

N° d'ordre : 3088

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : **Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement**

Discipline : **Chimie**

Spécialité : **Chimie physique**

Présentée et soutenue le : 26/04/2018 par :

Hicham NAFAI

Le titre de la thèse

**Evaluation de la performance du procédé d'adsorption des métaux (Ni(II)
et La(III)) des effluents liquides par le phosphogypse : Modélisation et
Optimisation**

JURY

Ahmed BOUHAOUSS	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Président
Peter HESEMANN	Directeur de Recherche CNRS, Université de Montpellier, France	Examineur
Ratiba BOUSSEN	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Rapporteur
Abdelouahhab ZERIOUH	PES, Ecole Royale Navale, Casablanca, Maroc	Rapporteur
Rahma BCHITOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2017- 2018

DEDICACES

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes études.

A mes chères sœurs,

A mes chers frères,

A toute la famille NAFAI,

A tous ceux qui sont chers,

A mes collègues les doctorants de ENGPE et

Particulièrement CHAFIK Dahou.

A tous ceux que j'ai oublié...

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de l'équipe Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement (ENGPE) de la Faculté des Sciences de Rabat sous la direction du Professeur **Rahma BCHITOU**.

Je tiens à remercier vivement en premier lieu ma directrice de recherche Madame **Rahma BCHITOU**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de m'encadrer d'abord et pour m'avoir transmis de précieuses connaissances et conseils et d'avoir guidé avec bienveillance tout au long de mon travail de recherche.

Je remercie également Monsieur **Ahmed BOUHAOUSS** responsable de l'équipe Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement au sein de la faculté des sciences de Rabat, pour l'accueil qu'il m'a préservé au sein de l'équipe et d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je voudrais remercier également Madame **Ratiba BOUSSEN**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté de me consacrer son temps en examinant le manuscrit et de faire partie des rapporteurs de thèse. J'en suis honoré et je lui exprime toute ma profonde reconnaissance.

Je voudrais remercier Monsieur **Peter HESEMANN**, Directeur de Recherche CNRS Montpellier- France, qui a accepté d'examiner cette thèse et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail en acceptant de faire partie de ce jury. C'est un honneur pour moi d'avoir l'occasion de discuter les résultats de mes recherches avec lui.

Je remercie vivement Monsieur **Abdelouahhab ZERIOUH**, Professeur à l'Ecole Royale Navale de Casablanca, pour l'honneur qu'il m'a fait pour sa participation à mon Jury de thèse en qualité de rapporteur et examinateur de mon travail.

Merci pour tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin pour me faciliter la tâche afin que je puisse achever ce travail.

RESUME

Titre : Evaluation de la performance du procédé d'adsorption des métaux (Ni(II) et La(III)) des effluents liquides par le phosphogypse : Modélisation et Optimisation

PRENOM ET NOM : HICHAM NAFAI

SPECIALITE: Chimie Physique, Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement

L'objectif de ce travail est d'évaluer la performance du procédé d'adsorption de deux métaux de valence différente des effluents liquides par le phosphogypse. Ainsi, l'enjeu étant de déterminer si le phosphogypse peut être utilisé comme matériau de décontamination des ions Ni(II) et La(III) des effluents liquides et de le valoriser du point de vue économique. La méthodologie utilisée au cours de cette étude, allant de la synthèse et la caractérisation du phosphogypse à l'évaluation quantitative et qualitative de la capacité d'adsorption, a prouvé que l'utilisation du phosphogypse comme adsorbant dépend de la capacité de fixation de ces ions. En effet, l'effet de quelques paramètres sur la rétention de ces métaux tels que le temps de contact, le pH, la température, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale des métaux a été étudié d'une part. D'autre part, l'étude cinétique, thermodynamique, les isothermes d'équilibre et la caractérisation de l'adsorbant sont aussi présentées. L'étude de la caractérisation physicochimique a montré que les ions Ni (II) et La (III) sont bien associés à la surface du phosphogypse et que le processus d'adsorption de ces cations est possible. Par ailleurs, les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été déterminés. Une étude cinétique de l'influence du temps de contact sur la quantité adsorbée a montré que ce processus est fortement lié au pH de la solution. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) a été utilisée pour optimiser les facteurs influençant. Ces facteurs sont le temps d'agitation, la concentration de l'ion et la concentration de l'adsorbant. Les données expérimentales obtenues sont adaptées aux modèles de second ordre à l'aide d'un plan d'expériences composite centré PCC. Ces modèles ont été appliqués afin de déterminer les conditions optimales qui sont le temps de contact, la teneur de ces deux métaux et la concentration du phosphogypse.

Mots clés : Phosphogypse, Effluents liquides, Ni (II), La (III), Adsorption, Modélisation, Optimisation.

ABSTRACT

Title: Performance evaluation of adsorption process (Ni (II) and La (III)) from liquid effluents on phosphogypsum: Modeling and Optimization

FIRST AND LAST NAME: HICHAM NAFAI

SPECIALTY: Physical Chemistry, Nanostructures, Process Engineering and Environment

The objective of this work is to evaluate the process of adsorption of two metals of valence different from liquid effluents on phosphogypsum. Thus, the challenge is to determine if the phosphogypsum can be used as a decontamination material for Ni (II) and La (III) liquid effluents and to value it in terms of economics point. The methodology used in this study, ranging from the synthesis and characterization of phosphogypsum to the quantitative and qualitative evaluation of the adsorption capacity, proved that the use of phosphogypsum as a decontamination material depends on the fixing capacity of these ions. Indeed, the effect of some parameters on the retention of these metals such as the contact time, the pH, the temperature, the mass of the adsorbent and the initial concentration of the metals was studied on the one hand.

On the other hand, the kinetic, thermodynamic, equilibrium isothermal and adsorbent characterization studies are also presented. The study of physicochemical characterization has shown that the Ni (II) and La (III) ions are well associated with the phosphogypsum surface and that the adsorption process is possible. Moreover, the adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin were determined. A kinetic study of the influence of the contact time on the adsorbed quantity showed that process is strongly related to the pH of the solution. The search surface response (RSM) methodology was also used to optimize the factors influencing the treatment of aqueous solutions. These factors are the stirring time, the concentration of the ion and the concentration of the adsorbent. The experimental data obtained are adapted to a second-order equation using a centered composite experiment plan. The obtained models were applied to determine the optimal conditions which are the contact time, the content of these two metals and the phosphogypsum concentration.

Keywords: Phosphogypsum, Liquid effluents, Ni (II), La (III), Adsorption, Modeling, Optimization.

PUBLICATIONS

1/ H. NAFAI, G. LAMZOUGUI, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU (2017).

Experimental design methodology optimization of nickel (II) ion removal from aqueous solutions using phosphogypsum. *Der Pharma Chemica*, 9(24): 77-83.

2/ H. NAFAI, G. LAMZOUGUI, D. CHAFIK, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU (2017).

Performance evaluation of calcium sulfate in adsorption process of metal ions from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (3), 982-989.

3/ H. NAFAI, G. LAMZOUGUI, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU (2016).

Study of physico-chemical characteristics of nickel insertion in phosphogypsum. *Journal of Advances in Chemistry*, 12 (6). 4134 - 4138.

4/ G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, D. CHAFIK, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU (2017).

Adsorption of lead (II) onto phosphogypsum from liquid effluents. *Der Pharma Chemica*, 9(9):109-113.

5/ G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU (2016).

Détermination de la teneur maximale des métaux lourds dans le phosphogypse. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 7 (6) 2161-2169.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE ET ORALE

1/ H. NAFAI, R. BCHITOU, G. LAMZOUGUI et A. BOUHAOUSS,

Response surface methodology optimization of nickel (II) removal using phosphogypsum adsorbent. Ecole Nationale des Sciences Appliquées “ENSA” SAFI. 4^{ème} Colloque International de la Céramique (20 - 21 Avril 2017)

2/ H. NAFAI, R. BCHITOU, G. LAMZOUGUI et A. BOUHAOUSS,

Modélisation et optimisation de l'adsorption en milieu aqueux du nickel sur le phosphogypse. Ecole Supérieure de Technologie de Salé- Université Mohammed-V-Rabat. 2^{ème} Congrès International, Environnement et Développement Durable (20 - 21 Avril 2016)

3/ H. NAFAI, R. BCHITOU, G. LAMZOUGUI, D. CHAFIK et A. BOUHAOUSS,

Modélisation et optimisation de l'adsorption de l'ion La (III) d'une solution aqueuse sur le phosphogypse. Ecole Nationale des Sciences Appliquées “ENSA” SAFI. 10^{ème} Congrès Francophone de Génie des Procédés (27 - 29 Avril 2016)

4/ H. NAFAI, R. BCHITOU, D. CHAFIK et A. BOUHAOUSS,

Modélisation de l'adsorption de l'ion Ni (II) d'une solution aqueuse sur le phosphogypse. Université Mohammed-V-Rabat. 5^{ème} édition des Doctoriales FSR de Recherche Scientifique Eco- innovatrice: Acquisition du Savoir et Perfectionnement des Compétences (9-11 Mars 2016)

5/ H. NAFAI, R. BCHITOU, G. LAMZOUGUI et A. BOUHAOUSS,

Evaluation de la performance de procédé d'adsorption des métaux lourds des eaux usées par le phosphogypse. SAWIS - Université Mohammed-V Rabat. 1^{ère} Séminaire National «Disponibilités des données sur l'eau pour les scientifiques, entre enjeux et défis» (28 Novembre 2015)

6/ H. NAFAI, R. BCHITOU et A. BOUHAOUSS,

Université Mohammed-V-Rabat. 4^{ème} édition des Doctoriales FSR de l'employabilité, la création d'entreprise et la formation par la Recherche (19-21 février 2015)

7/ H. NAFAI, R. BCHITOU et A. BOUHAOUSS,

Etude de caractéristiques physico- chimiques de lanthane et nickel dans le phosphogypse. L'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès. Colloque International. Eaux, Recyclage et Valorisation des Déchets (28 - 29 octobre 2015).

8/ R. BCHITOU, H. NAFAI, G. LAMZOUGUI et A. BOUHAOUSS,

Experimental design methodology optimization of nickel (II) ion removal from aqueous solutions using phosphogypsum, le Cnam, le Groupe français de chimiométrie (GFC), et la Société française de statistique (SFdS), 19e congrès annuel de Chimiométrie, (30 - 31 janvier 2018) à Paris (France)

Sommaire

Sommaire

Sommaire.....	VII
Liste des figures.....	XIII
Liste des tableaux.....	XVII
Liste des abréviations.....	XIX
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I .1 Généralités.....	4
I .2 Grandes types d'adsorbants.....	4
I .3 Phosphogypse.....	6
I.3.1 Caractérisation physico-chimique.....	7
I.3.1.1 Granulométrie.....	7
I.3.1.2 Masse volumique et le pH.....	7
I.3.1.3 Composition chimique.....	7
I.3.1.4 Impuretés dans le phosphogypse.....	8
I.3.2 Voie de valorisation du phosphogypse.....	10
I.3.2.1 Fabrication du plâtre.....	10
I.3.2.2 Fabrication des bétons et des ciments.....	10
I.3.2.3 Fabrication du soufre et du sulfate d'ammonium.....	10
I.3.2.4 Amendement du sol.....	11
I.3.2.5 Utilisation comme adsorbant	11
I.3.2.6 Autres utilisations.....	11
I.4 Nécessité de Traitement des effluents liquides	12
I.4.1 Propriétés physico-chimique du nickel (II).....	12
I.4.2 Forme de nickel dans les eaux.....	13
I.4.3 Effet de la toxicité.....	13
I.4.4 Sources du nickel.....	14
I.4.5 Utilisation du nickel.....	14

I.5 Propriétés des ions de terres rares.....	15
I.5.1 Propriété physico-chimique de lanthane (III).....	16
I.5.2 Effet de la toxicité de lanthane.....	16
I.5.3 Source de lanthane.....	17
I.5.4 Utilisation de lanthane.....	17
I.6 Mécanisme des rétentions des métaux sur un solide.....	17
I.6.1 Précipitation	18
I.6.2 Echange d'ions.....	19
I.6.3 Substitution dans le réseau cristallin.....	19
I.6.4 Procédé d'adsorption.....	20
I.6.4.1 Types d'adsorption	20
A- Adsorption chimique.....	20
B- Adsorption physique.....	21
I.6.4.2 Mécanisme d'adsorption.....	21
I.6.4.3 Capacité d'adsorption.....	22
I.6.4.4 Facteurs influents l'adsorption.....	23
I.6.4.4.1 Variation de la quantité d'adsorption.....	24
I.6.4.5 Cinétique d'adsorption.....	24
I.6.4.5.1 Modèle du cinétique pseudo premier ordre.....	25
I.6.4.5.2 Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre.....	25
I.6.4.6 Modèle d'adsorption.....	26
I.6.4.6.1 Modèle de Langmuir.....	26
I.6.4.6.2 Modèle de Freundlich.....	27
I.6.4.6.3 Modèle de Temkin.....	27
I.7 Méthodologie des plans d'expériences pour surface de réponse.....	28
I.7.1 Plan Composite Centré (PCC).....	29
I.7.1.1 Modélisation	31
I.7.1.2 Analyse statistique.....	31

I.7.1.2.1 Analyse globale du modèle.....	32
I.7.1.2.2 Analyse statistique des coefficients.....	34
I.7.1.2.3 Analyse statistique de résidus.....	34
I.7.2 Optimisation de la réponse.....	35
Chapitre II : Etude comparative entre les caractéristiques physico- chimiques de l'insertion d'un ion divalent et celles d'un ion trivalent dans le phosphogypse	
II.1 Etude de caractéristiques physico-chimiques de l'insertion du nickel dans le phosphogypse	37
II.1.1 Caractérisation et analyses.....	37
II.1.1.1 Matériels et méthodes.....	37
II.1.1.1.1 Synthèse du phosphogypse.....	37
II.1.1.1.2 Caractérisation physico-chimique de phosphogypse.....	39
II.1.1.1.2.1 Mesure du pH	39
II.1.1.1.2.2 Mesure de l'humidité.....	40
II.1.1.1.2.3 Mesure de la densité.....	40
II.1.1.1.2.4 Mesure de la porosité.....	41
II.1.1.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	41
II.1.1.1.4 Diffraction des rayons X.....	42
II.1.1.1.5 Spectroscopie Infrarouge.....	43
II.1.1.1.6 Fluorescence des rayons X.....	43
II.1.1.2 Résultats et discussions.....	43
II.1.1.2.1 Caractérisation physico-chimique du phosphogypse.....	43
II.1.1.2.2 Analyse chimique par le MEB du phosphogypse sans ajout des métaux.....	44
II.1.1.2.3 Analyse par (DRX) du phosphogypse sans ajout des métaux.....	45

II.1.1.2.4	Analyse par la spectroscopie infrarouge du phosphogypse pur.....	46
II.1.1.2.5	Analyse par la fluorescence des rayons X du phosphogypse pur.....	47
II.1.1.2.6	Analyse par DRX du phosphogypse pur en présence des ions métalliques Ni (II).....	48
II.1.1.2.7	Analyse des groupements ioniques dans le phosphogypse en présence de nickel par spectrométrie infrarouge.....	50
II.1.1.2.8	Analyse de l'acide phosphorique par ICP-AES en présence de nickel	52
II.2	Etude des caractéristiques physico-chimiques de l'insertion du lanthane dans le phosphogypse.....	53
II.2.1	Analyse par DRX du phosphogypse pur en présence des ions La (III).....	54
II.2.2	Analyse des groupements ioniques dans le phosphogypse pur par spectrométrie infrarouge en présence de lanthane.....	56
II.2.3	Analyse de l'acide phosphorique par ICP-AES en présence de lanthane.....	58
Chapitre III : Evaluation de la performance du procédé d'adsorption des ions métalliques (Ni (II) et La (III)) des solutions aqueuses sur le phosphogypse		
III.1	Introduction.....	61
III.2	Matériels et méthodes.....	61
III.2.1	Adsorbant.....	61
III.2.2	Processus d'adsorption des cations métalliques.....	61
III.2.2.1	Etude cinétique de l'adsorption.....	61
III.2.2.2	Influence du pH de la solution sur l'adsorption.....	62

III.2.2.3 Influence de la concentration de l'adsorbant.....	63
III.2.2.4 Influence de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption.....	63
III.2.2.5 Influence de la température sur l'adsorption.....	63
III.3 Résultats et discussions.....	64
III.3.1 Processus d'adsorption des cations métalliques nickel (II).....	64
III.3.1.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge avant et après l'adsorption	64
III.3.1.2 Analyse par XRD avant et après l'adsorption.....	65
III.3.1.3 Analyse par MEB avant et après adsorption.....	66
III.3.1.4 Effet du temps de contact.....	67
III.3.1.5 Etude cinétique de l'adsorption	68
III.3.1.6 Effet du pH de la solution sur l'adsorption	71
III.3.1.7 Effet de la masse de l'adsorbant	72
III.3.1.8 Effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption	73
III.3.1.9 Etude des isothermes d'adsorptions.....	73
III.3.1.10 Effet de la température et étude thermodynamique.....	76
III.3.2 Processus d'adsorption des cations métalliques lanthane (III).....	79
III.3.2.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge avant et après l'adsorption.....	79
III.3.2.2 Analyse par DRX avant et après l'adsorption	81
III.3.2.3 Analyse par MEB avant et après l'adsorption	82
III.3.2.4 Effet du temps de contact.....	82
III.3.2.5 Etude cinétique de l'adsorption	83
III.3.2.6 Effet du pH de la solution sur l'adsorption	85
III.3.2.7 Effet de la masse de l'adsorbant	86

III.3.2.8 Effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption	87
III.3.2.9 Etude des isothermes d'adsorption.....	87
III.3.2.10 Effet de la température et étude thermodynamique.....	90
Chapitre IV : Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du nickel et lanthane par la méthodologie des plans d'expériences	
IV.1 Introduction.....	94
IV.2 Facteurs influents sur l'adsorption.....	94
IV.3 Démarche de la modélisation.....	95
IV.3.1 Cas de l'adsorption des ions nickel (II) sur le phosphogypse.....	96
IV.3.1.1 Modélisation et analyse statistique.....	96
IV.3.1.2 Optimisation de la réponse de processus d'adsorption	100
IV.3.2 Cas de l'adsorption des ions lanthane (III) sur le phosphogypse..	104
IV.3.2.1 Modélisation et analyse statistique.....	104
IV.3.2.2 Optimisation de la réponse de processus d'adsorption	107
Conclusion générale.....	113
Références bibliographiques.....	116
Annexe I : Situation géographique du complexe industriel de Jorf Lasfar	135
Annexe II : Procédé de fabrication du phosphogypse par voie humide.....	136
Annexe III : Microscopie électronique à balayage (MEB).....	140
Annexe IV : Diffraction des Rayons X.....	142
Annexe V : Spectroscopie Infrarouge.....	144
Annexe VI : Spectrométrie de fluorescence X.....	145
Annexe VII : Spectrométrie d'émission atomique source plasma à couplage inductif (ICP-AES).....	147

Liste des figures

Figure I.1 : Différents mécanismes de rétention entre un atome ou une molécule et un solide.....	18
Figure I.2 : Différentes étapes du processus d'adsorption: 1- Diffusion externe; 2- Diffusion interne; 3- Diffusion du surface....	22
Figure I.3 : Modèle de Langmuir.....	26
Figure I.4 : Représentation graphique des points expérimentaux du Plan Composite Centré à deux facteurs.....	30
Figure I.5 : Droite de Henry	35
Figure II.1 : Procédé de préparation du phosphogypse par voie humide.....	38
Figure II.2 : Phosphogypse obtenu sous forme de poudre fine.....	39
Figure II.3 : Illustrations bidimensionnelles de la structure cristalline du phosphogypse selon la direction (001)	42
Figure II.4 : Micrographie MEB du phosphogypse préparé.....	45
Figure II.5 : Diagramme de DRX du phosphogypse pur.....	46
Figure II.6 : Spectre infrarouge du phosphogypse pur.....	47
Figure II.7 : Diagrammes de diffractions des rayons X du phosphogypse préparé avec des teneurs variables en nickel.....	48
Figure II.8 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons solides en présence de nickel.....	50
Figure II.9 : Diagrammes de diffractions des rayons X du phosphogypse préparé avec des teneurs variables en Lanthane.....	54
Figure II.10 : Spectres d'absorption infrarouge des différents échantillons solides en présence de lanthane.....	56
Figure III.1 : Spectre infrarouge du phosphogypse avant et après adsorption des cations métalliques Ni (II).....	65

Figure III.2 : Diffraction des rayons X de l'adsorbant avant et après le processus d'adsorption des cations métalliques Ni (II).....	66
Figure III.3 : Photographies réalisées par MEB ((a) phosphogypse pur; (b) après l'adsorption des ions nickel par le phosphogypse)	67
Figure III. 4 : Quantité d'adsorption de Ni (II) en fonction du temps de contact.....	68
Figure III. 5 : Modèles de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.....	69
Figure III.6 : Modèles de la cinétique selon le pseudo-second ordre.....	70
Figure III.7 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du Ni (II) sur le phosphogypse.....	71
Figure III.8 : Quantité d'adsorption de Ni (II) en fonction de la masse de l'adsorbant.....	72
Figure III. 9 : Effet de la concentration initiale de Ni (II) sur la capacité d'adsorption.....	73
Figure III.10 : Linéarisation de l'équation de Langmuir dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.....	74
Figure III.11 : Linéarisation de l'équation de Freundlich dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.....	75
Figure III.12 : Linéarisation de l'équation de Temkin dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.....	75
Figure III.13 : Influence de la température sur le processus d'adsorption des cations métalliques Ni (II).....	77
Figure III.14 : Variation de la constante d'adsorption du Ni (II) sur le phosphogypse en fonction de la température.....	78
Figure III.15 : Spectre infrarouge du phosphogypse avant et après adsorption des cations métalliques La (III).....	80
Figure III.16 : Diffraction des rayons X de l'adsorbant avant et après le processus d'adsorption des cations métalliques La (III).....	81

Figure III.17 : Photographies réalisées par MEB du phosphogypse avant (a) et après (b) adsorption des cations métalliques La (III).....	82
Figure III.18 : Quantité d'adsorption de La (III) en fonction du temps de contact.....	83
Figure III.19 : Modèles de la cinétique selon le pseudo-premier ordre pour les cations métalliques La (III).....	83
Figure III.20 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre.....	84
Figure III.21 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du La (III) sur le phosphogypse.....	85
Figure III.22 : Quantité d'adsorption de La(III) en fonction de la masse de l'adsorbant.....	86
Figure III.23 : Effet de la concentration initiale de La(III) sur la capacité d'adsorption.....	87
Figure III.24 : Linéarisation de l'équation de Langmuir dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.....	88
Figure III.25: Linéarisation de l'équation de Freundlich dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.....	88
Figure III.26 : Linéarisation de l'équation de Temkin dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.....	89
Figure III.27 : Influence de la température sur le processus d'adsorption de cations métalliques La(III).....	90
Figure III.28 : Variation de la constante d'adsorption du La (III) sur le phosphogypse en fonction de la température.....	91
Figure IV.1 : Probabilité normale par rapport à l'erreur résiduelle sur Y_1	100
Figure IV.2 : Surface de réponses pour l'effet de la concentration d'adsorbant et du temps de contact sur la quantité d'adsorption (mg/g) (La concentration initiale de Ni (II) (C_0) = 150 mg / L).....	101

Figure IV.3 :	Surface de réponse pour l'effet du temps de contact et la concentration initiale de Ni (II) sur la quantité d'adsorption (mg/g) (La concentration d'adsorbant ([PG] = 15 g/L).....	101
Figure IV.4 :	Surface de réponse pour l'effet de la concentration initiale de Ni (II) et de la concentration d'adsorbant sur la quantité d'adsorption (mg/g) (Le temps de contact (t) = 20 min).....	102
Figure IV.5 :	Probabilité normale par rapport à l'erreur résiduelle sur Y ₂	107
Figure IV.6 :	Surface de réponse pour l'effet de la concentration d'adsorbant et du temps de contact sur la quantité d'adsorption (mg/g) (La concentration initiale de La (III) (C ₀) = 150 mg/L).....	108
Figure IV.7 :	Surface de réponses pour l'effet du temps de contact et la concentration initiale de La (III) sur la quantité d'adsorption (mg/g) (La concentration d'adsorbant ([PG] = 15 g/L).....	109
Figure IV.8 :	Surface de réponses pour l'effet de la concentration initiale de La (III) et de la concentration d'adsorbant sur la quantité d'adsorption (mg/g) (Le temps de contact (t) = 20 min).....	110

Liste de tableaux

Tableau I.1 : Caractéristique des principaux adsorbants	6
Tableau I.2 : Composition chimique de phosphogypse de Jorf Lasfar	8
Tableau I.3 : Teneurs en impuretés majeures d'un phosphogypse de différentes origines	9
Tableau I.4 : Différentes utilisations de sels de nickel	15
Tableau I.5 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....	21
Tableau I.6 : Valeur de α et de N_0 selon les propriétés recherchées pour le Plan Composite Centré.....	30
Tableau I.7 : Matrice de Plan Composite Centré à deux facteurs.....	31
Tableau II.1 : Caractéristiques physique-chimiques du phosphogypse.....	44
Tableau II.2 : Teneurs en oxydes (% Poids) obtenues par l'analyse fluorescence X dans le phosphogypse.....	47
Tableau II.3 : Distances interréticulaires pour les solides préparés.....	49
Tableau II.4 : Attribution des bandes de vibration relevées sur le spectre IR des différents échantillons solides.....	51
Tableau II.5 : Résultats des analyses chimiques des solutions de l'acide phosphorique en présence des teneurs variables en nickel.....	53
Tableau II.6 : Distances interréticulaires pour les solides préparés.....	55
Tableau II.7 : Attribution des bandes d'absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence de lanthane.....	57
Tableau II.8 : Résultats des analyses chimiques des solutions de l'acide phosphorique en présence des teneurs variables en lanthane.....	58
Tableau III.1 : Fréquences IR de l'adsorbant avant et après l'adsorption des cations métalliques Ni (II).....	65
Tableau III.2 : Constantes de la cinétique de l'adsorption des ions métallique sur le phosphogypse.....	71

Tableau III.3 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption de nickel sur le phosphogypse.....	76
Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions métalliques Ni(II) par le phosphogypse.....	79
Tableau III.5 : Fréquences IR de l'adsorbant avant et après l'adsorption.....	80
Tableau III.6 : Constantes de la cinétique de l'adsorption des ions métalliques La (III) sur le phosphogypse.....	85
Tableau III.7 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption de lanthane sur le phosphogypse.....	89
Tableau III.8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de lanthane sur le phosphogypse.....	92
Tableau IV.1 : Variables indépendantes et leurs niveaux utilisés pour le plan composite centré.....	94
Tableau IV.2 : Matrice d'expériences du plan composite centré avec les réponses observées pour le cas de l'adsorption du nickel.....	97
Tableau IV.3 : Valeurs des coefficients et l'analyse de la variance (ANOVA)	98
Tableau IV.4 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse.....	99
Tableau IV.5 : Matrice d'expériences de l'adsorption du lanthane sur le phosphogypse obtenu avec le plan composite centré.....	104
Tableau IV.6 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption de lanthane sur le phosphogypse.....	105
Tableau IV.7 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse.....	106
Tableau IV.8 : Valeurs optimales des paramètres.....	112

Liste des abréviations

EPA : Agence pour la protection de l'Environnement

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

Q_e : Quantité d'adsorption

k₁ : Constante de vitesse de pseudo premier ordre

k₂ : Constante de vitesse du second ordre

Q_m : Quantité maximale de l'adsorption

R : Constante des gaz parfaits

PCC : Plan Composite Centré

ANOVA : Analyse de variance

SCT : Somme carré totale

SCE : Somme des carrés de résidus

F_c : Seuil de confiance global

R²_{pred} : Capacité prédictive du modèle

PRESS : Prediction Residual Error sum of Squares

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

H% : Taux de l'humidité

ΔG° : Enthalpie libre standard

ΔH° : Enthalpie standard

ΔS° : Entropie standard

MSR : Méthodologie des surfaces de réponse

MEB : Microscopie électronique à balayage

WDXRF : Spectrométrie par fluorescence à rayons X dispersive à longueurs
d'ondes

PG : Phosphogypse

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau correspond à la présence des particules dissous ou en suspension, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface qui entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique. Parmi les polluants de l'eau, les cations métalliques constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs. Le nickel et le lanthane sont parmi ces métaux qui ont un effet néfaste sur l'environnement et sur les êtres vivants.

Ainsi, le nickel provenant de nombreuses applications industrielles telles que la métallisation et la production des batteries cadmium-nickel, présente un danger potentiel pour l'homme et l'environnement. Il existe dans l'eau sous forme de sels solubles comme le chlorure, le nitrate, le sulfate, le carbonate (NiCO_3) et l'hydroxyde (Ni(OH)_2).

Par ailleurs, le lanthane est un élément chimique de la famille des lanthanides, qui se trouve dans les minéraux de monazite et la bastnaésite. Lorsqu'il est rejeté dans l'environnement, il s'accumule dans le sol et dans les eaux, et se consomme par la suite par l'homme. Il est utilisé dans le raffinage du pétrole et en fabrication de verre optique.

Les techniques classiques les plus employées pour l'élimination des ions métalliques des solutions aqueuses sont basées sur des procédés chimiques tels que l'extraction par solvant, l'échange d'ions, la filtration, l'oxydation et la réduction. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en termes de rendement d'élimination des métaux. Parmi ces techniques, l'adsorption est considérée comme étant une méthode efficace pour l'élimination des ions métalliques présents dans les solutions aqueuses.

Dans ce travail, le matériau est préparé à base de phosphate, qui est un sous produit de fabrication de l'acide phosphorique : le phosphogypse. Ce matériau, lorsqu'il est rejeté en quantité importante dans la nature, représente une importante source de pollution environnementale. La valorisation de ce déchet semble la meilleure solution pour diminuer son mauvais impact sur l'environnement. Ainsi, l'une de valorisation de ce déchet est son utilisation pour la décontamination des eaux chargées en ions métalliques.

Les principaux objectifs de ce travail sont donnés comme suit :

- ✓ Etude de la possibilité de l'insertion des ions Ni (II) et La (III) dans le phosphogypse.
- ✓ Etude de l'adsorption des ions Ni (II) et La (III) sur le phosphogypse tout en essayant d'évaluer la performance de ce procédé en étudiant l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption.
- ✓ Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption des ions métalliques afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.
- ✓ Compréhension de la cinétique d'adsorption des ions métalliques sur le phosphogypse.
- ✓ Modélisation et optimisation les facteurs influençant l'adsorption en appliquant la méthodologie des surfaces des réponses (MSR) associés du Plan d'expériences Composite Centré (PCC).

Dans un premier temps, il s'est avéré nécessaire de faire le point sur les connaissances actuelles sur les propriétés physico-chimiques du phosphogypse, les différentes propriétés des ions métalliques et les méthodes d'éliminations. Des études complémentaires sur les procédés d'adsorption et quelques généralités sur la méthodologie de recherche à l'aide des plans d'expériences pouvant intéressé ce travail sont également réalisées.

Le second chapitre concerne les conditions de préparation et la caractérisation du phosphogypse synthétisé en absence et en présence du nickel et du lanthane.

Le troisième chapitre est consacré à l'adsorption des ions métalliques Ni (II) et La (III) sur le phosphogypse. Quelques paramètres ont été explorés tels que la cinétique de mise en équilibre, l'effet de la concentration de l'adsorbant et celui de la concentration initiale.

Dans le dernier chapitre sont déterminés les modèles d'élimination des ions proposés en tenant compte des interactions des différents facteurs influençant l'adsorption, en appliquant la méthodologie des surfaces de réponse associés du Plan Composite Centré.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1 Généralités

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays en générant plusieurs types de pollution. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent par la suite des métaux lourds qui menacent l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur les sources hydriques, vue leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel. Ceci peut être nuisible aux plusieurs variétés des espèces vivantes. Dans ce contexte, plusieurs recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leur concentration [1-5].

Dans ce chapitre sont données quelques généralités sur les métaux lourds notamment leurs origines et leurs effets sur l'environnement. D'une part, quelques procédés d'élimination de ces métaux, particulièrement par adsorption, surtout pour le cas du nickel (II) et lanthane (III) ont été entamés. D'autre part, l'utilisation des adsorbants dans la protection de l'environnement a été également évoquée à partir des déchets de production de ces procédés, en utilisant quelques modèles des isothermes en mode statique.

Dans ce cadre, l'étude de phénomène d'adsorption de nickel (II) et lanthane (III) sur le phosphogypse a été réalisée.

I.2 Grandes types d'adsorbants

Généralement, il existe plusieurs types d'adsorbant, tels que l'argile, le charbon actif, les zéolithes, l'alumine et la silice [6].

✓ Argile

L'argile est constituée principalement de roche riche en oxydes métalliques. Elle est constituée de 50% de silicates d'alumine, avec la présence de quelques minéraux associés telles que les oxydes, les hydroxydes de fer, les carbonates et les quartz.

Les argiles sont formées par une structure feuilletée constituée par deux types de plans, l'un est tétraèdre et l'autre est octaèdre [7].

✓ **Charbon actif**

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé dans l'industrie. C'est un matériau obtenu par traitement spécial de pyrolyse, le bois et les coquilles de quelques fruits [8]. Il peut être présenté sous trois formes différentes : poudre (CAP), grain (CAG) ou extrudé. La différence entre charbon actif en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques dont la taille des particules est inférieure à 0.18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0.6 mm pour le charbon actif en grain [9].

✓ **Silice**

La silice (SiO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$) est un adsorbant polaire hydrophilique. C'est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. Il se présente sous la forme des grains durs et poreux, avec une surface spécifique de 600 à 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et la taille des pores varient entre 20 et 50 Å [9].

✓ **Alumine**

L'alumine (Al_2O_3 , $0.5 \text{ H}_2\text{O}$) est obtenue par déshydratation de gibbsite, bayerite. Elle est microporeuse avec une surface spécifique qui atteint 350 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Elle est commercialisée sous forme de billes et couramment utilisée pour le séchage [10,11].

✓ **Zéolithes**

Les zéolithes sont des minéraux microporeuses, avec une surface spécifique qui atteint 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ils se présentent sous forme de poudre granulée. Ils sont hydrophiles ou hydrophobes lorsqu'ils présentent un rapport (Si/ Al) élevé.

Généralement, les zéolithes riches en aluminium ont une grande affinité pour l'eau avec d'autres molécules polaires, par contre les zéolithes pauvres en aluminium sont plutôt hydrophobes [10].

Les principales caractéristiques physiques de différents adsorbants sont illustrées dans le tableau suivant :

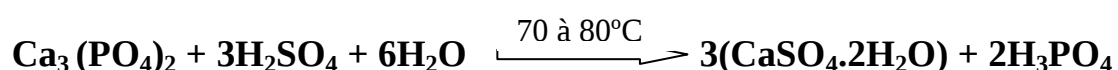
Tableau I.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants [12].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² . g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1 à 4	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Silice	600 à 800	2 à 5	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0.3 à 0.6

I.3 Phosphogypse

Le phosphogypse est un sulfate de calcium hydraté, appartenant à la famille des gypses synthétiques (CaSO₄. 2H₂O). Il est considéré comme un sous produit résultant de la fabrication de l'acide phosphorique et utilisé dans la fabrication du plâtre, l'amendement du sol, le remblai routier, la fabrication des bétons et des ciments [13].

Le procédé de production du phosphogypse est un procédé par voie humide. Il consiste à attaquer le phosphate tricalcique par l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



Comme la production annuelle de phosphate du Maroc passe de son niveau de 30 millions de tonnes pour s'établir à 50 millions de tonnes en 2017, ceci va dans le sens d'enrichissement des phosphates et par suite la production du phosphogypse au cours de la fabrication de l'acide phosphorique augmente.

Ainsi, pour une tonne de phosphate traité, cinq tonnes de phosphogypse sont générées, seulement une petite partie trouve son utilisation industrielle ou commerciale et le reste est rejeté dans la mer et dans les cours d'eau [14]. En plus, le Maroc produit 15 millions de tonnes annuels dans les sites de Jorf Lasfar et de Safi qui sont localisés sur la carte donnée en Annexe I. La totalité de sa production est rejeté dans l'Océan Atlantique, mais il existe une volonté pour changer cette pratique définitivement [15].

I.3.1. Caractérisation physico-chimique

Le phosphogypse se caractérise par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont :

- ✓ La granulométrie
- ✓ La masse volumique et le pH
- ✓ La composition chimique
- ✓ Les impuretés

I.3.1.1 Granulométrie

La granulométrie est une caractéristique nécessaire pour déterminer la taille du phosphogypse. Elle est généralement fine, avec des cristaux de forme tabulaire et hexagonale, et un diamètre moyen des grains D50 de l'ordre de 0.05 mm [16].

I.3.1.2 Masse volumique et le pH

La masse volumique du phosphogypse est supérieure à celle du gypse naturel qui est de l'ordre de 2,32 g/cm³. Ceci peut être expliqué par la présence des impuretés dans le phosphogypse dont la densité est généralement plus élevée que celle du gypse [17].

Le pH du phosphogypse varie entre 2 et 3 à cause de la présence des traces des acides libres tels que H₂SO₄ et H₃PO₄ [18].

I.3.1.3 Composition chimique

Le phosphogypse est constitué d'un grand pourcentage de gypse environ 75 à 78% avec des impuretés telles que l'oxyde de fer, les sulfures et les traces de quelques métaux.

Le tableau I.2 présente la composition chimique de phosphogypse de Jorf Lasfar.

Tableau I.2 : Composition chimique de phosphogypse de Jorf Lasfar [19].

Eléments majeurs	Teneur (%)
CaO	32.17
SO ₃	46.1
P ₂ O ₅	0.94
Na ₂ O	0.37
SiO ₂	0.93
Al ₂ O ₃	0.12
CaSO ₄ , 2H ₂ O	98.8

Le phosphogypse de Jorf Lasfar est constitué à plus de 90 % de sulfate de calcium hydraté (exprimé en CaO et SO₃). Les principales impuretés présentes sont P₂O₅, Na₂O, Al₂O₃ et SiO₂.

I.3.1.4 Impuretés dans le phosphogypse

Le phosphogypse contient des impuretés provenant du minerai de phosphate naturel. Parmi ces impuretés, on distingue :

- Les impuretés solubles qui sont des sels ou des acides non éliminés par le lavage du procédé : P₂O₅ et fluor solubles principalement. Ces acides confèrent au phosphogypse un pH assez faible (entre 2 et 4 généralement).
- Les impuretés insolubles qui proviennent des minerais non transformés pendant l'attaque avec l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, ou bien résultant des réactions secondaires.

Dans le tableau I.3 sont regroupées les concentrations en éléments métalliques rencontrés dans le phosphogypse.

Tableau I.3 : Teneurs en impuretés majeures d'un phosphogypse de différentes origines (en ppm) [20].

Eléments	Maroc	Floride (USA)	Idaho	Brazil
Cd	6±1	<2	10.7	2
Pb	6.2±1.7	10	13	11
Cu	21±2	3.4	11.4	4
Cr	20±2	5	48	3
Ba	98±23	43	47	n.m
Zn	8±1	6.4	31	8
Ni	<1	5	5	4
La	86±19	39.8	73.1	n.m
Th	4.00±0.64	1.5	<0.5	n.m
Nb	1.0±0.2	3	n.m	n.m
Ga	1.0±0.2	1.2	n.m	n.m
Rb	6.2±1.7	10	13	11
Sc	4.7±0.7	<0.05	<0.05	n.m
Sr	709±115	750	660	n.m
V	4.75±0.63	6	20	n.m
Zr	6.2±0.8	54	48	n.m
Y	144±38	71	125	n.m

n.m : non mesuré

Selon l'Agence pour la Protection de l'Environnement (EPA) les métaux As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se, Ni et Ag sont considérés comme des éléments toxiques [21].

Le phosphogypse contient des terres rares qui sont essentiellement le lanthane (La) et samarium (Sm) issues du minerai de phosphate naturel. D'autres métaux lourds comme le Gd et Lu migrent dans l'acide phosphorique [22].

I.3.2 Voie de valorisation du phosphogypse

Comme la plus grande quantité de phosphogypse est rejetée dans la mer, ceci constitue une source de contamination de l'environnemental. Pour cette raison, de nombreuses recherches sont réalisées pour trouver des possibilités d'utiliser le phosphogypse soit dans la fabrication du plâtre, soit dans le béton et ciments, ou dans la production du soufre et du sulfate d'ammonium, d'amendement du sol ou comme un adsorbant pour la récupération des métaux lourds [23-37].

I.3.2.1 Fabrication du plâtre

Le plâtre est utilisé dans l'industrie des bâtiments. Il est constitué principalement de phosphogypse hémi-hydrate et d'anhydrite II [23]. Dans ce cas, le phosphogypse est nécessaire pour éliminer les impuretés solubles (Fluor, l'acide phosphorique et les matières organiques) avant de l'utiliser dans l'industrie des plâtres [24].

I.3.2.2 Fabrication des bétons et des ciments

Le phosphogypse joue un rôle important sur la résistance au jeune âge du matériau cimentaire et l'augmentation du temps de prise [25-27]. En effet, plusieurs travaux de recherches ont été faits dans ce sens. Parmi ces recherches, l'étude de la résistance de béton a été améliorée par l'ajout de phosphogypse [28]. Ainsi, l'addition du phosphogypse contribue à un bon compactage du mélange ainsi qu'à la formation d'une surface très lisse due à la granulométrie des matériaux de départ.

I.3.2.3 Fabrication du soufre et du sulfate d'ammonium

Pour la production du soufre, le gypse est réduit par du charbon, en première phase, pour obtenir du sulfure de calcium. Dans une deuxième phase,

le sulfure de calcium est décomposé en hydrogène sulfuré par l'acide, ensuite l'hydrogène sulfuré donne le soufre par oxydation [29].

Par ailleurs, la fabrication de sulfate d'ammonium se fait par la méthode double décomposition en mixant le phosphogypse avec le carbonate d'ammonium pour avoir du carbonate du calcium qui précipite et du sulfate d'ammonium qui est utilisé comme engrais [30].

I.3.2.4 Amendement du sol

Le phosphogypse peut stabiliser le sol, alors que le gypse ($\text{CaSO}_4, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$) peut jouer le rôle d'échangeur d'ions pour enlever le sodium de sols [31].

I.3.2.5 Utilisation comme adsorbant

Plusieurs recherches ont été faites sur l'utilisation de phosphogypse comme 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. Ainsi, le pourcentage maximum pour éliminer le Pb est obtenue à $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 9\sim 10$ avec la quantité d'adsorption (Q_e) = 2.57 mg/g pour le Zn (II) et $\text{pH} = 9.5\sim 11,5$ avec $Q_e = 131.58 \text{ mg/g}$ pour le Cd (II) [32-37].

Parmi ces travaux, les plans d'expériences ont été utilisés pour déterminer les conditions optimales de l'adsorption des ions Cd (II), Zn (II) et Cu (II) d'une solution aqueuse par le phosphogypse, l'optimum était respectivement de l'ordre de 8.33 mg/g, 9.30 et 9.49 mg/g [35-37].

I.3.2.6 Autres utilisations

Il existe également d'autres utilisations de phosphogypse comme en terrassement [38], en assises de chaussées [39, 40], en remblais routiers [41], en pigment de couchage dans l'industrie du papier et comme adjuvant de pressage des pulpes [42].

I.4 Nécessité de traitement des effluents liquides

Les métaux lourds sont des éléments métalliques chimiques ayant une masse volumique supérieure à 5g/cm^3 et ils sont toxiques à faible concentration (moins de 0.1% pour l'état de traces) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [43, 44].

Dans la science de chimie, les métaux lourds sont définis sur la base de leurs propriétés physico-chimique. Les métaux les plus toxiques à faible concentration pour l'homme sont le cadmium, le plomb, le mercure et l'arsenic. Par contre, le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel peuvent devenir toxiques aux concentrations plus élevées.

La toxicité des métaux lourds est classée suivant l'ordre suivant [45] :

$\text{Hg} > \text{Cr} > \text{Ti} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn}$

Parmi ces éléments, on distingue l'élément de nickel (II). Cet élément est présent en faible concentration dans l'environnement et l'augmentation de leur concentration résulte généralement des activités humaines. Cet élément devient toxique à forte concentration.

I.4.1 Propriétés physico-chimique du nickel (II)

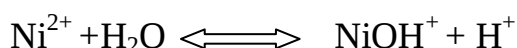
Le nickel est l'un des métaux lourds les plus toxiques qui présente des problèmes sur l'environnement et la santé humaine. C'est un métal chimique blanc argenté dur, qui se produit sous forme de cristaux cubique. Il occupe le huitième groupe des éléments de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est 58,69 g/mole, il possède cinq isotopes stable: ^{58}Ni (68.85%); ^{60}Ni (26.10%); ^{61}Ni (1.15%); ^{62}Ni (3.60%); ^{64}Ni (0.90%).

Il est malléable, ductile et résistant à la corrosion. C'est un métal conducteur de la chaleur et de l'électricité. Dans sa forme métallique, le nickel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le nickel est connu principalement sous forme divalents puisque l'état d'oxydation est +2. Il a un point de fusion d'environ de 1455 °C et une densité de 8.9 g/cm³ [46].

I.4.2 Forme de nickel dans les eaux

Le nickel existe dans l'eau sous forme de sels solubles comme le chlorure, le nitrate, le sulfate, le carbonate (NiCO₃) et l'hydroxyde (Ni(OH)₂). Dans un milieu aqueux, il est présent comme un ion hexa hydraté [Ni(H₂O)]²⁺ qui est facilement hydrolysé pour donner des complexes hydratés selon la réaction suivante [47]:



Le nickel reste très faiblement absorbé avec des organismes vivants, mais il est associé en grande partie à la matière particulaire [48, 49].

Ni (II), Ni(OH)⁺, Ni(OH)₂ et Ni(OH)₃⁻ sont parmi les formes prédominantes aqueuses de nickel dans les eaux naturelles. Le complexe Ni(OH)₂ devient l'espèce dominante au-delà d'un pH égal à 9.5 [50].

Selon les normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour l'eau potable, le niveau admissible de Ni(II) est de l'ordre 0.02 mg/L [51] et il ne doit pas dépasser 0.04 mg/L dans l'eau potable selon l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA) [52]. La limite admissible dans les eaux usées est de 2 mg/L [53].

I.4.3 Effet de la toxicité

Le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés de métaux de nickel à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols.

Les sels de nickel sont cancérogènes pour l'homme [54]. Le nickel peut occasionner une dermite allergique. Par contre, les allergies respiratoires sont rares. Les composés peu solubles peuvent être à l'origine de cancers du poumon et du nez.

Le nickel-carbonyle ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) est un liquide très volatil et peut provoquer des manifestation toxiques aiguës lors de l'exposition aux vapeurs [55].

I.4.4 Sources du Nickel

La source principale de nickel est naturelle et il est présent dans la croûte terrestre de l'ordre de 0.008% en poids. En plus, il n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites [56].

Parmi les sources anthropiques de ce métal, figurent l'exploitation minière, la production d'alliage ou de composés du nickel, la combustion du pétrole et du charbon dans les centrales thermiques et l'incinération des ordures [57].

I.4.5 Utilisation du nickel

La principale utilisation du nickel est la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux.

Le nickel est associé au cuivre, au manganèse et au fer pour fabriquer l'alliage monel. Il est aussi utilisé pour la production d'alliage non ferreux surtout dans la fabrication de pièces de monnaie. Il est également employé dans les batteries alcalines nickel-cadmium, comme catalyseur et dans la fabrication de pigments minéraux pour les métaux et les céramiques.

Le tableau I.4 présente quelques exemples de l'utilisation de sels de nickel.

Tableau I.4 : Différentes utilisations de sels de nickel [55].

Sels de nickel	Utilisations
Nickel tétra carbonyle	- Fabrication de poudre de nickel de haute pureté - Catalyseur en synthèse organique
Nitrate de nickel	- Colorant pour les porcelaines - Batteries cadmium-nickel
Chlorure de nickel	- Nickelage - Fabrication des encres - Réactif du laboratoire - Piéger l'ammoniac dans les masques à gaz
Oxyde de nickel	- Fabrication de ferrites - Production de catalyseur - Nickelage - Colorant pour le verre - Peinture sur porcelaine
Sulfate de nickel	- Bain de nickelage - Intermédiaire dans la fabrication de carbonate de nickel et de sulfate d'ammonium et de nickel - Production de catalyseur - Mordant pour les textiles - Noircissement du zinc et du bronze
Sulfure de nickel	- Production de catalyseur - Hydrogénation des composés de soufre en pétrochimie

I.5 Propriétés des ions de terres rares

Les terres rares réponsus sur la terre se trouvent sous forme des minéraux. Ils contiennent dix sept éléments de la table périodique, deux sont particulières comme le scandium et l'yttrium qui ne sont pas de lanthanide, mais les autres sont de la famille de lanthanide (Lanthane, Cérium jusqu'à Lutétium).

Les terres rares sont divisées en deux types, les terres rares légères comme le lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, et les terre rares lourdes comme le gadolinium, terbium. Ces éléments se trouvent généralement sous forme trivalent (+III) dans le solide [58].

Les terres rares sont utilisées dans la fabrication de produits de haute technologie tels que les véhicules électriques, les panneaux solaires photovoltaïques, et aussi utilisées en métallurgie, catalyse, dans les verres et céramiques, les écrans de télévision, la radiographie médicale, les éclairages fluorescences et production des matériaux pour l'électrotechnique [59].

I.5.1 Propriété physico-chimique de lanthane (III)

Le lanthane est un élément chimique de la famille des lanthanides, sa configuration électronique est de la forme $[Xe] 4f^0 5d^1 6s^2$, ayant un numéro atomique de 57, et une masse atomique de 138.9 g/mole. Sa densité est de 6145 g.dm⁻³ (à 298k). Il existe deux isotopes de lanthane, l'un stable (¹³⁹La) et l'autre radioactif (¹³⁸La).

Le lanthane ayant une couleur grise-blanche, malléable et ductile, il varie facilement au contact avec l'air. Il réagit avec l'eau pour donner l'hydroxyde de lanthane La(OH)₃ avec dégagement de gaz hydrogène H₂, et il réagit aussi avec les oxydants. Cet élément est facilement brûlé dans l'air.

I.5.2 Effet de la toxicité de lanthane

Les teneurs des principaux minerais pour le lanthane, qui représente 18 ppm dans l'écorce terrestre, sont de 24% de monazite, 32% de bastnaésite et 28% de loparite [60].

Lorsqu'il est rejeté dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence, il s'accumule dans le sol et dans les eaux, et se consomme par la suite par l'homme et les animaux. Soit à l'état gazeux par respiration sous forme de gaz et ceci peut provoquer des embolies pulmonaires, soit absorbé par voie liquide ou solide pour s'accumuler dans le foie [61].

I.5.3 Source de lanthane

Il n'existe pas de minéral qui contient le métal de lanthane uniquement, mais il se retrouve dans les minéraux qui incluent tous les lanthanides. Il se produit principalement en monazite (Ce, La, Y, Th) PO_4 et le bastnaésite (La, Ce) FCO_3 . Il est aussi trouvé dans les traces des minéraux d'aluminium, de fer, de zinc et d'or. Une grande quantité de lanthane peut exister dans la bastenute [62].

I.5.4 Utilisation de lanthane

La principale utilisation du lanthane est celle du raffinage du pétrole, puisqu'il est inclus dans le catalyseur de zéolite pour le stabiliser à haute température [63].

Il est aussi utilisé en fabrication de verre optique. Il se retrouve aussi dans une variété d'alliages magnétiques.

I.6 Mécanisme de rétentions des métaux sur un solide

Plusieurs techniques physico-chimiques ont été proposées pour l'élimination des cations métalliques de la phase liquide vers la phase solide ou inversement. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- ✓ La précipitation
- ✓ L'échange d'ions
- ✓ La substitution dans le réseau cristallin
- ✓ L'adsorption

Ces techniques physico-chimiques peuvent intervenir simultanément avec une plus grande importance sur l'interaction entre un atome ou une molécule et le solide.

La figure I.1 illustre les principaux mécanismes de rétention d'un atome ou d'une molécule sur un solide [64].

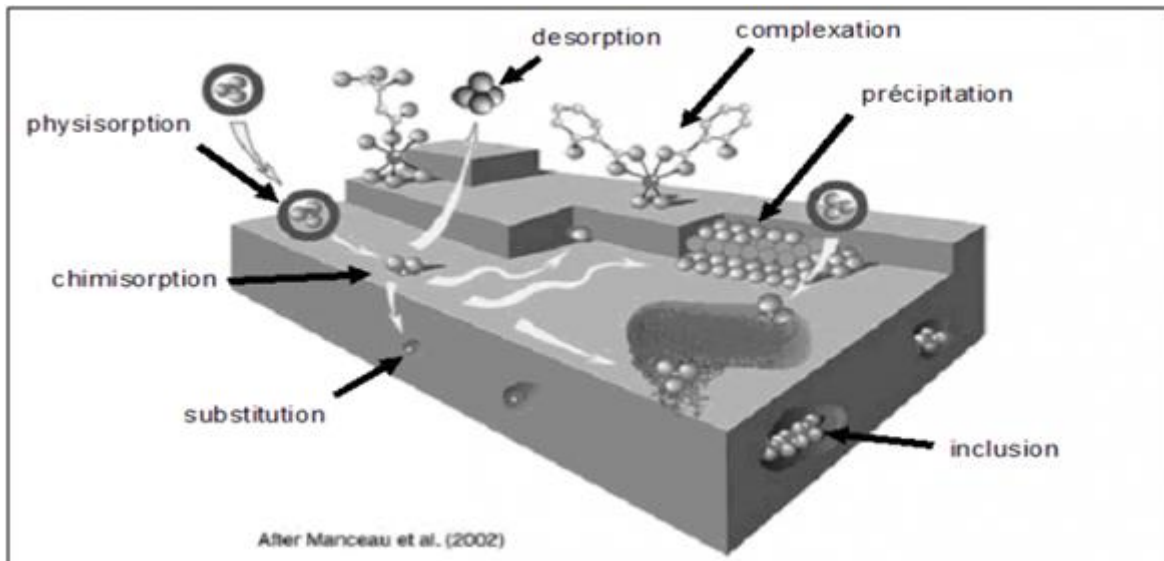


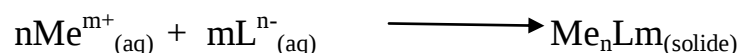
Figure I.1 : Différents mécanismes de rétention entre un atome ou une molécule et un solide.

I.6.1 Précipitation

Aujourd'hui, la méthode de la précipitation joue un rôle important pour récupérer les métaux des eaux souterraines, des eaux de surface et des effluents industriels [65].

D'une manière générale, la précipitation correspond à un passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide, qui est l'inverse de la dissolution. Dans la nature, les métaux peuvent précipiter sous forme d'hydroxyde par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimums [66], de carbonates et de phosphates ou de sulfures [67].

L'équilibre de précipitation est donné comme suit :



$$K_s = (\text{Me}^{m+})^n (\text{L}^{n-})^m$$

Avec K_s : Le produit de solubilité

(Me^{m+}) et (L^{n-}) représentent les activités des espèces dans la phase liquide.

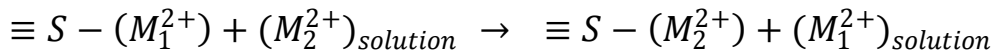
n et m sont respectivement leurs coefficients stœchiométriques.

Lorsque la concentration du métal complexé avec la phase solide devient importante, dans ce cas, le processus de précipitation intervient et il s'agit de la précipitation de surface [68].

I.6.2 Echange d'ions

L'échange d'ions est un processus de surface qui remplace un ion du solide insoluble ou des liquides non miscibles par un ion de la solution [69]. Il est aussi utilisé comme filtrante pour traitement des eaux [70].

La réaction d'échange d'ions peut être schématisée par l'équilibre suivant :



$(M_1^{2+})_{\text{solution}}$ et $(M_2^{2+})_{\text{solution}}$ sont les ions en solution.

$\equiv S - (M_1^{2+})$ et $\equiv S - (M_2^{2+})$ sont respectivement les ions (M_1^{2+}) et (M_2^{2+}) retenus à la surface S du solide avant et après le processus d'échange d'ions.

Le processus de l'échange d'ions a été caractérisé par de nombreux avantages, tels que la cinétique rapide, la capacité de traitement élevée et l'efficacité d'enlèvement élevée [71]. Généralement, le processus de l'échange d'ions est affecté par la présence de certains facteurs tels que la température, le pH, la concentration des ions métalliques et le temps de contact [72].

I.6.3 Substitution dans le réseau cristallin

C'est la substitution d'un atome par un autre atome sur le réseau cristallin. Les deux atomes doivent être similaires de point de vue charge et de point de vue taille, comme le cas d'un métal incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans la phase solide pour combler un vide ou bien changer un atome du solide [73].

I.6.4 Procédé d'adsorption

Le processus de l'adsorption est constitué d'un atome ou des molécules appelé adsorbat (liquide ou gaz) et d'un solide appelé adsorbant [74]. C'est la fixation d'une espèce chimique en phase liquide ou gazeuse sur une surface solide.

Ce processus regroupe plusieurs mécanismes tels que la complexation à la surface de solide, la diffusion et l'échange d'ion. Ce type de processus diffère de la précipitation car il n'implique pas le développement d'une structure moléculaire tridimensionnelle [75]. Il peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes, les hydroxydes de fer et le phosphogypse [76, 77].

I.6.4.1 Types d'adsorption

Généralement, il existe deux types de processus d'adsorption, l'adsorption chimique ou chimisorption et l'adsorption physique ou physisorption [78-82].

A- Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons. Il y a donc formation de liaison de type covalente entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. L'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant est supérieure à 40 KJ.mol^{-1} [78,80]. Les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont spécifiques et irréversibles, la désorption est difficile, la vitesse d'adsorption est lente, les molécules adsorbées sont localisées sur le solide sous forme mono-moléculaire, puisque la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant entraîne une réaction exothermique avec dégagement de chaleur. Ceci peut conduire à un échauffement de l'adsorbant et à une réduction des quantités adsorbées [80].

B- Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un processus purement physique et réversible qui n'implique aucune énergie d'activation. C'est un passage d'une fixation d'un atome ou d'une molécule (adsorbat) sur la surface de solide (adsorbant). Ceci se fait par la présence de force de Van Der Waals et des interactions électrostatiques qui sont relativement faible. Ce processus n'est pas sélectif et n'entraîne pas une modification des molécules adsorbées et dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ.mol⁻¹ [81,82].

Le tableau I.5 montre la différence entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.5 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [83].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent caractère ionique
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche
Energie	Faible	Elevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente

I.6.4.2 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme de fixation d'une masse de métal ou bien de molécule sur un centre de l'adsorbant (phase solide) se fait en plusieurs étapes, comme il est illustré par la figure I.2.

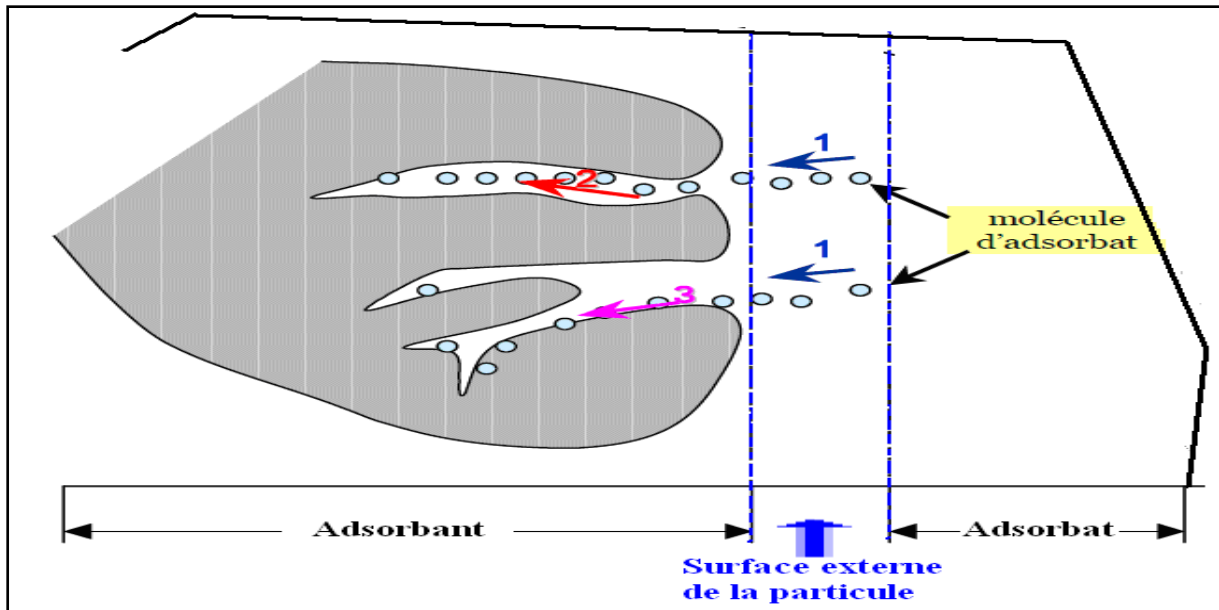


Figure I.2 : Différentes étapes du processus d'adsorption: 1- Diffusion externe; 2- Diffusion interne; 3- Diffusion du surface.

Cette figure présente le mécanisme d'adsorption qui se déroule selon les étapes suivantes [47] :

- ✓ Diffusion externe qui correspond au transfert de masse des molécules de l'adsorbat à la surface externe de solide (adsorbant).
- ✓ Diffusion interne (dans les pores), qui est un transfert de masse interne de molécules de l'adsorbat vers le centre de l'adsorbant à travers les pores.
- ✓ Diffusion de surface ou bien diffusion le long des molécules de l'adsorbat vers les pores de l'adsorbant. Ce déplacement est caractéristique d'un processus thermique dont la fréquence augmente avec la température.

I.6.4.3 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption ou la quantité du métal adsorbé est la quantité maximale d'un atome ou d'une molécule qui peut être fixé sur la surface de solide. La quantité d'adsorption Q_e (mg/g) est calculée à partir de la relation suivante [84, 85] :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Avec:

- C_0 : Concentration initiale du métal (mg/L)
- C_e : Concentration du métal à l'équilibre (mg/L)
- V : Volume de la solution (L)
- m : Masse de l'adsorbant (g)

I.6.4.4 Facteurs influents l'adsorption

Le processus d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant dépend de plusieurs facteurs qui peuvent influencer sur la capacité d'adsorption. Parmi ces facteurs pouvant contribuer à ce phénomène, il y a la masse de l'adsorbant, la surface spécifique, la porosité, le pH et la température.

- **Masse moléculaire de l'adsorbant**

Généralement, les adsorbats qui contiennent une masse moléculaire faible sont légers et se déplacent plus rapidement que ceux dont la masse moléculaire est élevée. Ainsi, l'augmentation de la concentration d'un adsorbant dans la solution fait croître la quantité d'adsorption [86].

- **Surface spécifique**

La surface spécifique est la surface de l'adsorbant par unité de masse qui est exprimée par m^2/g . Elle a un rôle très important pour caractériser les solides et les matériaux poreux [87].

Le phosphogypse utilisé dans cette étude possède une surface spécifique variable avec l'état physico-chimique des milieux poreux comme le pH et la nature des cations liés. Ainsi, ce matériau développe des surfaces spécifiques importantes [88].

- **Porosité**

Généralement, un adsorbant ayant un degré de porosité élevé est utilisé comme produit de filtration ou comme isolant. Ainsi, la porosité est liée à la répartition de la taille des pores qui a une influence sur la diffusion des molécules à l'intérieur de l'adsorbant. Il existe trois types de porosité, la microporosité (rayon faible), la mésoporosité (rayon moyen) et la macroporosité

(rayon élevé) [89]. Le phosphogypse présente généralement une microstructure très particulière avec une porosité extrêmement élevée de l'ordre de 50%.

- **pH de la solution**

Le pH a une grande influence sur la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [90].

La solubilité diminue quand le pH de la solution augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique.

- **Température**

Tous les phénomènes dépendent plus ou moins de la température dont l'examen de l'influence se fait en étudiant la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption. Ainsi, les quantités adsorbées des ions métalliques dépendent de la température selon le type d'interaction mis en jeu [91].

Il existe d'autres facteurs qui ont une influence sur l'adsorption comme la polarité, la vitesse d'adsorption, le temps de contact, la nature de l'adsorbat, la nature de l'adsorbant et le rapport solide/liquide [92-95].

I.6.4.4 .1 Variation de la quantité d'adsorption

La quantité d'adsorption augmente lorsque la polarité diminue et la concentration de l'adsorbat augmente. Ainsi, l'ionisation ou la dissociation diminue, lorsque la solubilité diminue. Par ailleurs, lorsque la température augmente, l'adsorption chimique est endothermique et la quantité adsorbée est plus élevée. Cependant, l'adsorption physique est exothermique lorsque la granulométrie de l'adsorbant est faible et la taille des molécules d'adsorbat est petite [96].

I.6.4.5 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique d'adsorption donne des informations sur le mécanisme de transfert d'adsorbat en phase liquide et l'adsorbant en phase solide [97-100]. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption.

Parmi ces modèles, le modèle pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-deuxième ordre sont sélectionnés.

I.6.4.5.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre qui est décrit comme suit [101] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$$

Q_e et Q_t (mg/g) sont respectivement les quantités adsorbées du métal à l'équilibre et à l'instant « t », et k_1 (min^{-1}) représente la constante de la vitesse de la réaction d'adsorption. Par intégration, la relation précédente devient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

La capacité d'adsorption Q_e et la constante de vitesse k_1 de pseudo premier ordre peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

I.6.4.5.2 Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre

Le modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des adsorbats sur les sites les plus réactifs de l'adsorbant [102, 103]. Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

k_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) de la réaction d'adsorption, dont la forme linéaire s'écrit comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

La capacité d'adsorption Q_e et la constante de vitesse K_2 du pseudo-deuxième ordre peuvent être obtenues expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe (t/Q_t) en fonction de t .

I.6.4.6 Modèle d'adsorption

Les modèles d'adsorption représentent la variation de la capacité d'adsorption Q_e à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle (C_e) à l'équilibre de l'entité adsorbée ($Q_e = f(C_e)$). En milieu aqueux, les isothermes d'adsorption peuvent être déterminées par la mise en contact d'un adsorbat et d'un adsorbant. Ainsi, en variant les concentrations initiales en adsorbat dans une solution aqueuse pour obtenir l'équilibre atteint (C_e , Q_e), ces données peuvent ensuite être corrélées aux modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentration de soluté et de température donnée. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption [104]. Parmi ces modèles, les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin sont les plus utilisés pour la détermination de la quantité maximale d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption qui caractérisent les interactions adsorbat – adsorbant [105] .

I.6.4.6.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un processus dynamique entre les atomes ou les molécules qui arrivent sur la phase solide et celles qui la quittent. Ce modèle est utilisé lorsque l'adsorption se fait en monocouche sur le solide, en l'absence des interactions entre les molécules adsorbées et lorsque la surface du solide (l'adsorbant) comporte un nombre de site d'adsorption bien déterminé et identique comme il est indiqué sur la figure I.3 [106].

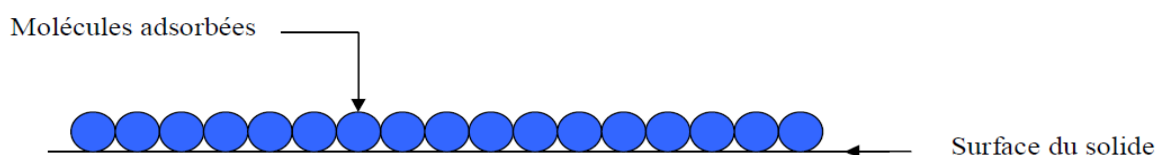


Figure I.3 : Modèle de Langmuir.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante [107] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m C_e}$$

Avec :

- Q_m : Quantité maximale de l'adsorption (mg/g)
- k : Constante d'équilibre d'adsorption (L/mg)
- C_e : Concentration du métal à l'équilibre (mg/L)
- Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

I.6.4.6.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé lorsque la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme de sites d'adsorption sur l'adsorbant [108].

L'équation de Freundlich est donnée par la relation suivante [109] :

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Où :

K_f et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration d'équilibre (mg/L)

I.6.4.6.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est utilisé lorsque la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le degré de recouvrement. Cette diminution peut être liée à l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant ou à la répulsion uniforme entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Temkin est représenté par l'équation suivante [110] :

$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

Avec: $B = RT/b_T$

b_T et A_T : Constantes d'isotherme de Temkin

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

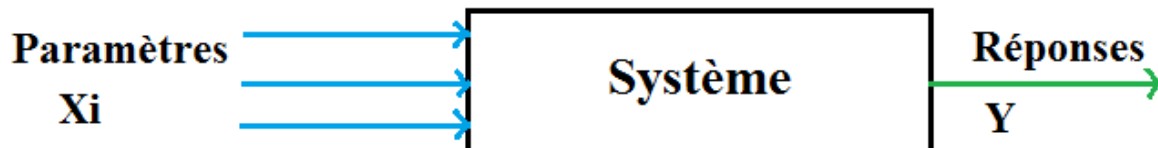
T : Température absolue (en K)

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration d'équilibre (mg/L)

I.7 Méthodologie des plans d'expériences pour surface de réponse

Généralement, la méthodologie des surfaces de réponses (MSR) [111-113] est définie comme un ensemble de stratégies expérimentales des équations mathématiques et d'analyses statistiques qui permettent d'obtenir une meilleure combinaison des niveaux de facteurs pour optimiser un processus. Ainsi, les coefficients principaux des facteurs, les interactions et les effets quadratiques sont des modèles polynomiaux du second degré, avec des variables continues. Ce plan est exprimé mathématiquement par l'équation $Y = f(X_i)$



La Méthodologie des Surfaces de Réponses peut être utilisée pour déterminer la relation entre la réponse (grandeur physique) et les facteurs qui influencent les variations de la réponse.

L'objectif principal des plans d'expériences est de trouver les facteurs influents et en étudiant un nombre d'essais limité. Ainsi, pour diminuer le nombre d'expériences, il faut varier tous les facteurs en chaque expérience [114].

Il existe plusieurs types de plans d'expériences pour surfaces de réponses, tels que les Plans Composites Centrés (PCC) [115], les plans de Box-Behnken [116] et les plans de Doehlert [117].

I.7.1 Plan Composite Centré (PCC)

Les Plans Composites Centrés permettent de rechercher parmi un ensemble des paramètres d'entrée, celles qui le sont effectivement influentes sur la réponse dans un domaine expérimental donné [118-120]. Les facteurs de ces plans prennent 5 niveaux allant de $-\alpha$ à $+\alpha$. Ces plans sont constitués d'un plan factoriel complet [121], plan axial et un plan central. Ainsi, le nombre d'expérience (N) du Plan Composite Centré est donné par la relation suivante :

$$N = N_F + N_a + N_0$$

Avec :

$$N_F = 2^k$$

$$N_a = 2k$$

K : Nombre de facteurs

2^k : Plan factoriel

$2k$: Plan axial

N_0 : Nombre de points centraux où $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$

Les différents points expérimentaux du Plan Composite Centré à deux facteurs sont illustrés dans la figure I.4.

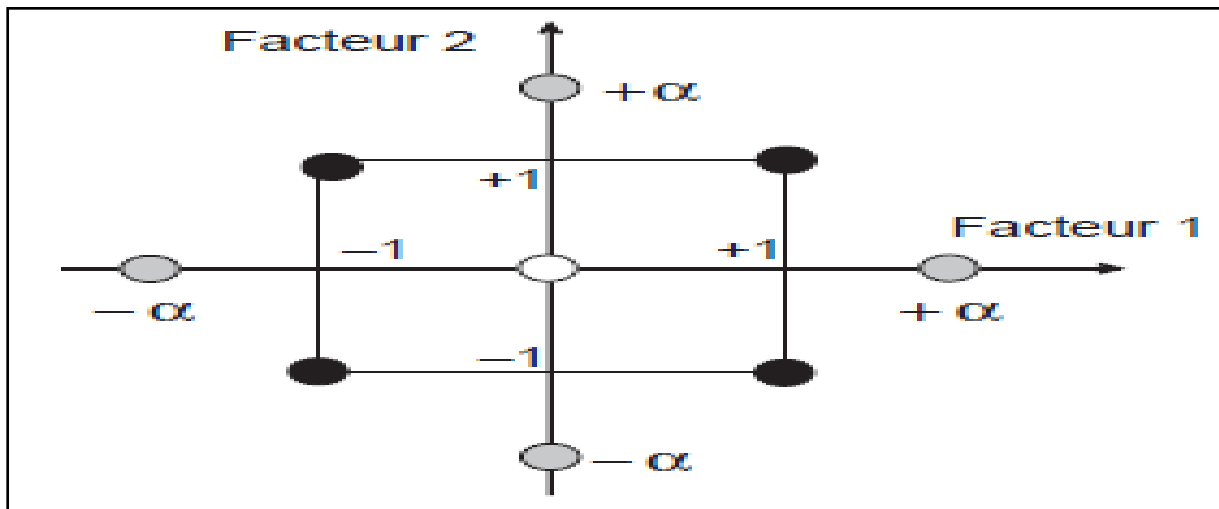


Figure I.4 : Représentation graphique des points expérimentaux du Plan Composite Centré à deux facteurs.

Le tableau I.6 donne les différents nombres de facteurs k et les nombres d'expériences N de traitement expérimentaux définis par un Plan Composite Centré.

Tableau I.6 : Valeur de α et de N_0 selon les propriétés recherchées pour le Plan Composite Centré.

	Nombre de facteurs K			
	$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$
N_0	8	9	12	17
α	1.414	1.682	2	2.378
$N=2^k+2k+N_0$	16	23	36	59

La matrice d'expériences selon le plan composite centré pour deux facteurs ($k=2$) est illustrée dans le tableau I.7.

Tableau I.7 : Matrice de Plan Composite Centré à deux facteurs.

Plan Composite Centré	Numéro d'expérience	X ₁	X ₂
Plan Factoriel Complet	1	-1	-1
	2	1	-1
	3	-1	1
	4	1	1
Points axiaux	5	- α	0
	6	+ α	0
	7	0	- α
	8	0	+ α
Points au centre du domaine	9	0	0

I.7.1.1 Modélisation

Généralement, le modèle mathématique de Plan Composite Centré est un modèle du second degré qui relie la réponse et les facteurs d'entrée [122]. L'équation du modèle polynomial s'écrit :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} X_i X_j \pm \varepsilon$$

Y : Réponse

β_0 : Terme constant du modèle (moyenne)

β_i : Coefficient linéaire du facteur i

β_{ii} : Coefficient quadratique de X_i^2

β_{ij} : Coefficient de l'interaction entre X_i et X_j

k : Nombre de facteurs

X_i : Variable codée

ε : Erreur expérimentale

I.7.1.2 Analyse statistique

L'analyse statistique du modèle est une étape essentielle de l'analyse des résultats. Elle identifie les facteurs statistiquement influents sur la réponse

observée. Cette analyse statistique peut être décomposée en trois étapes [123, 124]:

- ✓ L'analyse globale du modèle
- ✓ L'analyse statistique des coefficients du modèle
- ✓ L'analyse statistique des résidus

I.7.1.2.1 Analyse globale du modèle

L'analyse globale des résultats du modèle ou l'analyse de variance (ANOVA) est une méthode principalement utilisée pour tester l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée [125]. Pour cela, plusieurs grandeurs seront utilisées comme, la somme carré totale (SCT) entre les résultats d'essais et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2$$

Avec :

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i \text{ (Moyenne des réponses)}$$

Y_i est la valeur observée

La somme des carrés totale (SCT) décompose une somme de deux termes SCM et SCE

$$SCT = SCM + SCE$$

Avec :

$$SCM = \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 : \text{La variation des réponses calculées}$$

$$SCE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 : \text{La somme des carrés de résidus}$$

Selon la loi de Fisher, un test statistique F_c (Seuil de confiance global) peut être appliqué [126] :

$$F_c = \frac{\left(\frac{SCM}{p-1}\right)}{\left(\frac{SCE}{N-p}\right)}$$

Avec (p-1) et (N-p) sont les degrés de liberté

Si la ProbF_c est faible (inférieure à 5%) on peut dire que le modèle permet de décrire la variation des résultats d'essais.

On peut traduire la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT}$$

En présence de plusieurs variables explicatives, il est préférable d'utiliser le coefficient de détermination ajusté $R^2_{\text{ajusté}}$ au lieu de R^2 .

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{\left(\frac{SCE}{N-p}\right)}{\left(\frac{SCT}{N-1}\right)}$$

Généralement, plus les valeurs de R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ sont proche de 1, plus la qualité du modèle est satisfaisante.

Un autre coefficient peut être utilisé pour montrer la capacité prédictive du modèle, appelé R^2_{pred} qui décrit selon la formule suivante:

$$R^2_{\text{pred}} = 1 - \frac{\text{PRESS}}{SCT}$$

Où PRESS (Prediction Residual Error sum of Squares) [127], la somme des carrés des résidus est donnée par la formule suivant:

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^N e(i)^2$$

Avec : $e(i) = Y_i - \hat{Y}_i$

La procédure est répétée pour chaque point ($i = 1, 2, \dots, N$).

Généralement, plus la valeur de R^2_{pred} est proche de 1, plus la capacité de prédiction du modèle est bonne.

I.7.1.2.2 Analyse statistique des coefficients

Les différents coefficients du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement. Dans ce cas, il faut calculer l'écart-type de α_i , $\sigma(\alpha_i)$ et faire l'analyse selon la formule suivante:

$$t = \frac{\alpha_i}{\sigma(\alpha_i)}$$

$\sigma(\alpha_i)$ est estimé à partir des termes diagonaux C_{ii} de la matrice de dispersion utilisée dans la méthode des moindres carrés pour calculer le vecteur de paramètre selon la relation suivante :

$$\sigma(\alpha_i) = \sigma \sqrt{C_{ii}}$$

Où σ est la variance expérimentale

Dans les logiciels, on adopte comme estimation de la variance expérimentale, la variance résiduelle σ_r^2 définie comme suit :

$$\sigma_r^2 = \frac{\text{SCE}}{N - P}$$

La statistique t devient:

$$t = \frac{\alpha_i}{\sqrt{\sigma_r^2}}$$

Alors, il est possible de déterminer quels sont les coefficients à conserver. Si nous avons une faible valeur de significative (inférieure à 5%), ceci indique que la significativité du coefficient du modèle est bonne [128-131].

I.7.1.2.3 Analyse statistique de résidus

Cette étape est très importante pour confirmer que le modèle décrit bien les variations des réponses, puisqu'il permet de s'assurer que localement les résidus sont presque alignés dans un graphe linéaire. Pour cela, la méthode graphique de Henry est utilisée. Cette droite est illustrée dans la figure I.5 :

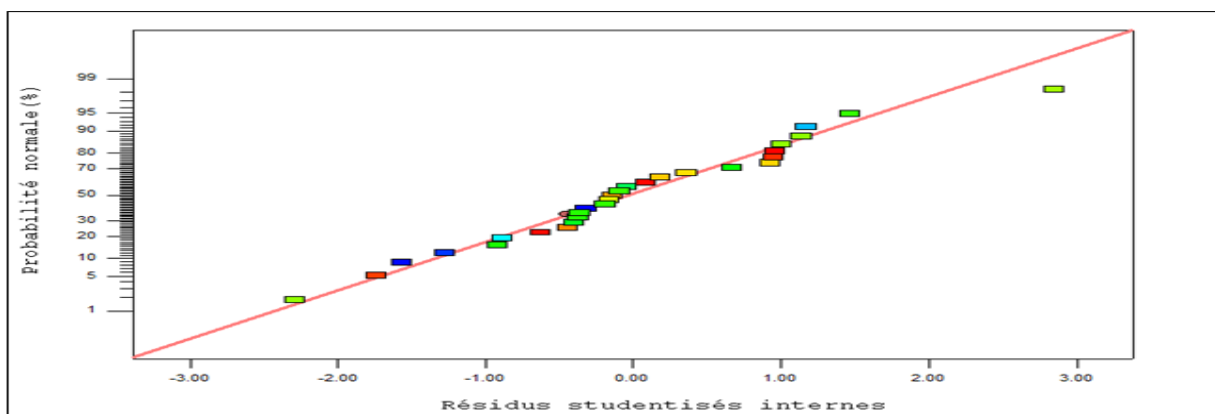


Figure I.5 : Droite de Henry.

Chaque point de cette figure représente la valeur du résidu en un point du plan d'expérience. Si les résidus suivent une distribution normale, les points sont alignés.

I.7.2 Optimisation de la réponse

Le but principal de l'optimisation est de préciser les valeurs des facteurs qui influencent le domaine expérimental étudié [132].

Dans un modèle donné, l'optimum des points d'expériences est déterminé pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le logiciel Nemrodw, pour chercher le maximum de la fonction de désirabilité globale.

Ce logiciel est utilisé pour traiter une étude menée à l'aide d'un plan d'expériences. Il affiche les coordonnées du point initial de la recherche. Ainsi, ce point existe au centre du domaine lors de la première recherche. En relançant le calcul, on obtient les coordonnées du meilleur point trouvé [133].

Conclusion

Les données bibliographiques montrent d'une part la diversité des techniques de traitement des effluents liquides et d'autre part celle de l'utilisation du phosphogypse comme adsorbant.

La mise en œuvre des procédés capables d'éliminer ou de minimiser la teneur en métaux s'avère possible avec l'utilisation du phosphogypse et la mise en exergue de ce matériau dans la suite de cette étude puisqu'il forme naturellement un liant hydraulique sous forme de sulfate de calcium hydraté, et puisqu'il est généralement peu soluble dans l'eau et développe de faibles résistances vu l'influence néfaste de ces caractéristiques fraîchement produites, comme son acidité, ceci lui permet l'échange ionique à la surface. Ainsi, la mise au point sur le plan environnemental est sans doute perfectible et souhaitable en vue de son utilisation comme adsorbant, après une modélisation suivie d'une optimisation.

Chapitre II

Etude comparative entre les caractéristiques physico-chimiques de l'insertion d'un ion divalent et celles d'un ion trivalent dans le phosphogypse

II.1 Etude de caractéristiques physico-chimiques de l'insertion du nickel dans le phosphogypse

L'étude de l'influence des ions métalliques nickel (II) sur le phosphogypse issu de l'attaque du phosphate tricalcique par l'acide sulfurique a été réalisée dans un premier temps. Dans un deuxième temps, la teneur maximale des ions métalliques insérés dans le phosphogypse a été déterminée. Dans ce contexte, les ions sont ajoutés sous forme de $(\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$ aux pourcentages massiques de 5% à 50%. Une caractérisation physicochimique a été réalisée. Pour ce faire, la réaction est réalisée avec $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ pour éviter toute interaction avec d'autres métaux.

II.1.1 Caractérisation et analyses

II.1.1.1 Matériels et méthodes

II.1.1.1.1 Synthèse du phosphogypse

Dans un ballon tricol, des quantités stœchiométriques d'acide sulfurique et du phosphate tricalcique hydraté ont été ajoutées à une solution d'acide phosphorique 6M (30% en P_2O_5) préparée à partir d'un acide phosphorique dont la teneur est de 85%. La solution préparée est agitée mécaniquement à une température voisine de 80°C (Figure II.1). Après 1h 30 min de maturation, la solution est filtrée à chaud, pour récupérer le premier filtrat qui est l'acide phosphorique. Ensuite, le solide est lavé avec de l'eau bidistillée chaude et de l'acétone pure. Il est enfin séché à l'étuve pendant une nuit à une température de 80°C . La poudre obtenue est de couleur blanche (Figure II.2) [134-137].

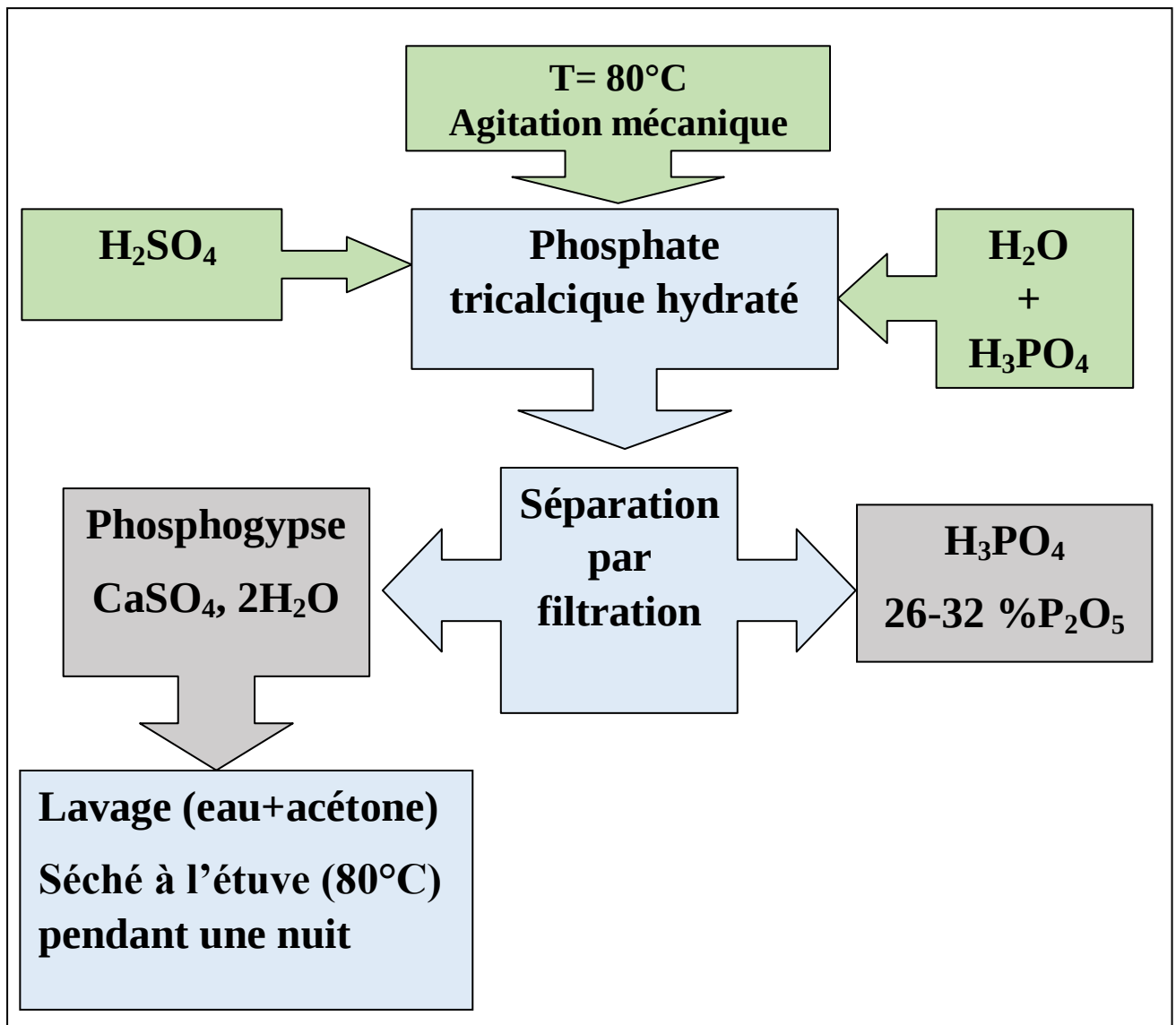
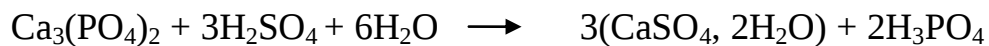


Figure II.1 : Procédé de préparation du phosphogypse par voie humide.

L'équation de la réaction globale :



Cette réaction se fait en deux étapes :

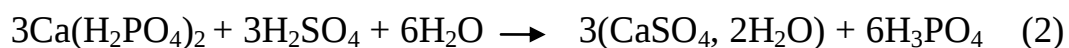




Figure II.2 : Phosphogypse obtenu sous forme de poudre fine.

La même réaction est réalisée en ajoutant le nickel sous forme de ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) avec des pourcentages massiques de 5% à 50% en Ni (II).

Ainsi, l'ajout des ions métalliques nickel (II) dans la matrice du phosphate se fait selon un mécanisme de fixation qui est décrit comme l'insertion du métal sur la surface du phosphate tricalcique, suivi par une substitution cationique avec le calcium.

Plusieurs méthodes d'investigation ont été utilisées pour la caractérisation physico-chimique de phosphogypse à savoir l'analyse par la diffraction des rayons X (DRX), en tenant compte de la composition chimique, analyse par (IRTF) et l'analyse par spectrométrie d'émission atomique-plasma couplée par induction (ICP–AES).

II.1.1.1.2 Caractérisation physico-chimique de phosphogypse

Avant de caractériser le phosphogypse, une série de mesure physico-chimique a été réalisée.

II.1.1.1.2.1 Mesure du pH

La mesure du pH se fait le plus fréquemment dans une suspension aqueuse. Dans un bécher, une masse d'adsorbant de 4g, à laquelle on ajoute de l'eau

distillée. Ensuite agitée avec un agitateur magnétique pendant 60 min dont la température ambiante est de $(18 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Cela permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et d'obtenir ainsi un équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

La suspension est ensuite laissée au repos 2 heures avant la mesure du pH.

II.1.1.1.2.2 Mesure de l'humidité

L'humidité est un rapport exprimé en pourcentage. Une masse de 2g de phosphogypse est séchée à l'étuve à 120°C jusqu'à une masse constante. La différence entre la masse avant et après séchage exprime la teneur en eau de l'échantillon initial. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$H(\%) = \frac{(M_i - M_{\text{sec}})}{M_i} \times 100$$

H : Humidité en pourcentage massique (%)

M_0 : Masse d'adsorbant avant le séchage (g)

M_{sec} : Masse d'adsorbant après le séchage (g)

II.1.1.1.2.3 Mesure de la densité

La densité est une norme pour l'étude de la structure du phosphogypse. Elle est, en effet, liée à la nature et à l'organisation des constituants du phosphogypse.

Pour cette mesure, on a prélevé un échantillon de volume connu. Au laboratoire, l'échantillon a été séché dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Ensuite, il a été pesé pour obtenir la masse anhydre (m_0). Ainsi, la densité de phosphogypse (g/cm^3) est obtenue par la formule suivante:

$$d = \frac{m_0}{V}$$

Avec :

m_0 : Masse anhydre du phosphogypse (g)

V : Volume du phosphogypse (cm^3)

II.1.1.1.2.4 Mesure de la porosité

La porosité représente le volume de vide du phosphogypse, ce vide est occupé par l'eau ou bien par l'air.

Le calcul de porosité a été déterminé selon la procédure suivante:

Elle consiste à couper à moitié une bouteille en plastique de 1L avec bouchon, puis à placer une partie dans l'autre de façon à avoir la partie en entonnoir vers le bas dans l'autre moitié de la bouteille.

La partie en bouteille de plastique a été remplie par une masse de phosphogypse. Un volume d'eau a été ensuite versé sur le phosphogypse jusqu'à sa saturation. Soit V_A le volume ajouté pour saturer le phosphogypse. Par la suite, le bouchon a été enlevé et on a laissé égoutter pendant 30 minutes. Soit V_R le volume d'eau résiduelle s'étant écoulé.

- **Porosité totale (PT)** $= \frac{V_A}{V_T} \times 100$
- **Porosité intraparticulaire (PI)** $= \frac{V_R}{V_T} \times 100$
- **Porosité interparticulaire** $= PT - PI$

Avec :

V_T : Volume total du phosphogypse

V_A : Volume d'eau ajoutée

V_R : Volume d'eau résiduelle

II.1.1.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage est réalisée au niveau du laboratoire de Centre National de la Recherche Scientifique et Technique – Rabat (CNRST). Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon solide. Le principe et le mode opératoire sont donnés dans l'annexe III.

II.1.1.1.4 Diffraction des rayons X

La technique de base pour la caractérisation de l'adsorbant par la diffraction des rayons X (XPERT-PRO) est donnée en annexe IV. Elle permet de déterminer des phases minérales micro et poly-cristallines de l'adsorbant. Le phosphogypse préparé est soumis à un faisceau de rayon X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines selon la loi de Bragg $n\lambda = 2\sin\theta$.

Le phosphogypse cristallise dans le système monoclinique. Le groupe d'espace le plus couramment utilisé est I_2/a , avec les paramètres de maille :

$$a = 0,57 \text{ nm}, b = 1,52 \text{ nm}, c = 0,65 \text{ nm et } \beta = 118^\circ 36' \text{ [138, 139].}$$

Le phosphogypse est un minéral hydraté, de structure ionique formé simplement d'un empilement de couches d'ions calcium Ca^{2+} et sulfate SO_4^{2-} séparées par des couches doubles d'eau. Cet empilement est perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$. La projection de la structure (001) rend bien compte de cette succession de couches comme la montre la figure II.3.

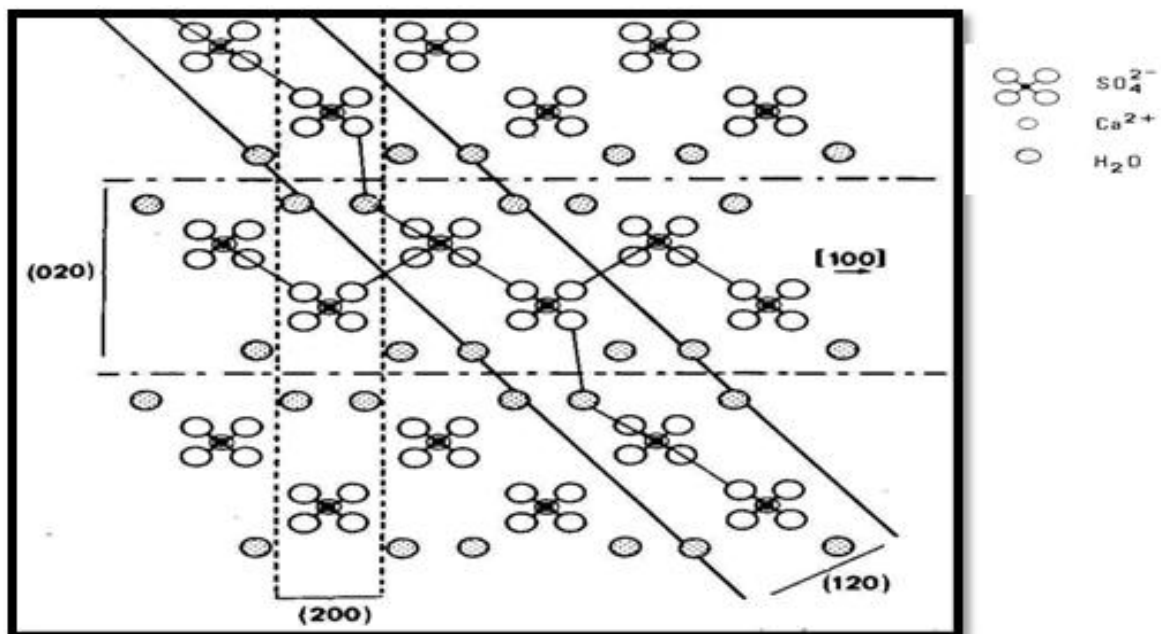


Figure II.3 : Illustrations bidimensionnelles de la structure cristalline du phosphogypse selon la direction (001) [140].

Les liaisons chimiques dans la structure du phosphogypse présentent une structure feuilletée d'une couche d'eau et deux couches de sulfate CaSO_4 . Chaque couche de sulfate est constituée de chaînes $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca-SO}_4$. Chaque molécule d'eau présente deux types de liaisons avec les couches de sulfate. D'une part une liaison avec son propre feuillet, d'autre part une liaison faible avec le feuillet adjacent [23].

II.1.1.1.5 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) dont les principes sont donnés en Annexe V, permet l'identification des groupements fonctionnels présents dans le phosphogypse. Les analyses de spectroscopie Infrarouge ont été effectuées au niveau de laboratoire de la faculté des sciences de l'université Mohammed V à Rabat et le Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique – Rabat (CNRST).

II.1.1.1.6 Fluorescence des rayons X

Parmi les analyses élémentaires, la fluorescence X permet de quantifier les teneurs en métaux et les teneurs en oxydes métalliques (Annexe VI).

L'analyse par la fluorescence X est réalisée au niveau du laboratoire de microscopie des Unités d'Appui Technique à la Recherche Scientifique (UATRS) du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST).

II.1.1.2 Résultats et discussions

II.1.1.2.1 Caractérisation physico-chimique du phosphogypse

La solution a un pH de 2.6. Le taux d'humidité du phosphogypse est de 18.51%. La perte de masse observée lors du séchage à 120°C correspond uniquement à la perte d'eau. La densité du phosphogypse est d'environ 2.43 g/cm^3 , la valeur de la porosité totale est égale à 11.6%, la porosité

intraparticulaire est de 10.3% et la porosité interparticulaire est de 1.3%. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs dont la valeur de porosité totale est de 9.02%, la porosité intraparticulaire est de 8.98% et la porosité interparticulaire est de 0.037% [26].

La caractérisation physico-chimique du phosphogypse est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du phosphogypse.

Propriétés	Valeurs
pH	2.6
Humidité (%)	18.51
Densité (g/cm ³)	2.43
Porosité interparticulaire (%)	1.3
Porosité intraparticulaire (%)	10.3
Porosité totale (%)	11.6

II.1.1.2.2 Analyse chimique par le MEB du phosphogypse sans ajout des métaux

Le microscope électronique à balayage permet de visualiser la microstructure et la distribution des grains de phosphogypse obtenu. La figure II.4, montre que 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 μm avec une morphologie poreuse.

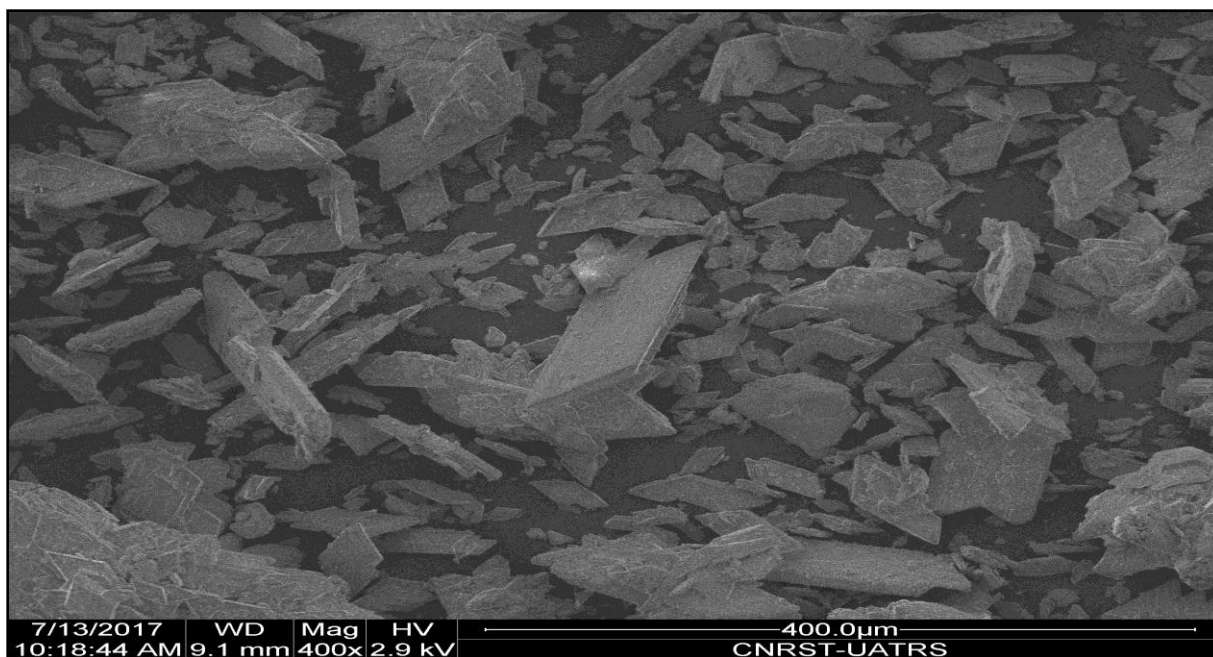


Figure II.4 : Micrographie MEB du phosphogypse préparé.

II.1.1.2.3 Analyse par (DRX) du phosphogypse sans ajout des métaux

La figure II.5 représente le diagramme de la diffraction des rayons X du produit solide obtenu. L'analyse de ce diagramme montre que les phases principales observées sont le sulfate de calcium di-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à $2\theta = 29.20^\circ$, l'hémi-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) à $2\theta = 24.55^\circ$ et quelques traces de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à $2\theta = 48.10^\circ$.

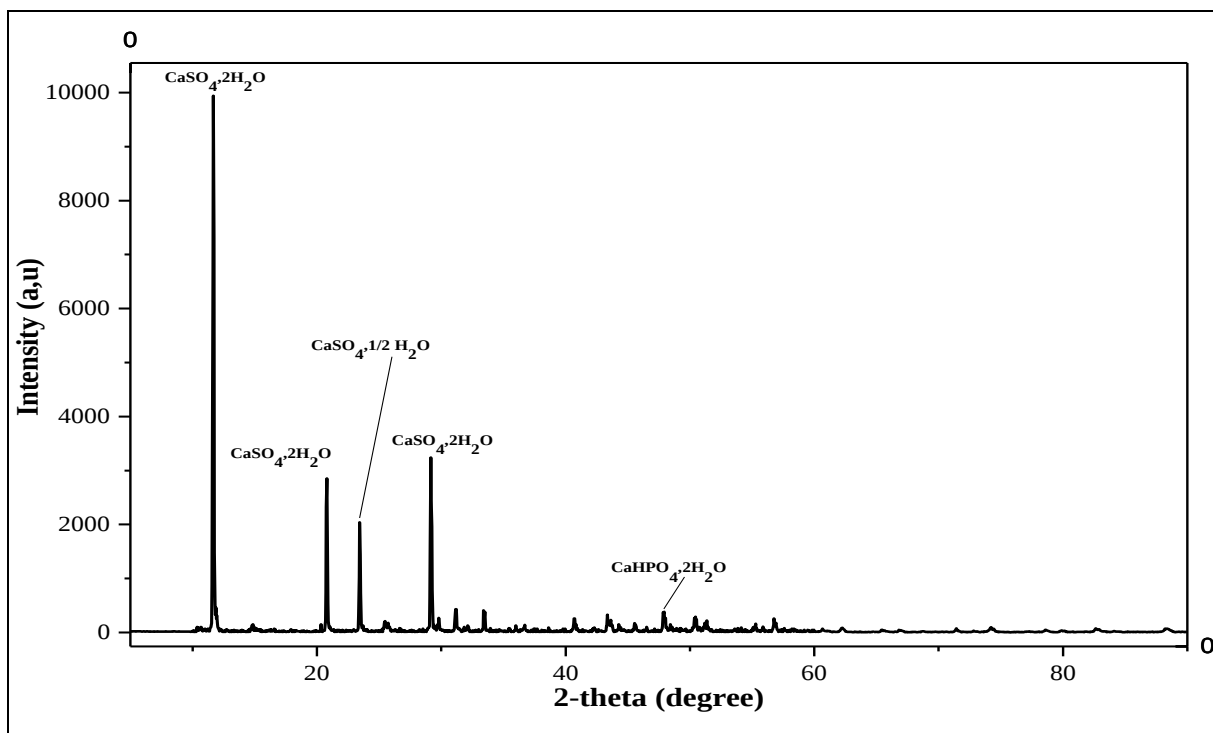


Figure II.5 : Diagramme de DRX du phosphogypse pur.

II.1.1.2.4 Analyse par la spectroscopie infrarouge du phosphogypse pur

La Figure II.6 représente les différentes bandes de vibrations analysées par la spectroscopie infrarouge et qui sont associées au phosphogypse pur. Les bandes dont les longueurs d'onde sont comprises entre 671 et 516 cm^{-1} associées à la déformation symétrique et antisymétrique de SO_4^{2-} sont effilées et fortes. Les bandes de l'élongation antisymétrique de SO_4^{2-} qui sont très marquées et très importantes sont également identifiées.

Les bandes de vibration correspondantes à la déformation des molécules d'eau apparaissent à 1614 et 1680 cm^{-1} . En effet, la bande qui se trouve à 1614 cm^{-1} est assez marquée et celle qui est à 1685 cm^{-1} est plus faible. Les bandes qui se trouvent à 3404 et 3545 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons O-H.

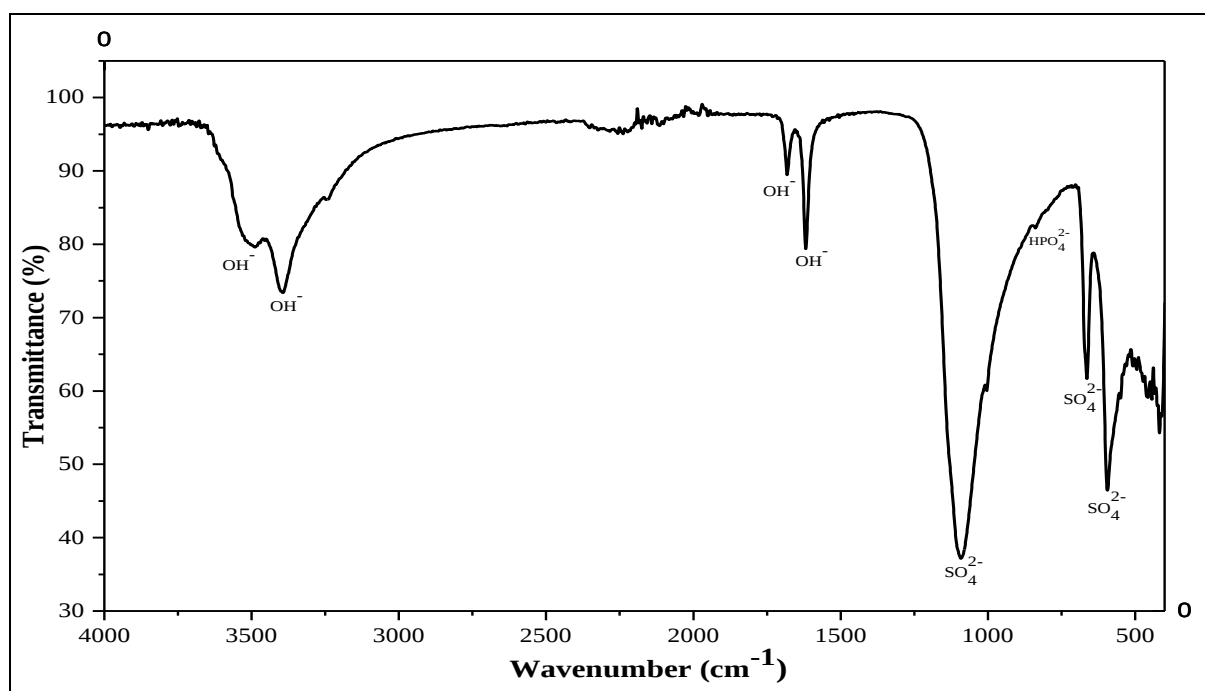


Figure II.6 : Spectre infrarouge du phosphogypse pur.

II.1.1.2.5 Analyse par la fluorescence des rayons X du phosphogypse pur

L'analyse élémentaire est réalisée par fluorescence X sur la poudre de phosphogypse. Les éléments constitutants de cette poudre sont regroupés dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Teneurs en oxydes (% Poids) obtenues par l'analyse de fluorescence X dans le phosphogypse.

Composé	SO ₃	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	
Concentration %	51	25.7	0.87	0.778	0.293	0.176	0.096	
Elément	O	S	Ca	P	Si	Na	Al	Mg
Concentration %	52.3	20.4	18.3	0.38	0.364	0.218	0.093	0.0581

Les mesures de l'analyse par fluorescence X montrent que le phosphogypse préparé supporte majoritairement des teneurs en calcium, des sulfures, des phosphores, des oxygènes mélangés avec d'autres éléments tels que l'oxyde d'aluminium et de magnésium.

II.1.1.2.6 Analyse par DRX du phosphogypse en présence des ions métalliques Ni (II)

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour la série des échantillons solides préparés en présence des teneurs variables en nickel allant de 0 à 50% sont reportés sur la figure II.7.

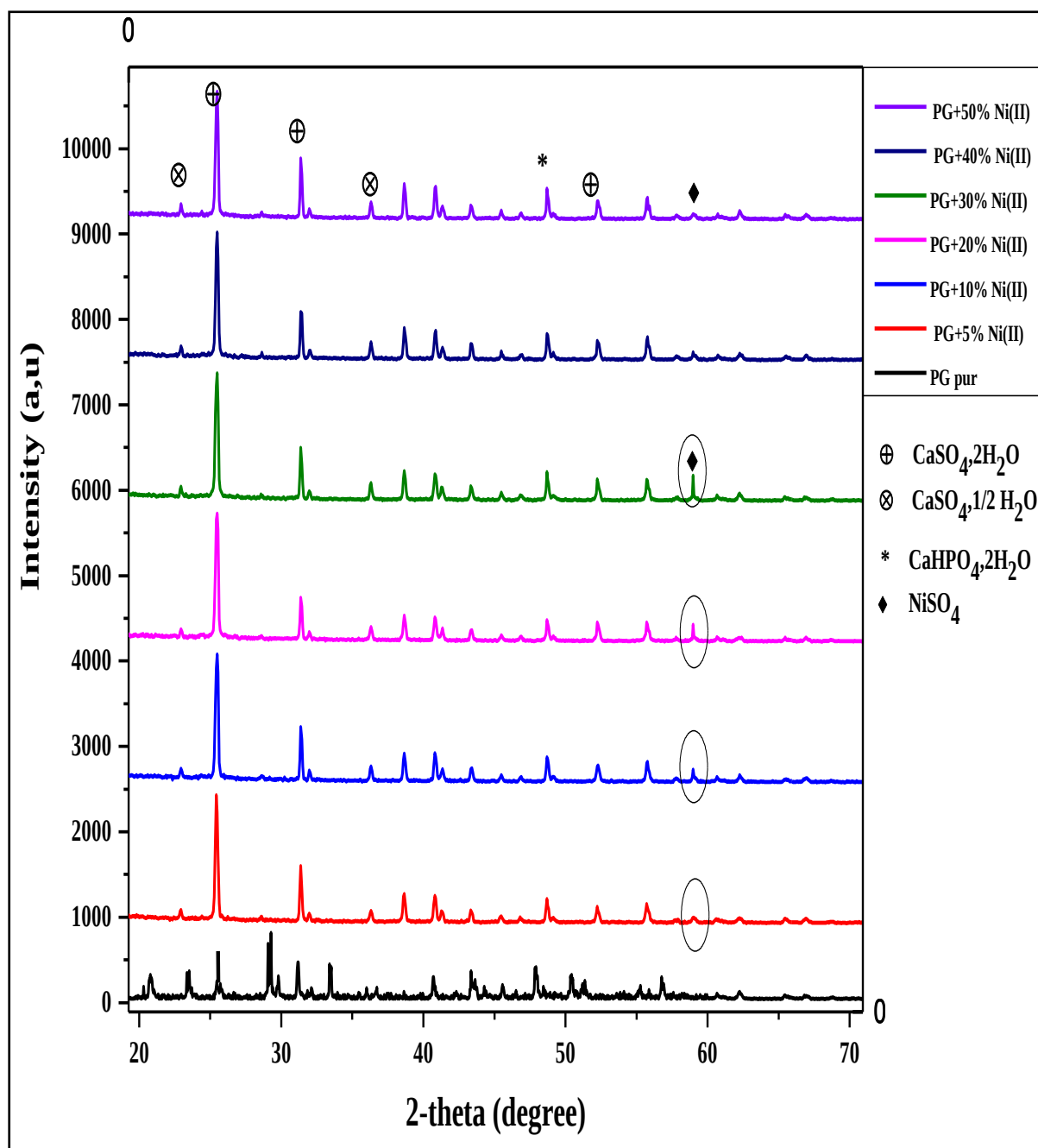


Figure II.7 : Diagrammes de diffractions des rayons X du phosphogypse préparé avec des teneurs variables en nickel.

Une similitude parfaite est observée au niveau des diagrammes des rayons X des échantillons préparés de 5% à 50% en Ni (II) et celui du phosphogypse pur, avec de faible déplacement et variation de l'intensité de quelques raies.

Le tableau II.3 regroupe les distances interréticulaires (d_{hkl}) du phosphogypse préparé en présence des teneurs variables en Ni (II).

Tableau II.3 : Distances interréticulaires pour les solides préparés.

2 θ	hkl	PG pur	5% Ni ²⁺	10% Ni ²⁺	20% Ni ²⁺	30% Ni ²⁺	40% Ni ²⁺	50% Ni ²⁺	Phases présentes
		d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	
12	020	7.6	-	-	-	-	-	-	CaSO ₄ , 2H ₂ O +CaHPO ₄ , 2H ₂ O
21	100	6.07	-	-	-	-	-	-	CaSO ₄ , 2H ₂ O
22	-121	4.20	3.88	3.87	3.85	3.86	3.87	3.85	CaSO ₄ , 0.5H ₂ O
25	130	3.64	3.49	3.46	3.45	3.45	3.44	3.44	CaSO ₄ , 2H ₂ O
36	-152	2.50	2.47	2.45	2.44	2.47	2.44	2.45	CaSO ₄ , 0.5H ₂ O
48	-312	1.88	1.86	1.84	1.86	1.83	1.85	1.86	CaHPO ₄ , 2H ₂ O
55	200	1.65	1.64	1.66	1.65	1.64	1.66	1.64	CaSO ₄ , 2H ₂ O
59	051	-	1.56	1.54	1.53	1.55	1.54	1.56	NiSO ₄
62	213	1.50	1.49	1.48	1.47	1.49	1.48	1.49	CaHPO ₄ , 2H ₂ O
74	220	1.28	1.27	1.26	1.28	1.29	1.27	1.26	CaSO ₄ , 2H ₂ O

L'analyse de ces diagrammes révèle la présence des phases de (CaSO₄, 2H₂O), (CaSO₄, 0.5H₂O), (CaHPO₄, 2H₂O) et (NiSO₄).

A partir d'une concentration de 5%, la raie caractéristique de la présence du sulfate de nickel (NiSO₄) apparaît vers $2\theta = 59^\circ$. L'intensité de cette raie augmente avec l'ajout progressif du nickel jusqu'à 30% comme le montre la Figure II.7. Ceci explique que la limite d'insertion du nickel dans le solide est de 30% et qu'au delà de ce pourcentage, le nickel ne peut plus s'insérer dans le phosphogypse dans ces conditions.

II.1.1.2.7 Analyse des groupements ioniques dans le phosphogypse en présence de nickel par spectrométrie infrarouge

Les résultats des analyses par spectroscopie IR du phosphogypse préparé en présence des teneurs en nickel allant de 5% à 50% sont représentés sur la figure suivante :

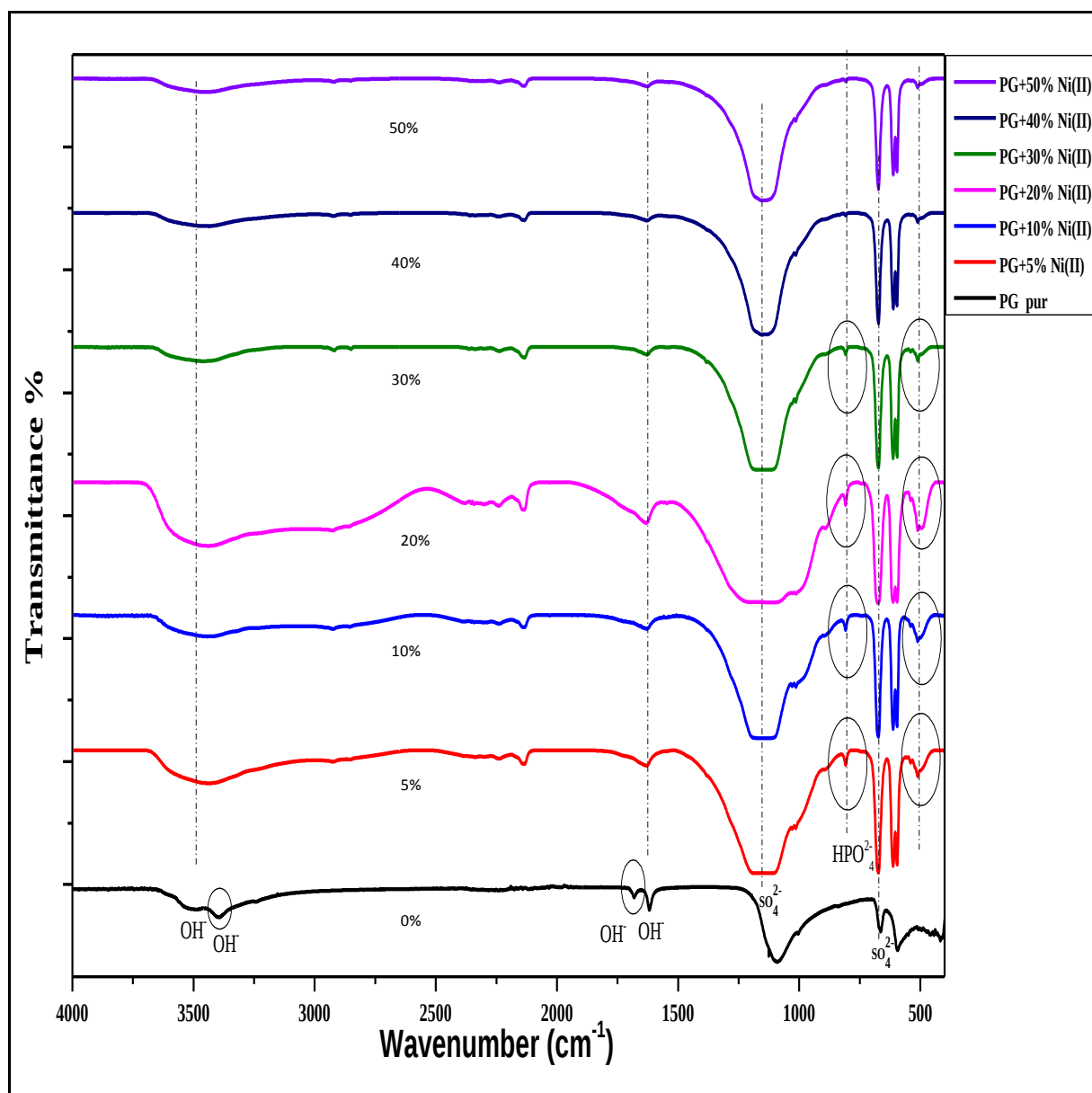


Figure II.8 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons solides en présence de nickel.

L'attribution des bandes des différents échantillons solides en présence de nickel est donnée dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Attribution des bandes de vibration relevées sur le spectre IR des différents échantillons solides.

Caractéristiques des bandes	Positions des bandes (cm ⁻¹)						
	Phosphogypse pur	5% Ni(II)	10% Ni(II)	20% Ni(II)	30% Ni(II)	40% Ni(II)	50% Ni(II)
Déformation symétrique de SO ₄ ²⁻	506	503	516	511	512	-	-
Déformation antisymétrique de SO ₄ ²⁻	671	676	682	676	671	683	679
HPO ₄ ²⁻ (Elongation symétrique P-OH)	769	806	805	812	806	800	800
Elongation antisymétrique de SO ₄ ²⁻	1085	1139	1145	1102	1163	1134	1152
Déformation des molécules d'eau	1614	1627	1621	1633	1611	1614	1621
Elongation symétrique et antisymétrique de H ₂ O	3398- 3496	3466	3453	3441	3453	3472	3466

Les spectres d'absorption infrarouge des différents échantillons solides sont enregistrés dans la zone 4000 - 400 cm⁻¹. La figure II.8 montre une comparaison des spectres des solides obtenus avec celui de phosphogypse pur. Les bandes observées entre 808 et 750 cm⁻¹ sont dues aux vibrations des HPO₄²⁻ qui absorbent dans la même région. L'intensité de cette bande varie avec le taux de nickel introduit dans le cristal de sulfate de calcium.

A partir d'un pourcentage inférieur à 30% en Ni (II), les spectres présentent la même allure que celui du sulfate de calcium, avec un léger décalage de certaines bandes de vibration. Ce décalage est dû à l'existence des réactions d'échange entre Ca (II) et Ni (II). Au delà de 30% en Ni (II), on observe la disparition des bandes de la liaison P-O. Ce qui explique que l'insertion du nickel s'est arrêtée. La bande située vers 1620 cm⁻¹ caractéristique de la

déformation des molécules d'eau subit un petit déplacement. La présence d'une nouvelle bande Ni-O a été décelée dont la position varie, mais en moyenne située vers 480 cm^{-1} , qui n'est pas détectée habituellement dans le cas du phosphogypse pur. La bande observée à 3406 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations de valence symétriques des ions OH^- . Ceci nous laisse présager que l'introduction des ions Ni (II) modifie sensiblement l'intensité de cette bande ainsi que celle correspondant aux groupements OH^- et que les ions Ni (II) sont échangés sous forme de NiSO_4 et $(\text{NiHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O})$.

II.1.1.2.8 Analyse de l'acide phosphorique par ICP-AES en présence de nickel

Les résultats de l'analyse chimique de l'acide produit montrent que la teneur en ion de nickel augmente d'une manière régulière dans l'acide préparé lorsque cette teneur augmente dans la solution initiale de 5% à 50%. Les teneurs en phosphore analysé dans les acides récupérés restent pratiquement constantes, alors que la teneur en calcium dans ces acides diminue comme elle est illustrée par le tableau II. 5.

Le pourcentage d'insertion des ions métalliques dans le phosphogypse est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\% \text{Ins} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

C_i et C_f (mg/L) sont respectivement la concentration initiale et la concentration finale des ions métalliques en solution. Ceci est déterminé par l'analyse chimique des concentrations résiduelles de l'acide phosphorique.

Les résultats d'insertion sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : Résultats des analyses chimiques des solutions de l'acide phosphorique préparé en présence des teneurs variables en nickel.

Pourcentage massiques	C _i (Ni) en %	C _f (Ni) en %	Ca en mg/L	P en mg/L	Ca/P	Ca/Ni	Pourcentage d'insertion Ni(II)
5%	1.220	0.204	165	194	0.83	0.08	83.27
10%	2.450	0.367	127	127	0.94	0.03	85.02
20%	4.910	0.625	76	198	0.35	0.01	87.26
30%	7.372	1.467	69	175	0.34	0.004	80.10
40%	9.830	1.950	34	138	0.21	0.001	80.16
50%	12.280	2.426	29	185	0.10	0.001	80.24

Les résultats de l'analyse chimique par la spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) représentés dans le tableau II.5 montrent que la teneur en ion nickel croît dans l'acide récupéré lorsque cette teneur augmente dans la solution initiale entre 5% et 50 %. La valeur limite en ion de nickel inséré dans le phosphogypse est de l'ordre de 30% dont le pourcentage d'insertion est de 80%.

II.2 Etude des caractéristiques physico-chimiques de l'insertion du lanthane dans le phosphogypse

Dans cette partie, l'effet de l'insertion des ions métalliques lanthane (III) sur le sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) produit à 80 °C par attaque sulfurique du phosphate tricalcique a été examiné. L'ajout de ces ions métalliques se justifie par leur absence dans le phosphate tricalcique servant à la préparation de l'acide phosphorique par attaque sulfurique. Les ions métalliques de lanthane ont été ajoutés sous forme $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aux pourcentages massiques de 5% à 50%. La caractérisation des phases produites a été réalisée par spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).

II.2.1 Analyse par DRX du phosphogypse pur en présence des ions La (III)

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour la série des échantillons solides préparés en présence des teneurs variables en Lanthane allant de 0 à 50% sont reportés sur la figure II.9.

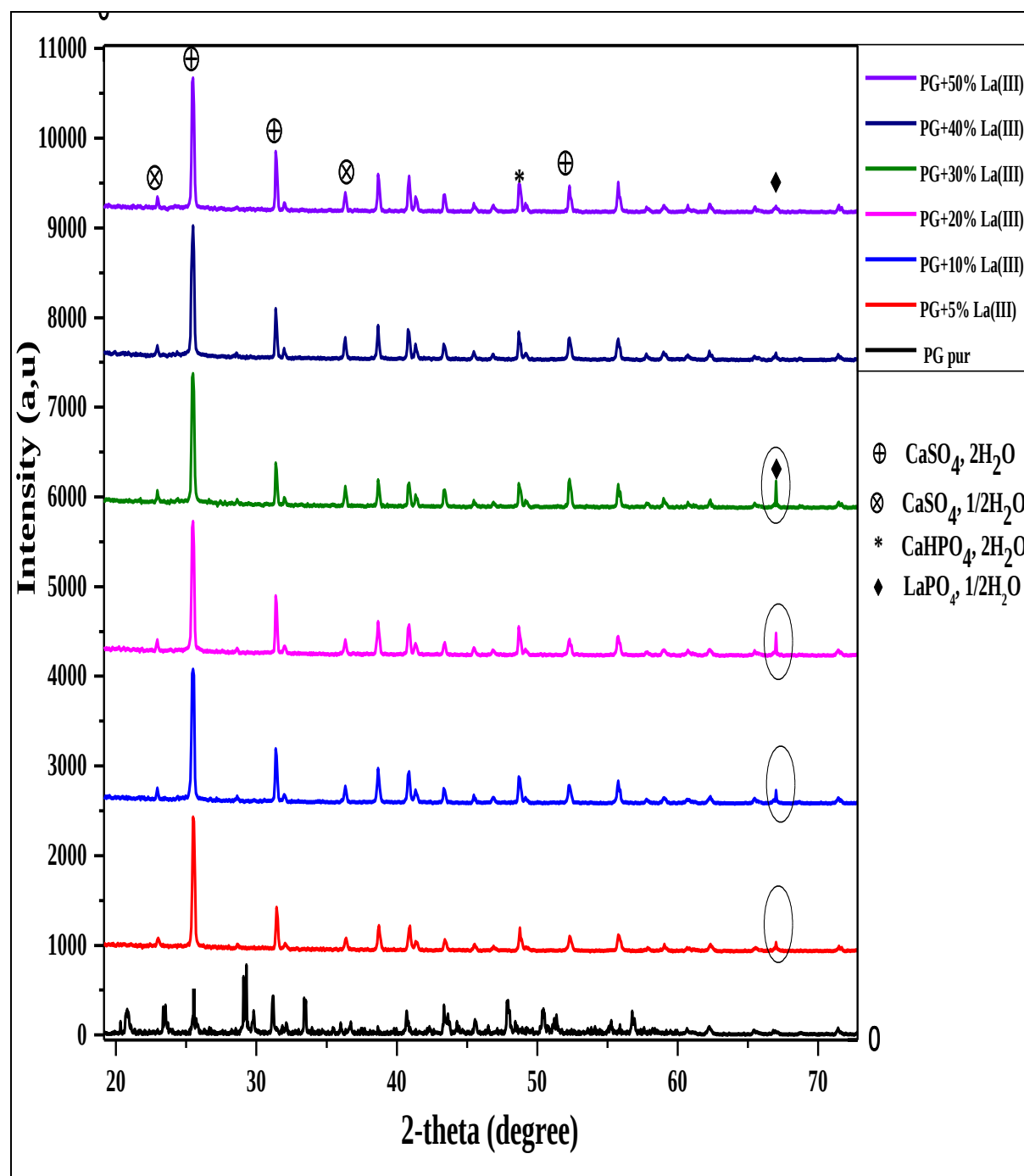


Figure II.9 : Diagrammes de diffractions des rayons X du phosphogypse préparé avec des teneurs variables en Lanthane.

Le tableau II.6 regroupe les distances interréticulaires (d_{hkl}) du phosphogypse en présence des teneurs variables en La (III).

Tableau II.6 : Distances interréticulaires pour les solides préparés.

2 θ	hkl	PG pur	5% La ³⁺	10% La ³⁺	20% La ³⁺	30% La ³⁺	40% La ³⁺	50% La ³⁺	Phase présentée
		d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	
12	020	7.6	-	-	-	-	-	-	CaSO ₄ , 2H ₂ O + CaHPO ₄ , 2H ₂ O
21	100	6.07	-	-	-	-	-	-	CaSO ₄ , 2H ₂ O
22	-121	4.2	3.88	3.87	3.85	3.86	3.87	3.85	CaSO ₄ , 0.5H ₂ O
25	130	3.64	3.49	3.46	3.45	3.45	3.44	3.44	CaSO ₄ , 2H ₂ O
36	-152	2.50	2.47	2.45	2.44	2.47	2.44	2.45	CaSO ₄ , 0.5H ₂ O
48	-312	1.88	1.86	1.84	1.86	1.83	1.85	1.86	CaHPO ₄ , 2H ₂ O
55	200	1.65	1.64	1.66	1.65	1.64	1.66	1.64	CaSO ₄ , 2H ₂ O
62	213	1.50	1.49	1.48	1.47	1.49	1.48	1.49	CaHPO ₄ , 2H ₂ O
66	202	-	1.39	1.36	1.38	1.38	1.39	1.37	LaPO ₄ , 0.5H ₂ O
74	220	1.28	1.27	1.26	1.28	1.29	1.27	1.26	CaSO ₄ , 2H ₂ O

A partir de cette analyse, les principales phases identifiées sont le sulfate de calcium dihydrate (CaSO₄, 2H₂O), héli-hydrate (CaSO₄, 0.5H₂O), la brushite (CaHPO₄, 2H₂O) et d'autres phases caractéristiques de (LaPO₄, 0.5H₂O), (La₂(HPO₄)₃) et (La₂(SO₄)₃) dans les échantillons préparés de 5% jusqu'à 50% en masse du lanthane. La présence des phases (LaPO₄, 0.5H₂O) à $2\theta = 66.20^\circ$ est plus importante dans le cas de 5% à 30% et moins importante dans le cas de 40 et 50%, et que le lanthane est échangé avec les ions H₃PO₄ pour donner une phase supplémentaire qui est LaPO₄, 0.5H₂O. Ceci explique que la limite d'insertion du lanthane dans les solides préparés est de 30%.

II.2.2 Analyse des groupements ioniques dans le phosphogypse par spectrométrie infrarouge en présence de lanthane

Les spectres d'absorption infrarouge présentent des échantillons solides préparés en présence des teneurs variables en lanthane allant de 0 à 50% sont reportés sur la figure II.10.

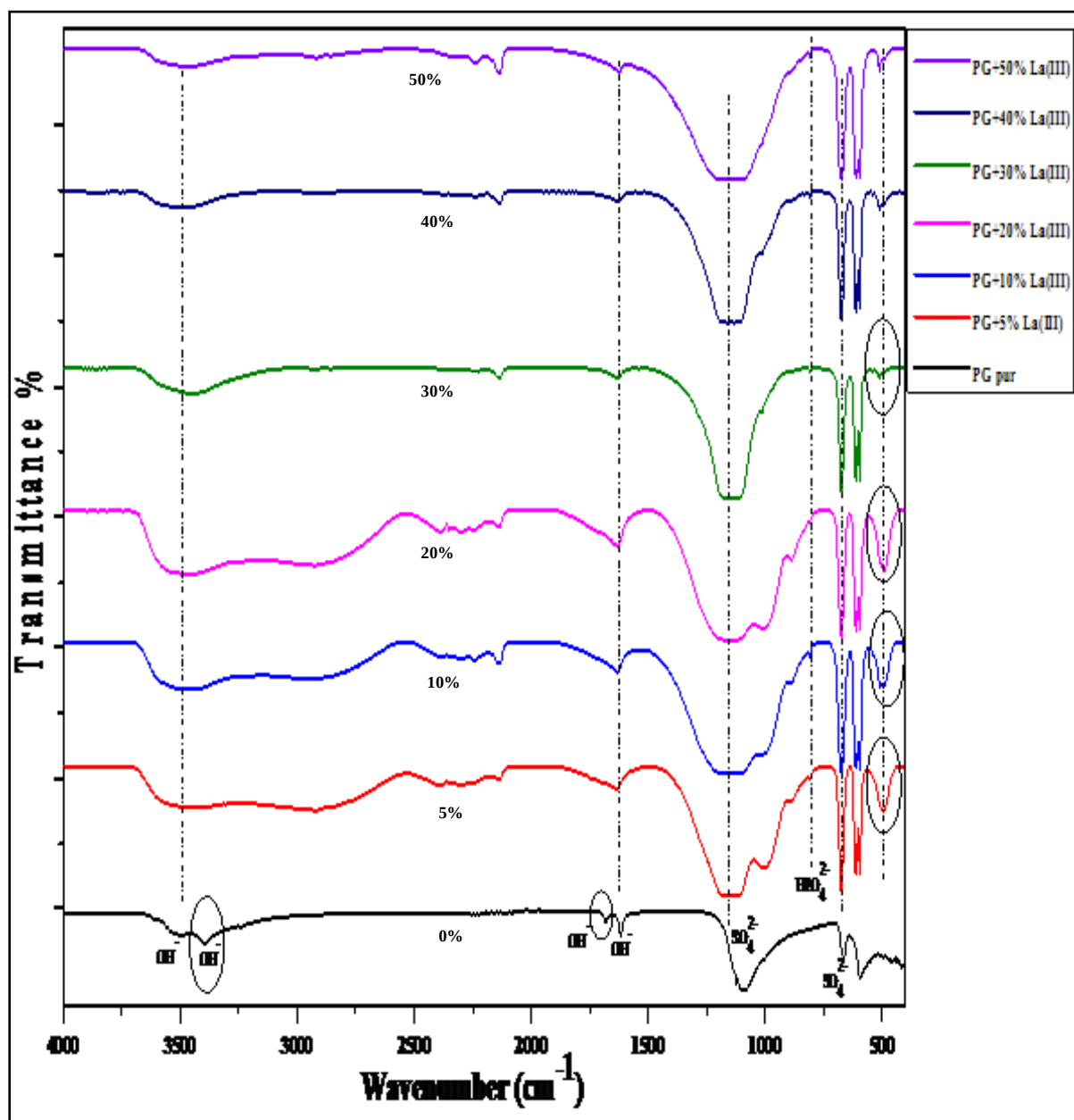


Figure II.10 : Spectres d'absorption infrarouge des différents échantillons solides en présence de lanthane.

Les spectres IR des solides obtenus représentent les variations des modes de vibration des bandes d'absorption correspondant aux ions OH^- , SO_4^{2-} et HPO_4^{2-} . Quelques bandes subissent des déplacements et d'autres disparaissent lorsque la teneur en lanthane augmente. En effet, la bande située à 808 cm^{-1} , caractéristique du mode de vibration symétrique des ions HPO_4^{2-} , disparaît progressivement et celle située à 980 cm^{-1} , caractéristique du mode de vibration antisymétrique des ions HPO_4^{2-} , se déplace vers 966 cm^{-1} . La présence d'une bande d'absorption située vers 480 cm^{-1} n'est pas détectée habituellement dans le cas de phosphogypse pur. Cette bande supplémentaire représente celle de la vibration d'élongation La-O.

Lorsque la teneur en lanthane est supérieure à 30%, la liaison La-O n'apparaît pas, puisque la vibration d'élongation métal-oxygène est habituellement observée en dessous de 500 cm^{-1} .

L'attribution des bandes des différents échantillons solides en présence de lanthane est donnée dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Attribution des bandes d'absorption aux différentes liaisons chimiques en présence de lanthane.

Caractéristiques des bandes	Positions des bandes (cm^{-1})						
	PG pur	5% La(III)	10% La(III)	20% La(III)	30% La(III)	40% La(III)	50% La(III)
Déformation symétrique de SO_4^{2-}	506	501	511	492	516	513	514
Déformation antisymétrique de SO_4^{2-}	671	672	684	678	675	677	685
HPO_4^{2-} (Elongation symétrique P-OH)	769	804	808	813	801	815	812
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	1085	1152	1155	1139	1158	1154	1128
Déformation des molécules d'eau	1614	1633	1621	1625	1623	1633	1629
Elongation symétrique et antisymétrique de H_2O	3398- 3496	3428	3477	3485	3460	3477	3453

II.2.3 Analyse de l'acide phosphorique par ICP-AES après insertion du lanthane

Les résultats de l'analyse chimique du calcium, phosphore et lanthane de l'acide produit montrent que la teneur en ion de lanthane augmente d'une manière régulière dans l'acide récupéré lorsque cette teneur augmente dans la solution réactante de 5% à 50%. L'analyse de phosphore dans les acides récupérés montre que cette teneur reste pratiquement constante, la teneur en calcium dans l'acide préparé diminue de 5% à 50%. Ces résultats sont illustrés dans le tableau II.8.

En effet, le pourcentage d'insertion des ions métalliques dans le phosphogypse est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\%Ins = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

C_i et C_f (mg/L) sont respectivement la concentration initiale et la concentration finale des ions métalliques dans la solution. Ceci est déterminé par l'analyse chimique des concentrations résiduelles de l'acide phosphorique.

Les résultats d'insertion sont aussi donnés dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Résultats des analyses chimiques des solutions de l'acide phosphorique en présence des teneurs variables en lanthane.

Pourcentage massiques	C_i (La en %)	C_f (La en %)	Ca en mg/L	P en mg/L	Ca/P	Ca/La	% Ins La(III)
5%	1.85	0.54	174	980	0.18	0.03	70.81
10%	3.70	1.09	135	983	0.13	0.012	70.54
20%	7.41	1.75	113	798	0.14	0.006	76.38
30%	10.20	3.33	84	599	0.13	0.002	67.35
40%	12.62	4.12	49	337	0.12	0.001	67.35
50%	18.53	6.08	24	698	0.03	0.0004	67.18

Les résultats de cette analyse chimique montrent que le pourcentage d'insertion des ions lanthane augmente dans l'acide récupéré, lorsque cette teneur augmente dans la solution initiale de 5% à 30%. Après ce pourcentage reste constant de l'ordre de 67 %.

CONCLUSION

L'objectif principal de ce chapitre est le suivi de l'insertion des ions nickel (II) et lanthane (III) dans le phosphogypse.

En premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques physico-chimiques de l'insertion du nickel dans le phosphogypse.

Les résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge et de la diffraction des rayons X des solides obtenus montrent que l'échange des ions calcium par le nickel (II) dans le phosphate tricalcique conduit à une modification de caractéristiques de phosphogypse avec la visualisation du déplacement et de l'élargissement de quelques bandes de vibration.

L'ensemble des résultats relatifs à l'analyse chimique montrent que la teneur en ions nickel augmente de manière régulière dans l'acide produit, lorsque cette teneur augmente dans la solution réactante.

Ainsi, ces résultats montrent la présence des phases ($\text{CaSO}_4, 0.5\text{H}_2\text{O}$) ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), ($\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et (NiSO_4) sont clairement identifiées et que l'insertion des cations métalliques dans le phosphogypse préparé est limitée à 30%. À partir des résultats obtenus, le phosphogypse préparé présente des caractéristiques favorables pour éliminer des cations métalliques Ni(II) des effluents liquides.

En deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques physico-chimiques de l'insertion du lanthane dans le phosphogypse.

En effet, l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge et de la diffraction des rayons X montrent que les solides récupérés sont clairement composés essentiellement du $(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O})$, de $(\text{CaSO}_4, 0.5\text{H}_2\text{O})$, de $(\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O})$, de $(\text{LaPO}_4, 0.5\text{H}_2\text{O})$, de $(\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3)$ et de $(\text{La}_2(\text{SO}_4)_3)$ et que l'insertion des ions métalliques lanthane (III) dans le phosphogypse préparé est limitée à 30%. L'analyse chimique par ICP montre que la concentration en ion lanthane (III) augmente de manière régulière dans l'acide produit, lorsque cette concentration augmente dans la solution initiale et que le lanthane est échangé avec les ions H^+ de H_3PO_4 pour donner une phase supplémentaire qui est $\text{LaPO}_4, 0.5\text{H}_2\text{O}$.

L'étude comparative entre deux ions de valence différente montre que cette insertion peut modifier la structure de phosphogypse par la visualisation de déplacement et de modification de quelques bandes de vibration. Celle-ci indique qu'il existe une réaction d'échange entre les ions calcium (II) de phosphogypse et les ions nickel (II), d'une part. D'autre part, les ions H^+ de H_3PO_4 sont échangés avec les ions lanthane (III).

Chapitre III

**Evaluation de la performance du procédé
d'adsorption des ions métalliques (Ni (II) et La (III))
des solutions aqueuses par le phosphogypse**

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, une étude de la performance du processus d'adsorption de quelques cations métalliques des solutions aqueuses sur le phosphogypse est réalisée. Cette étude a été réalisée sur deux cations métalliques de valences différentes, tels que Ni (II) et La (III). En effet, une série d'expériences a été réalisée afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption, tels que le pH, la température, la masse de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale des métaux. En premier temps, les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été étudiées. L'étude cinétique du pseudo-premier et second ordre a été faite par la suite.

III.2 Matériels et méthodes

III.2.1 Adsorbant

Le procédé de préparation du phosphogypse utilisé dans ce travail est obtenu selon le procédé par voie humide de la fabrication de l'acide phosphorique avec le phosphate tricalcique suivant la réaction décrite dans le chapitre II.

III.2.2 Processus d'adsorption des cations métalliques

Les essais d'adsorption des cations métalliques Ni (II) et La (III) par le phosphogypse ont été réalisés en étudiant l'influence de différentes variables, comme le pH, la température, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale des métaux.

III.2.2.1 Etude cinétique de l'adsorption

Les solutions aqueuses des ions métalliques (Ni (II) et La (III)) ont été préparées à partir de leurs sels correspondants ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Pour cela, l'adsorption est obtenue par contact entre 2g de l'adsorbant et une solution métallique dont la concentration est 200 mg/L dans des erlenmeyers de

250 ml à 25°C dont le pH est de 6,01 pour le cas de nickel et 5,70 pour le cas de lanthane. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur magnétique. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles différents de temps réguliers, et après séparation adsorbant-adsorbat, la concentration résiduelle des ions a été déterminée par ICP-AES (Annexe VII). La quantité du métal adsorbé Q_e (mg/g) est calculée à partir de la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Avec:

- C_0 : Concentration initiale du métal (mg/L)
- C_e : Concentration du métal à l'équilibre (mg/L)
- V : Volume de la solution (L)
- m : Masse de l'adsorbant (g)

III.2.2.2 Influence du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH possède une grande influence sur la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions.

La solubilité diminue lorsque le pH de la solution augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique.

L'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des ions métalliques sur le phosphogypse a été réalisée sur des solutions de métal de concentration 200 mg/L pour des essais à différents pH entre 2 et 12. Dans des erlenmeyers contenant une solution métallique de 200 mg/L et une masse de 2 g de l'adsorbant est ajoutée. Chaque solution a été amenée au pH désiré au moyen d'une solution de l'acide chlorhydrique HCl (0,1N) et de la soude NaOH (0,1N). La mesure du pH a été faite à l'aide d'un pH-mètre ISE Meter (Model 225). Le mélange est agité pendant 60 min. Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés par la spectrométrie d'émission atomique ICP-AES.

III.2.2.3 Influence de la masse de l'adsorbant

Dans des erlenmeyers contenant 200 mg/L, des solutions aqueuses des ions métalliques (Ni (II) et La (III)), des masses croissantes de phosphogypse (les mêmes essais sont réalisés avec chacune des solutions aqueuses) allant de 1 g à 6 g sont introduites. En suite, le mélange est agité à l'aide d'un agitateur à barreau magnétique pendant une heure. En fin, la concentration résiduelle des ions métalliques est déterminée en fonction de la quantité de l'adsorbant ajouté.

III.2.2.4 Influence de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption

Une solution aqueuse contenant une quantité de 2 g de l'adsorbant est agitée pendant une heure pour différentes concentrations initiales de l'adsorbat. Les essais sont réalisés à température ambiante. Les concentrations résiduelles ont été déterminées en suivant l'évolution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration initiale $Q_e = f(C_0)$.

III.2.2.5 Influence de la température sur l'adsorption

Tous les phénomènes, quels qu'ils soient, dépendent plus ou moins de la température dont nous examinerons l'influence en étudiant les cinétiques et la thermodynamique de l'adsorption. Ainsi, les quantités adsorbées des ions métalliques dépendent de la température selon le type d'interaction mis en jeu. Des essais d'adsorption à différentes températures des solutions de 20°C à 80°C avec un pas de 10°C ont été réalisés pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption des ions métalliques par le phosphogypse. Pour ce faire, dans des erlenmeyers, une masse de 2 g de l'adsorbant est mise en contact avec 100 ml de solution métallique à une concentration de 200 mg/L. Le mélange est agité pendant 60 min. Une fois l'adsorption en solution est terminée, les solutions sont séparées du solide par filtration, puis analysées à l'aide de la spectrométrie d'émission atomique ICP-AES pour quantifier le métal présent dans les solutions obtenues.

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Processus d'adsorption des cations métalliques nickel (II)

III.3.1.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge avant et après l'adsorption

Les spectres infrarouges du phosphogypse examiné avant et après adsorption des cations métalliques Ni (II) sont présentés sur la figure III.1. L'eau dans le phosphogypse est détectée à 3501, 3398, 1683 et 1617 cm^{-1} . La première région s'explique par la présence de modes de déformation de type de cisaillement qui indique l'existence de molécules d'eau. Par conséquent, les molécules d'eau dans les sulfates de calcium sont symétriques. Dans l'autre côté, la région spectrale entre 1683 et 1617 cm^{-1} indique une vibration de flexion H-O-H. Le groupe sulfate détermine la symétrie par rapport aux molécules d'eau et est une structure tétraédrique de haute symétrie. Dans le cas du phosphogypse, le pic de sulfate est détecté à 1095 cm^{-1} (Tableau III.1). La bande d'absorption est une bande d'élongation antisymétrique (ν_{aSO_4}). Les pics situés à 664 et 594 cm^{-1} de sulfate, sont attribués aux vibrations de flexion du phosphogypse. La différence entre les deux intensités indique que la symétrie est affaiblie par les limites avec les molécules d'eau. L'intensité de vibration décroissante autour de 3605, 3555 et 1617 cm^{-1} indique l'interaction chimique de Ni (II) avec les groupements O-H de phosphogypse. Ainsi, les espèces d'atomes de nickel qui sont principalement présentes comme $\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été adsorbées. L'apparition de bandes d'épaules à différentes intensités indique la formation de nouveaux composés et la modification de la structure cristalline du phosphogypse. L'adsorption des particules du nickel sur la surface de phosphogypse a conduit à la modification de la bande d'absorption caractéristique des groupes sulfate autour de 1083 cm^{-1} .

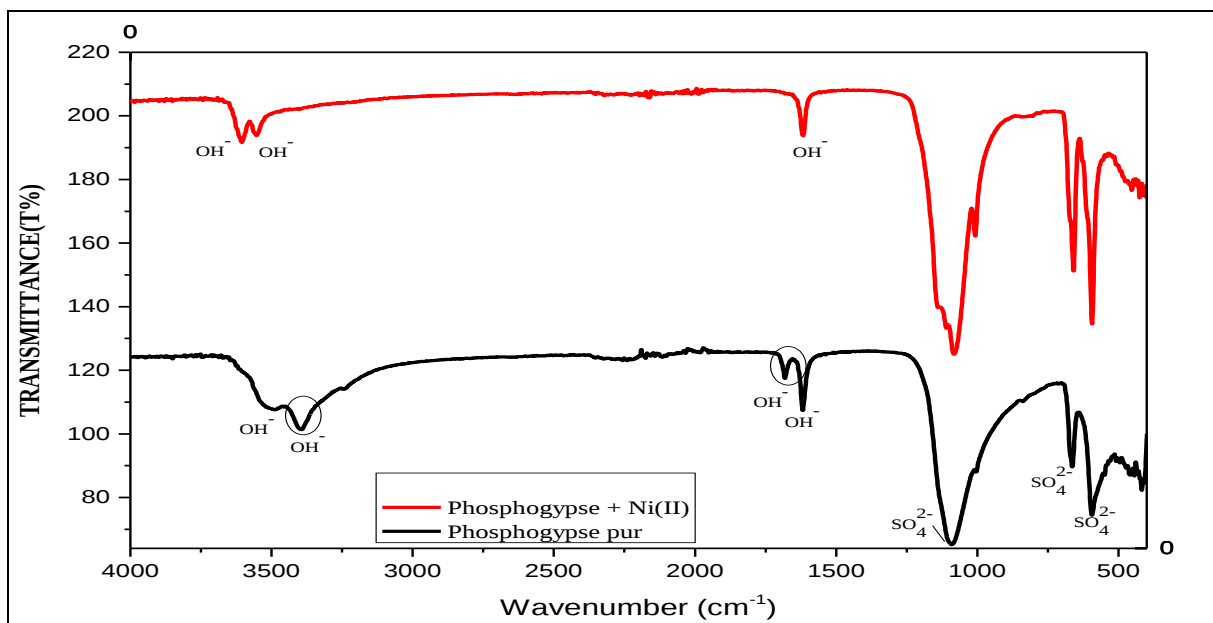


Figure III.1 : Spectre infrarouge du phosphogypse avant et après adsorption des cations métalliques Ni (II).

Tableau III.1 : Fréquences IR de l'adsorbant avant et après adsorption des cations métalliques Ni (II).

Groupes fonctionnels	Positions des bandes (cm ⁻¹)	
	Phosphogypse pur	Phosphogypse + Ni (II)
Elongation symétrique des molécules d'eau	3501.13	3605.26
Elongation antisymétrique des molécules d'eau	3398.92	3555.12
Vibration de déformation δ_{OH} de l'eau	1683.55	-
Elongation antisymétrique des molécules d'eau	1617.98	1617.90
Elongation antisymétrique des ions SO_4^{2-}	1095.36	1083.79
Elongation symétrique des ions PO_4^{3-}	836.95	805.13
Déformation antisymétrique des ions SO_4^{2-}	664.35	648.92
Déformation symétrique des ions SO_4^{2-}	594.93	601.50

III.3.1.2 Analyse par XRD avant et après l'adsorption

Les diagrammes XRD avant et après l'adsorption des ions nickel sont représentés sur la figure III.2. Ces derniers montrent que les principaux

constituants du phosphogypse pur sont le dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), situé à $2\theta = 11^\circ$, 21° , 24° et 29° , correspondant aux plans cristallographiques (0 2 0), (-1 2 1), (0 4 0) et (-1 4 1) et l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$), situé à $2\theta = 26^\circ$, et les pics caractéristiques de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), situé à $2\theta = 48^\circ$. Après l'adsorption des ions nickel sur le phosphogypse, nous avons observé une variation d'intensité; surtout les pics situés à $2\theta = 21^\circ$, 24° et 29° . Par conséquent, les changements dans la position des pics indiquent que les ions Ni (II) sont bien associés à la fonctionnalité de surface du phosphogypse.

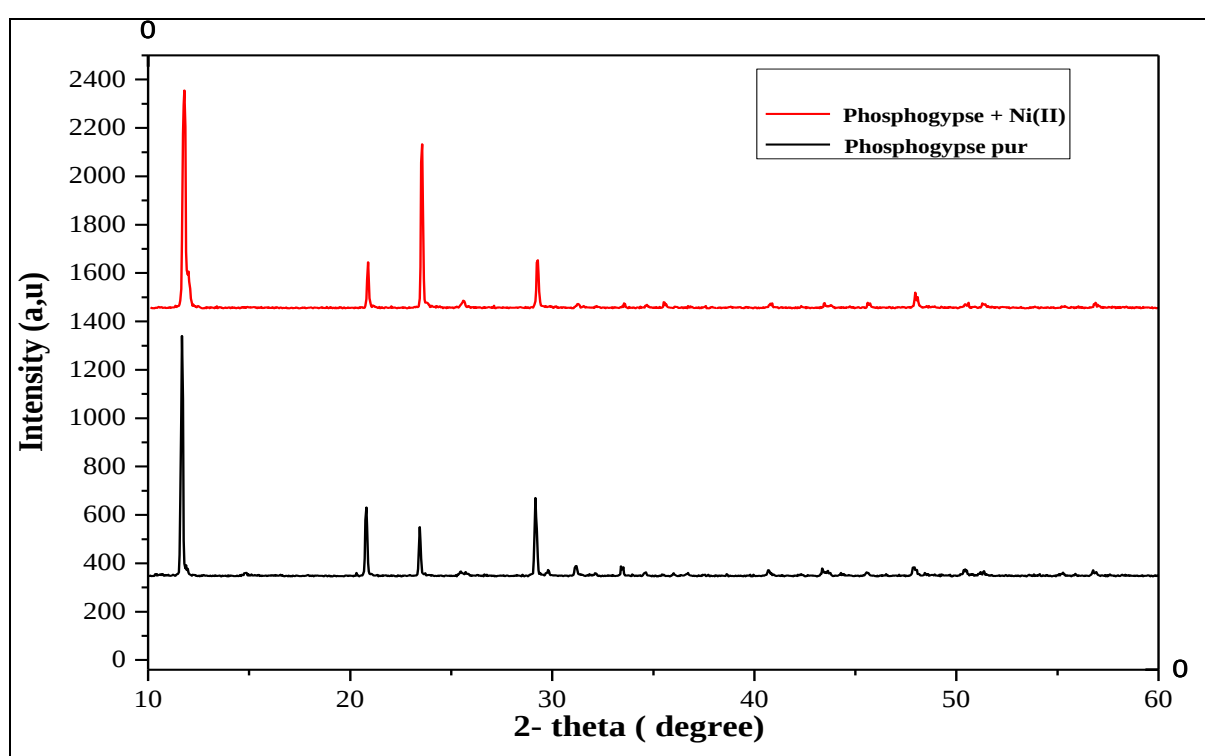


Figure III.2 : Diffraction des rayons X de l'adsorbant avant et après le processus d'adsorption des cations métalliques Ni (II).

III.3.1.3 Analyse par MEB avant et après adsorption

Les résultats obtenus pour l'adsorbant avant et après adsorption des ions métalliques Ni (II) sont présentes sur la figure suivante :

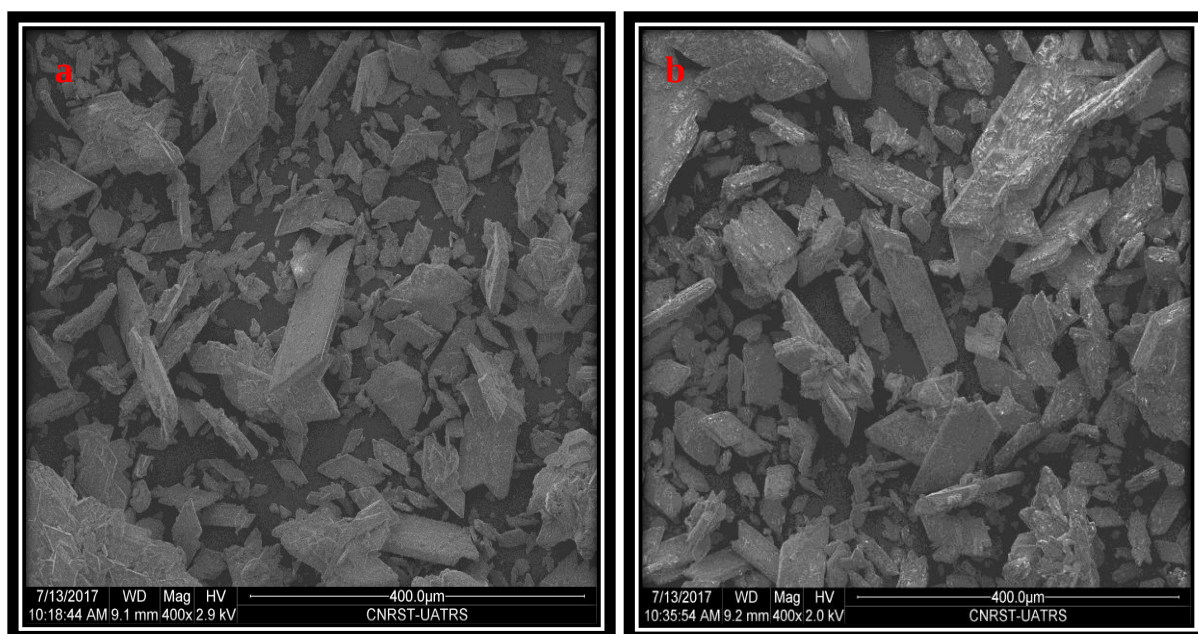


Figure III.3 : Photographies réalisées par MEB ((a) phosphogypse pur; (b) après l’adsorption des ions nickel par le phosphogypse).

Les images obtenues par MEB de phosphogypse avant et après l’adsorption des ions métalliques Ni (II) montrent que le phosphogypse pur est caractérisé par une structure cristalline bien définie de forme tabulaire, avec une présence de pores sur toute la surface (Figure III.3.a). Après l’adsorption des ions métalliques sur le phosphogypse, on constate que les ions métalliques semblent couvrir la surface de phosphogypse et pénétrer dans les cristaux (Figure III.3.b).

III.3.1.4 Effet du temps de contact

Les résultats expérimentaux de l’adsorption des ions métalliques Ni (II) en fonction du temps de contact sont représentés sur la figure III.4.

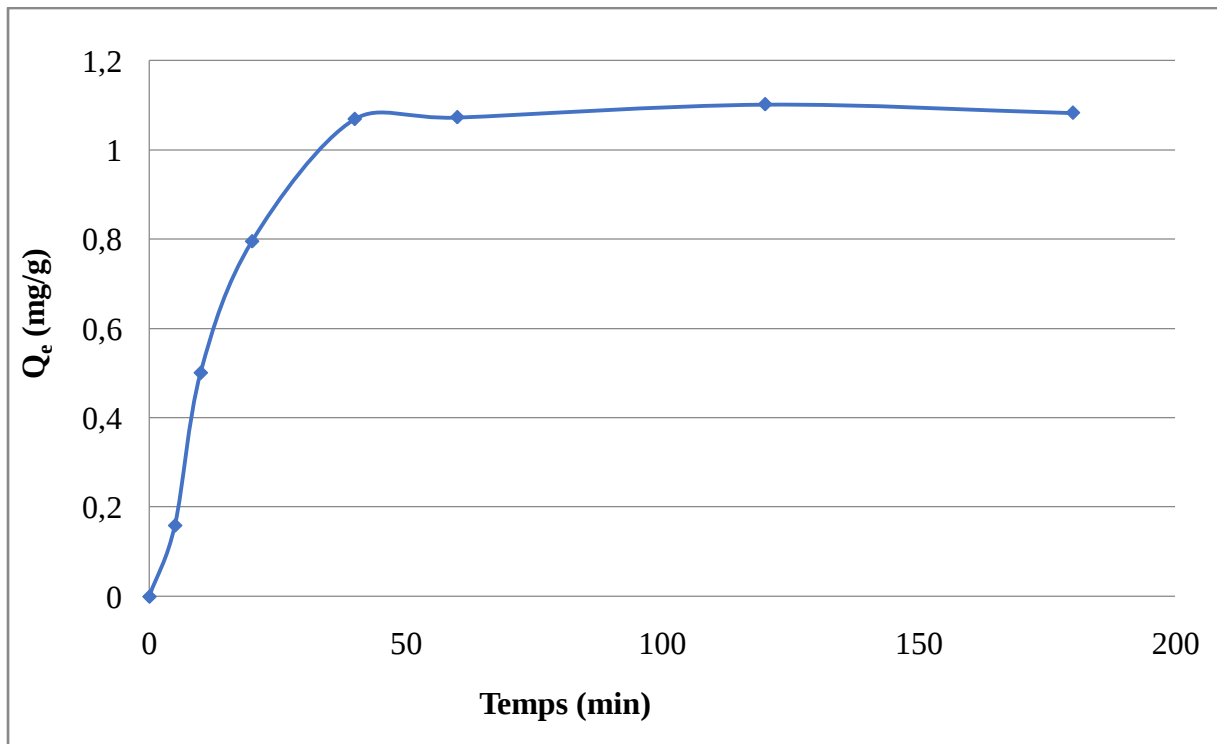


Figure III.4 : Quantité d'adsorption de Ni (II) en fonction du temps de contact.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité des ions adsorbés augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier.

L'équilibre est atteint pratiquement au bout de 30 min avec une capacité de rétention $Q_e = 1.1 \text{ mg/g}$.

III.3.1.5 Etude cinétique de l'adsorption

Pour étudier la cinétique de l'adsorption des ions nickel (II) sur le phosphogypse, le modèle du premier ordre de Lagergren et celui de pseudo-second ordre ont été utilisés pour chercher la corrélation avec les données expérimentales.

➤ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation du premier ordre de Lagergren s'écrit comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$$

Avec Q_e et Q_t (mg/g) sont respectivement les quantités adsorbées du métal à l'équilibre et à l'instant « t », et k_1 (min^{-1}) est la constante de la vitesse de la réaction d'adsorption. Par intégration de cette loi de vitesse, cette relation devient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de t donne une droite de pente $(-\frac{k_1}{2,303})$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\log Q_e$. La figure III. 5 illustre les résultats trouvés.

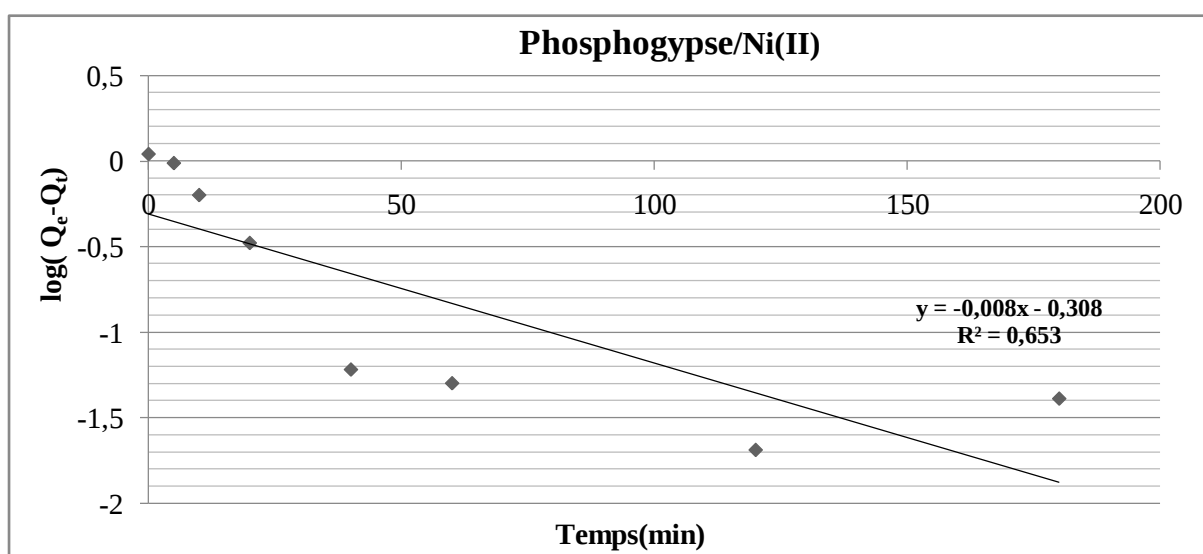


Figure III.5 : Modèles de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, montre que les coefficients de détermination R^2 calculés sont relativement faibles. Ainsi, le calcul de Q_e montre que les quantités adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. 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.

➤ **Modèle cinétique du pseudo-second ordre**

L'expression du modèle de deuxième ordre s'écrit comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

Avec k_2 la constante de vitesse du second ordre de la réaction d'adsorption exprimée en $\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$, dont la forme linéaire s'écrit comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Le tracé de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t donne la droite avec la pente égale à $\frac{1}{Q_e}$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{k_2 Q_e^2}$. La figure III.6 illustre les résultats trouvés.

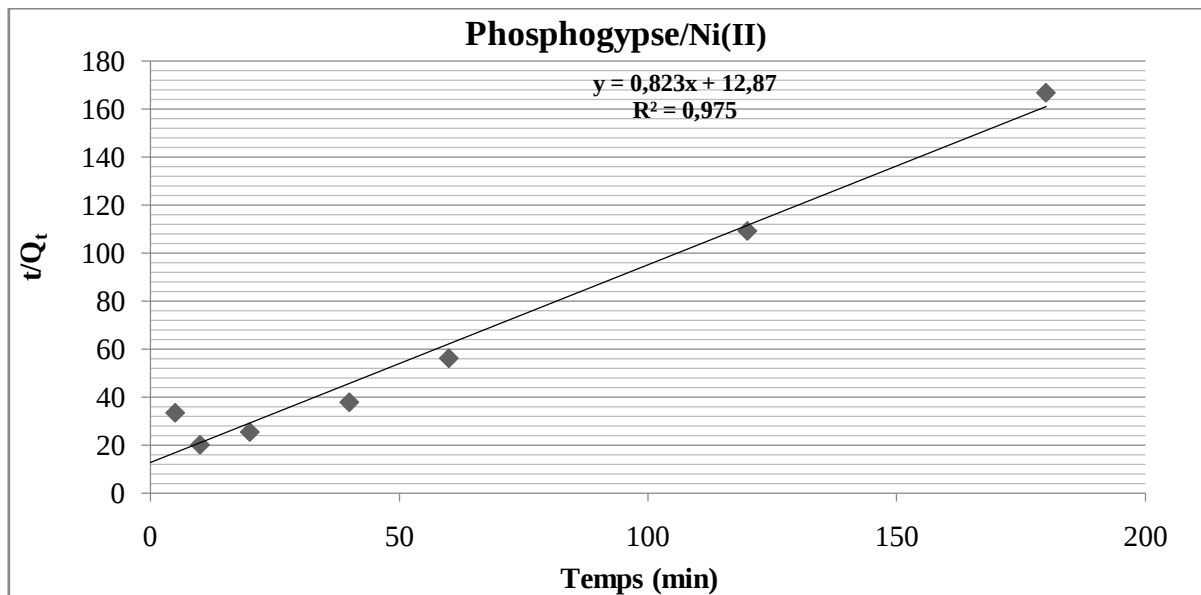


Figure III.6 : Modèles de la cinétique selon le pseudo-second ordre.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre, montre que les coefficients de détermination R^2 sont très élevés par rapport à ceux obtenus avec le modèle du pseudo-premier ordre. 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. Ces observations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier et second ordre, et les coefficients de détermination R^2 utilisés sont donnés sur le tableau III.2.

Tableau III.2 : Constantes de la cinétique de l'adsorption des ions métalliques sur le phosphogypse.

Adsorbat	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	Q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	K_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
Ni (II)	0.49	0.018	0.653	1.21	0.052	0.975

III.3.1.6 Effet du pH de la solution sur l'adsorption

Les résultats de l'évolution de l'adsorption des ions métalliques Ni (II) sur le phosphogypse à différent pH sont représentés sur la figure III.7.

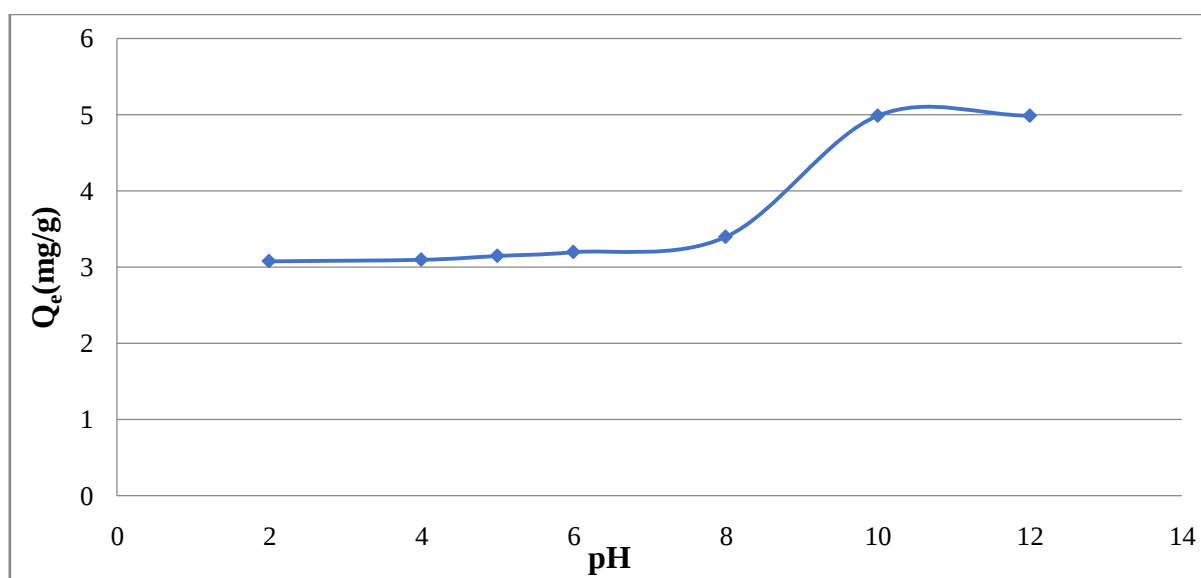


Figure III.7 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du Ni (II) sur le phosphogypse.

L'analyse de ces résultats montre que, le comportement d'adsorption des ions métalliques sur le phosphogypse dépend du pH. La quantité de métal adsorbé Q_e (mg/g) augmente avec l'augmentation du pH. La quantité de métal adsorbé augmente jusqu'à atteindre un pH entre 10 - 12. Ceci s'explique par le fait que les ions métalliques chargés positivement sont adsorbés à la surface du phosphogypse qui entraîne l'augmentation de la quantité du métal adsorbé.

Ainsi, les cations situés dans les sites échangeables du phosphogypse sont remplacés par les ions métalliques présents dans la solution aqueuse.

Par ailleurs, comme il a été remarqué, à $\text{pH} > 8$, les métaux se trouvent sous d'autres formes chimiques telles que $\text{Ni}(\text{OH})^+$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

D'après cette étude, il a été montré que le Ni (II) peuvent être adsorbées jusqu'au $\text{pH} (\approx 10-12)$.

III.3.1.7 Effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant du phosphogypse est étudiée entre 1 au 6 g. Les résultats de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration de l'adsorbant sont illustrés dans la figure III.8 qui montre que plus la quantité adsorbée en ion métallique Ni (II) diminue, plus la masse de l'adsorbant est importante. Ceci nous laisse conclure que l'augmentation de la masse d'adsorbant fait réduire le nombre des sites de fixation des ions métalliques Ni (II), ce qui pourrait être expliqué par la présence des interactions électrostatiques entre les sites de liaison et les ions métalliques [141].

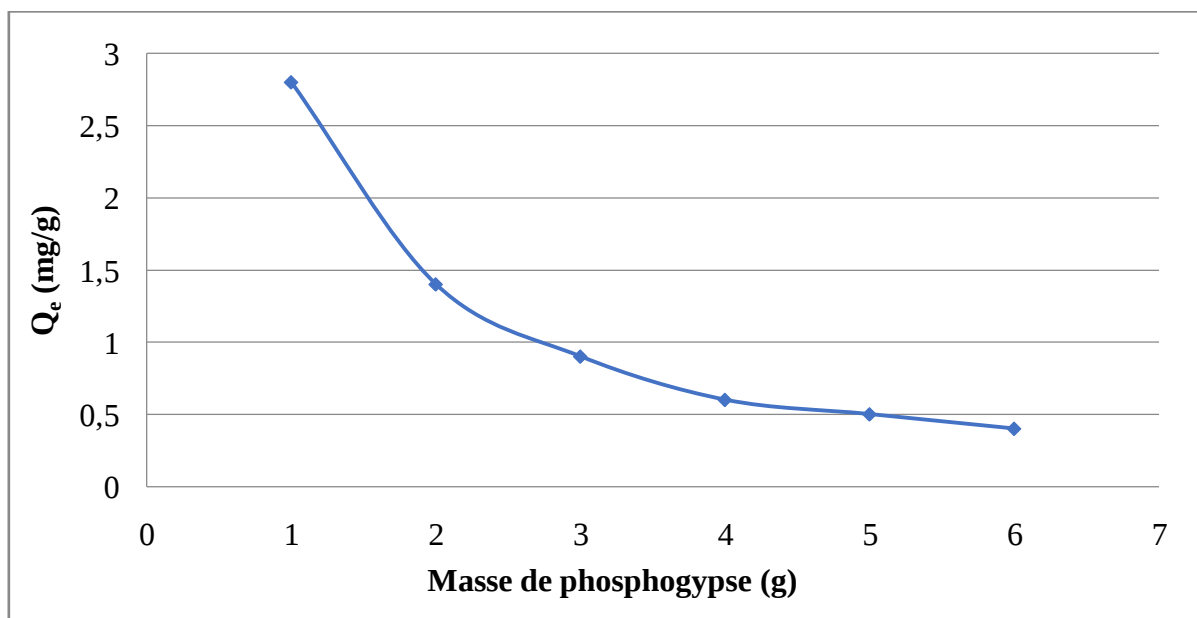


Figure III.8 : Quantité d'adsorption de Ni (II) en fonction de la masse de l'adsorbant.

III.3.1.8 Effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption

La figure III.9 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale des ions métalliques Ni (II). L'analyse de cette figure montre une augmentation nette de la quantité adsorbée qui passe de 0.4 à 1.6 mg/g.

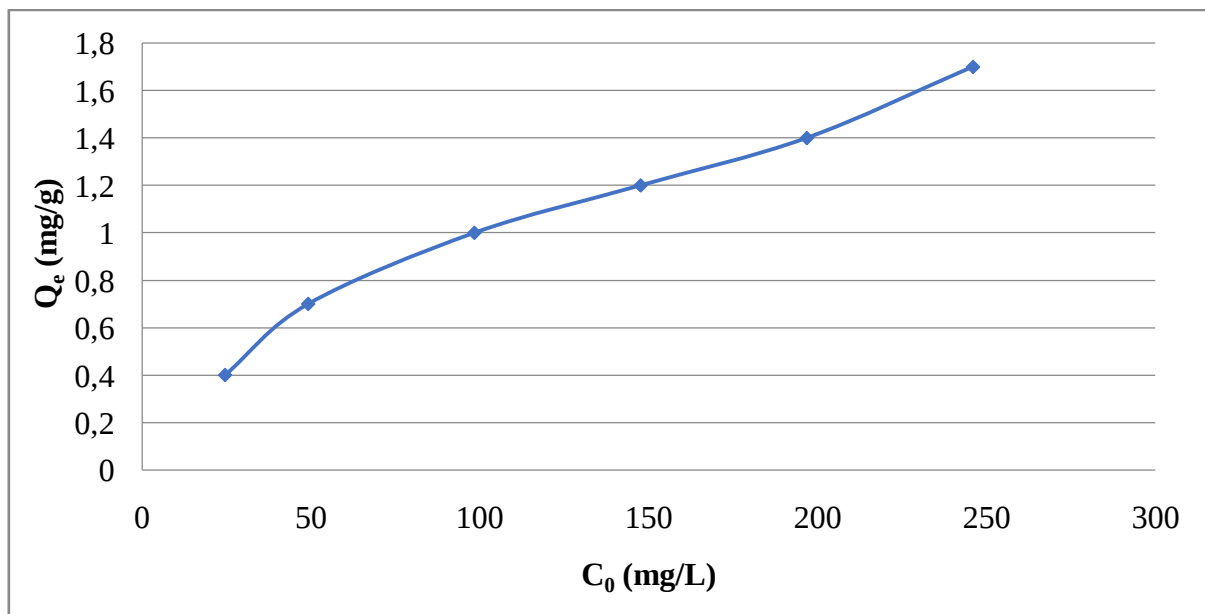


Figure III.9 : Effet de la concentration initiale de Ni (II) sur la capacité d'adsorption.

III.3.1.9 Etude des isothermes d'adsorption

Pour quantifier la capacité d'adsorption du phosphogypse pour l'enlèvement du nickel de solution aqueuse, les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont utilisés.

Modèle de Langmuir :
$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m C_e}$$

Modèle de Freundlich :
$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Modèle de Temkin :
$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

Avec Q_m la quantité maximale de l'adsorption (mg/g); k est la constante d'équilibre d'adsorption (L/mg); K_f et n sont les constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné; B et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin; R_T : Constante des gaz parfaits (8,314 J. mol⁻¹K⁻¹); T est la température absolue (en K).

Pour ce faire, une agitation continue d'une masse de l'adsorbant de 2 g dans des solutions de différentes concentrations de 0.1 g/L à 1 g/L a été effectuée. L'adsorbant et l'adsorbat ont été mis en contact pendant une heure. Les courbes III.10, III.11 et III.12 représentent respectivement les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin dont l'évolution de $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ selon le modèle de Langmuir, l'évolution de $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ selon le modèle de Freundlich et l'évolution de Q_e en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Temkin.

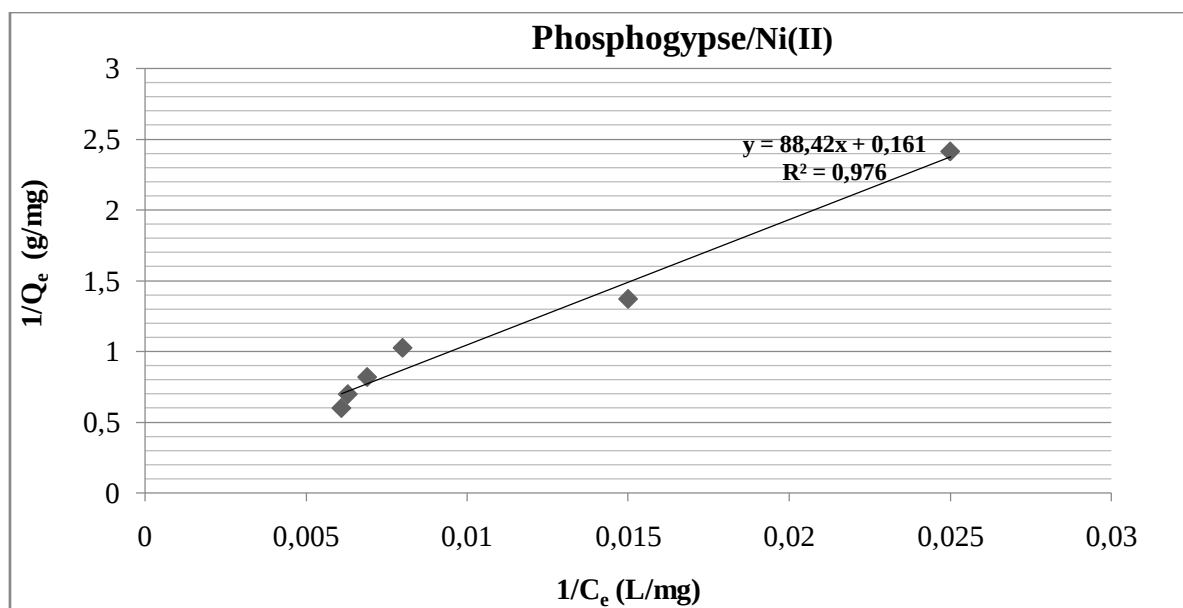


Figure III.10 : Linéarisation de l'équation de Langmuir dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.

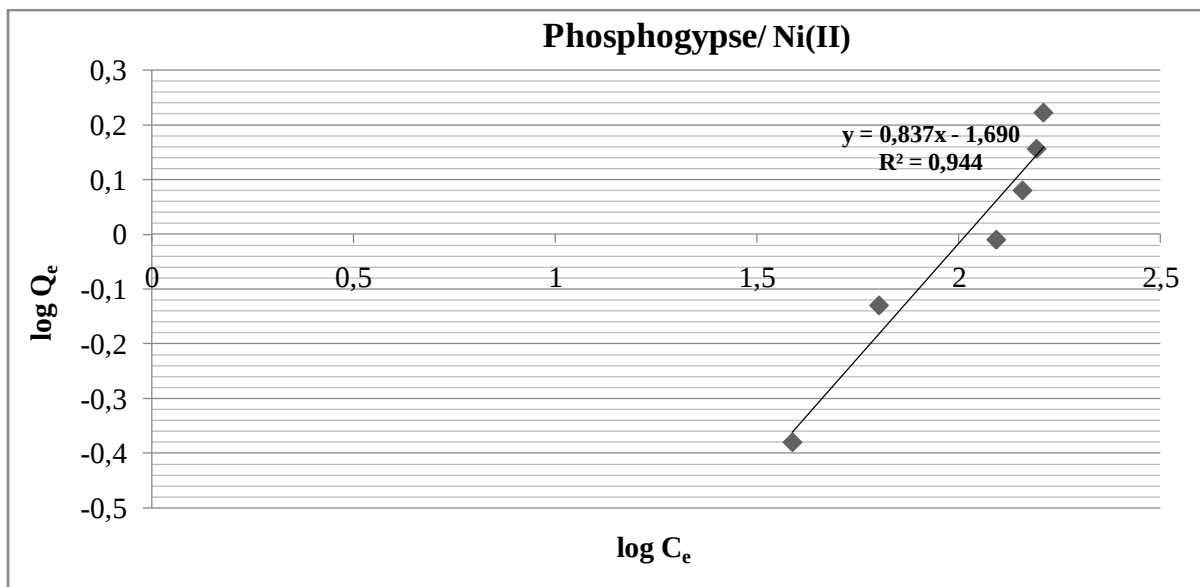


Figure III.11 : Linéarisation de l'équation de Freundlich dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.

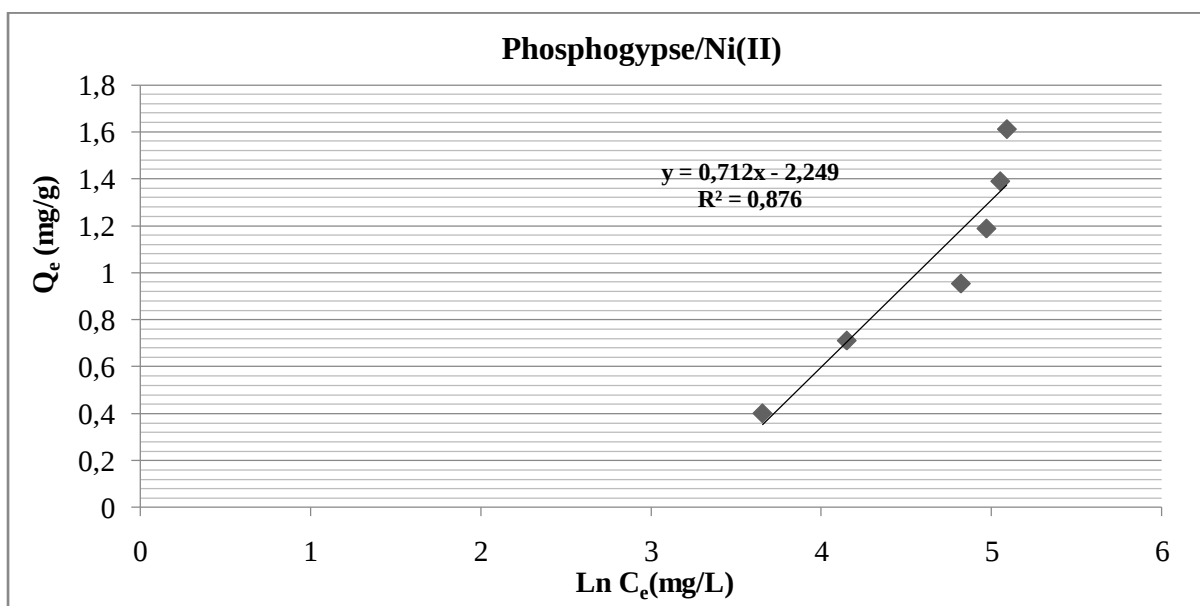


Figure III.12 : Linéarisation de l'équation de Temkin dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.

Le tableau III.3 regroupe les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin calculées par régression linéaire.

Tableau III.3 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption de nickel sur le phosphogypse.

Isothermes	Paramètres	Phosphogypse/Nickel
Langmuir	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	6.21
	$K(\text{l/mg})$	0.0018
	R^2	0.976
Freundlich	k_f	0.02
	n	1.19
	R^2	0.944
Temkin	B	0.712
	$A_T(\text{l/g})$	0.04
	R^2	0.876

Les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin, sont extrapolées à partir des équations de ces trois modèles. En se basant sur les coefficients de détermination R^2 , il semble que celui de Langmuir (Figure III.10) exprime mieux le type d'adsorption. Effectivement, ces isothermes indiquent que l'adsorption des ions métalliques Ni (II) dans le sulfate de calcium est de type chimisorption et se réalise avec la formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit toutefois d'une adsorption localisée sur les sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

III.3.1.10 Effet de la température et étude thermodynamique

L'influence de la température sur la quantité adsorbée des ions métalliques Ni (II) à l'équilibre, dans les conditions expérimentales utilisées apparaît clairement sur la figure III.13.

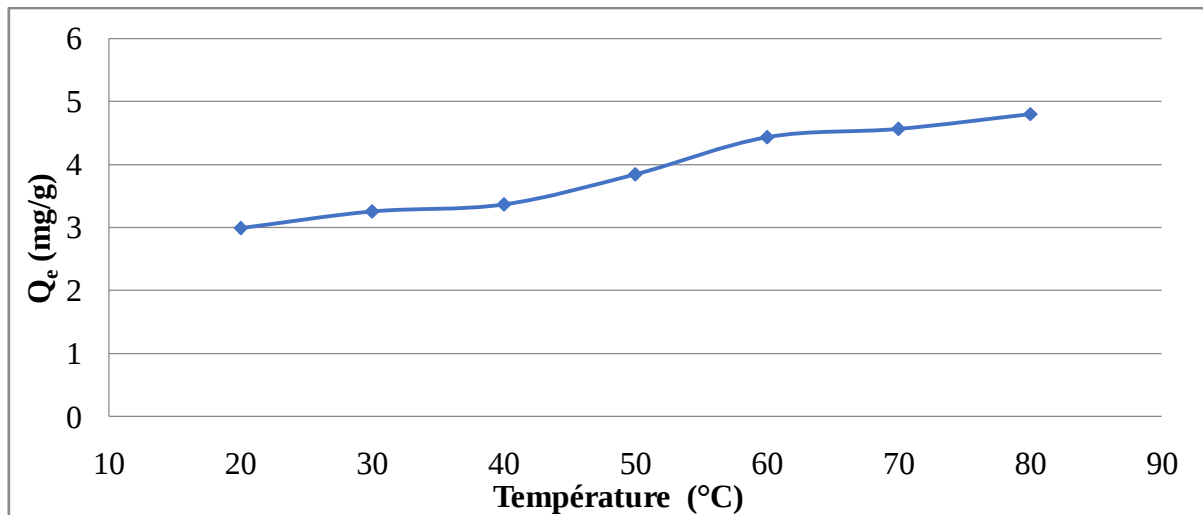


Figure III.13 : Influence de la température sur le processus d'adsorption des cations métalliques Ni (II).

L'augmentation de la température favorise la rétention des ions métalliques sur le phosphogypse, ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été calculés pour déterminer la nature du processus de rétention des ions métalliques à partir de la solution sur le phosphogypse.

La variation d'enthalpie libre standard de Gibbs d'adsorption ΔG° est donnée par la relation suivante:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La variation d'enthalpie ΔH° (joule) exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbant. L'entropie ΔS° (joule/k) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface est obtenue à partir de la pente de la droite représentant $\ln K_c$ en fonction de $1/T$. La constante d'équilibre K_c est calculée à partir de la relation suivante :

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} = \frac{Q_e}{C_e}$$

$$\text{Comme } \Delta G^\circ = -RT \ln K_c \text{ alors } \ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Le tracé du $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ présenté par la Figure III.14 donne une droite de pente ($\Delta H_0/R$) et une ordonnée à l'origine $\Delta S_0/R$.

Avec :

k_c : Constante d'équilibre; Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g); C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L); C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ; R : Constante des gaz parfaits ($J. mol^{-1}.K^{-1}$) and T : Température absolue (K),

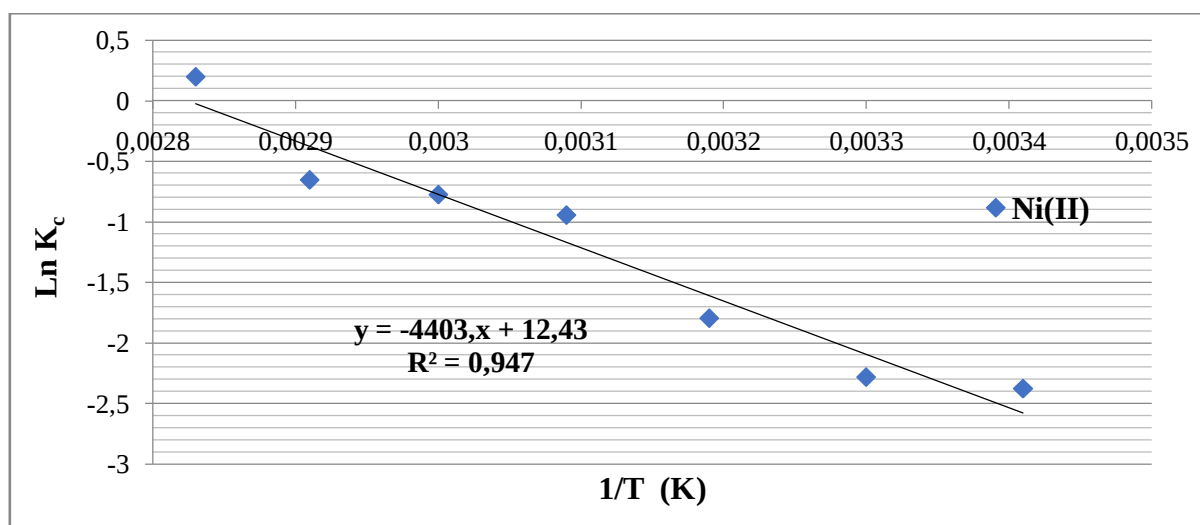


Figure III.14 : Variation de la constante d'adsorption du Ni (II) sur le phosphogypse en fonction de la température.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.4. D'après ce tableau, les résultats obtenus montrent que, la valeur positive de ΔH^0 trouvée confirme que l'adsorption des ions métalliques du nickel sur le phosphogypse est un processus endothermique. La valeur positive trouvée pour l'entropie d'adsorption ΔS^0 montre que l'adsorption des ions métalliques Ni (II) sur le phosphogypse est accompagnée par un désordre du milieu et que la réaction est irréversible. En outre, les valeurs de l'enthalpie libre standard ΔG^0 sont positives à basse température et négatives à haute température. Ceci indique que le processus d'adsorption des ions métalliques nickel (II) sur le phosphogypse se fait avec des réactions spontanées et favorables à haute température.

Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions métalliques Ni(II) par le phosphogypse.

Ions métalliques	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	T (K)	R ²
Nickel (II)	36.54	0.10	5.77	293	0.947
			5.73	303	
			4.65	313	
			2.53	323	
			2.13	333	
			1.85	343	
			- 0.57	353	

III.3.2 Processus d'adsorption des cations métalliques lanthane (III)

III.3.2.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge avant et après l'adsorption

Les spectres d'absorption infrarouge de phosphogypse avant et après adsorption sont reportés sur la figure III.15. Les bandes d'absorption des molécules d'eau qui sont détectées vers 3607, 3545, 1683 et 1615 cm⁻¹, ainsi que des bandes dues aux vibrations des groupements de sulfate qui sont détectées vers 1082, 665 et 592 cm⁻¹. Une bande de faible intensité à 832 cm⁻¹ correspondant à des groupements HPO₄²⁻ a été également observée. Ces résultats sont regroupés sur le tableau III.5.

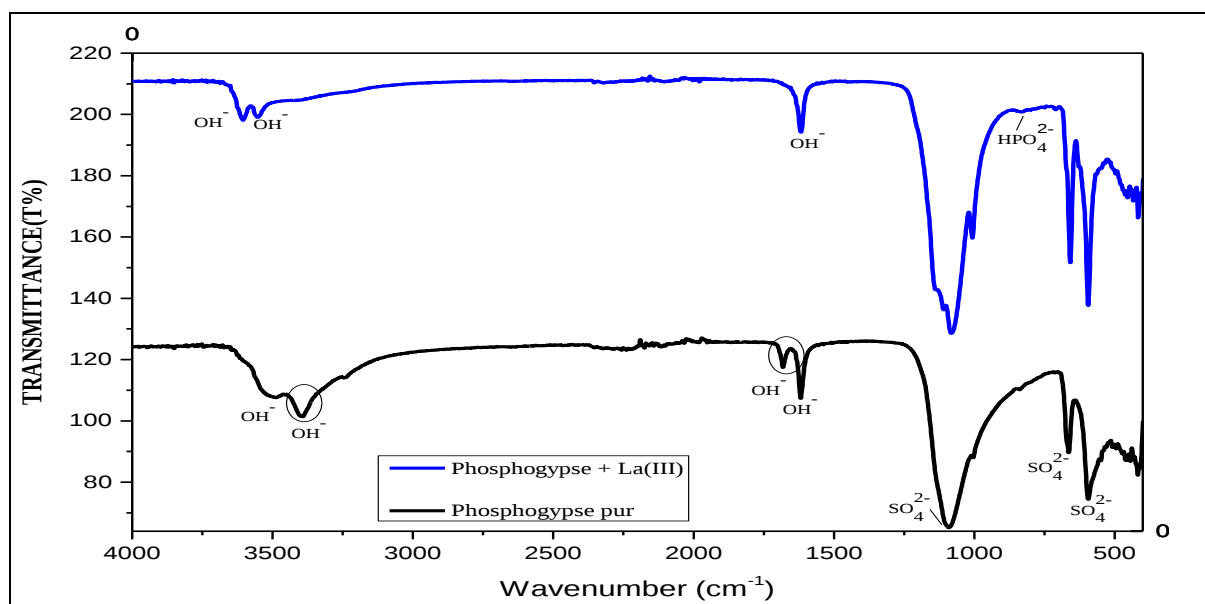


Figure III.15 : Spectre infrarouge du phosphogypse avant et après adsorption des cations métalliques La (III).

Tableau III.5 : Fréquences IR de l'adsorbant avant et après l'adsorption.

Groupes fonctionnels	Position des bandes (cm ⁻¹)	
	Phosphogypse pur	Phosphogypse + La (III)
Elongation symétrique des molécules d'eau	3501.13	3607.45
Elongation antisymétrique des molécules d'eau	3398.92	3545.27
Vibration de déformation δ_{OH} de l'eau	1683.55	-
Elongation antisymétrique des molécules d'eau	1617.98	1615.44
Elongation antisymétrique des ions SO_4^{2-}	1095.36	1082.69
Elongation symétrique des ions PO_4^{3-}	836.95	832.78
Déformation antisymétrique des ions SO_4^{2-}	664.35	665.76
Déformation symétrique des ions SO_4^{2-}	594.93	592.61

Après l'adsorption des ions lanthane (III), on observe la diminution de l'intensité de vibration de molécule d'eau du phosphogypse pur. Ceci peut être expliqué par l'interaction chimique de La (III) avec les groupements O-H de phosphogypse. Ainsi, les ions lanthane (III) sont principalement présentés sous forme de $La(OH)_3$. En plus, il apparait des épaulements à différentes intensités

qui indiquent la formation de nouveaux composés et la modification de la structure cristalline du phosphogypse.

III.3.2.2 Analyse par DRX avant et après l'adsorption

Les différentes raies de la cristallographie aux rayons X de phosphogypse avant et après l'adsorption sont rapportées sur la figure III.16. L'analyse de ces raies montre que ce matériau est principalement composé de dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui se manifeste par l'apparition des pics à $2\theta = 11^\circ$, 21° , 24° et 29° , de hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) par l'apparition d'un pic à $2\theta = 26^\circ$ et l'apparition d'un pic à du brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) situé à $2\theta = 48^\circ$. Après l'adsorption des ions lanthane sur le phosphogypse, nous avons observé une variation d'intensité; surtout les pics situés à $2\theta = 15^\circ$, 24° , 26° et 29° . On peut donc conclure que les ions La (III) sont bien associés à la fonctionnalité de surface du phosphogypse.

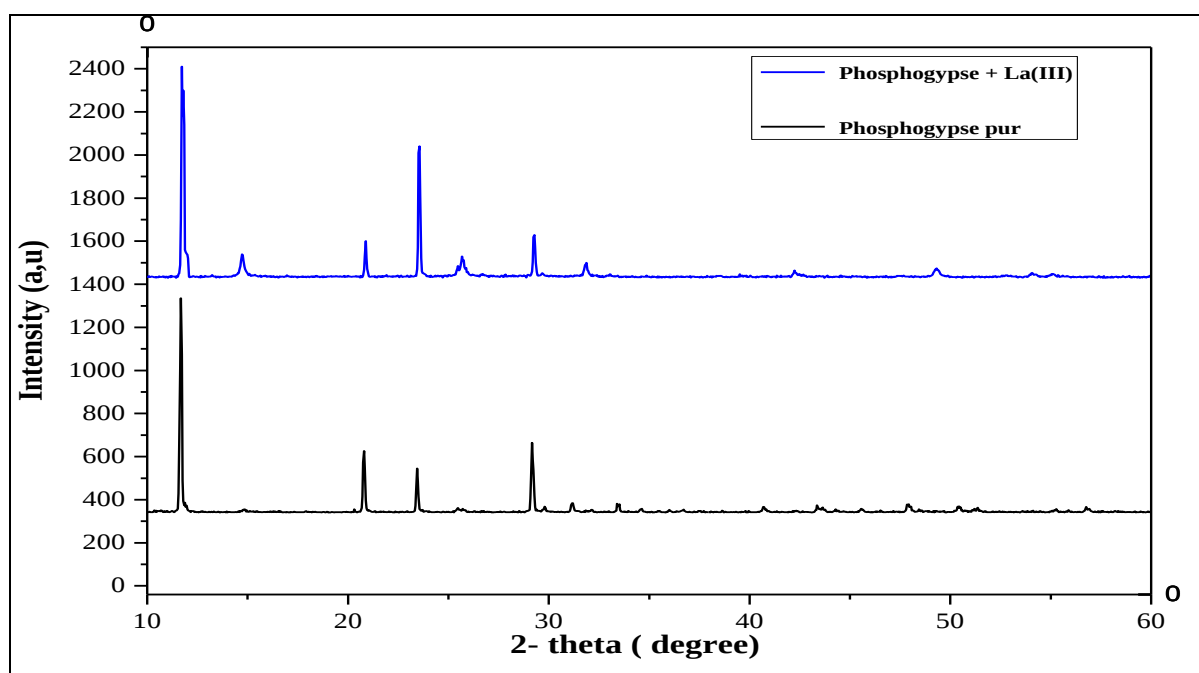


Figure III.16 : Diffraction des rayons X de l'adsorbant avant et après le processus d'adsorption des cations métalliques La (III).

III.3.2.3 Analyse par MEB avant et après l'adsorption

La figure III.17 représente les images obtenues par la microscopie électronique à balayage MEB de phosphogypse avant et après adsorption. Elle montre la présence des particules bien définie de forme tabulaire, avec une présence de pores sur toute la surface (Figure III.16.a). Après l'adsorption des ions métalliques sur le phosphogypse, on constate que ces ions semblent couvrir la surface de phosphogypse et pénétrer dans les cristaux (Figure III.16.b).

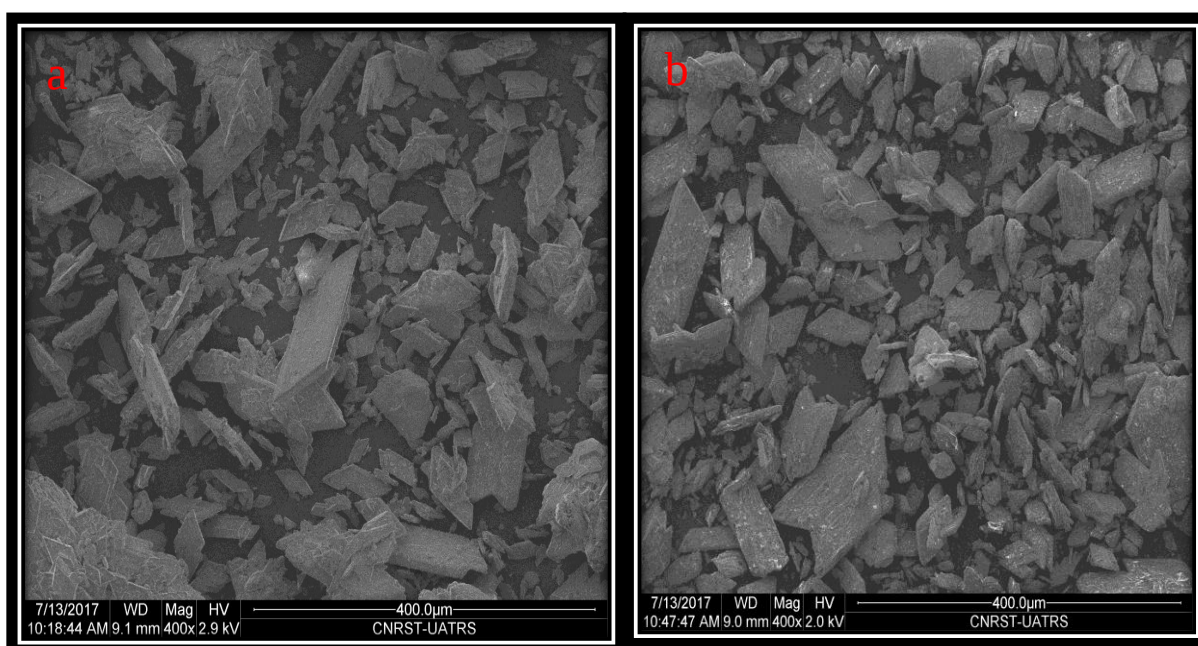


Figure III.17 : Photographies réalisées par MEB du phosphogypse avant (a) et après (b) adsorption des cations métalliques La (III).

III.3.2.4 Effet du temps de contact

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions métalliques lanthane (III) en solution sur le phosphogypse est représentée sur la figure III.18.

L'analyse de ces résultats montre que l'élimination maximale a été trouvée à 5 minutes et au-delà de cet instant, aucune amélioration notable n'a été observée dans l'enlèvement. Ainsi, le temps optimisé est de 5 minutes avec une capacité de rétention de 7 mg/g.

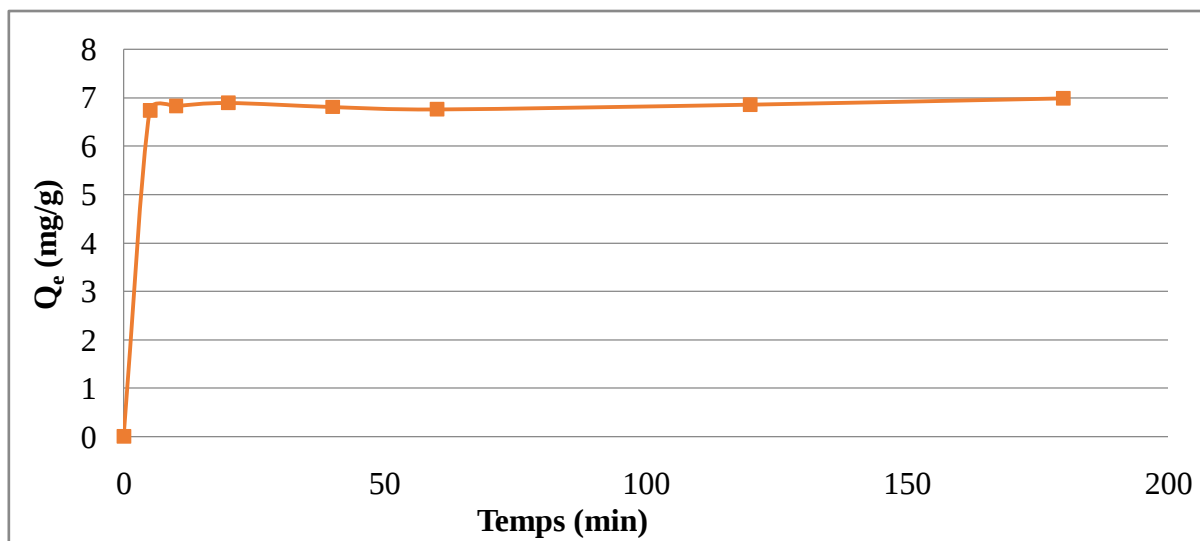


Figure III.18 : Quantité d’adsorption de La (III) en fonction du temps de contact.

III.3.2.5 Etude cinétique de l’adsorption

➤ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Pour étudier la cinétique de l’adsorption des ions métalliques La (III) sur le phosphogypse, le modèle du premier ordre de Lagergren a été utilisé pour chercher la corrélation avec les données expérimentales. La figure III.19 illustre les résultats trouvés.

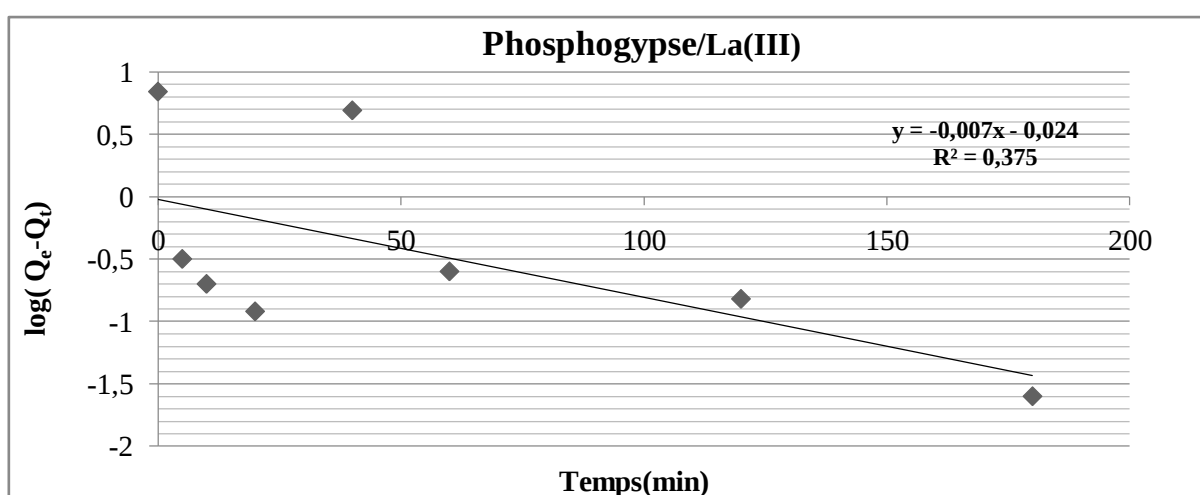


Figure III.19 : Modèles de la cinétique selon le pseudo-premier ordre pour les cations métalliques La (III).

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, montre que la valeur de R^2 calculé est très faible. De plus la valeur de la quantité adsorbée est faible par rapport à la quantité expérimentale. Ceci indique que l'adsorption des ions métalliques sur le phosphogypse ne peut pas être décrite par une loi du premier ordre.

➤ **Modèle cinétique du pseudo-second ordre**

La figure III.20 représente Le modèle cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du La (III) sur le phosphogypse.

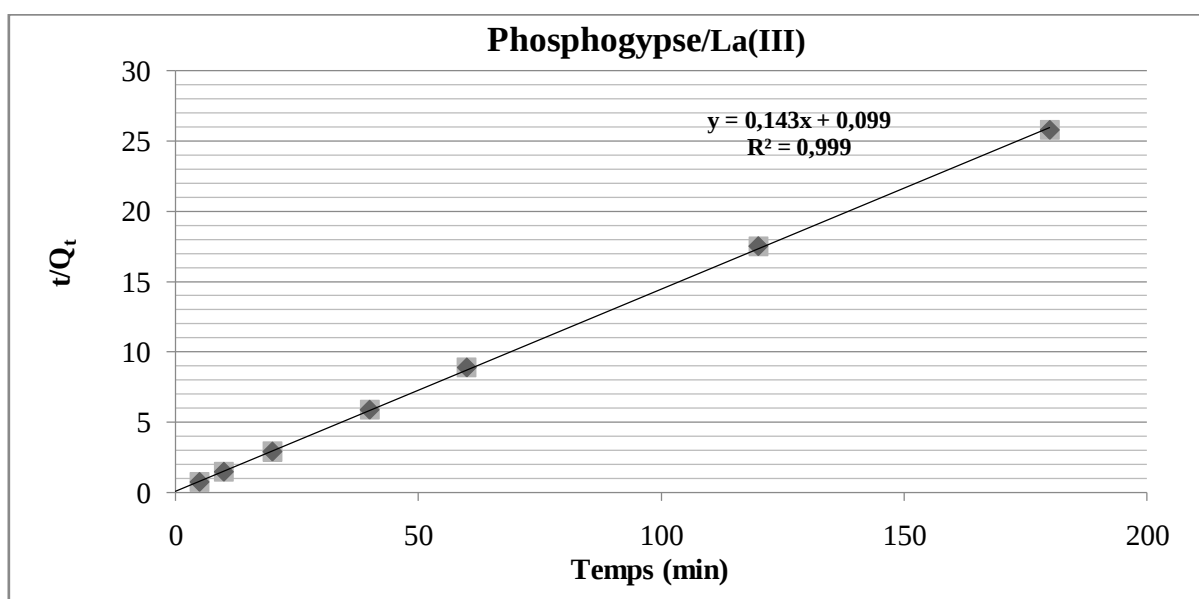


Figure III.20 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre.

L'analyse des résultats montre que la valeur de R^2 est très proche de 1. De plus la valeur de la quantité adsorbée expérimentale est proche de celle calculée dans ce modèle. Ces observations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier et second ordre, et les coefficients de détermination R^2 pour en ion lanthane (III) sont donnés sur le tableau III.6.

Tableau III.6 : Constantes de la cinétique de l'adsorption des ions métalliques
La (III) sur le phosphogypse.

Adsorbat	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	Q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	K_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
La (III)	0.94	0.016	0.375	10.52	0.063	0.999

III.3.2.6 Effet du pH de la solution sur l'adsorption

Au vu des résultats précédents, on peut conclure que le pH est un paramètre fondamental pour le déroulement de la réaction d'élimination du lanthane sur le phosphogypse. Sur le graphe ci-dessous de la figure III.21, nous présentons l'évolution de la quantité d'adsorption à différents pH.

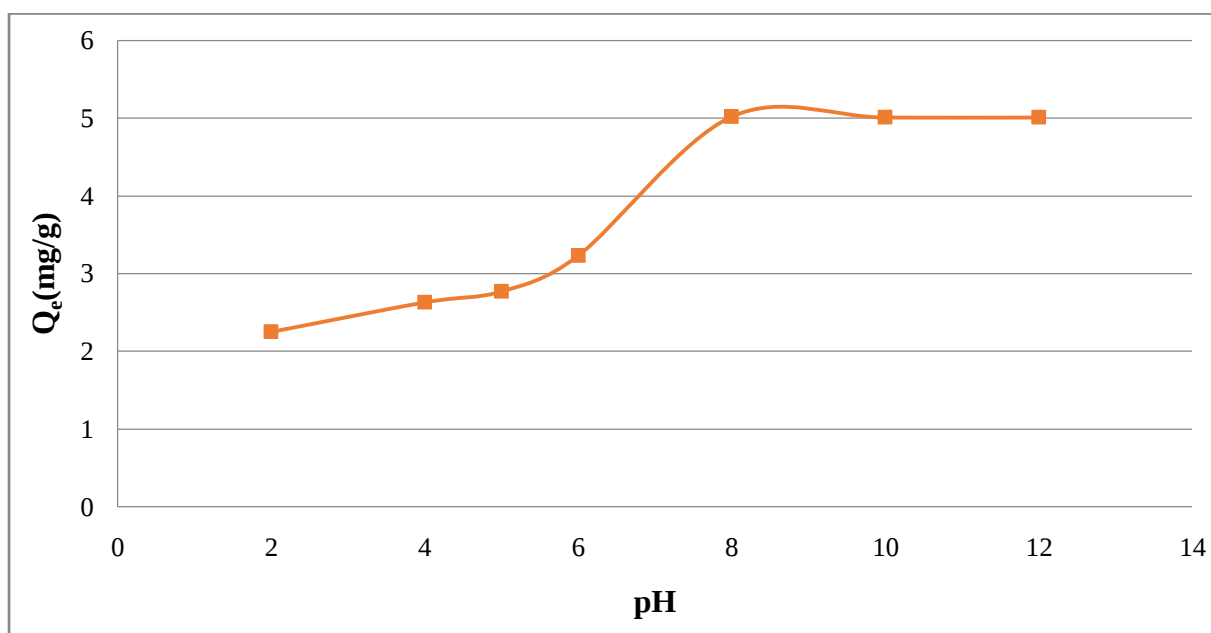


Figure III.21 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du La (III) sur le phosphogypse.

Les résultats obtenus montrent que la quantité du métal adsorbé Q_e (mg/g) augmente avec l'augmentation du pH. La quantité du métal adsorbé augmente jusqu'à atteindre un pH entre 8-12.

Ceci s'explique par le fait que les ions métalliques chargés positivement sont adsorbés à la surface du phosphogypse qui entraîne l'augmentation de la quantité du métal adsorbé. Ainsi, une partie des cations situés dans les sites échangeables du phosphogypse sont remplacés par les ions métalliques présents dans la solution aqueuse.

Par ailleurs, comme il a été remarqué, à $\text{pH} > 8$, les métaux se trouvent sous d'autres formes chimiques telles que $\text{La}(\text{OH})_3$ et qui peuvent être dominants. D'après cette étude, il a été montré que le lanthane (III) peut être adsorbé en milieu basique.

III.3.2.7 Effet de la masse de l'adsorbant

Les résultats de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant sont illustrés dans la figure III.22. Ces résultats montrent que la quantité adsorbée en ion métallique diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Cette diminution peut résulter des effets des interactions électrostatiques. Les interférences entre les sites de fixation sont réduites lorsque la quantité de phosphogypse est très élevée.

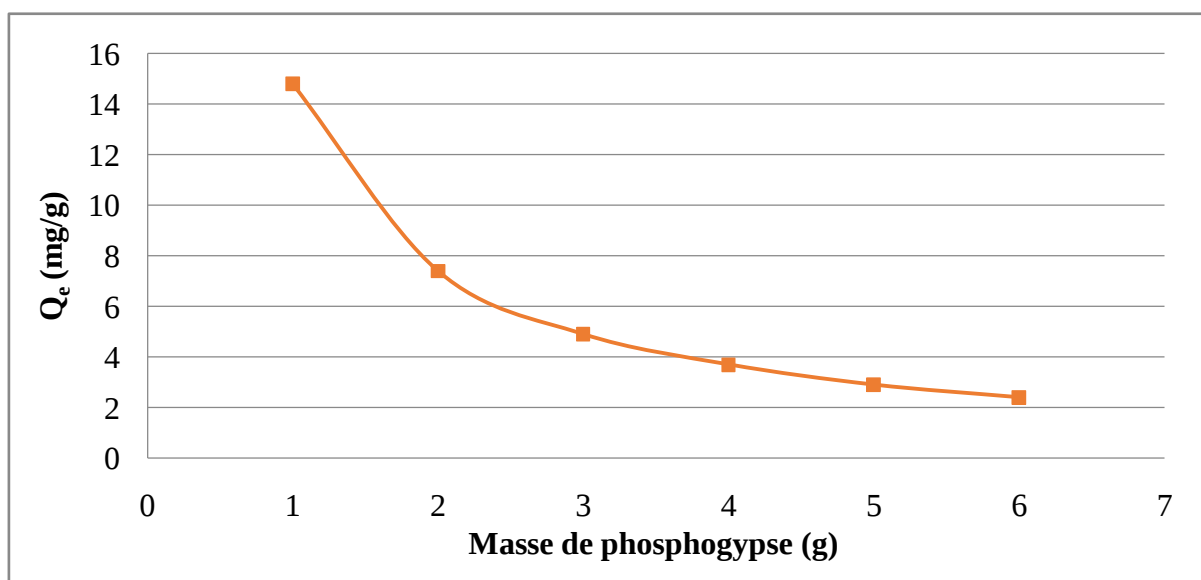


Figure III.22 : Quantité d'adsorption de La(III) en fonction de la masse de l'adsorbant.

III.3.2.8 Effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption

L'effet de la concentration initiale en adsorbat sur l'adsorption a été étudié en faisant varier la concentration initiale de La (III) entre 40 et 380 mg / L. Les données expérimentales ont été illustrées dans la figure III.23. L'analyse de cette figure montre qu'une augmentation nette de la quantité adsorbée qui passe de 0.8 à 7.6 mg/g. Cette augmentation peut être due au taux d'adsorption plus élevé et à l'utilisation de tous les sites actifs disponibles pour l'adsorption aux concentrations plus élevées.

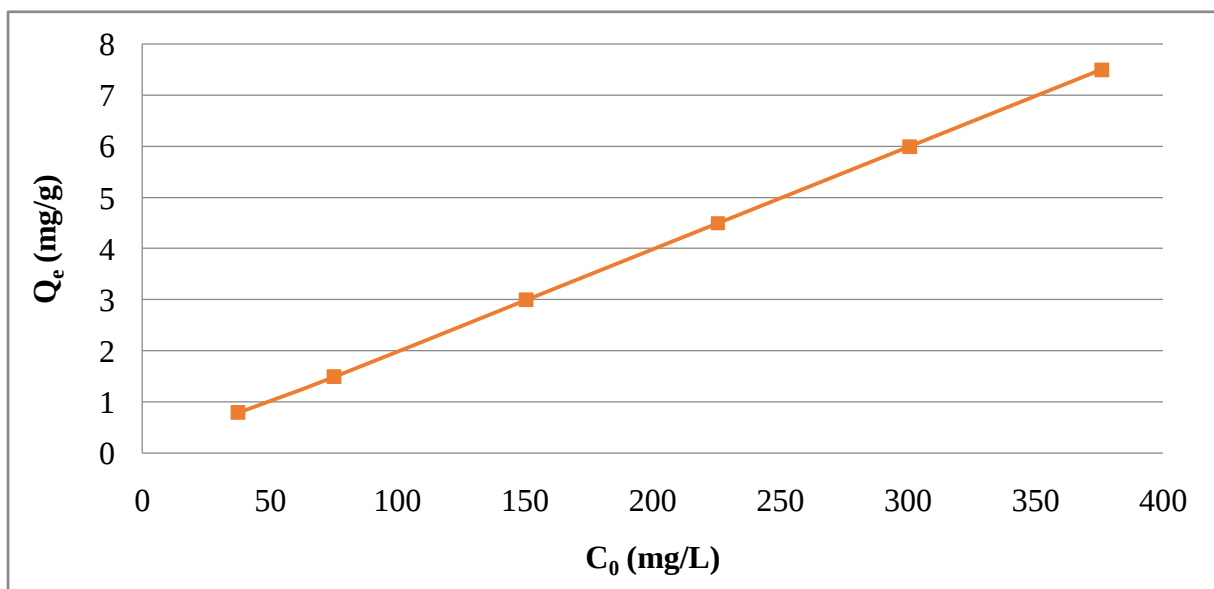


Figure III.23 : Effet de la concentration initiale de La(III) sur la capacité d'adsorption.

III.3.2.9 Etude des isothermes d'adsorption

Les trois modèles d'isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été testés pour décrire le processus d'adsorption, afin d'avoir les isothermes d'adsorption de La (III) sur le phosphogypse.

Pour ce faire, une agitation continue d'une masse de l'adsorbant de 2 g dans des solutions de différentes concentrations de 0.1 g/L à 1 g/L a été

effectuée. L'adsorbant et l'adsorbat ont été mis en contact pendant une heure. Les courbes III.24, III.25 et III.26 représentent respectivement les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin dont l'évolution de $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ selon le modèle de Langmuir, l'évolution de $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ selon le modèle de Freundlich et l'évolution de Q_e en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Temkin.

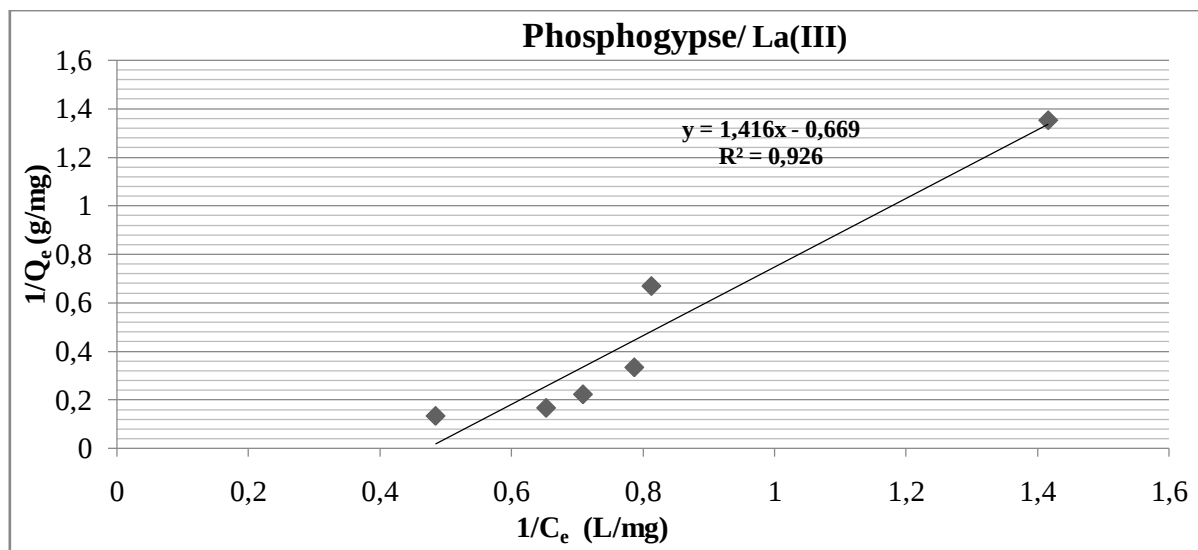


Figure III.24 : Linéarisation de l'équation de Langmuir dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.

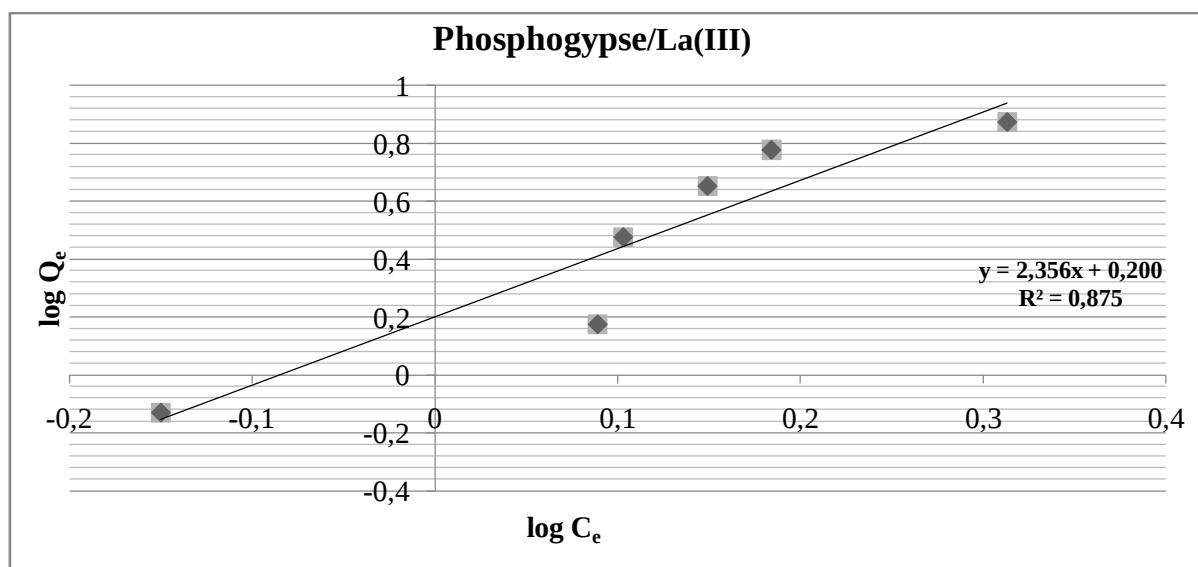


Figure III.25: Linéarisation de l'équation de Freundlich dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbat étudiés.

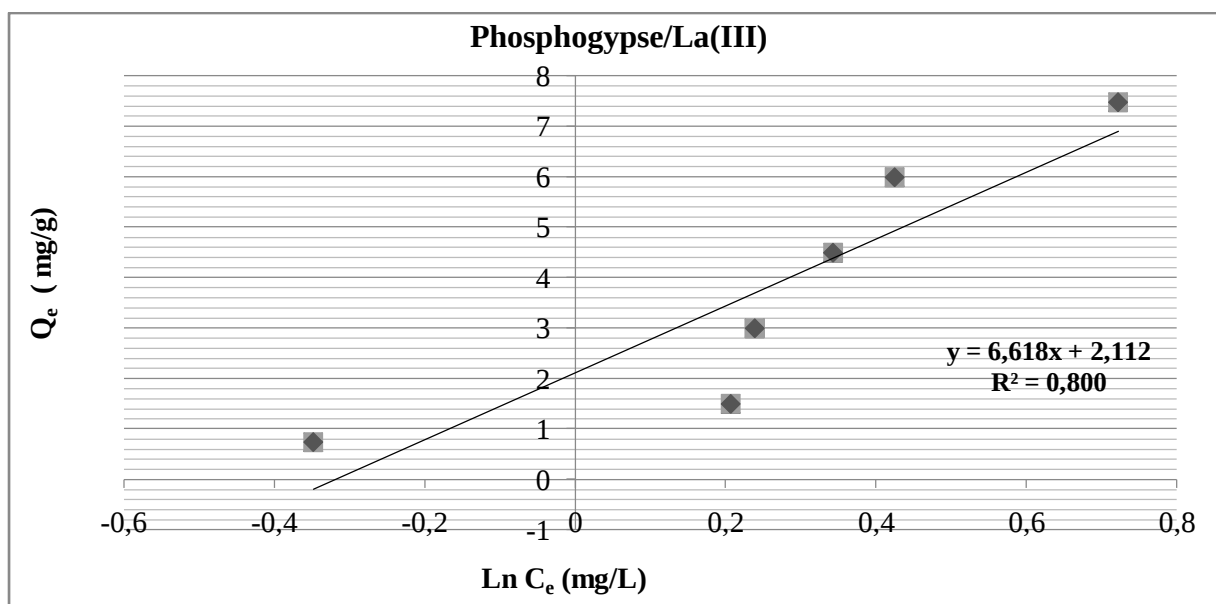


Figure III.26 : Linéarisation de l'équation de Temkin dans le cas des systèmes Adsorbant/Adsorbant étudiés.

Le tableau III.7 regroupe les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin calculées par régression linéaire.

Tableau III.7 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption de lanthane sur le phosphogypse.

Isothermes	Paramètres	Phosphogypse/ Lanthane
Langmuir	$Q_{\max}$ (mg/g)	-1.49
	K (l/mg)	-0.47
	R^2	0.926
Freundlich	k_f	1.58
	n	0.42
	R^2	0.875
Temkin	B	6.618
	A_T (l/g)	1.36
	R^2	0.800

Les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin, sont extrapolées à partir des équations de ces trois modèles. En se basant sur les coefficients de détermination R^2 , il semble que celui de Langmuir (Figure III.24) exprime mieux le type d'adsorption. Par ailleurs, les valeurs négatives des isothermes de Langmuir sont insuffisantes pour expliquer le processus d'adsorption.

Les paramètres de Freundlich (R^2 , K_f , n) indiquent que la nature de sorption des ions métalliques La (III) est bénéfique (Figure III.25). Etant donné que la valeur de $n < 1$ ($n=0.42$) signifie que l'intensité de sorption est favorable. Ainsi, ces observations montrent que le processus d'adsorption a été fait sur des surfaces hétérogènes dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents.

III.3.2.10 Effet de la température et étude thermodynamique

L'influence de la température sur la quantité adsorbée des ions métalliques La (III) à l'équilibre, dans les conditions expérimentales utilisées apparaît clairement sur la figure III.27.

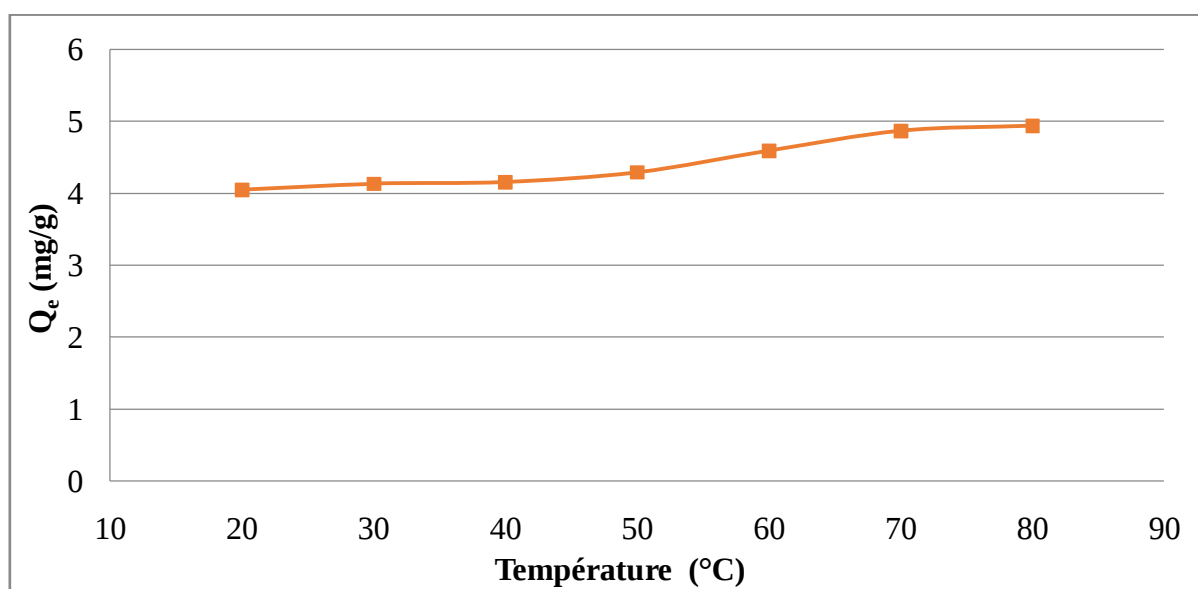


Figure III.27 : Influence de la température sur le processus d'adsorption des cations métalliques La (III).

L'augmentation de la température favorise la rétention des ions métalliques sur le phosphogypse, ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique.

Les valeurs de ΔH_0 et ΔS_0 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée de $\ln K_c$ en fonction $1/T$ présente par la figure III.28. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.8. La valeur positive de ΔH^0 montre que le processus d'adsorption est de nature endothermique. La valeur positive d'entropie ΔS^0 indique le désordre d'adsorption des ions lanthane (III) sur la surface de phosphogypse. En plus, les valeurs de l'enthalpie libre standard ΔG° sont positives à basse température et négatives à haute température. Ceci indique que le processus d'adsorption se fait avec des réactions spontanées et favorables à haute température.

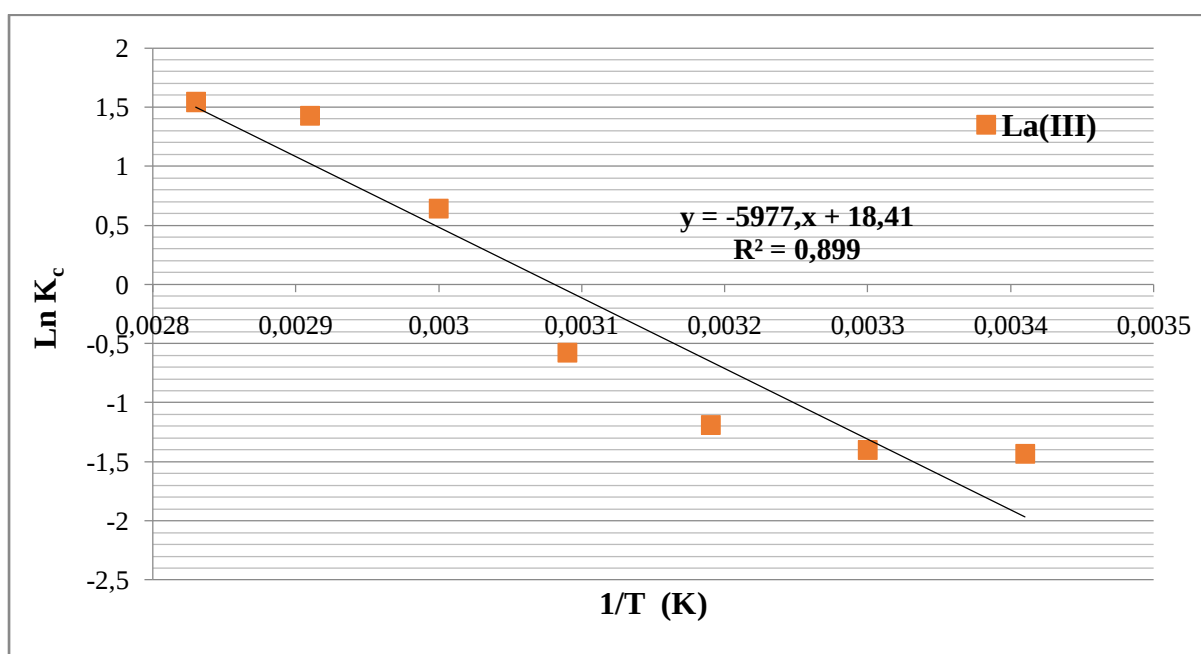


Figure III.28 : Variation de la constante d'adsorption du La (III) sur le phosphogypse en fonction de la température.

Tableau III.8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de lanthane sur le phosphogypse.

Ions métalliques	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	T (K)	R ²
Lanthane (III)	49.60	0.15	3.47	293	0.899
			3.51	303	
			3.07	313	
			3.17	323	
			-1.78	333	
			-4.07	343	
			-4.52	353	

Conclusion

L'étude des mécanismes de l'adsorption des ions métalliques Ni (II) et La (III) sur le phosphogypse, a été réalisée en évaluant sa performance. Ainsi, l'étude cinétique indique que l'équilibre est atteint à 30 min avec une capacité de rétention $Q_e = 1.1$ mg/g pour les ions métalliques Ni (II) et 5 min avec $Q_e = 7$ mg/g pour La (III). L'influence de la concentration initiale sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption pour des ions Ni (II). Par contre, le modèle de Freundlich peut décrire mieux l'adsorption des ions La (III) sur le phosphogypse. Le processus d'adsorption dépend du pH de la solution et que la quantité d'adsorption Q_e augmente avec l'augmentation du pH. Inversement, lorsque le pH diminue, la présence de protons dans la solution perturbe l'adsorption des ions métalliques par le phosphogypse. Les polluants métalliques qui étaient adsorbés sont solubilisés. Le calcul des paramètres thermodynamiques montre que le processus l'adsorption est possible pour les deux métaux.

Par ailleurs, ces résultats ont montré que, lorsque la quantité du phosphogypse augmente dans la solution, la quantité adsorbée en ion métallique diminue. Ceci nous laisse affirmer que le phosphogypse est un adsorbant

efficace pour l'élimination des ions Ni (II) et La (III) d'une solution aqueuse. Ce matériau peut être considéré comme un sous produit valorisé et non comme un déchet du procédé de la fabrication de l'acide phosphorique.

Chapitre IV

**Modélisation et optimisation du procédé
d'adsorption du nickel et lanthane par la
méthodologie des plans d'expériences**

IV.1 Introduction

L'étude relative à ce chapitre est consacrée à évaluer l'influence de quelques paramètres sur l'efficacité de l'adsorption des ions métalliques Ni (II) et La (III) sur le phosphogypse, tels que le temps de contact, la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale en métal. Le traitement des données expérimentales a été analysé par ajustement à un modèle polynomial de second ordre, qui a été statistiquement validé en effectuant une analyse de variance (ANOVA). En suite, on a cherché à optimiser les facteurs influençant l'adsorption en appliquant la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) associées du Plan Composite Centré (PCC). Les effets d'interactions entre les différentes variables sont également discutés.

IV.2 Facteurs influents sur l'adsorption

Le plan d'expériences composite centré permet de rechercher parmi un ensemble des facteurs influents, celles qui le sont effectivement dans un domaine expérimental donné.

Ainsi, l'étude permet de déterminer l'influence de chaque facteur sur la réponse. La concentration de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration du métal sont les variables d'entrée.

La réponse Q_e (mg/g) qui représente la capacité d'adsorption est exprimée comme une fonction des variables indépendantes. Les différents facteurs qui influent sur l'adsorption des ions métalliques sont indiqués dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Variables indépendantes et leurs niveaux utilisés pour le plan composite centré.

Facteurs	Variables	Niveaux				
		-1.682	-1	0	+1	+1.682
[PG] (g/L)	X_1	6.59	10	15	20	23.40
t (min)	X_2	3.18	10	20	30	36.81
[Ni(II)] (mg/L)	X_3	65.91	100	150	200	234.08

Les paramètres X_1 , X_2 et X_3 sont respectivement les variables codées des facteurs [PG], temps de contact (t) et [Ni(II)]. Cinq niveaux sont pris pour chaque facteur allant de $-\alpha$ à $+\alpha$ en variable codée dans le cas de l'isovariance par rotation pour l'estimation d'un modèle d'ordre 2.

Ainsi, la valeur de $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$. Pour $k = 3$, $\alpha = 1.682$.

IV.3 Démarche de la modélisation

Dans la présente étude, un plan composite centré a été utilisé pour déterminer les conditions optimales pour l'adsorption des ions métalliques par le phosphogypse. Selon cette étude, le nombre total de combinaisons de traitement était de $2^k + 2.k + N_0$ où 'k' est le nombre de variables indépendantes et 'N₀' est le nombre de répétitions des expériences au centre. Pour cette étude, un plan factoriel avec six points d'étoile et six répétitions aux points centraux ont été utilisés pour s'adapter au modèle polynomial de deuxième ordre, ce qui indique que 20 expériences sont nécessaires pour trois facteurs (le temps de contact, la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale en métal). La quantité adsorbée des ions Ni (II) et La (III) a été prise comme réponse (Y); des expériences de conception. L'équation quadratique pour les variables indépendantes est exprimée comme suit :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 \pm \varepsilon.$$

- Y : La quantité adsorbée Q_e (mg/g) (réponse prévue).
- Les variables indépendantes X_1 , X_2 , X_3 correspondent respectivement aux facteurs temps de contact, concentration de l'adsorbant et concentration initiale en métal.
- a_0 : la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude qui représente la moyenne.
- a_1 , a_2 , a_3 : les effets principaux respectivement des facteurs temps de contact, concentration de l'adsorbant et concentration initiale en métal.

- a_{11} , a_{22} , a_{33} : les effets linéaires.
 - a_{12} , a_{13} , et a_{23} : les interactions entre les facteurs : le temps de contact et la concentration de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration initial en métal, la concentration de l'adsorbant et la concentration initial en métal.
- Ainsi, a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_{11} , a_{22} , a_{33} , a_{12} , a_{13} , et a_{23} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.
- ϵ correspond au terme l'écart type ou l'erreur pour chaque coefficient.

IV.3.1 Cas de l'adsorption des ions nickel (II) sur le phosphogypse

IV.3.1.1 Modélisation et analyse statistique

Le protocole expérimental utilisé pour les expériences d'adsorption des ions métalliques nickel (II) sur le phosphogypse est décrit dans les parties précédentes. La quantité adsorbée pour chaque essai réalisé est mentionné dans le tableau IV.2 qui représente la matrice d'expériences.

Les résultats des calculs des coefficients du modèle des différents facteurs représentés par (a_i) ainsi que ceux des interactions représentées par (a_{ij}) de l'adsorption du Ni (II) sur le phosphogypse sont reportés dans le tableau IV. 3. Ceci permet d'obtenir et d'établir un modèle mathématique de polynôme de second degré reliant la quantité adsorbée et les paramètres étudiés qui sont la concentration de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration des ions métalliques Ni (II).

Tableau IV.2 : Matrice d'expériences du plan composite centré avec les réponses observées pour le cas de l'adsorption du nickel.

Expériences	Variables			Réponse Q_e (mg/g)		
	X_1 ([PG])	X_2 (t)	X_3 ([Ni(II)])	$Y_{\text{experimental}}$	Y_{calculi}	$Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}}$
1	10(-1)	10(-1)	100(-1)	3.17	2.83	0.33
2	20(+1)	10(-1)	100(-1)	1.42	2.22	-0.80
3	10(-1)	30(+1)	100(-1)	2.22	2.16	0.05
4	20(+1)	30(+1)	100(-1)	1.62	2.19	-0.57
5	10(-1)	10(-1)	200(+1)	8.74	8.77	-0.03
6	20(+1)	10(-1)	200(+1)	4.32	4.99	-0.67
7	10(-1)	30(+1)	200(+1)	8.73	8.54	0.18
8	20(+1)	30(+1)	200(+1)	4.44	5.39	-0.95
9	6.59(- α)	20(0)	150(0)	2.87	3.48	-0.61
10	23.40(+ α)	20(0)	150(0)	1.82	0.33	1.49
11	15(0)	3.18(- α)	150(0)	3.99	3.59	0.40
12	15(0)	36.81(+ α)	150(0)	3.84	3.37	0.47
13	15(0)	20(0)	65.91(- α)	4.84	4.55	0.29
14	15(0)	20(0)	234.08(+ α)	12.82	12.23	0.58
15	15(0)	20(0)	150(0)	3.81	3.84	-0.03
16	15(0)	20(0)	150(0)	3.83	3.84	-0.01
17	15(0)	20(0)	150(0)	3.82	3.84	-0.02
18	15(0)	20(0)	150(0)	3.82	3.84	-0.02
19	15(0)	20(0)	150(0)	3.82	3.84	-0.02
20	15(0)	20(0)	150(0)	3.82	3.84	-0.02

Tableau IV. 3 : Valeurs des coefficients et l'analyse de la variance (ANOVA).

Paramètres	Coefficients	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
a ₀	3.845		0.002579458	1491	< 0.01 ***
a ₁	-0.939	1.00	0.001711413	-548.76	< 0.01 ***
a ₂	-0.065	1.00	0.001711413	-38.18	< 0.01 ***
a ₃	2.286	1.00	0.001711413	1336	< 0.01 ***
a ₁₁	-0.684	1.02	0.001666017	-410.66	< 0.01 ***
a ₂₂	-0.129	1.02	0.001666017	-77.49	< 0.01 ***
a ₃₃	1.609	1.02	0.001666017	965.55	< 0.01 ***
a ₁₂	0.160	1.00	0.002236068	71.55	< 0.01 ***
a ₁₃	-0.795	1.00	0.002236068	-355.53	< 0.01 ***
a ₂₃	0.108	1.00	0.002236068	48.08	< 0.01 ***

Le résultat du modèle quadratique sous la forme d'ANOVA a montré une faible valeur de probabilité ($p < 0.01$ ***) indiquant que les termes individuels dans le modèle ont une signification sur l'effet d'adsorption. La valeur associée pour le modèle est inférieure à 5% ou 95% de confiance indique que le modèle est considéré comme une signification statistique. La valeur de non-signification est supérieure à 0.05 (tableau IV. 3).

Le facteur d'inflation reste plus proche de 1. On peut dire la matrice d'expériences apporte l'information désirée. L'équation du modèle empirique des résultats expérimentaux du plan composite centré est représentée comme suit :

$$Y_1 = 3.84 - 0.93X_1 - 0.06X_2 + 2.28X_3 + 0.16X_1X_2 - 0.79X_1X_3 + 0.10X_2X_3 - 0.68X_1^2 - 0.12X_2^2 + 1.60X_3^2$$

(± 0.0025) (± 0.0017) (± 0.0017) (± 0.0017) (± 0.0022) (± 0.0022) (± 0.0022)
 (± 0.0016) (± 0.0016) (± 0.0016)

Sur le tableau IV. 4 sont rassemblés les estimations des coefficients de la réponse. La valeur de coefficient de détermination $R^2_{\text{ajusté}}$ est proche de 1, ceci prouve que la qualité du modèle est satisfaisante et que le modèle obtenu décrit convenablement le phénomène étudié.

Pour les coefficients de détermination R^2 qui signifie la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée, dont la valeur est égale à 0.959, ceci implique que le modèle explique 95.9% de la variation de la réponse $Y_1(\%)$.

Tableau IV. 4 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse

Ecart type de la réponse	0.0063245553
R^2	0.959
$R^2_{\text{Ajusté}}$	0.922
R^2_{pred}	0.686
PRESS	44.93485
Nombre de degrés de liberté	5

Pour confirmer que le modèle décrit bien les variations des réponses, il faut s'assurer que localement, les résidus ne sont pas anormalement élevés. La normalité de la distribution des résidus est une hypothèse importante de la méthode des moindres carrés. Compte tenu du nombre d'essais présents dans un plan d'expériences, on utilise généralement la méthode graphique d'Henry (Figure IV. 1).

Chaque point de la figure IV. 1 représente la valeur du résidu en un point du plan d'expériences. Si les résidus suivent une distribution normale, les points sont presque alignés dans un graphe "gauss arithmétique".

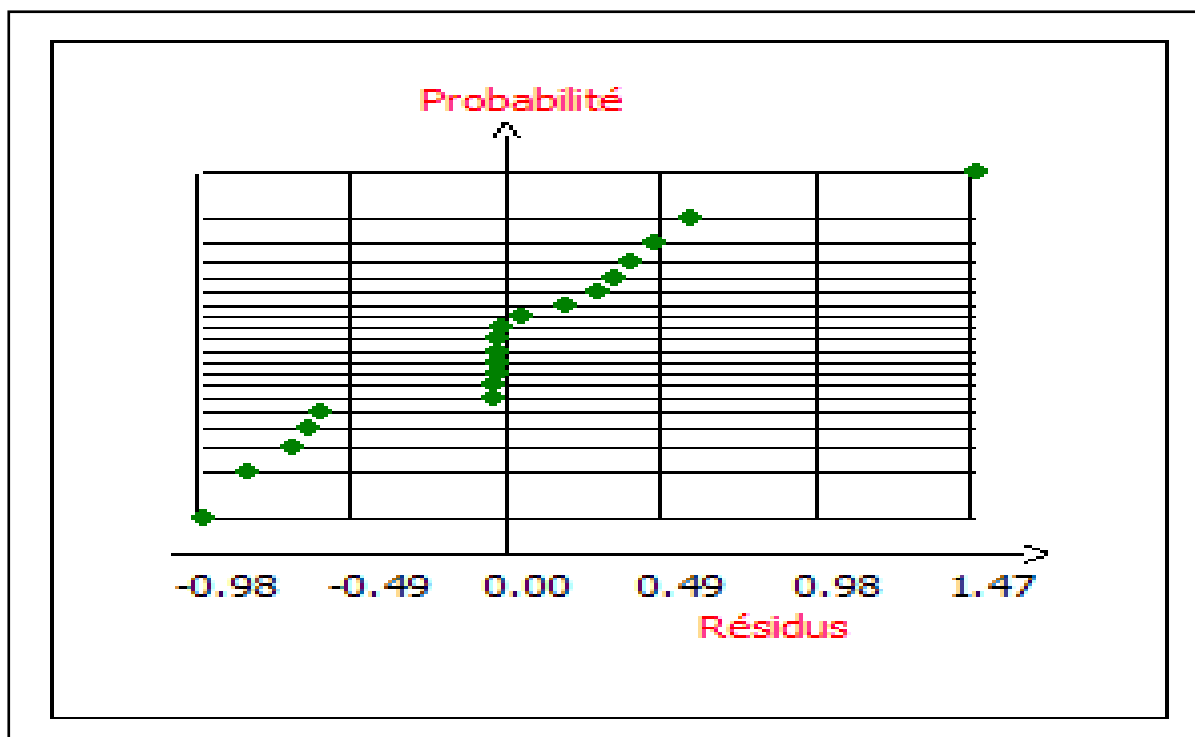


Figure IV.1 : Probabilité normale par rapport à l'erreur résiduelle sur Y_1 .

IV.3.1.2 Optimisation de la réponse de processus d'adsorption

Les résultats expérimentaux de l'adsorption des ions nickel (II) sur le phosphogypse ont permis d'obtenir les surfaces de réponse du plan composite centré illustrées par les figures (IV.2), (IV.3) et (IV.4). L'exploitation des graphes permet de déterminer les conditions optimales de l'adsorption des ions nickel (II). En fixant le niveau d'une variable indépendante au centre du domaine expérimental, il est possible de suivre l'évolution de deux autres variables et leur influence sur la quantité d'adsorption.

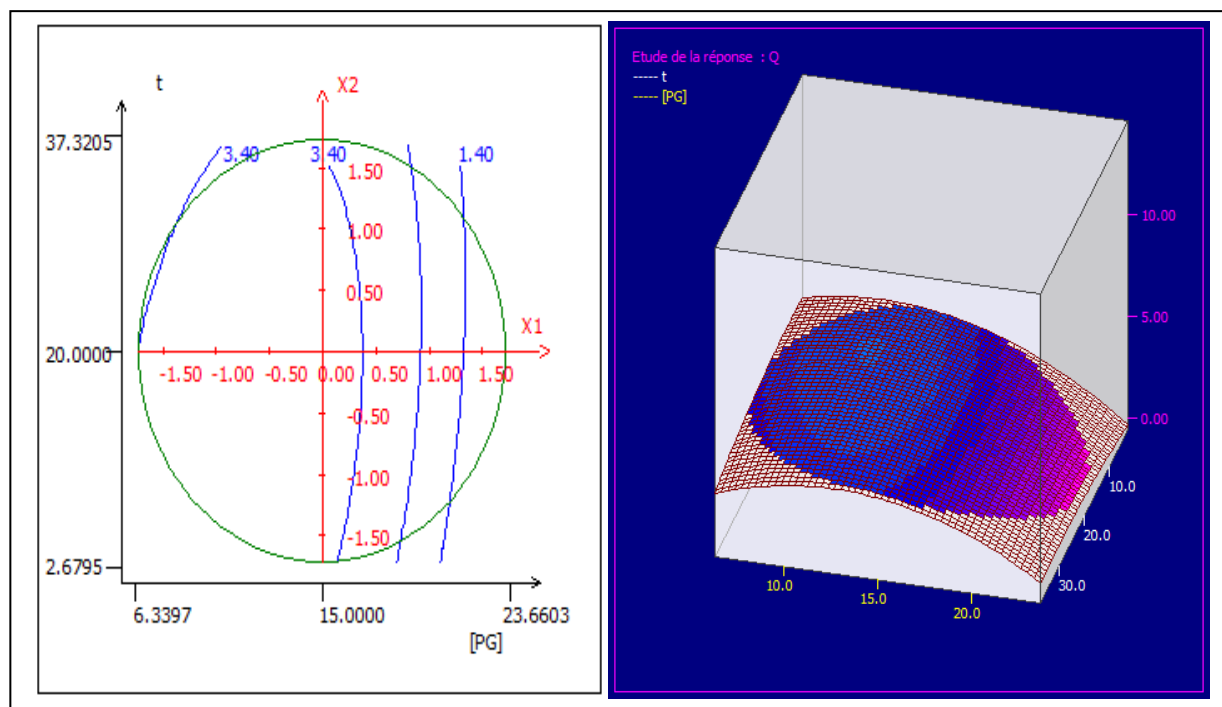


Figure IV.2 : Surface de réponses pour l'effet de la concentration d'adsorbant et du temps de contact sur la quantité d'adsorption (mg/g) (La concentration initiale de Ni (II) avec $C_0 = 150 \text{ mg / L}$).

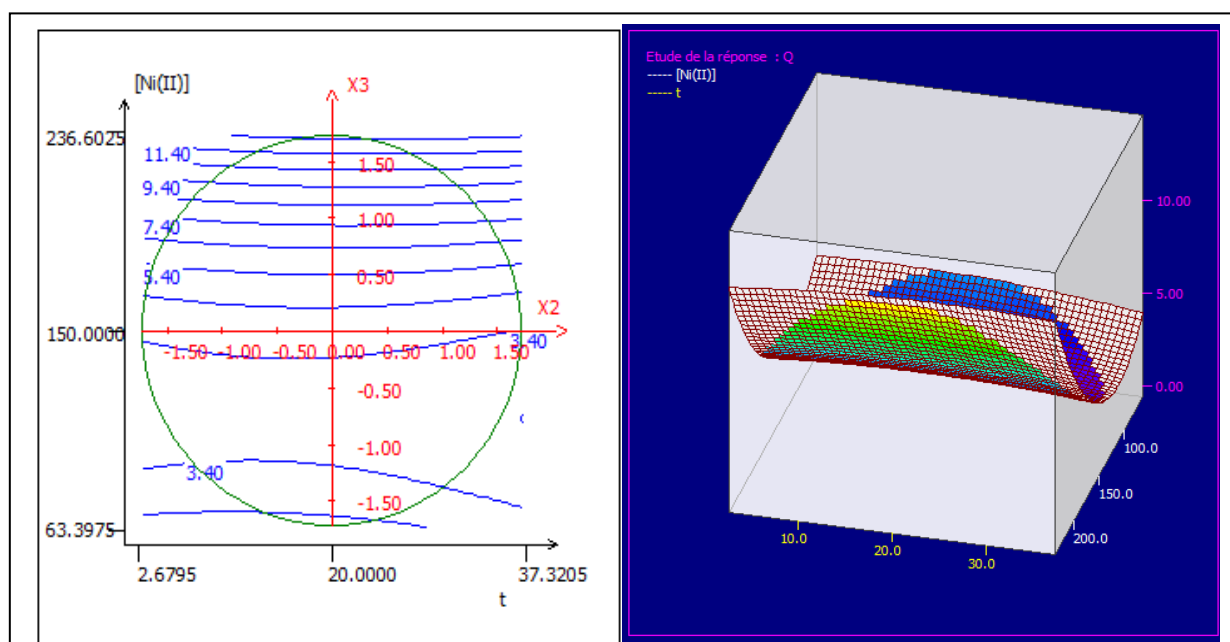


Figure IV.3 : Surface de réponses pour l'effet du temps de contact et la concentration initiale de Ni (II) sur la quantité d'adsorption (mg/g) (La concentration d'adsorbant ($[PG] = 15 \text{ g / L}$)).

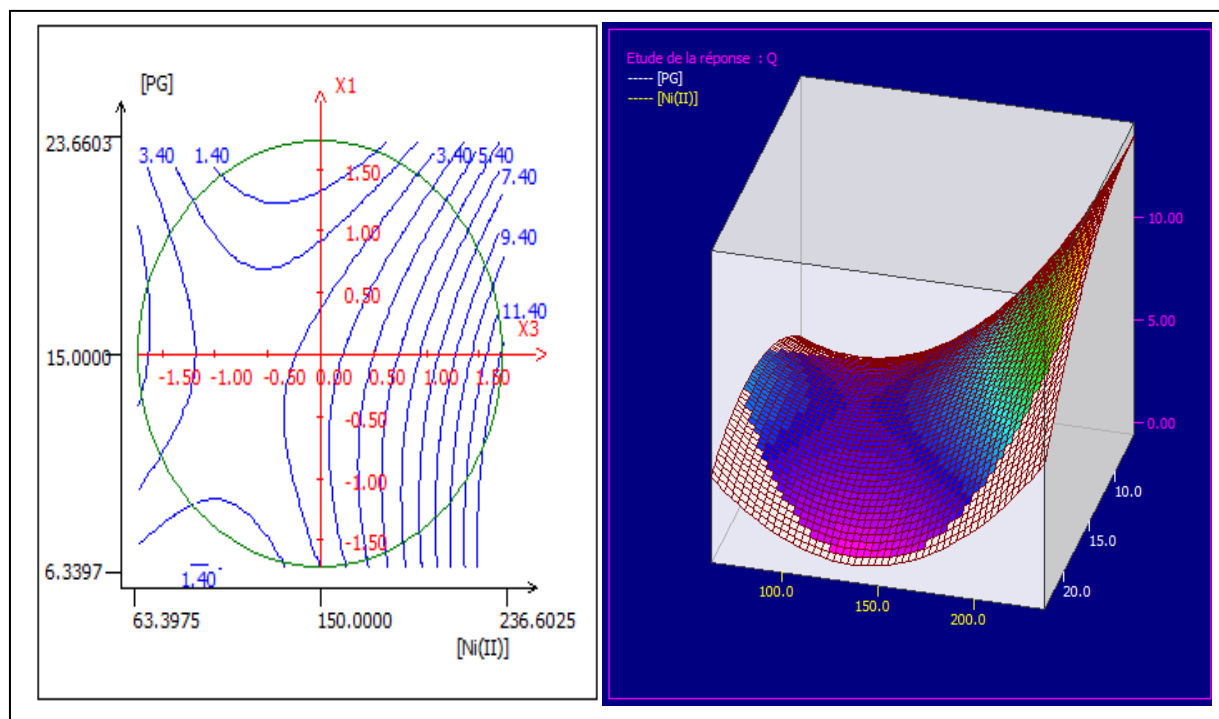


Figure IV.4 : Surface de réponses pour l'effet de la concentration initiale de Ni (II) et de la concentration d'adsorbant sur la quantité d'adsorption (mg/g) (Le temps de contact (t) = 20 min).

Ces graphes représentent l'effet des trois paramètres, la concentration de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale des ions nickel (II). En effet, la figure IV.2 illustre l'effet du temps de contact et la concentration de l'adsorbant sur la quantité d'adsorption, la valeur de la concentration initiale étant fixée au centre du domaine expérimental. D'après cette figure, les meilleures quantités adsorbées Q_e (mg/g) sont obtenues pour de faibles valeurs de la concentration de l'adsorbant et le temps de contact.

La figure IV.3 montre que l'évolution de la quantité d'adsorption en fonction de temps de contact et la concentration initiale des ions nickel. La valeur de la concentration de l'adsorbant étant fixée au centre du domaine expérimental. On constate que les meilleures quantités adsorbées sont obtenues pour des valeurs élevées de la concentration initiale des ions nickel et pour des valeurs de temps de contact minimales. La même observation pour l'interaction

entre la concentration initiale des ions nickel et la concentration de l'adsorbant (le temps de contact fixée au centre du domaine expérimental) (Figure IV.4).

Le maximum de l'adsorption des ions nickel sur le phosphogypse est obtenu à une concentration de l'adsorbant de 13.90 g/L, un temps de contact de 18 min et une concentration initiale des ions nickel de 111.80 mg/L, pour une élimination des ions nickel de $Q_e = 3.08 \text{ mg/g } (\pm 0.01)$.

Pour confirmer ce résultat, l'équation du modèle mathématique de polynôme de second degré a été utilisée pour indiquer la direction dans laquelle les variables doivent être modifiées afin d'optimiser l'efficacité d'élimination de Ni (II). Une combinaison de valeurs expérimentales optimales sous forme codée a été trouvée pour chaque paramètre par des différentiels pour l'efficacité d'élimination de Ni (II) comme suit :

$$Y_1 = 3.84 - 0.93X_1 - 0.06X_2 + 2.28X_3 + 0.16X_1X_2 - 0.79X_1X_3 + 0.10X_2X_3 - 0.68X_1^2 - 0.12X_2^2 + 1.60X_3^2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Y_1}{\partial X_1} = 0 \rightarrow -0.93 + 0.16X_2 - 0.79X_3 - 1.36X_1 = 0 \\ \frac{\partial Y_1}{\partial X_2} = 0 \rightarrow -0.06 + 0.16X_1 + 0.10X_3 - 0.24X_2 = 0 \\ \frac{\partial Y_1}{\partial X_3} = 0 \rightarrow 2.28 - 0.79X_1 + 0.10X_2 + 3.2X_3 = 0 \end{array} \right\}$$

Un système de trois équations avec 3 inconnus dont la résolution donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = -0.21 \text{ (valeur codée)} = 13.90 \text{ (valeur réelle)} \\ X_2 = -0.19 \text{ (valeur codée)} = 18.02 \text{ (valeur réelle)} \\ X_3 = -0.76 \text{ (valeur codée)} = 111.80 \text{ (valeur réelle)} \end{array} \right\}$$

Ainsi, les conditions de travail au point optimal pour l'efficacité d'élimination des ions nickel (II) sur le phosphogypse ont été déterminées comme suit :

$$[\text{PG}] = 13.90 \text{ g/L}$$

$$t = 18.02 \text{ min}$$

$$[\text{Ni(II)}] = 111.80 \text{ mg/L}$$

IV.3.2 Cas de l'adsorption des ions lanthane (III) sur le phosphogypse

IV.3.2.1 Modélisation et analyse statistique

Les expériences sont réalisées dans des conditions expérimentales décrites dans les parties précédentes pour évaluer les effets des trois paramètres indépendants, la concentration de l'adsorbant (X_1), le temps de contact (X_2) et la concentration initiale des ions lanthane (X_3).

La quantité d'adsorption Q_e (mg/g) de chaque expérience est mentionnée dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Matrice d'expériences de l'adsorption du lanthane sur le phosphogypse obtenu avec le plan composite centré.

Expériences	Variables			Réponse Q_e (mg/g)		
	X_1 ([PG])	X_2 (t)	X_3 ([La(III)])	$Y_{\text{expérimentale}}$	$Y_{\text{calculée}}$	$Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}}$
1	10(-1)	10(-1)	100(-1)	9.14	9.50	-0.36
2	20(+1)	10(-1)	100(-1)	4.43	4.18	0.25
3	10(-1)	30(+1)	100(-1)	8.94	9.33	-0.39
4	20(+1)	30(+1)	100(-1)	4.21	4.12	0.08
5	10(-1)	10(-1)	200(+1)	17.85	17.91	-0.06
6	20(+1)	10(-1)	200(+1)	8.42	8.00	0.41
7	10(-1)	30(+1)	200(+1)	17.44	17.67	-0.23
8	20(+1)	30(+1)	200(+1)	8.26	7.88	0.38
9	6.59(- α)	20(0)	150(0)	19.23	18.59	0.63
10	23.40(+ α)	20(0)	150(0)	5.21	5.87	-0.66
11	15(0)	3.18(- α)	150(0)	8.98	9.10	-0.12
12	15(0)	36.81(+ α)	150(0)	8.96	8.86	0.09
13	15(0)	20(0)	65.91(- α)	3.08	2.82	0.25
14	15(0)	20(0)	234.08(+ α)	12.7	13.06	-0.28
15	15(0)	20(0)	150(0)	7.93	7.93	0.00
16	15(0)	20(0)	150(0)	7.93	7.93	-0.00
17	15(0)	20(0)	150(0)	7.92	7.93	-0.01
18	15(0)	20(0)	150(0)	7.91	7.93	-0.01
19	15(0)	20(0)	150(0)	7.95	7.93	0.02
20	15(0)	20(0)	150(0)	7.94	7.93	0.01

L'analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du lanthane sur le phosphogypse est donnée sur le tableau IV.6.

Tableau IV. 6 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption de lanthane sur le phosphogypse.

Paramètres	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
a_0	7.93087		0.0043325676	1831	< 0.01 ***
a_1	-3.77972	1.00	0.0031044476	-1217.52	< 0.01 ***
a_2	-0.07398	1.00	0.0031044476	-23.83	< 0.01 ***
a_3	3.04331	1.00	0.0031044476	980.31	< 0.01 ***
a_{11}	1.52217	1.01	0.0029612704	514.03	< 0.01 ***
a_{22}	0.37259	1.01	0.0029612704	125.82	< 0.01 ***
a_{33}	0.00419	1.01	0.0029612704	1.41	20.7
a_{12}	0.02938	1.00	0.0040561535	7.24	0.0352 ***
a_{13}	-1.14613	1.00	0.0040561535	-282.56	< 0.01 ***
a_{23}	-0.01663	1.00	0.0040561535	-4.10	0.637 **

D'après les résultats de l'analyse statistique, le coefficient a_{33} est considéré comme non influent sur la réponse puisque la valeur de la significativité pour ce coefficient est supérieure à 5%. Ce coefficient doit être supprimé pour améliorer la qualité prédictive du modèle. Les autres coefficients sont à conserver puisque la valeur de significativité souvent inférieur à 5% ($p < 0.01$ ***).

Le facteur d'inflation reste proche de 1 pour chaque coefficient, dans ce cas la matrice d'expériences apporte l'information désirée. L'équation obtenue en termes de facteurs réels est représentée comme suit :

$$Y_2 = 7.93 - 3.77X_1 - 0.07X_2 + 3.04X_3 + 0.02X_{12} - 1.14X_{13} - 0.01X_{23} + 1.52X_1^2 + 0.37X_2^2$$

$(\pm 0.0043) \quad (\pm 0.0031) \quad (\pm 0.0031) \quad (\pm 0.0031) \quad (\pm 0.0040) \quad (\pm 0.0040) \quad (\pm 0.0040) \quad (\pm 0.0029)$

L'analyse statistique de la réponse ainsi que les valeurs des coefficients de détermination R^2 , $R^2_{\text{Ajusté}}$ et R^2_{pred} du modèle sont regroupées dans le tableau IV. 7.

Tableau IV. 7 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse.

Ecart Type de la réponse	0.011472534
R^2	0.995
$R^2_{\text{Ajusté}}$	0.991
R^2_{pred}	0.964
PRESS	13.335359
Nombre de degrés de liberté	6

D'après les résultats du test statistique, on constate que le modèle mathématique pour la réponse Y_1 est validé : R^2 , $R^2_{\text{Ajusté}}$ et R^2_{pred} proche de 1.

La figure IV.5 représente l'évolution de la probabilité normale en fonction de l'erreur résiduelle. Cette figure représente la droite d'Henry, dont les points sont presque alignés. Ceci explique que les résidus suivent une distribution normale.

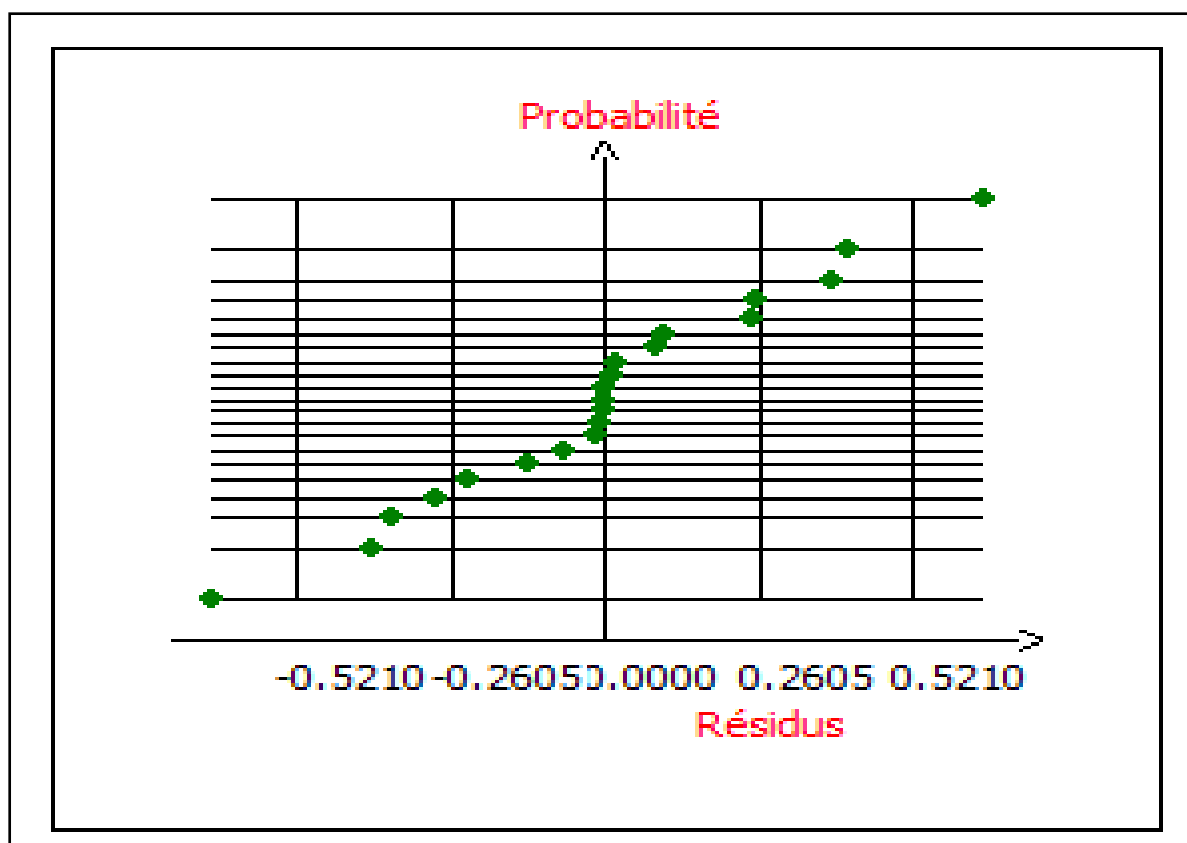


Figure IV.5 : Probabilité normale par rapport à l'erreur résiduelle sur Y_2 .

IV.3.2.2 Optimisation de la réponse de processus d'adsorption

Les figures IV.6, IV.7 et IV.8 représentent les surfaces de réponses dont l'optimum cherché pour le cas de l'adsorption des ions lanthane (III) sur le phosphogypse.

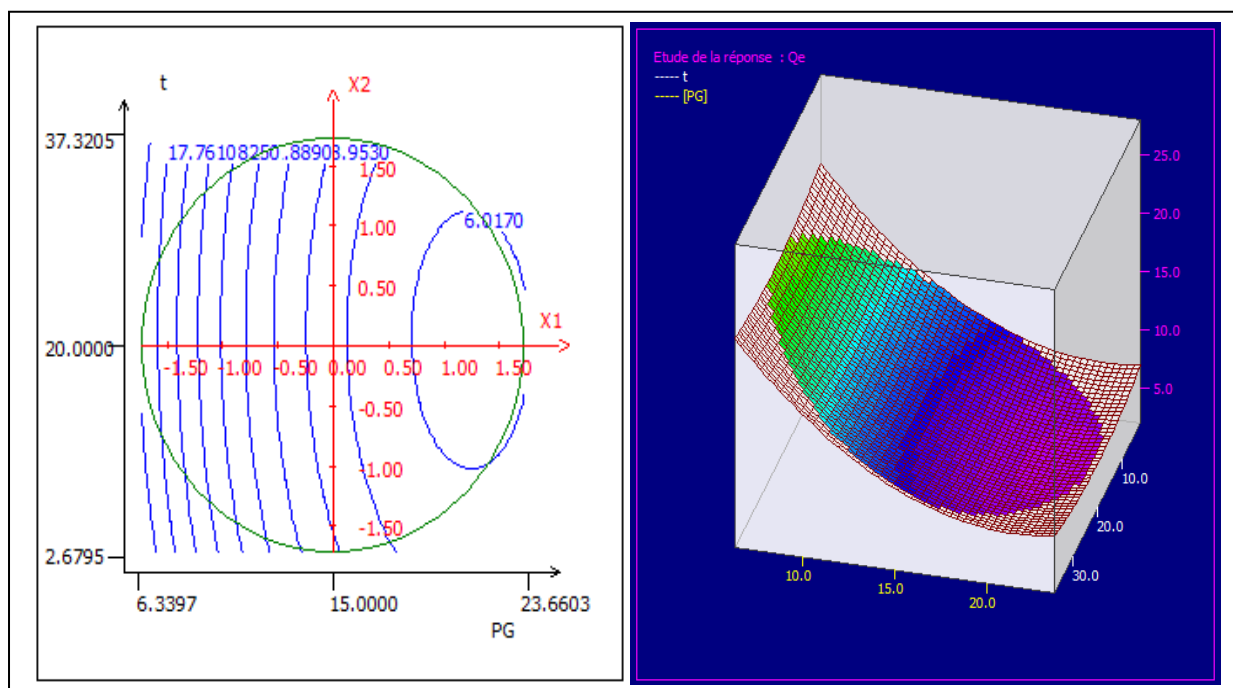


Figure IV.6 : Surfaces de réponses pour l'effet de la concentration

d'adsorbant et du temps de contact sur la quantité d'adsorption (mg/g) (La concentration initiale de La (III) $C_0 = 150 \text{ mg / L}$).

La figure IV.6 représente les courbes d'isoresponses d'une réponse Q_e (mg/g) (en bleu) en fonction de deux variable qui sont la concentration de l'adsorbant (X_1) et le temps de contact (X_2); avec la concentration initiale des ions lanthane (X_3) fixée au centre du domaine ($[\text{La (III)}] = 150 \text{ mg/L}$). Cette figure montre que la valeur de la réponse Q_e décroît avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant. Le temps de contact n'a aucune influence sur cette réponse et que la valeur maximale de la quantité d'adsorption (Q_e en mg/g) est obtenue pour une valeur du [PG] de 7.4 g/L.

La figure IV.7 représente la surface de réponse, d'une réponse Y_2 en fonction de deux variables qui sont le temps de contact et la concentration initiale des ions lanthane avec la concentration de l'adsorbant qui est fixée au centre du domaine expérimental. D'après l'allure de la surface de la réponse, on constate que plus la concentration initiale des ions lanthane augmente plus la quantité d'adsorption Q_e (mg/g) augmente, il passe par la suite de la valeur de

3.08 mg/g pour une concentration initiale des ions lanthane de 65.91 mg/L à une valeur de 19.23 mg/g pour une concentration initiale des ions lanthane de 150 mg/L. Les résultats montrent que la valeur maximale de la quantité d'adsorption ($Q_e = 12.12$ mg/g) est obtenue pour $[La(III)] = 217.4$ mg/L.

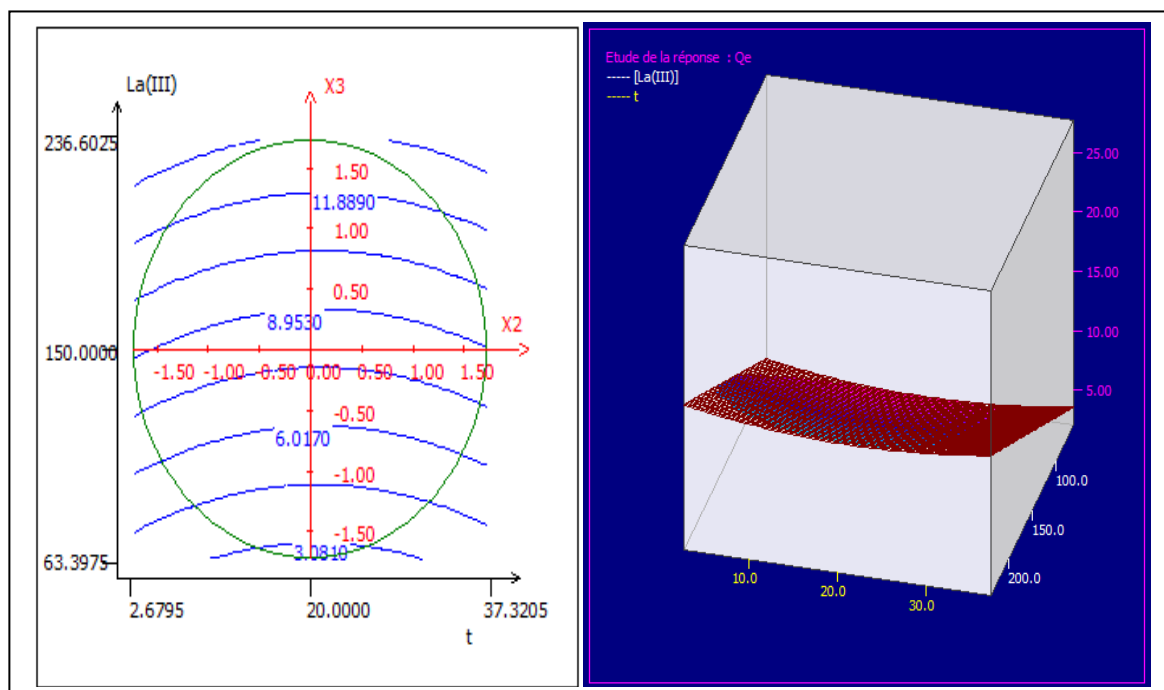


Figure IV.7 : Surfaces de réponses pour l'effet du temps de contact et la concentration initiale de La (III) sur la quantité d'adsorption (mg/g) (La concentration d'adsorbant $[PG] = 15$ g/L).

La figure IV.8 illustre l'effet de la concentration de l'adsorbant et de la concentration initiale des ions lanthane en fonction de la quantité d'adsorption en maintenant le temps de contact au centre du domaine expérimental. La quantité d'adsorption Q_e (mg/g) dans ce cas augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions lanthane et la diminution de la concentration d'adsorbant. On peut conclure que la valeur maximale de la quantité d'adsorption est obtenue pour $[La(III)] = 217.4$ mg/L et pour une valeur du $[PG]$ de 7.4 g/L.

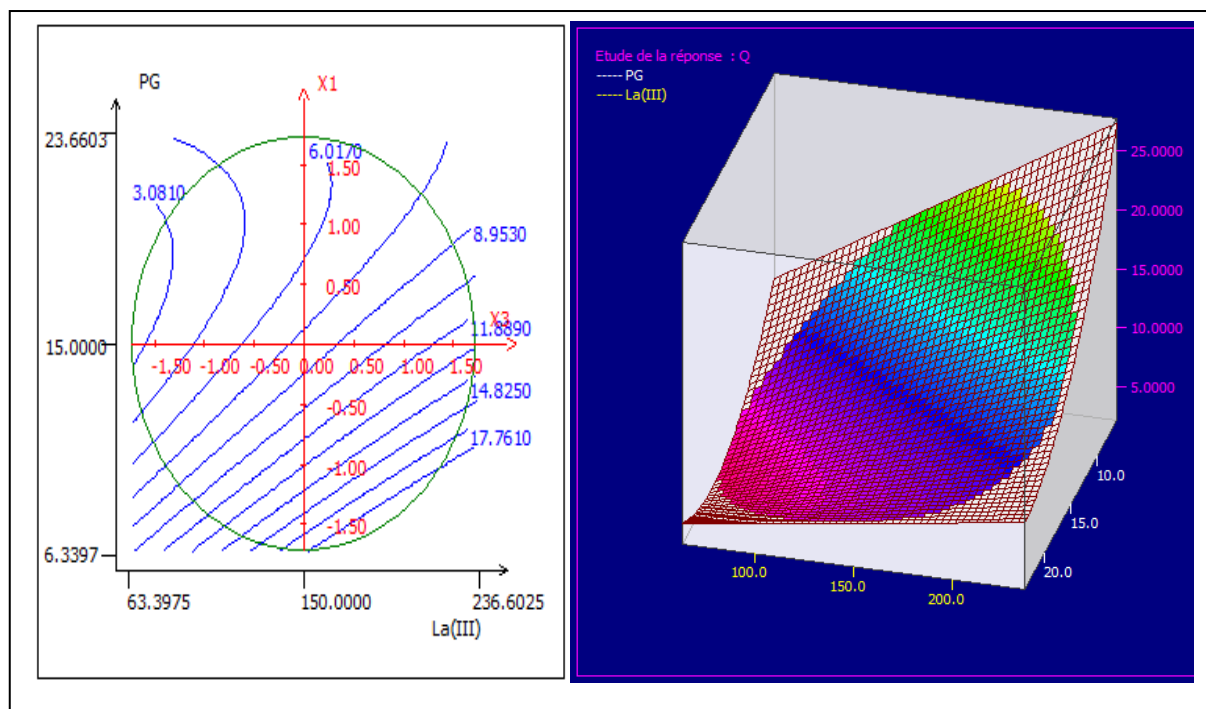


Figure IV.8 : Surface de réponses pour l'effet de la concentration initiale de La (III) et de la concentration d'adsorbant sur la quantité d'adsorption (mg/g) (Le temps de contact (t) = 20 min).

Pour confirmer ce résultat, l'équation du modèle mathématique Y_2 de polynôme de second degré est utilisée pour trouver les conditions d'élimination des ions lanthane sur le phosphogypse.

$$Y_2 = 7.93 - 3.77X_1 - 0.07X_2 + 3.04X_3 + 0.02 X_1X_2 - 1.14X_1X_3 - 0.01X_2X_3 + 1.52X_1^2 + 0.37X_2^2$$

Une combinaison de valeurs expérimentales optimales sous forme codée a été trouvée pour chaque paramètre par des différentiels pour l'efficacité d'élimination de La (III) comme suit:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Y_2}{\partial X_1} = 0 \rightarrow X_1 = -1.51 \text{ (valeur codée)} = 7.4 \text{ (valeur réelle)} \\ \frac{\partial Y_2}{\partial X_2} = 0 \rightarrow X_2 = -0.002 \text{ (valeur codée)} = 20 \text{ (valeur réelle)} \\ \frac{\partial Y_2}{\partial X_3} = 0 \rightarrow X_3 = 1.347 \text{ (valeur codée)} = 217.4 \text{ (valeur réelle)} \end{array} \right\}$$

D'une manière générale, la réponse atteint la valeur maximale de $Q_e = 12.12 \text{ mg/g}$ (± 0.02) lorsque la concentration de l'adsorbant est de 7.4 g/L , le temps de contact est de 20 min et la concentration des ions lanthane est de 217.4 mg/L .

Conclusion

La modélisation et l'optimisation de la quantité adsorbée des ions métalliques de nickel (II) et lanthane (III) par le phosphogypse sont étudiées. La méthodologie de surface de réponse associée avec le plan composite centré a été utilisée pour étudier les influences des trois facteurs d'entrée : la concentration de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiales des ions métalliques Ni (II) et La (III) sur la réponse qui est la quantité d'adsorption Q_e (mg/g).

La matrice utilisée se compose de 20 expériences, les analyses mathématiques et statistiques des 20 valeurs mesurées pour chacune des réponses ont permis de calculer dans un premier temps les coefficients du modèle et dans un deuxième temps d'affiner ce modèle en maximisant leur qualité descriptive et prédictive. A la fin, les meilleurs modèles qui permettent de décrire les réponses moyennes prédites s'écrivent sous la forme :

$$Y_1 = 3.84 - 0.93X_1 - 0.06X_2 + 2.28X_3 + 0.16 X_1X_2 - 0.79X_1X_3 + 0.10X_2X_3 - 0.68X_1^2 - 0.12X_2^2 + 1.60X_3^2$$

(± 0.0025) (± 0.0017) (± 0.0017) (± 0.0017) (± 0.0022) (± 0.0022) (± 0.0022) (± 0.0016) (± 0.0016) (± 0.0016)

$$Y_2 = 7.93 - 3.77X_1 - 0.07X_2 + 3.04X_3 + 0.02 X_{12} - 1.14X_{13} - 0.01X_{23} + 1.52X_1^2 + 0.37X_2^2$$

(± 0.0043) (± 0.0031) (± 0.0031) (± 0.0031) (± 0.0040) (± 0.0040) (± 0.0040) (± 0.0029) (± 0.0029)

Ces modèles traduisent la capacité d'adsorption (Q_e) du nickel (Y_1) et du lanthane (Y_2). Les prédictions données par le modèle ont alors été comparées aux résultats réels, obtenus par expérimentation en ces mêmes points. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Valeurs optimales des paramètres.

Paramètres	Variable codée	Valeurs optimales pour adsorption du nickel	Valeurs optimales pour adsorption du lanthane
[PG] (g/L)	X ₁	13.90	7.4
T (min)	X ₂	18.02	20
Ions métalliques (mg/L)	X ₃	118.80	217.4

Les résultats de cette étude montrent que la meilleure condition pour éliminer les ions nickel par le phosphogypse est de prendre la concentration de l'adsorbant de 13.90 g/L, le temps de contact de 18.02 min et la concentration initiale des ions nickel de 118.80 mg/L pour une élimination des ions nickel de $Q_e=3.08$ mg/g (± 0.01). Par contre, les conditions maximales de l'adsorption des ions lanthane sur le phosphogypse est obtenu à une concentration de l'adsorbant de 7.4 g/L, un temps de contact de 20 min et une concentration initiale des ions lanthane de 217.4 mg/L, pour une élimination des ions lanthane de $Q_e=12.12$ mg/g (± 0.02).

Dans les deux cas le coefficient de détermination est à proche de 1, indiquant un bon ajustement qualitatif de modèle mathématique de polynôme de second degré aux résultats expérimentaux.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est consacré à une étude de valorisation du phosphogypse pour éliminer deux métaux de valences différentes, tel que le nickel (II) et le lanthane (III) des effluents liquides.

Après une étude bibliographique, la caractérisation physico-chimique du phosphogypse produit par voie humide a été étudiée avant de l'utiliser comme un adsorbant. Pour ce faire, différentes techniques ont été employées, telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

En effet, les analyses par la diffraction des rayons (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR) montrent que les principaux constituants du phosphogypse sont le sulfate de calcium di-hydrate, hemihydrate et la brushite. Par ailleurs, l'insertion des ions métalliques Ni (II) et La (III) au cours de la synthèse a montré des variations d'intensité et des déplacements de quelques bandes de vibration du phosphogypse qui prouve l'apparition d'autre phases et que ces deux ions sont bien associés à la surface du phosphogypse.

L'étude de l'adsorption des cations métalliques par le phosphogypse a montré que le processus d'adsorption est très rapide. L'équilibre est atteint après 30 min pour le cas des ions nickel et 5 min pour les ions lanthane et la vitesse d'adsorption s'avère suivre le modèle pseudo-second ordre. L'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du nickel sur le phosphogypse. Par contre, le modèle de Freundlich peut décrire mieux l'adsorption des ions lanthane (III).

Par ailleurs, il a été montré aussi que le processus d'adsorption dépend du pH de la solution et que la quantité d'adsorption de ces métaux augmente avec l'augmentation du pH.

La quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, ce qui suggère que le phénomène d'adsorption est endothermique. Le suivi

thermodynamique a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G^0 < 0$), irréversible ($\Delta S^0 > 0$) et endothermique ($\Delta H^0 > 0$).

La modélisation et l'optimisation de la quantité d'adsorption à l'aide de la méthodologie de surface de réponse basée sur la matrice de Plan Composite Centré sont appliquées pour optimiser les effets de trois facteurs : la concentration de l'adsorbant (X_1), le temps de contact (X_2) et la concentration initiale des ions métalliques nickel (II) et lanthane (III) (X_3) par le phosphogypse. Les résultats obtenus montrent que, le facteur d'inflation et l'analyse statistique pour les deux ions métalliques est proche de 1 pour chaque coefficient, et que, le modèle polynomial de second ordre peut décrire correctement les données expérimentales.

- Le modèle d'adsorption des ions nickel (II) sur le phosphogypse :

$$Y_1 = 3.84 - 0.93X_1 - 0.06X_2 + 2.28X_3 + 0.16 X_1X_2 - 0.79X_1X_3 + 0.10X_2X_3 - 0.68X_1^2 - 0.12X_2^2 + 1.60X_3^2$$

- Le modèle d'adsorption des ions lanthane (III) sur le phosphogypse :

$$Y_2 = 7.93 - 3.77X_1 - 0.07X_2 + 3.04X_3 + 0.02 X_1X_2 - 1.14X_1X_3 - 0.01X_2X_3 + 1.52X_1^2 + 0.37X_2^2$$

Une bonne condition pour la meilleure quantité adsorbée des ions nickel qui est de 3.08 mg/g (± 0.01) nécessite une concentration de l'adsorbant faible ([PG]= 13.90 g/L), un temps de contact de 18 min et une concentration initiale des ions de nickel de 111.80 mg/L. Par contre, la meilleure quantité d'adsorption des ions lanthane qui est de 12.12 mg/g (± 0.02) nécessite une concentration de l'adsorbant de 7.4 g/L, un temps de contact égal à 20 min et une concentration des ions lanthane de 217.4 mg/L. D'après le traitement de ces résultats, on peut conclure que 1kg de phosphogypse peut adsorber 3g des ions nickel et 12 g des ions lanthane.

L'enjeu étant de déterminer si le phosphogypse peut être utilisé comme matériau de décontamination des ions Ni(II) et La(III) des effluents liquides et de le valoriser du point de vue économique.

La méthodologie utilisée au cours de cette étude, allant de la synthèse et la caractérisation du phosphogypse à l'évaluation quantitative et qualitative de la capacité d'adsorption, a prouvé que l'utilisation du phosphogypse comme matériau de décontamination dépend de la capacité de fixation des ions métalliques.

Perspectives:

Les perspectives susceptibles de mettre en valeur les résultats trouvés :

- La réalisation d'essais à l'échelle pilote afin de tester l'efficacité au niveau industriel.
- Une étude plus approfondie sera poursuivie afin de mieux comprendre le mécanisme opérationnel de procédé de dépollution ainsi la récupération des métaux lourds.
- Elaboration des filtres à base de phosphogypse.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **Z. REDDAD, C. GERENTE, Y. ANDRES, P. LE CLOIREC, (2002).** Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*. 36(9), 2067–2073.
- [2] **P.B. TCHOUNWOU, C.G. YEDJOU, A.K. PATLOLLA, D.J. SUTTON, (2012).** Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. 101, 133-164.
- [3] **S. WANG, X. SHI, (2001).** Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis, *Molecular and Cellular Biochemistry*. 222, 3-9.
- [4] **F. FU, Q. WANG, (2011).** Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 92(3), 407-418.
- [5] **H.A. HEGAZI, (2013).** Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *Housing and Building National Research Center (HBRC Journal)*. 9 (3), 276-282.
- [6] **J.H. HARKER, J.F. RICHARDSON, J.F. BACKHURST, (2002).** Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5^{ème} édition, Edition Butter worth Heinemann.
- [7] **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 de l'université de NICE-SOPHIA ANTIPOLIS.
- [8] **G. J. Mc. DOUGALL, R.D. HANCOCK, (1980).** Activated carbons and gold- a literature survey. *Minerals Science and Engineering*, 12(2), 85-99.

- [9] **O. JOSEPH, (2009).** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat de l'université de Lyon, France.
- [10] **J.M. COULSON, J.F. RICHARDSON, (1979).** Chemical Engineering, vol 3, 2nd Edition.
- [11] **B. KASPRZYK-HORDERN, (2004).** Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment - a review. Advances in Colloid and Interface Science, 110, 19 - 48.
- [12] **L.M. SUN, F. MEUNIER, (2003).** Adsorption : aspects théoriques. Les techniques de l'ingénieur- Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2730.
- [13] **H. SFAR FELFOUL, M. BEN OUEZDOU, P. CLASTRES, A. CARLES-GIBERGUES, (2002).** Propriétés et perspectives de valorisation du phosphogypse l'exemple de la Tunisie. Conférence: International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management. Tunis, Volume: Part 1, pp. 510-520.
- [14] **W.F. CHANG, M.I. MANTELL, (1990):** Engineering properties and construction applications of phosphogypsum, Florida Institute Phosphate Research (FIPR) publication n° 01-068-070, University of Miami, ISBN 87024-328-4.
- [15] **A. EL CADI, (2013).** Evaluation du degré de transformation de la matière organique dans le phosphogypse et la mousse : indicateur de la pollution. Thèse de doctorat de l'université Abdelmalek Essaadi. Faculté des Sciences et Techniques – Tanger.
- [16] **H. SFAR FELFOUL, M. BEN OUEZDOU, N. REGUIGUI, P. CLASTRES, (2007).** Valorisation du phosphogypse en technique

routière. Cinquième Congrès Arabe des Sciences des Matériaux. Gabès, Tunisie.

- [17] **M. SCHAEFFNER, (1978).** Premiers résultats relatifs aux conditions de stockage et d'utilisation du phosphogypse dans les remblais routiers, LPC, numéro spécial VII, Paris, France.
- [18] **S. MANGIN, et al, (1978).** Le phosphogypse-utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière, SPECIAL VII.
- [19] **A. MOUTAOUAKIL, J.L. PINEAU, K. LAHLOU, (2003).** La recherche d'un procédé viable de valorisation d'un phosphogypse provenant de l'industrie phosphatière marocaine. Déchets - revue francophone d'écologie industrielle - n° 29 - 1^{er} trimestre - 30-35.
- [20] **M. RENTERIA-VILLALOBOS, I. VIOQUE, J. MANTERO, G. MANJON, (2010).** Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. Journal of Hazardous Materials, 181, 193-203.
- [21] **V. BOURGIER, (2007).** Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypse et la réactivité des phosphoplâtres. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. p 26.
- [22] **A.J.G. SANTOS, B.P. MAZZILLI, D.I.T. FAVARO, P.S.C. SILVA, (2006).** Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. Journal of Environmental Radioactivity, 87, 52–61.

- [23] **T. KURYATNYK, (2007).** Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium par ajout de clinker sulfo-alumineux. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [24] **B. ROUIS, (1991).** Contribution à l'utilisation de sous-produits industriels, application au cas du phosphogypse de Sfax, Thèse de doctoral de spécialité de l'Université de Joseph Fourier, Grenoble, France.
- [25] **P.M. RUTHERFORD, M.J. DUDAS, R.A. SAMEK, (1994).** Environmental impact of phosphogypsum. The Science of the total environment, 149, 1-38.
- [26] **I. TRABELSI, (1992).** Activation du phosphogypse pour son utilisation dans des couches de fondation, Rapport interne, ENIS, Sfax, Tunisie.
- [27] **C. MARTIAS, (2011).** Synthèse et caractérisation de matériaux composites à base de sulfate de calcium destinés à la protection incendie. Thèse de doctorat de l'Université du Sud Toulon.
- [28] **A. NANNI, W. F. CHANG, (1989).** Phosphogypsum-Based Roller Compacted Concrete. Concrète International, 11(11), 48 - 64.
- [29] **S. KLINGHOFFER, (1977).** Production d'acide sulfurique et du ciment à partir du phosphogypse, Consultant de l'ONUDI, Centre National d'Etudes Industrielles, Tunis.
- [30] **Y. ENNACIRI, M. BETTACH, A. CHERRAT, A. ZEGZOUTI, (2016).** Conversion of phosphogypsum to sodium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution. Journal of Materials and Environmental Sciences, 7 (6), 1925-1933.

- [31] **N. FEKI, (1991)** .Utilisation du phosphogypse en assise de chaussées. Projet de fin d'études de la filière longue, Génie Géologique, ENIS, Sfax, Tunisie, p 93.
- [32] **N. BALKAYA, H. CESUR, (2003)**. Influence of operating parameters on lead removal from wastewater by phosphogypsum, *Environmental Technology*. 24, 727–733.
- [33] **N. BALKAYA, H. CESUR, (2008)**. Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum. *Chemical Engineering Journal*, 140, 247–254.
- [34] **H. CESUR, N. BALKAYA, (2007)**. Zinc removal from aqueous solution using an industrial by-product phosphogypsum. *Chemical Engineering Journal*, 131, 203–208.
- [35] **D. CHAFIK, R. BCHITOU, A. BOUHAOUSS, (2014)**. Modeling and optimization of the adsorption and the removal of Cd (II) from aqueous solution by phosphogypsum. *Asian Journal of Chemistry*, 26 (24), 8589-8592.
- [36] **D. CHAFIK, R. BCHITOU, A. BOUHAOUSS, (2014)**. The Removal of Zinc in an Aqueous Solution by the Phosphogypsum: Modeling and Optimizing. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 8(2), 331–335.
- [37] **D. CHAFIK, R. BCHITOU, A. BOUHAOUSS, (2014)**. Application of Box-Behnken Design for the removal of copper in aqueous solutions by phosphogypsum. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (5), 1605–1610.
- [38] **M. SCHAEFFNER, (1978)**. Premiers résultats relatifs aux conditions de stockage et d'utilisation du phosphogypse dans les remblais routiers, LPC, numéro spécial VII, Paris.

- [39] **P. ANDRIEUX, B. BIVERT, R. DRON, (1978).** Utilisation du phosphogypse en assises traitées aux liants hydrauliques. Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées. Spécial VII. Le phosphogypse, pp. 54-68.
- [40] **J.H. COLOMBEL, (1978).** Utilisation du phosphogypse en assises traitées aux liants hydrauliques. Le phosphogypse; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière, LCPC (ed), Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII, Chapitre II.1, pp 16-43.
- [41] **D. PUIATTI, J. PUIG, M. SCHAEFFNER, (1983).** 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, pp. 123-142.
- [42] **A. DAVISTER, (1998).** Le phosphogypse: déchet (plus ou moins nuisible) ou ressource. Conférence Technique de l'IFA, Marrakech, Maroc.
- [43] **B.J. ALLOWAY, D.C. AYRES, (1997).** Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- [44] **E. CALLENDER, (2003).** Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elservier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105.
- [45] **J. BERTHELIN, P.H. BOURRELIER, (1998).** Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation.

- [46] **F. DADDOUH, (2016).** L'effet combiné de la vitamine C (acide ascorbique) et de la vitamine E (α -tocophérol) contre la toxicité du nickel chez les souris (*Mus musculus*). Thèse de doctorat, Université Badji-Mokhtar, Annaba. p.3.
- [47] **K. ACHELHI, (2012).** Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. Thèse de doctorat de l'université Mohammed V, Maroc. Rabat.
- [48] **A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS, (1992).** Trace elements in soils and plants, 2nd ed. CRC. Press 365p.
- [49] **ATSDR, (1997)** .Toxicological Profiles for nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S Department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.html>.
- [50] **A. SBARTAÏ, (2014).** Conception et développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des métaux lourds dans les eaux. Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [51] **WHO, World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, (2004).** Geneva, 3rd edition. 1.
- [52] **P.X SHENG, Y.P.TING, J.P. CHEN, L. HONG, (2004).** Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of colloid and interface science*, 275 (1), 131-141.
- [53] **D.C ADRIANO, (1986).** Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, New York (USA), Chapter 5: Chromium, 156–180.

- [54] **T. SMITH, SIVERTSEN, E. LUND, Y. THOMASSEN, T. NORSETH, (1997).** Human nickel exposure in an area polluted by nickel refining: The SØr-Varanger study. Archives of Environmental Health: An International Journal, 52(6), 464-471.
- [55] **A. PICHARD, M. BISSON, N. HOUEIX, G. GAY, (2005).** Nickel et ses dérivés, INRIS-Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (www.ineris.fr).
- [56] **M. Di BENEDETTO, (1997).** Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Dossier SAM, les métaux lourds. Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. 49p.
- [57] **R.F. HERTEL, T. MAASS, V.R. MULLER, (1991).** Nickel. World Health Organization. Geneva (Switzerland). Environmental Health Criteria, 108p.
- [58] **S. KHIARI, (2006).** Etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares. Thèse de doctorat de l'Université BADJI MOKHTAR-ANNABA, Algérie.
- [59] **V. DINIZ, B. VOLESKY, (2005).** Biosorption of La, Eu and Yb using Sargassum biomass . Water Research 39, 239–247.
- [60] **C.K. GUPTA, N. KRISHNAMURTHY, (1992).** Extractive metallurgy of rare earths. International Materials Reviews, 37(1), 197-248.
- [61] **L. FENG, H. XIAO, X. HE, Z. LI, F.LI, N. LIU, Z. CHAI, Y. ZHAO, Z. ZHANG, (2006).** Long-term effects of lanthanum intake on the neurobehavioral development of the rat. Neurotoxicology and Teratology, 28, 119 – 124.

- [62] **S.S. ABHILASH, P. MESHRAM, B.D. PANDEY, (2016).** Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources—A review, *Hydrometallurgy*, 160, 47–59.
- [63] **N.S. AWWAD, H.M.H. GAD, M.I. AHMAD, H.F. ALY, (2010).** Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81, 593–599.
- [64] **A. MANCEAU, M.A. MARCUS, N. TAMURA, (2002).** Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron x-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428.
- [65] **B. SERPAUD, R. AL-SHUKRY, M.CASTEIGNAU, G. MATEJKA, (1994).** Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment, *REVUE DES SCIENCES DE L'EAU*, 7, 343-365.
- [66] **W.W. ECKENFELDER, (1982).** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles: Caractérisation, technique d'épuration, Aspects économiques. Technique et documentation, Lavoisier, Paris.
- [67] **K.A. BALTPURVINS, R.C. BURNS, G.A. LAWRAINE, (1996).** Heavy metals in waste water: modelling the hydroxide precipitation of copper (II) from wastewater using lime as the precipitation. *Waste management*, 16(8), 717-725.
- [68] **D. DZOMBAK, F. MOREL, (1990).** Surface complexation modelling, hydrous ferric oxide. Wiley, New-York, 393 p.

- [69] **G. SPOSITO, (1989).** The chemistry of soils. New York- Oxford, Oxford University Press, 269.
- [70] **LEWATIT, (1992).** Echangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'épuration d'eaux résiduelles et à la chimie. Editions Bayer, n°10, 20p.
- [71] **S. KANG, X. SU, L. TONG, P. SHI, X. YANG, Y. ABE, J. ZHANG, (2004).** The impacts of human activities on the water–land environment of the Shiyang River basin, an arid region in northwest China/Les impacts des activités humaines sur l'environnement pédo-hydrologique du bassin de la Rivière Shiyang, une région aride du nord-ouest de la Chine. Hydrological Sciences Journal, 49(3).
- [72] **F. GODE, E. PEHLIVAN, (2006).** Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. Journal of Hazardous Materials, 136(2), 330-337.
- [73] **M. IBN GHAZALA, (2009).** Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de doctorat de l'Université Mohammed V. Faculté des Sciences Rabat. Maroc.
- [74] **W. KAST, W. OTTEN, (1989).** The breakthrough in fixed bed adsorbers: methods of calculation and the effects of process parameters. International Chemical Engineering, 29(2), 197-211.
- [75] **S.L. COULIBALY, (2014).** Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers. Thèse de doctorat en Co-Tutelle de l'Université de Lorraine

(UL) Nancy, France et de l'Université Nangui Abrogoua (UNA), Abidjan, Côte d'Ivoire .

- [76] **A. RAOOF, (1998).** Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux, édition LCPC, Paris.
- [77] **D. CHAFIK, (2014).** Modélisation et optimisation de l'adsorption des métaux lourds sur le phosphogypse. Thèse de doctorat de l'université Mohammed V. Faculté des Sciences Rabat. Maroc.
- [78] **P.W. ATKINS, (1994).** Physical chemistry, 5th Ed, Oxford University Press, Oxford.
- [79] **E. KOLLER, (2001).** Aide mémoire, génie chimique. 1ère édition DUNOD, Paris.
- [80] **P. ESPIAU, (1994).** Le complexe absorbant. In. M. Bonneau and B. Souchier (Eds), Pédologie. Tome II, constituants et propriétés du sol, Paris; France: Masson, 489 – 510.
- [81] **A.D. CROWELL, (1967).** The solid gas interface, volume1, Edward Arnold Ltd, London.
- [82] **J. REUNGOAT, (2007).** Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.
- [83] **N. SEGHAIRI, S. ACHOUR, (1994).** Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur bentonite, communication séminaire national d'hydraulique, Biskra, 3, 306-318.

- [84] **S. MESSEAOUDA, (2015).** Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de doctorat de l'Université de Mustapha Stambouli, Mascara. ALGÉRIE.
- [85] **M. ABBAZ, R. ABA AAKI, R. EL HAOUTI, S. ET-TALEB, M. EZ-ZAHERY, S. LHANAFI, N. EL ALEM, (2014).** Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère. Journal of Materials and Environmental Sciences, 5, 2418-2425.
- [86] **N. YAHIAOUI, (2012).** Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydrox apatite et charbon actif. Mémoire de magister de l'Université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU, Alger, p46.
- [87] **D. LEMARCHAND, (1981).** Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes.
- [88] **Q.L. YU, H.J.H. BROUWERS, (2011).** Microstructure and mechanical properties of b-hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process. Construction and Building Materials, 25, 3149–3157.
- [89] **M.A. SLASLI, (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat de l'Université de Neuchâtel, Suisse.
- [90] **J. LIONS, (2004).** Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France.

- [91] **A. HANNACHI, D. HABAILI, C. CHTARA, A. RATEL, (2007).** Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures, *Separation and Purification Technology*, 55(2), 212–216.
- [92] **E. ERRAIS, (2011).** Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg, France.
- [93] **M. ZARROUKI, G. THOMAS, (1990).** Etude de l'adsorption de complexes cyanurés sur charbon actif. *Journal de chimie physique*, 87, 1715-1762.
- [94] **K.D. BELAID, S. KACHA, (2011).** Etude Cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des Sciences de l'Eau*, 24(2), 131-144.
- [95] **B. CAMPREDON, (2013).** Mécanismes et transferts de l'arsenic dans une confluence du Var et étude d'une méthode de remédiation dans les eaux potables. Thèse de doctorat de l'Université de Nice Sophia Antipolis, France.
- [96] **P.A. SCHWEITZER, (1996).** Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. Section 3.1. Éditions McGraw Hill, 3^{ème} édition, New York, USA.
- [97] **T. CHOUCANE, (2009).** Synthèse, Caractérisation et Application de Matériaux catalytiques. Thèse de doctorat de l'Université BADJI MOKHTAR –ANNABA. Alger.
- [98] **Y.S. HO, G. MCKAY, (2000).** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735-742.

- [99] **E. MALKOC, (2006).** Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *thuja orientalis*. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 899-908.
- [100] **W.E. OLIVEIRA, A.S. FRANCA, L.S. OLIVEIRA, S.D. ROCHA, (2008).** Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1073-1081.
- [101] **S. LAGERGREN, (1898).** Zur theorie der sogenanten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska vetenskapakademiens, Handlingar, Band, 24 (4),* 1-39.
- [102] **Y.S HO, G. MCKAY, (1998).** Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*. 70(2), 115-124.
- [103] **W. PLAZINSKI, J. DZIUBA, W. RUDZINSKI, (2013).** Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*, 19, 1055–1064.
- [104] **S. BRUNAUER, P.H.EMMETT, E. TELLER, (1938).** Adsorption of gases in multi molecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309–319.
- [105] **B. BOULINGUIEZ, A. BOUZAZA, I. MERABET, D. WOLBERT, (2008).** Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200, 254–261.
- [106] **I. ZKINALY, J. DEKANY, (1989).** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1-85.

- [107] **I. LANGMUIR, (1918).** The adsorption of gases and plane of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1402.
- [108] **N.D. HUTSON, R.T. YANG, (1997).** Theoretical basis for the Dubinin Radushkevitch (D R) Adsorption isotherm equation, Adsorption, 3, 189–195.
- [109] **H. FREUNDLICH, (1932).** Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. Transactions of the Faraday Society, 28, 195–201.
- [110] **M.J. TEMKIN, V. PYZHEV, (1940).** Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta Physicochim. URSS, 12, 327–356.
- [111] **B.D. YOUN, K.K. CHOI, (2004).** A new response surface methodology for reliability-based design optimization. Computers and Structures, 82, 241-256.
- [112] **J.T. GAU, G.L. KINZEL, (2001).** An experimental investigation of the influence of the baushinger effect on spring back predictions. Journal of Materials Processing Technology, 108(3), 369 -375.
- [113] **O. KOKSOY, N. DOGANAKSOY, (2003).** Joint optimization of mean and standard deviation using response surface methods. Journal of Quality Technology, 35(3), 239.
- [114] **S. MEZIANE, (2007).** Modélisation de l'extraction de l'huile de grignon d'olive. Thèse de doctorat de l'Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Alger.
- [115] **G.E.P. BOX, WILSON, K.B., (1951).** On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. Journal of the Royal Statistical Society:Series B , 13, 1-45.

- [116] **G.E.P. BOX, D.W. BEHNKEN, (1960).** Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*, 2, 455- 475.
- [117] **D.H. DOEHLERT, (1970).** Uniform shell designs. *Journal of the Royal Statistical Society:Series C*, 19, 231-239.
- [118] **X.K. GAO, T.S. LOW, Z.J. LIU, S.X. CHEN, (2002).** Robust design for torque optimization using response surface methodology. *IEEE Transactions on Magnetics*, 38(2), 1141 - 1144.
- [119] **G.E.P. BOX, J.S. HUNTER, (1957).** Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. *The Annals of Mathematical Statistics*, 28, 195 - 241.
- [120] **F. LOUVET, L. DELPLANQUE, (2005).** Design of Experiments : the french touch, Témoignage de l'association Expérimentique (partie III), Orléans, n° ISBN : 2-952512-60-4.
- [121] **K. KHODER, (2011).** Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, France.
- [122] **J. GOUPY, L. CREIGHTON, (2006).** Introduction aux plans d'expérience, Faites connaissance avec la méthode des plans d'expériences, Dunod, chapitre 1, 1-14.
- [123] **Y. DODGE, V. ROUSSON, (2004).** Analyse de régression appliquée, Dunod, n° ISBN : 2-10-048659-4.
- [124] **N. DRAPER, H. SMITH, (1981).** Applied regression analysis (Wiley Series in Probability and Statistics), Wiley, Ed. New-York, n° ISBN : 0471170828.

- [125] **F. RABIER, (2007).** Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [126] **A. DESTAINVILLE, (2005).** Etude du phosphate tricalcique. Application a l'élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium. Thèse de doctorat de l'université de limoges, France.
- [127] **S. WEISBERG, (1985).** Applied Linear Regression, 2nd ed., John Wiley, New York, page 217, n° ISBN 0471879576.
- [128] **N.M.S. KAMINARI, M.J.J.S. PONTE, H.A. PONTE, A.C. NETO, (2005).** Study of the operational parameters involved in designing a particle bed reactor for the removal of lead from industrial wastewater—central composite design methodology. Chemical Engineering Journal, 105, 111–115.
- [129] **M. AMINI, H. YOUNESI, N. BAHRAMIFAR, A.A.Z. LORESTANI, F. GHORBANI, A. DANESHI, M. SHARIFZADEH, (2008).** Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 154, 694–702.
- [130] **M.Y. CAN, Y. KAYA, O. F. ALGUR, (2006).** Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. Bioresource Technology , 97, 1761–1765.
- [131] **M. FEREIDOUNI, A. DANESHI, H. YOUNESI, (2009).** Biosorption equilibria of binary Cd (II) and Ni (II) systems onto *Saccharomyces*

- cerevisiae and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1437–1448.
- [132] **S. VIVIER, (2002).** Stratégie d’optimisation par la méthode des plans d’expériences et application aux dispositifs électrotechnique modélisés par éléments finis. Thèse de doctorat de l’Université Lille - Sciences et Technologies.
- [133] **LOGICIEL NEMRODW.** Société LPRAI, 13010 Marseille, www.Nemrodw.com.
- [134] **H. NAFAI, G. LAMZOUGUI, A. BOUHAOUSS, R. BCHITOU, (2016).** Study of physico-chemical characteristics of nickel insertion in phosphogypsum. *Journal of Advances in Chemistry*, 12 (6). 4134 - 4138.
- [135] **H. NAFAI, G. LAMZOUGUI, A. BOUHAOUSS, R. BCHITOU, (2017).** Experimental design methodology optimization of nickel (II) ion removal from aqueous solutions using phosphogypsum. *Der Pharma Chemica* , 9(24): 77-83.
- [136] **G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, A. BOUHAOUSS, R. BCHITOU, (2016).** Détermination de la teneur maximale des métaux lourds dans le phosphogypse. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 7 (6) 2161-2169.
- [137] **G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, D. CHAFIK, A. BOUHAOUSS, R. BCHITOU, (2017)** Adsorption of Lead (II) onto Phosphogypsum from Liquid Effluents. *Der Pharma Chemica*, 9(9):109-113.
- [138] **W. DE JONG, J. BOUMAN,** *Zeitchrift fiirkristallographie*, 139, vol 100, p. 275.

- [139] **W. COLE, C. LANCUCKI, (1974).** A refinement of the crystal structure of Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Acta crystallographia, vol B30, p.921-929.
- [140] **L. AMATHIEU, (1986).** Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline du plâtre pris. Thèse de doctorat, université d'Aix- Marseille, France, 185p.
- [141] **H. NAFAI, G. LAMZOUGUI, D. CHAFIK, A. BOUHAOUSS, R. BCHITOU, (2017).** Performance evaluation of calcium sulfate in adsorption process of metal ions from aqueous solutions. Journal of Materials and Environmental Sciences, 8 (3), 982-989.

Annexes

Annexe I

Le complexe chimique de Jorf Lasfar est situé au Sud d'EL Jadida comme l'illustre la figure suivante :

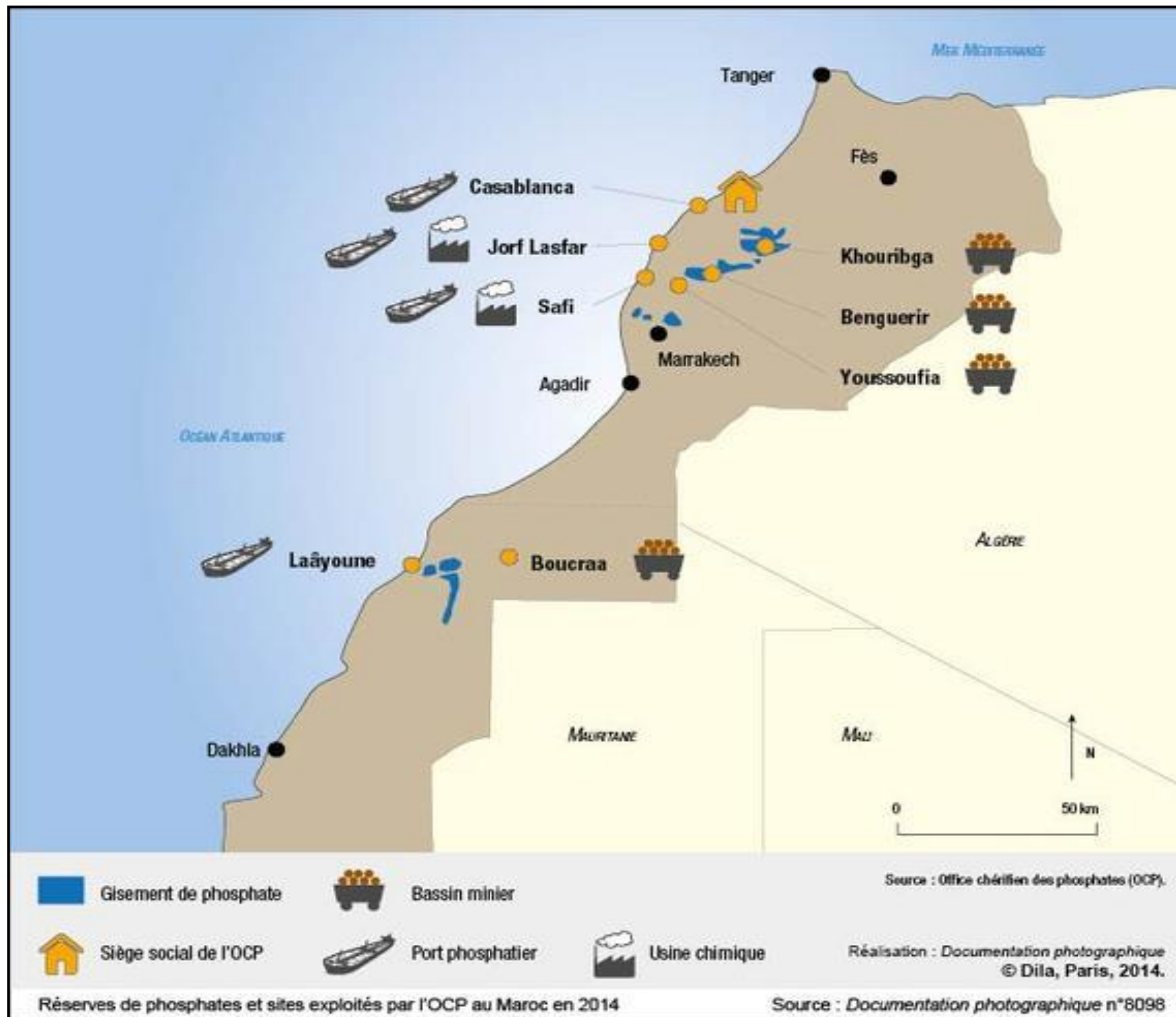


Figure 1 : Situation géographique du complexe industriel de Jorf Lasfar

Annexe II

II.1.Procédé de préparation du phosphogypse par voie humide: dihydrate

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 2 présente les différentes étapes concernant l'attaque de l'acide sulfurique du phosphate tricalcique en présence de l'acide phosphorique pour la préparation de phosphogypse



Figure 2 : Procédé dihydrate de préparation de phosphogypse

Dans ce procédé, les conditions opératoires ($T=80^{\circ}\text{C}$, excès d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel) sont telles que le sulfate de calcium, sous-produit de la réaction, précipite sous la forme $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. C'est le procédé le plus courant qui produit un acide filtré contenant de 26 à 32 % de P_2O_5 .

II.1.1 Calcul de la concentration de l'acide phosphorique et d'acide sulfurique

Le calcul de la concentration des acides se fait par la relation suivante :

$$n = \rho_{eau} \cdot d \cdot \frac{P}{M}$$

Avec : $n = C.V$: La quantité de matière de l'acide en mol, C : La concentration des acides en [mol / l]; V : Le volume de la solution en L; ρ_{eau} : La masse volumique de l'eau = 1000 g / l ; d : La densité des acides; P : La pureté; M : La masse molaire en g / mol.

Les résultats de ces données sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Résultats obtenu à partir des calculs numériques

Constituant	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	H_2SO_4	H_3PO_4	H_2O
Masse Molaire M (g/mol)	310,2	98,077	98	18
Densité	-	1,84	1,71	-
Volume (L)	-	53,48	86,9+160 de H_2O	17,4
Pureté (%)	-	95	85	-
Masse (g)	100	-	-	-
Quantité de Matière (mol)	0,332	0,967	1,289	1,934

II.2 Insertion des ions métalliques Ni (II) et La (III) dans le phosphogypse

La même réaction (R1) est réalisée pour la fabrication de phosphogypse pur en ajoutant les cations Ni^{2+} et La^{3+} respectivement sous forme de ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$) avec des pourcentages massiques de 5% à 50% chacun.

Tableau 2 : Masses molaires des cations métalliques et les pourcentages massiques ajoutés.

Constituant	Ni (II)	La (III)
Masse Molaire M (g/mol)	58,7	138,9
Masse du métal à ajouter en g (5%)	0,38	0,59
Masse du métal à ajouter en g (10%)	0,76	1,19
Masse du métal à ajouter en g (20%)	1,52	2,38
Masse du métal à ajouter en g (30%)	2,28	3,58
Masse du métal à ajouter en g (40%)	3,04	4,77
Masse du métal à ajouter en g (50%)	3,83	5,97

Avec $M(\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}) = 237,6 \text{ g/mol}$ et $M(\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}) = 371,27 \text{ g/mol}$.

II.3 Processus d'adsorption des cations métalliques

II.3.1 Etude cinétique de l'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique sont regroupés dans le tableau suivant :

Ni (II)	t (min)	0	5	10	20	40	60	120	180
	Q _t (mg/g)	0	0,159	0,501	0,795	1,069	1,073	1,102	1,083
	log (Q _e -Q _t)	0,04	-0,013	-0,2	-0,48	-1,22	-1,3	-1,69	-1,39
	t/Q _t	-	33,33	20	25,31	37,73	56,07	109,09	166,66
La (III)	t (min)	0	5	10	20	40	60	120	180
	Q _t (mg/g)	0	6,735	6,821	6,887	6,804	6,754	6,853	6,982
	log (Q _e -Q _t)	0,84	-0,5	-0,7	-0,92	0,69	-0,6	-0,82	-1,6
	t/Q _t	-	0,742	1,465	2,903	5,878	8,882	17,510	25,777

II.3.2 Influence du pH de la solution sur l'adsorption

L'analyse de l'effet de pH sur la quantité d'adsorption des ions métalliques donne les résultats suivants :

pH	2	4	5	6	8	10	12
Q _e (mg/g) Ni(II)	3,08	3,1	3,15	3,2	3,4	4,99	4,99
Q _e (mg/g) La(III)	2,25	2,63	2,77	3,23	5,02	5,01	5,02

II.3.3 Influence de la concentration de l'adsorbant

Les résultats de l'influence de la masse de phosphogypse sur la quantité d'adsorption sont résumés dans le tableau suivant :

Masse de phosphogypse (g/l)	1	2	3	4	5	6
Q _e (mg/g) Ni(II)	2,8	1,4	0,9	0,6	0,5	0,4
Q _e (mg/g) La(III)	14,8	7,4	4,9	3,7	2,9	2,4

II.3.4 Influence de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption

Le tableau suivant regroupe les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Ni (II)	C_0 (mg/l)	24,6	49,2	98,4	147,6	196,8	246
	Q_e (mg/g)	0,4	0,7	1	1,2	1,4	1,7
	$1/C_e$	0,025	0,015	0,008	0,0069	0,0063	0,0061
	$1/Q_e$	2,41	1,369	1,024	0,818	0,697	0,599
	$\log C_e$	1,587	1,802	2,093	2,158	2,193	2,21
	$\log Q_e$	-0,38	-0,13	-0,01	0,08	0,156	0,222
	$\ln C_e$	3,655	4,15	4,82	4,97	5,051	5,09
La (III)	C_0 (mg/l)	37,6	75,2	150,4	225,6	300,8	376
	Q_e (mg/g)	0,8	1,5	3	4,5	6	7,5
	$1/C_e$	1,416	0,813	0,787	0,709	0,653	0,485
	$1/Q_e$	1,251	0,668	0,333	0,222	0,166	0,133
	$\log C_e$	-0,15	0,089	0,103	0,149	0,184	0,313
	$\log Q_e$	-0,09	0,175	0,476	0,652	0,777	0,873
	$\ln C_e$	-0,348	0,207	0,239	0,343	0,425	0,722

II.3.5 Influence de la température et étude thermodynamique

Les résultats obtenus pour l'influence de la température sont résumés dans le tableau suivant :

Ni (II)	T (°C)	20	30	40	50	60	70	80
	T (K)	293	303	313	323	333	343	353
	C_e (mg/L)	34,9	32,85	23,06	11,46	9,77	8,76	3,94
	Q_e (mg/g)	3,25	3,36	3,84	4,43	4,51	4,56	4,8
	$1/T$ (K)	0,00341	0,0033	0,00319	0,00309	0,003	0,00291	0,0028
	K_c	0,0931	0,1022	0,1665	0,3885	0,4617	0,5205	1,2182
	$\ln K_c$	-2,374	-2,2808	-1,7927	-0,9454	-0,7728	-0,6529	0,1973
La (III)	T (°C)	20	30	40	50	60	70	80
	T (K)	293	303	313	323	333	343	353
	C_e (mg/L)	17,284	16,839	14,061	8,156	2,553	1,185	1,026
	Q_e (mg/g)	4,136	4,158	4,297	4,5925	4,8725	4,941	4,948
	$1/T$ (K)	0,0034	0,0033	0,0032	0,0031	0,003	0,0029	0,0028
	K_c	0,2393	0,247	0,305	0,5634	1,9107	4,1872	4,6783
	$\ln K_c$	-1,43	-1,3983	-1,1854	-0,5737	0,6474	1,432	1,5429

Annexe III

III.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

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. La figure 3 représente l'appareil de microscopie électronique à balayage utilisée.



Figure 3 : Microscope électronique à balayage utilisée

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques Kev. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est d'abord accéléré puis concentré. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner.

L'échantillon est placé dans l'enceinte du microscope, sous vide poussé (environ 10^{-7} mbar). Ensuite, un faisceau d'électrons accélérés est envoyé sur cet échantillon. Plusieurs phénomènes interviennent lors de l'interaction électron-matière. Ainsi, on distingue les électrons transmis, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, et les électrons Auger. Le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons primaires est suivi en direct par ordinateur (balayage synchronisé). Les électrons utilisés sont donc

exclusivement ceux qui sont "renvoyés" par l'échantillon. Plusieurs modes d'observation sont possibles, selon les informations qui nous intéressent, et selon l'énergie des électrons détectés. La profondeur de détection et la résolution spatiale dépendent de l'énergie du rayonnement.

Le mode SEI se base sur un détecteur à électrons secondaires. Ces électrons proviennent des couches externes des atomes (bandes de conduction), et sont de relativement faible énergie. Cela permet des images avec une haute résolution (allant jusqu'à 5 nm).

Les électrons rétrodiffusés, provenant de la diffusion élastique des électrons primaires, sont captés par un second détecteur. Leur énergie est du même ordre que celle des électrons primaires. Leur détection ne permet pas une aussi bonne résolution que dans le cas précédent, mais elle permet d'obtenir des images contrastées en fonction du numéro atomique Z des éléments sondés. En effet, les atomes plus lourds rétrodiffusent plus d'électrons que les atomes plus légers, c'est pourquoi l'intensité du signal détecté est plus importante. Concrètement, les éléments plus lourds apparaissent plus clairs sur l'image que les éléments légers.

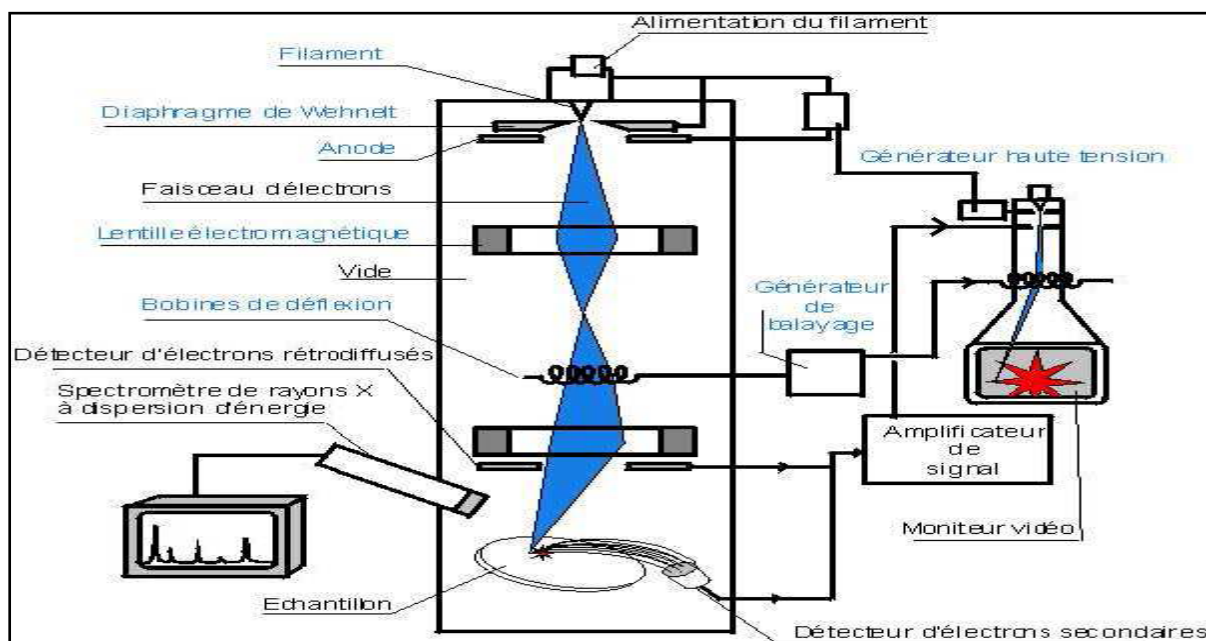


Figure 4 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

Annexe IV

IV.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de base pour l'étude et l'identification des matériaux. Elle permet de déterminer la nature du corps étudié et sa structure.



Figure 5 : Diffraction des rayons X (XPert-PRO)

Il existe deux types de méthodes de diffraction des rayons X : les méthodes des poudres (pour les matériaux polycristallins) et les méthodes sur monocristal. Nous avons retenu la méthode des poudres avec un montage de Bragg-Brentano qui nous permet de déterminer les distances inter réticulaires. C'est la méthode la plus répandue et la plus facile à mettre en œuvre. Cette expérience convient à la majorité des matériaux cristallisés. Cette technique nous a permis, en particulier, de déterminer les phases formées le long du traitement thermique et pour les échantillons anhydres et hydratés.

La diffraction de rayons X nous permet d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl) (Figure 6).

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 :

$$2d(hkl) \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl} : Distances réticulaires (en Å),

n : Ordre de la réflexion,

θ : Angle de Bragg de la raie considéré (en radian),

λ : Longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$).

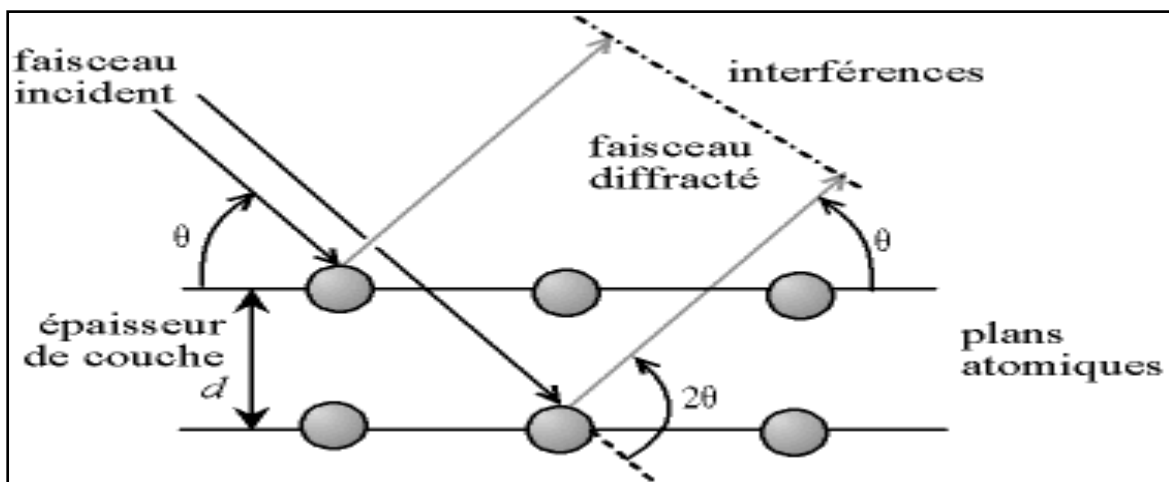


Figure 6 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl)

Annexe V

V.1 Spectroscopie Infrarouge.

La spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus répandues utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques des liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire.



Figure 7 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Annexe VI

VI.1 Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

La spectrométrie par fluorescence à rayons X dispersive à longueurs d'ondes (WDXRF) est une application très précise et très fiable. Elle s'est implantée dans plusieurs applications industrielles en particulier, l'industrie du ciment, les polymères, les exploitations minières, les raffineries et les minéraux industriels.

La fluorescence à rayons X dispersive de l'énergie (EDXRF) est une application spéciale de contrôle de la qualité et des procédés qui ont besoin d'une utilisation simple et d'un dispositif compact. Elle offre une grande flexibilité analytique dans le cadre de tâches de recherche et de surveillance.

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux et les métaux.



Figure 8 : Spectromètre de fluorescence X

Annexe VII

VII.1 La spectrométrie d'émission atomique source plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Le spectromètre d'émission atomique source plasma est un instrument largement utilisé pour l'analyse des éléments en trace et "ultra-traces" dans les roches, l'eau, les sols, ainsi que la plupart des matériaux, depuis la matière organique jusqu'aux composants électroniques. Il est constitué d'une génératrice haute fréquence qui est utilisée 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. Les avantages de l'ICP sont :

- Analyse rapide, multi élémentaire et simultanée.
- Très grande sensibilité pour la majorité des métaux, les limites de détection de la mesure sont inférieures à 10 ppm ($\mu\text{g/L}$).



Figure 9 : Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)

Prénom et NOM : **Hicham NAFAI**

Structure de Recherche : **Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement**

Discipline : **Chimie**

Spécialité : **Chimie physique**

Résumé

L'objectif de ce travail est d'évaluer la performance du procédé d'adsorption de deux métaux de valence différente des effluents liquides par le phosphogypse. Ainsi, l'enjeu étant de déterminer si le phosphogypse peut être utilisé comme matériau de décontamination des ions Ni(II) et La(III) des effluents liquides et de le valoriser du point de vue économique. La méthodologie utilisée au cours de cette étude, allant de la synthèse et la caractérisation du phosphogypse à l'évaluation quantitative et qualitative de la capacité d'adsorption, a prouvé que l'utilisation du phosphogypse comme adsorbant dépend de la capacité de fixation de ces ions. En effet, l'effet de quelques paramètres sur la rétention de ces métaux tels que le temps de contact, le pH, la température, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale des métaux a été étudié d'une part. D'autre part, l'étude cinétique, thermodynamique, les isothermes d'équilibre et la caractérisation de l'adsorbant sont aussi présentées. L'étude de la caractérisation physicochimique a montré que les ions Ni (II) et La (III) sont bien associés à la surface du phosphogypse et que le processus d'adsorption de ces cations est possible. Par ailleurs, les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été déterminés. Une étude cinétique de l'influence du temps de contact sur la quantité adsorbée a montré que ce processus est fortement lié au pH de la solution. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) a été utilisée pour optimiser les facteurs influençant. Ces facteurs sont le temps d'agitation, la concentration de l'ion et la concentration de l'adsorbant. Les données expérimentales obtenues sont adaptées aux modèles de second ordre à l'aide d'un plan d'expériences composite centré PCC. Ces modèles ont été appliqués afin de déterminer les conditions optimales qui sont le temps de contact, la teneur de ces deux métaux et la concentration du phosphogypse.

Mots-clefs : Phosphogypse, Effluents liquides, Ni (II), La (III), Adsorption, Modélisation, Optimisation.

Abstract

The objective of this work is to evaluate the process of adsorption of two metals of valence different from liquid effluents on phosphogypsum. Thus, the challenge is to determine if the phosphogypsum can be used as a decontamination material for Ni (II) and La (III) liquid effluents and to value it in terms of economics point. The methodology used in this study, ranging from the synthesis and characterization of phosphogypsum to the quantitative and qualitative evaluation of the adsorption capacity, proved that the use of phosphogypsum as a decontamination material depends on the fixing capacity of these ions. Indeed, the effect of some parameters on the retention of these metals such as the contact time, the pH, the temperature, the mass of the adsorbent and the initial concentration of the metals was studied on the one hand.

On the other hand, the kinetic, thermodynamic, equilibrium isothermal and adsorbent characterization studies are also presented. The study of physicochemical characterization has shown that the Ni (II) and La (III) ions are well associated with the phosphogypsum surface and that the adsorption process is possible. Moreover, the adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin were determined. A kinetic study of the influence of the contact time on the adsorbed quantity showed that process is strongly related to the pH of the solution. The search surface response (RSM) methodology was also used to optimize the factors influencing the treatment of aqueous solutions. These factors are the stirring time, the concentration of the ion and the concentration of the adsorbent. The experimental data obtained are adapted to a second-order equation using a centered composite experiment plan. The obtained models were applied to determine the optimal conditions which are the contact time, the content of these two metals and the phosphogypsum concentration.

Keywords: Phosphogypsum, Liquid effluents, Ni (II), La (III), Adsorption, Modeling, Optimization