure II.15 :** Comparaison de l'adsorption compétitive et non compétitive d'ions métalliques.

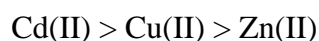
Lorsque le nombre fini de sites sur le phosphogypse et la concurrence entre les ions métalliques, pour un système d'adsorption à éléments multiples, sont pris en compte, il peut être déduit que le comportement d'adsorption du phosphogypse pourrait être influencé par la séquence dans laquelle les ions métalliques sont introduits dans le système. Lorsque les ions métalliques sont dissous dans l'eau pour former des solutions diluées, ils sont entourés de molécules d'eau pour créer des espèces hydratées selon la réaction suivante [174] :



Où  $M^{i+} (aq)$  représente l'ion métallique hydraté et (i) est la charge du cation. Comme indiqué dans le [tableau II.3](#), les trois ions métalliques étudiés avaient la même charge covalente, les rayons

ioniques de Cu(II) et Zn(II) étant très proches l'un de l'autre puisque ces éléments ont des numéros atomiques de 29 et 30, respectivement.

A l'état d'équilibre, dans le processus d'adsorption simultanée des trois métaux cadmium, zinc et cuivre, le phosphogypse fixe d'avantage le cadmium que de cuivre, qui à son tour, est mieux adsorbé que le zinc. L'adsorption des métaux étudiés par le phosphogypse a lieu avec l'ordre de quantité de métal fixé à l'équilibre suivant :



Pour expliquer cet ordre, la nécessité des paramètres propres aux métaux qui interviennent dans leurs aptitudes à se fixer sur le phosphogypse est primordiale. Ces derniers sont donnés dans le [tableau II.3](#).

**Tableau II.3** : Paramètres physico-chimiques des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II).

IML	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)
<b>Masse molaire atomique (g/mol)</b>	112.40	63.50	65.40
<b>Rayon atomique (Å)</b>	1.71	1.57	1.53
<b>Rayon ionique (Å)</b>	0.95	0.73	0.74
<b>Charge</b>	2	2	2
<b>Densité de charge (/Å)</b>	2.11	2.74	2.70

La densité de charge est la charge autour de l'ion. Il peut être défini comme le rapport de la charge d'ion à son volume ou rayon ionique.

$$\text{Densité de charge} = \text{charge du cation} / \text{rayon ionique} \quad (\text{éq.II.8})$$

Les facteurs qui jouent un rôle dans la force de la densité de charge d'ion sont donc la charge de l'ion (par exemple dans notre cas 2+) et le volume effectif sur lequel cette charge agit. C'est là que le rayon ionique ou la taille de l'ion entre en jeu.

En effet, la densité de charge représente la force d'attraction des molécules d'eau pour le cation. Un rapport élevé, reflète une force d'attraction importante, indique que le métal impliqué reste

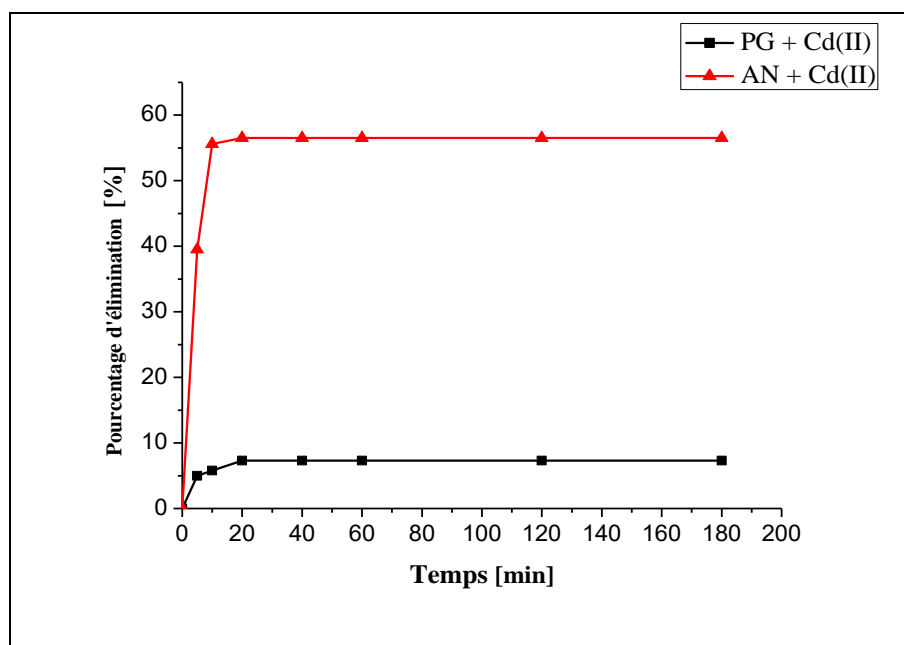
plutôt sous forme solvatée. Dans ce cas, les possibilités d'adsorption sont plus faibles par rapport à un métal dont le rapport sera plus faible.

En comparant les valeurs de densité de charge des trois métaux, la densité de charge de Cd(II) est inférieure à celle de Cu(II) et Zn(II), le cadmium sera mieux adsorbé que le cuivre et le zinc, ce résultat est également prouvé expérimentalement (Figure II.15). Pour les deux derniers métaux, le résultat ne peut pas être expliqué par la densité de charge ou la masse atomique mais plutôt par le rayon atomique. En effet, le rayon atomique du cuivre est supérieur à celui du zinc, ce qui explique la meilleure quantité adsorbée de cuivre par rapport au zinc.

### II-3-8- Comparaison de la capacité d'adsorption du PG et de l'AN

#### II-3-8-1 Cas du cadmium (II)

La figure II.16 représente un tracé de la quantité d'ions métalliques Cd(II) adsorbée en fonction du temps de contact pour les systèmes Cd-PG et Cd-AN. Le choix du cadmium est dû à la sélectivité du phosphogypse vis-à-vis ce métal par rapport aux autres métaux étudiés (Cu(II) et Zn(II)). Un adsorbant approprié pour le traitement en solution aqueuse doit non seulement avoir une capacité élevée mais également un taux d'adsorption rapide. Le taux d'adsorption est l'une des propriétés considérables de l'adsorbant.



**Figure II.16 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cd(II) par PG et AN [175].

( $C_0 = 200$  mg/L;  $m$  (adsorbant) = 2g; température =  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Les résultats des expériences cinétiques de la [figure II.16](#) montrent que la quantité d'adsorption augmente avec le temps de contact et que l'équilibre est atteint en 10 minutes pour l'argile naturelle, 20 minutes pour le phosphogypse. L'augmentation de l'adsorption est plus évidente pour le système Cd-AN que pour le système Cd-PG. Les différences de taux d'adsorption sont liées aux propriétés physicochimiques, notamment à la surface spécifique, et à la nature des adsorbants.

### II-3-8-2 Estimation du coût

En général, il est difficile de déterminer quel adsorbant est le meilleur car ils ont des propriétés physico-chimiques différentes ainsi que des capacités d'adsorption différentes liées aux conditions expérimentales. Enfin, le coût est un critère important et il dépend de nombreux facteurs tels que la disponibilité, la source et les conditions de traitement [176]. Le [tableau II.4](#) indique le coût approximatif du PG et du AN [177,178].

**Tableau II.4 :** Estimation des coûts de PG et NC.

Adsorbants	Prix commercial [\$/tonne]
Argile naturelle (AN)	16
Phosphogypse (PG)	12

### II-4- Conclusion

Le présent chapitre concerne l'étude de la capacité du phosphogypse à adsorber les ions de métaux lourds en milieu aqueux. Les études d'adsorption ont été réalisées avec des solutions d'ions métalliques simples et ternaires de Cd(II), Cu(II) et Zn(II). Les analyses thermiques indiquent une perte de poids d'environ 14% à 180°C après deux heures et 30 min de chauffage. Ils indiquent que le PG préparé est un di-hydrate. L'analyse des spectres infrarouges (IR) du phosphogypse a montré qu'après l'adsorption, les spectres sont influencés par les cations métalliques adsorbés car ils présentent un léger décalage et une variation d'intensité de certaines bandes de vibration. Cette différence est due, probablement, à l'existence de réactions d'échange entre Ca(II) et Cd(II), Cu(II) et Zn(II). Le facteur pH peut avoir un effet important sur l'adsorption des métaux lourds sur le phosphogypse. L'étude cinétique indique que l'élimination de trois ions métalliques avec du phosphogypse est mieux décrite par l'équation de pseudo-second ordre et l'équilibre est atteint à 20 min avec une capacité de rétention  $q_e = 0.73$  mg/g pour les ions Cd(II), 30 min avec  $q_e = 0.63$  mg/g pour les ions Cu(II) et 30 min avec  $q_e = 0.56$  mg/g pour les ions Zn(II). Les résultats obtenus

montrent que le type d'adsorption pour les ions étudiés peut être mieux exprimé par le modèle de Freundlich. Le phosphogypse adsorbe les ions Cd(II) dans une plus grande mesure que les ions Cu(II) et Zn(II) dans les solutions d'ions à un seul métal et à trois métaux. Ce résultat s'explique par l'intervention de l'effet de la densité de charge ou du rayon ionique. Dans un système d'ions métalliques ternaires, le phosphogypse conserve leur capacité globale d'adsorption d'ions métalliques, bien qu'une légère augmentation de l'adsorption des ions Cu(II) et une légère réduction de l'adsorption des ions Zn(II) et Cd(II) se produisent. La quantité de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) adsorbée sur le phosphogypse augmente avec la valeur du pH et les adsorptions optimales se trouvent au pH des solutions basiques de 9.5, 9 et 8 respectivement. Le phosphogypse peut donc être considéré comme un adsorbant à faible coût pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses basiques, notamment de l'ion cadmium. L'adsorption du cadmium des solutions aqueuses par le phosphogypse et l'argile naturelle a été comparée. Il a été constaté que la quantité d'adsorption d'ions métalliques Cd(II) sur les deux adsorbants augmentait avec l'augmentation du temps de contact. L'argile naturelle avait une capacité d'adsorption plus élevée et une cinétique d'adsorption plus rapide que la phosphogypse. Les différences de taux d'adsorption sont fonction des propriétés physico-chimiques et de la nature des adsorbants.

## **CHAPITRE III :**

### **Optimisation multi-réponses de l'adsorption compétitive des métaux lourds en mélange ternaire sur le phosphogypse à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences**

### III-1- Introduction

À ce jour, de nombreuses recherches ont été effectuées sur l'étude de l'adsorption d'ion métallique unique sur le phosphogypse à partir de solutions aqueuses. L'optimisation de l'adsorption de mélanges d'ions de métaux lourds n'a pas encore été faite, sur la base des données dont nous disposons. L'optimisation multi-réponses a pour objectif de pouvoir répondre aux besoins des entreprises pour lesquelles l'optimisation globale a une conséquence directe : la réduction des coûts.

Dans ce chapitre, les conditions optimales pour les paramètres de processus d'adsorption tels que le temps de contact, la température et le pH de la solution sur l'efficacité d'élimination des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur le phosphogypse ont été déterminées en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR). L'application de cette méthodologie dans les études d'adsorption permet de réduire le nombre d'essais expérimentaux en tenant compte des interactions entre les variables et permet d'évaluer l'importance individuelle et relative des paramètres ainsi que leurs effets interactifs.

### III-2- Protocole expérimental

#### III-2-1- Préparation du matériau adsorbant

Le matériau qui est le phosphogypse a été préparé selon le procédé par voie humide. La composition chimique de ce matériau a été déterminée par le spectromètre de fluorescence des rayons X (XRF). Le [tableau III.1](#) indique les constituants chimiques du phosphogypse liés aux travaux.

**Tableau III.1:** Principaux constituants du phosphogypse préparé.

Composants	H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
Pourcentage %	21.4	51	25.7	0.87	0.17	0.09	0.77

#### III-2-2- Méthodologie de Plan Composite Centré (PCC)

La méthodologie d'expérience de surface de réponse utilisée est celle d'un plan composite centré qui est utilisée pour établir la relation entre des variables indépendantes et une ou plusieurs variables dépendantes [179]. Elle est utile pour l'optimisation des processus et des produits

industriels [180,181]. Elle consiste en des méthodes statistiques qui utilisent une fonction polynomiale de deuxième degré (Équation III.1).

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) \pm \varepsilon \quad (\text{éq.III.1})$$

Le comportement du système dans cette étude pour l'adsorption compétitive d'ions métalliques avec k facteurs d'entrée (k=3) a été estimé via le modèle quadratique empirique montré dans l'équation III.2.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=2}^k b_{ij} X_i X_j \pm \varepsilon \quad (\text{éq.III.2})$$

Où Y représente la valeur de la réponse prédite ;  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ii}$  et  $b_{ij}$  sont les coefficients de régression:  $b_0$  est le coefficient d'interception ;  $b_i$  est le terme d'effet linéaire,  $b_{ii}$  est les termes quadratiques purs et  $b_{ij}$  est le terme d'effet interactif.  $X_i$ ,  $X_j$  et  $X_i^2$  sont les variables indépendantes et k est le nombre total de variables indépendantes,  $\varepsilon$  est l'erreur aléatoire.

**Tableau III.2 :** Domaine expérimental et niveaux codés de variables indépendantes.

Variables	Code	Domaine et niveaux				
		$-\alpha$ (-1.682)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1.682)
Temps de contact (min)	$X_1$	13.18	20	30	40	46.82
Température (°C)	$X_2$	26.59	30	35	40	43.41
pH	$X_3$	7.16	8	8.5	9	9.34

L'influence du temps de contact ( $X_1$ ), de la température ( $X_2$ ) et du pH de la solution ( $X_3$ ) sur l'efficacité d'élimination des métaux sur le PG a été déterminée dans la présente étude. L'objectif de l'application de MSR était de trouver une condition optimale pour l'adsorption simultanée des ions métalliques dans l'espace de conception prédéterminé. La démarche expérimentale a été réalisée avec un plan composite centré à l'aide du logiciel STATGRAPHICS [182]. 20 essais expérimentaux ont été réalisés à cinq niveaux (valeurs codées :  $-\alpha$ , -1, 0, +1 et  $+\alpha$ ) comprenant huit points de plan factoriel (+/- 1) et six points étoiles ( $\alpha = 1.682$ ) représentant les points axiaux

(+/-  $\alpha$ ) avec six points centraux répliqués ont été formulés. Le domaine expérimental donné dans le [tableau III.2](#) a été déterminé à partir d'une étude détaillée concernant l'effet des variables  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sur la capacité d'adsorption des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) en utilisant le phosphogypse. Cette étude a été décrite dans le [chapitre II](#).

### III-2-3- Protocol d'adsorption

Tous les réactifs chimiques utilisés dans cette étude étaient de qualité analytique. Des solutions mères (1000 mg/L) ont été préparées à partir de ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), ( $CdCl_2 \cdot H_2O$ ) et ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Des expériences d'adsorption ont été réalisées en agitant 2 g de PG avec 100 ml de la solution d'ions métalliques ternaires (200 mg/L) dans une série de flacons Erlenmeyer dans les plages du temps de contact de 13.18 à 46.82 minutes et à pH de 7.16 à 9.34 à 150 tr/min. Le pH de la solution a été ajusté en utilisant HCl 0.1 N et NaOH 0.1 N. L'effet de la température sur le processus d'adsorption a été examiné en opérant dans la gamme 26.59–43.41 °C dans un bain-marie à température contrôlée équipé d'un agitateur. Le volume d'échantillon prélevé du réacteur après le processus d'adsorption était de 5 ml de suspension. Ensuite, les échantillons ont été filtrés et analysés en utilisant ICP-AES. L'efficacité d'élimination (%) des ions métalliques a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$RE = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (\text{éq.III.3})$$

Où  $C_0$  = concentration initiale (mg/L) et  $C_f$  = concentration finale après adsorption (mg/L).

## III-3- Résultats et discussion

### III-3-1- Modélisation des résultats

Les données de PCC sont énumérées dans le [tableau III.3](#) (Matrice d'expérience). Pour chacun des trois paramètres, des points élevés (codés comme +1) et bas (codés comme -1) ont été sélectionnés en fonction des résultats préliminaires obtenus de l'adsorption des ions métalliques des solutions aqueuses sur le phosphogypse ([Chapitre II](#)).

Pour modéliser l'efficacité d'élimination (RE), l'[équation III.2](#) a été ajustée à l'aide des données présentées dans le [tableau III.3](#). Les six expériences répliquées aux points centraux, séries 15 à 20, ont été effectuées pour déterminer l'erreur expérimentale et la reproductibilité des données. Un modèle quadratique a été utilisé tel que sélectionné par le logiciel pour les trois réponses. Ensuite, le modèle polynomial du second ordre est donné par les [Équations III.4–III.6](#).

**Tableau III.3 :** Matrice d'expérience selon du PCC avec variables codifiées ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ), variables naturelles ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ) et réponses pour le système d'adsorption d'ions métalliques ternaires [183].

N°		Variables						Réponses RE (%)		
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y_{Ca}$	$Y_{Cu}$	$Y_{Zn}$
N <sub>F</sub>	1	-1	-1	-1	20	30	8	42	38	32
	2	1	-1	-1	40	30	8	45	44	40
	3	-1	1	-1	20	40	8	49	60	31
	4	1	1	-1	40	40	8	60	48	35
	5	-1	-1	1	20	30	9	64	39	31.5
	6	1	-1	1	40	30	9	65	46	38
	7	-1	1	1	20	40	9	62	47	33
	8	1	1	1	40	40	9	67	46	50
N <sub>a</sub>	9	-1.68	0	0	13.18	35	8.5	49	40	29
	10	1.68	0	0	46.82	35	8.5	66	45	43
	11	0	-1.68	0	30	26.59	8.5	57	40	30
	12	0	1.68	0	30	43.41	8.5	64	50	35
	13	0	0	-1.68	30	35	7.66	49	50	35
	14	0	0	1.68	30	35	9.34	67	40	52
N <sub>0</sub>	15	0	0	0	30	35	8.5	62	48	38.5
	16	0	0	0	30	35	8.5	61	50	39
	17	0	0	0	30	35	8.5	61	47	37.5
	18	0	0	0	30	35	8.5	63	47.5	37
	19	0	0	0	30	35	8.5	62.5	48.5	39
	20	0	0	0	30	35	8.5	62.5	50	38

$$Y(\text{Cd}) = 62.055 + 3.557 X_1 + 2.472 X_2 + 6.756 X_3 - 1.952 X_1^2 + 1.50 X_1 X_2 - X_1 X_3 - 2.750 X_2 X_3 - 0.892 X_2^2 - 1.776 X_3^2 \pm \varepsilon \quad (\text{éq.III.4})$$

$$Y(\text{Cu}) = 48.432 + 0.615 X_1 + 3.721 X_2 - 2.110 X_3 - 1.678 X_1^2 - 3.250 X_1 X_2 + 1.50 X_1 X_3 - 2.250 X_2 X_3 - 0.795 X_2^2 - 0.795 X_3^2 \pm \varepsilon \quad (\text{éq.III.5})$$

$$Y(\text{Zn}) = 38.198 + 4.323 X_1 + 1.164 X_2 + 3.155 X_3 - 0.970 X_1^2 + 0.812 X_1 X_2 + 1.437 X_1 X_3 + 2.437 X_2 X_3 - 2.208 X_2^2 + 1.680 X_3^2 \pm \varepsilon \quad (\text{éq.III.6})$$

Le comportement d'adsorption des ions métalliques a été étudié et la signification de chaque variable, ainsi que les effets interactifs possibles des variables sur l'efficacité d'élimination des ions métalliques, a été évaluée par l'analyse de variance (ANOVA). Ainsi, un modèle quadratique décrivant l'efficacité d'élimination en fonction des variables expérimentales pour chaque ion dans le système d'ions métalliques ternaires a été établi sur la base de l'ANOVA. Les expressions des modèles ont été sélectionnées conformément à la somme des carrés basée sur l'ordre le plus élevé du polynôme où les termes des équations étaient significatifs [58,183].

Le [tableau III.4](#) montre les résultats de l'analyse de variance de modèle quadratique de RE(%) pour les ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II). Il présente le rapport F, la valeur P et le carré moyen de chaque variable. La valeur de P est un paramètre statistique, qui indique l'effet significatif d'une variable indépendante et dépendante [184]. Le diagramme de Pareto présenté sur la [figure III.1](#) a également été utilisé pour déterminer les effets significatifs [185].

Nous avons considéré un niveau de confiance de 95% pour évaluer la capacité du modèle prédit. Les termes du modèle dont la valeur P est inférieure à 0.05 sont considérés comme significatifs [184,186]. En ce qui concerne l'efficacité d'élimination de Cd(II), les termes significatifs du modèle sont  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_1^2$ ,  $X_2 X_3$  et  $X_3^2$  avec  $X_1 X_2$ ,  $X_1 X_3$  et  $X_2^2$  insignifiants pour la réponse. Pour l'efficacité d'élimination de Cu(II), les termes significatifs du modèle sont  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_1^2$ ,  $X_1 X_2$  et  $X_2 X_3$  avec  $X_1$ ,  $X_1 X_3$ ,  $X_2^2$  et  $X_3^2$  insignifiants pour la réponse. Et les termes du modèle significatifs de Zn(II) sont  $X_1$ ,  $X_3$ ,  $X_2^2$ ,  $X_2 X_3$  et  $X_3^2$  avec  $X_2$ ,  $X_1^2$ ,  $X_1 X_2$  et  $X_1 X_3$  insignifiants pour la réponse. Un signe positif dans les termes indique qu'une augmentation des variables génère une augmentation linéaire de RE. En revanche, un signe négatif indique un effet antagoniste.

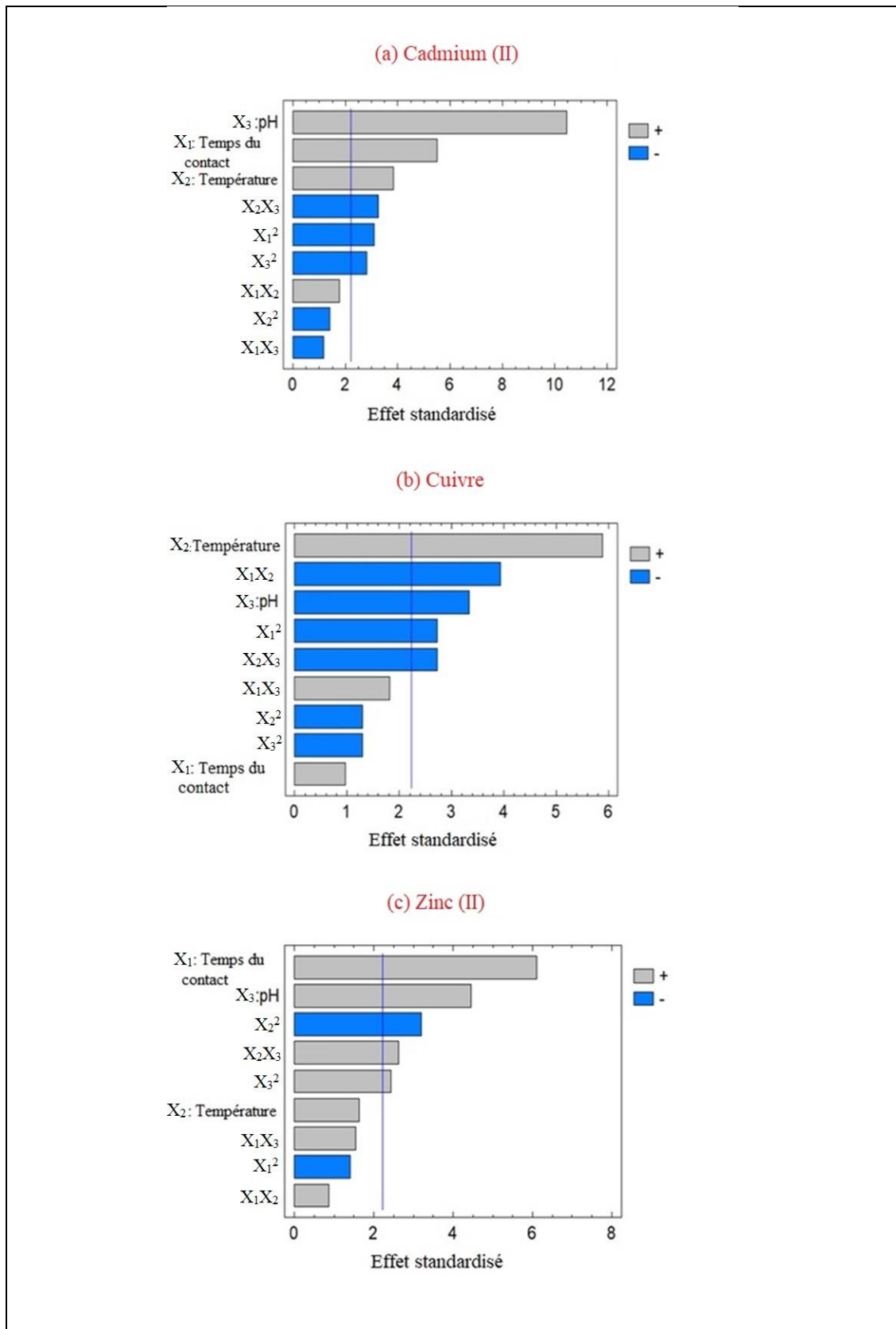


Figure III.1 : Diagramme de Pareto standardisé pour RE de a) Cd(II), b) Cu(II) et c) Zn(II).

**Tableau III.4** : Analyse de la variance pour RE de phosphogypse (ANOVA).

Source	Carré Moyen			Rapport-F			Valeur-P		
	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)
X <sub>1</sub>	172.885	5.178	255.280	30.304	0.953	37.162	0.000	0.352	0.000
X <sub>2</sub>	83.514	189.094	18.536	14.648	34.737	2.707	0.003	0.000	0.131
X <sub>3</sub>	623.435	60.801	135.963	109.286	11.176	19.790	0.000	0.007	0.001
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	54.950	40.624	13.580	9.631	7.460	1.982	0.011	0.021	0.190
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	18.001	84.506	5.285	3.164	15.520	0.776	0.106	0.003	0.401
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	8.006	18.008	16.533	1.402	3.317	2.414	0.264	0.099	0.152
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	11.467	9.114	70.274	2.011	1.674	10.235	0.187	0.225	0.009
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	60.508	40.502	47.530	10.606	7.445	6.922	0.009	0.021	0.025
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	45.453	9.110	40.712	7.974	1.676	5.939	0.018	0.225	0.035
<b>Erreur totale</b>	5.702	5.446	6.863						

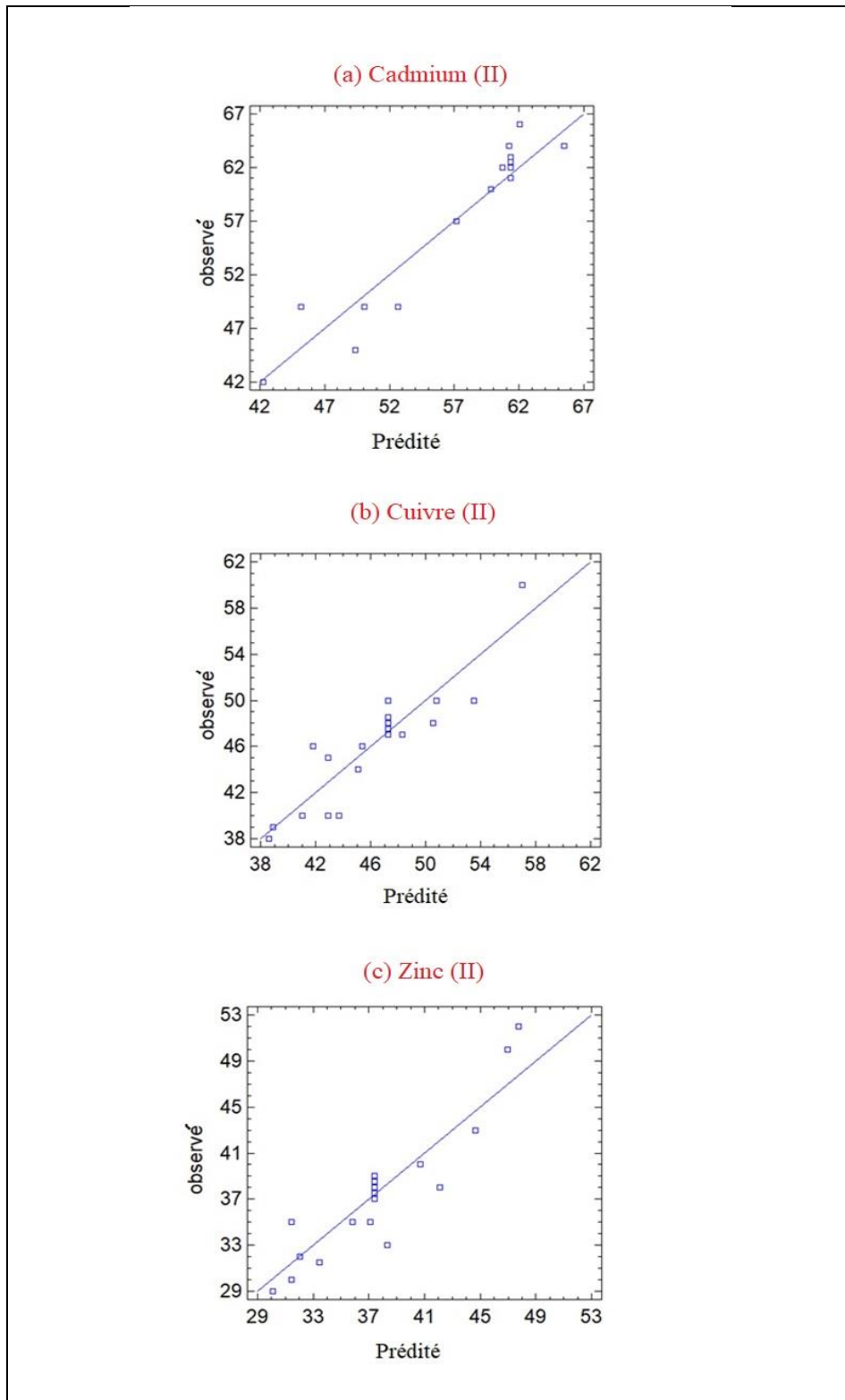
Sur la base des équations III.4, III.5, III.6, les équations finales (Équations III.7, III.8, III.9) en termes de variables codés ont été développées pour générer des tracés de surface de réponse et de courbe d'isoreponse pour l'analyse des effets des variables sur l'efficacité d'élimination des ions métalliques par le phosphogypse dans le cas des solutions d'ions multi-métalliques.

L'analyse statistique indique que les modèles RE de second ordre présentent une capacité d'estimation acceptable selon les données expérimentales (Tableau III.5). La corrélation entre les données prédites et expérimentales était très acceptable et entre dans la plage de désirabilité, comme indiqué par les valeurs R<sub>A</sub><sup>2</sup>(%) des modèles (87.65 pour Cd(II), 74.61 pour Cu(II) et 75.64 pour Zn(II)) [183].

$$Y_{\text{ajusté}}(\text{Cd}) = 61.325 + 3.557 X_1 + 2.472 X_2 + 6.756 X_3 - 1.864 X_1^2 - 2.75 X_2 X_3 - 1.687 X_3^2 \quad (\text{éq.III.7})$$

$$Y_{\text{ajusté}}(\text{Cu}) = 47.248 + 3.721 X_2 - 2.11 X_3 - 1.535 X_1^2 - 3.25 X_1 X_2 - 2.25 X_2 X_3 \quad (\text{éq.III.8})$$

$$Y_{\text{ajusté}}(\text{Zn}) = 37.403 + 4.323 X_1 + 3.155 X_3 - 2.111 X_2^2 + 2.437 X_2 X_3 + 1.777 X_3^2 \quad (\text{éq.III.9})$$



**Figure III.2 :** Tracé de l'efficacité d'élimination a) pour Cd(II), b) pour Cu(II) et c) pour Zn(II).

De plus, les résultats de la [figure III.2](#) montre les valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales pour les éliminations de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) respectivement, indiquant que les modèles ont un ajustement adéquat par rapport aux données expérimentales. Par exemple, la valeur du coefficient de détermination ajusté  $R_A^2(\text{Cd})$  indique que 87.65% de la variation de RE du cadmium est liée aux variables indépendantes, où seulement 12.34% des variations totales ne sont pas expliquées par le modèle mathématique [183]. En général, les résultats statistiques valident la précision et la capacité de prédiction des modèles du second ordre, garantissant la fiabilité des modèles [187].

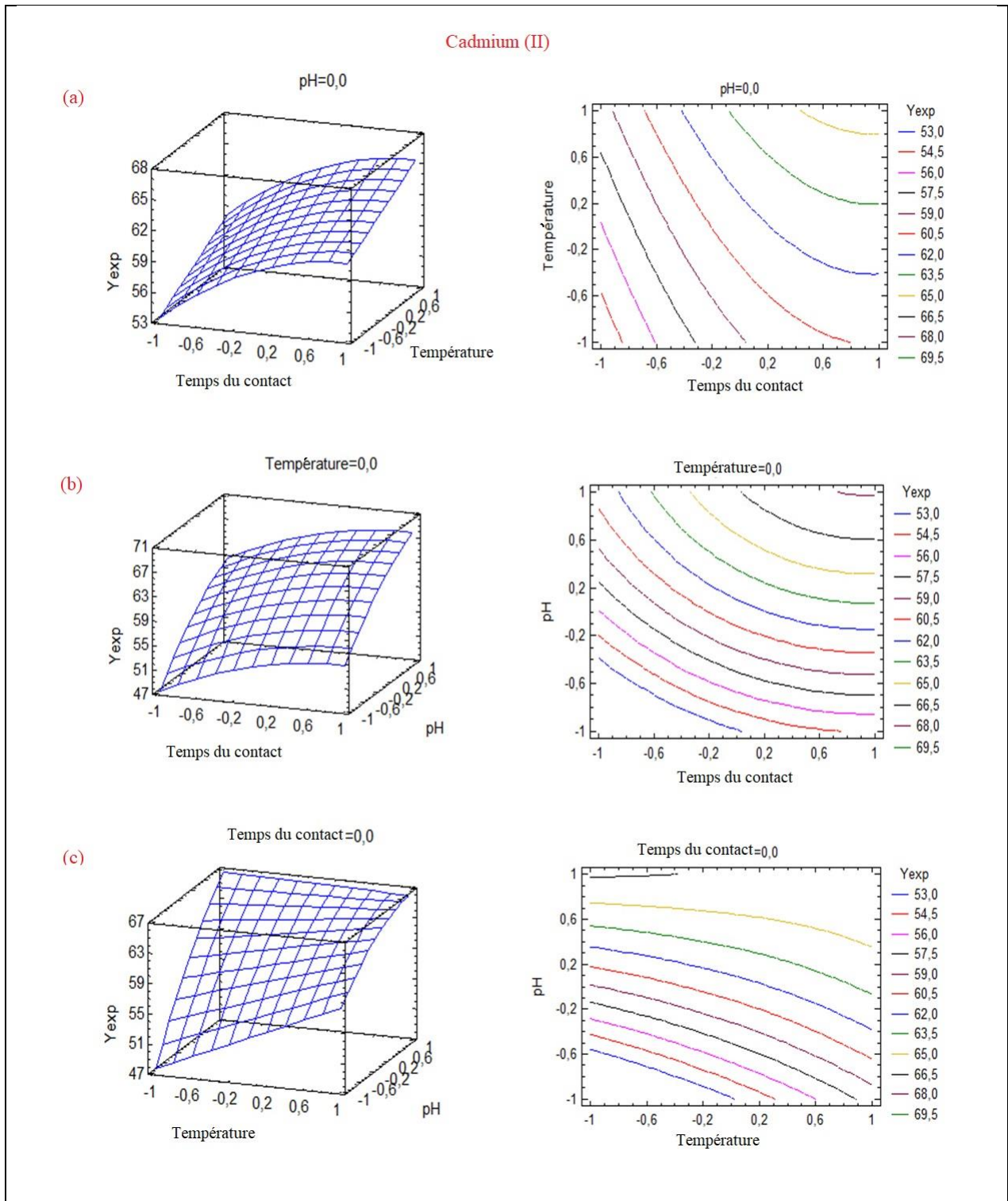
**Tableau III.5** : Estimations et statistiques des coefficients de réponse.

	$R^2$ (%)	$R_A^2$ (%)	Erreur standard	Erreur moyenne absolue
Efficacité d'élimination du Cd(II)	91.555	87.657	2.696	1.673
Efficacité d'élimination du Cu(II)	81.298	74.618	2.593	1.772
Efficacité d'élimination du Zn(II)	82.050	75.640	2.959	1.967

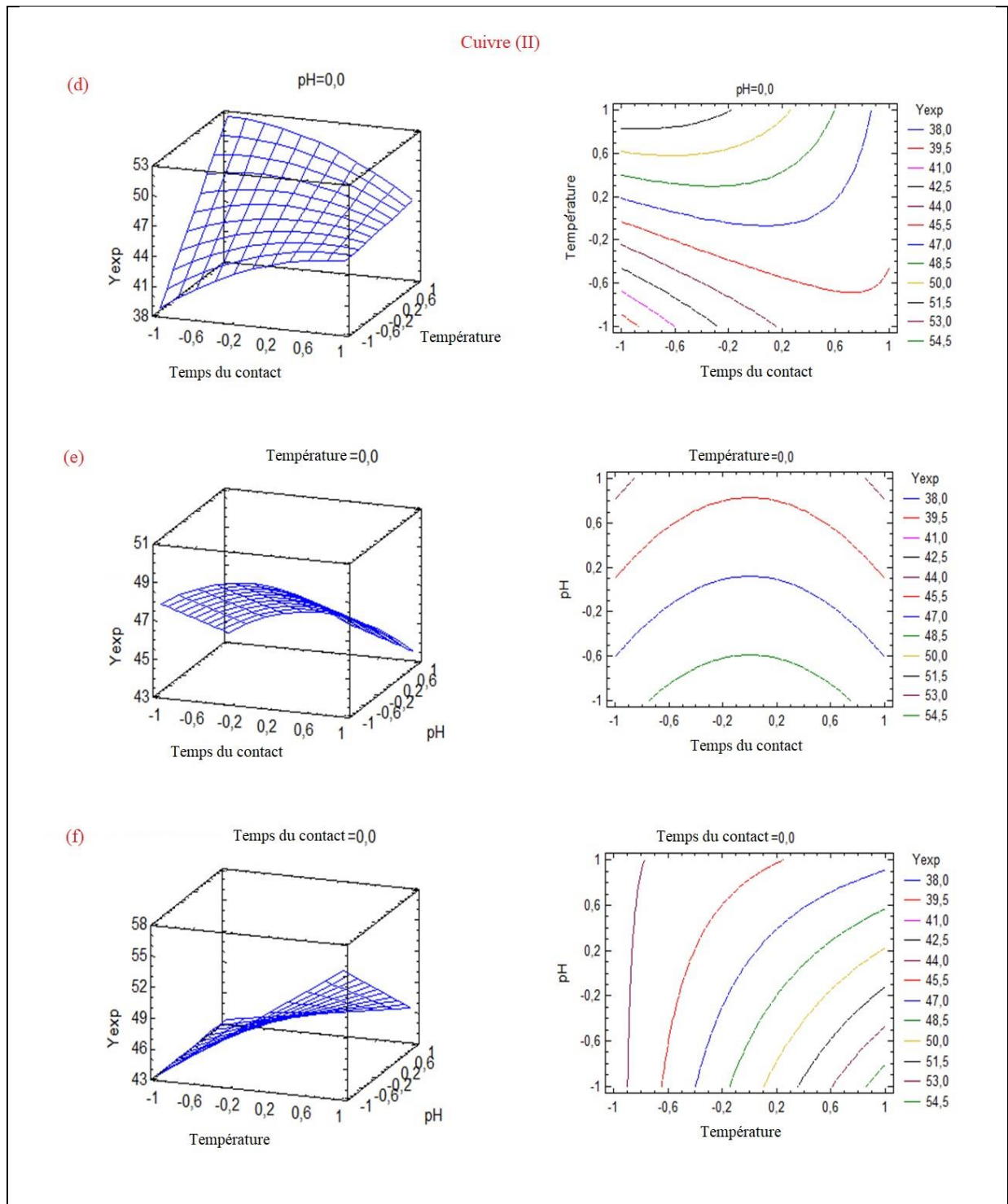
### III-3-2- Effets des variables indépendants et de leurs interactions

Les surfaces de réponse tridimensionnelles qui représentent la réponse RE(%) de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) en fonction de deux paramètres dans le domaine expérimental étudié sont représentées sur la [figure III.3](#). D'après la [figure III.3\(a-c\)](#), une augmentation du pourcentage d'élimination de Cd(II) peut être observée avec une augmentation du temps de contact de 20 à 40 min, aussi qu'une augmentation de la température d'environ 30 à 40°C. L'augmentation du pH de la solution augmente la mobilité des ions d'adsorbat sur la surface du phosphogypse, augmentant ainsi l'efficacité d'élimination.

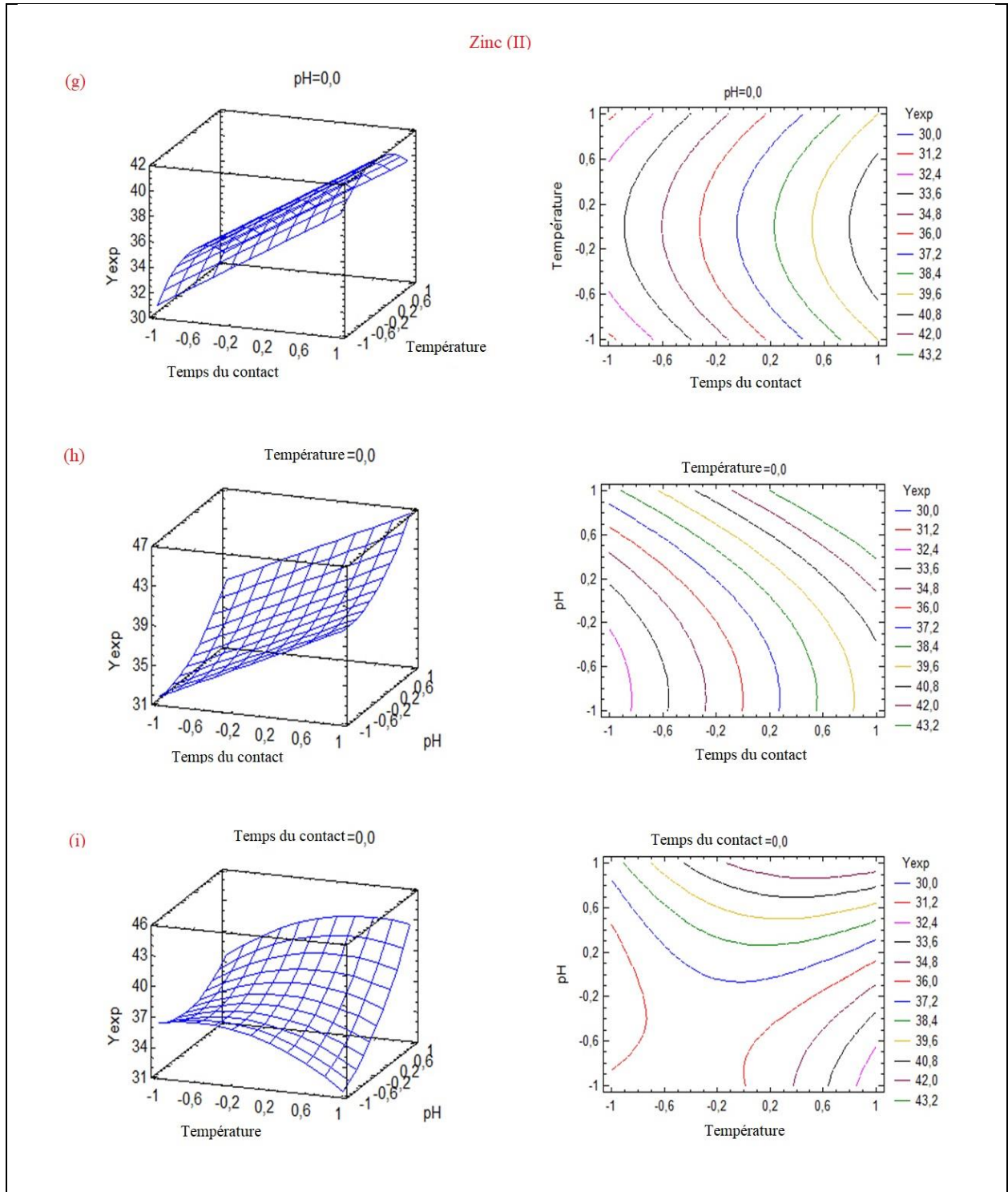
À partir de la [figure III.3\(d-f\)](#), une augmentation du pourcentage d'élimination de Cu(II) peut être observée avec une augmentation de la température. Cependant, l'augmentation du pH de la solution d'environ 8 à 9 entraîne une diminution du pourcentage d'élimination. Le temps de contact de l'adsorption de Cu(II) sur le phosphogypse a eu le moins d'effet sur la base de sa valeur F qui était plus petite (0.95) et sa variation n'avait pas d'effet significatif sur le RE (Cu).



**Figure III.3(a-c) :** Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Cd(II).



**Figure III.3(d-f) :** Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Cu(II).



**Figure III.3(g-i) :** Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Zn(II).

D'autre part, une augmentation du pourcentage d'élimination de Zn(II) (Figure III.3(g-i)) a été observée avec l'augmentation du temps de contact tout en maintenant la température au centre du domaine expérimental (35°C). En plus, l'augmentation du pH initial de la solution, d'environ 8 à 9, se traduit par une augmentation du pourcentage d'élimination. Les variables indépendantes du temps de contact et du pH initial de la solution, ainsi que leurs interactions, ont eu l'effet le plus significatif sur l'adsorption de Zn(II) sur PG [183].

### III-3-3- Optimisation multi-réponses à l'aide des fonctions de désirabilité

Les fonctions de désirabilité sont très importantes pour le calcul de l'optimisation de l'objectif souhaité pour chaque variable et réponse. La démarche utilisée permet de déterminer la combinaison de paramètres expérimentaux qui optimisent simultanément plusieurs réponses, en maximisant une fonction de désirabilité. L'objectif pour chacune des réponses est d'avoir un maximum d'efficacité d'élimination de Cd(II), de Cu(II) et de Zn(II).

**Tableau III.6 :** Conditions optimales pour l'élimination d'un mélange d'ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) à l'aide de PG.

Variables	Bas (variable codé)	Haut (variable codé)	Optimum
Temps du contact	-1.68179	1.68179	-0.121
Température	-1.68179	1.68179	1.124
pH	-1.68179	1.68179	1.353

Les résultats du [tableau III.6](#) montrent les niveaux de variables codés qui maximisent la fonction de désirabilité sur le domaine indiqué, auquel l'optimum est atteint. Les efficacités d'élimination maximales individuelles de PG pour les ions Cd(II), Zn(II) et Cu(II), rapportées dans le [tableau III.7](#), ont été obtenues sur la base des résultats des expériences du PCC.

Pour les applications réelles, tout changement des conditions de fonctionnement pour l'élimination des ions métalliques, comme le pH initial de la solution, entraînerait des pourcentages d'élimination différents pour chaque ion métallique dans le mélange. Enfin, l'optimisation de l'efficacité d'élimination des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) par le phosphogypse a été déterminée à un temps de contact de 28.79 min, à une température de 40°C et à un pH de 9.17. Dans ces conditions optimisées, les efficacités d'élimination maximales des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) par

le phosphogypse ont été enregistrées à 65.51%, 45.57% et 45.44%, respectivement. Ce résultat est validé expérimentalement en obtenant une différence de 2.7% RE pour Cd(II), 4% RE pour Cu(II) et 3% RE par Zn(II) par rapport aux valeurs estimées [183].

**Tableau III.7 :** Valeurs optimales de RE [183].

Réponse	Optimum (%)
Efficacité d'élimination du Cd(II)	65.51
Efficacité d'élimination du Cu(II)	45.57
Efficacité d'élimination du Zn(II)	45.44

#### III-4- Conclusion

Cette étude vise à optimiser l'efficacité d'élimination simultanée des ions cadmium, cuivre et zinc à l'aide de phosphogypse à partir de solutions aqueuses. Les paramètres de fonctionnement (temps de contact ( $X_1$ ), température ( $X_2$ ) et pH initial de la solution ( $X_3$ )) ont été optimisés en utilisant un plan composite centré pour atteindre l'efficacité d'élimination maximale du phosphogypse. Les conditions de paramètre optimales pour le temps de contact est de 28.79 min, pour la température est de 40.62°C et pour le pH est de 9.17. Dans ces conditions, le pourcentage d'élimination est de 65.51% pour les ions Cd(II), 45.57% pour les ions Cu(II) et jusqu'à 45.44% pour les ions Zn(II). Les résultats obtenus dans ce travail fournissent le cadre pour d'autres études sur l'adsorption d'ions métalliques à l'aide de PG dans le cas des solutions aqueuses multi-métaux.

## **CHAPITRE IV:**

### **Elimination des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) de la solution d'acide phosphorique à l'aide d'argile naturelle**

### IV-1- Introduction

Plus de 60% de l'acide phosphorique dans le monde est produit par voie humide par l'action de l'acide sulfurique sur le minerai phosphaté naturel [188]. Dans ce procédé, les impuretés du minerai réagissent également avec l'acide sulfurique et pénètrent dans l'acide phosphorique sous forme d'impuretés. Il convient de noter qu'en raison des différents minerais, la concentration des impuretés dans les produits diffère selon les régions. Le cadmium, le cuivre et le zinc font partie des impuretés qui entrent dans l'acide phosphorique [189]. En revanche, l'acide phosphorique impur n'a pas d'application dans la pratique et doit être purifié. Sinon, les impuretés mentionnées sont collectées par la consommation d'engrais chimiques, de compléments alimentaires, des plantes, de viande et de volaille et pénètrent par la suite dans le corps humain. Par conséquent, il est essentiel de réduire la concentration des impuretés [190]. Plusieurs techniques existent pour la purification de l'acide phosphorique, mais les plus fréquentes sont surtout l'extraction liquide-liquide et l'adsorption qui est l'objet du présent travail.

L'argile naturelle (AN) a été préparée et étudiée pour l'adsorption d'ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) à partir d'une solution d'acide phosphorique. Elle a été caractérisée en utilisant l'analyse thermique (ATG-ATD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS). Le processus d'adsorption a été étudié en fonction de l'influence de quelques paramètres tels que la température, la masse de l'argile naturelle et le temps de contact. Les modèles de Freundlich et Langmuir ont été appliqués aux isothermes d'adsorption des métaux lourds pour évaluer les données d'équilibre du processus d'adsorption par l'argile naturelle.

### IV-2- Protocole expérimental

#### IV-2-1- Préparation des solutions et adsorbant

L'acide phosphorique commercial utilisé pour la préparation des solutions est de 85% de pureté. Il est produit par Riedel-de Haën. Les principaux constituants de cet acide sont indiqués dans le [tableau IV.1](#). Tous les produits chimiques utilisés étaient de qualité analytique et utilisés sans autre purification. Des solutions mères d'ions cadmium, cuivre et zinc (1000 mg/L) ont été préparées à partir de (CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) et (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) ([Annexe IX](#)). Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (25 ± 2) °C. Les concentrations de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) ont été mesurées en utilisant ICP-AES.

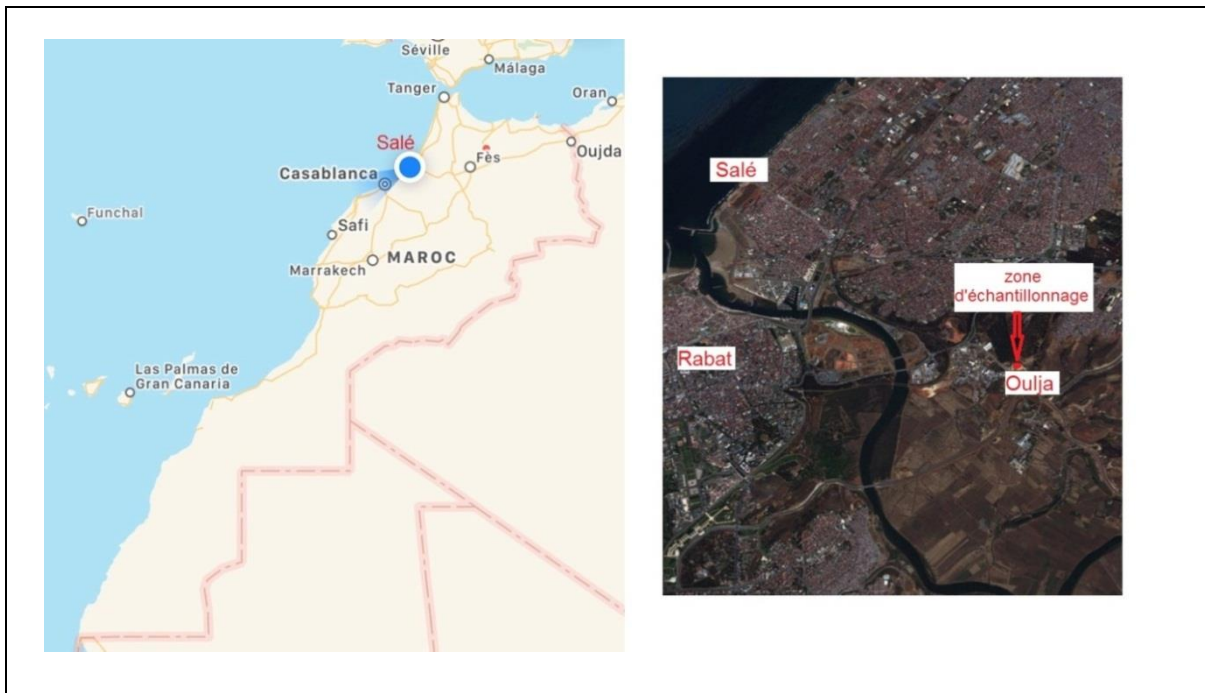
L'argile naturelle étudiée dans ce travail (Figure IV.1) a été collectée dans la région de "Oulja" à Salé. Le site d'échantillonnage est situé au nord du fleuve "Bouregreg" près de Rabat la capitale du Maroc (Figure IV.2). L'argile a été préparée par séchage à l'air et broyée à l'aide d'un mortier et un pilon et tamisée ensuite à travers un tamis de 60  $\mu\text{m}$ .

**Tableau IV.1:** Constituants de l'acide phosphorique commercial.

Constituent	Concentration
Acide ortho-phosphorique	>85%
Acides volatils ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	<0.001%
Ca	<0.005%
Cd	<0.0001%
Co	<0.0001%
Cu	<0.0001%
Fe	<0.001%
Mg	<0.001%
Na	<0.025%
Ni	<0.0001%
Pb	<0.0001%
Sb	<0.0002%
Zn	<0.0002%
Cl	<0.0002%
F	<0.0001%
$\text{NO}_3$	<0.0003%
$\text{H}_3\text{PO}_3$	<0.005%
$\text{SO}_4$	<0.003%



**Figure IV.1 :** Argile naturelle usagée de la région d'Oulja (pH= 8.41, H(%) = 7%).



**Figure IV.2 :** Site de prélèvement de l'argile étudiée.

#### **IV-2-2- Caractérisation de l'argile naturelle**

Pour la caractérisation de l'argile naturelle, plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées à savoir :

- Analyse thermogravimétrique (ATG-ATD) ;
- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;

- Microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS).

### **IV-2-3- Études d'adsorption**

#### **IV-2-3-1- Expériences d'adsorption**

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, des expériences d'augmentation de temps de contact adsorbant-solution ont été réalisées à  $(25 \pm 2)$  °C en agitant 2g d'AN avec 100 mL de la solution d'acide phosphorique (1 M) contenant des ions métalliques (Cd(II), Cu(II) et Zn(II)) dans une série de fioles Erlenmeyer pour 5, 10, 20, 40, 60, 120 et 180 min à 150 tr/min. Une concentration initiale des ions métalliques de 200 mg/L a été utilisée.

Pour l'effet de la température, des expériences d'adsorption ont été réalisées dans la plage de 20-70°C en agitant 2 g d'AN avec 100 ml de la solution d'acide phosphorique (1 M) contenant des ions métalliques (200 mg/L) à 150 tr/min, le temps de contact est déterminé cinétiquement.

Pour l'effet de la masse d'AN, des expériences d'adsorption ont été réalisées avec 100 mL de la solution d'acide phosphorique (1 M) contenant des ions métalliques (200 mg/L). Pour se faire, des masses croissantes de l'AN allant de 1 g à 5 g ont été introduites. Le mélange a été agité pendant le temps de contact déterminé après des expériences cinétiques à 150 tr/min à température ambiante  $(25 \pm 2)$  °C.

#### **IV-2-3-2- Calcul du pourcentage de l'élimination des métaux lourds**

Le pourcentage d'élimination ou d'adsorption (RE) de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{éq.IV.1})$$

La capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) des ions métalliques à partir d'une solution d'acide phosphorique sur la masse d'adsorbant a été calculée sur la base du principe du bilan massique selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (\text{éq.IV.2})$$

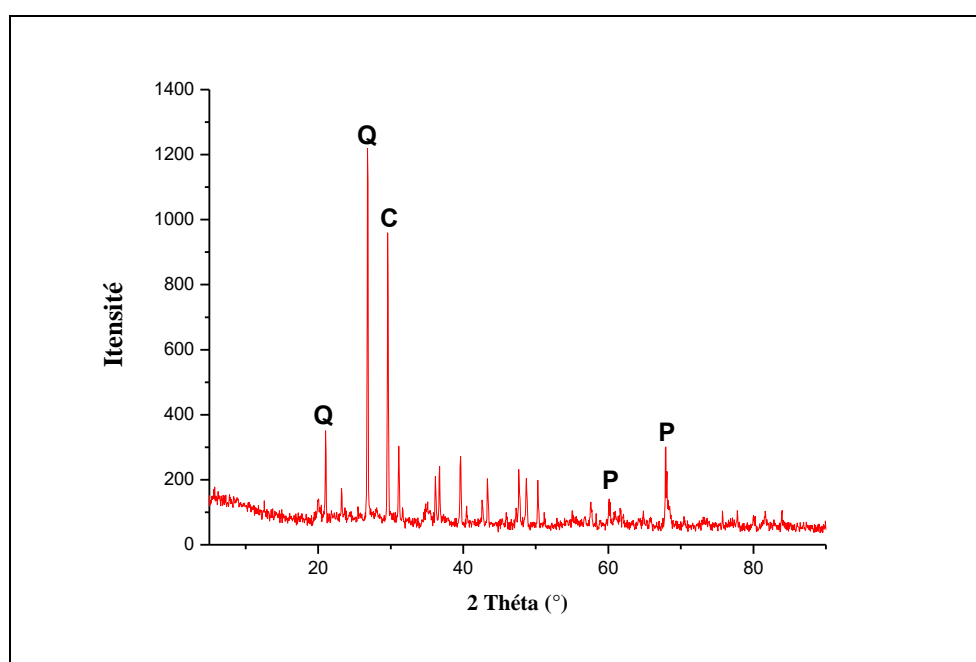
Où  $q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre ; V est le volume du mélange réactionnel ; m est la masse d'AN (g) ;  $C_0$  est la concentration initiale (mg/L) ; et  $C_e$  est la concentration à l'équilibre (mg/L).

### IV-3- Résultats et discussion

#### IV-3-1- Adsorbant : Argile naturelle

##### IV-3-1-1- Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'argile naturelle est donné sur la [figure IV.3](#). Le diffractogramme obtenu montre que le Quartz  $\text{SiO}_2$ , la Calcite  $\text{CaCO}_3$  et le Pyrope  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  sont les phases principales. Il montre principalement la présence de deux pics intenses, l'un correspond au Quartz situé à  $2\theta = 26.82^\circ$  et l'autre à la Calcite située à  $2\theta = 29.60^\circ$ , ce qui suggère que notre argile est hétérogène.

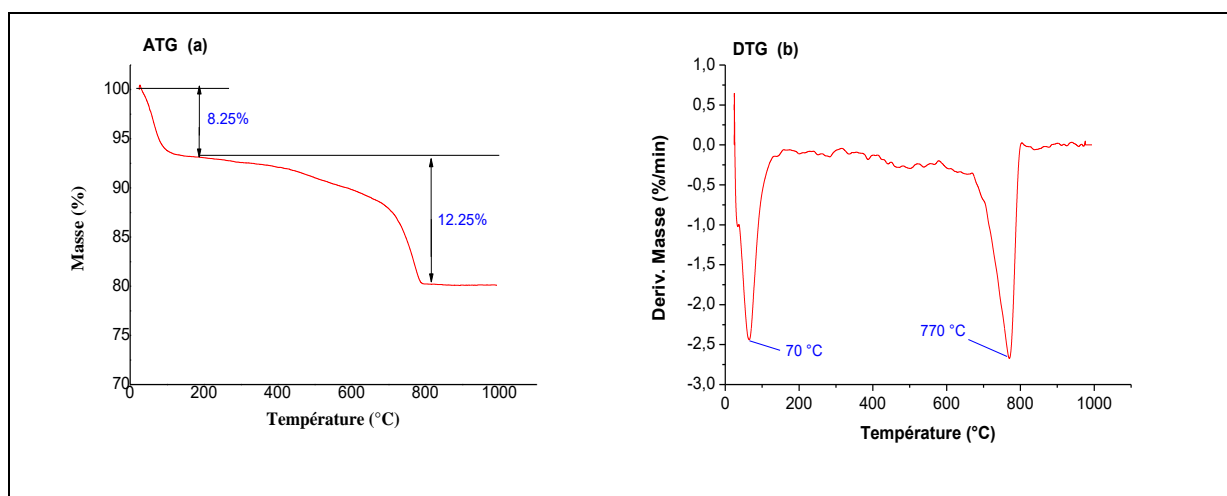


**Figure IV.3 :** Diagrammes de diffractions des rayons X de l'argile naturelle.  
(C = Calcite ; Q = Quartz et P= Pyrope)

##### IV-3-1-2- Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)

La stabilité thermique de l'argile naturelle a été étudiée à l'aide d'une analyse ATG-DTG de 25 à  $1000^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote ([Figure IV.4](#)). Deux niveaux de perte de poids ont été observés dans l'argile naturelle. La première étape de la perte de poids de l'argile, qui s'est produite à  $25-150^\circ\text{C}$ , est due à l'évaporation de  $\text{H}_2\text{O}$  d'adsorbant [191]. Il est à noter que cette perte de poids était de 8%. Aux températures plus élevées (deuxième étape), la perte de poids qui s'est produite entre  $200$  et  $800^\circ\text{C}$ , était de 12%. Elle peut être causée par la présence de minéraux carbonatés et

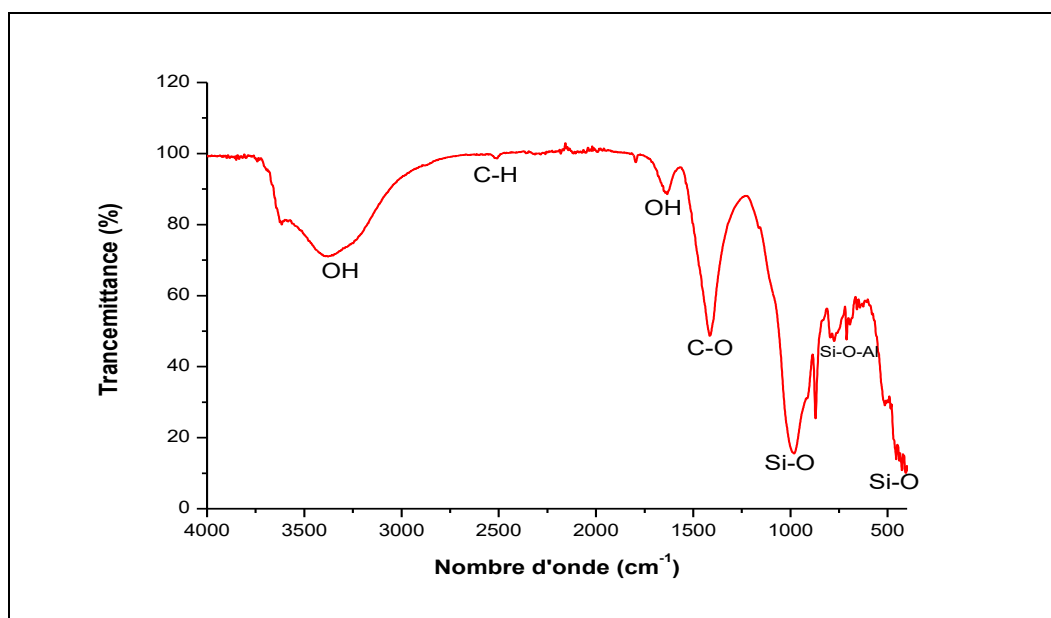
silicatés. Elle est due à la déshydroxylation du phyllosilicate [192], ce qui confirme l'analyse de diffraction X qui a montré la présence de Calcite et de Silice. Le poids total réduit est de 20%.



**Figure IV.4 :** Analyse thermogravimétrique ATG(a)-DTG(b) pour l'argile naturelle.

#### IV-3-1-3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre infrarouge de l'argile naturelle est enregistré dans la zone allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre obtenu est présenté sur la [figure IV.5](#).



**Figure IV.5 :** Spectre infrarouge de l'argile naturelle.

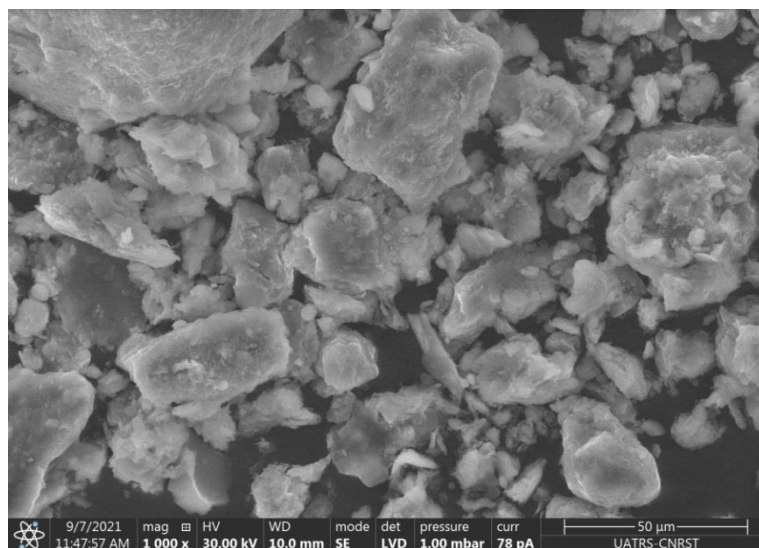
Le spectre IR de l'argile naturelle a montré les vibrations d'étirement des groupes hydroxyles de surface (Si-Si-OH ou Al-Al-OH) à 3421  $\text{cm}^{-1}$  et 3620  $\text{cm}^{-1}$ . L'autre vibration à 1700  $\text{cm}^{-1}$  a été

attribuée à l'eau adsorbée. Les bandes d'étirement vers 1417, 872, 711  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées à la Calcite [193]. Il existe également une épaule en 1005  $\text{cm}^{-1}$  (bande de vibrations d'allongement Si-O) [194]. La bande à 997  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la bande de Si-O-Si. Néanmoins, les bandes d'absorption à 798 et 778  $\text{cm}^{-1}$  peuvent correspondre au Quartz [192]. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés à partir de DRX. Ils confirment la présence du Quartz et de la Calcite dans l'argile étudiée.

#### IV-3-1-4- Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La MEB permet d'observer la texture de l'échantillon argileux. Il ressort de la [figure IV.6](#) que les particules d'argile naturelle sont, pour la plupart, de forme irrégulière qui va de 5 à 50  $\mu\text{m}$  et que l'argile a une surface poreuse, ce qui est favorable à l'adsorption des ions métalliques.

En parallèle de MEB, nous avons réalisé des analyses élémentaires par EDXS de l'échantillon pour la détermination de la composition chimique de l'argile analysée. La [figure IV.7](#) représente les éléments chimiques contenus dans l'AN (Si, Al, Mg, Fe, K, Ti, O, Ca, C), La forte présence de silicium est due principalement à la présence majoritaire du Quartz dans l'échantillon étudié. Ces résultats confirment bien ceux obtenus par analyse par la diffraction des rayons X sur poudre qui ont révélé la présence de ces éléments chimiques sous forme :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ .



**Figure IV.6 :** Image MEB de l'argile naturelle.

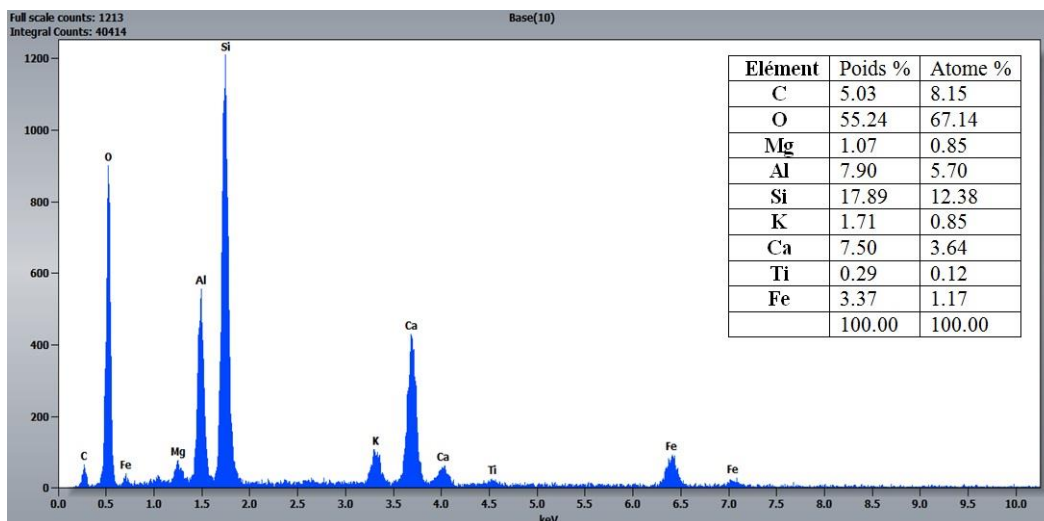


Figure IV.7 : EDXS de l'argile naturelle.

### IV-3-2- Adsorption des ions métalliques

#### IV-3-2-1- Effet du temps de contact

L'analyse de la quantité d'ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II) adsorbées simultanément en fonction du temps de contact a montré que l'adsorbant approprié pour le traitement en solution doit non seulement avoir une capacité élevée mais également un taux d'adsorption rapide. Le taux d'adsorption est l'une des propriétés considérables de l'adsorbant.

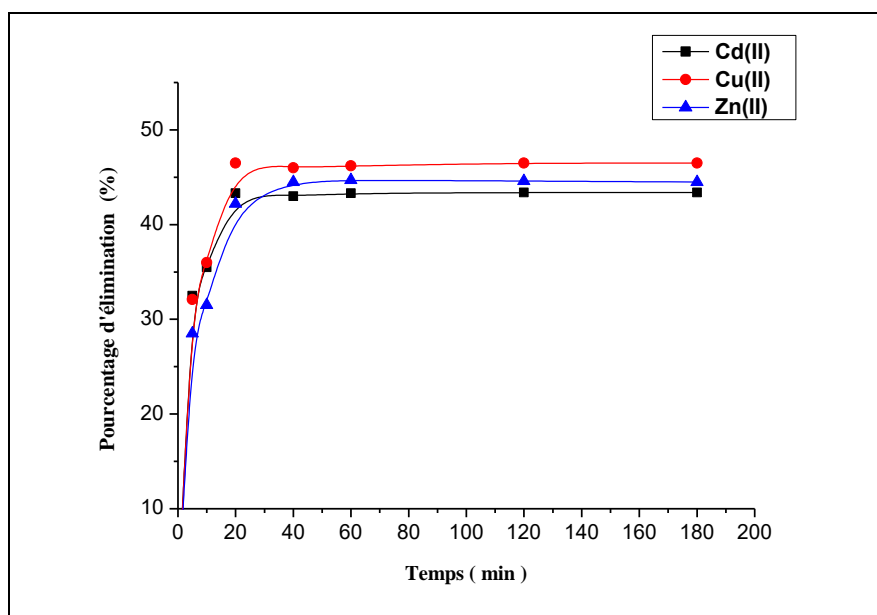


Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur l'adsorption compétitive de (Cd(II), Cu(II), Zn(II)) présents dans l'acide phosphorique en utilisant l'argile naturelle.

( $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ;  $m \text{ (AN)} = 2\text{g}$ ; Température =  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1\text{M}$ )

Les résultats d'une étude cinétique sont reportés sur la [figure IV.8](#). Les résultats montrent que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact et que l'équilibre est atteint en 20 minutes pour les ions Cd(II) et Cu(II) et 40 minutes pour les ions Zn(II).

La capacité d'adsorption maximale est de  $4.34 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le cadmium, de  $4.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le cuivre et de  $4.47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le zinc. L'adsorption des métaux étudiés sur l'argile naturelle a eu lieu avec l'ordre suivant :

$$\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$$

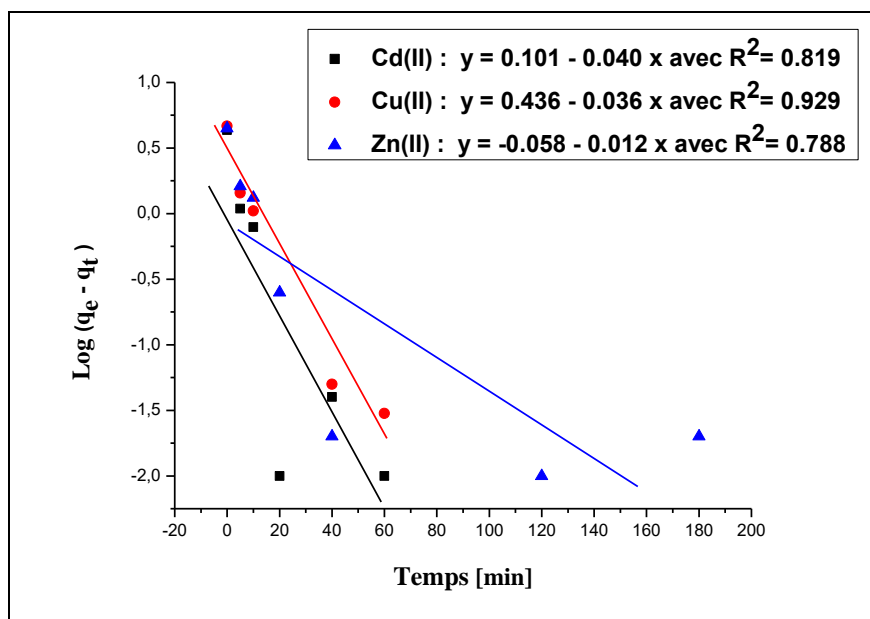
La différence de capacité d'adsorption des cations métalliques et de vitesse d'adsorption peut être due à de réelles différences dans les propriétés physico-chimiques des cations métalliques étudiés.

#### IV-3-2-2- Étude cinétique de l'adsorption

Pour l'étude cinétique, les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été utilisés. La forme linéaire du modèle de pseudo-premier ordre (illustrés à la [figure IV.9](#)) est donnée par l'équation suivante [195] :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (\text{éq.IV.3})$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre,  $q_t$  est la quantité de métal adsorbé au temps  $t$  (mg/g) et  $q_e$  est la quantité de métal adsorbé à l'équilibre (mg/g).

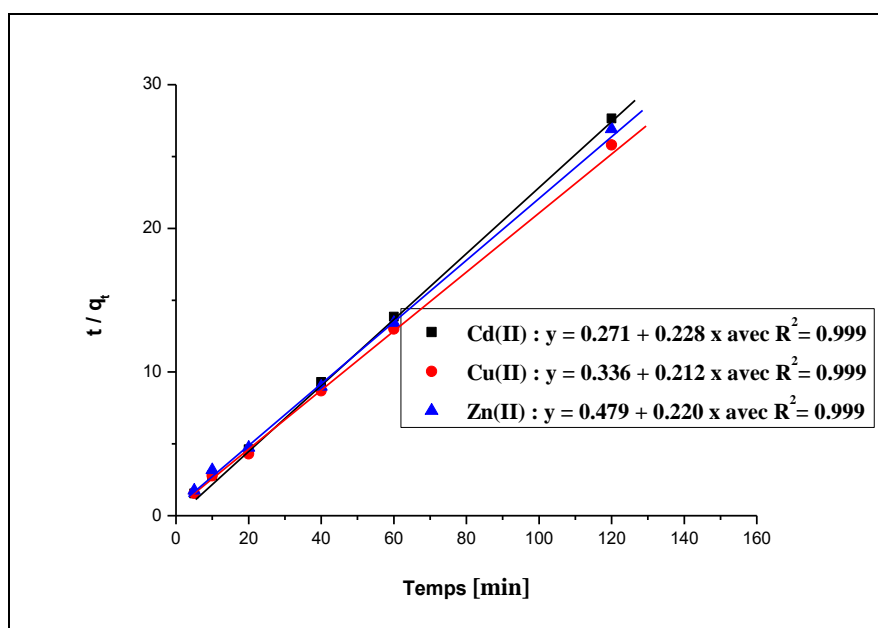


**Figure IV.9** : Modèles cinétique de la réaction de pseudo-premier ordre.

La forme linéaire du modèle pseudo-second ordre (illustrés à la [figure IV.10](#)) est donnée par [196] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{éq.IV.4})$$

Où  $k_2$  est la constante de réaction du second ordre.



**Figure IV.10** : Modèles cinétique de la réaction de pseudo-second ordre.

Les paramètres cinétiques sont présentés dans le [tableau IV.2](#). Compte tenu des coefficients de corrélation ( $R^2$ ), les données cinétiques d'adsorption sont mieux décrites par l'équation de pseudo-second ordre.

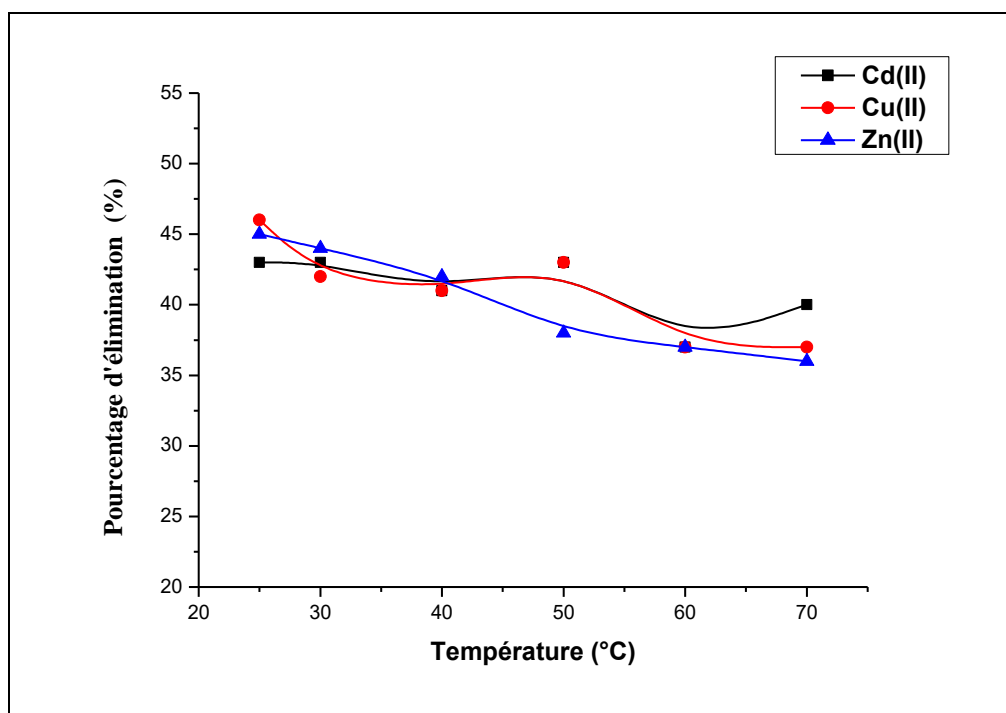
**Tableau IV.2** : Paramètres cinétiques de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile naturelle.

Ion métallique	$q_{\text{exp}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Pseudo-Premier Order			Pseudo-Second Order		
		$q_{\text{cal}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{\text{cal}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$
Cd(II)	4.34	1.26	0.092	0.819	4.38	0.192	0.999
Cu(II)	4.65	2.72	0.083	0.929	4.71	0.134	0.999
Zn(II)	4.47	0.87	0.028	0.788	4.54	0.101	0.999

### IV-3-2-3- Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption des métaux lourds (Cd(II), Cu(II), Zn(II)) a été étudié à une température allant de 25 à 70°C. Les résultats sont présentés sur la [figure IV.11](#).

Les efficacités d'élimination des ions métalliques ont été réduites avec l'augmentation de la température. Par conséquent, les efficacités d'élimination maximales se sont produites à température ambiante.



**Figure IV.11** : Effet de la température sur l'adsorption des ions de métaux lourds par l'AN.

( $C_0 = 200$  mg/L,  $m$  (AN) = 2 g, temps de contact = 60 min)

### IV-3-2-4- Étude thermodynamique de l'adsorption

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est essentiel pour déterminer la nature du processus de rétention. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions métalliques comme l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  ont été calculés à l'aide des équations suivantes [197] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{éq.IV.5})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{éq.IV.6})$$

$$\text{Ln}K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{éq.IV.7})$$

Où R est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $K_c$  est la constante de Langmuir et T est la température (K).

Les valeurs  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  des ions métalliques sur l'argile naturelle peuvent être obtenues graphiquement en traçant  $\text{Ln}K_c$  en fonction de l'inverse de la température du milieu. La constante d'équilibre  $K_c$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{éq.IV.8})$$

Le tracé de  $\text{Ln}K_c$  en fonction de  $1/T$  pour les trois métaux est représenté sur la [figure IV.12](#). Il s'agit des droites de pente ( $\Delta H^\circ/R$ ) et d'ordonnée à l'origine ( $\Delta S^\circ/R$ ).

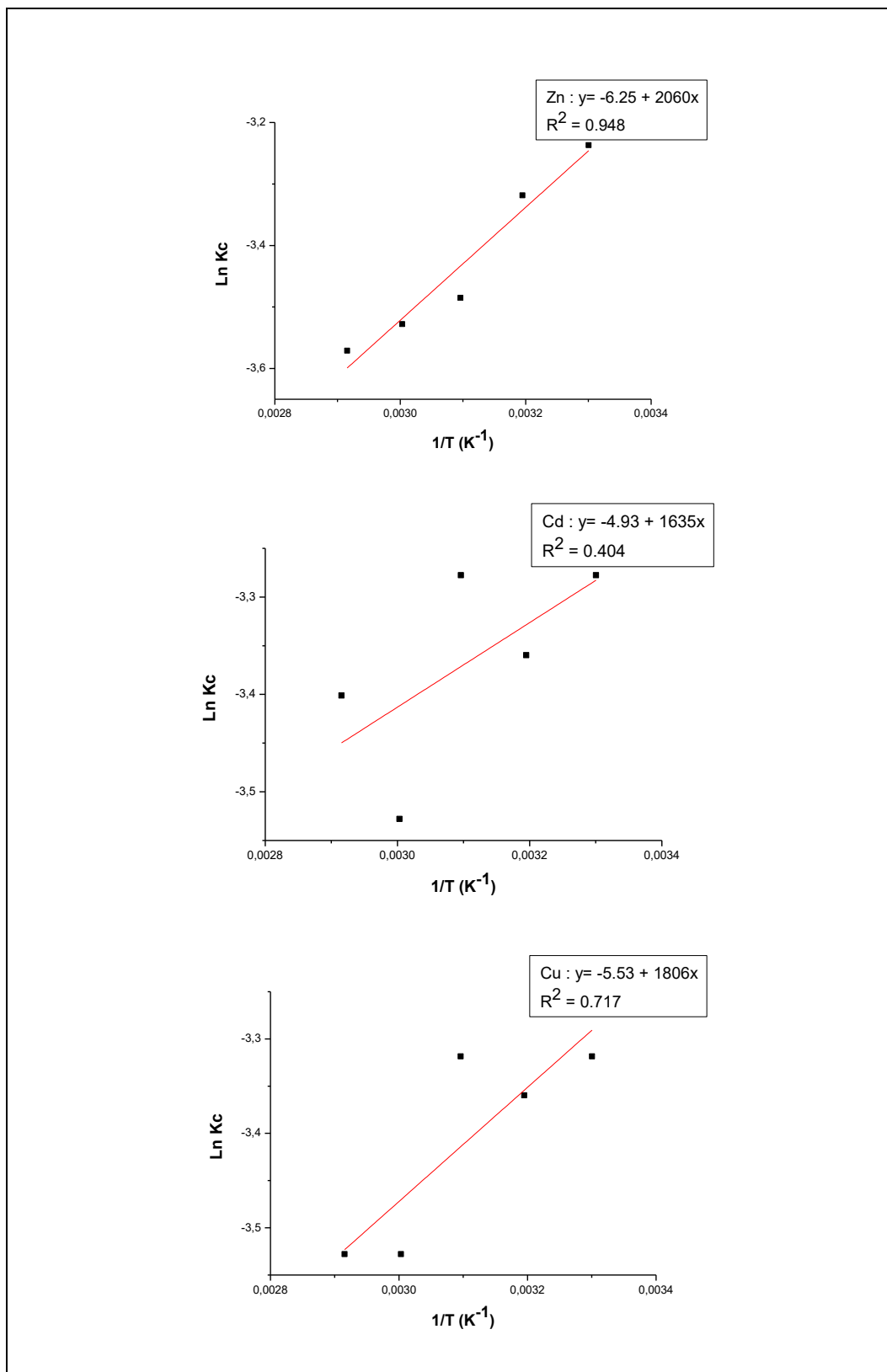
Les paramètres thermodynamiques de l'élimination des métaux lourds par l'argile naturelle sont donnés dans le [tableau IV.3](#).

La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  indique qu'il y a une diminution du désordre dans le système de solution d'interface solide/soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  trouvée confirme que l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur l'argile naturelle est un processus exothermique [198]. En outre, les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont négatives à basse température. Ceci indique que le processus d'adsorption se fait spontanément à basse température.

#### IV-3-2-5- Effet de la masse d'adsorbant

La [figure IV.13](#) illustre l'effet de la masse de l'argile naturelle sur l'efficacité d'élimination des métaux lourds (Cd(II), Cu(II), Zn(II)).

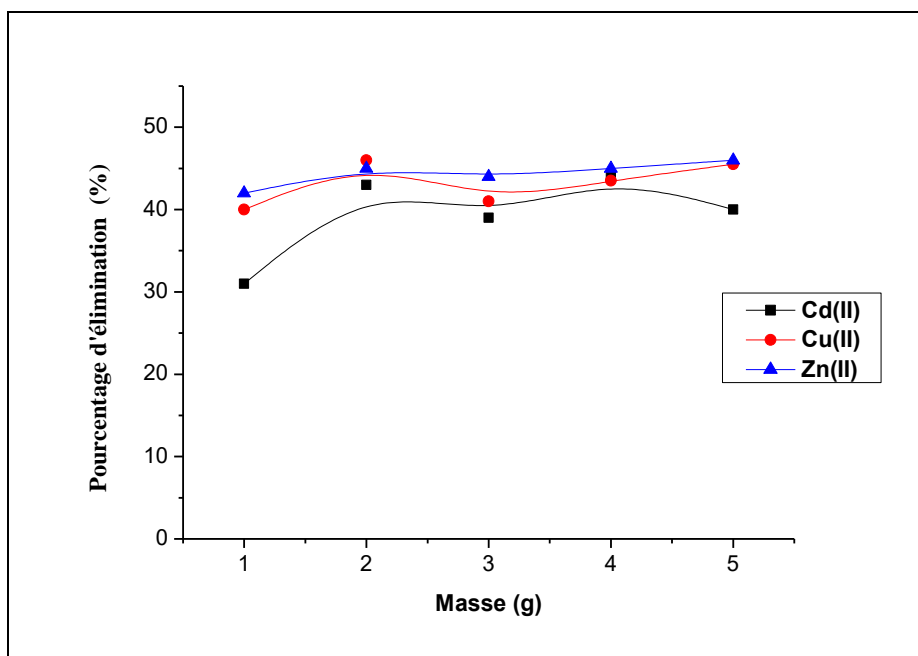
Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée des cations augmente avec la masse d'AN jusqu'à 2 g. Il est probable que plus la masse du matériau adsorbant est importante, plus l'accessibilité des sites actifs remplaçables des cations est grande du fait de l'effet de surface [199]. Mais au-delà de 2 g, l'effet de la masse est presque négligeable. Cela peut être interprété par la limite des sites actifs à des doses plus élevées d'argile naturelle par rapport au nombre, relativement important, de sites de surface.



**Figure IV.12 :** Tracé de ( $\ln K_c$ ) en fonction de la température ( $1/T$ ).

**Tableau IV.3 :** Constantes thermodynamiques pour l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur l'AN à différentes températures.

Ion métallique	T (K)	$\Delta H^\circ$ (Kj·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (Kj·mol <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kj·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Cd(II)	303	-13.60	-0.041	-1.17	0.405
	313			-0.767	
	323			-0.35	
	333			0.05	
	343			0.46	
Cu(II)	303	-15.02	-0.046	-1.08	0.717
	313			-0.62	
	323			-0.16	
	333			0.30	
	343			0.76	
Zn(II)	303	-17.13	-0.052	-1.37	0.948
	313			-0.85	
	323			-0.33	
	333			0.19	
	343			0.71	

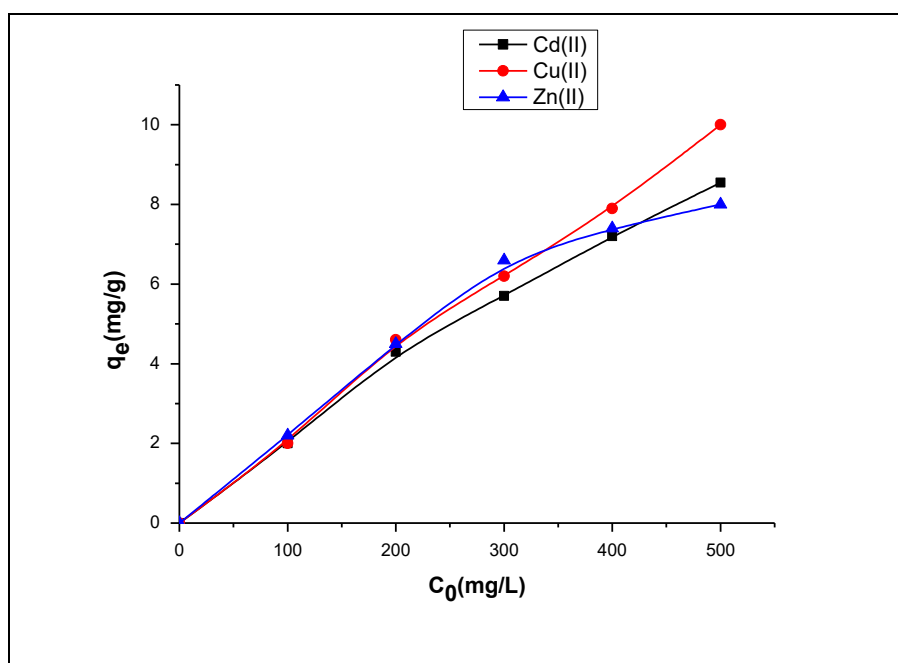


**Figure IV.13 :** Effet de la masse d'argile naturelle sur l'efficacité d'élimination des cations (Cd(II), Cu(II), Zn(II)).

(C<sub>0</sub> = 200 mg/L; Temps de contact = 1 h; Température = 25 ± 2 °C ; [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 1M)

#### IV-3-2-6- Effet de la concentration initiale de l'adsorbant

La figure IV.14 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale des ions métalliques Cd(II), Cu(II), Zn(II) en faisant varier la concentration initiale entre 100 et 500 mg/L. L'analyse de cette figure montre une augmentation nette de la quantité adsorbée qui passe de 2 à 8.55 mg/g pour les ions Cd(II), 2 à 10 mg/g pour les ions Cu(II) et 2.2 à 8 pour les ions Zn(II). Cette augmentation est due au taux d'adsorption plus élevé et à l'utilisation de tous les sites actifs disponibles pour l'adsorption aux concentrations plus élevées.



**Figure IV.14 :** Effet de la concentration initiale des cations (Cd(II), Cu(II), Zn(II)) sur l'efficacité d'élimination.

#### IV-3-2-7- Etude des isothermes d'adsorption

Pour découvrir la relation d'équilibre entre l'argile naturelle et les ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II), les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich sont appliqués pour interpréter les résultats expérimentaux d'adsorption [169,170].

Modèle de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{éq.IV.9})$$

Modèle de Freundlich :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{éq.IV.10})$$

Où  $q_m$  est la quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g);  $b$  est la constante de Langmuir (L/mg);  $K_f$  est la constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption (mg/g);  $n$  est l'intensité d'adsorption et  $T$  est la température absolue (K).

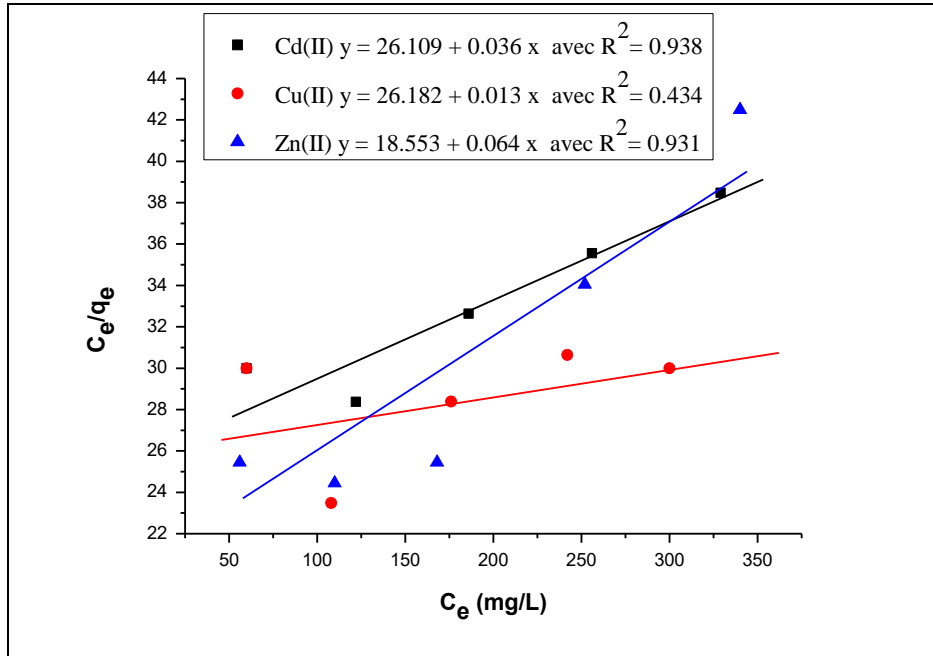


Figure IV.15 : Linéarisation de l'équation de Langmuir.

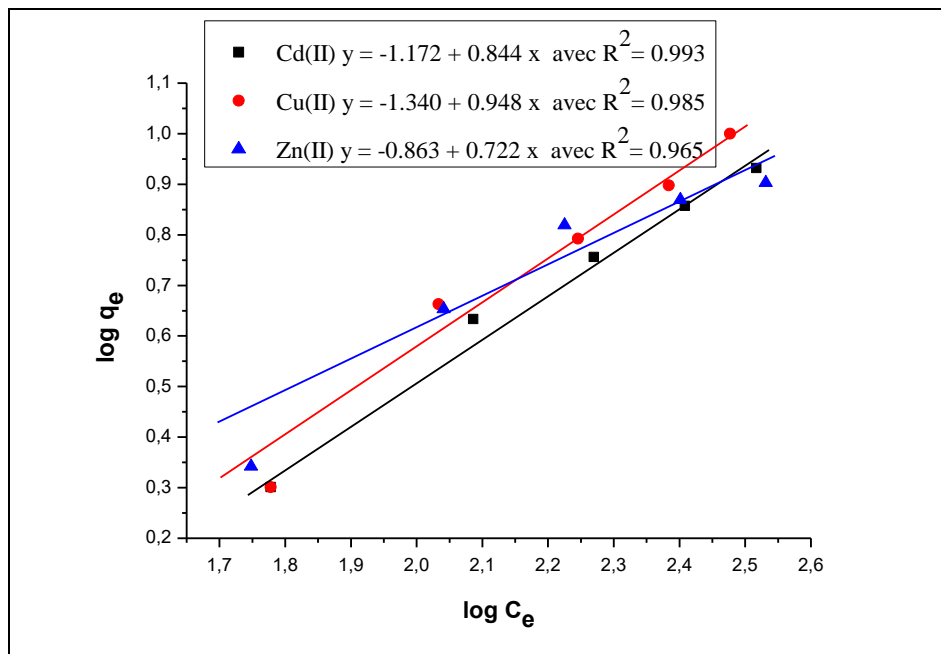


Figure IV.16 : Linéarisation de l'équation de Freundlich.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales (100 à 500 mg/L) en ajoutant 2 g d'argile naturelle à température (298 K). Les courbes de la [figure IV.15](#) et la [figure IV.16](#) représentent respectivement les modèles de Langmuir et Freundlich.

- Modèle de Langmuir : Evolution de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction  $C_e$ .

- Modèle de Freundlich : Evolution de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$ .

Sur le [tableau IV.4](#) sont regroupées les valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich obtenues à partir des équations liées aux deux modèles.

D'après les paramètres et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ), on peut suggérer que les deux modèles sont applicables pour l'adsorption des Cd(II) et Zn(II), et que l'efficacité d'élimination varie dans le même sens pour les deux modèles. En revanche, Freundlich est la meilleure expression pour l'adsorption du Cu(II) présents dans l'acide phosphorique. Pour ce dernier cation, le coefficient de corrélation  $R^2$  du modèle de Freundlich tend vers 1. Il confirme que plus de 90 % des résultats ont été expliqués par ce modèle. L'adsorption des ions métalliques de la solution acide sur l'argile naturelle peut être de nature chimique, puisque le paramètre  $n$  est supérieur à 1 [158,200].

**Tableau IV.4** : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de (Cd(II), Cu(II), Zn(II)) sur l'AN.

Isothermes	Paramètres	Cadmium	Cuivre	Zinc
Langmuir	$Q_m$ (mg/g)	27.77	76.92	15.62
	$b$ (L/mg)	$1.37 \cdot 10^{-3}$	$4.96 \cdot 10^{-4}$	$3.45 \cdot 10^{-3}$
	$R^2$	0.938	0.434	0.931
Freundlich	$K_f$ (mg/g)	0.067	0.045	0.137
	$n$	1.184	1.054	1.385
	$R^2$	0.993	0.985	0.931

#### IV-4- Conclusion

La présente étude est portée sur la purification de l'acide phosphorique par adsorption des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) à l'aide d'argile naturelle. Les analyses thermiques montrent une perte totale de poids d'environ 20% à 800°C en deux étapes. Ils indiquent la présence de H<sub>2</sub>O et de minéraux carbonatés et silicatés. Les différentes techniques de caractérisation utilisées permettent de conclure que le quartz est prédominant dans l'argile naturelle, accompagnée de calcite et de pyrope. Ils se caractérisent par une distribution granulométrique hétérogène qui va de 5 à 50 µm. L'étude cinétique indique que l'élimination de trois ions métalliques avec de l'argile naturelle est mieux décrite par l'équation de pseudo-second ordre et l'équilibre est atteint à 20 min avec une capacité de rétention  $q_e = 4.34$  mg/g pour les ions Cd(II), 20 min avec  $q_e = 0.65$  mg/g pour les ions Cu(II) et 40 min avec  $q_e = 4.47$  mg/g pour les ions Zn(II). L'argile naturelle adsorbe les ions Cu(II) dans une plus grande mesure que les ions Zn(II) et Cd(II) dans les solutions ioniques en présence des trois métaux (système d'ions métalliques ternaires). La quantité de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) adsorbée augmente avec la valeur de la masse d'argile naturelle. Par ailleurs, les valeurs de l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus d'adsorption se fait spontanément à basse température. Les valeurs négatives de changement d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  pour les processus confirment la nature exothermique. Les valeurs d'entropie négative reflètent l'affinité du matériau adsorbant vers chaque ion métallique. Les résultats obtenus montrent que le type d'adsorption pour les ions Cu(II) peut être mieux exprimé par le modèle de Freundlich et que les deux modèles (Freundlich et Langmuir) sont applicables pour l'adsorption des Cd(II) et Zn(II). En générale, cette argile brute donne une purification acceptable de l'acide phosphorique. Par conséquent, elle a été considérée comme une meilleure technologie de remplacement pour l'élimination des ions Cu(II), Cd(II) et Zn(II) en raison de son faible coût.

## **CHAPITRE V:**

### **Optimisation multi-réponses de l'adsorption des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) de la solution d'acide phosphorique sur l'argile naturelle**

## V-1- Introduction

Dans ce chapitre, la modélisation et l'optimisation multi-réponses du procédé d'adsorption des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) de la solution d'acide phosphorique sur l'argile naturelle a été étudiée, en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR), tout en appliquant un plan composite centré (PCC). Pour ce faire, trois paramètres ont été étudiés dans une colonne d'adsorption et qui sont le temps de contact ( $X_1$ ), la température ( $X_2$ ) et la masse de l'argile naturelle ( $X_3$ ). La concentration des cations métalliques a été mesurée à chaque étape après la réalisation des essais et l'efficacité d'élimination RE (%) de celui-ci a été calculée.

Pour ce type de travaux, la recherche bibliographique n'a pas abouti à des travaux concernant la modélisation et l'optimisation multi-réponses du procédé d'adsorption en vue de la purification de l'acide phosphorique, à part une étude réalisée, concernant l'optimisation d'une méthode originale de purification de l'acide phosphorique des ions de  $Al^{3+}$ ,  $NH_4^+$  et  $F^-$  par la technique des plans composites centrés orthogonaux [201], et une autre concernant une simulation numérique du processus d'adsorption du cuivre pour la purification de l'acide phosphorique [202].

## V-2- Protocole expérimental

### V-2-1- Préparation de l'adsorbat et l'adsorbant

L'acide phosphorique commercial a été utilisé pour la préparation des solutions. Tous les réactifs chimiques utilisés sont de qualité analytique et utilisés sans autre purification. Des solutions mères d'ions cadmium, cuivre et zinc (1000 mg/L) ont été préparées à partir de ( $CdCl_2 \cdot H_2O$ ), ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) et ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ).

L'argile naturelle d'Oulja a été préparée par séchage à l'air et broyé en utilisant un mortier et un pilon et elle a été tamisée en passant à travers un tamis de 60  $\mu m$ .

### V-2-2- Application d'un Plan Composite Centré (PCC)

Le comportement du système dans cette étude pour l'adsorption compétitive des cations métalliques avec 3 variables d'entrée a été estimé via le modèle quadratique empirique montré dans l'équation III.2 qui est :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=2}^k b_{ij} X_i X_j \pm \varepsilon$$

Le plan d'expérience de 20 essais expérimentaux utilisé dans ce chapitre est un plan composite centré (PCC) avec 3 variables qui ont été variés entre cinq niveaux de valeurs codées ( $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  et  $+\alpha$ ). Les variables étudiées avec leurs valeurs codées correspondantes sont : le temps de contact ( $X_1$ ), la température ( $X_2$ ) et la masse de l'argile naturelle ( $X_3$ ). Toutes les analyses statistiques présentées dans ce chapitre ont été réalisées à l'aide du logiciel STATGRAPHICS Centurion.

Les domaines expérimentaux listés dans le [tableau V.1](#) ont été déterminés à partir d'une étude détaillée concernant l'effet des variables  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sur la capacité d'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) en utilisant l'argile naturelle. Cette étude a été décrite dans le [chapitre IV](#).

**Tableau V.1** : Domaines expérimentaux et niveaux codés de variables indépendantes.

Variables	Code	Domaines et niveaux				
		$-\alpha$ (-1.682)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1.682)
Temps de contact (min)	$X_1$	8.2	15	25	35	41.80
Température (°C)	$X_2$	16.6	20	25	30	33.40
Masse d'AN (g)	$X_3$	0.2	1	2	3	3.68

### V-2-3- Mode opératoire des essais d'adsorption

Des expériences d'adsorption ont été réalisées en agitant des quantités croissantes d'argile naturelle allant de 0.2 à 3.7 g dans des Erlenmeyers de 250 mL avec 100 ml de la solution d'acide phosphorique contenant un mélange de cadmium, cuivre et le zinc (200 mg/L) à 150 tr/min pendant un temps de contact allant de 8 à 42 minutes. L'effet de la température sur le processus d'adsorption a été examiné en opérant dans une gamme de 16 à 34°C dans un bain-marie à température contrôlée équipé d'un agitateur.

Le volume d'échantillon prélevé du réacteur après le processus d'adsorption était de 5 ml de suspension. Ensuite, les échantillons ont été filtrés et analysés en utilisant ICP-AES. Le pourcentage d'élimination ou l'efficacité d'élimination (%) des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II) a été calculé en utilisant [l'équation III.3](#) qui est :

$$RE = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

### V-3- Résultats et discussion

#### V-3-1- Modélisation des résultats d'analyse des ions

Comme indiqué dans le [tableau V.2](#), les résultats expérimentaux ( $Y_{\text{exp}}$ ) du procédé d'adsorption des ions métalliques de la solution d'acide phosphorique sur l'argile naturelle ont montré, selon les conditions des expériences, une gamme d'efficacité d'élimination (RE) de 19 à 73.5.

Pour modéliser l'efficacité d'élimination (RE), l'[équation III.2](#) a été ajustée à l'aide des données présentées dans le [tableau V.2](#). Les données expérimentales ont été analysées à l'aide du logiciel STATGRAPHICS pour construire les modèles polynomiaux du second ordre ([Équations V.1–V.3](#)). Les six essais (15 à 20) répliqués aux points centraux ont été effectués pour déterminer l'erreur expérimentale et la reproductibilité des données.

$$Y(\text{Cd}) = 43.151 - 1.445 X_1 - 6.829 X_2 + 7.465 X_3 + 1.707 X_1^2 - 4.687 X_1X_2 - 1.187 X_1X_3 - 1.437 X_2X_3 - 2.494 X_2^2 + 2.929 X_3^2 \quad (\text{éq.V.1})$$

$$Y(\text{Cu}) = 44.577 - 0.865 X_1 - 7.009 X_2 + 8.018 X_3 + 2.258 X_1^2 - 3.937 X_1X_2 - 2.437 X_1X_3 - 0.937 X_2X_3 - 2.859 X_2^2 + 4.855 X_3^2 \quad (\text{éq.V.2})$$

$$Y(\text{Zn}) = 43.765 - 1.630 X_1 - 6.324 X_2 + 7.159 X_3 + 2.825 X_1^2 - 4.750 X_1X_2 - 1.375 X_1X_3 - 2.625 X_2X_3 - 2.674 X_2^2 + 4.353 X_3^2 \quad (\text{éq.V.3})$$

Le comportement d'adsorption compétitive des ions métalliques a été étudié et la signification de chaque variable, aussi que les effets interactifs possibles des variables sur l'efficacité d'élimination des ions métalliques, a été évaluée par analyse de variance (ANOVA). Pour décrire l'efficacité d'élimination de l'argile naturelle en fonction des variables expérimentaux pour chaque ion dans le système d'ions métalliques ternaires, des modèles quadratiques ont été établis sur la base de l'ANOVA. Les expressions des modèles ont été sélectionnées conformément à la somme des carrés basée sur l'ordre le plus élevé du polynôme où les termes des équations étaient significatifs [203,58].

Le [tableau V.3](#) décrit l'ANOVA pour les modèles quadratiques de l'efficacité d'élimination RE(%) des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II). Les résultats de l'analyse de la variance à l'aide de rapport F, la valeur P aussi que le carré moyen de chaque variable sont donnés. En effet, la valeur de P est un paramètre statistique, qui indique l'effet significatif d'une variable indépendante et dépendante [184]. Le diagramme de Pareto présenté sur la [figure V.1](#) a également été utilisé pour déterminer les effets significatifs [185].

**Tableau V.2 :** Matrice d'expérience selon du PCC avec variables codifiées ( $X_1, X_2, X_3$ ), variables naturelles ( $x_1, x_2, x_3$ ) et réponses pour le système d'adsorption d'ions métalliques ternaires.

N°		Variables						Réponses RE (%)		
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y_{Cd}$	$Y_{Cu}$	$Y_{Zn}$
$N_F$	1	-1	-1	-1	15	20	1	35	38	36
	2	1	-1	-1	35	20	1	46.5	52	50
	3	-1	1	-1	15	30	1	38.5	40	49
	4	1	1	-1	35	30	1	23.5	29	30
	5	-1	-1	1	15	20	3	62	67	65.5
	6	1	-1	1	35	20	3	61	62	60
	7	-1	1	1	15	30	3	52	56	54
	8	1	1	1	35	30	3	40	44.5	43.5
$N_a$	9	-1.68	0	0	8.2	25	2	50.5	52	53.5
	10	1.68	0	0	41.80	25	2	48	52.5	52
	11	0	-1.68	0	25	16.6	2	49	50	50.5
	12	0	1.68	0	25	33.40	2	22	21	19
	13	0	0	-1.68	25	25	0.2	43	48	45
	14	0	0	1.68	25	25	3.68	63.5	73.5	70.5
$N_0$	15	0	0	0	25	25	2	43	45	44
	16	0	0	0	25	25	2	43.5	45	43
	17	0	0	0	25	25	2	43	43.5	43.5
	18	0	0	0	25	25	2	43.5	45.5	44.5
	19	0	0	0	25	25	2	43.5	44	43.5
	20	0	0	0	25	25	2	42.5	44.5	44

Nous avons considéré un niveau de confiance de 95% pour évaluer la capacité du modèle prédit. Les termes du modèle dont la valeur de P est inférieure à 0.05 sont considérés comme significatifs [184,204]. En ce qui concerne l'efficacité d'élimination de Cd(II), les termes significatifs du

modèle sont  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_1X_2$ ,  $X_1^2$ ,  $X_2^2$  et  $X_3^2$  avec  $X_1$ ,  $X_1X_3$  et  $X_2X_3$  insignifiants pour la réponse. Pour l'efficacité d'élimination de Cu(II), les termes significatifs du modèle sont  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_1X_2$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_1^2$ ,  $X_2^2$  et  $X_3^2$  avec  $X_1$  et  $X_1X_3$  insignifiants pour la réponse. Pour le cas de Zn(II),  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_1X_2$ ,  $X_1^2$ ,  $X_2^2$  et  $X_3^2$  sont significatifs alors que  $X_1$ ,  $X_1X_3$  et  $X_2X_3$  insignifiants pour la réponse. Un signe positif dans les termes indique qu'une augmentation des variables génère une augmentation linéaire de RE. En revanche, un signe négatif indique un effet antagoniste.

**Tableau V.3** : Analyse de la variance pour le pourcentage d'élimination d'AN (ANOVA).

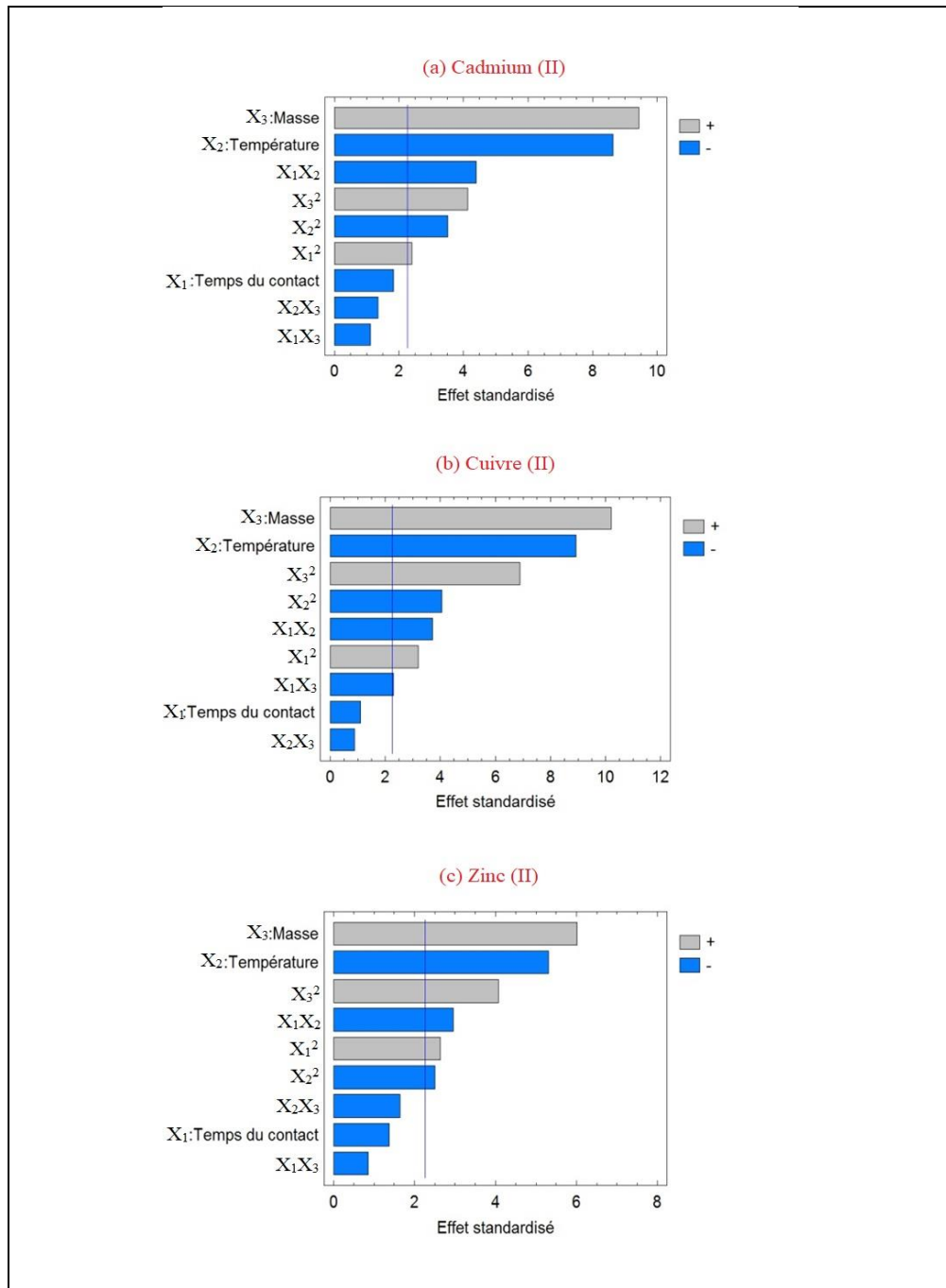
Source	Carré Moyen			Rapport-F			Valeur-P		
	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)
$X_1$	30.381	10.901	38.662	3.346	1.217	1.880	0.101	0.299	0.204
$X_2$	678.520	714.750	581.716	74.515	79.583	28.256	0.000	0.000	0.000
$X_3$	810.627	935.194	745.470	89.016	104.120	36.210	0.000	0.000	0.000
$X_1^2$	52.530	91.940	143.880	5.779	10.244	6.998	0.040	0.011	0.027
$X_1X_2$	175.786	124.033	180.505	19.305	13.810	8.770	0.002	0.005	0.016
$X_1X_3$	11.2815	47.539	15.1250	1.241	5.293	0.734	0.294	0.047	0.414
$X_2^2$	112.145	147.398	128.953	12.318	16.410	6.262	0.007	0.003	0.034
$X_2X_3$	16.534	7.031	55.125	1.827	0.785	2.689	0.211	0.399	0.136
$X_3^2$	154.670	424.994	341.561	16.990	47.322	16.590	0.003	0.000	0.003
<b>Erreur totale</b>	9.106	8.980	20.588						

Sur la base des équations V.1, V.2, V.3, les équations réduites finales (Équations V.4, V.5, V.6) en termes de variables codés ont été développées pour générer des tracés de surface de réponse et des courbe d'isoreponse pour l'analyse des effets des variables sur l'efficacité d'élimination des ions métalliques par l'argile naturelle dans le cas des solutions d'ions multi-métalliques.

$$Y_{\text{ajusté}}(\text{Cd}) = 43.151 - 6.829 X_2 + 7.465 X_3 + 1.707 X_1^2 - 4.687 X_1X_2 - 2.494 X_2^2 + 2.929 X_3^2 \quad (\text{éq. V.4})$$

$$Y_{\text{ajusté}}(\text{Cu}) = 44.577 - 7.009 X_2 + 8.018 X_3 + 2.258 X_1^2 - 3.937 X_1X_2 - 2.437 X_1X_3 - 2.859 X_2^2 + 4.855 X_3^2 \quad (\text{éq.V.5})$$

$$Y_{\text{ajusté}}(\text{Zn}) = 43.765 - 6.324 X_2 + 7.159 X_3 + 2.825 X_1^2 - 4.750 X_1X_2 - 2.674 X_2^2 + 4.353 X_3^2 \quad (\text{éq.V.6})$$



**Figure V.1 :** Diagramme de Pareto standardisé pour l'efficacité d'élimination de Cd(II) (a), Cu(II) (b) et Zn(II) (c).

L'analyse statistique indique que les modèles RE de second ordre présentent une capacité d'estimation acceptable selon les données expérimentales (Tableau V.4). La corrélation entre les données prédites et expérimentales était très acceptable, comme indiqué par la valeur  $R_A^2$ (%) des modèles (90.58 pour Cd(II), 94.12 pour Cu(II) et 82.66 pour Zn(II)) qui était dans la plage de désirabilité [203].

**Tableau V.4 :** Estimations et statistiques des coefficients de réponse.

	$R^2$ (%)	$R_A^2$ (%)	Erreur standard	Erreur moyenne absolue
Efficacité d'élimination du Cd(II)	93.556	90.582	3.417	1.956
Efficacité d'élimination du Cu(II)	96.292	94.129	2.996	1.702
Efficacité d'élimination du Zn(II)	88.136	82.661	4.951	2.388

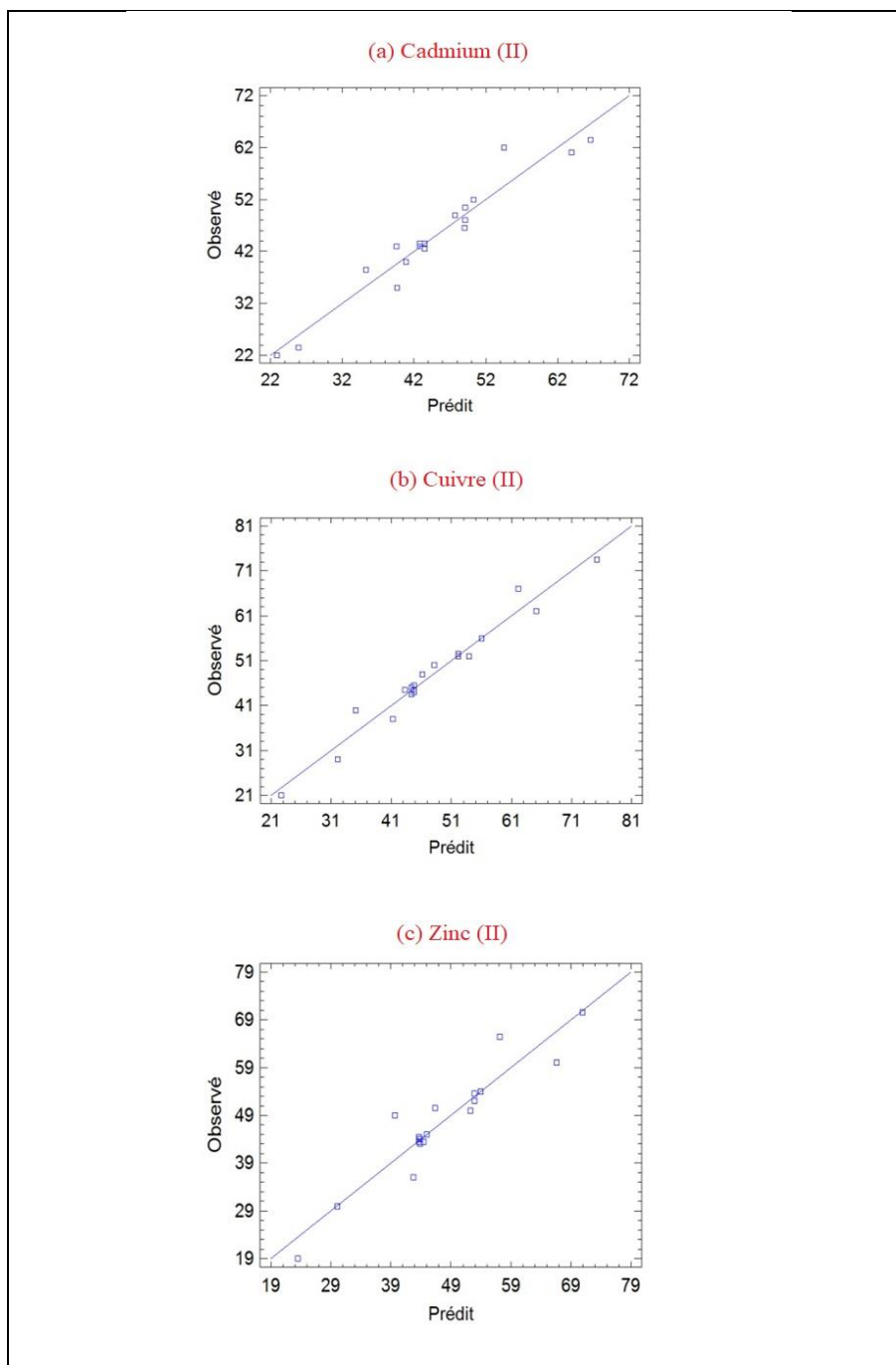
De plus, la figure V.2 montre les valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales pour les éliminations de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) respectivement, indiquant que les modèles ont un ajustement adéquat par rapport aux données expérimentales. Par exemple, le résultat du coefficient de détermination ajusté  $R_A^2$  de cuivre montre que 94.12% de la variation de RE est liée aux variables indépendantes, où seulement 5.88% des variations totales ne sont pas expliquées par le modèle mathématique. En général, les résultats statistiques valident la précision et la capacité de prédiction des modèles du second ordre, garantissant la fiabilité des modèles [205].

### V-3-2- Effets des variables indépendantes et leurs interactions

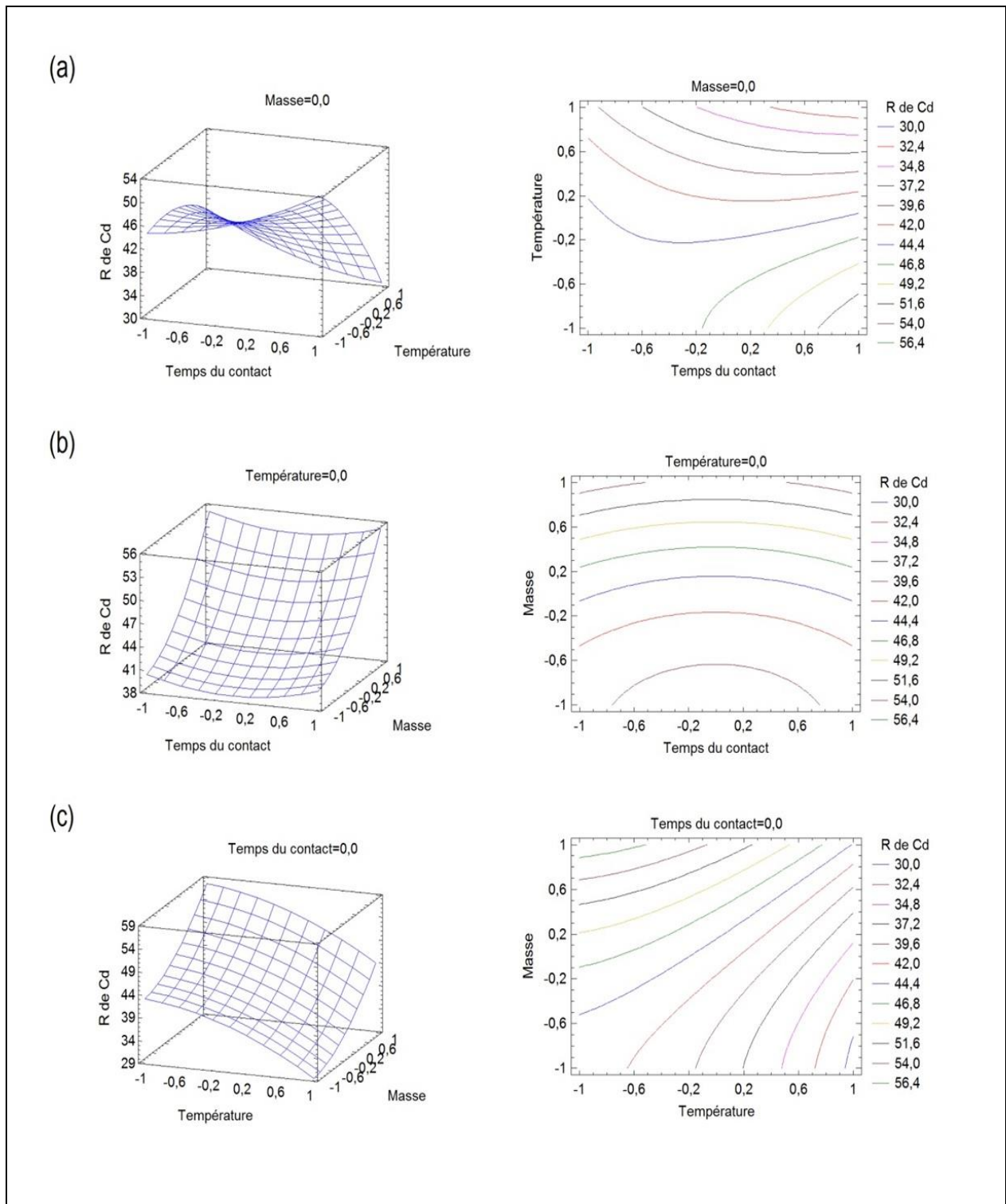
La figure V.3 montre les surfaces de réponse tridimensionnelles qui représentent la réponse RE(%) des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) en fonction de deux variables dans le domaine expérimental étudié.

D'après la figure V.3(a-c), la figure V.3(d-f) et la figure V.3(g-i), une augmentation de l'efficacité d'élimination des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) est observée avec une augmentation du temps de contact de 15 à 35 min ainsi qu'une augmentation de la masse d'argile naturelle de 1 à 3g tout en maintenant la température au centre du domaine expérimental (25°C). Cependant, l'augmentation de la température de la solution d'environ 20 à 30°C entraîne une diminution du pourcentage d'élimination.

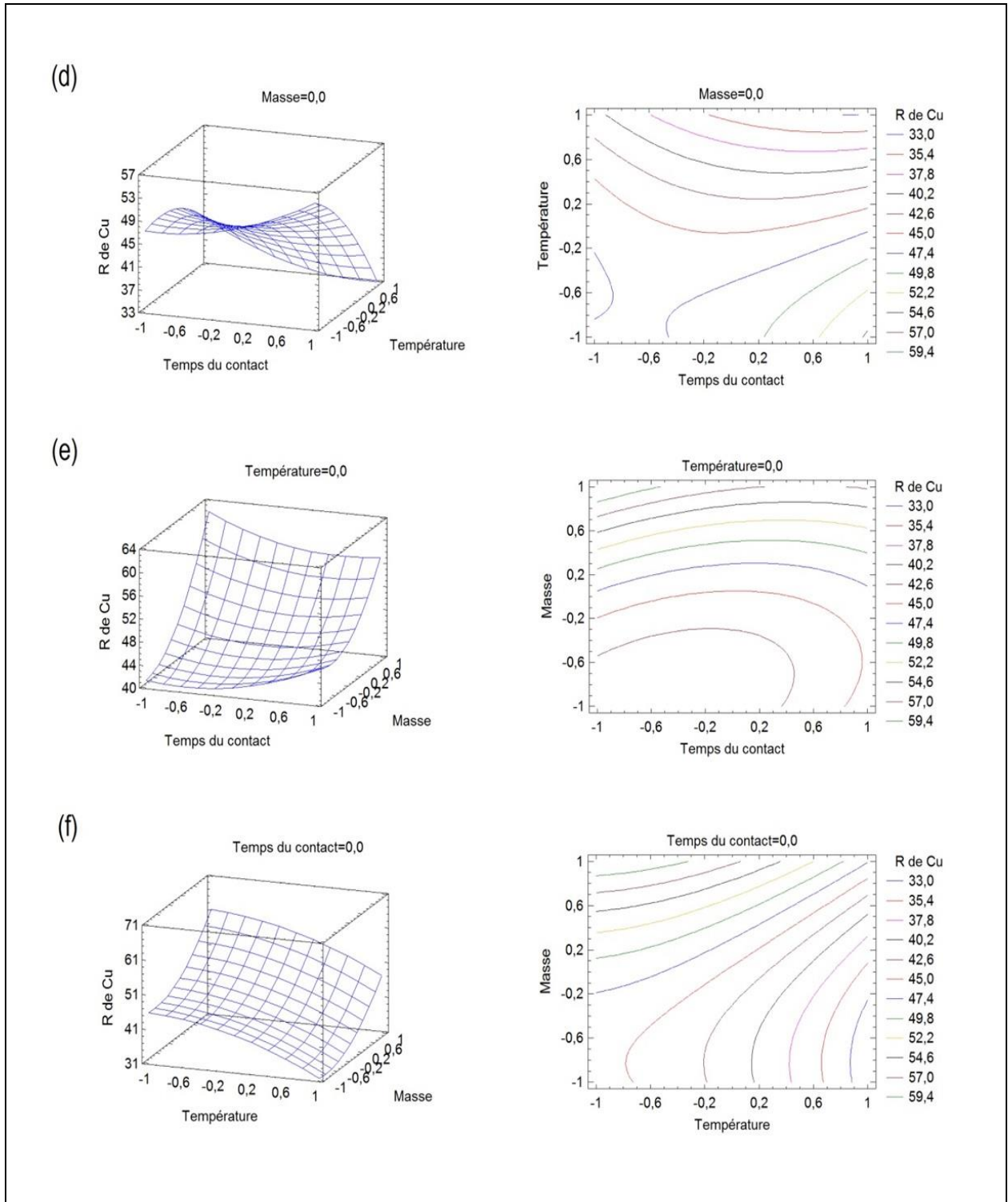
D'autre part, le temps de contact de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur l'argile naturelle a eu le moins d'effet sur la base de sa valeur F qui est supposée petite dont la valeur est comprise entre 1.21 et 3.34 et sa variation n'avait pas d'effet très significatif sur l'efficacité d'élimination. Les variables indépendantes de la température de la solution et de la masse d'argile naturelle, ainsi que leurs interactions, ont eu l'effet le plus significatif sur l'adsorption des ions métalliques sur l'argile naturelle.



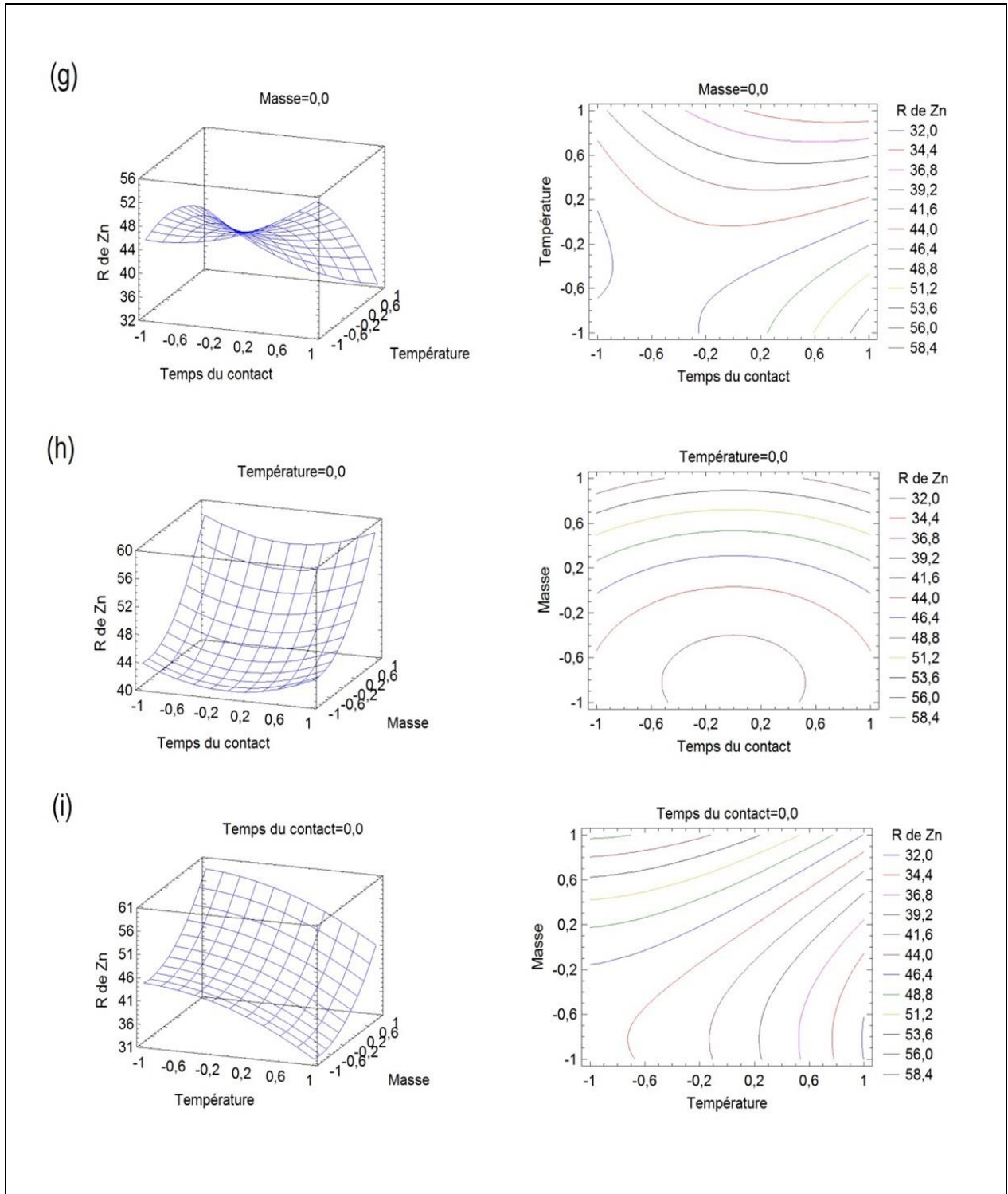
**Figure V.2 :** Tracé de RE (a) pour Cd(II), (b) pour Cu(II) et (c) pour Zn(II).



**Figure V.3(a-c):** Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Cd(II).



**Figure V.3(d-f) :** Surface de réponse et courbe d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Cu(II).



**Figure V.3(g-i) :** Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse pour les effets d'interaction sur l'efficacité d'élimination du Zn(II).

### V-3-3- Optimisation multi-réponses à l'aide des fonctions de désirabilité

Les fonctions de désirabilité sont très importantes pour le calcul de l'optimisation de l'objectif souhaité pour chaque variable et réponse. La démarche utilisée permet de déterminer la combinaison de paramètres expérimentaux qui optimisent simultanément plusieurs réponses, en maximisant une fonction de désirabilité [206]. L'objectif pour chacune des réponses est d'avoir un maximum d'efficacité d'élimination de Cd(II), de Cu(II) et de Zn(II). Les résultats des conditions optimales du procédé d'adsorption sont donnés dans le [tableau V.5](#).

**Tableau V.5 :** Conditions optimales pour l'élimination d'un mélange d'ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) à l'aide d'argile naturelle.

Variables	Bas (variable codé)	Haut (variable codé)	Optimum
Temps du contact	-1.80907	1.80907	0.18203
Température	-1.80907	1.80907	-1.74793
Masse	-1.80907	1.80907	1.56235

Le tableau ci-dessus montre les niveaux de variables codés qui maximisent la fonction de désirabilité sur les domaines indiqués, dans lesquels les optimums sont atteints. L'efficacité d'élimination maximale de chaque ion, rapportée dans le [tableau V.6](#), a été obtenue sur la base des résultats des expériences du plan composite centré. Pour les applications réelles, tout changement des conditions expérimentales pour l'élimination des ions métalliques de la solution d'acide phosphorique à l'aide d'argile naturelle, comme la masse d'AN, entraînerait des taux ou des pourcentages d'éliminations différents pour chaque ion métallique dans le mélange.

Enfin, les conditions optimales pour l'élimination simultanée des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Zn(II) ont été déterminées à un temps de contact de 26.82 min, à une température de 16.26°C et à une masse d'AN de 3.56 g. Dans ces conditions optimisées, les efficacités d'élimination maximales de ces ions ont été enregistrées à 67.83%, 71.10% et 69.06%, respectivement. Ce résultat est validé expérimentalement avec une différence de 3.5% RE de Cd(II), 3.4% RE de Cu(II) et 4% RE de Zn(II) par rapport aux valeurs prévues.

**Tableau V.6 :** Valeurs optimales de l'efficacité d'élimination.

Réponse	Optimum (%)
Efficacité d'élimination du Cd(II)	67.83
Efficacité d'élimination du Cu(II)	71.10
Efficacité d'élimination du Zn(II)	69.06

#### V-4- Conclusion

Cette étude vise à optimiser l'efficacité d'élimination des ions Cd(II), Cu(II) et Zn(II) de la solution d'acide phosphorique à l'aide d'argile naturelle. Les paramètres de fonctionnement (le temps de contact  $X_1$ , la température de la solution  $X_2$  et la masse de l'argile naturelle  $X_3$ ) ont été optimisés à l'aide de la méthodologie de surface de réponse basée sur un plan composite centré, en utilisant le logiciel STATGRAPHICS. Selon les résultats d'analyse statistique, les modèles de second ordre générés sont un outil réalisable pour l'estimation du pourcentage d'élimination des cations avec des niveaux d'erreur minimum ( $88 < R^2(\%) < 96.3$ ). Les conditions optimales de processus d'adsorption étaient un temps de contact de 26.82 min, une masse d'argile naturelle de 3.56 g et une température de 16.26°C. Dans ces conditions, il a été possible d'obtenir RE = 67.83% pour Cd(II), RE = 71.10% pour Cu(II) et RE = 69.06% pour Zn(II). Ces résultats sont validés expérimentalement en obtenant une différence entre 3.4 et 4% du pourcentage d'élimination des cations par rapport aux valeurs prévues. Les résultats obtenus dans ce travail fournissent le cadre pour d'autres études sur l'adsorption d'ions métalliques de la solution d'acide phosphorique à l'aide d'argile naturelle dans le cas des solutions d'ions multi-métalliques.

**CONCLUSION GÉNÉRALE**  
**ET**  
**PERSPECTIVES**

Cette étude vise, d'une part, à optimiser l'efficacité d'élimination simultanée des ions cadmium, cuivre et zinc à partir de solutions aqueuses en utilisant le phosphogypse, et d'autre part, à partir de solution d'acide phosphorique en utilisant l'argile locale naturelle. Des études d'adsorption ont été effectuées uniquement avec des solutions d'ions métalliques simples et ternaires de Cd(II), Cu(II) et Zn(II). L'analyse FT-IR des spectres du phosphogypse avant et après adsorption a révélé les environnements chimiques responsables des interactions PG-ions métalliques. Les analyses thermiques montrent que le phosphogypse préparé est un di-hydrate. Ainsi, la comparaison des spectres EDXS avant et après l'adsorption a suggéré que les ions métalliques sont bien capables de se lier à la surface de ce matériau. L'étude cinétique montre que l'élimination de trois ions métalliques à l'aide du phosphogypse est mieux décrite par l'équation de pseudo-second ordre et l'équilibre est atteint à 20 min avec une capacité de rétention  $q_e = 0.73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour les ions Cd(II), 30 min avec  $q_e = 0.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour les ions Cu(II) et 30 min avec  $q_e = 0.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour les ions Zn(II). Ainsi, les résultats obtenus montrent que le type d'adsorption peut être mieux exprimé par le modèle de Freundlich. Le phosphogypse adsorbe les ions Cd(II) dans une plus grande teneur que les ions Cu(II) et Zn(II) dans les solutions d'ions simples et multi-métalliques. Ces résultats s'expliquent par l'intervention de l'effet de densité de charge ou rayon ionique. Dans un mélange d'ions métalliques ternaires, le phosphogypse conserve sa capacité d'adsorption globale. Aussi, le pH de la solution peut avoir un effet important sur l'adsorption des métaux lourds. Les paramètres de fonctionnement tel que le temps de contact ( $X_1$ ), la température ( $X_2$ ) et le pH de la solution ( $X_3$ ) ont été optimisés en utilisant la méthodologie de surface de réponse à l'aide d'un plan composite centré. Les résultats chimiométriques obtenus montrent que les conditions optimales sont 28.79 min pour le temps de contact, 40.62°C pour la température et 9.17 pour le pH. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir un pourcentage d'élimination de 65.51% pour les ions Cd(II), 45.57% pour les ions Cu(II) et jusqu'à 45.44% pour les ions Zn(II). L'étude comparative de l'adsorption des ions Cd(II) sur le phosphogypse et l'argile naturelle à partir de solutions aqueuses a montré que les différences de capacité et de vitesse d'adsorption sont liées aux propriétés physico-chimiques et à la nature des adsorbants.

Pour la solution d'acide phosphorique, les paramètres opératoires (le temps de contact  $X_1$ , la température  $X_2$  et la masse de l'argile  $X_3$ ) ont été optimisés en utilisant la même méthodologie. Cette méthodologie détermine l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs interactions. Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont permis de conclure que le Quartz est prédominant dans ce matériau, accompagné de Calcite et de Pyrope. L'étude cinétique

indique que l'adsorption de trois cations métalliques est mieux décrite par l'équation du pseudo-second ordre. L'argile naturelle adsorbe les ions Cu(II) en plus grande quantité que les ions Zn(II) et Cd(II) dans les solutions ternaires. Les valeurs négatives d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  confirment la nature exothermique du processus. Les résultats obtenus montrent que le type d'adsorption des ions Cu(II) peut être mieux exprimé par le modèle de Freundlich et que les deux modèles (Freundlich et Langmuir) sont applicables pour l'adsorption des ions Cd(II) et Zn(II). Les résultats statistiques obtenus montrent que les modèles trouvés sont des outils pratiques pour la prédiction des pourcentages d'élimination des cations avec des niveaux d'erreur minimum ( $88\% < R^2 < 96.3\%$ ). Les conditions optimales du procédé sont 26.82 min pour le temps de contact, 3.56 g pour la masse d'argile et 16.26°C pour la température. Il a été possible d'obtenir dans ces conditions optimales un pourcentage d'élimination égal à 67.83% pour les ions Cd(II), 71.10% pour les ions Cu(II) et 69.06% pour les ions Zn(II).

Le phosphogypse peut donc être considéré comme un adsorbant peu coûteux pour l'élimination des métaux lourds des solutions basiques aqueuses, en particulier de l'ion cadmium. C'est alors un sous-produit précieux à valoriser et non un déchet du procédé de fabrication de l'acide phosphorique. Aussi, l'argile naturelle peut être considérée comme un adsorbant réalisable pour éliminer les cations métalliques en raison de son faible coût.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis des matériaux et l'acide étudiés, et les résultats obtenus fournissent le cadre pour d'autres études sur l'adsorption d'ions des solutions multi-métaux qui ont comme objectifs la valorisation du phosphogypse et la purification de l'acide phosphorique. L'application industrielle future du phosphogypse, en tant qu'adsorbant, nécessite encore des recherches plus approfondies. Ainsi, ce travail aidera les chercheurs à prendre les initiatives de recherche nécessaires pour aborder les méthodes réalisables de récupération du cadmium (II), cuivre (II) et zinc (II) à partir du phosphogypse. Finalement, nous proposons d'étendre nos résultats pour améliorer le processus d'élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique, fabriqué selon le procédé par voie humide, en utilisant une argile activée. Bien que l'argile naturelle fournisse une purification acceptable pour l'acide phosphorique. Cependant, les argiles activées donnent toujours de meilleurs résultats que les matières premières équivalentes.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] S. S. Gupta, K. G. Bhattacharyya, Adsorption of Ni (II) on clays, *J. Colloid Interface Sci.*, 295 (2006), 21-32.
- [2] K. S. Low, C. S. Lee, Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, *Process Biochem.*, 6 (2000), 59-64.
- [3] S. Srivastava, P. Goyal, Novel biomaterials: decontamination of toxic metals from wastewater, Springer-Verlag, Germany, (2010).
- [4] L. Su, X. Zhang, X. Yuan, et al., Evaluation of joint toxicity of nitroaromatic compounds and copper to *Photobacterium phosphoreum* and QSAR analysis, *J. Hazard. Mater.*, 241-242 (2012), 450-455.
- [5] K. Mochida, K. Ito, H. Harino, et al., Acute toxicity of pyrrithione antifouling biocides and joint toxicity with copper to red sea bream (*Pagrus major*) and toy shrimp (*Heptacarpus futilirostris*), *Environ. Toxicol. Chem.*, 25 (2006), 3058-3064.
- [6] R. Bchitou, M. Hamad, J. L. Lacout, et al., Modelling and optimization of cadmium from wet-process phosphoric acid, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 119 (1996), 193-199.
- [7] R. Khlifi, A. Hamza-Chaffai, Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure: A review, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 248 (2010), 71-88.
- [8] N. N. Rao, A. Kumar, S. N. Kaul, Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal-preparation, characterization and application, *Bioresour. Technol.*, 71 (2000), 133-142.
- [9] M. A. Dinis, A. Monteiro, R. Boaventura, Treatment aguas De residuais: O Papel das microalgas, *Revista da Faculdade de Ciência e Tecnologia*, Porto., 1 (2004), 41-54.
- [10] M. Naushad, Z. A. ALOthman, Separation of toxic  $Pb^{2+}$  metal from aqueous solution using strongly acidic cation-exchange resin: analytical applications for the removal of metal ions from pharmaceutical formulation, *Desalin. Water Treat.*, 53 (2013), 2158-2166.
- [11] M. Naushad, A. Mittal, M. Rathore, et al., Ion-exchange kinetic studies for Cd(II), Co(II), Cu(II), and Pb(II) metal ions over a composite cation exchanger, *Desalin. Water Treat.*, 54 (2015), 2883-2890.
- [12] M. Naushad, S. Vasudevan, G. Sharma, et al., Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic studies for  $Hg^{2+}$  adsorption from aqueous medium using alizarin red-S-loaded amberlite IRA-400 resin, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016), 18551-18559.

- [13] M. R. Awual, M. M. Hasan, M. Naushad, et al., Preparation of new class composite adsorbent for enhanced palladium(II) detection and recovery, *Sensor Actuat B-Chemical.*, 209 (2015), 790-797.
- [14] V. Marchetti, A. Clement, P. Gerardin, et al., Synthesis and use of esterified sawdusts bearing carboxyl group for removal of cadmium(II) from water, *Wood Sci. Technol.*, 34 (2000), 167-173.
- [15] Ş. Yılmaz, Ü. Ecer, T. Şahan, Modelling and Optimization of As(III) Adsorption onto Thiol-Functionalized Bentonite from Aqueous Solutions Using Response Surface Methodology Approach, *ChemistrySelect*, 3 (2018), 9326-9335.
- [16] V. Gloaguen, H. J. Morvan, Removal of heavy metal ions from aqueous solution by modified barks, *J. Environmental. Sci. Health.*, A32 (1997), 901-912.
- [17] W. M. Youssef, M. S. Hagag, A. H. Ali, Synthesis, characterization and application of composite derived from rice husk ash with aluminium oxide for sorption of uranium, *Adsorp. Sci. Technol.*, 36 (2018), 1274-1293.
- [18] R. Gani, C. Jimener-Gonzalez, A. Kate, P.A. Crafts, M. Jones, L. Powell, J.H. Atherton, J.L. Cordiner, A Modern Approach to Solvent Selection, *Chem. Eng.* 113 (2006), 30-43.
- [19] F. Pacheco-Torgal, C. Shi, A. P. Sanchez, Carbon dioxide sequestration in cementitious construction materials, Elsevier (2018), 199.
- [20] A. Colak, The long-term durability performance of gypsum–Portland cement–natural pozzolan blends, *Cem. Concr. Res.*, 32 (2002), 109-115.
- [21] G. M. S. Islam, F. H. Chowdhury, M. T. Raihan, et al., Effect of phosphogypsum on the properties of portland cement, *Procedia Eng.*, 171 (2017), 744-751.
- [22] O. Hentati, N. Abrantes, A. L. Caetano, et al., Phosphogypsum as a soil fertilizer: Ecotoxicity of amended soil and elutriates to bacteria, invertebrates, algae and plants, *J. Hazard. Mater.*, 294 (2015), 80-89.
- [23] J. Zhou, Y. Yi, Z. Shu, et al., Enhancing waterproof performance of phosphogypsum non-fired ceramics by coating silane-coupled unsaturated polyester resin, *Mater. Lett.*, 252 (2019), 52-55.
- [24] A. Fernandez-Martinez, G. Roman-Ross, G. J. Cuello, et al., Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering, *Phys. B: Condens. Matter*, 935 (2006), 385-386.

- [25] H. Cesur, N. Balkaya, Zinc removal from aqueous solution using an industrial by-product phosphogypsum, *Chem. Eng. Sci.*, 131 (2007), 203-208.
- [26] A. A. El-Asmy, H. Serag, M. A. Mahdy, et al., Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride, *Sep. Purif. Technol.*, 61 (2008), 287-292.
- [27] A. S. Saleh, A. A. El-Zahhar, Adsorption of iron(III) from phosphoric acid solution on aminotrimethylene phosphonic acid Impregnated resin, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, 48 (2015), 1-12.
- [28] D. C. Mirilă, M. Ş. Pîrvan, A. M. Rosu, et al., Activated adsorption on clay of micropollutants from paper printing industry, *Sci. Study Res.: Chem. Chem. Eng. Biotechnol. Food Ind.*, 19 (2018), 63-072.
- [29] M. Djebbar, F. Djafri, M. Bouchekara, Equilibrium, Langmuir isotherms and thermodynamic studies for adsorption of Cu(II) on natural clay, *Adv. Struct. Mater.*, 54 (2014), 345-357.
- [30] A. M. L. Kraepiel, K. Kellers, F. M. M. Morel, A Model for metal adsorption on montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, 210 (1999), 43-54.
- [31] M. H. Bradbury, B. Bayens, Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca montmorillonite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (1999), 325-336.
- [32] A. D. Shamim, K. F. Khan, W. D. Birch, Sedimentary: Phosphates, Reference module in earth systems and environmental sciences, Elsevier (2017).
- [33] H. Z. Toama, World phosphate industry, *IBGM*. 7 (2017), 5-23.
- [34] FAO, World Fertilizer Trends and Outlook to, Summary Report, in, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome (2020), 2017.
- [35] Mineral Commodity Summaries 2012: U.S. Geological Survey. U.S. Department of the Interior, Virginia (2012).
- [36] M. D. Ridder, S. D. Jong, J. Polchar, et al., Risks and opportunities in the global phosphate rock market. The Hague centre for strategic studies, Netherlands (2012).
- [37] Y. Ennaciri, M. Bettach, A. Cherrat, et al., Synthèse bibliographique : étude des propriétés physico-chimiques du phosphogypse Marocain, *Mater. Tech.*, 108 (2020), 15.
- [38] Food and Agriculture Organization of the United Nations, World fertilizer trends and outlook to 2018, Rome (2015).
- [39] H. Z. Toama, World phosphate industry, *Iraqi Bull. Geol. Min.*, 7 (2017), 5-23.
- [40] J. J. Mcketta, Encyclopedia of chemical processing and Desing, Volume 35, by Marcel Dekker, New York and Basel, Edition (1990).

- [41] S. Bertheleme, Acide phosphorique, Guide d'intervention chimique, Octobre, Saint Thonan, (2008).
- [42] C. B. Spainhour, Phosphoric acid, Reference module in biomedical sciences, Encyclopedia of toxicology (2014).
- [43] G. Zheng, J. Xia, Z. Chen, Overview of current phosphoric acid production processes and a new idea of kiln method, *Mini Rev Org Chem.*, 18 (2021), 328-338.
- [44] A.M. Rashad, Phosphogypsum as a construction material, *J. Clean. Prod.*, 166 (2017), 732-743.
- [45] R. Perez-Lopez, F. Macias, C.R. Canovas, et al., Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: an insight from geochemical signatures. *Sci. Total Environ.*, 553 (2016), 42-51.
- [46] J. Lieto, Le génie chimique à l'usage des chimistes. Paris, Londres, New York : Tec & doc-Lavoisier (2002).
- [47] X. Li, Z. Zhou, G. Zhao, et al., Utilization of phosphogypsum for backfilling, way to relieve its environmental impact, *Gospod. Surowcami Miner.*, 24 (2008), 223-232.
- [48] M. Contreras, R. Perez-Lopez, M. J. Gazquez, et al., Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO<sub>2</sub> sequestration, *Waste Manag.*, 45 (2015), 412-419.
- [49] F. Mohammed, W. K. Biswas, H. Yao, Sustainability assessment of symbiotic processes for the reuse of phosphogypsum, *J. Clean Prod.*, 188 (2018), 497-507.
- [50] R. H. Moreira, F. S. Queiroga, H. A. Paiva, et al., Extraction of natural radionuclides in TENORM waste phosphogypsum, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (2018), 6664-6668.
- [51] M. J. Rouis, A. Bensalah, Phosphogypsum in Tunisia : environmental problems and required solutions, in proceedings of the third international symposium on phosphogypsum, Orlando, 1 (1990), 87-105.
- [52] S. Ezzeddine, G. Naziha, B. R. Chokri, et al., Phosphogypsum: potential uses and problems – a review, *Int J Environ Stud.*, 74 (2017), 1-10.
- [53] Y. Ennaciri, I. Zdah, B. El Alaoui, et al., Characterization and purification of waste phosphogypsum to make it suitable for use in the plaster and the cement industry, *Chem Eng Commun.*, 207 (2020), 382-392.
- [54] M. A. Bagade, S. R. Satone, An experimental investigation of partial replacement of cement by various percentage of Phosphogypsum in cement concrete, *IJERA*, 2 (2012), 785-787.

- [55] X. -S. Yang, J. -F. Liu, J. -X. Yu, et al., Research progress in production of sulfuric acid from phosphogypsum, *Xiandai Huagong/Mod. Chem. Ind.*, 30 (2010), 8-12.
- [56] N. Balkaya, H. Cesur, Influence of operating parameters on lead removal from wastewater by phosphogypsum, *Environmental Technology*, 24 (2003), 727-733.
- [57] D. Chafik, R. Bchitou, A. Bouhaouss, Application of Box-Behnken Design for the removal of copper in aqueous solutions by phosphogypsum, *J. Mater. Environ. Sci*, 5 (2014), 1605-1610.
- [58] D. Chafik, R. Bchitou, A. Bouhaouss, Modeling and optimization of the adsorption and the removal of Cd (II) from aqueous solution by phosphogypsum. *Asian J. Chem.*, 26 (2014), 8589-8592.
- [59] A. Mustapha, T. Yassine, K. Azzouz, et al., Phosphogypsum recycling: New horizons for a more sustainable road material application. *J. Build. Eng.*, 30 (2020), 101267.
- [60] S. M. Vasconcelos, R. L. Ribeiro, M. M. M. dos Anjos, et al., Phosphogypsum, tropical soil and cement mixtures for asphalt pavements under wet and dry environmental conditions, *Resour Conserv Recycl.*, 144 (2019), 123-136.
- [61] D. Puiatti, J. Puig, M. Schaeffner, Traitement des sols à la chaux aérienne et aux ciments, Méthodologie des études de laboratoire. Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées. 124 (1983), 123-142.
- [62] A. Davister, Le phosphogypse : déchet (plus ou moins nuisible) ou ressource. Conférence Technique de l'IFA, Marrakech, Maroc (1998).
- [63] Learning Center, Université Mohammed VI Polytechnique, Phosphogypsum, n°4 Bibliometric studies, Maroc (2019).
- [64] A. Gaudry, S. Zeroual, F. Gaie-Levrel, et al., Heavy metals pollution of the Atlantic marine environment by the Moroccan phosphate industry, as observed through their bioaccumulation in *Ulva lactuca*, *Water Air Soil Pollut.*, 178 (2007), 267-285.
- [65] A. Aagli, N. Tamer, A. Atbir, et al., Conversion of phosphogypsum to potassium sulfate - Part I. The effect of temperature on the solubility of calcium sulfate in concentrated aqueous chloride solutions, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 82 (2005), 395-399.
- [66] Y. Taha, M. Benzaazoua, R. Hakkou, et al., Natural clay substitution by calamine processing wastes to manufacture fired bricks, *J. Clean. Prod.*, 135 (2016), 847-858.
- [67] M. Waeles, H. Planquette, I. Afandi, et al. Cadmium in the waters off South Morocco: Nature of particles hosting Cd and insights into the mechanisms fractionating Cd from phosphate, *J. Geophys. Res. Oceans*, 121 (2016), 3106-3120.

- [68] H. Bensalah, M. F. Bekheet, S. A. Younssi, et al., Hydrothermal synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from phosphogypsum waste, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (2018), 1347-1352.
- [69] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. O. Bensalah, et al., Phosphogypsum Waste Used as Reinforcing Fillers in Polypropylene Based Composites: Structural, Mechanical and Thermal Properties, *J Polym Environ.*, 25 (2017), 658-666.
- [70] Y. Taha, M. Benzaazoua, M. Mansori, et al., Manufacturing of ceramic products using calamine hydrometallurgical processing, *Wastes, J. Clean. Prod.*, 127 (2016), 500-510.
- [71] Y. Ennaciri, M. Bettach, Procedure to convert phosphogypsum waste into valuable products, *Mater. Manuf. Process.*, 33 (2018), 1727-1733.
- [72] H. Hassoune, M. Lahhit, A. Khalid, et al., Application of leaching tests on phosphogypsum by infiltration-percolation, *Water Sci. Technol.*, 76 (2017), 1844-1851.
- [73] L. Järup, Hazards of heavy metal contamination, *Br. Med. Bull.*, 68 (2003), 167-182.
- [74] R. Khlifi, A. Hamza-Chaffai, Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure: a review, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 248 (2010), 71-88.
- [75] M. Jaishankar, B. B. Mathew, M. S. Shah, et al., Biosorption of few heavy metal ions using agricultural wastes, *J. Environ. Poll. Human Health*, 2 (2014), 1-6.
- [76] P. Nagajyoti, K. Lee, T. Sreekanth, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, *Environ. Chem. Lett.*, 8 (2010), 199-216.
- [77] S. Morais, F. G. E Costa, M. de Lourdes Pereira, Heavy metals and human health, *Environmental Health-Emerging Issues and Practice*, Prof. Jacques Oosthuizen (Ed.), ISBN: 978-953-307-854-0, InTech (2012), 229-246.
- [78] A. Hazrat, E. Khan, I. Ilahi, Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *J. Chem.*, (2019), 1-14.
- [79] Vhahangwele Masindi, Khathutshelo L. Muedi, Environmental contamination by heavy metals, Heavy metals, Hosam El-Din M. Saleh and Refaat F. Aglan, IntechOpen, (2018), Chapter 7.
- [80] H. B. Bradl, Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and remediation, Sources and origins of heavy metals, *Interface Sci. Technol.*, 6 (2005), 1-27.
- [81] M. M. Roozbahani, S. Sobhanardakani, H. Karimi, et al., Natural and anthropogenic source of heavy metals pollution in the soil samples of an industrial complex; a case study, *IJT*, 9 (2015), 1336-1341.

- [82] Y. Liu, H. Lu, Y. Li, et al., A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields, *Sci. Total Environ.*, 775 (2021), 145485.
- [83] R. Kozłowski, J. Kozłowska, L. Grabowska, et al., Métaux lourds dans l'environnement, menaces et possibilités de riposte, Centre de Recherche pour l'Agriculture et la Forêt, Institut des Fibres Naturelles, Poznan, Pologne (2003).
- [84] D. R. Wallace, Environmental pesticides and heavy metals - Role in breast cancer, Toxicity and hazard of agrochemicals, M. L. Larramendy and S. Soloneski, IntechOpen (2015).
- [85] S. P. Singh, L. Q. Ma, W.G. Harris, Heavy metal interactions with clay: Sorption and desorption behavior, *J. Environ. Qual.*, 30 (2001), 1961-1968.
- [86] S. Kanmani, R. Gandhimathi, Assessment of heavy metal contamination in soil due to leachate migration from an open dumping site, *Appl. Water Sci.*, 3 (2013), 193-205.
- [87] A. Saeid, K. Chojnacka, Sulfuric Acid, in Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), *Reference Module in Biomedical Sciences*, (2014), 424-426.
- [88] T. Werner, Lead water pipes and infant mortality at the turn of the twentieth century, *J. Hum. Resour.*, 43 (2008), 553-575.
- [89] M. K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chem. Eng. J.*, 308 (2017), 438-462.
- [90] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, et al., Heavy metal toxicity and the environment. In: Luch, A. (Ed.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. In: *Experientia Supplementum*, 101 (2012), 133-164.
- [91] Académie des sciences, Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestions, Rapport n°42 Août 1998. Institut de France.
- [92] R. A. Wuana, F. E. Okieimen, Heavy metals in contaminated soils: A Review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, *ISRN Ecology*, (2011), 1-20.
- [93] A. S. A. Asmoay, S. A. Salman, A. M. El-Gohary, et al., Evaluation of heavy metal mobility in contaminated soils between Abu Qurqas and Dyer Mawas Area, El Minya Governorate, Upper Egypt, *Bull. Natl. Res. Cent.*, 43 (2019), 88-101.
- [94] L. T. Popoola, S. A. Adebajo, B. K. Adeoye, Assessment of atmospheric particulate matter and heavy metals: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 15 (2018), 935-948.
- [95] J. R. Koduru, S. Shankar, N. S. More, et al., Toxic metals contamination in environment toxicological effects and bioremediation approaches for environmental cleanup, In book:

- Environmental pollutants and their bioremediation approaches, Toxic metals contamination in environment, (2017), 201-232.
- [96] J. F. Durand, The impact of gold mining on the witwatersrand on the rivers and karst system of Gauteng and North West Province, South Africa, *J. Afr. Earth Sci.*, 68 (2012), 24-43.
- [97] A. Ur Rehman, S. Nazir, R. Irshad, et al., Toxicity of heavy metals in plants and animals and their uptake by magnetic iron oxide nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, 321 (2021), 114455.
- [98] S. Khalid, M. Shahid, N. K. Niazi, et al., A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils, *J. Geochem. Explor.*, 182 (2017), 247-268.
- [99] R. Yousef, H. Qiblawey, M. H. El-Naas, Adsorption as a process for produced water treatment: A Review. *Processes*, 8 (2020), 1657.
- [100] M. Parmar, L. S. Thakur, Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents: a short overview, *Int. J. Plant Anim. Environ. Sci.*, 3 (2013), 2231-4490.
- [101] S. S. Waghmare, T. Arfin, Fluoride removal from water by various techniques. *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol.*, 2 (2015), 560-571.
- [102] W. Bouguerra, A. Barhoumi, B. Hamrouni, et al., Optimization of the electrocoagulation process for the removal of lead and copper ions from aqueous solutions using aluminium electrodes, *Int. J. Eng. Res. Technol.*, 3 (2014), 2917-2922.
- [103] L. S. Thakur, P. Mondal, Techno-economic evaluation of simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic groundwater by electrocoagulation process: optimization through response surface methodology. *Desalination Water Treat.*, 57 (2016), 28847-28863.
- [104] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.*, 17 (2019), 145-155.
- [105] J-C. Boelin, Les techniques de l'ingénieur- analyse des eaux résiduaires. Mesures de la pollution, PE 4200, Traité analyse et caractérisation, volume P5 (1997).
- [106] X. Chen, K. F. Lam, K. L. Yeung, Selective removal of chromium from different aqueous systems using magnetic MCM-41 nanosorbents, *Chem. Eng. J.*, 172 (2011), 728-734.
- [107] L. Alidokht, A. Khataee, A. Reyhanitabar, et al., Reductive removal of Cr (VI) by starch-stabilized Fe<sub>0</sub> nanoparticles in aqueous solution, *Desalination*, 270 (2011), 105-110.
- [108] J. D. Chaitali, V. Mohod, Review of heavy metals in drinking water and their effect on human health, *Int. J. Innov.*, 2 (2013), 2992.

- [109] W. H. Organization, Guidelines for Drinking-water Quality: Incorporating First and Second Addenda to Third Edition, Recommendations, vol. 1, WHO Press, Geneva (2008).
- [110] C. E. Chitour, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2<sup>ème</sup> Edition, Alger (1981).
- [111] S. Kouloughli (2007), Etude expérimentale des mélanges sable bentonite - Leurs performances comme barrières de confinement dans les CET. Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [112] M. Králik, Adsorption, chemisorption, and catalysis, *Chem. Pap.*, 68 (2014), 1625-1638.
- [113] N. K. Soliman, A. F. Moustafa, Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review, *J. Mater. Res. Technol.*, 9 (2020), 10235-10253.
- [114] T. Chiharu, S. Taisuke, S. Shinya, Mechanism investigation and surface complexation modeling of zinc sorption on aluminum hydroxide in adsorption/coprecipitation processes. *Chem. Eng. J.*, 279 (2015), 86-92.
- [115] G. Crini, P. M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, biadsorption et oxydation chimique. Presses universitaires de Franche-Comté (2007).
- [116] R. R. Karri, J. N. Sahu, N. S. Jayakumar, Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: error analysis of linear and non-linear methods, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 80 (2017), 472-87.
- [117] R. Barzamini, C. Falamaki, R. Mahmoudi. Adsorption of ethyl, iso-propyl, n-butyl and iso-butyl mercaptans on AgX zeolite: equilibrium and kinetic study, *Fuel*, 130 (2014), 46-53.
- [118] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007), 401-411.
- [119] M. I. El-Khaiary, Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options, *J. Hazard. Mater.*, 158 (2008), 73-87.
- [120] K. Foo, B. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 156 (2010), 2-10.
- [121] A. Adamson, A. Gast, Physical Chemistry of Liquid Surfaces, Interscience Publishers: New York, NY, USA (1970), 44-116.
- [122] F. Haghseresht, G. Q. Lu, Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy Fuels*, 12 (1998), 1100-1107.
- [123] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *Phys. Chem.*, 57 (1906), 385-471.

- [124] N. Lazaridis, D. Asouhidou, Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite, *Water Res.*, 37 (2003), 2875-82.
- [125] S. Karimi, M. T. Yarak, R. R. Karri, A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 107 (2019), 535-553.
- [126] M. E. Potter, M. E. Cholerton, J. Kezina, et al., Role of isolated acid sites and influence of pore diameter in the low-temperature dehydration of ethanol, *ACS Catal.*, 4 (2014), 4161-4169.
- [127] T. Yamamoto, Y. H. Kim, B. C. Kim, et al., Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: evaluation of diffusivity of water in porous structure. *Chem. Eng. J.*, 181 (2012), 443-8.
- [128] B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara, et al., Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Cent. Eur. J. Chem.*, 5 (2007), 385-395.
- [129] H. Z. Hassan, A. A. Mohamad, Y. Alyousef, et al, A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 45 (2015), 600-609.
- [130] E. L. Slejko, M. Dekker, Adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and Application, Ed M. Dkker, New York (1985).
- [131] M. A. Tony, Low-cost adsorbents for environmental pollution control: a concise systematic review from the prospective of principles, mechanism and their applications, *J. Dispers Sci Technol.*, (2021), 1-23.
- [132] Y. Bentahar (2016), Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France.
- [133] E. Errais (2011), Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France.
- [134] B. Benguella (2009), Valorisation des argiles algérienne : application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [135] K-M. Tay, Cl. Butler, Methodologies for experimental design: A survey, comparison, and future predictions, *Quality Engineering*, 11 (1999), 343-356.
- [136] B. D. Youn, K. K. Choi, A new response surface methodology for reliability-based design optimization. *Comput. Struct*, 82 (2004), 241-256.

- [137] X. Guan, R. Melchers, Effect of response surface parameter variation on structural reliability estimates, *Structural Safety*, 23 (2001), 429-444.
- [138] M. Y. Noordin, V. C. Venkatesh, S. Sharif et al., Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning aisi 1045 steel. *J. Mater. Process. Technol.*, 145 (2004), 46-58.
- [139] K. Onur, D. Necip, Joint optimization of mean and standard deviation using response surface methods, *J. Qual. Technol.*, 35 (2003).
- [140] G. E. P. Box, K. B. Wilson, On the experimental design for attainment of optimum conditions, *J R Stat Soc*, B 13 (1951), 1-45.
- [141] J. Cornell, How to Apply Response Surface Methodology, 8 (1990).
- [142] M. Quesada, E. Del-Castillo et al., A bayesian approach for multiple response surface optimisation in the presence of noise variables, *J. Appl. Stat.*, 31 (2004), 251-270.
- [143] R. Jones, Design and Analysis of Experiments (fifth edition), Douglas Montgomery, John Wiley and Sons, 18 (2002), 163-163.
- [144] AI. Khuri, A general overview of response surface methodology, *Biom Biostat Int J.*, 5 (2017), 87-93.
- [145] W. J. Hill, W. G. Hunter. A review of response surface methodology: A literature survey, *Technometrics*, 8 (1996), 571-590.
- [146] T. Allen, L. Yu, M. Bernshteyn, Low-cost response surface methods applied to the design of plastic fasteners, *Quality Engineering*, 12 (2000), 583-591.
- [147] D. Bursztyn, D. M. Steinberg, Comparison of designs for computer experiments, *J. Stat. Plan. Inference*, 136 (2006), 1103-1119.
- [148] J. R. Koehler, A. B. Owen, Computer Experiments, Handbook of Statistics, 13 (1996).
- [149] J. Sacks, W. J. Welch. T. J. Mitchell, et al., Design and analysis of computer experiments, *Statist. Sci.*, 4 (1989), 409-423.
- [150] S. Timothy, T. Vasilli, B. Vladimir, et al., Design and analysis of computer experiments in multidisciplinary design optimization, American Institute of Aeronautics and Astronautics 12th AIAA/ISSMO Multidisciplinary analysis and optimization conference - Victoria, British Columbia, Canada (2008).
- [151] M. Trosset, N. Alexandrov, L. T. Watson, New methods for robust design using computer simulation, Proceedings of the section on physical and engineering sciences, American Statistical Association, (2003).

- [152] A. G. Malonda, A. G. Carles, Radioactivity counting statistics, Handbook of Radioactivity Analysis (Second Edition), **2003**, 609-654.
- [153] A. Es-said, H. Nafai, L. El hamdaoui, et al., Adsorptivity and Selectivity of Heavy Metals Cd(II), Cu(II) and Zn(II) toward Phosphogypsum, *Desalination and Water Treatment*, 197 (**2020**), 291-299.
- [154] S. Sebbahi, M. L. O. Chameikh, F. Sahban, J. Aride, L. Benarafa, L. Belkbir, Thermal behaviour of Moroccan phosphogypsum, *Thermochim. Acta*, 302 (**1997**), 69-75.
- [155] I. Y. Elbeyli, E. M. Derun, J. Gülen, et al., Thermal analysis of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 33 (**2003**), 1729-1735.
- [156] M. B. Rajković, D. V. Tošković, Phosphogypsum surface characterisation using scanning electron microscopy, *Acta Period. Technol.*, 34 (**2003**), 61-70.
- [157] H. El-Didamony, H. S. Gado, N. S. Awwad, et al., Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing, *J. Hazard. Mater.*, 244-245 (**2013**), 596-602.
- [158] N. Balkaya, H. Cesur, Chem. Eng. J., Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum, 140 (**2008**), 247-254.
- [159] S. Lagergreen, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Zur theorie der sogenannten adsorption gel? ster stoffe, *K. Sven. vetensk. akad. handl.*, 24 (**1898**), 1-39.
- [160] Y. S. Ho, Citation review of Lagergreen kinetic rate equation on adsorption reaction, *Scientometrics.*, 59 (**2004**), 171-177.
- [161] Y. S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *J. Chem. Eng.* 70 (**1998**), 115-124.
- [162] S. Doyurum, A. C. elik, Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake, *J. Hazard. Mater.*, B138 (**2006**), 22-28.
- [163] V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash, *Chem. Eng. J.*, 117 (**2006**), 79-91.
- [164] A. Agrawal, K. K. Sahu, Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue, *J. Hazard. Mater.*, B137 (**2006**), 915-924.
- [165] Y. Liu, X. Chang, Y. Guo, et al., Biosorption and preconcentration of lead and cadmium on waste Chinese herb Pang Da Hai, *J. Hazard. Mater.*, B135 (**2006**), 389-394.
- [166] V. L. Snoeyink, D. Jenkins, Water Chemistry: John Wiley and Sons, New York (**1980**).
- [167] F. M. M. Morel, J. G. Hering, Principles and applications of aquatic chemistry, New York (**1993**).

- [168] S. V. Dimitrova, D. R. Mehandgiev, Lead removal from aqueous solutions by granulated blast furnanceslag, *Water Res.* 32 (1998), 3289-3292.
- [169] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. soc.*, 40 (1918), 1361-1403.
- [170] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, *Methuen*, London. (1926), 114-122.
- [171] S. P. Mishra, D. Tiwari, R. S. Dubey, et al., Biosorptive behaviour of casein for Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>: effects of physico-chemical treatments, *Bioresource Technol.*, 63 (1998), 1-5.
- [172] J. Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouiki, Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere*, 47 (2002), 711-716.
- [173] M. I. Ansari, F. Masood, A. Malik, *Microbes and microbial technology: Agricultural and environmental applications*, I. Ahmad, F. Ahmad, J. Pichtel, Eds, Springer, New York (2011), 283-319.
- [174] C.F. Baes, R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*. Malabar, FL: Robert E. Krieger (1986).
- [175] A. Es-said, H. Nafai, G. Lamzougui, et al., Comparative adsorption studies of cadmium ions on phosphogypsum and natural clay, *Scientific African*, 13 (2021), e00960.
- [176] G. Lofrano, *Emerging compounds removal from wastewater*, Springer Briefs in molecular science, (2012), 1-94.
- [177] M. A. Bentaleb, *Implementing circular economy strategies in Morocco*, Capstone Design, School of science and engineering, Al Akhawayn University, Morocco (2019).
- [178] M. Garside, *Average price of common clay from 2007 to 2020*, US Geological Survey, United States (2021), 48.
- [179] G. E. P. Box, K. B. Wilson, On the experimental attainment of optimum conditions, *J. R. Stat. Soc.*, 13 (1951), 1-45.
- [180] S. L. Van, B. H. Chon, Chemical flooding in heavy-oil reservoirs: From technical investigation to optimization using response surface methodology, *Energies*, 9 (2016), 711.
- [181] D. Baş, İ. H. Boyacı, Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, *J. Food Eng.*, 78 (2007), 836-845.
- [182] W. Tinsson, *Plans d'expérience : Constructions et analyses statistiques, mathématiques et applications*, Springer, 67 (2010), 532.

- [183] A. Es-said, H. Nafai, N. Zerki, et al., Chemometrics approach for multi-response optimization of heavy metals Zn(II), Cu(II) and Cd(II) removal by phosphogypsum: Ternary aqueous solution, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, (2021).
- [184] A. R. Khataee, A. Naseri, M. Zarei, et al., Chemometrics approach for determination and optimization of simultaneous photooxidative decolourization of a mixture of three textile dyes, *Environ. Technol.*, 33 (2012), 2305-2317.
- [185] H. Wang, Y. Zhou, X. Hu, et al., Optimization of cadmium adsorption by magnetic graphene oxide using a fractional factorial design, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17 (2020), 6648.
- [186] B. Grabowski, "P < 0.05" Might not mean what you think: American statistical association clarifies P values, *J. Natl. Cancer Inst.*, 108 (2016), djw194.
- [187] C. A. Aumann, A methodology for developing simulation models of complex systems, *Ecol. Modell.*, 202 (2007), 385-396.
- [188] S. Belboom, C. Szöcs, A. Léonard, Environmental impacts of phosphoric acid production using di-hemihydrate process: a Belgian case study, *J. Clean. Prod.*, 108 (2015), 978-986.
- [189] N. Boulkroune, A. H. Meniai, Modeling purification of phosphoric acid contaminated with cadmium by liquid-liquid extraction, *Energy Procedia*, 18 (2012), 1189-1198.
- [190] Y. Bounou, D. Zakaria, K. I. Namr, Pretreatment of industrial phosphoric acid, removal of major impurities: Modeling and optimization. MATEC web of conferences, 5 (2013), 04039.
- [191] R. Foroutan, R. Mohammadi, J. Razeghi, et al., Performance of algal activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solutions, *Algal. Res.*, 40 (2019), 101509.
- [192] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, et al., Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay], *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (2016), 1741-1750.
- [193] A. Sdiri, T. Higashi, R. Chaabouni, et al., Competitive removal of heavy metals from aqueous solutions by montmorillonitic and calcareous clays, *Water Air Soil Pollut.*, 223 (2012), 1191-1204.
- [194] S. Ismadji, F. E. Soetaredjo, A. Ayucitra, Clay materials for environmental remediation, Springer (2015).
- [195] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Handlinger*, 24 (1898), 1-39.

- [196] Y. S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, 76 (1998), 822-827.
- [197] D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane, et al., Adsorption of  $Zn^{2+}$  ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 173 (2010), 637-646.
- [198] O. S. Omer, M. A. Hussein, B. H. M. Hussein, et al., Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K, *Arab. J. Chem.*, 11 (2018), 615-623.
- [199] S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, et al., Heavy metals removal in aqueous solution by activated carbons prepared from coconut shell and seed shell of the palm tree, *Res. J. Appl. Sci.*, 6 (2006), 2789-2793.
- [200] J. Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouiki, Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere*, 47 (2002), 711-716.
- [201] M. Feki, M. Chaabouni, H. F. Ayedi, et al., Statistical analysis of the removal of aluminium and magnesium impurities from wet-process phosphoric acid, *Can. J. Chem. Eng.*, 65 (1987), 133-136.
- [202] S. Zermane, A. -H. Meniai, Numerical simulation of the adsorption process of copper for phosphoric acid purification, *Desalination Water Treat.*, 51 (2013), 1429-1433.
- [203] S. Dashamiri, M. Ghaedi, A. Asfaram, et al., Multi-response optimization of ultrasound assisted competitive adsorption of dyes onto  $Cu(OH)_2$ -nanoparticle loaded activated carbon: Central composite design, *Ultrason Sonochem.*, 34 (2017), 343-353.
- [204] A. A. Adetokun, S. Uba, Z. N. Garba, Optimization of adsorption of metal ions from a ternary aqueous solution with activated carbon from *Acacia senegal* (L.) Willd pods using Central Composite Design, *J. King Saud Univ. Sci.*, 31 (2019), 1452-1462.
- [205] R. G. Sargent, Verification and validation of simulation models, Proceedings of the 2010 Winter Simulation Conference, (2010), 166-183.
- [206] D. -H. Lee, I. -J. Jeong, K. -J. Kim, A desirability function method for optimizing mean and variability of multiple responses using a posterior preference articulation approach. *Qual Reliab Eng Int.*, 34 (2018), 360-376.

# **ANNEXES**

## ANNEXE I

## Cycle globale des métaux lourds

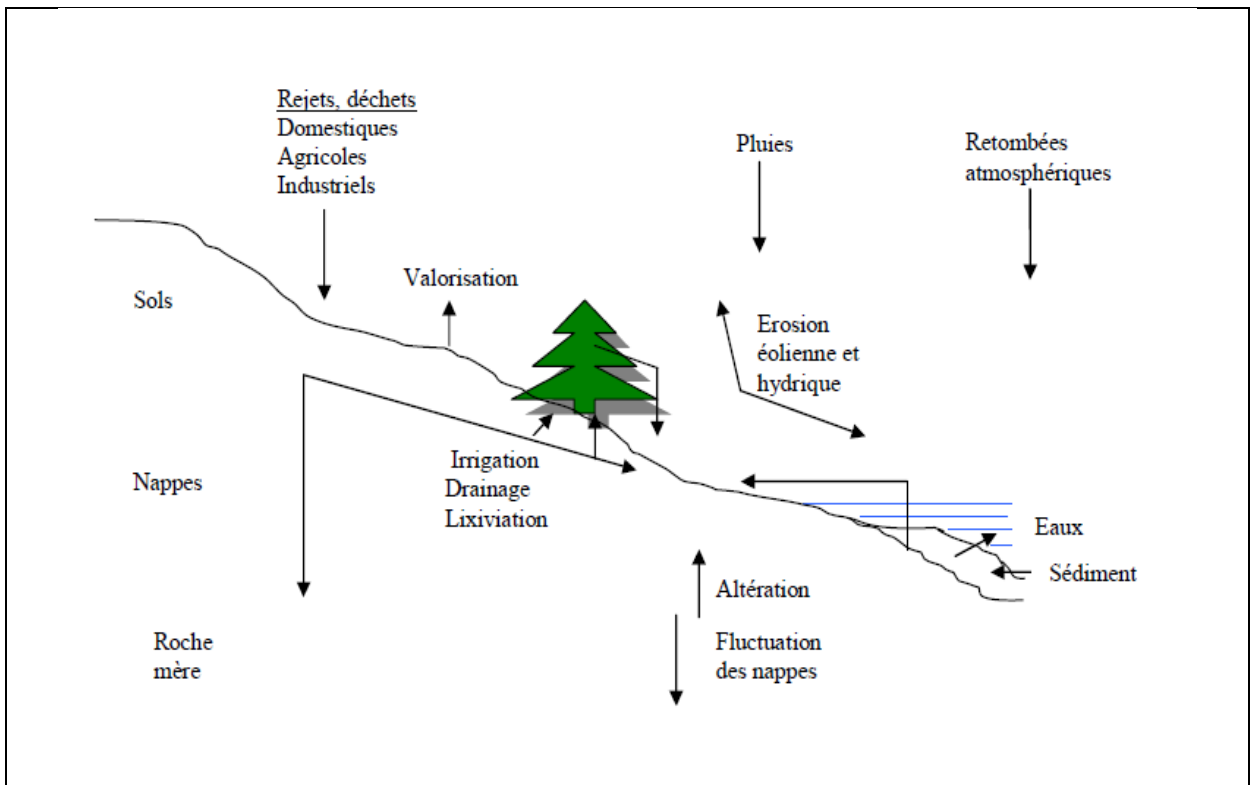
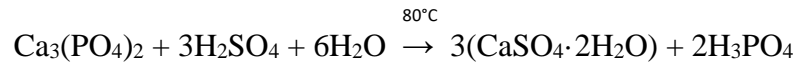


Figure I.1 : Cycle globale des métaux lourds.

## ANNEXE II

### Préparation du phosphogypse par voie humide

Le procédé de préparation de phosphogypse utilisé dans ce travail est obtenu selon le procédé par voie humide de la fabrication de l'acide phosphorique par du phosphate tricalcique suivant la réaction suivante :



La [figure II.2](#) présente le montage de l'attaque du phosphate tricalcique par de l'acide sulfurique en présence de l'acide phosphorique pour la préparation de phosphogypse.



**Figure II.2** : Montage de préparation du phosphogypse

Dans ce procédé, le sulfate de calcium (phosphogypse) précipite sous la forme  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . C'est le procédé le plus courant qui produit un acide filtré contenant de 26 à 32% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

## ANNEXE III

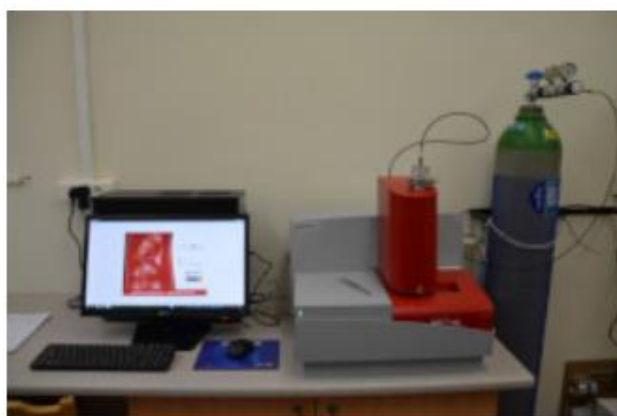
**Analyse Thermique Différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)**

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures et les quantités de chaleur dégagées correspondant aux modifications du matériau en fonction de la température. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon  $T_{ech}$  et une référence  $T_{ref}$  thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée. Tandis que, la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain. Dans ce travail, l'analyse thermique différentielle est couplée à la thermogravimétrie. Les résultats obtenus fournissent des informations sur le taux d'hydratation ainsi que les températures de décompositions des différents constituants.

L'appareil utilisé est du type (LABSYS EVO1F) SETARAM. L'analyseur est doté de deux gammes distinctes de température pour différentes applications, avec plusieurs vitesses de chauffe et balayage de gaz inerte ou air.

- Ambiante à 1200°C, pour l'analyse et étude des matériaux organiques (polymères, produits pharmaceutiques), huiles, charbons, dérivés pétroliers, etc...
- Ambiante à 1600°C, pour l'examen des échantillons inorganiques tels que les céramiques, phosphates, métaux et alliages, oxyde réfractaires, etc...
- Une balance qui dispose d'une stabilité reproductibilité à 0.01%
- Un logiciel qui permet le traitement des données expérimentales

La [figure III.1](#) présente un schéma simplifié du dispositif utilisé.



**Figure III.1** : Dispositif d'ATD-ATG couplées.

## ANNEXE IV

**Diffraction des rayons X (DRX)**

## 1. Généralités

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive, elle est utilisée pour la détermination de structure en monocristaux et l'étude et l'analyse qualitative et quantitative des échantillons poly cristallins. La DRX est un phénomène d'interférence constructive qui se produit quand un faisceau de rayons X (onde électromagnétique) pénètre dans un cristal (empilement périodique d'atomes). Il peut donc apparaître quand on place un monocristal, un poly cristal ou une poudre devant une source de rayons X. L'emplacement des faisceaux diffractés nous informe sur la périodicité du cristal, tandis que l'intensité de ces faisceaux nous informe sur la nature et la position des atomes contenus dans le cristal. La position des intensités diffractées nous renseignera sur la taille de la maille, tandis que l'intensité nous permettra de calculer la position des atomes dans la maille, ainsi que leur nature.

## 2. Principe

La diffraction sur poudres est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Le principe simplifié est le suivant : un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg.

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence. La [figure IV.1](#) montre le diffractomètre utilisé au laboratoire de diffraction des rayons X à CNRST de Rabat.



**Figure IV.1** : Diffraction des rayons X.

Les cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires ( $hkl$ ) (Figure IV.2). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg suivante est réalisée :

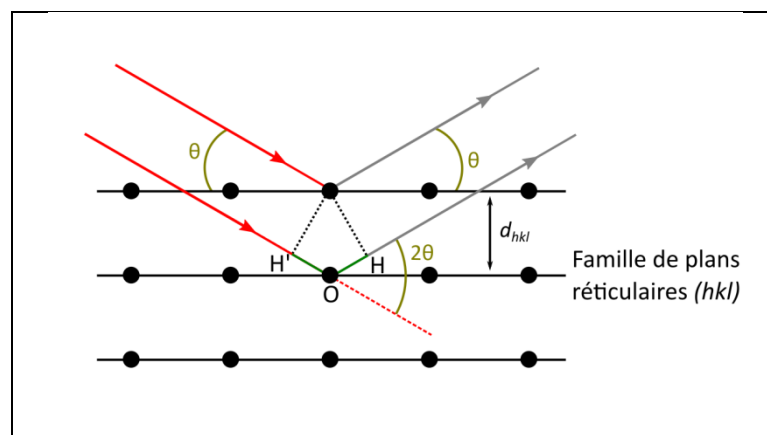
$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

Avec :  $d_{hkl}$ : Distances réticulaires ( $\text{\AA}$ ).

$n$  : Ordre de la réflexion

$\theta$  : Angle de Bragg de la raie considéré (en radian)

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement X ( $\text{\AA}$ ).



**Figure IV.2** : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan ( $hkl$ ).

## ANNEXE V

## Spectrométrie infrarouge (IRTF)

## 1. Généralités

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de  $12500\text{ cm}^{-1}$  à  $10\text{ cm}^{-1}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ( $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge ( $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ).

## 2. Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. La [figure V.1](#) montre l'appareil de cette technique utilisée au laboratoire de spectroscopies Infrarouge-Raman à CNRST de Rabat.



**Figure V.1** : Appareil de la spectroscopie Infrarouge utilisée.

## ANNEXE VI

**Microscopie électronique à balayage (MEB)**

## 1. Généralités

La microscopie électronique à balayage est un outil qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de surface à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

## 2. Principe

Un MEB utilise un faisceau d'électrons pour obtenir des images agrandies d'une très bonne résolution. Il peut également servir pour identifier des éléments présents dans l'échantillon grâce à leur propriété d'émission de RX au contact des électrons. On parle alors de microanalyse dispersive en énergie (EDS), dans laquelle l'émission X est traitée électroniquement. Les énergies des pics présents sont déterminées et elles sont comparées automatiquement à un fichier d'émission X d'énergies connues.

L'analyse est qualitative mais on peut avoir accès à des teneurs élémentaires relativement précises. Les analyses sont effectuées sur échantillons bruts ou bien après métallisation.



**Figure VI.1 :** Appareil du microscope électronique à balayage utilisée.

## ANNEXE VII

### Spectrométrie d'émission atomique source plasma a couplage inductif (ICP-AES)

#### 1. Généralités

La spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Elle offre des 29 possibilités très intéressantes, avec peu d'interférences, la détermination simultanée de nombreux éléments sur les appareillages multicanaux, une grande stabilité, une bonne reproductibilité, et un très faible bruit de fond.

#### 2. Principe

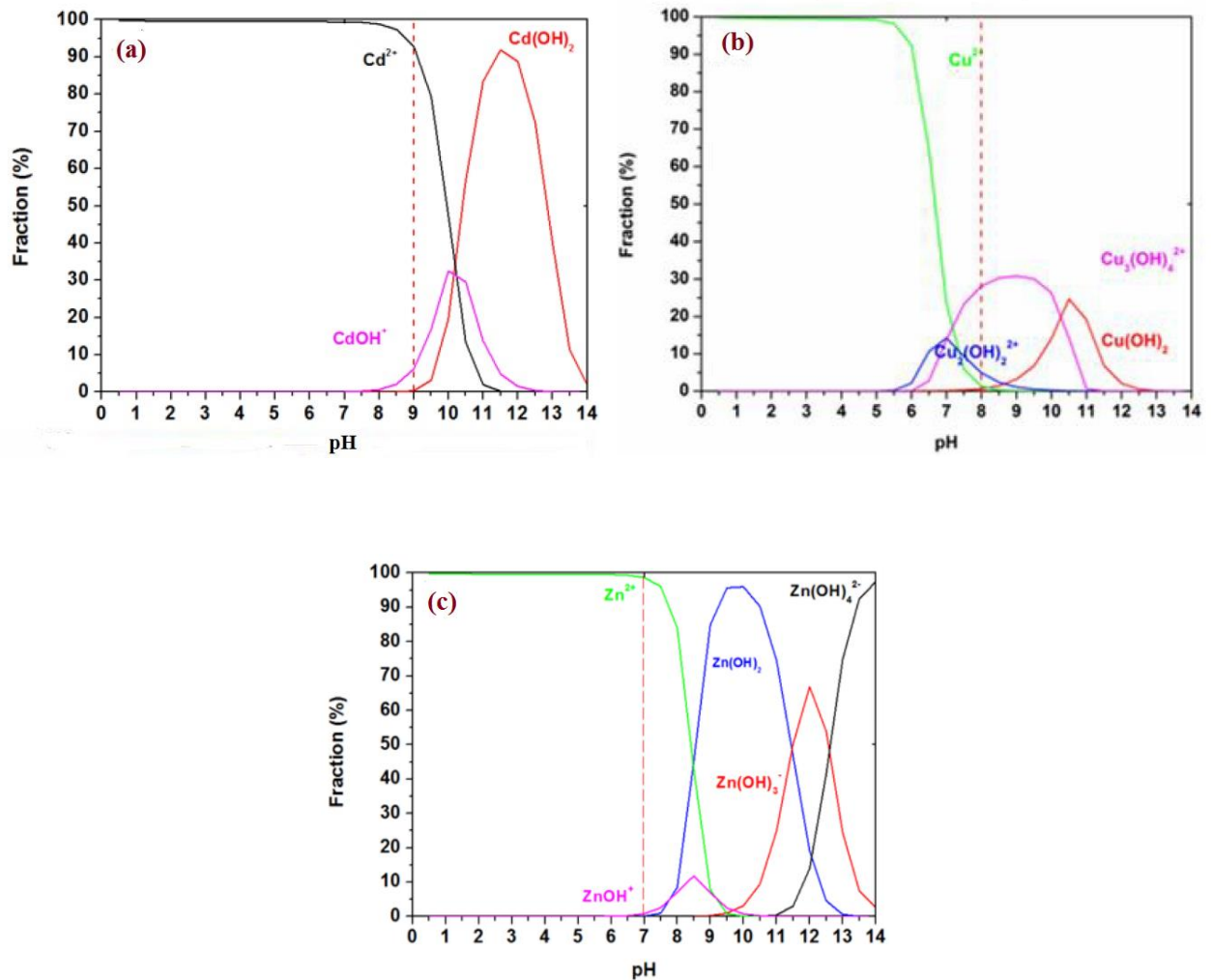
Un générateur de haute fréquence est utilisé pour chauffer un courant d'argon et créer un plasma (gaz ionisé) par l'intermédiaire d'une bobine d'induction. La température atteinte est de l'ordre de 7000 à 8000 K. Au contact du plasma, l'échantillon, préalablement minéralisé, est réduit à l'état d'atomes indépendants et d'ions. Ces atomes excités par le plasma, réémettent l'énergie qu'ils ont acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique qui traverse un système dispersif qui sépare les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement. Chaque élément chimique possède un spectre optique caractéristique et l'intensité des raies émises par l'échantillon est proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient.



**Figure VII.1 :** Appareil d'adsorption atomique.

## ANNEXE VIII

## Diagrammes de spéciation



**Figure VIII.1 :** Diagrammes de spéciation en solution aqueuse: (a) Cd(II); (b) Cu(II); (c) Zn(II).

La figure VIII.1 présente la plage de pH où se produit la précipitation des métaux Cd(II), Cu(II) et Zn(II). La précipitation du zinc se produit avec un pH supérieur à 7. Le zinc avait la plage de travail la plus faible et les autres ions forment des composés insolubles à des valeurs de pH supérieures à 8 pour le cuivre et 9 pour le cadmium.

**ANNEXE IX****Préparation de la solution d'acide phosphorique**

Pour préparer la solution  $H_3PO_4$  de concentration égale à 1M (pH=1.44), on a procédé par :

1. Calculer la concentration de l'acide phosphorique par la relation :

$$C = \rho_{eau} \cdot d \frac{P}{100 \cdot MM}$$

Avec : C représente la concentration de l'acide phosphorique [mol/l],  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau = 1000 g/l ; d la densité de l'acide phosphorique pur égale à 1.7; P la pureté de l'acide phosphorique 85% ; MM la masse molaire de l'acide phosphorique égale à 98 g/ mol.

L'application numérique nous donne la valeur :  $C = 14.74$  mol/ l.

2. Diluer l'acide phosphorique pur  $H_3PO_4$  suivant la relation jusqu'à 1M:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Avec :  $C_1$ ,  $C_2$  les Concentrations de la solution principale et élémentaire [mol/l] ;  $V_1$ ,  $V_2$  les Volumes de la solution initiale à prélevé et de la solution initiale élémentaire [l]. Agiter le mélange pour avoir une solution homogène, pendant 10 minutes sous un agitateur avec une vitesse égale à 500 tour/min.

## ANNEXE X

### Détermination du pH de la solution et du taux d'humidité de l'adsorbant

1. La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution. Une solution à 10% d'adsorbant m/v est préparée avec de l'eau distillée, le mélange est laissé reposer 4h à 25°C, pour permettre aux ions de passer en solution. La solution d'adsorbant obtenue est homogénéisée par un agitateur magnétique. La lecture est faite directement sur un pH-mètre ORION Research.

2. La mesure du taux d'humidité consiste à déterminer la masse d'eau éliminée par le séchage d'un matériau humide jusqu'à l'obtention d'une masse constante à une température de  $105 \pm 5$  °C pendant 24 heures, La masse du matériau après l'étuvage est considérée comme la masse des particules solides ( $m_s$ ). La détermination du taux d'humidité a été calculée à partir du rapport de la masse de l'eau ( $m_{eau}$ ) sur la masse des particules solides ( $m_s$ ). Celui-ci donne la teneur en eau de l'échantillon analysé :

$$H (\%) = (m_{eau}/m_s)*100 = (m_t - m_s/m_s)*100$$

$m_{eau}$  : masse d'eau (g)

$m_s$  : masse de l'échantillon sec (g)

$m_t$  : masse de l'échantillon humide (g)