

N° d'ordre : 3615

THESE

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

Centre de Recherche : En Energie

Structure de Recherche : Équipe d'Énergétique et Physique des Réacteurs, Sécurité Nucléaire et Environnement (PRESN)

Discipline : Physique

Spécialité : Physique Nucléaire et Environnement

Présentée et soutenue le 30/03/2022 par :

Khaoula QAMOUCHE

La mise au point d'une nouvelle technique de purification de l'acide phosphorique avec extraction simultanée de l'uranium par les coques de noix d'arganier

JURY

Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V –Rabat	Président
El Mahjoub CHAKIR	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail –Kenitra	Rapporteur/ Examineur
Abdelmajid SAIDI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V –Rabat	Rapporteur/ Examineur
Rachid AHL LAAMARA	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V –Rabat	Rapporteur/ Examineur
Ahmed MOUSSAIF	Expert, Docteur, Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires –Rabat	Examineur
Adil ELYAHYAOUÏ	Expert, Docteur, Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires –Rabat	Co-Directeur de Thèse
Abdelouahed CHETAINE	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V –Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire: 2021/2022

Dédicace

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi,
et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère
qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

*A mes chers frères et sœurs : Fadoua, Laila, Mohammed
pour leur dévouement, leur compréhension et leur grande tendresse,
qui en plus de m'avoir encouragé tout le long de mes études, m'ont consacré
beaucoup de temps et disponibilité, et qui par leur soutien, leurs conseils et leur amour,
m'ont permis d'arriver jusqu'à ici car ils ont toujours cru en moi, Merci d'avoir toujours
soutenu et merci pour tout les bons moments passé ensemble, et ce n'est pas fini.*

A ma famille et toutes les personnes que j'aime

A mes meilleurs amies

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de la Structure de Recherche de l'Équipe d'Énergétique et Physique des Réacteurs, Sécurité Nucléaire et Environnement (**PRESN**), Centre de Recherche en Énergie de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction du Professeur de l'Enseignement Supérieur **Abdelouhed CHETAINE**.

L'intégralité du volet pratique de ce travail de thèse est réalisée au sein du Centre Nationale de l'Énergie des Sciences et des Techniques Nucléaires (**CNESTEN**), Unité d'Analyses Élémentaires et Radiométriques, Division Exploitation des Laboratoires, Direction Études et Recherche Scientifique du, sous la co-direction de Docteur **Adil ELYAHYAOU**.

Je tiens à remercier vivement le Professeur **Abdelouahed CHETAINE**, PES à la Faculté des Sciences de Rabat, Directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine.

Je remercie profondément Monsieur **Adil ELYAHYAOU**, docteur au Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN) d'avoir accepté de co-diriger ce travail de thèse. Je le remercie pour son partage continu et pour les conseils scientifiques qu'il a apportés pour mener à bien ces travaux.

Je suis très honoré de la présence à mon jury de thèse et je tiens à remercier :

Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUI**, PES à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être le président de soutenance de ma thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Monsieur **Elmahjoub CHAKIR**, PES à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur et pour toutes remarques intéressantes qu'il m'a faites. Je le remercie également pour l'énergie qu'il me transfère par ses encouragements tout au long de ma thèse.

Monsieur **Abdelmajid SAIDI**, PES à Faculté des Sciences de Rabat, 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, pour le temps consacré à la lecture de cette thèse, et pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'il m'a indiquées.

Monsieur **Rachid AHL LAAMAR**, PH à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur, pour le temps consacré à l'examen et la lecture de cette thèse, et pour les suggestions et les remarques pertinentes pour améliorer la qualité du rapport.

Monsieur **Ahmed MOUSSAIF**, docteur au Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), qui a bien voulu juger ce travail en tant qu'examineur. Je le remercie pour le temps consacré à la lecture de ce travail ainsi que pour les commentaires m'ayant permis de l'améliorer.

Je ne saurais oublier d'exprimer mes sincères remerciements à Docteur **Nils HANEKLAUS** à l'université des mines et de la technologie de Freiberg, institut de technologie chimique, Allemagne, pour son support, son encouragement, son aide précieuse et son humanité touchante.

J'aimerais vivement remercier la grande famille du CNESTEN pour leur accueil et leur disponibilité, pour leurs discussions assez variées et assez fructueuses, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée à mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur gentillesse, leur patience et leur encouragement.

Mes chaleureuses remerciements s'adressent aussi aux membres de ma famille qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenue durant ces longues années. Merci pour leur amour, pour leur soutien et pour tous les sacrifices qu'ils ont faits pour que je sois là maintenant : mon père, ma mère, mes deux sœurs et mon frère.

Résumé

Les minerais de phosphates contiennent des radioéléments dont de l'U, Th et Ra, ainsi que les autres métaux toxiques (Cd, As, Zn, Cu, Ni, Cr...). L'objectif de ce travail est d'élaborer une technique capable d'extraire efficacement le U ainsi que Cd, As, Zn, Cu, Ni et Cr afin de réduire ses teneurs dans l'acide phosphorique. La coque de noix d'arganier (CNA), ressource abondante et peu coûteuse provenant de la production d'huile d'argan au Maroc, a été choisie comme biosorbant pour étudier son efficacité à adsorber l'U ainsi que le Cd, l'As, le Zn, le Cu, le Ni et le Cr. Une caractérisation radiologique des radionucléides contenus dans les roches phosphatées, le phosphogypse, l'acide phosphorique et les engrais phosphatés produits au Maroc a été réalisée afin de fournir une base de données pour l'évaluation des impacts environnementaux et radiologiques. Les mesures de la concentration d'activité sont effectuées en utilisant la spectrométrie alpha et gamma. Des expériences d'adsorption sont réalisées avec une colonne chargée de CNA sur trois solutions différentes : (1) une solution synthétique d'uranium, (2) acide phosphorique purifié, et (3) acide phosphorique marchand d'une concentration de 157 ppm d'uranium. Suite à la biosorption, des études de désorption sont menées avec l'acide citrique choisi pour son efficacité pour récupérer l'uranium du CNA. Une caractérisation par SEM, FTIR et DRX a été réalisée pour comprendre l'adsorption des ions d'uranium.

Mots clés : Uranium non conventionnel, Energie nucléaire, Acide phosphorique, Engrais phosphatés, Coque de Noix d'Arganier (CNA), Biosorption, Spectrométrie Alpha et Gamma, SEM, FTIR, DRX, Désorption.

Abstract

Phosphate ores contain radioelements such as U, Th and Ra, as well as other toxic metals (Cd, As, Zn, Cu, Ni, Cr...). The objective of this work is to develop a promising procedure that is highly selective, inexpensive and capable of efficiently extracting U as well as Cd, As, Zn, Cu, Ni and Cr in order to reduce their contents in phosphoric acid. Argan nut shell (ANC), an abundant and inexpensive resource from argan oil production in Morocco, was chosen as a biosorbent to study its effectiveness in adsorbing U as well as Cd, As, Zn, Cu, Ni and Cr. A radiological characterization of the radionuclides contained in phosphate rocks, phosphogypsum, phosphoric acid and phosphate fertilizers produced in Morocco was carried out in order to provide a database for the assessment of environmental and radiological impacts. Measurements of the activity concentration were performed using alpha and gamma spectrometry. Packed column (D = 20 mm, L = 250 mm, flowrate 1 ml/min) lab-scale experiments were carried out with three different solutions: (1) a synthetic uranium solution, (2) purified phosphoric acid, and (3) merchant-grade phosphoric acid with a concentration of 157 ppm of uranium. A characterization by SEM and FTIR was performed to understand the adsorption of uranium ions.

Keywords: Unconventional uranium, Nuclear energy, Phosphoric acid, Phosphate fertilizers, Argan nut shell (ANC), biosorption, alpha and gamma spectrometry, SEM, FTIR, DRX, desorption

Table des matières

Remerciement	i
Résumé	iv
Abstract	v
Liste des figures	xii
Liste des tableaux.....	xv
Introduction générale	1
Chapitre I.....	6
Contexte de l'étude	6
1. Récupération de l'uranium des phosphates naturels : un enjeu pour demain.....	7
1.1 L'énergie nucléaire	7
1.2 Les sources d'uranium	9
2. Caractérisation nucléaires et physicochimique des éléments radioactifs étudiés	12
2.1 Séries de décroissances radioactives naturelles.....	12
2.2. Caractéristiques nucléaires des séries de décroissances naturelles	13
2.2.1 Série de ^{238}U	13
2.2.2 Série de ^{235}U	14
2.2.3 Série de ^{232}Th	14
2.3 Caractéristiques physico-chimiques	14
2.3.1 Uranium	14
2.3.2 Thorium	15
2.3.3 Radium	15
2.4. Déséquilibres radioactifs dans les familles radioactives naturelles.....	16
2.4.1 Fractionnement entre les isotopes de l'uranium	16
2.4.2 Fractionnement entre les isotopes de Thorium	17
2.4.3 Déséquilibre relatifs au Radium.....	18
Chapitre II.....	19

Les phosphates : structure, composition et radioactivité naturelle	19
1. Généralités sur les phosphates	20
1.1 Les Phosphates	20
1.2 Minerais phosphatés	21
1.2.1 Ressources naturelles	21
1.2.2 Caractéristiques chimiques et minéralogiques.....	22
1.2.3 Production et réserves de phosphates.....	23
1.3 Les applications	25
1.3.1 Les engrais	25
1.3.2 Les applications techniques	28
1.3.3 Les applications alimentaires.....	28
1.3.4 Répartition des phosphates industriels	28
2. Généralités sur les sédiments phosphatés du Maroc	30
2.1 Origine et formation des gisements phosphatés	30
2.2 Localisation géographique	31
2.3 l'industrie des phosphates au Maroc.....	32
2.3 Nature et composition du minerai phosphaté	33
2.3.1 Fraction minérale	33
2.3.2 Fraction organique.....	34
3. Cadre général des bassins phosphatés au Maroc	34
3.1 Introduction	34
3.2 Types de gisements phosphatés.....	35
3.3 Principaux bassins phosphatés marocains.....	36
3.3.1 Bassin des Ouled Abdoun (figure 11,1)	37
3.3.2 Bassin des Ganntour (figure 11,2)	38
3.3.3 Bassin des Meskala (figure 11,3)	38
3.3.4 Bassin Oued Eddahab (figure 11,4)	39
4. L'uranium dans les phosphates.....	39

Chapitre III	41
Production d'acide phosphorique et purification par la technique d'adsorption.....	41
1. Introduction.....	42
2. Fabrication industrielle.....	42
2.1 Voie thermique	42
2.2 Voie humide	43
2.2.1 Procédé dihydrate.....	45
2.2.2 Procédé hémihydrate	45
2.2.3 Procédé anhydre	46
3. Récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique	46
3.1 L'adsorption	47
3.1.1 Définition.....	47
3.1.2 Description du mécanisme d'adsorption	49
3.1.3 Les adsorbants.....	50
3.2 La désorption.....	54
3.2.1 Définition.....	54
3.2.2 Perturbation chimique	54
3.2.3 Perturbation physique	55
Chapitre IV	56
Matériels et méthode : (analyse et caractérisation).....	56
1. Introduction.....	57
2. Description des échantillons à l'étude.....	57
3. Description des Techniques de caractérisation.....	58
3.1. Mesure par spectrométrie Gamma.....	59
3.1.1 Principe de la spectrométrie gamma	59
3.1.2 Détecteur de Germanium Hyper Pur (GeHP)	59
3.1.3 Etalonnage du Détecteur.....	62
3.1.4 Détermination de l'activité et calcul de l'erreur	64

3.2 Mesure par spectrométrie Alpha	65
3.2.1 Mise en solution de l'échantillon et co-precipitation des actinides.....	65
3.2.2 Extraction par solvant.....	66
3.2.3 Purification par résine d'échange ionique	67
3.2.4 Electrodeposition (Hallstadius).....	67
3.2.5 Préparation des sources alpha minces	67
3.2.6 Calcul des activités :.....	69
3.2.7 Description des détecteurs semi-conducteurs et principe de détection des particules alpha :	71
4. Évaluation des indices de risque radiologique.....	74
4.1 Indice de risque de rayonnement gamma $I\gamma$	74
4.2 Indice de risque interne et externe	74
3.3 Dose externe intérieure (D_{in}) et dose externe extérieure (D_{out}).....	75
3.4 Équivalent de dose efficace annuel	75
4.5 L'excès de risque de cancer à vie (ELCR)	75
5. Utilisation des coques de noix d'arganier comme bio-adsorbant	76
5.1 Techniques de caractérisation de la poudre de CNA.....	76
5.1.1 Caractérisation morphologique : Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	76
5.1.2 Caractérisation structurale	76
5.1.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	76
5.2 Préparation de la poudre de bois de coque de noix d'arganier.....	81
5.3 Description de la colonne d'adsorption	81
5.4 Procédure de désorption.....	82
5.5 Procédure de régénération.....	82
5.6 Préparation des échantillons d'adsorbat	83
5.6.1 Solution synthétique d'uranium	83
5.6.2 Solution synthétique de métaux lourds	83
5.6.3 Acide phosphorique purifié	84

5.6.4 Acide phosphorique marchand (couleur verte).....	84
5.7 Analyse élémentaire des échantillons (ICP-MS).....	84
5.7.1 Préparation des échantillons	86
5.7.2 Description et Principe de la méthode ICP-MS	86
CHAPITRE V	87
Résultats et Discussions	87
1. Caractérisation des échantillons initiaux (phosphate, engrais, phosphorique acide et phosphogypse)	88
1.1 Isotopes d'uranium	88
1.2 Isotopes de thorium.....	91
1.3 Isotopes du radium.....	94
1.4 Potassium-40	96
2. Évaluation des indices de risque radiologique.....	97
2.1 Indice de risque de rayonnement gamma I_γ	97
2.2 Indice de risque interne (H_{in}) et externe (H_{ex}).....	97
2.3 Dose externe intérieure (D_{in}) et dose externe extérieure (D_{out})	97
2.4 Équivalent de dose efficace annuel à l'extérieur (E_{out}) et à l'intérieur (E_{in})	97
2.5 L'excès de risque de cancer à vie (ELCR)	98
3. Caractérisation du biosorbant à base de CNA	100
3.1 Propriété physique : densité	100
3.2 Caractérisation morphologique MEB	100
3.3 Caractérisation structurale.....	101
3.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FTIR.....	101
3.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	103
4. Extraction de l'uranium et purification d'acide phosphorique	104
4.1 Récupération de l'U d'une solution aqueuse synthétique d'U et de métaux lourds	104
4.1.1 Etude d'Adsorption	104
4.1.2 Etude de désorption	107

4.1.3 Etude de régénération	108
4.2 Récupération de l'U de l'acide phosphorique purifié 85%	109
4.2.1 Etude d'adsorption	109
4.2.2 Etude de désorption.....	110
4.2.3 Etude de régénération.....	110
4.3 Récupération d'U et de métaux lourds de l'acide phosphorique marchand (couleur verte) ...	111
4.3.1 Etude d'adsorption	111
4.3.2 Etude de désorption.....	112
4.3.3 Etude de régénération.....	112
Conclusion.....	116
Références	119

Liste des figures

Figure 1. Consommation d'électricité au monde en millier KWh par habitant sur la période 1971-2014 selon l'Agence Internationale de l'Energie (OCDE/AIE).....	7
Figure 2. Émissions cumulées de CO ₂ évitées par le nucléaire dans certains pays sur la période 1971-2018 (OCED/AIEA, 2020).....	8
Figure 3. Parts des différentes industries dans la production mondiale d'électricité en 2018 (Source : Agence Internationale d'Energie).	9
Figure 4. Production d'uranium en 2018 (OCED/AIEA, 2020).....	10
Figure 5. Besoins mondiaux en uranium : 68 500 t d'U (au 1er janvier 2019) (OCED/AIEA, 2020).	10
Figure 6. Schéma des chaînes radioactives naturelles (²³⁸ U, ²³⁵ U et ²³² Th) (Eikenberg, 2002).	13
Figure 7. Rapports d'activité ²³⁴ U/ ²³⁸ U de différentes eaux terrestres.....	17
Figure 8. Répartition des phosphates industriels (Pereira, 2003).	29
Figure 9. Carte de situation géographique des principaux bassins phosphatés marocains (EL CADI, 2013).	32
Figure 10. Estimation des réserves mondiales de phosphate en milliards de tonnes (Mineral Commodity Summaries 2021 : US Geological Survey, 2021).....	35
Figure 11. Schéma structural du Maroc et localisation des bassins phosphatés marocains (Haddi, 2018).	37
Figure 12. Schéma de principe du procédé de production de l'acide phosphorique par voie humide (Comission Européenne, 2007)	44
Figure 13. Effet des conditions de réaction sur la cristallisation du sulfate de calcium (Gobbitt, 2012)	44
Figure 14. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	49
Figure 15. Différentes parties du fruit d'arganier.	52
Figure 16. Image d'une coupe latérale d'une coque de noix d'arganier.	53
Figure 17. Interactions des photons γ avec le détecteur et schéma des spectres obtenus	59
Figure 18. Courbe de l'efficacité de détection en fonction de l'énergie.	64
Figure 19. Schématisation du dispositif d'électrodeposition.....	67
Figure 20. Procédure de séparation et purification des radio-isotopes d'U et Th dans les phosphates.	69
Figure 21. Exemple d'un spectre de l'uranium (²³² U traceur).....	70
Figure 22. Exemple d'un spectre du thorium	70

Figure 23. Détecteur de barrière de surface de silicium de marque Ortec ayant 8 chambre de détection de particules alpha.....	72
Figure 24. Chaîne d'acquisition de la spectrométrie alpha.	72
Figure 25. Spectres idéal (a) et réel (b) d'une radiation alpha mono-énergétique.....	73
Figure 26. Principe de la loi de brag	79
Figure 27. Diffractomètre X'P AnalyticalX'Pert Pro	80
Figure 28. Différentes granulométries de la poudre de CNA.....	81
Figure 29. Schématisation de la colonne d'adsorption	82
Figure 30. Schéma d'un ICP-MS	85
Figure 31. Corrélation entre l'activité spécifique en ^{238}U obtenue par spectrométrie alpha et celle déduite du $^{234\text{m}}\text{Pa}$ à la raie gamma de 1001.03keV et d'intensité relative I_γ 0,84%.....	89
Figure 32. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les phosphates naturels, les engrais, le phosphogypse et l'acide phosphorique.	90
Figure 33. Corrélation entre ^{238}U (ppm) et $\% \text{P}_2\text{O}_5$	91
Figure 34. Corrélation entre les concentrations de ^{232}Th par alpha et gamma spectrométrie (^{228}Ac).	93
Figure 35. Corrélation entre les mesures de ^{226}Ra par spectrométrie gamma à 186,2 keV et par ^{214}Pb et ^{214}Bi	96
Figure 36. Le (ELCR) total dans les roches phosphatées, les engrais phosphatés, le phosphogypse et l'acide phosphorique.	99
Figure 37. Images MEB de de particules de CNA à différents grossissements (500, 1000, 2500 et 5000).	101
Figure 38. Spectres d'IRTF des coques de noix d'arganier sous forme brute (a) et après adsorption d'Uranium (b).....	102
Figure 39. Spectre de la diffraction des rayons-X (DRX) des coques de noix d'arganier.....	104
Figure 40. Efficacité d'adsorption de l'U du charbon actif conventionnel (AC) et de la poudre de CNA ($C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $m = 1 \text{ g}$; débit = 1 ml/min).....	105
Figure 41. Courbe de breakthrough d'adsorption d'U sur la poudre de CNA (concentration initiale : 10 mg/l ; débit : $1,0 \text{ ml/min-1}$ à température ambiante).....	105
Figure 42. Comparaison entre l'adsorption de métaux lourds par le charbon actif et la coque de noix d'arganier	107
Figure 43. La courbe d'élution d'U de la poudre de CNA avec de l'acide citrique 0,1 M.	108
Figure 44. Adsorption d'U et de métaux lourds [%] de l'acide phosphorique marchand (P_2O_5) à différentes concentrations avec la poudre de CNA.....	111

Figure 45. Désorption d'U et de métaux lourds [%] de la poudre de CNA avec l'acide citrique 0,1 M après adsorption de l'acide phosphorique Marchand (P_2O_5) à différentes concentrations (5 %, 30 % et 54 % P_2O_5).	112
Figure 46. Adsorption d'U et de métaux lourds [%] de l'acide phosphorique marchand (P_2O_5) à différentes concentrations avec de la poudre de CNA non régénérée.	113
Figure 47. Adsorption d'U et de métaux lourds [%] de l'acide phosphorique marchand (P_2O_5) à différentes concentrations avec de la poudre de CNA régénérée.	113
Figure 48. Proposition d'une voie d'utilisation intégrée des biodéchets de coques de noix d'arganier pour l'extraction de métaux lourds à partir d'acide phosphorique marchand au Maroc avec des concentrations d'uranium (U) indiquées telles qu'obtenues dans ce travail	114

Liste des tableaux

Tableau 1. Les trois chaînes radioactives naturelles (CEA, 2002).	12
Tableau 2. Composition chimique (exprimée en pourcentage) de concentrés phosphatés.....	23
Tableau 3. La toxicité des éléments dans la roche phosphatée	23
Tableau 4. Production et réserves de phosphates en 2019 et 2020 dans le monde en millions de tonnes (U.S. Geological Survey, 2021).....	24
Tableau 5. Répartition des phosphates industriels (Pereira, 2003).....	30
Tableau 6. Production de roche phosphatée, acide phosphorique et acide phosphorique au Maroc de 2009 à 2019	33
Tableau 7. Caractéristiques des 3 procédés de production de l'acide phosphorique par voie humide	46
Tableau 8. Composition chimique des coques de noix d'arganier (ESSABIR, 2015)	54
Tableau 9. Les différents radioéléments émetteurs gamma avec leurs énergies caractéristiques. ...	62
Tableau 10. Caractéristiques des sources de ^{241}Am , ^{137}Cs et de ^{60}Co	63
Tableau 11. Les réactifs utilisés avec leurs caractéristiques appropriées	66
Tableau 12. Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH (Gueye, 2018).	78
Tableau 13. Analyse chimique de l'acide phosphorique marchand utilisé.	84
Tableau 14. Concentration en isotopes d'uranium (Bq.kg^{-1}).	89
Tableau 15. Concentrations d'isotopes de thorium (Bq.kg^{-1})	92
Tableau 16. Concentration des isotopes du radium et K-40(Bq.kg^{-1}).....	95
Tableau 17. Les valeurs des paramètres de risque d'irradiation, le débit de dose absorbée à l'extérieur et à l'intérieur (nGy.h^{-1}) et le débit de dose efficace à l'extérieur et à l'intérieur (mSv.y^{-1}) pour les échantillons de roches phosphatées, d'engrais, d'acide phosphorique et phosphogypse.	98
Tableau 18. Les valeurs de l'excès de risque de cancer à vie à l'extérieur (ELCRout), à l'intérieur (ELCRin) et total (ELCRtotal) pour tous les échantillons.	99
Tableau 19. Les principales bandes IR correspondant aux vibrations des différents groupements des coques de noix d'arganier.....	103
Tableau 20. Concentration des éléments avant (C_0) et après (C) les expériences d'adsorption ainsi que le pourcentage d'adsorption d'As, Cd, U, Al et Th.	107
Tableau 21. Pourcentage de désorption de l'U de la poudre de CNA en utilisant l'acide oxalique et citrique.....	107
Tableau 22. Réactifs utilisé pour la désorption d'U.	108
Tableau 23. Pourcentage de régénération (%) d'U de CNA.....	109

Tableau 24. Pourcentage d'adsorption (A) d'U d'acide phosphorique commercial à différentes concentrations d'acide phosphorique.	109
Tableau 25. Pourcentage de désorption (D) d'U adsorbé de l'AP commercial en utilisant l'acide citrique 0,1 M.....	110
Tableau 26. Comparaison du pourcentage d'adsorption d'U de l'acide phosphorique commercial avec la poudre de CNA régénérée et non régénérée.	110

Introduction générale

En raison de de l'augmentation constante de la population mondiale, la production d'électricité à bas coût va devenir un des enjeux majeurs pour les années à venir. La technologie nucléaire peut relever ce défi à condition que le prix de la matière première utilisée, l'uranium, reste abordable. Pour cela, il est nécessaire de diversifier la production de ce métal en exploitant, en plus des gisements existants, de nouvelles ressources. Parmi ces ressources les minerais de phosphates. Le Maroc détient environ 80 % des réserves mondiales actuelles de phosphates avec 51,1 milliards de tonnes et présente le 3ème producteur mondial de phosphate brut (derrière la Chine et les Etats-Unis). le Maroc a développé une industrie chimique étendue pour produire l'acide phosphorique et les engrais phosphatés, il a extrait en 2019 près de 35 millions de tonnes de minerai (OCP, 2019). Environ la moitié est exportée à travers le monde comme matière première, l'autre moitié est livrée aux industries chimiques, à Jorf Lasfar et à Safi, pour y être transformée en acide phosphorique marchand (produits semi-finis, 6,7 millions de tonnes en 2019) et en industriels.

Vu l'évolution de l'industrie des engrais, La production de l'acide phosphorique ne cesse pas d'augmenter pour obtenir des produits plus concentrés et plus maniables. L'acide phosphorique est généralement obtenu par l'attaque de l'acide sulfurique dans un réacteur du minerai phosphaté par de l'acide sulfurique. La bouillie résultante (le liquide et le solide) subit une opération de filtration afin de séparer l'acide phosphorique ainsi fabriqué des cristaux de sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou semi-hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) appelé phosphogypse.

Environ 80% de la production mondiale de phosphate naturel proviennent des dépôts d'origine sédimentaire marine, le cas dehs phosphates marocains, qui contiennent divers métaux dont l'uranium. Ce dernier est principalement présent sous la forme U(VI) comme substituant en calcium dans les phosphates (Coward and Osmond, 1980). Cet uranium se retrouve, après lixiviation des minerais par l'acide sulfurique et précipitation du phosphogypse, dans l'acide phosphorique parfois à hauteur de plusieurs centaines de ppm. Un acide phosphorique destiné à la fabrication d'engrais contiendra encore des impuretés. L'exploitation minière des roches phosphatées a considérablement contribué au développement économique du pays, mais comme toute activité minière, elle génère une forte augmentation des teneurs en éléments potentiellement toxiques. Ces impuretés peuvent également affecter la qualité des eaux de surface et les eaux souterraines. A cause des caractères non biodégradables et bio accumulatifs des éléments potentiellement toxiques, leur accumulation et leur transfert constituent des risques radiologiques et toxiques pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire et à l'environnement. Ainsi, la récupération sélective de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique revêt deux intérêts : abaisser la quantité de ce métal dans les produits fertilisants afin d'anticiper la réglementation internationale (qui sera vraisemblablement amenée à

fixer des seuils) et valoriser cet élément principalement sous forme de combustible nucléaire. Il faut cependant disposer d'un procédé de récupération performant.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Ainsi, le but de cette thèse est de concevoir une méthode de séparation et de récupération de l'uranium qui présente des enjeux économiques, énergétiques et environnementaux. Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation telle que l'adsorption. Cette technologie a déjà montré son potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds). Ce procédé physico-chimique ne nécessite pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques. Ces derniers peuvent entraîner la formation d'intermédiaires plus toxiques que le composé initial. Pour adapter ce procédé d'adsorption aux normes environnementales actuelles, un adsorbant solide régénérables doit être étudié.

À cause de sa grande capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, le charbon est utilisé comme adsorbant dans les procédés d'adsorption industriels. La remise en cause de son coût de régénération périodique a conduit à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels tel que les granulats de coques de fruits (d'amandes, coco, d'abricot, pistache, etc.). Pour adapter le procédé d'adsorption aux normes environnementales actuelles, un adsorbant solide régénérables doit être étudié. Pour répondre à ces exigences, dans ce travail, on se propose d'élaborer un nouveau matériel de biosorption dans une opération à faible coût d'investissement et d'exploitation, et surmonte de nombreux problèmes environnementaux associés au traitement conventionnel. À ce propos, on a décidé d'étudier la faisabilité et la capacité des coques de noix d'arganier, qui est un déchet abondant et peu coûteux provenant de la production d'huile d'arganier au Maroc, à adsorber l'uranium de l'acide phosphorique marchand. L'applicabilité éventuelle de cette matière première est illimitée et en pleine expansion, en raison de leur variété de caractéristiques qui offrent des propriétés qui répondent aux différentes exigences. Ce travail de thèse s'inscrit dans la même vision, c'est de développer un nouveau bio-adsorbant à base de coques de noix d'arganier. L'idée d'utiliser les coques de noix d'arganier n'avait pas seulement un objectif de minimiser l'impact sur l'environnement, mais de rendre les résidus de ces fruits plus performants et fonctionnels, de la durabilité des ressources et de la rentabilité. Le présent projet de thèse consiste en la valorisation des coques de noix d'arganier (CNA) qui sont un sous-produit issu de l'extraction de l'amande qui est exploitée dans la production de l'huile d'arganier et ce par son utilisation comme biosorbant. Cette étude s'inscrit aussi dans le cadre de la recherche appliquée visant la contribution au développement durable par la création d'une activité qui peut avoir un impact socio-économique et par le développement de matériaux respectueux de l'environnement.

L'objectif de cette étude est de monter l'intérêt d'utiliser cette technique de séparation (l'adsorption avec les coques de noix d'arganier) afin d'extraire l'uranium de l'acide phosphorique. Pour cela, une étude de caractérisation radiologique des roches phosphatées, acide phosphorique et phosphogypse étudiées sera faite à l'aide de techniques de spectrométrie gamma et alpha dans le but d'évaluer le risque radiologique d'uranium et la nécessité du traitement d'acide phosphorique.

Notre thèse sera scindée en trois parties réparties en six chapitres :

Le premier chapitre met en évidence la nécessité de l'énergie nucléaire ainsi que les sources non conventionnelles de l'uranium. Nous présentons dans ce chapitre une revue bibliographique générale sur les chaînes de décroissances radioactives naturelles, les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques nucléaires des principaux radionucléides naturels. Nous définirons les notions de filiation radioactive et d'équilibre radioactif.

Dans le second chapitre, nous exposons des généralités sur les minerais phosphatés et les réserves de phosphate dans le monde ainsi que les gisements phosphatés marocains et l'industrie des engrais au Maroc.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les principales voies utilisées pour la fabrication de l'acide phosphorique. Dans ce chapitre est rappelé aussi l'aspect théorique des phénomènes d'adsorption des métaux à l'interface solide/liquide, ainsi qu'une généralité sur les coques de noix d'arganier et leur composition chimique.

Dans le quatrième chapitre, la première partie est consacré à la description des techniques d'analyse radiochimique utilisées au cours de ce travail pour l'identification et la mesure des activités spécifiques des trois séries radioactives naturelles (^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th) ainsi l'évaluation des risques radiologique selon les équations de l'UNSEAR. La deuxième partie représente la préparation de l'adsorbant des coques de noix d'arganier et les échantillons adsorbats des standards d'uranium, d'acide phosphorique purifié et d'acide phosphorique marchand ainsi que la description des procédés d'adsorption, désorption et régénération effectuées dans ce travail. Elle aborde aussi les techniques de caractérisation des coques de noix d'arganier utilisées dans le cadre de cette thèse et la technique d'ICP-MS (Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif utilisée pour la mesure d'uranium après chaque procédé (adsorption, désorption, régénération)).

Dans le dernier chapitre, on présente les résultats de mesure des isotopes de U, Th, Ra et ^{40}K et les résultats expérimentaux de l'évaluation des risques radiologiques calculées à partir des activités mesurées. La deuxième partie de ce chapitre est consacrés aux résultats d'adsorption, désorption et

de régénération effectuées sur les échantillons standards d'uranium, l'acide phosphorique purifié et l'acide phosphorique marchand.

Enfin, une conclusion générale récapitulera les différents résultats recueillis dans cette étude. Nous serons également amenés à décrire les travaux qui pourraient être entrepris afin de compléter celle-ci.

Chapitre I

Contexte de l'étude

1. Récupération de l'uranium des phosphates naturels : un enjeu pour demain

1.1 L'énergie nucléaire

L'approvisionnement des populations en énergie est un des défis majeurs du XXI^{ème} siècle. De nombreux pays ont ainsi vu leurs besoins exploser ces 10 dernières années et la tendance est encore à l'augmentation comme le montrent les projections présentées sur la figure 1. La demande mondiale en électricité a augmenté de 2386,8 KWh en 2000 à 3128,3 KWh en 2014.

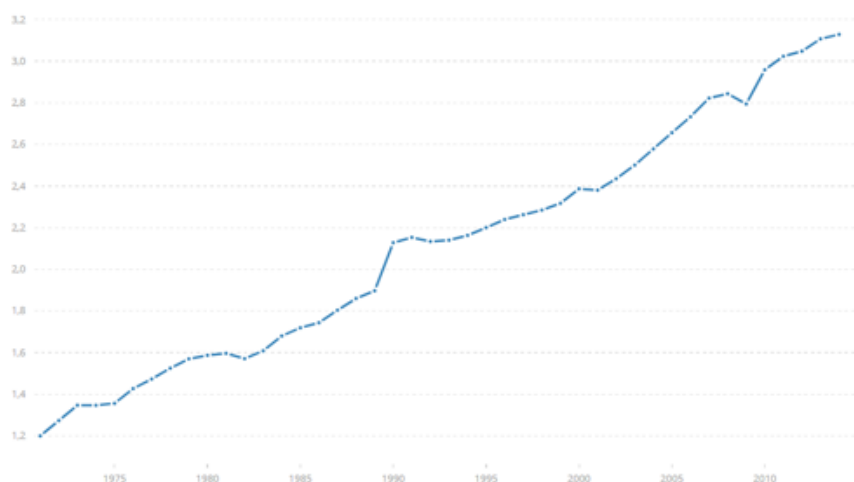


Figure 1. Consommation d'électricité au monde en millier KWh par habitant sur la période 1971-2014 selon l'Agence Internationale de l'Energie (OCDE/AIE)

La technologie nucléaire civile, développée au début des années 1950, est une réponse envisageable pour satisfaire de tels besoins. Elle possède trois avantages de poids :

- Elle est compétitive. En effet, si son coût d'investissement est nettement plus élevé que celui inhérent à la technologie thermique au gaz naturel ou au charbon, le prix du kWh électrique nucléaire reste inférieur (5,6 centimes d'euros pour 1 kWh « nucléaire » contre 6,7 pour 1 kWh « charbon » et 6,9 pour 1 kWh « gaz », à titre d'exemple, 1 kWh « éolien » coûte 7,3 centimes et 1 kWh « solaire photovoltaïque » coûte 15 centimes) (DARTIGUELONGUE, 2014). En outre, l'évolution du marché des combustibles fossiles ainsi que les mesures de taxation des industries polluantes entreprises par certains pays rendront encore moins rentable l'électricité issue des ressources fossiles. La forte compétitivité de la technologie nucléaire est principalement due au faible coût de sa matière première, à savoir l'uranium naturel.
- Elle ne produit pratiquement pas de gaz à effet de serre, ce qui est loin d'être une caractéristique à négliger quand on connaît les ravages du réchauffement climatique. Plus précisément, le dioxyde de carbone est responsable d'au moins 60% de l'augmentation de l'effet de serre induit par les activités humaines. Or la production mondiale d'électricité est une des principales sources de CO₂ (elle est à l'origine des rejets de 40% du CO₂, soit 9,5 milliards de tonnes annuelles à l'échelle planétaire). Le

diagramme suivant donne Émissions cumulées de CO₂ évitées par le nucléaire dans certains pays sur la période 1971-2018. L'énergie nucléaire a évité environ 63 Gt d'émissions de CO₂ au cours des 50 dernières années, ce qui équivaut à 2 ans d'émissions mondiales de CO₂ liées à l'énergie (AIE, 2019). Sans l'énergie nucléaire, les émissions provenant de la production d'électricité auraient été près de 20 % plus élevées. Environ 90 % des émissions évitées se trouvaient dans les économies avancées, l'Union européenne et les États-Unis évitant chacun environ 22 GtCO₂.

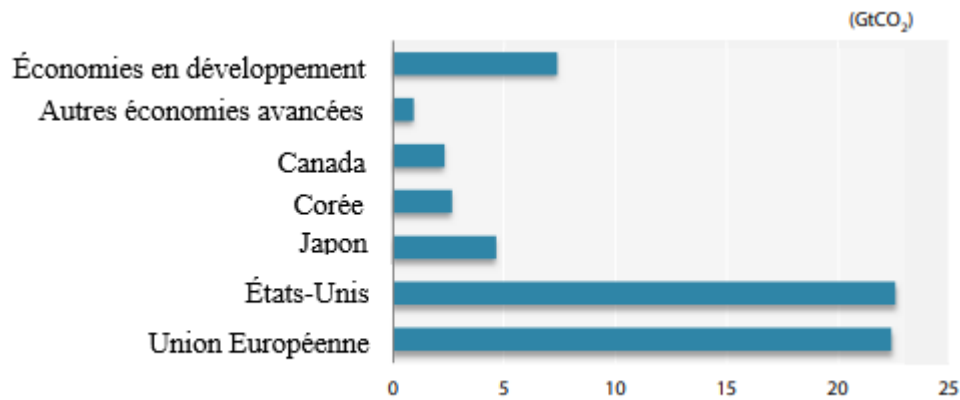


Figure 2. Émissions cumulées de CO₂ évitées par le nucléaire dans certains pays sur la période 1971-2018 (OCED/AIEA, 2020)

Sans l'énergie nucléaire, les émissions provenant de la production d'électricité auraient été 25 % plus élevées au Japon, 45 % plus élevées en Corée et plus de 50 % plus élevées au Canada sur la période 1971-2018 (IEA, 2019). Afin d'être sur la bonne voie avec les objectifs de durabilité, y compris les objectifs climatiques internationaux, l'expansion de l'électricité propre devrait être trois fois plus rapide qu'à l'heure actuelle (IEA, 2019). Il faudrait que 85 % de l'électricité mondiale provienne de sources propres, d'ici 2040, y compris le nucléaire. Cela renforce l'intérêt du nucléaire qui produit, pour 1 kWh d'électricité, entre 6 et 21 g de CO₂ et ce uniquement à cause du cycle de vie du combustible. Malgré tout, le problème de la gestion des déchets ne permet pas de classer l'énergie nucléaire parmi les énergies dites « propres » ou « vertes » même si elle est à l'origine de nettement moins de déchets que l'énergie thermique et qu'une partie de ces déchets peut être réutilisée.

- Elle est sûre. Même si les accidents de Three Mile Island en 1979, de Tchernobyl en 1986 et de Fukushima en 2011 resteront gravés dans les mémoires, des statistiques établies par l'Institut Paul Scherrer en Suisse révèlent que, sur la période 1970 - 2005, la technologie nucléaire est à l'origine de 31 décès directs, soit bien moins que les autres méthodes de production d'électricité (Burgherr and Hirschberg, 2008). Elle est en effet loin derrière les technologies hydroélectrique (ruptures de barrages : environ 30000 morts) et thermique au charbon (intoxications, effondrement de mines et « coups de grisou » : près de 32000 morts). Cependant, ce chiffre de 31 morts est à nuancer car les

décès indirects dus aux radiations sont difficilement quantifiables (en 2005, l'Agence Internationale à l'Energie Atomique estimait ainsi à 4000 morts le bilan total de la catastrophe de Tchernobyl).

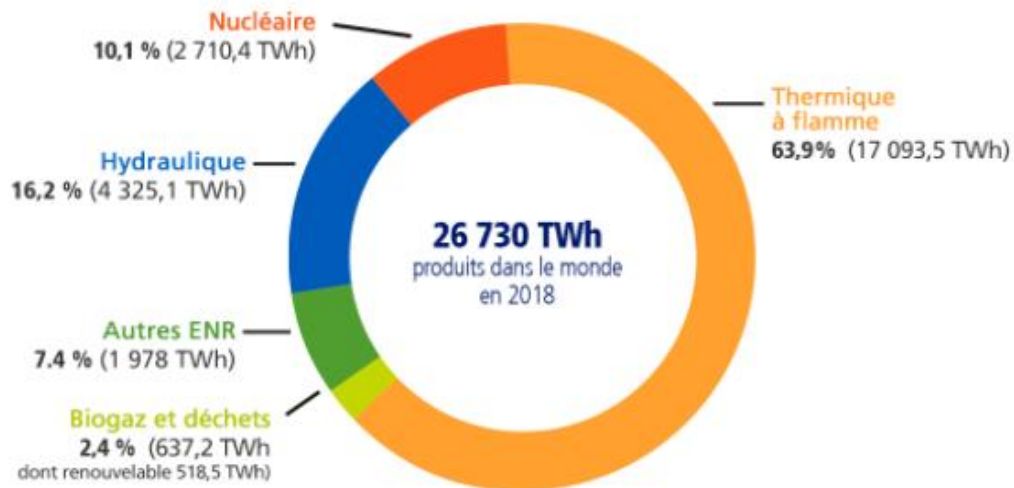


Figure 3. Parts des différentes industries dans la production mondiale d'électricité en 2018 (Source : Agence Internationale d'Energie).

En 2018, la technologie nucléaire fournissait seulement environ 10% de l'électricité mondiale. A fin 2019, le monde compte 443 réacteurs nucléaires en fonctionnement, répartis dans 30 pays, dont les principaux pays producteurs d'électricité d'origine nucléaire sont les Etats-Unis (841,3 TWh), la France (412,9 TWh) et la chine (295 TWh). Ce qui représente une puissance nette de 375 GW, soit une consommation annuelle d'environ 63875 tonnes d'uranium. Malgré les politiques entreprises par certains pays (Japon, Allemagne, Belgique, etc.) après l'accident de Fukushima, l'AIEA table sur une puissance nucléaire mondiale en 2035 de 540 GW dans l'hypothèse basse et de 746 GW dans l'hypothèse haute, soit une augmentation comprise entre 44 et 99%. Les besoins annuels mondiaux en uranium des centrales nucléaires sont estimées à être situer entre et 97645 et 136385 tU/an en 2035 (OECD Nuclear Energy Agency and International Atomic Energy Agency, 2011).

1.2 Les sources d'uranium

L'uranium consommées provenait à 85% de la production mondiale, les 15% restant ayant été couverts avec de l'uranium déjà extrait (sources dites « secondaires » telles que les stocks publics et privés excédentaires, la conversion de l'uranium hautement enrichi de qualité militaire en uranium faiblement enrichi, le réenrichissement de résidus d'uranium appauvri et le retraitement du combustible usé). En 2018, 16 pays ont produit de l'uranium, le total mondial s'élevant à 53 516 t d'U, mais 8 d'entre eux produisaient à eux seuls 95% de l'uranium mondial. Il s'agit du Kazakhstan (41%), du Canada (13%), de l'Australie (12%), de la Namibie (10%), l'Ouzbékistan (6%), du Niger (5%),

avec notamment les mines d'Arlit exploitées par AREVA qui sont les principales pourvoyeuses de l'uranium français), de la Russie (5%) et de la chine (3%).

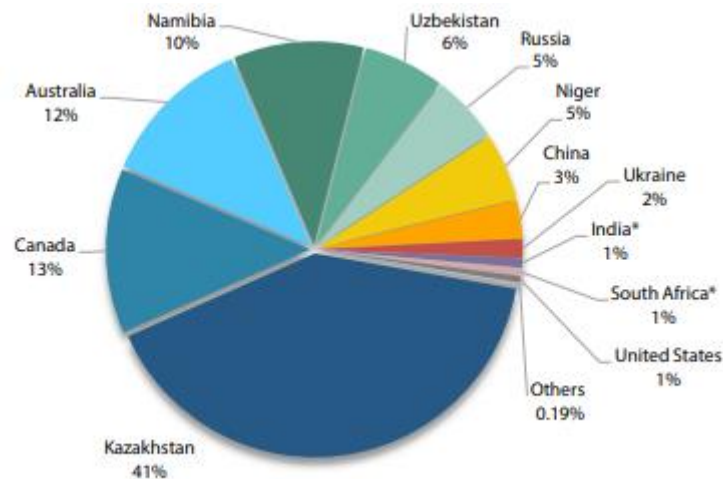


Figure 4. Production d'uranium en 2018 (OCED/AIEA, 2020)

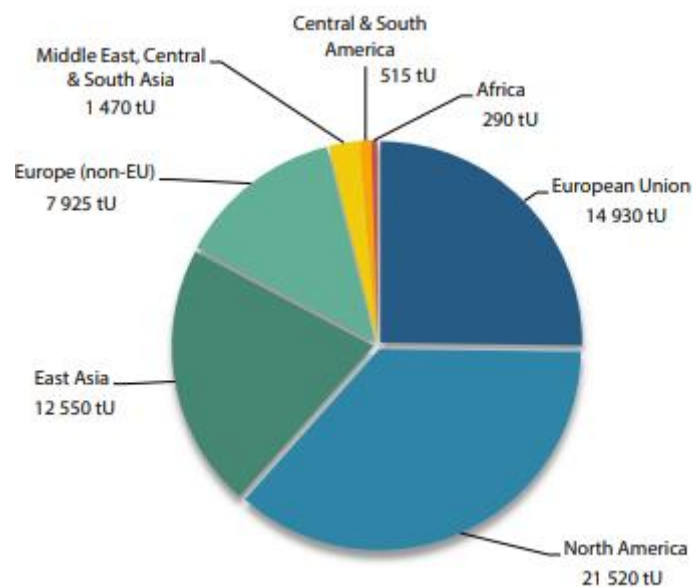


Figure 5. Besoins mondiaux en uranium : 68 500 t d'U (au 1er janvier 2019) (OCED/AIEA, 2020).

Pour diminuer cette pression qui s'exercerait presque totalement sur les mines du fait de la diminution des stocks militaires, il paraît essentiel de diversifier les apports d'uranium. Les ressources dites « non conventionnelles », qui sont des ressources dont l'uranium n'est récupérable qu'en tant que sous-produit. Ces ressources pourraient ainsi devenir rentables dans les années à venir.

On peut en distinguer quatre types :

- Les minerais de phosphate : historiquement, c'est la seule ressource non conventionnelle à partir de laquelle l'uranium a déjà été exploité industriellement. Ainsi, la Belgique produisit, à partir de phosphates marocains, 686 tonnes d'uranium entre 1975 et 1999. Durant la période 1954 – 1962, en pleine guerre froide, les USA parvinrent à récupérer 17150 tonnes d'uranium à partir de phosphates provenant de Floride. Cet uranium était très largement destiné à un usage militaire. Dix ans plus tard commença une seconde vague de production à partir des phosphates, cette fois ci affectée à un usage civil. 27 pays déclarent des ressources associées aux phosphates pour un total de 9,2 millions de tonnes d'U, soit environ 24 % de la base totale de ressources non conventionnelles. Le Maroc seulement possède les ressources de phosphate les plus élevées au monde avec plus de 6,5 millions de tonnes d'U, ce qui représente environ 17 % du total des ressources non conventionnelles (OCED/AIEA, 2020).
- Les schistes noirs (ampélites) : en Finlande, des minerais à basses teneurs en sulfures polymétalliques contiendraient environ 0,0017% d'uranium. Alors que le nickel, le zinc, le cuivre et le cobalt sont extraits après biolixiviation des minerais, rien n'est actuellement prévu pour l'uranium. Pour remédier à cela, la compagnie qui exploite le site prévoit de rajouter un circuit d'extraction par solvant. A terme, le dispositif pourrait produire 350 tonnes d'uranium par an. En Suède, de l'uranium (jusqu'à 0,014%) a été détecté dans des schistes alumineux, ce qui représenterait au total une réserve de près de 600000 tonnes de métal. Cet uranium pourrait commencer à être extrait dans un avenir proche.
- L'eau de mer : ressource contenant des quantités d'uranium gigantesques (plus de 4 milliards de tonnes), son exploitation reste délicate du fait des faibles concentrations de métal à récupérer (entre 3 et 4 ppb). Entre 1950 et 1980, l'Allemagne, l'Italie, le Royaume-Uni, le Japon et les USA menèrent des recherches sur le sujet. A l'heure actuelle, seuls les deux derniers poursuivent leurs investigations. Le Japon a par exemple mis au point une installation capable de produire 1200 tonnes d'uranium par an par adsorption de l'eau de mer sur un polymère mais son coût d'exploitation reste trop élevé pour être rentable.
- Les autres sources : trois compagnies (Gold One, Gold Fields et Harmony Gold) ont récemment développé des programmes de recherche afin de récupérer l'uranium présent dans les résidus (stériles) issus des mines d'or d'Afrique du Sud. Deux autres entreprises (Sparton Resources et Holgoun) tentent également de traiter les cendres de charbon afin d'en retirer l'uranium. Chacune de ces méthodes pourrait fournir quelques centaines de tonnes d'uranium par an.

Comme nous pouvons le constater, la source non conventionnelle qui paraît la plus intéressante tant au niveau des tonnages obtenus que de la facilité de mise en œuvre de la méthode d'extraction est l'acide phosphorique. Nous allons donc par la suite nous pencher plus en détails sur la production et les principales utilisations de cet acide. Nous chercherons notamment à comprendre comment

l'uranium contenu dans les minerais initiaux se retrouve dans le produit final et quelles sont les conséquences d'une telle présence. A cet effet, nous allons commencer par présenter les caractéristiques nucléaires et physicochimique de l'uranium ainsi que les éléments des séries de décroissances radioactives naturelle.

2. Caractérisation nucléaires et physicochimique des éléments radioactifs étudiés

2.1 Séries de décroissances radioactives naturelles

Les atomes radioactifs à l'origine de la radioactivité naturelle sont présents dans les roches de l'écorce terrestre depuis la formation de la terre ou bien formés en permanence à partir du rayonnement cosmique. On trouve dans la première catégorie, l'uranium, le thorium, leurs descendants et le potassium-40 (IAEA, 2013). ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ces trois actinides sont considérés parmi les éléments chimiques naturels les plus lourds de la classification périodique. En raison de leurs très longues périodes, ces trois radionucléides sont toujours présents dans la nature et font par conséquent partie intégrante de notre environnement. Les caractéristiques de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , précurseurs des trois séries de décroissances radioactives sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1. Les trois chaînes radioactives naturelles (CEA, 2002).

Nom de la série	Type	Noyau précurseur	Période (année)	Noyau final
Thorium	4n	^{232}Th	$1,4 \times 10^{10}$	^{208}Pb
Uranium	4n+2	^{238}U	$4,47 \times 10^9$	^{206}Pb
Uranium	4n+3	^{235}U	$7,04 \times 10^8$	^{207}Pb

^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th sont les pères de chaînes de décroissances radioactives incluant 42 isotopes (figure 6). Les deux séries d'uranium (^{238}U et ^{235}U) contiennent des radioéléments dont le numéro atomique varie de 81 à 92, et celle du thorium (^{232}Th) est constituée des éléments dont le numéro atomique est compris entre 81 à 90. Ces chaînes de décroissance radioactive naturelles de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th aboutissent chacune à un isotope stable du plomb (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb , respectivement) par la succession de réactions nucléaires α (émission d'un noyau d'He) et β^- (émission d'un électron) (Chmelef, 2005).

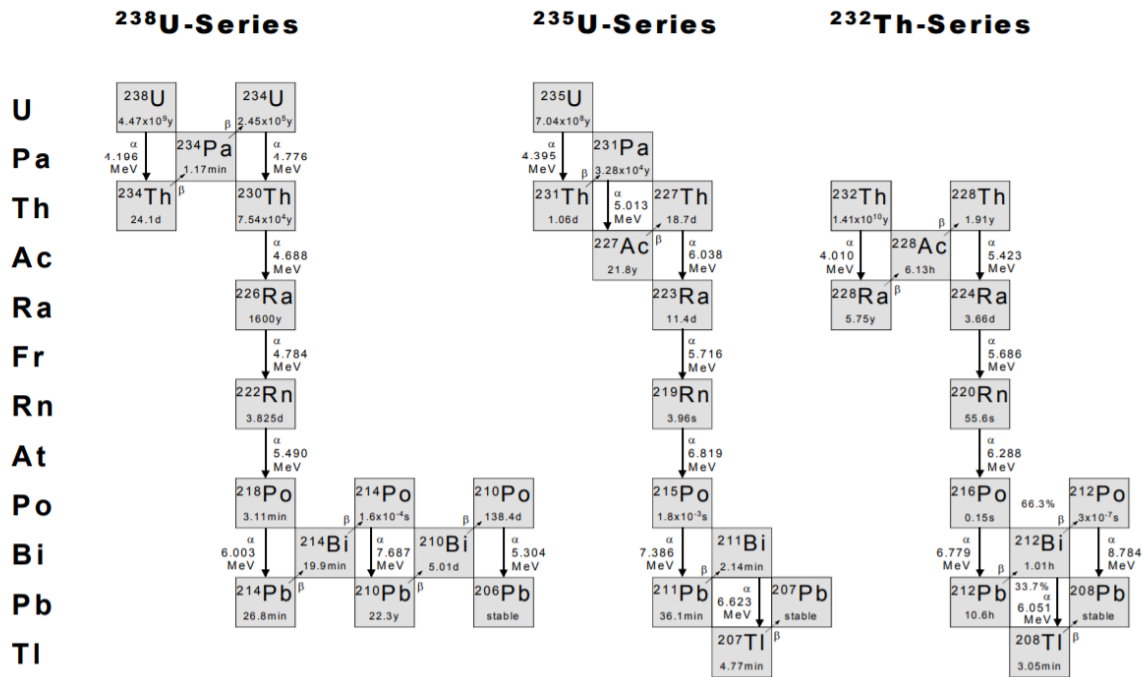


Figure 6. Schéma des chaînes radioactives naturelles (^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th) (Eikenberg, 2002).

2.2. Caractéristiques nucléaires des séries de décroissances naturelles

2.2.1 Série de ^{238}U

La série d' ^{238}U est la plus longue chaîne de désintégration naturelle qui contient 14 isotopes radioactifs sur le chemin de désintégration vers le ^{206}Pb stable. Le précurseur de cette chaîne est l' ^{238}U avec une abondance de 99,27% ($T = 4,49 \times 10^9$). Sa désintégration s'accompagne d'émission de particules alpha $\alpha_1 = 4,195$ MeV (77%) ; $\alpha_2 = 4,147$ MeV (23%) ; $\alpha_3 = 4,038$ MeV (0,23%) (IAEA, 2007). Ses descendants immédiats sont : ^{234}Th et $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ayant des périodes respectives de 24,1 j et 1,17 min. Ces périodes sont suffisamment courtes pour considérer que le ^{234}Th et $^{234\text{m}}\text{Pa}$ sont en équilibre avec ^{238}U .

Après la désintégration d' ^{238}U avec émission d'une particule alpha et deux émissions bêta consécutives, la série repasse à nouveau par $Z = 92$ (^{234}U). L'accumulation de cet isotope est suivie d'une séquence de cinq émissions alpha successives vers ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po et le produit final de ces désintégrations est l'isotope ^{214}Pb . Le ^{226}Ra se désintègre de descendants de courte période en ^{210}Pb qui a une longue période. Le produit de désintégration de courte période, ^{214}Bi , émet une séquence de raies gamma qui sont fréquemment utilisées comme mesure pour ^{226}Ra , ^{210}Pb et le membre suivant ^{210}Bi se désintègre à nouveau par émission bêta à ^{210}Po . Puisque cet isotope est de courte durée, il peut également être pris comme mesure pour Ra-226 dans presque tous les échantillons géologiques à condition que le gaz rare ^{222}Rn ne s'échappe pas du réseau cristallin (Eikenberg, 2002).

2.2.2 Série de ^{235}U

La chaîne de désintégration d' ^{235}U est moins complexe que la série d' ^{238}U . Elle commence par le radionucléide ^{235}U qui a la plus longue période dans cette famille : $7,13 \cdot 10^8$ a, d'une abondance isotopique de 0,72%. Son activité spécifique est de l'ordre de 34,11 désintégrations par minute dans un milligramme de l'uranium naturel. L' ^{235}U émet plusieurs groupes de particules alpha, $\alpha_1 = 4,391$ MeV (57%); $\alpha_2 = 4,361$ MeV (18%) et d'autres groupes ayant des énergies entre 4,1 et 4,6 MeV. Il émet aussi plusieurs raies gamma.

Cette série contient deux isotopes intéressants avec des longues demi-vies qui sont ^{231}Pa ($T_{1/2} = 33000$ y) et son descendant ^{227}Ac ($T_{1/2} = 33000$ y). Les autres radioéléments de cette famille radioactive, qui s'achève avec ^{207}Pb , élément stable, sont de courtes périodes (^{223}Ra , ^{215}Po , ^{211}Pb , ^{211}Bi) et supposés en équilibre avec ^{227}Ac .

2.2.3 Série de ^{232}Th

Le précurseur de cette série, présent naturellement dans le cosmos, est le ^{232}Th . Ce radionucléide est un émetteur alpha, $\alpha_1 = 4,007$ MeV (76%); $\alpha_2 = 3,952$ MeV (24%) et $\alpha_3 = 3,882$ MeV (0,2%) de période égale à $1,34 \cdot 10^{10}$ années. ^{228}Ra , descendant immédiat du ^{232}Th , de plus longue période de 6,7 années est un émetteur de rayonnement β^- . Il est pratiquement en équilibre avec son descendant ^{228}Ac de période 6,13h. Sa désintégration s'accompagne de l'émission de plusieurs raies gamma, le produit de cette désintégration est ^{228}Th , de période 1,9 années.

Un état d'équilibre s'établit rapidement entre le ^{228}Th et le reste de la chaîne (^{224}Ra , ^{212}Pb , ^{212}Bi , $^{208}\text{Tl} \dots$), à cause des courtes périodes des différents radionucléides restant. Plusieurs raies gamma sont émises dans ce groupe. Le spectre de ces raies s'étend des basses énergies jusqu'à 2615 keV. La famille du thorium se termine elle aussi par un isotope stable de plomb qui est le ^{208}Pb .

2.3 Caractéristiques physico-chimiques

2.3.1 Uranium

L'uranium est l'un des éléments les plus lourds de la nature ($Z=92$). Il se compose de trois isotopes majeurs, ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U . La proportion de ces isotopes naturels dans la nature est la suivante : ^{238}U (99,27%), ^{235}U (0,72%) et ^{234}U (0,0056%). Ces trois isotopes possèdent des périodes assez longues pour être encore détectable. Sa configuration électronique lui confère quatre états de valence allant de III à VI. Les états d'oxydation importants sont U(+IV) (comme dans l'oxyde UO_2 , les tétrahalogénures comme UCl_4 et l'ion aqueux vert U^{4+}) et U(+VI) (comme dans l'oxyde UO_3 , l'hexafluorure UF_6 et l'ion uranyle jaune UO_2^{2+}) (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire).

(IRSN), 2010a). En solution aqueuse, l'uranium est plus stable comme ion d'uranyl qui a une structure linéaire $[O = U = O]^{2+}$ (Choppin and Wong, 1998). Les teneurs en uranium des roches phosphatées varient généralement de 3 à 399 ppm selon leur origine. L'uranium est donc présent en tant qu'élément trace dans les apatites. Il peut soit substituer le Ca en tant qu'U(IV), soit être adsorbé sous la forme d'U(VI) en tant qu'ion uranyle (UO_2^{2+}) à la surface des cristaux d'apatite.

Lors du traitement d'acidification sulfurique, l'équilibre radioactif à l'intérieur de la roche est interrompu et l'uranium, comme tout autre radioélément présent, est partagé dans diverses phases selon sa solubilité (U(VI) très soluble et mobile, U(IV) très peu soluble). Cette répartition est en général affectée par le pH, les conditions redox et la présence d'autres ions. Dans ce cas, la solubilisation est moindre.

2.3.2 Thorium

Thorium (Z=90), élément chimique radioactif de la série des actinides du tableau périodique. Le thorium naturel contient seulement l'isotope ^{232}Th , qui se désintègre très lentement (sa période est $14,1 \times 10^{10}$ ans). Les chaînes de désintégration du thorium naturel et de l'uranium donnent lieu à des traces infimes de ^{228}Th , ^{230}Th et ^{234}Th . Le thorium n'a qu'un seul état d'oxydation Th (+IV) dans presque tous ses composés (KRAUSKOPF, 1986). Le thorium (IV) existe en solution aqueuse sous forme $\text{Th}(\text{OH})_4$. Cette espèce très peu soluble explique le transport et la mobilité de Thorium sous forme colloïdale et/ou particulaires. Le thorium peut s'adsorber ou se précipiter rapidement du fait de son potentiel ionique élevé. Cependant, la présence dans une solution de composés organiques ou d'ions fluorures, phosphates, chlorures, nitrates ou encore carbonates peut augmenter sa solubilité et faciliter sa migration.

2.3.3 Radium

Radium (Z=88), un métal très rare, radioactif et le plus lourd des alcalino-terreux. ^{226}Ra et ^{228}Ra sont ses principaux isotopes. Le ^{226}Ra , qui dispose de la plus longue période, se trouve dans la nature en raison de sa formation continue à partir de la désintégration de l'uranium-238. Le radium ne présente qu'un seul état d'oxydation comme tous les alcalino-terreux, Ra(+II) (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), 2010b). Il se distingue par des propriétés chimiques similaires à celles du Ba, Sr et du Ca. Il forme des sels insolubles de sulfate et de carbonate. En revanche les sels formés avec les chlorures, bromures ainsi que les nitrates et hydroxydes sont très solubles en phase aqueuse.

2.4. Déséquilibres radioactifs dans les familles radioactives naturelles

Dans les chaînes de désintégration des isotopes ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , des radioéléments de numéro atomique qui décroît le long de la série sont formés. Certains de ces radioéléments ont des périodes radioactives relativement longues et des propriétés chimiques suffisamment différentes de celles d'uranium et thorium pour pouvoir migrer différemment et créer ainsi des déséquilibres radioactifs (Geological survey, 1959). En raison de ces diverses propriétés chimiques et physiques, les processus naturels vont permettre des ruptures dans la filiation des séries de décroissances radioactives. Les plus souvent rencontrés sont le lessivage, la fixation et la diffusion.

Dans l'environnement, les différents radioéléments des familles de l'U et du Th peuvent être classés dans deux groupes :

- i- Ceux qui restent dissous dans l'eau de mer : ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{226}Ra et ^{222}Rn .
- ii- Ceux qui sont moins solubles et qui précipitent par adsorption, coprécipitation et/ou par des processus biologiques : ^{232}Th , ^{234}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{231}Pa , ^{210}Pb et ^{210}Po .

Cette dispersion dans le comportement chimique permet l'établissement du déséquilibre dans les différentes phases du milieu marin. Généralement dans l'eau de mer et dans les eaux de surfaces, les activités des principaux radionucléides des chaînes de décroissance sont classées selon l'ordre suivant (EL KHOUKHI, 1992):

- La série de ^{238}U : $^{234}\text{U} > ^{238}\text{U} > ^{226}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{230}\text{Th}$.
- La série de ^{235}U : $^{235}\text{U} > ^{231}\text{Pa}$.
- La série de ^{232}Th : $^{228}\text{Ra} > ^{228}\text{Th} > ^{232}\text{Th}$.

2.4.1 Fractionnement entre les isotopes de l'uranium

Les isotopes de l'uranium ont des propriétés chimiques identiques. Leur comportement devrait alors être aussi le même, mais des fractionnements se manifestent entre ces isotopes. Elles sont peut-être dues aux différences entre leurs propriétés physiques et leurs réactivités aux interfaces solides/eaux (Peng et al., 2015). Le rapport des abondances isotopiques de ^{238}U et ^{235}U varie seulement dans l'intervalle $137,5 \pm 0,5$, à l'exception des valeurs trouvées dans les dépôts d'uraninite d'Oklo au Gabon. Le phénomène d'Oklo est dû à la déficience de ^{235}U causée par les réactions de fission naturelles produites au moment où son abondance était de 3%, il y a environ $1,8 \cdot 10^9$ ans.

Vu que ^{234}U descendant de ^{238}U et que les deux nucléides ont les mêmes propriétés chimiques, on s'attendrait à ce que le rapport d'activités $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ soit égal à l'unité. Cependant (Thurber, 1962) a montré qu'il y avait des fractionnements entre ces deux isotopes. Les mesures effectuées dans l'océan montrent que ce rapport est égal à $1,14 \pm 0,03$ avec un intervalle de confiance 95%, ce rapport peut varier dans les eaux météoriques et souterraines entre 0,5 et 20 (figure.7).

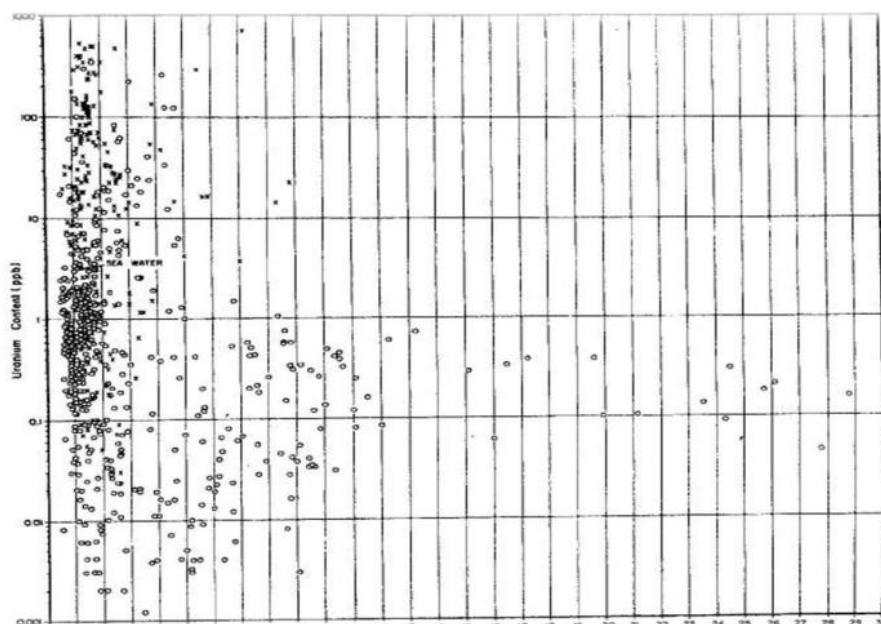


Figure 7. Rapports d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de différentes eaux terrestres

L'origine de ce déséquilibre est attribuée soit à une solubilisation préférentielle de ^{234}U par les eaux météoriques, soit à une redissolution préférentielle de l' ^{234}U à partir des sédiments. Ainsi, le lessivage préférentiel de l' ^{234}U par rapport à l' ^{238}U , à partir des minéraux soumis aux conditions météoriques, conduit à un excès de ^{234}U dans les solutions naturelles. Le ^{234}Th est un intermédiaire entre ^{238}U et ^{234}U , subit l'effet de recul suite à la désintégration α . Il retrouve éjecté dans l'espace intergranulaire. Par conséquent, une partie de ^{234}U peut alors être produite dans les fluides interstitiels des sédiments. L' ^{234}U peut être également mobilisé de la phase solide dans un environnement oxydant au sein duquel ^{234}U est oxydé à l'état de valence VI très soluble.

2.4.2 Fractionnement entre les isotopes de Thorium

Le thorium, caractérisé par une solubilité très faible est en générale d'origine terrigène et ne peut être transporté que sous forme particulaire. Dans l'eau de mer et les eaux fraîches, l'activité des isotopes de Th décroît selon l'ordre suivant: $^{234}\text{Th} > ^{228}\text{Th} > ^{230}\text{Th} > ^{232}\text{Th}$ (Olley et al., 1996).

Le ^{234}Th est de courte période radioactif, il est caractérisé par un potentiel ionique élevé, une faible solubilité et il est facilement adsorbé ou précipité à la surface des sédiments (Andretta et al., 1992).

Le ^{228}Th est produit par la décroissance du ^{232}Th qui est en très faible quantité en solution, mais des déséquilibres entre ces deux isotopes s'introduisent à cause de la présence d'un radionucléide intermédiaire ayant des propriétés chimiques différentes et une période radioactive relativement importante.

2.4.3 Déséquilibre relatifs au Radium

En raison de sa grande solubilité et sa capacité de diffusion à travers les interfaces sédiments/eau, ^{226}Ra est généralement en excès par rapport à son précurseur ^{230}Th . Il peut aussi être lessivé par les eaux des pores intergranulaires après son recul suivant la désintégration du ^{230}Th (Von Gunten et al., 1996).

L'excès de ^{226}Ra par rapport à ^{238}U dans les sédiments est principalement dû à l'excès de son précurseur insoluble ^{230}Th et à sa migration, vers le haut à travers les sédiments. Dans le cas des sols et des sédiments, cet excès peut être expliqué dans le cas des sols et des sédiments par la lixiviation préférentielle de ^{238}U .

Le ^{228}Ra , lui aussi, est en excès par rapport au ^{232}Th dans les eaux naturelles à cause de sa diffusion à partir des sédiments.

Chapitre II

Les phosphates : structure, composition et radioactivité naturelle

1. Généralités sur les phosphates

1.1 Les Phosphates

La roche du phosphate représente la source majeure du phosphore dans la nature. Le phosphore est un élément peu abondant, dans l'écorce terrestre, sa teneur est de 1180 ppm. Il n'est jamais à l'état pur. Il s'agit d'un élément indispensable à la vie puisqu'il entre dans la composition du noyau des cellules de tous les êtres vivants. Le phosphore est, en général, associé à l'oxygène pour former le radical des phosphates PO_4^{3-} .

Pour avoir une idée de la complexité des minéraux phosphatés, il convient de rappeler que :

- Le radical PO_4^{3-} peut se combiner avec plus de 30 éléments ;
- Il peut se produire un grand nombre de substitutions entre ions similaires ;
- Pratiquement tous les éléments (quelquefois en traces) peuvent se retrouver dans ces minéraux ;
- Les substitutions P-As-P entre phosphates et arsenates (avec formation de solutions solides complètes) sont très communes ;
- À des températures élevées, des substitutions entre phosphates et silicates restent possibles.

Parmi les nombreuses espèces se formant dans des milieux géologiques divers, on peut noter l'apatite, la turquoise bleue ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la vivianite bleue ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), la monazite ((Ce, La, Th) PO_4) et les produits d'altération de gîtes uranifères (uranite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, chalcocite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), les plus courants étant les phosphates de calcium du groupe de l'apatite (Pereira, 2003).

L'apatite, de formule générale $\text{M}_{10}(\text{Y}\text{O}_4)_6(\text{X}_2)$, constitue un important groupe de minéraux. Elle est présente, non seulement, dans quasiment toutes les roches d'origine ignée et métamorphique (roches riches en carbonatites) en tant qu'élément accessoire mais également dans les roches d'origine sédimentaire. Plus rarement, elle apparaît en tant que minéral essentiel, formant ainsi des roches où elle apparaît fortement concentrée (phosphorites, apatites) (KHELALFA, 2016).

Différentes variétés sont connues parmi lesquelles la fluorapatite (la plus courante), la carbonato-hydroxyapatite, la carbonato-fluorapatite ou encore l'hydroxyapatite.

- **M = Ca^{2+}**
substitutions possibles par Na^+ , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sc^{2+} , REE^{3+} (1) ;
(1) REE : Rare Earth Elements (éléments terres rares)
- **Y = P**
substitutions possibles de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} ;

- $X = F^-, OH^-, Cl^-$.

Dans certaines carbonatites, les minéraux du groupe de l'apatite contiennent la majeure partie des terres rares, du fluor et du strontium. La fluorapatite est le minéral de phosphore le plus commun et se trouve toujours enrichie en terres rares légères (ou cériques).

L'apatite, bien que cristallisant dans les phases précoces des carbonatites, peut persister en tant que minéralisation tardive sous la forme de fluorapatites ou de carbonato-apatites riches en éléments terres rares et en strontium. L'altération météoritique des complexes à base de carbonatites, outre le fait de concentrer l'apatite, peut également donner naissance à des phosphates aluminés riches en éléments terres rares, les plus communs étant ceux du groupe de la crandallite $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$.

La roche de phosphate existe dans le milieu naturel sous forme de roches ignées et sous forme de roches sédimentaires, cas des phosphates marocains qui font l'objet de ce travail.

Les roches de phosphate sont des matériaux riches en deux entités économiques importantes et qui y sont naturellement présents suite à une substitution isomorphe du Ca^{2+} . Il s'agit de l'uranium qui fait l'objet de ce travail. L'uranium, présent dans la roche de phosphate, est supposé à l'état de valence (IV), compte tenu de son rayon ionique (0,97Å) proche de celui de Ca^{2+} (0,99Å). Autres que l'U et les terre rares, la roche de phosphate contient différents constituants chimiques.

Les phosphates naturel, constitue un matériau de base pour la production approximative de 150 Millions de tonnes par année de fertilisant phosphatiques. Il s'avère bien que la roche phosphatée soit largement utilisée comme matière première dans l'industrie des engrais, elle compte parmi les ressources non conventionnelle d'U qu'on peut extraire si on optimise des méthodes de récupération qui nécessite une étude exhaustive. Ce dernier aspect fait l'objet de ce travail.

1.2 Minerais phosphatés

1.2.1 Ressources naturelles

Le minerai commercial typique de phosphore est un concentré calcio-phosphaté avec environ 35 à 38% de P_2O_5 et 3 à 4% de fluor, les principales impuretés étant :

- la silice, généralement sous la forme de grains de quartz ;
- les argiles ;
- les phosphates d'aluminium ;
- les oxydes et les hydroxydes de fer.

Les éléments accessoires les plus communs sont les terres rares (quelquefois en teneurs significatives), U, Sr, Ba, Mg, Zn (Van Kauwenbergh, 2010). Les sources naturelles de phosphore pour l'industrie des engrais sont au nombre de quatre :

- les roches phosphatées d'origine ignée en association avec des complexes alcalines en liaison avec des complexes à syénite néphélinique, cas des minerais de la Russie qui contiennent 1600 Million de tonnes de minerais à 18% de phosphore.
- Les roches d'origine sédimentaire qui sont les plus répandues, cas des phosphates de Florida (USA) et ceux des gisements marocains.
- les phosphates aluminés : de grande complexité chimique et minéralogique et de basses teneurs en phosphore (d'où limitation de leur utilisation) ;
- les accumulations phosphatées biogéniques : guano, variété de phosphorite de composition complexe.

Ces roches présentent toutes des pourcentages significatifs des minéraux du groupe de l'apatite mais rarement en concentration suffisamment élevée pour permettre leur utilisation directe.

L'industrie des engrais fait généralement appel en grande majorité aux phosphates d'origine sédimentaire (Floride, Afrique du Nord, Océanie, ...) dont la valeur de BPL⁽²⁾ moyenne tourne aux alentours de 70% dans le produit enrichi (concentré). Les roches sédimentaires présentent des compositions chimiques variées, essentiellement, à cause des divers types de gangue leur étant associés. Comparées aux roches phosphatées d'origine ignée, elles renferment notamment plus de carbonates, de fluorures, de fer et d'aluminium. Les roches phosphatées d'origine sédimentaire présentent également de hautes teneurs en cadmium, dont la présence dans les engrais phosphatés est fortement indésirable (Geological survey, 1910). Le fait que des roches phosphatées d'origine ignée puissent renfermer peu ou prou de cadmium facilite grandement leur marché.

BPL : Bone Phosphate Lime (1% de P_2O_5 = 2.185% de BPL)

1.2.2 Caractéristiques chimiques et minéralogiques

Les minerais phosphatés présentent des caractéristiques et des compositions très variables. Le tableau 2 montre les teneurs chimiques en éléments majeurs de concentrés de roches phosphatées d'origines diverses.

La roche de phosphate contient différents constituants chimiques (tableau.2).

Tableau 2. Composition chimique (exprimée en pourcentage) de concentrés phosphatés

Constituant	(%)	Constituant	(%)
P ₂ O ₅	29-38	Cl	0,01-0,7
CaO	48-52	CO ₂	2-6
MgO	0,2-0,8	SO ₃	1-3
Fe ₂ O ₃	0,2-1	SiO ₂	0,2-5
Al ₂ O ₃	0,1-1	Carbone organique	0-0,4
Na ₂ O	1-2	U	0,01-0,02
K ₂ O	0,1-0,4	Terre rares	0,1-1
F	3,3-4,3		

Quasiment 63 éléments, 55 métaux et 8 non-métaux, sont associés occasionnellement ou fréquemment de la roche de phosphate. Au moins 57 des éléments traces dans la roche de phosphate ont été signalés à posséder une toxicité à des divers degrés, le Be, As, Cd, Hg, Tl, et Ra sont généralement désignés comme extrêmement toxiques (Tableau 3). En utilisant les informations sur les principaux polluants, nous avons désigné les éléments associés au minerai de phosphate comme posant une toxicité modérée, élevée ou très élevée pour l'homme et l'environnement (Chen and Graedel, 2015). Ces éléments ont le potentiel pour entrer dans la chaîne alimentaire en tant que composants de l'engrais phosphaté, où ils peuvent présenter des risques environnementaux et sanitaires.

Tableau 3. La toxicité des éléments dans la roche phosphatée

Toxicité	Toxicité négligeable	Toxicité faible	Toxicité modérée	Toxicité élevée	Toxicité extrême
Elément	Mg, S, Ca, Sc, Co, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, I, Dy, Eu, Er, Tm, Hf, Au	Mg, S, Ca, Sc, Co, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, I, Dy, Eu, Er, Tm, Hf, Au	Li, Ni, Cu, Ga, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Ho, Bi, Th, U	F, Cl (Cl ₂), Cr, Ba, Gd, Yb, Pb	Be, As, Cd, Hg, Tl, Ra

1.2.3 Production et réserves de phosphates

Une étude menée par l'U.S. Bureau of Mines (tableau 3) en 2019-2020 sur 217 gisements éparpillés de par le monde a montré que les réserves bases mondiales de roche phosphatée sont estimées à 71 milliards de tonnes.

Tableau 4. Production et réserves de phosphates en 2019 et 2020 dans le monde en millions de tonnes (U.S. Geological Survey, 2021)

Pays	Production minière (en millions de tonnes de phosphates bruts)		Réserves (en millions de tonnes)
	2019	2020	
Maroc	35,5	37	50 000
Afrique du Sud	2,1	2,1	1 400
Algérie	1,3	1,3	2 200
Arabie Saoudite	6,5	6,5	1 400
Australie	2,7	2,7	1 100
Brésil	4,7	5,5	1 600
Chine	95	90	3 200
Egypte	5	5	2 800
Finlande	0,995	1	1 000
Inde	1,48	1,5	46
Israël	2,81	2,8	57
Jordanie	9,22	9,2	800
Kazakhstan	1,5	1,5	260
Mexico	0,558	0,6	30
Ouzbékistan	0,9	0,9	100
Pérou	4	4	210
Russie	13,1	13	600
Sénégal	3,42	3,5	50
Syrie	2	0,36	1800
Togo	0,8	0,8	30
Tunisie	4,11	4	100
United States	23,3	24	1 000
Vietnam	4,65	4,7	30
Autres pays	1,14	1,1	840
Total	227	223	71 000

Après analyse du tableau 4, il convient de souligner plusieurs points importants :

- La production marocaine a augmenté de 35,5 millions de tonnes en 2019 à 37 millions de tonnes en 2020. Sur le même intervalle de temps, la production mondiale a, estimée à 223 millions de tonnes en 2020, a été inférieure légèrement de 1,79% à celle de l'année précédente (226 millions de tonnes).
- Les réserves bases mondiales sont extrêmement concentrées. Ainsi, le Maroc détient plus de 70% de ces réserves ;
- La production mondiale est nettement dominée par quatre pays : Maroc, Chine, Etats-Unis, Russie (plus de 73% de la production mondiale à eux quatre) ;

- Considérant ses actuelles réserves bases et rythme de production, un pays tel la Chine épuiserait ses réserves bases d'ici 8 ans si elle ne recourait qu'à ses propres minerais (Etats-Unis : 97 ans, Maroc : 1050 ans, Brésil : 95 ans) ;
- Le Maroc, un pays essentiellement agricole (34% du marché international de la roche phosphatée), occupe une position importante tant en terme de réserves ainsi que de production minière.

1.3 Les applications

Le caractère essentiel du phosphore pour toutes formes de vie, végétale, animale et humaine, permet de comprendre le développement actuel de l'industrie des phosphates et la diversité des produits phosphorés qu'elle génère.

Ces composés peuvent être grossièrement rangés en trois classes qui diffèrent par leurs champs d'application, ainsi que par les normes de pureté auxquelles elles sont soumises.

1.3.1 Les engrais

Les engrais constituent de loin la production principale (90% du phosphate mondial). Ils sont obtenus à 90% par voie humide (attaque de la roche phosphatée par un acide fort).

La loi 86.955 du 18 février 1982 définit l'engrais comme une "substance minérale ou organique, naturelle ou synthétique, apportant un ou plusieurs nutriments aux plantes". Ces nutriments, en fonction de leur importance dans le processus de développement des plantes, peuvent être classifiés en:

- Macronutriments primaires : N, P, K ;
- Macronutriments secondaires : Ca, Mg, S ;
- Micronutriments ou oligoéléments : B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn et Co.

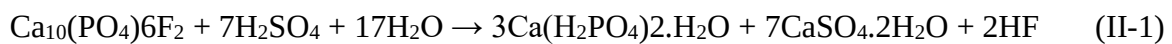
Les engrais peuvent être produits sous forme solide ou liquide. L'ammoniac anhydre, gazeux (82% d'azote) est stocké et appliqué sous forme liquide. Les engrais liquides se sous-divisent en solutions et en suspensions (binaires : 2 nutriments, ternaires : 3 nutriments). Les engrais minéraux sont constitués de composés inorganiques et organiques synthétiques, obtenus par des procédés industriels. Ces derniers se sous-divisent en deux types : simples (avec un unique composé chimique, mais avec un ou plusieurs nutriments, macro et/ou micro) ou mixtes (résultant du mélange de deux ou plusieurs engrais simples). Les fertilisants mixtes se sous-divisent en divers types, les plus connus étant les mélanges (mélange de deux ou plusieurs engrais simples pouvant être individuellement sous forme granulée ou en poudre), les fertilisants et les granulés complexes (produits par réaction chimique à partir de deux ou plusieurs composés chimiques dans chaque unité de granulation).

En résumé, les engrais les plus communs peuvent être classifiés selon leur nombre de nutriments et leur composition chimique :

i- avec un macronutriment (Engrais simple)

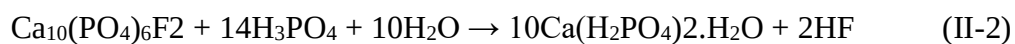
- Azotés : urée, nitrate de calcium, sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium, nitrate de sodium, nitrate de potassium.
- Phosphatés :

. Superphosphate normal (15 à 18% de P_2O_5) : produit résultant de l'acidification de la roche phosphatée par l'acide sulfurique (réaction 1), principalement utilisé en Chine (57% de la consommation mondiale, 5.9Mt de P_2O_5).



. Superphosphate concentré (25% de P_2O_5) : obtenu après attaque sulfurique et phosphorique de la roche phosphatée, son principal constituant étant le phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$.

. Superphosphate triple (41 à 48% de P_2O_5) : de plus en plus utilisé, il est obtenu suite à l'attaque de phosphates naturels par de l'acide phosphorique (réaction 2).



La réaction se produisant entre les phosphates naturels et l'acide phosphorique dure généralement de 20 minutes à 1 heure sur une bande transporteuse de grande largeur (jusqu'à 2m) avançant à la vitesse de quelques cm/s. Les gaz fluorés sont captés et l'acide fluorhydrique HF est éliminé par lavage à l'eau. Lors du stockage, la réaction se poursuit lentement (mûrissement) pendant plusieurs jours. Les installations industrielles peuvent produire jusqu'à 1500t/j de superphosphate triple.

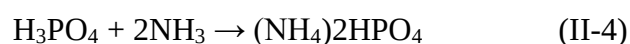
- Autres : chlorure de potassium, sulfate de potassium et de magnésium.

ii- avec deux macronutriments (Engrais binaires)

- Phosphate monoammonique (MAP) $NH_4H_2PO_4$: obtenu après neutralisation de H_3PO_4 par NH_3 à pH 4 (réaction 3).



- Phosphate diammonique (DAP) $(NH_4)_2HPO_4$: phosphate solide le plus concentré disponible sur le marché, principale source de P_2O_5 de l'agriculture mondiale, obtenu après neutralisation de H_3PO_4 par NH_3 à pH 6 (réaction 4).



iii- Formulations NPK (désignations commerciales) : un engrais NPK renferme, outre des composés phosphorés, du potassium (catalyseur de la conversion des nutriments complexes en leurs formes simples), de l'azote (agent responsable de la croissance des plantes) et divers éléments accessoires. Un engrais 5-10-5 doit contenir 5% d'azote (sous la forme d'un composé chimique), 10% de P_2O_5 disponible (% de P_2O_5 soluble dans une solution de citrate d'ammonium) et 5% de K_2O soluble.

L'industrie des engrais recourt essentiellement à deux types de matières premières :

- Basiques : ammoniac anhydre, roche phosphatée, soufre.

. Ammoniac anhydre (NH_3) : obtenu par réaction entre l'azote et l'hydrogène, à des pressions et des températures élevées, en présence d'un catalyseur. L'azote provient de l'air et l'hydrogène de l'ammoniac anhydre peut avoir diverses sources, les plus communes étant le gaz naturel et les dérivés de pétrole. L'ammoniac, matière première basique de la fabrication de fertilisants azotés, est utilisé dans la production d'urée, de nitrate d'ammonium, de phosphate monoammonique MAP, de phosphate diammonique DAP et de sulfate d'ammonium.

. Roche phosphatée (à ne pas confondre avec concentré phosphaté, produit résultant du traitement de la roche phosphatée) : roche riche en minéraux du groupe de l'apatite. Au Maroc, Après traitement de la roche phosphatée (et donc obtention d'un concentré phosphaté), les roches phosphatées présentent des teneurs en P_2O_5 pouvant osciller entre 29 et 36%. La teneur en phosphore est mesurée en termes de P_2O_5 (pentoxyde de phosphore) contenu ou en terme de BPL ("Bone Phosphate Lime") exprimant le phosphore sous forme de phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ (1% de P_2O_5 = 2.185% de BPL).

. Soufre : matière première nécessaire à la production d'acide sulfurique.

- Intermédiaires : acide sulfurique, acide nitrique, acide phosphorique.

. Acide sulfurique : il est obtenu principalement à partir de l'oxydation du soufre (procédé d'absorption double).

. Acide nitrique : produit essentiellement par oxydation de l'ammoniac et absorption de l'eau à pression variable.

. Acide phosphorique : il s'agit de la matière première utilisée dans la production des engrais phosphatés de haute concentration. Il est obtenu Principalement via deux procédés : voie humide et voie thermique. Dans la voie humide, on fait réagir la roche (ou le concentré) phosphatée avec un acide sulfurique à 80°C séparant et concentrant postérieurement l'acide phosphorique. La voie thermique est utilisée lorsque l'on a pour objectif l'obtention d'un acide phosphorique de qualité alimentaire. Dans l'acide phosphorique, la teneur en P_2O_5 est de l'ordre de 52 à 54%.

1.3.2 Les applications techniques

Les phosphates ne sont pas seulement utilisés dans le domaine de l'agriculture. Les phosphates pour des applications techniques constituent une gamme vaste et hétérogène de produits qui diffèrent aussi bien par leur structure (phosphate, métaphosphate, polyphosphate, pyrophosphate) que par leurs applications (détergence, traitement des eaux, phosphatation des métaux, ...). Leur dénominateur commun est la pureté, qui doit être supérieure à celle de l'acide phosphorique résultant directement de l'attaque du minerai. Les produits les plus importants de cette famille sont les phosphates de pentasodium (PNT) et les tripolyphosphates de sodium (TPP) pour leurs applications en détergence. Dans ce cas, on les appelle "builders" ou renforçateurs de lessive. Les ions phosphates améliorent la force nettoyante des produits en se combinant aux ions calcium Ca^{2+} ou aux ions magnésium Mg^{2+} , qui se trouvent dans l'eau. Ainsi, ils empêchent les ions calcium et (magnésium) de réagir avec le savon et de donner un précipité de carbonate de calcium (calcaire de savon) qui se déposerait sur les tiges de la machine à laver et sur le linge. Les ions phosphates réagissent aussi avec les ions métalliques comme, par exemple, l'ion aluminium Al^{3+} ou l'ion Fe^{3+} qui peuvent être contenus dans la crasse mais également dans l'eau. Ainsi, la crasse est fracturée et peut être enlevée des fibres plus facilement.

1.3.3 Les applications alimentaires

Les phosphates pour des applications alimentaires recouvrent également un vaste domaine de produits: poudres levantes, charcuterie, salaisons, fromages, ... Leur degré de pureté, notamment vis à vis de certains éléments (arsenic, fluor, métaux lourds), est très rigoureux. Ceci explique pourquoi la majeure partie de ces composés est préparée à partir d'acide phosphorique dit de voie thermique. La pureté de ce dernier est nettement supérieure à celle de l'acide phosphorique dit de voie humide, que nous aborderons plus en détail ultérieurement, résultant de l'attaque des apatites par un acide fort (en général, acide sulfurique).

1.3.4 Répartition des phosphates industriels

En résumé, les phosphates se destinent essentiellement à la fabrication d'engrais.

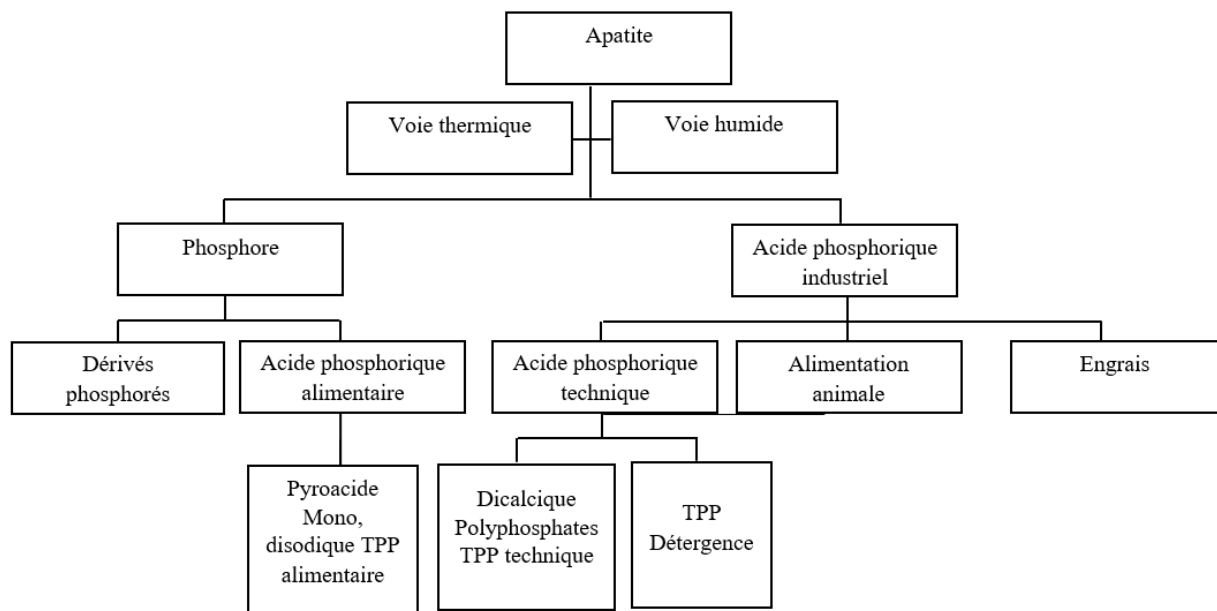


Figure 8. Répartition des phosphates industriels (Pereira, 2003).

Cependant, ils peuvent également être utilisés :

- dans la fabrication de sels phosphatés, de polyphosphates, de savons, de détergents, de produits pharmaceutiques, de ciment dentaire, de boissons gazeuses, de gélatine, d'additifs alimentaires, d'inhibiteurs de corrosion, de cire, d'agents de protection contre le feu, de produits chimiques de traitement des eaux ;
- en tant qu'agents acidifiants et aromatisants ;
- en tant que catalyseurs et réactifs de laboratoire ;
- dans le polissage électrolytique, la lithographie, la photogravure, l'impression et le nettoyage des pièces métalliques ;
- dans le raffinage du sucre, et la désinfection des surfaces dures à l'acide ;
- pour ignifuger des tissus et des bois, réduire l'opacité dans la fabrication du verre, teindre des textiles, ...(figure 8 et tableau 5).

Tableau 5. Répartition des phosphates industriels (Pereira, 2003)

	P₂O₅ (10³t)	Pourcentage
Engrais	32000	90
Détergents	1590	4.5
Alimentation animale	1180	3.3
Aliments et boissons	240	0.7
Traitement de surface	230	0.6
Traitement des eaux	90	0.25
Hygiène dentaire	80	0.22
Extincteurs	40	0.11
Autres	110	0.3
Total	35600	100

2. Généralités sur les sédiments phosphatés du Maroc

2.1 Origine et formation des gisements phosphatés

Les phosphates du Maroc ont été déposés, sur une très longue période allant de la fin du Crétacé (étage du Maestrichtien, environ 80 Millions d'années), jusqu'au début de l'Eocène (étage du Lutétien basal ou Lutétien inférieur 40 Millions d'années). Il s'y est déposé une série phosphatée décrivant une séquence positive, comprise entre des détritiques fins (sables et argiles) à la base et des formations carbonatées au sommet. Ces phosphates sont formés de grains de taille généralement comprise entre 40 et 215 μm . Les faciès de la série phosphatée marocaine sont caractérisés par une grande diversité, tant sur le plan spatial que temporel.

Les ressources géologiques de phosphate étudiées sont estimées à près de 85 milliards de m^3 , de concentration en P_2O_5 pouvant atteindre 35%.

Le phosphate provient tout simplement de la décomposition d'organismes peuplant les mers, notamment:

- Les poissons (poissons osseux, raies, requins, chimères)
- Les reptiles marins et parfois d'origine continentale, dont les animaux suivants : Plésiosaures, Mosasaures, Crocodiles et Lézards

Les chairs en se décomposant dans certaines conditions forment un minéral appelé Phosphate, ce qui forme, désormais la roche, qui contient les fossiles.

La découverte des premières traces de phosphate au Maroc a été en 1912 dans la région d'Oulad Abdoun zone de Khouribga. Son gisement était en quatre couches superposées de richesses différentes à une profondeur de 6 à 12 mètres dont la plus importante varie de 2 à 6 mètres d'épaisseur.

Les réserves marocaines en phosphates, constituent l'une des principales ressources minières du Maroc. Elles représentent près de 75% des réserves mondiales. En plus, elles se distinguent par leur richesse exceptionnelle en phosphore. Les exploitations des phosphates sont débutées dans les régions d'Oulad Abdoun (province de Khouribga) en 1921, les premières prospections étaient en 1908 jusqu'à 1921.

2.2 Localisation géographique

Les ressources phosphatées du Maroc se répartissent en quatre principaux bassins sédimentaires qui sont, du nord au sud :

- Bassin des Oulad Abdoun (région de Khouribga).
- Bassin des Gantour (régions de Youssoufia et Benguerir).
- Bassin des Meskala (régions d'Essaouira, Chichaoua et IminTanout).
- Bassin d'Oued Eddahab (régions de Laâyoune et Boucraâ).

La superficie reconnue de ces bassins phosphatés est de l'ordre de 5.700 km² et représenterait 50% environ de leur surface d'extension géographique. Parmi ces bassins, trois (Oulad Abdoun, Gantour et Oued Eddahab) sont en cours d'exploitation. La zone principale d'exploitation se trouve dans la zone centrale du pays autour de Khouribga où la plus grande partie des réserves de phosphate (plateau d'Oulad Abdoun). Le phosphate extrait est traité sur place puis acheminé par voies ferroviaires jusqu'aux ports de Casa, El Jadida (Jorf Lasfar) et Laâyoune- plage.

Les mines et les usines du traitement du phosphate sont situées dans trois zones qui sont :

- Zone d'Oulad Abdoun : située à Khouribga, son phosphate est exporté par les ports de Casa et Jorf Lasfar.
- Zone de Gantour : ayant comme centres miniers Youssoufia et Benguerir, les phosphates de cette zone débouchent à Safi.
- Zone de Boucraâ : comprend le centre minier et ses mines, le phosphate est exporté par le port de Laâyoune.

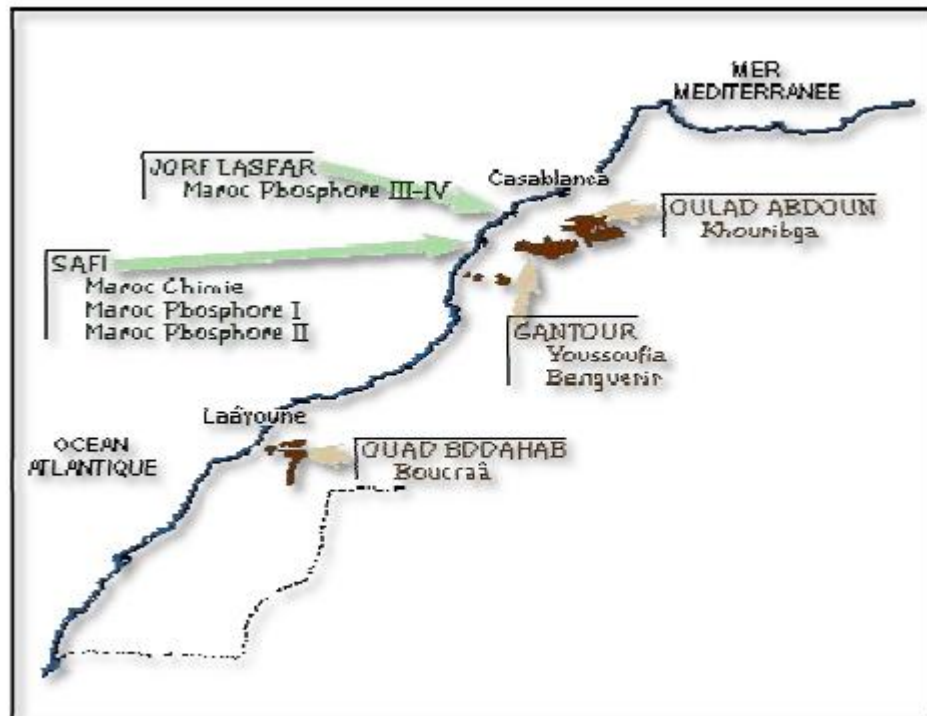


Figure 9. Carte de situation géographique des principaux bassins phosphatés marocains (EL CADI, 2013).

2.3 l'industrie des phosphates au Maroc

Les phosphates peuvent être utilisés soit en tant que matières premières pour la fabrication industrielle des engrais phosphatés solubles, soit comme sources de phosphore pour l'application directe en agriculture.

L'industrie mondiale des phosphates est basée sur l'exploitation commerciale de certains gisements des phosphates. Malgré leurs compositions extrêmement variables, les phosphates sont la source commerciale de phosphore utilisé comme matière première pour la fabrication des engrais phosphatés et de certains autres produits chimiques. A la différence d'autres produits essentiels, tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu) et le soufre (S), il y a peu de chance de trouver une forme de substitution ou de recyclage. Le phosphate est au second rang (charbon et hydrocarbures exceptés) en termes de tonnage et de volume bruts dans le commerce international.

L'industrie des engrais consomme environ 90 pour cent de la production mondiale des phosphates. L'acide sulfurique et le phosphate sont les matières premières utilisées dans la production du superphosphate simple (SSP) et de l'acide phosphorique. L'acide phosphorique est un produit intermédiaire important employé pour préparer le superphosphate triple (TSP) et les phosphates d'ammonium. Les formulations complexes NPK fortement concentrées forment maintenant la principale production de l'industrie mondiale des engrais.

Le phosphate est également utilisé à des fins industrielles et pour la production de compléments alimentaires pour animaux et de produits alimentaires. Une autre utilisation importante est la fabrication de phosphore élémentaire et de ses dérivés, en particulier le tripolyphosphate de sodium, un composant important des détergents puissants de blanchisserie.

Au Maroc, la production des phosphates au cours de l'année 2019 s'élève à peu près à 25,2 million de tonnes (Mt) de phosphate marchand (OCP, 2019) dont près de la moitié de la production est destinée à la transformation chimique locale pour la fabrication d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés (tableau 6).

Tableau 6. Production de roche phosphatée, acide phosphorique et acide phosphorique au Maroc de 2009 à 2019

Année	Roche phosphatée			Acide phosphorique			Engrais phosphatés		
	Production (Mt)	Exportations (Mt)	Part de marché	Production (Mt)	Exportations (Mt)	Part de marché	Production (Mt)	Exportations (Mt)	Part de marché
2009	18.4	5.82	31.5%	3.07	1.83	42.8%	2.51	1.08	11%
2010	26.6	10.08	35.6%	3.99	2.34	51.3%	3,71	1.69	14.3%
2011	28.1	9.6	31.5%	4.4	2.1	47.8	4.35	3.8	16.5%
2012	27.1	9.4	33.2%	4.2	1.8	47.4	4.5	4.0	20.3%
2013	26.4	8.6	33%	4.4	2.0	47%	4.8	4.3	19%
2014	27.4	8.7	33%	4.39	2.0	47%	5.17	4.7	17%
2015	26.3	8.5	29%	4.5	2.0	55%	5.2	4.3	16%
2016	26.9	7.9	30%	4.9	1.8	47%	7	6.6	20%
2017	32.8	11.1	37%	5.7	1.9	47%	8.6	8.1	22%
2018	34.3	11.3	38%	6.1	1.9	49%	8.8	8.4	23%
2019	35.2	9.5	34%	6.7	2.0	49%	10	9.0	24%

2.3 Nature et composition du minerai phosphaté

Le minerai phosphaté se classe en deux groupes : La famille de l'apatite et les phosphorites. Ces derniers se classent par type de minéral, par texture, par structure, par nature de l'exogange et surtout par leur richesse en P_2O_5 qui doit être supérieur à 17%. La classification industrielle classe trivialement les phosphates selon leur teneur utile en P_2O_5 . D'autres composés, généralement sans valeur économique, peuvent être associés au minerai phosphaté. Ils sont séparés en deux fractions.

2.3.1 Fraction minérale

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale suivant leurs origines. Ils sont composés principalement d'apatite de formule générale: $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ avec pour cations les plus communs :

- $M = Ca, Sr, \dots$;
- $Z = P, As, Si, \dots$;
- $X = F, OH, Cl, \dots$

Ils sont représentés surtout par les pôles fluorapatite-hydroxylée $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})]$ et/ou la fluorapatite carbonatée (appelée francolite) $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3,\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})]$. Ces phosphates naturels peuvent contenir des apatites ayant une gamme très large de propriétés physiques et des caractéristiques chimiques et cristallographiques très variées, en raison des conditions géologiques et des altérations après dépôt.

Les minéraux les plus répandus sont :

- Les carbonates sous deux formes principales : la calcite CaCO_3 et la dolomite $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$.
- Les minéraux siliceux sous différentes formes : quartz (SiO_2), l'opale ($\text{SiO}_2, n \text{ H}_2\text{O}$), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium.
- Les sulfates représentés par le gypse ($\text{CaSO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$) et l'anhydrite CaSO_4 .
- Le fer sous forme oxyde (Fe_2O_3) ou hydroxyde.

2.3.2 Fraction organique

L'existence de la fraction organique est attribuée à des accumulations de molécules fossiles d'origine biologique, issues des organismes vivants à l'endroit où s'est produit la phosphatogenèse. Au cours de son dépôt, cette matière organique a subi diverses transformations qui ont abouti à trois catégories de composés :

- Les bitumes ou lipides solubles dans les solvants organiques.
- Les substances humiques qui sont solubles dans une solution basique.
- Le kérogène, est insoluble dans les solvants organiques. Il est constitué de macromolécules organiques complexes et il est beaucoup plus abondant, en général, que le bitume.

La matière organique représente une teneur de 3 à 4% dans le sédiment phosphaté. Elle est souvent considérée comme un constituant gênant dans la fabrication de l'acide phosphorique. Au cours de l'attaque acide du minerai, la matière organique conduit à une formation de mousse. Cette dernière défavorise le refroidissement de la réaction, ainsi que l'augmentation de la température et de la viscosité. En plus, elle conduit à la formation des phosphogypses hemihydrate. Il en résulte une mauvaise filtration qui affecte la qualité de l'acide phosphorique et fait diminuer le rendement chimique.

3. Cadre général des bassins phosphatés au Maroc

3.1 Introduction

Les phosphates sont des roches exogènes contenant une quantité plus ou moins élevée en P_2O_5 . Selon la classification minéralogique internationale de 1974, il y en a deux familles de phosphate. La

première liée à l'apatite dite phosphatite, qui se classe selon la présence et la taille des éléments figurés. La deuxième famille des roches est dite phosphorites qui se classent suivant le type de minéral, la texture, la structure, la nature de l'exogangue et surtout par sa richesse en P_2O_5 qui doit être supérieur à 18 %.

Au Maroc, les phosphates sont les premières ressources minières, possédant les plus importants gisements des phosphates dans le monde, soit plus des trois quarts des réserves mondiales. Ces phosphates sont caractérisés par leurs situations géographiques, leurs qualités marchandes, leurs diversités et le plus important par leurs teneurs élevées en P_2O_5 , le phosphate marchand du Maroc sans enrichissement a une teneur de 30% et qui se calcule comme suit BPL (Bone Phosphate of Lime) = $2,18 * \% P_2O_5$. Ils accordent au Maroc une place particulière dans le marché international, premier exportateur des phosphates avec 34 % en 2019 et troisième producteur. Sa production annuelle est de 35,2 millions de tonnes (OCP, 2019).



Figure 10. Estimation des réserves mondiales de phosphate en milliards de tonnes (*Mineral Commodity Summaries 2021 : US Geological Survey, 2021*)

3.2 Types de gisements phosphatés

Les phosphates dans le monde se présentent en trois types de gisements de différentes origines:

- Les gisements d'origine ignée qui sont associés à des complexes intrusifs alcalins (les syénites, les syénites néphéliniques, les carbonates, les ijolites et les pyroxénites). À titre d'exemple les gisements de Khibiniy en Russie sont liés à un complexe annulaire à syénite néphélinique, avec 16 millions de tonnes de minerais et une teneur de 18 % en P_2O_5 , les gisements de Palabora en

Afrique de Sud avec des teneurs moyennes plus faibles, ce gisement est associé à des carbonatites et des pyroxénites (apatite + serpentine + magnétite).

- Les gisements de type Guanos sont formés à partir des déjections des oiseaux de mer qui contiennent environ 4 % en P_2O_5 . En général, la qualité de ces phosphates est fort intéressante vis-à-vis de leur quantité. Nous citons les gisements de l'île Nauru dans l'océan pacifique qui contiennent 90 millions de tonnes de minerai avec 39% en P_2O_5 et les gisements de l'île Christmas dans l'océan indien qui contient 200 millions de tonnes de minerai avec une teneur de 23 jusqu'à 27% de P_2O_5 .
- Les gisements de type sédimentaire sont les plus abondants en quantité et avec des teneurs en P_2O_5 qui dépassent les 28 % sur place. Nous citons les gisements phosphatés marocains sur lesquels se focalise cette étude, ils se localisent stratigraphiquement du Crétacé supérieur (Maastrichtien) à l'Éocène inférieur et moyen et se répartissent en quatre principaux bassins dont trois sont localisés au Centre-Nord du pays et constituent une partie importante de la couverture sédimentaire de la Meseta marocaine, il s'agit du bassin des Ouled Abdoun, bassin des Ganntour, bassin des Meskala et bassin d'oued Eddahab.

3.3 Principaux bassins phosphatés marocains

Les plus importantes ressources en phosphates au Maroc se répartissent en plusieurs bassins phosphatés, différents les uns des autres, aussi bien par leurs superficies que par leurs teneurs. Ces bassins renferment quatre pôles miniers d'extraction et d'enrichissement des phosphates : Khouribga (Ouled Abdoun), Youssoufia et Benguéir (Ganntour), Bou-Craa (Oued Eddahab).

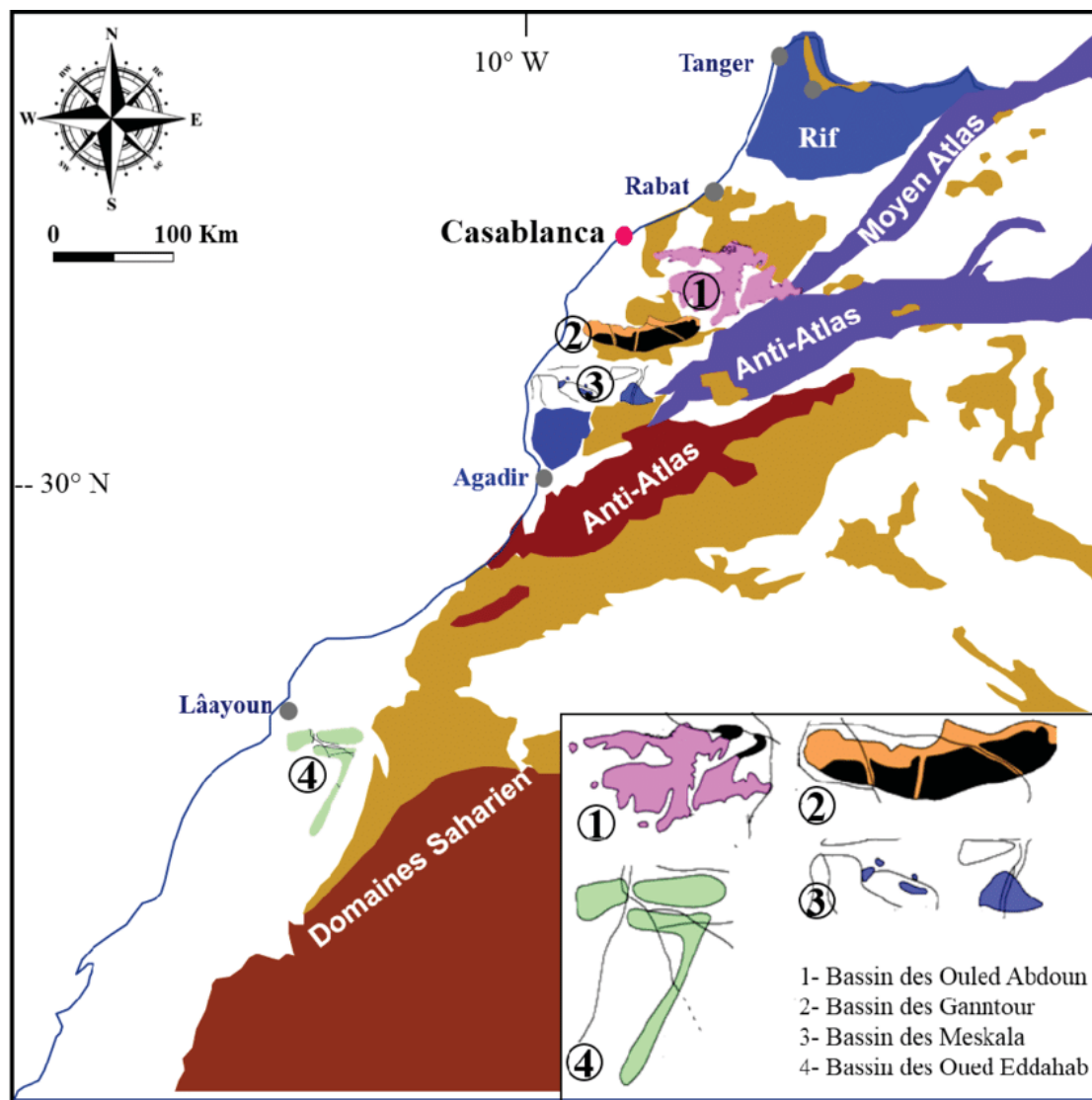


Figure 11. Schéma structural du Maroc et localisation des bassins phosphatés marocains (Haddi, 2018).

3.3.1 Bassin des Ouled Abdoun (figure 11,1)

Le bassin des Ouled Abdoun au centre du Maroc, il est situé à 120 km au Sud-Est de Casablanca, avec une dimension d'environ 100 km de long sur 80 km de large, limité par les méridiens 6°30' et 7°35' et les parallèles 32°30' et 33°. Il s'étend de Ben Ahmed et Settât à Zaouiat Cheikh et Khouribga au Nord et se prolonge au-delà de l'Oued Oum-Er-Rebia au Sud, sous la plaine de Beni Amir. À l'Est, il est limité par la plaine de Kasba Tadla et à l'Ouest par le massif des Rhamna. Le bassin représente une unité morphologique importante du domaine mésétien marocain, quasi-tabulaire très faiblement ondulée ; les altitudes sont variées de 500 à 800 m. Ce bassin est reconnu par le site de Khouribga qui assemble des remarquables zones de production de phosphate. Les phosphates de ce bassin sont de

type sédimentaire, englobant trois zones d'extraction (Sidi Daoui, Merah Lahrach (M.E.A), Sidi Chennane).

3.3.2 Bassin des Ganntour (figure 11,2)

Il est situé entre les massifs des Rhamna au Nord et les Jbilet au Sud. A l'Ouest il est limité par les collines jurassiques de Mouissat et se prolonge à l'Est jusqu'aux rives de l'Ouest Tessaout. Il est de longueur 120 km et de largeur de 20 à 30km, et situé entre les méridiens 7°10' et 8°35' et les parallèles 32°10' et 32°20'. Le bassin des Ganntour renferme deux centres miniers, le premier à l'Youssooufia qui se trouve à l'extrémité occidentale du bassin et le deuxième à Benguérir au centre de celui-ci.

- Centre de Youssooufia

Il est situé à 60 km de Benguérir et à 100 km au Nord-Ouest de Marrakech, de moindre importance, ce gisement a été ouvert vers 1931. Parmi les phosphates extraits il y a :

- ✓ Phosphate clair de la couche 1 (niveau Danien), titrant de 70-72 % B.P.L. et provenant de la zone sèche ;
- ✓ Phosphate noir, chargé en matière organique qui après calcination passe de 68 % à 75 % B.P.L.

Vu l'importance de la zone noyée dans ce gisement la production de phosphate noir est appelée à prendre la relève du phosphate clair qui se cantonne sur les bords du gisement.

La production du centre de Youssooufia est entièrement acheminée par le train, vers le port de Safi où une partie du phosphate est traitée sur place par « Maroc-Chimie » et « Maroc-Phosphore », et l'autre partie est exportée.

- Centre de Benguerir

Le centre minier de Benguérir est situé à 70 km au nord de Marrakech et à 60 km à l'Est de Youssooufia, il a été ouvert en 1979. La mine à ciel ouvert de Benguerir constitue un site minier de grande envergure. Après l'extraction, les phosphates sont acheminés par camions et par trains vers l'industrie chimique de Safi ou à l'usine de traitement de Youssooufia. Une partie de la production destinée à l'exportation est expédiée via le port minéralier de Safi (OCP, 2019).

3.3.3 Bassin des Meskala (figure 11,3)

Il se situe à environ 150 km au Sud de l'Youssooufia, au pied de l'Atlas, le gisement était l'objet d'une intense campagne de recherche il y a quelques années. Tectoniquement morcelée en sous bassins (Imi n'Tanout et Chichaoua), la série phosphatée ressemble fortement à celle des Ganntour et la couche phosphatée daniennne a été atteinte dans un sondage près d'Imi n'Tanout à 500 m de profondeur avec

à peu près 300 m d'alluvions sur la série. Il est limité par la plaine alluviale de Mejjatte, à l'Ouest par les affleurements permo-triasique de l'Ouest Tidsi qui le sépare de la plaine côtière d'Essaouira et au Sud par le Haut Atlas occidental.

3.3.4 Bassin Oued Eddahab (figure 11,4)

Il se situe au Sahara marocain à 100 km au Sud-Est de la ville de Laâyoune et à 1200 km de Casablanca, représente 8% de la production totale de la roche de phosphate. Compris entre le Précambrien et le Paléozoïque de la dorsale de Rguibat et l'Océan Atlantique. Il s'étend du Nord au Sud-Ouest jusqu'aux environs de Nouadibou. Les dépôts phosphatés de ce bassin beaucoup plus au Nord que les affleurements actuels et l'érosion réduisent ses extensions. Ces dépôts phosphatés sont localisés dans la partie centrale du bassin crétacé, ils présentent deux couches phosphatées ; seule la première couche est exploitée actuellement. Cette roche est transportée via le plus long convoyeur au monde - il mesure 102 km de long - vers l'usine de valorisation et le Wharf de Laâyoune pour être ensuite exporté vers le marché international.

4. L'uranium dans les phosphates

Les strates de phosphates marocains, comme les phosphates sédimentaires contiennent de l'uranium et ses descendants comme ^{230}Th , ^{226}Ra . Le fractionnement de U et/ou ses descendants et leur mobilisation sont dû aux propriétés chimiques de chaque nucléide dans la série de décroissance radioactive. Par ailleurs le phénomène connu par le recul alpha peut contribuer aux déséquilibres entre U et ses descendants.

L'incorporation de l'uranium dans la matrice de phosphate compte parmi les nombreuses substitutions possibles observées dans ce matériau. En effet, U^{4+} qui possède un rayon ionique proche de Ca^{2+} remplace durant la phase de précipitation des phosphates l'ion Ca^{2+} . U(VI) , qui existe dans les eaux naturelles sous forme de complexes de UO_2^{2+} peut être piégé dans les phosphates soit par sorption postérieur à la précipitation, soit au moment de la précipitation si les conditions redox de l'environnement le permettent. L'uranium dans les phosphates marins a des teneurs qui peuvent atteindre 400 ppm, cas des échantillons de la caroline de sud. La valeur moyenne observée dans les dépôts de Floride varie de 100 à 200 ppm (Van Kauwenbergh, 2010), celle du Maroc, Egypte, Amérique du sud sont presque similaire inférieurs à 200 ppm.

A l'état réduit de l'uranium qui a un rayon ionique de 1,05Å et un potentiel ionique de 4 a un caractère lithophile important et il peut substituer le calcium dans les phosphates, à l'état (VI) l'uranium qui un rayon ionique égale à 0,08 Å et un potentiel ionique de 7 est relativement mobile en tant que ion UO_2^{2+} (Coward and Osmond, 1980). Dans la nature les réactions de

complexation de U dépendent du pH du milieu et de la nature des ions ligands. Les complexes les plus stables sont les carbonates uranyle, qui à pH 4-10, sont de la forme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{2-}$. L'uranium forme également des complexes avec les phosphates, sulfate, fluorure et les silicates. U est normalement très mobile dans les environnements près de surface, mais il peut être fixé par réduction à l'état de valence (IV), dans les sols humiques ou dans les horizons anoxiques.

Chapitre III

Production d'acide phosphorique et purification par la technique d'adsorption

1. Introduction

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique H_3PO_4 , est une importante composante chimique de l'industrie des engrais (intermédiaire entre la roche phosphatée et les engrais). Il est utilisé dans la fabrication des détergents, le traitement de l'eau et comme supplément alimentaire.

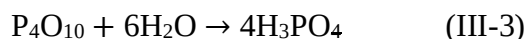
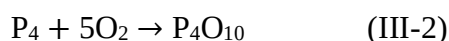
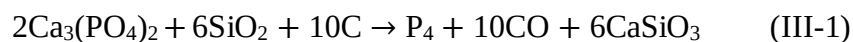
Acide phosphorique est une désignation imprécise, dans le sens où huit acides de phosphore sont connus, parmi lesquels quatre sont phosphoriques: hypophosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, pyrophosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, métaphosphorique HPO_3 et orthophosphorique H_3PO_4 . Bien que le terme acide phosphorique soit inapproprié, il est néanmoins celui utilisé tant par les producteurs que par les distributeurs pour désigner l'acide orthophosphorique. Pour une plus grande confusion dans l'industrie des engrais, le terme d'acide phosphorique est présenté comme un synonyme de pentoxyde de phosphore P_2O_5 . Dans toutes ces désignations imprécises, il existe pourtant un consensus universel : l'unité P_2O_5 est le dénominateur commun pour exprimer la teneur en phosphore tant dans l'acide phosphorique que dans la roche phosphatée. Des huit acides de phosphore, cinq résultent de la combinaison d'anhydrides phosphoreux et phosphoriques.

2. Fabrication industrielle

L'acide phosphorique est le deuxième acide le plus produit après le H_2SO_4 (El-Asmy et al., 2008). L'acide phosphorique (H_3PO_4) se produit à partir de la roche phosphatée par deux voies, à savoir la voie humide et la voie thermique. Le procédé voie humide, de loin le plus répandu, sera explicité plus en détail au cours de ce chapitre.

2.1 Voie thermique

L'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires ou techniques peut être élaboré par voie thermique par réduction de phosphate naturel, en présence de coke ou de silice, au four électrique à 1200-1500°C. Le phosphore obtenu est oxydé en P_2O_5 puis hydraté en acide.

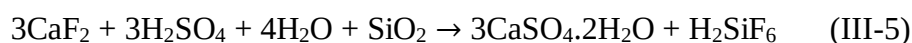


Dans la réaction (1), on obtient du phosphore blanc P_4 qui est l'une des formes allotropiques du phosphore bien qu'à la température de réaction, la dissociation en P_2 soit déjà effective. On condense les vapeurs de phosphore (refroidissement par eau) et le produit final de la réaction est la molécule P_4

peu stable car les angles de valence du tétraèdre correspondent à des "tensions internes". La réaction (2) s'effectue par combustion à 60°C du phosphore blanc liquide, dans un courant d'air sec (30°C) en grand excès (30 à 35%), afin d'éviter la formation d'anhydride phosphoreux P₄O₆. La réaction est fortement exothermique et la température atteint 1300°C. L'acide "thermique", obtenu lors de la réaction (3), représente de 5 à 10% de la production totale d'acide phosphorique. Cette voie qui donne un acide de très haute pureté est peu à peu abandonnée au profit de la voie humide qui intègre une étape de lixiviation suivie d'étapes de purification notamment par extraction liquide-liquide

2.2 Voie humide

Le phosphate de calcium étant insoluble dans l'eau, les phosphates naturels doivent être traités pour que les plantes puissent absorber le phosphore contenu. Il est su, depuis longtemps, que l'acide phosphorique résulte de l'attaque des phosphates naturels par un acide fort (en général acide sulfurique). L'acide phosphorique issu de l'attaque sulfurique de roches naturelles est constitué principalement de fluorophosphates de calcium, de fer et d'aluminium. Les réactions principales (toutes exothermiques) de production de l'acide phosphorique, issu de l'acidification de concentrés phosphatés, sont généralement les suivantes :



ou plus correctement :



Avec n: degré d'hydratation du sulfate de calcium

La forme sous laquelle le sulfate de calcium cristallise (c'est-à-dire le type de procédé) dépend de la température de réaction et de la concentration en acide dans le système réactionnel lui-même. À une plage de températures de 70 à 80 °C et à des concentrations d'acide modérées, le sulfate de calcium cristallise sous forme de gypse dihydrate (CaSO₄·2H₂O). À des concentrations et des températures d'acide plus élevées (>80°C), l'hémihydrate (CaSO₄ · 1/2H₂O) est formé, et à des concentrations et températures d'acide encore plus élevées (90-100°C), l'anhydrite (CaSO₄) est formée (Abu-Eishah and Abu-Jabal, 2001).

La réaction de production d'acide phosphorique selon le procédé dihydrate est, par conséquent, la suivante :



Cette réaction, généralement menée à 80°C, conduit outre à l'acide phosphorique H_3PO_4 à la formation de sulfate de calcium dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (principale composante du phosphogypse) et d'acide fluorhydrique HF.

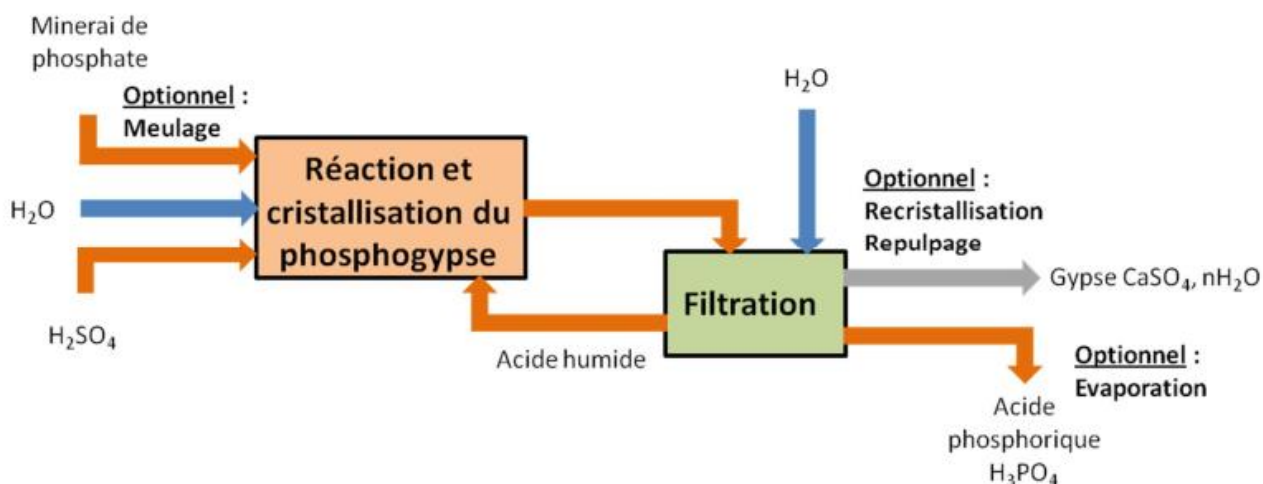


Figure 12. Schéma de principe du procédé de production de l'acide phosphorique par voie humide (Comission Européenne, 2007)

Le phosphogypse formé possède une structure cristalline différente (c'est-à-dire un nombre de molécules d'eau associées n différent) selon la température de travail, la composition des minerais utilisés (% de P_2O_5) et la concentration de l'acide sulfurique utilisé.

On peut ainsi distinguer 3 sous-catégories du procédé par voie humide selon le phosphogypse formé :

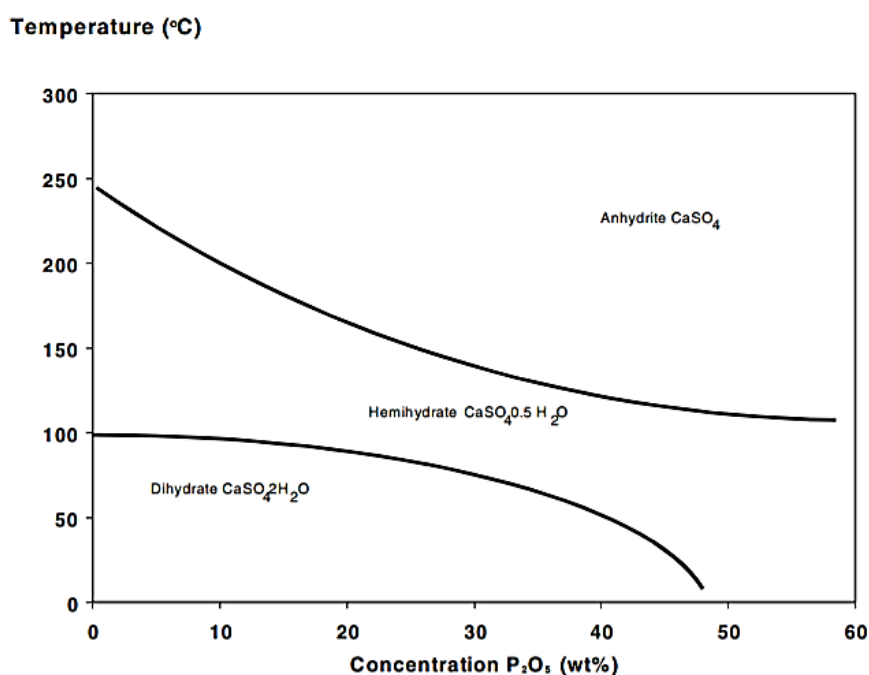


Figure 13. Effet des conditions de réaction sur la cristallisation du sulfate de calcium (Gobbitt, 2012)

2.2.1 Procédé dihydrate

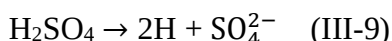
C'est le procédé le plus courant avec un rendement entre 95-98%. Après broyage du phosphate naturel, celui-ci est attaqué par l'acide sulfurique concentré, en présence d'eau. Une filtration à l'aide d'un filtre rotatif permet de séparer l'acide phosphorique avec une teneur pouvant varier de 28 à 32% (contenant en moyenne 29 % de P_2O_5) du phosphogypse. L'acide phosphorique est ensuite concentré par évaporation de l'eau afin d'obtenir un acide à 54 % de P_2O_5 , soit un acide à 75 % de H_3PO_4 . Comparativement aux autres procédés précédemment décrits, les avantages liés à ce procédé sont multiples :

- dépenses de capitaux et coûts de production et de maintenance moins élevés ;
- possibilité d'utilisation de roches humides sans aucune limitation qualitative ;
- meilleure capacité de traitement de diverses roches phosphatées ;
- production de plus d'acide mais phosphogypse obtenu assez impur (composés fluorés : de 1.5 à 2.5% et composés phosphatés à hauteur de 0.8%).

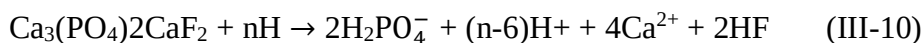
La production d'acide phosphorique par le biais de ce procédé comprend six étapes successives : broyage du phosphate, attaque sulfurique, filtration du gypse, concentration de l'acide, récupération de H_2SiF_6 et purification.

La réaction (8) est une simplification de ce qui, réellement, se déroule dans le réacteur. Elle peut être sous-divisée en trois réactions parallèles et simultanées :

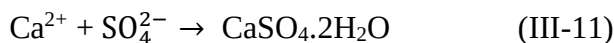
1. ionisation instantanée de l'acide sulfurique dès dispersion dans le réacteur ;



2. attaque des particules de roche phosphatée par les ions H^+ , dispersés dans le mélange réactionnel ;



3. cristallisation consécutive après réaction des ions Ca^{2+} avec les ions SO_4^{2-} ;



2.2.2 Procédé hémihydrate

Ce procédé donne directement de l'acide à plus de 40 % de P_2O_5 et ne nécessite pas de broyage préalable du minerai, mais le procédé est plus délicat à maîtriser car le phosphogypse a tendance à se réhydrater. Par ailleurs, L'acide obtenu est concentré mais son rendement est légèrement plus faible, de 90 à 94 % par rapport au phosphate, l'hémihydrate contenant jusqu'à 1,1 % de P_2O_5 .

2.2.3 Procédé anhydre

Ce procédé n'est actuellement plus utilisé à l'échelle industrielle principalement à cause de sa température de consigne trop élevée qui entraînait une rapide corrosion des installations et un coût énergétique supérieur.

Le tableau suivant présente les différentes caractéristiques de ces 3 procédés :

Tableau 7. Caractéristiques des 3 procédés de production de l'acide phosphorique par voie humide

Procédé	CaSO ₄ , nH ₂ O	Température de travail (°C)	Concentration de l'acide obtenu (%P ₂ O ₅)	Rendement global en phosphates
Dihydrate	n = 2	70 - 80	26 - 32	94 - 96
Hémihydrate	n = 1/2	90 - 110	40 - 46	90 - 94
Anhydre	n = 0	120 - 130	50 – 55	> 90

Comme nous l'avons vu précédemment, les roches phosphatées contiennent divers métaux dont du fer, de l'aluminium et du magnésium en quantités significatives. Ils contiennent également de l'uranium et du cadmium en quantités non-négligeables. La majeure partie de ces métaux est dissoute par l'acide sulfurique lors de l'étape de lixiviation des minerais et se retrouve donc dans l'acide phosphorique. On considère par exemple qu'au moins 80-90% de l'uranium présent dans la roche se retrouve dans l'acide. Ce dernier doit alors subir une purification plus ou moins poussée suivant le produit désiré (alimentaire, pharmaceutique ou fertilisant).

3. Récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique

L'acide phosphorique produit par le procédé humide contient une variété d'impuretés organique et inorganique, qui varient selon l'origine des roches. Certaines de ces impuretés inorganiques sont U, Cd, As, Zn, Cu, Ni et Cr. Les roches phosphatées sont relativement insolubles dans l'eau, elles sont donc transformées en engrais. Les radionucléides et les métaux lourds se concentrent au cours de ces processus et peuvent atteindre 1,5 fois les concentrations trouvées dans le minerai non traité. La présence de ces impuretés affecte la quantité et la qualité de l'acide produit. Pour cette raison, environ 95 % de l'acide produit par voie humide est directement utilisé comme engrais et exclu de l'utilisation dans des autres applications (Monser et al., 1999).

Dans le procédé humide où l'acide phosphorique se produit par dissolution en sulfurique acide, environ 80 à 90 % de l'uranium passe en solution et le reste précipite dans le phosphogypse et par conséquent l'uranium passe dans les engrais phosphatés.

L'application continue d'engrais phosphatés peut redistribuer et élever l'uranium et les métaux lourds toxiques, tels que le Cd, l'As, le Zn, le Cu, le Ni and Cr, dans les profils de sol et, par conséquent, leur transfert dans la chaîne alimentaire. Il peut également augmenter les concentrations de ces éléments dans les eaux de ruissellement/drainage d'irrigation. L'élimination de ces impuretés existant dans l'acide phosphorique est une étape importante aussi bien pour la production d'engrais que pour la récupération de l'uranium sachant que l'acide phosphorique contient 60 à 300 mg/l d'uranium. De ce fait, Il apparaît que la récupération de l'uranium (ainsi que des autres métaux lourds tel le cadmium) à partir de cet acide est à la fois un enjeu économique (valorisation de ces impuretés) et un enjeu sanitaire (les métaux se retrouvant ensuite dans les engrais phosphatés). L'évolution attendue de la réglementation mondiale concernant la pollution des sols rend aujourd'hui nécessaire l'extraction de l'uranium présent dans l'acide phosphorique (le phosphogypse est également à traiter car il contient des radionucléides insolubles dans l'acide comme le radium)

Les techniques basées sur la précipitation, osmose inverse, échange d'ions, et l'extraction par solvant sont disponibles pour éliminer certaines impuretés toxiques (tels que le Cd), ainsi que pour récupérer des éléments précieux (tels que U et terres rares) (KHELALFA, 2016). L'utilisation de ces techniques était limitée en raison d'un certain nombre d'inconvénients tels que l'efficacité limitée, les coûts élevés des solvants organiques et des résines (le plus souvent non régénérables), difficulté à récupérer tout le solvant à la fois du raffinat et de l'acide purifié et pollution de l'environnement par certains sous-produits. Compte tenu de ses inconvénients de ces techniques, la technique d'adsorption semble être prometteuse pour récupérer l'uranium(VI) à partir de l'acide phosphorique. L'adsorption est un processus simple et attrayant compte tenu de sa grande efficacité, de sa rentabilité, de sa facilité de manipulation et de sa flexibilité de conception, de son respect de l'environnement, de son faible coût énergétique, de sa faible toxicité et de sa méthode de fonctionnement sûre, ainsi que de la disponibilité de différents adsorbants.

3.1 L'adsorption

3.1.1 Définition

L'adsorption est une méthode de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Cette technique de séparation constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la

purification des liquides dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental et industriel.

Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide, appelé l'adsorbat, se fixent à la surface d'un solide, l'adsorbant. On distingue cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës: gaz/solide, gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide et solide/solide. La quantité de matière qui peut être adsorbée par un adsorbant dépend de la nature et de la structure de ce dernier, ainsi que la nature de l'adsorbat. La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organiques et inorganiques présents à l'interface solide/phase aqueuse. La taille de ses particules, sa surface spécifique et sa porosité sont les principales propriétés qui déterminent son pouvoir d'adsorption. Parmi les adsorbants commercialisés actuellement, figurent les argiles, les zéolites. Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat jouent un rôle important lors de sa fixation sur les surface actives du solide.

Il existe deux types d'adsorption dûs aux forces agissant entre le matériau solide et les molécules adsorbées : L'adsorption physique (physisorption) et L'adsorption chimique (chimisorption).

3.1.1.1 L'adsorption physique (physisorption)

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals.

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1} tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

3.1.1.2 L'adsorption chimique (chimisorption)

C'est une adsorption qui s'opère grâce à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à $100 \text{ Kcal mol}^{-1}$ contre quelques Kcal mol^{-1}), par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques et elle est aussi favorisée à température élevée, ce qui induit une désorption difficile voire impossible.

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

3.1.2 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 14 représente un matériau (adsorbant) avec différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1^{ère} étape : Diffusion de phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. Le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)

2^{ème} étape Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant).

3^{ème} étape Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

4^{ème} étape Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

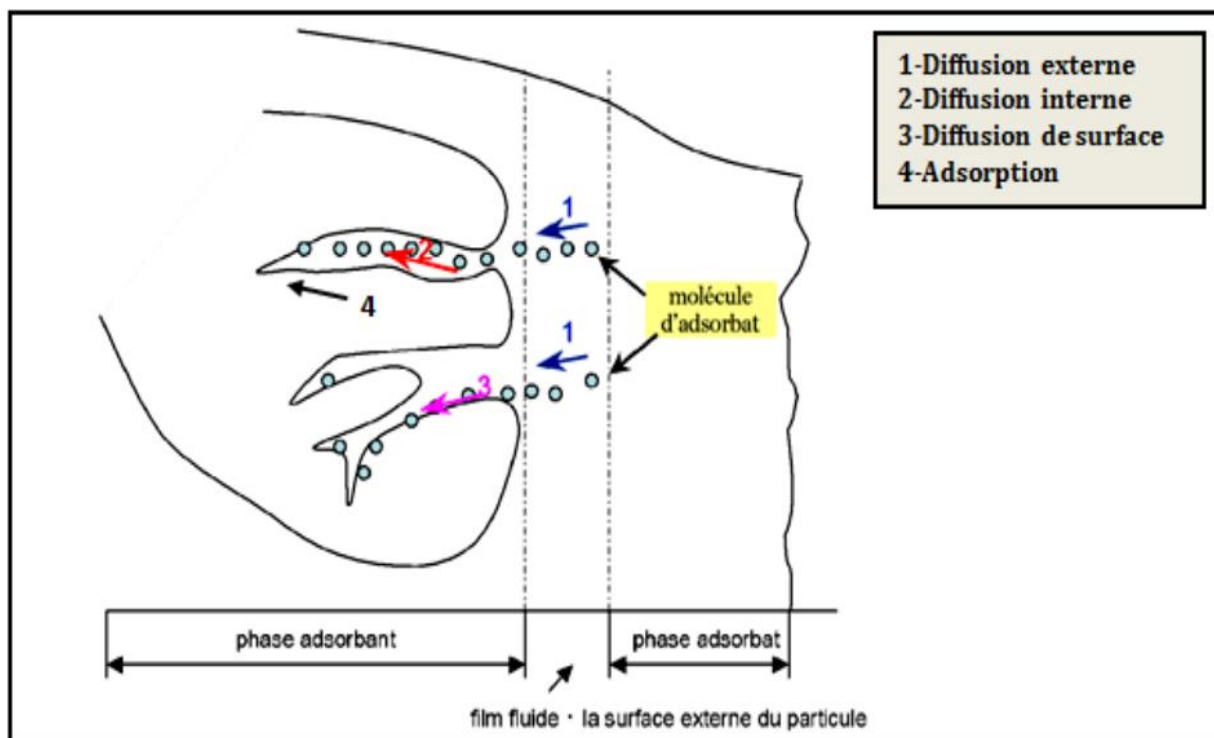


Figure 14. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.

Le rendement d'adsorption peut être calculé selon la formule suivante :

$$R\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (\text{III} - 12)$$

3.1.3 Les adsorbants

Un adsorbant est un matériau poreux possédant une surface spécifique supérieure à 100 m².g⁻¹ grâce à la grande présence de pores dans lesquels les adsorbats peuvent se fixer. Les pores sont des cavités ou des canaux dont la profondeur est supérieure à la largeur.

Normalement, tous les solides ont des propriétés d'adsorbants, tandis que seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. L'adsorbant industriel qui est le plus utilisé est le charbon actif. Cependant, l'utilisation de biomatériaux tels que le chitosan, les alginates ou des déchets agricoles tend à se développer grâce à des coûts de matière première très faibles et la possibilité de préparation à partir de sources renouvelables.

3.1.3.1 Les biosorbants

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable.

Les adsorbants utilisés peuvent être des restes de productions agricoles. Les déchets agricoles comme par exemple la peau de banane, coque de noix de coco, les déchets de thé vert, la balle de riz, ont été utilisés pour éliminer des métaux lourds et des colorants en solution aqueuse. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon (Zhao, 2016).

Parmi les biomatériaux, il existe la coque de noix d'arganier qui est l'un des sous-produits agricoles les plus abondants dans le sud-ouest du Maroc.

3.1.3.2 Coque de noix d'arganier comme biosorbant

3.1.3.2.1 L'arganier

L'arganier (*Argania spinosa* (L.) Skeel, appartient à la famille des Sapotacées et elle est la seule espèce de cette famille de plantes tropicales qu'on rencontre en zone subtropicale. L'arganier est un arbre endémique au Maroc (*Argania spinosa*) : *Argania spinosa* (syn. *Argania syderoxylon* L, *Sideroxylon spinosum* L *Elaeagnus argan* Retz). Il est l'un des arbres les plus communs dans la région marocaine, principalement sur la côte ouest du haut Atlas, mais il a été aussi introduit dans les

déserts en Palestine occupée, en Algérie, Tunisie et récemment au Koweït. En fait, la forêt d'Argan occupe environ 830.000 hectares, avec une production annuelle de 130000 tonnes de coques issus de ses fruits. Il joue un rôle socio-économique et environnemental très important. Il est la deuxième essence forestière marocaine par la superficie après le chêne vert. Il constitue l'espèce la plus septentrionale de la famille des sapotacées. Les peuplements sont de deux types : les arganeraies vergers qui ne dépassent pas 100 cépées à l'hectare et les arganeraies forêts pouvant atteindre 800 souches à l'hectare. La valorisation économique de l'arganier par le biais de ses produits est un moyen de relancer durablement une foresterie rurale intégrée. L'importance de l'Arganier dans l'économie rurale des régions semi-arides est donc considérable. La majorité des terres forestières Argan appartient à l'Etat, avec le droit d'utiliser un élément très important pour les populations locales : la collecte du bois mort, et des fruits. Les fruits d'*Argania Spinosa* sont composés de trois parties: une pulpe, une coque et des graines huileuses (amande) ; chacune des coques de noix d'arganier contient une à trois amandes oléagineuses. Ces trois parties représentent environ 10%, 44%, et 46% du poids sec du fruit respectivement (figure 15).

Toutes les parties de l'arganier sont utilisées par les populations locales : le bois et coque ligneuse du fruit pour le chauffage et la menuiserie, le fruit d'amande pour la production d'huile alimentaire diététique recherchée par l'industrie cosmétologique pour ses substances bienfaisantes. Tandis que les pâtes de fruits et les résidus de tourteaux de graines de la production de l'huile d'argan sont utilisés pour le bétail. Malgré ces divers usages, l'arganier reste insuffisamment exploité car il renferme des potentialités qui sont jusque-là inconnues et dont la mise à jour pourrait donner à cet arbre un nouvel essor dans son contexte socio-économique et culturel. Les recherches effectuées sur l'arganier ont fait l'objet d'un grand nombre de publications. Les coques de noix d'arganier (CNA) ont une section ovale traversée en longueur par une fente, de couleur marron, elles contiennent des petites fibres à leur face intérieure, et les CNA sont caractérisées par des propriétés mécaniques spécifiques importantes telles que la rigidité et la résistance, ces propriétés confèrent une grande valeur à cette matière en lui donnant un large accès à des nouvelles applications.



Figure 15. Différentes parties du fruit d'arganier.

3.1.3.2.2 Coque de noix d'arganier

L'huile d'argan constitue le produit principal de l'arganier. Elle est extraite à partir de l'amande après décortiquage des coques de noix d'arganier. L'objectif principal du décortiquage est de séparer l'amande de la coque. Chacune des coques de noix d'arganier contient une à trois amandes oléagineuses. L'extraction des amandes des coques est réalisée d'une manière ancestrale manuelle, selon des techniques traditionnelles des populations locales. Le processus de décortiquage comprend les étapes suivantes :

- Dépulpage : La peau du fruit est enlevée
- Décortiquage ou Concassage : l'amande est extraite de la coque.

L'observation d'une coupe latérale d'une coque de noix d'arganier (figure 16) montre une disposition en sandwich de la coque avec une épaisseur de 2 à 5 mm selon le nombre d'amandes dans chaque coque. Cette coque est composée de quatre couches :

- Couche 1 : la plus externe est de couleur marron clair et lisse avec une épaisseur entre 0.5 et 0.8 mm en fonction du calibre.

- Couche 2 : présente une couche dense avec une structure microporeuse contenant des microfibrilles. Elle a une épaisseur entre 1 et 5 mm selon le nombre d'amandes dans chaque coque et le calibre.
- Couche 3 : est une couche de microfibrilles tissées d'épaisseur entre 0.3 à 1mm. Ces fibres sont minces, lisses, de couleur blanche à marron claire et d'une section circulaire pleine avec un diamètre variant de 110 μm à 900 μm . La longueur varie de 5 mm à 21 mm.
- Couche 4 : appelée testa, cette couche adhère parfaitement à l'amande avec une épaisseur de l'ordre de 0.1mm.

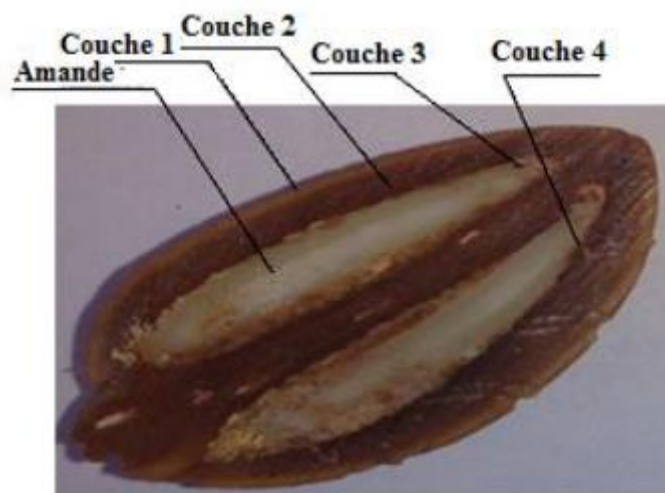


Figure 16. Image d'une coupe latérale d'une coque de noix d'arganier.

Les quatre couches se caractérisent par une adhérence parfaite aux interfaces qui les séparent. La coque de noix d'arganier a une forme ovale traversée en longueur par une fente, de couleur marron, contient des petites fibres à la face intérieure. La coque de noix d'arganier est caractérisée par des propriétés mécaniques spécifiques importantes telles que la rigidité et la dureté.

3.1.3.2.3 Composition chimique

Les coques de noix d'arganier sont constituées de trois composants majoritaires : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Le reste de la composition comprend les extractibles, les hydrosolubles et les cendres (matière minérale). La cellulose est le premier constituant des coques de noix d'arganier, elle représente environ 25,7% de la matière sèche. Ce pourcentage est comparable à celui des coques d'amande, d'abricot et la farine du bois. Les hémicelluloses représentent le deuxième constituant majoritaire dans les coques de noix d'arganier (34,3%). Tandis que le pourcentage de lignine est de l'ordre de 34,5% (tableau 8).

La cellulose est le composant qui fournit une protection et un soutien dans les organismes végétaux. La composition de la microstructure de la cellulose est complexe en raison de

l'organisation hiérarchique qui varie en fonction de l'origine des coques. La structure moléculaire de la cellulose, détermine les propriétés chimiques et physiques des coques. Les chaînes de cellulose individuelles sont associées par des liaisons hydrogène, associées à leur tour les unes aux autres pour former des parois cellulaires. Ces parois sont incluses dans une matrice amorphe des hémicelluloses, de la lignine, de la pectine et des protéines. Les hémicelluloses comprennent un groupe de polysaccharides qui restent associés à la cellulose. En outre, la lignine est un polymère d'hydrocarbures complexe à la fois aliphatiques et aromatiques. Les propriétés mécaniques des hémicelluloses et de la lignine sont inférieures à celles de la cellulose. Les composés de coques de noix d'arganier sont des hétéropolymères qui ont une forte variabilité de la teneur en fonction de leur origine et contribuent aux propriétés globales des coques.

Tableau 8. Composition chimique des coques de noix d'arganier (ESSABIR, 2015)

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Cendres
Coques de noix d'Arganier	25,7	34,3	34,5	5,4

3.2 La désorption

3.2.1 Définition

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbées se détachent du substrat.

Les principaux aspects à l'origine de la désorption sont classés en deux catégories :

3.2.2 Perturbation chimique

Lorsque la chimie de la solution qui sature le milieu poreux et soumis à des changements, une désorption de particules peut avoir lieu. Parmi ces changements, celui de la force ionique est le plus courant, de même des forces répulsives de la double couche. Une diminution de la force ionique engendre des conditions propices à la désorption. En effet, en diminuant la force ionique, l'influence des forces répulsives est favorisée à tel point que les forces d'adhésion ne seront plus en mesure d'assurer l'ancrage de la particule sur la surface collectrice.

Pour synthétiser le fait que si on diminue la valeur de la force ionique au delà d'une certaine valeur qui marque le début de la désorption, au delà de cette concentration critique, les forces de répulsions deviennent supérieures aux forces d'attraction.

- Un autre aspect concernant la force ionique est l'influence de la valence des ions sur le processus de désorption.

- Lorsque les particules s'adsorbent en présence d'ions divalents, il est plus difficile de les désorber par rapport à des particules adsorbées avec des ions monovalents à force ionique égale.

Cependant, chaque minéral ne réagit pas de la même façon. Outre la force ionique, l'adsorption de matière organique, d'ions ou d'autres agents de la surface actifs peut entraîner une désorption de particule puisque ceux-ci peuvent induire une modification de la charge en surface.

3.2.3 Perturbation physique

Les perturbations d'origines physiques sont associées à la vitesse de l'écoulement et donc aux forces hydrodynamiques.

L'augmentation de la vitesse de l'écoulement se traduit par la désorption partielle des particules ou la force et le couple de trainée, joue un rôle important. D'autre part en faisant l'analogie avec l'influence de la force ionique, le concept d'une valeur critique au-delà de laquelle la désorption a lieu est formulé et l'on parle souvent de force hydrodynamique de trainée critique ou de taux de cisaillement critique.

Chapitre IV

Matériels et méthode : (analyse et caractérisation)

1. Introduction

De nombreuses méthodes existent pour identifier et déterminer les radioéléments des familles de décroissance radioactives naturelles. Les méthodes reposent chacune sur un mode opératoire ; des traitements préliminaires et d'autres facteurs inhérents et adaptés à chaque type d'analyse.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les spectrométries gamma et alpha pour l'identification et la mesure des éléments radioactifs, ICP- MS pour les éléments stables et la Microscopie électronique à balayage et Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour la caractérisation des échantillons.

2. Description des échantillons à l'étude

Les échantillons étudiés sont 13 échantillons de 4 types : phosphates, phosphogypse, acide phosphorique et engrais phosphatés.

- Six échantillons de phosphates fournis de la région de Youssoufia (Groupe OCP .S.A) de référence PR1, PR2, PR3, PR4, PR5 et PR6.
- Un échantillon de phosphogypse produit dans le complexe de traitement de Safi de référence PG1.
- Un échantillon d'acide phosphorique produit dans le complexe de traitement de Safi de référence PA1.
- Cinq échantillons d'engrais phosphatés produit dans le complexe de traitement de Safi, de références PF1, PF2, PF3, PF4 et PF5, respectivement :

NPS : sont des engrais complexes à base d'azote (N) et de phosphore (P_2O_5), enrichis en soufre (S). Ces formulations augmentent la productivité agricole, préviennent la dégradation des sols et offrent une des solutions pour améliorer la fertilité des sols carencés. Ils peuvent être appliqués directement ou utilisés en mélange. Ils sont sous forme de granules de couleur marron.

DAP (Di-Ammonium Phosphate): un engrais phosphaté concentré composé de 18% d'azote, 46% de phosphore. Il peut être utilisé directement pour la fertilisation des sols ou comme matière première pour les mélanges. Il est sous forme de granules de couleur marron.

NPK : sont des engrais complexes à base d'azote et de phosphore, enrichis en potasse (K_2O). ils sont produits par un procédé chimique, ces engrais complexes tout-en-un augmentent les rendements agricoles. Ils peuvent être appliqués directement ou utilisés en mélange. Ils sont sous forme de granules de couleur beige.

TSP (Triple super Phosphate) : un engrais phosphaté concentré composé de 46% de phosphore (P_2O_5). Il peut être utilisé directement pour la fertilisation des sols ou comme matière première pour les mélanges. Il est sous forme de granules de couleur grise.

TAP (Tri-Ammonium Phosphate) : il est produit en traitant 85% d'acide phosphorique avec 30% d'ammoniaque. Il est sous forme de granules et incolore.

3. Description des Techniques de caractérisation

Les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail sont les suivantes :

- La spectrométrie gamma : est une excellente technique analytique très utilisée pour identifier et quantifier à la fois des radionucléides (émetteurs gamma) présents dans un échantillon. Elle est basée sur l'utilisation d'un détecteur Germanium de Haute pureté (GeHP), Caractérisé par son efficacité relative et sa meilleure résolution en énergie.
- La spectrométrie alpha : La spectrométrie alpha est la technique radiométrique la plus utilisée pour la détermination des activités spécifiques des radionucléides émetteurs alpha de longue période. Cette technique nécessite du traitement radiochimique pour extraire et purifier les radioéléments recherchés dans un échantillon. La mesure par spectrométrie alpha exige que le radionucléide soit déposé en couche ultramince. Cette méthode impose l'élimination des radionucléides dont les énergies interférentes avec l'élément destiné à la mesure.
- La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) : une technique multi-élémentaire avec une sensibilité extrêmement élevée et une large plage dynamique linéaire, qui permet l'analyse simultanée des composants principaux et des ultra-traces. Il est capable d'analyser des éléments de Li à U et peut être appliqué aux solutions et aux solides.
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) : La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir des informations sur la conformation et leurs éventuelles interactions.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.
- La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques...

3.1. Mesure par spectrométrie Gamma

3.1.1 Principe de la spectrométrie gamma

La mesure par spectrométrie gamma est une méthode d'analyse non destructive qui ne nécessite pas une préparation radiochimique. Elle permet des mesures à la fois qualitatives et quantitatives de la radioactivité. Les photons gamma qui accompagnent la plupart des désintégrations radioactives ont des énergies discrètes comprises entre 20 keV et quelques MeV, caractéristiques des transitions ayant lieu lors de la désexcitation des noyaux. Plusieurs photons gamma d'énergies différentes peuvent être émis par le même noyau. La mesure des photons au moyen d'un dispositif permettant de les classer en fonction de leur énergie. L'analyse du spectre obtenu permet d'identifier et de quantifier les radionucléides présents dans l'échantillon. Le nombre de photons émis à une énergie donnée est représentatif de la quantité d'émetteurs gamma présents dans l'échantillon. Ce nombre de photons est proportionnel à l'aire du pic enregistré à l'énergie caractéristique de la transition observée. Les spectres obtenus sont généralement constitués de plusieurs pics superposés à une distribution continue. Cette allure est due à plusieurs phénomènes liés aux interactions rayonnement-matière à savoir l'effet Photoélectrique, l'effet Compton et les effets de création et d'annihilation de paire électrons –positrons (figure 17).

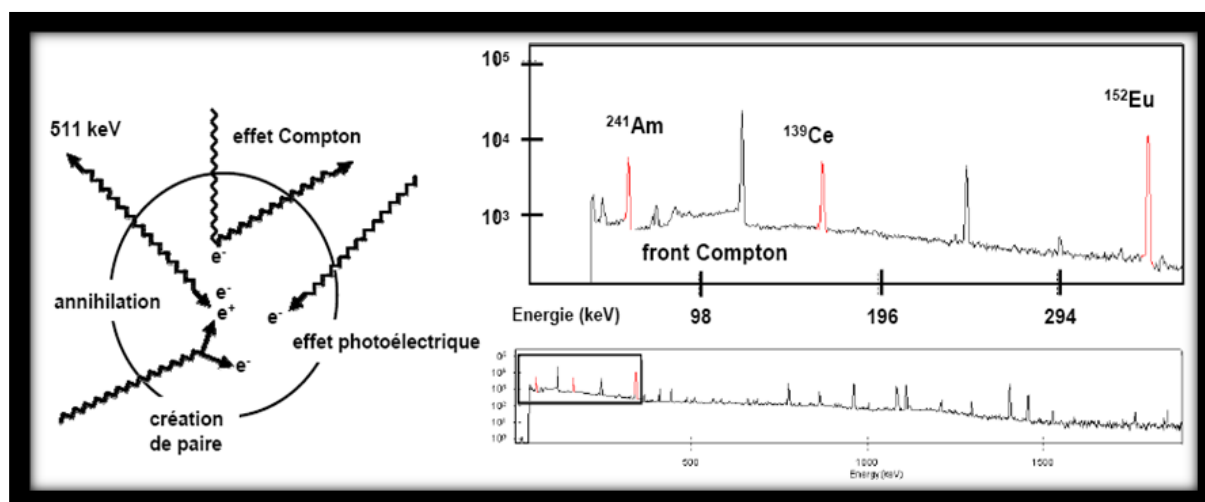


Figure 17. Interactions des photons γ avec le détecteur et schéma des spectres obtenus

3.1.2 Détecteur de Germanium Hyper Pur (GeHP)

La spectrométrie gamma utilisée au laboratoire de l'Unité d'Analyse Élémentaire et Radiométrique du CNESTEN (UAER) est basée sur l'emploi d'un détecteur de type germanium de haute pureté (GeHP), coaxial de type P, modèle Canberra GC3020, de diamètre 58,5 mm, de longueur 50 mm et de distance jusqu'à la fenêtre de mesure 5 mm utilisé sur une gamme d'énergie comprise entre 20 keV et 3 MeV. Il est caractérisé par une efficacité relative 50% et une résolution 1,8 keV à 1332 KeV. Le détecteur est logé dans une chambre à vide (cryostat) et son élément est tenu par un support-isolant

électrique est connecté thermiquement à un doigt froid en cuivre plongé dans une enceinte à double paroi étanche sous vide de 10^{-3} Pa et refroidi à la température de l'Azote liquide, -196°C , pour diminuer le bruit thermique. Ce dernier transfère le froid du réservoir vers le détecteur qui est entouré par un blindage en Plomb. Celui-ci a pour but de minimiser la contribution du bruit de fond dans le spectre de l'échantillon à analyser. Ce détecteur est utilisé comme une diode semi-conductrice avec une structure PIN dont la région intrinsèque I est sensible au rayonnement ionisant. Lorsqu'un rayon gamma traverse cette jonction, il y provoque des ionisations dont la conséquence est la création de paires électrons trous, respectivement attirés par les électrodes N et P. Le nombre de paires créées, et par conséquent, l'intensité du courant résultante, sont proportionnels à l'énergie cédée par le rayonnement dans la jonction. Elle est convertie en une impulsion (voltage) par un préamplificateur qui est placé juste après le détecteur, avec des connexions aussi courtes que possibles afin qu'il profite du refroidissement qui l'aide à opérer avec un faible bruit de fond pour avoir par la suite un meilleur rapport signal / bruit. Ce dernier, assure la conversion charge-tension, et délivre une impulsion d'amplitude proportionnelle à la charge collectée. Un amplificateur change la forme de cette impulsion reçue du préamplificateur en la rendant Gaussienne, et augmente son amplitude afin de rendre possible son traitement par une carte analyseur multi-canaux insérée dans le P.C comprenant un A.D.C (Analogue to Digital Converter) dont le rôle est de convertir l'impulsion analogique en numérique, et permet de stocker les impulsions selon leurs amplitudes dans différentes mémoires ou canaux. Un logiciel de traitement des spectres associé fournit, entre autre, des informations relatives aux spectres relevés et aux pics des radioéléments qui comportent comme par exemple le nombre de coups total net sous les pics, les résolutions de ces pics...etc. Ces données sont importantes pour identifier les radioéléments recherchés et d'aboutir aux résultats finaux. Le Germanium est préféré au Silicium grâce à son nombre atomique. On a 32 pour le germanium et 14 pour le silicium. Ainsi l'interaction d'un rayonnement gamma avec le Germanium produit plus de paires électrons-trou.

3.1.2.1 Bruit de fond

Le système de détection est destiné à des mesures des radioéléments émetteurs gamma, alors il est nécessaire de contrôler régulièrement le bruit de fond qui peut voir sa valeur augmenter pour différentes raisons, par exemple

- la contamination du support de l'échantillon,
- la contamination de la fenêtre du détecteur,
- un purgé de gaz insuffisant,
- un problème lié à l'électronique.

3.1.2.2 Mesure de l'activité

Les activités des différents radionucléides sont déterminées à partir de la mesure directe des raies gamma caractéristiques. Les activités sont calculées à partir de l'expression (IV-1) : donc l'activité A de l'échantillon, exprimée en Bq, pour un radionucléide donné est calculée à la date de référence en appliquant la formule suivante :

$$A = N(E) \cdot K\lambda / (t \cdot I_\gamma(E) \cdot \varepsilon(E)) \quad (IV-1)$$

$\varepsilon(E)$: Efficacité d'absorption totale du détecteur pour le photon d'énergie E déterminé expérimentalement.

$N(E)$: Surface nette sous le pic correspondant à l'énergie E.

$K\lambda$: Correction de décroissance.

t : Temps de comptage (s).

$I_\gamma(E)$: Intensité absolue d'émission (%) du photon d'énergie E pour le radioélément considéré.

3.1.2.3 Limite de détection

C'est la plus petite valeur de la radioactivité mesurable par le système (exprimée en Bq/kg) est donnée par la relation :

$$LD_i = \frac{4(1 + \sqrt{1 + 2B})}{\varepsilon I_\gamma t_c m} \quad (IV-2)$$

B : Bruit de fond mesuré sur la zone du spectre attribuée

ε : Efficacité de la détection (%)

I_γ : Intensité de l'énergie gamma

t_c : Temps de comptage (s)

m : Masse de l'échantillon (kg)

L'amélioration du LD exige un bas de bruit de fond, un temps de comptage t (min) élevé et une efficacité ε aussi élevée.

3.1.2.4 Choix des énergies

La méthode d'analyse par spectrométrie gamma consiste à déterminer les activités spécifiques des différents radionucléides émetteurs gamma à partir de la mesure directe des raies gamma caractéristiques (tableau 9). Par exemple l'activité spécifique de ^{214}Bi est mesurée à partir de la raie de 609,31 keV. Cette raie a été choisie car elle est la plus intense (44,8%) et elle ne présente pas d'interférence avec d'autres raies .

Tableau 9. Les différents radioéléments émetteurs gamma avec leurs énergies caractéristiques.

Radionucléides	Energie (KeV)	I _γ (%)
²³⁵ U	143,76	10,5
	163,35	4,7
²³⁴ Th	63	3,75
^{234m} Pa	1001,03	0,84
²²⁷ Th	236	11
	329,82	2,75
²²⁶ Ra	186,21	3,28
²¹⁴ Pb	351,92	35,8
²²³ Ra	269,41	13,6
²¹⁴ Bi	609,31	44,8
²¹⁰ Pb	46,54	4,1
²¹¹ Bi	404,80	4,1
²¹¹ Pb	404,84	3,83
²²⁸ Ac	911,32	29
²¹² Pb	238,63	43,6
²⁰⁸ Tl	583,19	85,1
⁴⁰ K	1460,8	10,67

3.1.3 Etalonnage du Détecteur

3.1.3.1 Etalonnage en énergie

L'étalonnage en énergie du détecteur est une étape primordiale pour identifier tous les radioéléments présents dans l'échantillon à analyser. Elle s'effectue en utilisant des sources multi-gamma solides ou liquides (source multi-gamma à plusieurs radioéléments) ou plusieurs sources mono-énergétiques gamma. Celle qui est la plus utilisée au laboratoire de spectrométrie gamma du CNESTEN est mesurer des sources étalon celées ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs et ⁶⁰Co dont les caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Tableau 10. Caractéristiques des sources de ^{241}Am , ^{137}Cs et de ^{60}Co

Radionucléides	Période radioactive	Energie (KeV)	Intensité (%)
^{241}Am	(432 ± 0.6) ans	59.54	35.92
^{137}Cs	(30.15 ± 0.02) ans	661.66	85.2
^{60}Co	(5.271 ± 0.001) ans	1173.24	99.89
^{60}Co	(5.271 ± 0.001) ans	1332.50	99.98

L'étalonnage en énergie s'effectue en identifiant les pics et en associant à chaque nombre de canal l'énergie correspondante.

L'équation d'étalonnage en énergie obtenue pour des paramètres fixés de l'amplificateur est en générale de la forme :

$$E_n = a \times C + b \text{ (en keV)} \quad (\text{IV-3})$$

3.1.3.2 Etalonnage en efficacité

Comme tous les photons émis par l'échantillon n'atteignent pas le détecteur, l'analyse quantitative du spectre de rayonnement gamma nécessite un étalonnage en énergie au préalable par rapport à la source Multi-gamma standard certifiée adapté à la géométrie de mesure de l'échantillon, dont les pics correspondent à des radionucléides d'activités connues. La forme de la courbe en efficacité (photoélectrique) en fonction de l'énergie obtenue en utilisant la source Multi-gamma standard est illustrée sur la figure 18. Une efficacité maximale est observée aux alentours de 122 keV puis une diminution de sa valeur en fonction de l'énergie. L'équation entre $\text{Ln}(\epsilon)$ et $\text{Ln}(E)$ peut être représentée par une forme polynomiale de degré 6 :

$$\text{Ln}(\epsilon) = a + b\text{Ln}(E) + c\text{Ln}(E)^2 + d\text{Ln}(E)^3 + e\text{Ln}(E)^4 + f\text{Ln}(E)^5 + g\text{Ln}(E)^6 \quad (\text{IV-4})$$

a, b, c... constituent les paramètres d'ajustement des points expérimentaux et dépendent de la géométrie de comptage utilisée. A partir de 200 keV, la fonction est presque linéaire et peut être représentée en première approximation sous la forme :

$$\text{Ln}(\epsilon) = a + b\text{Ln}(E) \quad (\text{IV-5})$$

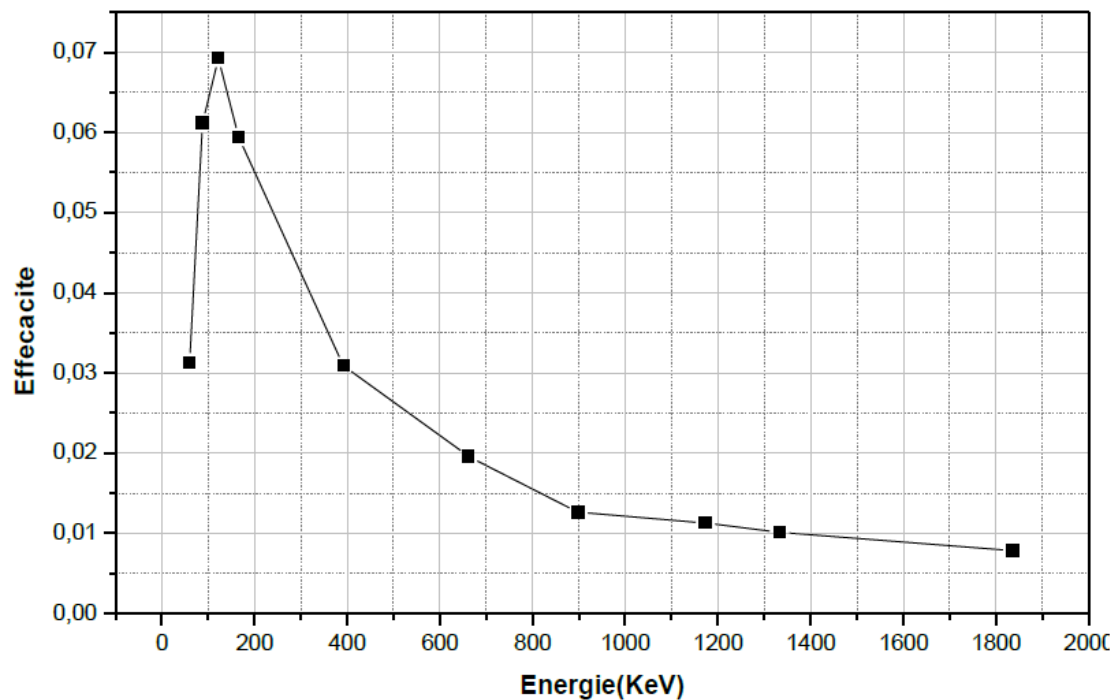


Figure 18. Courbe de l'efficacité de détection en fonction de l'énergie.

3.1.4 Détermination de l'activité et calcul de l'erreur

L'activité massique A_m en Bq/kg d'un radioélément donné est déterminée en exploitant l'équation (IV-6). Ainsi A_m s'exprime par :

$$A_m = \frac{N_{net}}{t_c I_\gamma m \varepsilon} \quad (IV-6)$$

N_{net} : Aire nette sous le pic photoélectrique gamma ou nombre de coups net sous le pic

t_c : Temps de comptage

I_γ : Intensité du rayonnement γ

m : masse de l'échantillon

ε : efficacité de détection

$$N_{net} = N_{gross} - BF \quad (IV-7)$$

N_{gross} : l'aire totale ou sous le pic γ

BF : la contribution du bruit de fond pour chaque pic.

L'aire sous le pic peut être déterminée soit manuellement en sommant sur tous les canaux soit en utilisant les fonctions des logiciels qui permettent un ajustement du pic selon une forme gaussienne. Les principales sources d'erreur lors d'une analyse en partant de l'équation 1 sont dues aux erreurs de statistiques sur les mesures, aux erreurs sur l'efficacité de détection et la masse de l'échantillon. La loi qui gouverne la distribution du nombre de coups est la loi de Poisson, donc l'erreur sur la mesure liée à la déviation standard s'exprime par $\sigma = \sqrt{N}$. L'erreur sur l'efficacité s'obtient à partir

de l'erreur sur les activités des radioéléments de la source standard. L'erreur totale ΔA sur l'activité s'exprime par la somme en quadrature des erreurs relatives :

$$(\Delta A/A)^2 = (\Delta N/N)^2 + (\Delta \varepsilon/\varepsilon)^2 + (\Delta m/m)^2 \quad (\text{IV-8})$$

3.2 Mesure par spectrométrie Alpha

La radiochimie, ou la chimie des éléments radioactifs à l'échelle des indicateurs, consiste à séparer les radioéléments d'intérêt en vue de déterminer leurs concentrations dans une matrice. La chimie classique est incapable de les évaluer puisqu'ils existent à l'état de traces, et donc le seul moyen de les détecter repose sur leur radioactivité.

Les procédures radiochimiques, détaillées en ce qui suit, sont des méthodes qui permettent l'extraction et la purification des radioéléments des séries radioactives naturelles de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th . La verrerie utilisée doit être dépourvue de toute contamination, les réactifs doivent être purs pour l'analyse.

3.2.1 Mise en solution de l'échantillon et co-precipitation des actinides

La mise en solution des échantillons a été conduite, dans les conditions expérimentales, de telle façon à optimiser les teneurs des radionucléides par élimination au maximum de l'effet de matrice des structures réfractaires tels celles de type silicates. La matière organique doit être éliminée car sa présence gêne l'extraction chimique de la phase minérale contenant les radio-isotopes d'Uranium et du Thorium à mesurer.

Réactifs : les réactifs utilisés au cours de ce travail ont été préparés au laboratoire d'Unité d'analyse Élémentaire et Radiométrique (UAER) du Centre National de l'Energie des Sciences et Techniques Nucléaire (CNESTEN), ils doivent être purs pour analyse.

Tableau 11.

Tableau 11. Les réactifs utilisés avec leurs caractéristiques appropriées

Réactifs	Caractéristiques
HCl	5M et 9M
HNO ₃	2M et 8M
NH ₃	Concentré et 1%
H ₂ SO ₄	Concentré et 1%
Na ₂ SO ₄	0,3 M
H ₂ O ₂	Quelque gouttes
TBP C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	99%
Xylène C ₈ H ₁₀	Concentré
Bleu de thymol	Quelque gouttes
Acétone	Concentré, rinçage

b- Traceurs : les traceurs ne sont pas présents dans l'environnement. Ils permettent de quantifier les pertes lors du traitement radiochimique et de calculer les activités des radioisotopes initialement présents dans l'échantillon. Le traceur utilisé pour l'analyse de l'uranium, est ²³²U. Celui-ci présente l'avantage d'émettre des rayonnements alpha d'énergies 5,321, 5,264 et 5,137 MeV qui sont bien séparées de celles des isotopes à analyser: ²³⁸U, ²³⁴U e ²³⁵U. En plus, parmi les descendants d'²³²U le ²²⁸Th qui peuvent être utilisés pour analyser les isotopes du thorium.

3.2.2 Extraction par solvant

L'extraction par solvant (liquide-liquide) est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles sans transfert de chaleur. Elle consiste à extraire un ou plusieurs constituants d'une solution par dissolution au contact d'un solvant dans lesquels les corps sont solubles. Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- que les deux phases ne soient pas complètement miscibles
- que leurs masses volumiques soient différentes
- qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange

L'extraction liquide/liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans une ampoule destinée à mélanger les deux phases. La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Il est à noter que les vitesse d'extraction est d'autant plus grande que la différence de concentration

en soluté des deux phases en contact est grande, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

3.2.3 Purification par résine d'échange ionique

La séparation des radionucléides par résine d'échange ionique constitue l'une des méthodes les plus efficaces pour obtenir les espèces dans des états de très haute pureté. Les résines anioniques qu'on utilise sont généralement des polymères organiques contenant des groupements ammonium quaternaire NH^{3+} dans lesquelles le contre-ion (pour assurer la neutralité) est un anion de type Cl^- .

3.2.4 Electrodéposition (Hallstadius)

A cause du grand transfert linéaire d'énergie des particules alpha dans la matière il est indispensable d'aboutir à des sources à la fois très homogènes et le plus important très fines. Si l'on a utilisé des réactifs de très haute pureté et en ayant obtenu une solution finale contenant le radionucléide séparé efficacement, on pourrait se contenter d'évaporer la solution contenant l'espèce désirée. Mais quelques soient les précautions prises, on aura toujours des traces d'ions indésirables qui se trouveront dans l'évaporat final. En conséquence, le spectre alpha obtenu sera dégradé et aura une mauvaise résolution en énergie. Une technique qui peut remédier à cela c'est l'électrodéposition. La figure 19 montre une schématisation du dispositif expérimental.

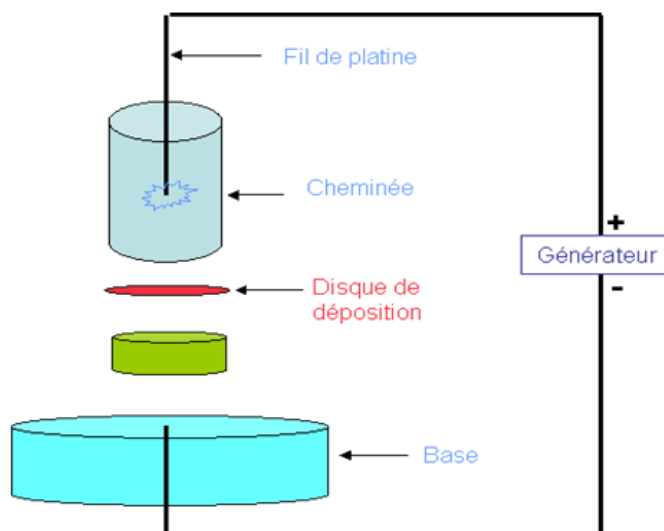


Figure 19. Schématisation du dispositif d'électrodéposition.

3.2.5 Préparation des sources alpha minces

La procédure est initiée par la mise en solution de 0,5 à 1g de l'échantillon sec dans un bécher nettoyé à l'acide, en présence de quelques gouttes de ^{232}U comme traceur et totalement digéré à l'aide d'acides

concentrés (HNO_3 , HCl et HF), de 10 ml chacun. L'échantillon digéré par les acides a été évaporé à plusieurs reprises à sec avec du $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ concentré et finalement dissous dans 20 ml de HNO_3 8 M. L'uranium a été séparé du thorium par extraction liquide-liquide en ajoutant 5 ml du solvant organique phosphate de tributyle (TBP) dilué à 99% dans le xylène à l'échantillon transvasé préalablement dans une ampoule à brome de 250 ml. Après agitation à température ambiante et une décantation de quelques minutes, U et Th sont récupérés successivement de la phase organique selon la séquence suivante :

- La phase organique au quelle nous avons ajouté 20 ml de xylène 25ml de HCl 5M est agitée à deux reprises pendant 1 mn. La phase aqueuse séparée par décantation contient Th, tandis que l'U reste dans la phase organique. La solution contenant Th, notée SOL1Th est transvasée dans un bêcher de 100ml.
- La phase organique résiduelle est ensuite traitée à trois reprises par 15 ml d'eau distillée. La phase aqueuse contenant U, notée SOL1U est récupérée dans un bêcher de 100ml.

U et Th contenu respectivement dans les SOL1U et SOL1Th sont ensuite séparés des autres éléments chimiques par chromatographie échangeuses d'ions. A cet effet SOL1U et SOL1Th sont évaporées à sec. Le résidu de SOL1U est récupéré dans 5 ml HCl 9M, notée SOL2U, alors que SOL1Th est dissous dans 5 ml de HNO_3 8M, notée SOL2Th. U et Th sont séparés à l'aide de deux colonnes distinctes de diamètre intérieur de 0,8 cm, de 4 cm de hauteur de résine type Dowex AG 1-X8 ,100-200 mesh et de débit fixe le long de l'expérience à 1ml/mn.

Après conditionnement de la première colonne avec 10 ml de HCl 9M et la fixation de U de SOL2U par la résine, la colonne est traitée avec 30 ml de HCl 9M pour éliminer les traces de Th restant suivie par élution de U avec 40 ml de HNO_3 8M notée SOL3U. Le même protocole est adopté pour la séparation de Th au cours duquel la 2ème colonne est conditionnée par 10 ml HNO_3 8M et lavé par 40 ml HNO_3 8M. L'élution de Th est faite avec 30 ml de HCl 9M ; la fraction de Th obtenue est notée SOL3Th. Les sources alpha minces d'U ou de Th sont ensuite préparées par électrodéposition. Les solutions SOL3U et SOL3TH contenant l'uranium et thorium à électrodéposer sont évaporés à presque sec. 300 μl de H_2SO_4 concentré est ajoutée après avoir ajouté 1ml de Na_2SO_4 0.3M et évaporer à sec, est chauffé sans arriver à l'évaporation jusqu'à ce que le résidu soit complètement dissout. 4ml de H_2O et quelques gouttes de bleu de thymol sont ajoutée à ce résidu, suivi de quelques gouttes de NH_3 concentré tout en agitant jusqu'à ce que la solution prenne une couleur jaune – orange. La solution est transférée à la cellule d'électrodéposition, le pH qui a souffert une variation doit être réajusté avec quelques gouttes de NH_3 concentré, le pH doit être entre 2.2 et 2.5, puis procédé à 1 heure d'électrodéposition à ~ 1.2 A d'intensité. Une minute avant la fin de l'électrodéposition, 1ml de NH_3 est ajouté à la solution. La coupure du courant se fait en séparant brusquement l'anode de la solution. Rapidement le disque est rincé avec NH_3 1% et après avec de l'acétone. L'échantillon est

prêt pour le comptage par spectrométrie alpha.

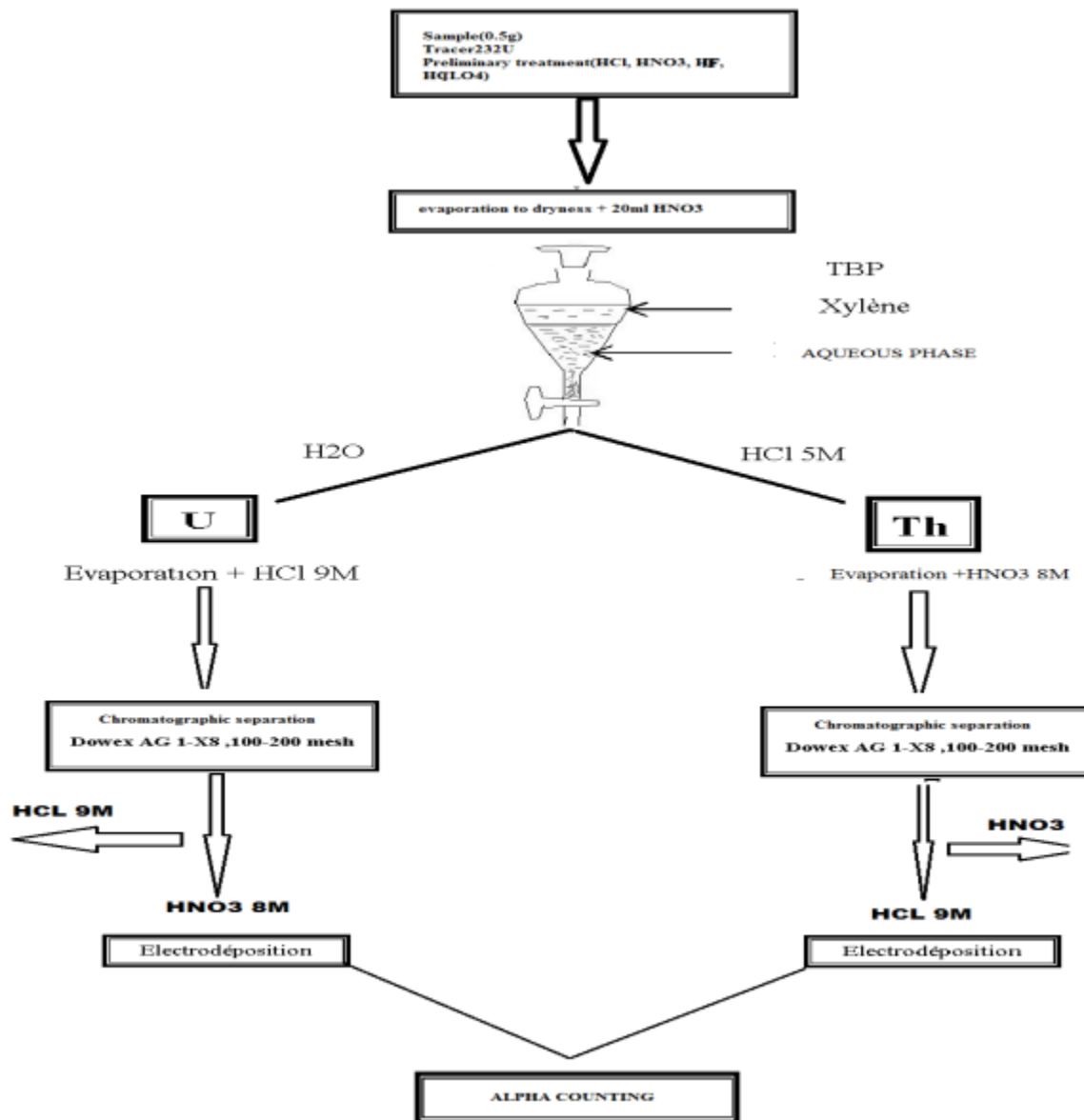


Figure 20. Procédure de séparation et purification des radio-isotopes d'U et Th dans les phosphates.

3.2.6 Calcul des activités :

Les figures 21 et 22 montrent des exemples de spectres de l'U et du Th respectivement, avec l' ^{232}U et son descendant le ^{228}Th utilisés respectivement comme traceurs. Inévitablement, les descendants du ^{228}Th , apparaissent dans le spectre sans avoir une influence sur la détermination de l'activité.

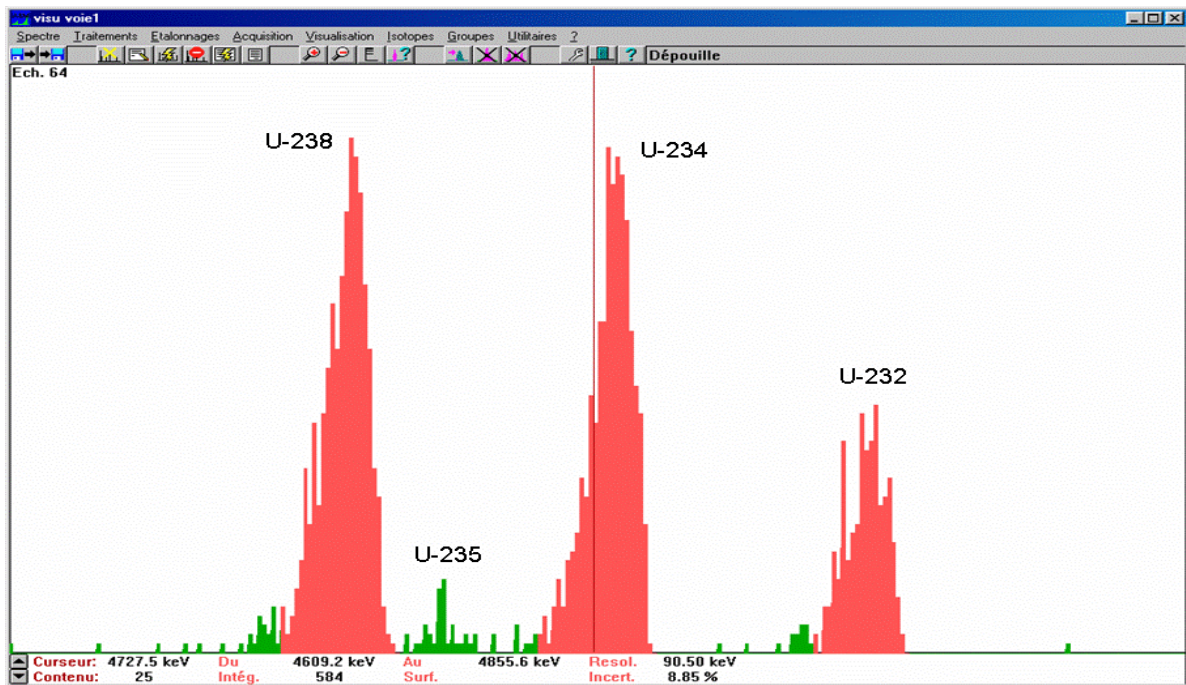


Figure 21. Exemple d'un spectre de l'uranium (^{232}U traceur).

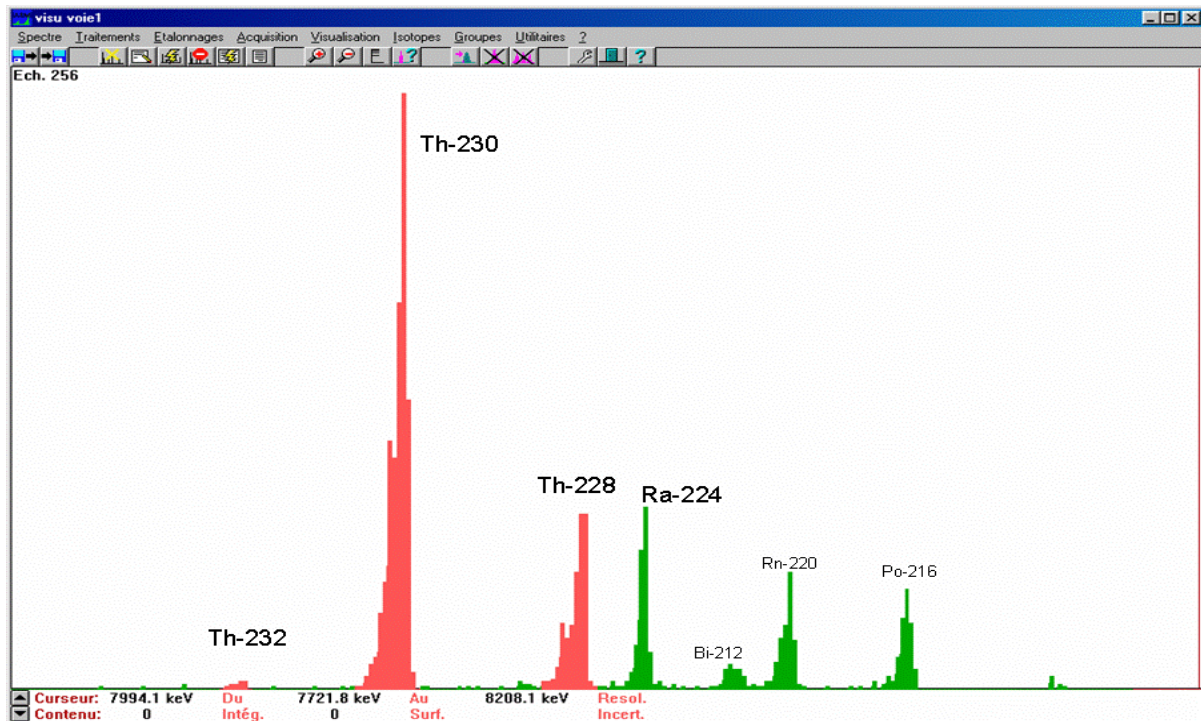


Figure 22. Exemple d'un spectre du thorium

Après avoir identifié l'isotope duquel provient l'émission alpha, l'activité de cet isotope est proportionnelle à l'intégrale de l'aire du pic correspondant. L'activité, A en Bq/l, est donnée par la relation :

$$A = \frac{(I-B)}{t.R_q.\epsilon.M} \quad (\text{IV-9})$$

I : intégrale de l'aire du pic d'intérêt, B étant le bruit de fond dans la même région.

t : temps de mesure de l'échantillon (en s)

ε : efficacité du comptage du détecteur

Rq : le rendement chimique de la préparation de l'échantillon.

M : masse de l'échantillon.

Cependant, il n'est pas strictement nécessaire d'appliquer la formule (IV-18) pour déterminer l'activité de l'échantillon. En effet, en supposant que le rendement chimique est le même pour tous les isotopes d'un même élément chimique y en appliquant l'équation (IV-18) au pic de l'isotope d'intérêt et au traceur, on peut tirer l'activité de l'échantillon, A_e en Bq/Kg, à partir de l'équation suivante :

$$A_e = \frac{\left(\frac{I_e - B_e}{t_e - t_b}\right)}{\left(\frac{I_t - B_t}{t_t - t_b}\right)} \cdot \frac{A_t}{M} \quad (\text{IV-10})$$

I_e : l'intégrale de l'aire du pic d'intérêt ; B_e est le bruit de fond dans la même région.

I_t : l'intégrale de l'aire du pic du traceur ; B_t est le bruit de fond dans la même région.

A_t : l'activité ajoutée du traceur.

M : masse de l'échantillon.

t_e et t_b sont respectivement les temps de comptage de l'échantillon et du bruit de fond.

Le rendement chimique peut être déduit de l'équation (IV-0) après avoir calculé l'activité par l'équation (IV-10).

3.2.7 Description des détecteurs semi-conducteurs et principe de détection des particules alpha :

Les détecteurs semi-conducteurs sont formés par l'union d'une région de type p (les trous comme porteurs de charges sont majoritaires) et une autre région de type n (les électrons libres sont majoritaires). Ainsi une zone pratiquement dépourvue de porteurs libres de charge, dénommée zone de déplétion, se forme spontanément. Cette zone de haute résistance électrique présente les conditions adéquates pour la détection des particules nucléaires qui la traversent. Les couches n et p sont soumises à une différence de potentiel qui permet d'élargir la couche libre de charge augmentant ainsi la zone sensible du détecteur.

Quand la radiation traverse la zone de déplétion il y a apparition de paires électron-trou proportionnellement en nombre à l'énergie que la particule dépose dans cette zone. La différence de potentiel existante entre les couches n et p provoque un mouvement des porteurs de charge ce qui donne lieu à un signal électrique qui est traité par une chaîne électronique adéquate. L'amplitude de

ce signal est proportionnelle à l'énergie déposée par la particule et donc, on peut faire des analyses spectrométriques.

Le premier détecteur semi-conducteur utilisé en spectrométrie alpha a été conçu dans les années 40 et il était de germanium. Celui-ci a été remplacé par les détecteurs de barrière de surface de silicium constitué par un cristal de quartz naturel et, postérieurement, par un cristal de croissance contrôlée. Avec ceci la technique de spectrométrie alpha a commencé à être largement utilisée en fin des années 50 puis progressivement améliorée dans les années 60 au fur et à mesure qu'on a commencé à développer les analyseurs multi-canal.

Dans cette étude, un détecteur de Barrière de Surface de Silicium, BSS, (Figure 23) de marque Ortec ayant 8 chambres de détection de particules alpha.

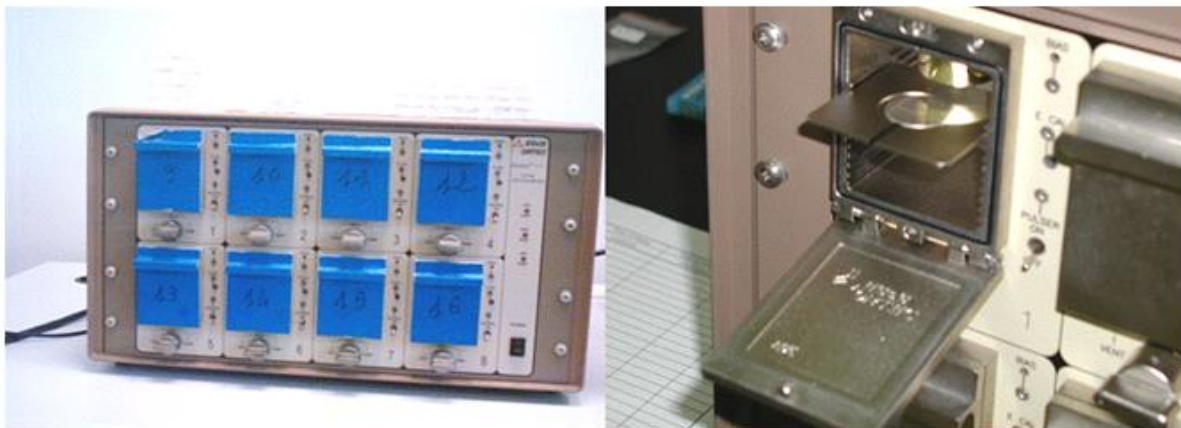


Figure 23. Détecteur de barrière de surface de silicium de marque Ortec ayant 8 chambre de détection de particules alpha.

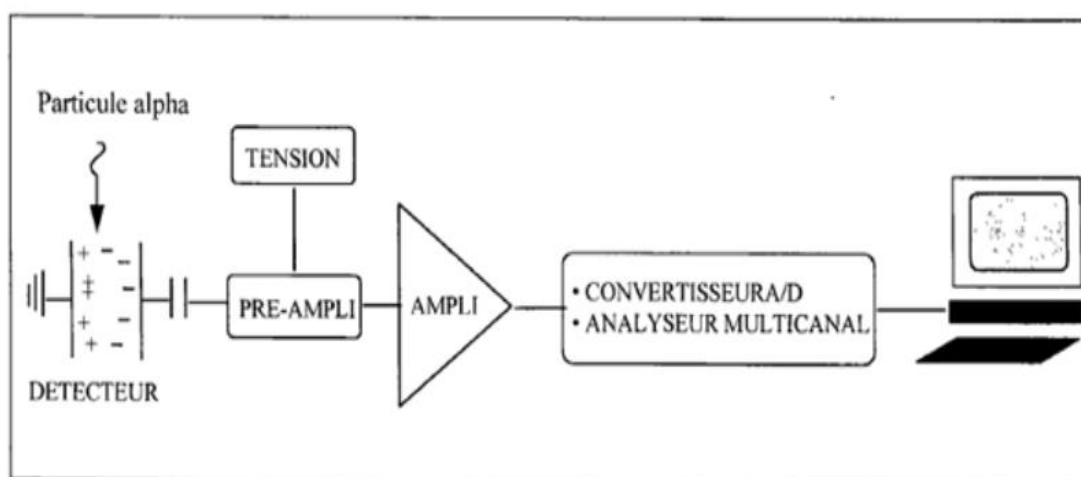


Figure 24. Chaîne d'acquisition de la spectrométrie alpha.

La procédure générale de fabrication des détecteurs SSB consiste à l'exposition d'un cristal homogène d'un matériel type p à des vapeurs riches en impuretés donatrice (généralement le

phosphore), convertissant ainsi une certaine région du cristal en type n. L'union p-n se forme à une certaine profondeur dans le cristal juste au niveau où les impuretés n et p inversent leurs concentrations relatives. Le problème principal que présente cette technique est l'existence d'une couche morte entre la surface et la zone de déplétion où se produit la détection. Ainsi la résolution du détecteur se détériore au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche morte est grande. On a pu améliorer cet aspect par la mise au point d'un nouveau processus de fabrication des détecteurs semi-conducteurs d'implantation ionique. Des couches n ou p sont produites dans le cristal on le bombardant avec des ions de phosphore ou de bore. Avec ceci l'épaisseur de la couche morte est réduite considérablement.

Dans la situation idéale, quand les particules alpha d'une énergie déterminée arrivent à la zone de déplétion du détecteur, chacune d'elle produira la même quantité de paires électron-trou qui seront amplifiées d'une manière identique dans l'amplificateur en donnant lieu à des impulsions de tension de la même grandeur, et par conséquent, se situeront dans le même canal produisant un spectre comme de la figure 25a. Cependant, en réalité une série de phénomènes provoque l'élargissement et la déformation asymétrique du spectre (figure 25b). On obtient alors un pic dont la largeur à mi-hauteur caractérise la résolution du détecteur, c'est à dire sa capacité comme spectromètre.

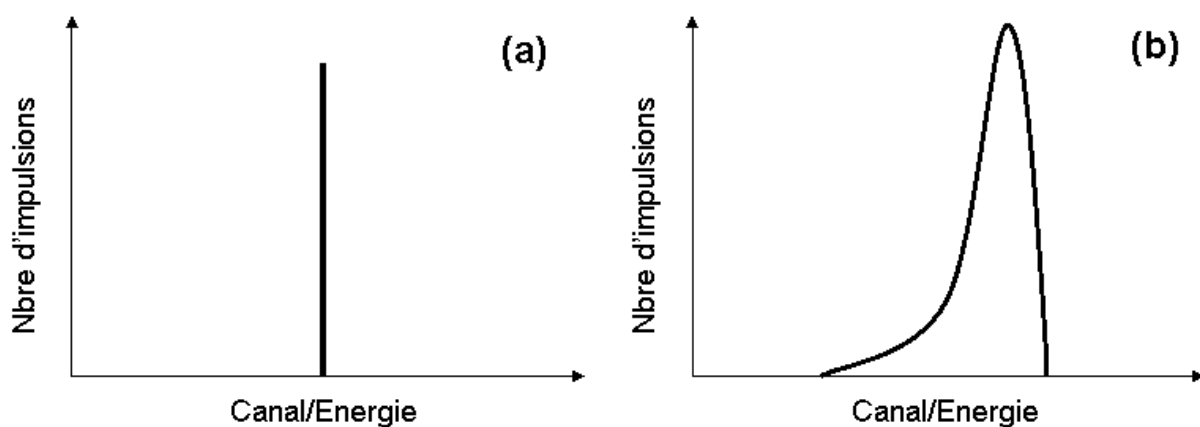


Figure 25. Spectres idéal (a) et réel (b) d'une radiation alpha mono-énergétique.

Les principaux phénomènes qui contribuent à l'élargissement du pique sont dus à :

La dispersion dans le nombre de collisions nucléaires qui dépend du milieu et de la particule incidente.
Fluctuations dans le nombre de paires électron-trou créées par les particules alpha à leurs interactions avec la partie sensible du détecteur.

Fonctionnement de la chaîne électronique associée au détecteur.

L'épaisseur de l'échantillon, produit par l'autoabsorption des particules qui proviennent des régions profondes de l'échantillon.

La zone morte du détecteur que les particules alpha doivent traverser avant d'arriver à la zone de déplétion.

Les trois premiers paramètres produisent un élargissement symétrique du pique des deux côtés du maximum. Les deux derniers provoquent un élargissement asymétrique du spectre dû à la perte d'énergie des particules alpha. Par conséquent, il y a déplacement du maximum vers la gauche et apparition d'une queue de basse énergie dans le spectre.

4. Évaluation des indices de risque radiologique

Les êtres humains sont exposés aux rayons gamma et aux particules alpha, principalement du ^{226}Ra , du ^{232}Th et du ^{40}K . Il est essentiel d'évaluer les dangers pour la santé liée à ces concentrations d'activité de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K en une seule quantité. Généralement, les niveaux de risque sont évalués par les paramètres de l'indice de risque de rayonnement gamma, l'indice de risque interne et externe, le débit de dose gamma absorbé, la dose efficace annuelle à l'intérieur et à l'extérieur et le risque de cancer à vie. Les valeurs des paramètres indicateurs de danger obtenues sont calculées conformément aux procédures données dans la littérature et comparées aux limites acceptables.

4.1 Indice de risque de rayonnement gamma I_γ

L'indice de risque de rayonnement gamma (I_γ) est calculé selon l'équation. (IV-11) tel que proposé par la Commission européenne (CE) (European Commission, 1999) :

$$I_\gamma = \frac{A_{\text{Ra}}}{300} + \frac{A_{\text{Th}}}{200} + \frac{A_{\text{K}}}{3000} \quad (\text{IV-11})$$

Où A_{Ra} , A_{Th} et A_{K} sont les concentrations d'activité du ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K (Bq.kg^{-1}). Comme suggère la Commission européenne pour les matériaux utilisés en grandes quantités, le critère de dose d'exemption (0.3 mSv y^{-1}) correspond à $I_\gamma \leq 0.5$, alors que le critère de dose 1 mSv y^{-1} correspond à $I_\gamma \leq 1$. Par contre, pour matériaux superficiels et autres, les valeurs correspondantes de I_γ doivent être comprises entre 2 et 6.

4.2 Indice de risque interne et externe

L'indice de risque interne est un critère d'indice de danger d'irradiation. En plus des rayons gamma, le ^{222}Rn joue un rôle important pour l'exposition interne dans une pièce. En effet, la radiotoxicité du ^{238}U est multipliée par deux pour tenir compte de la contribution du ^{222}Rn et de ses descendants à courte durée de vie. L'exposition interne due au radon et à ses produits de filiation est quantifiée par l'indice de danger interne H_{in} , qui a été défini comme indiqué ci-dessous :

$$H_{\text{in}} = \frac{A_{\text{Ra}}}{185} + \frac{A_{\text{Th}}}{259} + \frac{A_{\text{K}}}{4810} \quad (\text{IV-12})$$

L'indice de danger interne est défini de manière à réduire la concentration maximale admissible de ^{238}U à la moitié de la valeur appropriée aux expositions externes.

L'indice de risque externe est un autre risque sanitaire radiologique indiquant un paramètre qui permet

d'évaluer l'utilisation de matériaux constitués de radionucléides naturels, qui est décrit par l'équation suivante :

$$H_{ex} = \frac{A_{Ra}}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \quad (IV-13)$$

Pour répondre aux normes de sécurité, les valeurs H_{ex} et H_{in} doivent être inférieures à l'unité. Où A_{Ra} , A_{Th} et A_K sont la concentration d'activité spécifique de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K en (Bq.kg⁻¹), respectivement.

3.3 Dose externe intérieure (D_{in}) et dose externe extérieure (D_{out})

Les débits de dose absorbés dus aux rayonnements gamma dans l'air à 1 m au-dessus de la surface du sol pour la distribution uniforme des radionucléides naturels ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K ont été calculés en se basant sur les directives fournies par l'UNSCEAR (2000). Les facteurs de conversion utilisés pour calculer le débit de dose gamma absorbé (D) dans l'air par unité de concentration d'activité en Bq.kg⁻¹ correspondent à 0,462 nGy.h⁻¹ pour ^{226}Ra , 0,604 nGy.h⁻¹ pour ^{232}Th et 0,042 nGy.h⁻¹ pour ^{40}K . Le D_{out} a été calculé en utilisant l'équation. (IV-14). Pour se conformer aux normes de sécurité, les valeurs de dose estimées doivent être <59 nGy.h⁻¹ (Nations et al., 2000).

$$D_{out} \text{ (nGy.h-1)} = 0,462 A_{Ra} + 0.604 A_{Th} + 0.0417 A_K \quad (IV-14)$$

Le D_{in} importé par ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K présent dans l'intérieur a été calculé en utilisant l'équation. (IV-15). Les valeurs de dose estimées doivent être < 84 nGy.h⁻¹.

$$D_{in} \text{ (nGy h-1)} = 0.92 A_{Ra} + 1.1 A_{th} + 0.081 A_k \quad (IV-15)$$

3.4 Équivalent de dose efficace annuel

Dans l'évaluation des niveaux de danger pour la santé radiologique liés à la radioactivité naturelle, il est important de considérer le facteur de conversion de la dose absorbée dans l'air en une dose efficace. Les individus ont tendance à passer jusqu'à 20 % du temps à l'extérieur et 80 % du temps à l'intérieur chaque année, avec un facteur de conversion de 0,7 Sv.Gy⁻¹ pour convertir le débit de dose absorbé nGy.h⁻¹ en équivalent de dose efficace annuel mSv.y⁻¹. La dose efficace annuelle à l'intérieur (E_{in}) et la dose efficace annuelle à l'extérieur (E_{out}) ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned} E_{in} &= D_{in} \text{ (nGy.h}^{-1}\text{)} \times 80\% \text{ of } 8760 \text{ h} \times 0.7 \text{ (Sv.Gy}^{-1}\text{)} \\ &= D_{in} \times 4.905 \text{ (mSv.y}^{-1}\text{)} \end{aligned} \quad (IV-16)$$

$$\begin{aligned} E_{out} &= D_{out} \text{ (nGy.h}^{-1}\text{)} \times 20\% \text{ of } 8760 \text{ h} \times 0.7 \text{ (Sv.Gy}^{-1}\text{)} \\ &= D_{out} \times 1.226 \text{ (mSv.y}^{-1}\text{)} \end{aligned} \quad (IV-17)$$

4.5 L'excès de risque de cancer à vie (ELCR)

L'excès de risque de cancer à vie est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$(ELCR)_{\text{indoor}} = E_{\text{in}} \times LE \times RF \quad (\text{IV-18})$$

$$(ELCR)_{\text{outdoor}} = E_{\text{out}} \times LE \times RF \quad (\text{IV-19})$$

Où E_{out} et E_{in} sont la dose efficace annuelle à l'extérieur et à l'intérieure, LE est l'espérance de vie (66 ans) et RF (Sv^{-1}) est le risque de cancer mortel par sievert. Pour les effets stochastiques, la ICRP utilise la valeur de 0,05 pour le public (Issa et al., 2014).

5. Utilisation des coques de noix d'arganier comme bio-adsorbant

5.1 Techniques de caractérisation de la poudre de CNA

5.1.1 Caractérisation morphologique : Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la topographie de surface d'un matériau. Un microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon à observer. Le principe du balayage consiste à parcourir la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal recueilli via un détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Cette technique permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Pour cela, quelques milligrammes de chaque échantillon ont été disposés sur un scotch carbone double face supporté par un plot en laiton. L'ensemble a ensuite été métallisé en appliquant une technique de pulvérisation de revêtement d'or. La fine couche d'or a provoqué l'interaction de l'électron avec les couches atomiques internes de l'échantillon.

5.1.2 Caractérisation structurale

5.1.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

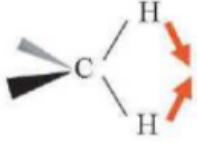
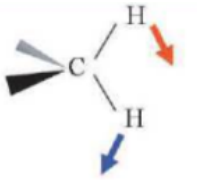
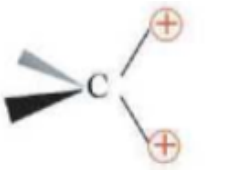
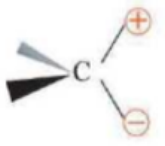
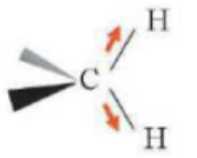
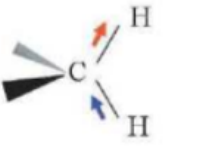
La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir des informations sur la conformation et leurs éventuelles interactions.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

On peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position des bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles sont illustrées dans le tableau 12 en prenant pour exemple la liaison C-H.

Tableau 12. Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH (Gueye, 2018).

Symbole	Mode de vibration	Liaison C-H
Vibration de déformation (bending)		
δ	Déformation symétrique dans le plan (scissoring)	
γ_r	Déformation asymétrique dans le plan (rocking)	
ω	Déformation symétrique hors du plan (wagging)	
τ	Déformation asymétrique hors du plan (twisting)	
Vibration d'élongation (stretching)		
ν_s	Élongation symétrique	
ν_{as}	Élongation asymétrique	

5.1.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse chimique fondée sur le phénomène de diffraction des rayons X sur la matière cristalline (minéraux, métaux...). Elle permet de déterminer la

nature de l'échantillon étudié et sa structure.

5.1.2.2.1 Principe de la technique

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un faisceau de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg qui vérifie l'équation suivante :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{IV-20})$$

Où d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal (figure 26). Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif.

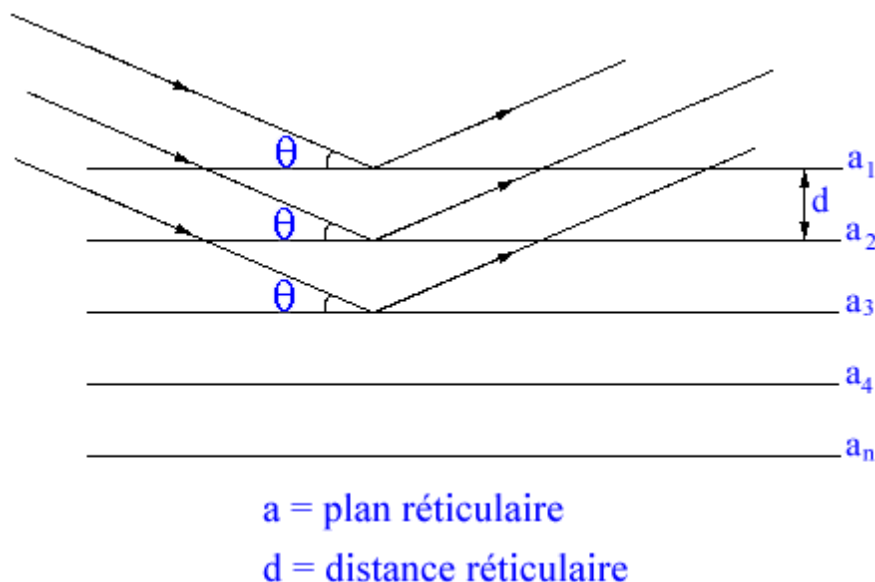


Figure 26. Principe de la loi de Bragg

La diffraction des rayons X permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais dont les arrangements atomiques diffèrent. Par exemple, les carbonates de calcium comme la calcite et l'aragonite, de même formule chimique (CaCO_3), ont des diagrammes de diffraction différents. En revanche, les phases de nature chimique différente mais dont les atomes sont organisés selon le même arrangement présentent de grandes similitudes, à savoir des pics de diffraction localisés

aux mêmes positions angulaires.

Dans un mélange, il est possible de déterminer la nature de chacune des phases cristallines en présence, sous réserve de connaître préalablement la signature de chacune de ces phases. La procédure d'identification se fait en deux étapes, la première (search) consiste à comparer les pics obtenus avec ceux contenus dans une base de données qui comprend plusieurs centaines de milliers de fiches. Cette étape est suivie par une étape de validation (match) au vu de la composition chimique. La validation est effectuée par l'utilisateur qui doit avoir une bonne connaissance de l'échantillon, afin de lever les ambiguïtés et les confusions.

5.1.2.2.2 Appareil utilisé

La caractérisation de nos échantillons sous forme de poudre a été réalisée avec un diffractomètre de marque X'pert Pro MPD de PANalytical (Figure 27). La source de rayons X est un tube à anode en cuivre.

Ce diffractomètre est constitué d'un porte échantillon tournant dit "spinner", d'un détecteur solide linéaire rapide X'Celerator et d'un passeur d'échantillon automatique à 45 positions.

L'identification est réalisée en comparant le diffractogramme obtenu avec une base de données internationale.



Figure 27. Diffractomètre X'P AnalyticalX'Pert Pro

Cette méthode permet l'identification des différentes phases cristallines constitutives de l'échantillon et aussi d'estimer les proportions relatives de ces différentes phases.

5.2 Préparation de la poudre de bois de coque de noix d'arganier

Le broyage consiste en la division des coques de noix d'arganier en fragments plus petits ou en poudre, grâce à l'application des contraintes mécaniques. C'est donc une série de fragmentation de particules. Pour ce faire, un broyeur à mortier type Retsch RM 200 a été utilisé. Une série d'opérations de broyage d'une durée de 1 minute chacune. La poudre obtenue subit une opération de tamisage avec un jeu de tamis métalliques pour obtenir des particules avec une granulométrie contrôlée (de 125 μm à 350 μm) (figure 28).



Figure 28. Différentes granulométries de la poudre de CNA

5.3 Description de la colonne d'adsorption

Les expériences d'adsorption sont réalisées dans une colonne en verre de 20 mm de diamètre et de 250 mm de longueur comme illustré sur la figure 29. De la laine de verre est placée au fond de la colonne pour empêcher la lixiviation de l'adsorbant. Environ 1 g du substrat CNA est chargé dans la colonne. La poudre de CNA est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau ultra-pure (jusqu'à ce qu'aucune coloration brune ne soit visible) pour éliminer les impuretés de surface. Pour chaque essai, l'expérience d'adsorption est réalisée en faisant passer 10 ml d'une solution donnée avec la concentration souhaitée d'Uranium à travers la colonne. Le débit d'élution est contrôlé pour être d'environ 1 ml/min, il est déterminé par des expériences préliminaires pour s'assurer qu'aucun colmatage ne se produise pendant l'élution de la solution. A la sortie de la colonne, les éluants ont été collectés dans des bouteilles en plastique. La concentration des métaux résiduels est déterminée par ICP-MS. Toutes les expériences sont menées à température ambiante. Pour garantir une précision, une fiabilité et une reproductibilité élevées des données collectées, toutes les expériences par lots sont réalisées trois fois. Les valeurs moyennes des trois ensembles de données sont présentées.

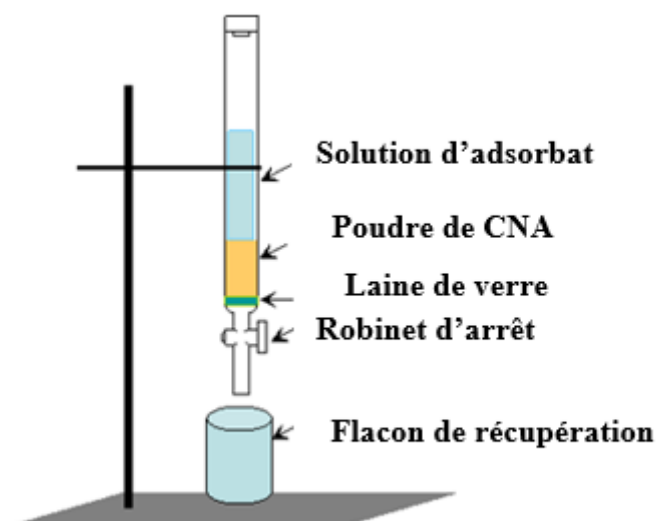


Figure 29. Schématisation de la colonne d'adsorption

Le rendement d'adsorption peut être calculé selon la formule suivante :

$$R\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (\text{IV} - 21)$$

5.4 Procédure de désorption

Pour tout processus d'adsorption, les facteurs les plus importants sont la récupération des ions métalliques adsorbés et la capacité de régénération de l'adsorbant. Afin de rendre le processus d'adsorption plus économique et d'obtenir des informations pratiques sur la récupération de l'U. La désorption de l'U adsorbé sur la poudre de CNA épuisée est évaluée en utilisant des acides organiques. La procédure a été réalisée en utilisant 50 ml d'acide citrique 1 M, 0,5 M et 0,1 M comme solutions d'élution. Une solution de chaque acide est introduite dans la colonne de la poudre de CNA pré-adsorbée qui contenait une concentration d'U pré-déterminée. La solution d'U désorbée de la colonne a été à nouveau récupérée pour une analyse ultérieure. L'adsorbant a été lavé avec de l'eau ultra pure deux fois avant chaque mesure afin d'éliminer l'U faiblement adhérent. Le pourcentage de désorption, D (%) est déterminé en employant l'équation suivante :

$$D (\%) = \frac{\text{La concentration de métal désorbé (mg/l)}}{\text{La concentration de métal adsorbé (mg/l)}} \times 100 \quad (\text{IV-22})$$

5.5 Procédure de régénération

Après la désorption des métaux par les acides, une étape de régénération peut être utilisée pour prévenir la dégradation de la biomasse ou la perte de capacité de biosorption. La réutilisation de l'adsorbant est d'une grande importance pour une utilisation économique et durable. Les méthodes de

régénération existantes peuvent être classifiées en trois catégories : les méthodes thermiques, chimiques et biologiques. Le choix de l'agent régénérant dépend du type de biosorbant utilisé et des métaux adsorbés qui déterminent le type d'interaction des ions métalliques avec le matériau solide. Dans certains cas, un simple lavage à l'eau distillée est utilisé (Mata et al., 2010). Dans la présente étude, l'étape de régénération du biosorbant est réalisée avec une nouvelle procédure basée sur la régénération avec de l'eau liquide à haute température. (Salvador and Jiménez, 1996) a rapporté que les bons résultats obtenus en régénération avec de l'eau liquide à haute température de charbons actifs ne sont pas obtenus en régénération thermique. Cette méthode est choisie pour la régénération de la poudre CNA, afin de garder la procédure respectueuse de l'environnement. Pour évaluer l'efficacité de la méthode proposée, une série d'expériences sont conçues consistant à mesurer la capacité d'adsorption de la poudre de CNA après chaque régénération. Lorsque les étapes d'adsorption et de désorption sont terminées, l'étape de régénération commence. Cela consiste à faire passer un volume d'eau à 75-100°C via la colonne de la poudre de CNA. Une fois cette étape de régénération est terminée, l'adsorbant de CNA est lavé avec l'eau ultra-pure avant de lancer un nouveau cycle d'adsorption-désorption. Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans l'essai précédent afin de contraster la capacité de régénération du CNA dans les cycles successifs. La méthode de calcul utilisée est la suivante (Salvador and Jiménez, 1996):

$$\text{Régénération (\%)} = \frac{\text{capacité d'adsorption après régénération}}{\text{capacité d'adsorption du CNA frais}} \times 100 \quad (\text{IV-23})$$

5.6 Préparation des échantillons d'adsorbat

5.6.1 Solution synthétique d'uranium

Des solutions aqueuses de 10 ml ont été préparées avec une concentration de 10 mg/l d'Uranium en utilisant une solution mère de 1000 mg/l. ces solutions ont été préparées par dilution appropriée en utilisant de l'eau Milli-Q ultra-pure. Comme il existe rarement des espèces mono-élément, une solution synthétique de plusieurs métaux lourds basée sur leur concentration en acide phosphorique a été préparée.

5.6.2 Solution synthétique de métaux lourds

En raison du fait qu'une seule mono-élément est rarement existée, une solution synthétique multi-éléments d'U, As, Cd, Al et Th est préparée, basée sur leurs concentrations en acide phosphorique. La solution synthétique de 10 ml est préparée avec 20 mg/l d'As, 20 mg/l de Cd, 250 mg/l d'U, 110 mg/l d'Al et 50 mg/l de Th. Toutes les solutions avec des concentrations variables ont été obtenues par dilution successive.

5.6.3 Acide phosphorique purifié

L'acide phosphorique purifié (pureté 85%, densité = 1,57 et masse moléculaire $M = 98 \text{ g/mol}$, 0,007% de métaux lourds) a été utilisé pour déterminer la résistance chimique de la poudre de CNA en milieu acide agressif. L'acide phosphorique purifié a été obtenu auprès de Sigma- Aldrich. Nous avons ajouté de l'eau pour obtenir des dilutions de 0,85% et 8,5%. Ces dilutions ont été choisies pour réduire les effets de viscosité et de densité dans la capacité d'échange. Les solutions contaminées d'acide phosphorique sont préparées en ajoutant de l'U. L'eau ultra-pure Milli-Q est utilisée dans toutes les préparations.

5.6.4 Acide phosphorique marchand (couleur verte)

L'acide phosphorique marchand étudié est une solution de 54% P_2O_5 (environ 12 M H_3PO_4) contenant de nombreux éléments. Parmi eux, le comportement de U a été investigué pour les études d'adsorption et d'extraction. L'analyse chimique de l'acide phosphorique marchand exemplaire est réalisée par ICP-MS et les résultats sont présentés dans le tableau 13. Les expériences sont effectuées en utilisant des solutions de 10 ml d'acide phosphorique.

Tableau 13. Analyse chimique de l'acide phosphorique marchand utilisé.

Composant	Concentration	Composant	Concentration
P_2O_5	54 wt%	Cd	10 mg.kg^{-1}
CaO	0.56 wt%	Zn	212 mg.kg^{-1}
Al_2O_3	0.1 wt%	As	13 mg.kg^{-1}
MgO	0.97 wt%	V	144 mg.kg^{-1}
Fe_2O_3	0.48 wt%	Cr	210 mg.kg^{-1}
K ₂ O	0.68 wt%	U	157 mg.kg^{-1}
Ni	28 mg.kg^{-1}	Cu	26 mg.kg^{-1}

5.7 Analyse élémentaire des échantillons (ICP-MS)

L'ICP-MS est une technique élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif. L'ionisation est basée sur l'introduction de l'échantillon dans un plasma de gaz rare et divers types de spectromètre de masse peuvent être utilisés.

Un ICP-MS se compose d'un système d'introduction de l'échantillon qui transforme l'échantillon sous forme gazeuse et le transmet vers le plasma à couplage inductif (ICP). L'argon gazeux à haute température (8000 à 10000 K) et fortement ionisé, décompose la matrice, atomise et ionise les espèces

introduites avant de les transférer vers le spectromètre de masse (MS) qui détecte et quantifie les ions après les avoir sélectionnés en fonction de leur rapport masse/charge grâce à l'analyseur (Darrouzes, 2007). Plus de 70 éléments de la table périodique peuvent être déterminés par cette technique d'analyse ayant des limites de détection allant de 0,02 ppb jusqu'à 70 ppb. Cependant, quelques éléments ne peuvent presque pas être mesurés pour deux raisons:

- Les éléments qui sont naturellement entraînés dans le plasma à partir d'une source qui n'est pas l'échantillon comme H, N, C et O.
- Les éléments dont les atomes ont des énergies d'excitation très élevées qui est le cas des halogènes comme Cl et I.

Dans ce travail, l'appareil utilisé est un spectromètre de masse à torche plasma à couplage inductif (ICP-MS), Type Thermofisher, modèle X Série I, équipé d'une cellule de collision-réaction. Il dispose d'une très grande sensibilité et permet l'analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments, parfois difficilement ionisable au moyen d'autres techniques. Cet appareil est composé d'un nébuliseur, d'une chambre de nébulisation, d'une torche à plasma, d'une interface pour l'extraction des ions, d'une optique ionique, d'une chambre de collision, d'un analyseur quadripôle et d'un détecteur à dynodes discrètes (Figure 30).

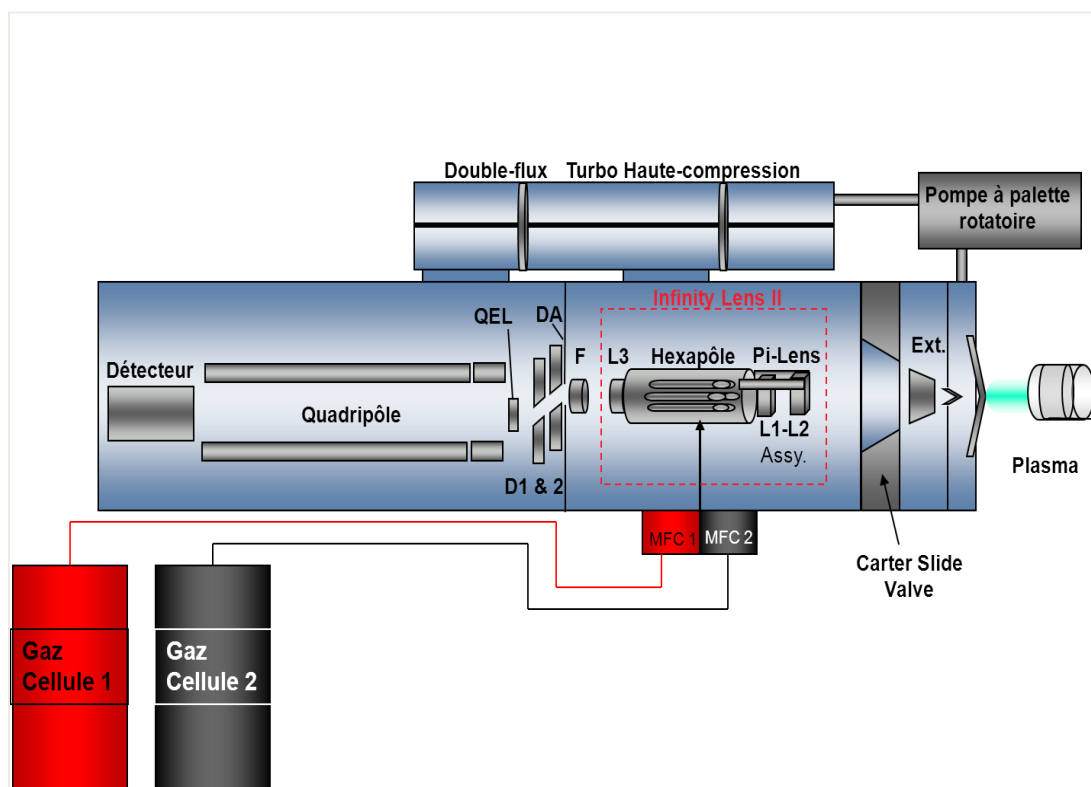


Figure 30. Schéma d'un ICP-MS

En ce qui suit on donne un aperçu plus ou moins détaillé de la technique d'analyse par ICP-MS et une brève description des principaux accessoires associés.

5.7.1 Préparation des échantillons

La préparation de l'échantillon est une étape essentielle qui doit impérativement être réalisée avant l'utilisation de l'équipement de mesure. Pour les échantillons solides, comme pour le cas des roches phosphatées, une dissolution ou digestion est nécessaire. La mise en solution de l'échantillon consiste à éliminer la matière organique et ne garder que la matrice minérale dissoute. Cette opération, aussi appelée minéralisation par voie humide, est menée en attaquant l'échantillon par une combinaison d'acides et le digérer par micro-ondes.

5.7.2 Description et Principe de la méthode ICP-MS

La torche à plasma est une méthode d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément (l'analyse prend quelques minutes, hors préparation). On utilise fréquemment le terme anglais ICP (Inductively Coupled Plasma).

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif est basé sur la formation de plasma à partir d'un gaz plasmagène, souvent l'argon, et il va se comporter comme un réservoir d'énergie pour dissocier, atomiser puis exciter et ioniser les atomes. Les propriétés d'un plasma produit par couplage inductif sont liées au choix du gaz plasmagène. Les gaz rares sont monoatomiques, émettent un spectre simple constitué uniquement de raies atomiques et ne se combinent pas de façon stable avec les autres éléments. L'argon, avec une énergie de 15,76 eV présente un bon compromis entre son coût et ses propriétés.

Dans un ICP, le plasma est généré dans une torche située à l'intérieur de l'inducteur. Le rôle de la torche est de permettre la formation d'un plasma stable, de l'isoler de la spire pour éviter un arc et de permettre l'introduction de l'échantillon. Le principe fondamental du système d'introduction consiste à injecter l'échantillon sous forme d'un aérosol liquide directement au cœur du plasma via l'injecteur (Barbier, 2014). Dans la plupart des cas, l'échantillon, sous forme liquide, est transformé en aérosol par un nébuliseur. Celui-ci introduit l'aérosol dans une chambre de nébulisation dont le rôle est de filtrer les gouttelettes de taille supérieures à 10 μm . La désexcitation des espèces présentes dans le plasma conduit à une émission de photons caractéristiques de l'échantillon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément, cette lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon), analysé dans les mêmes conditions.

CHAPITRE V

Résultats et Discussions

1. Caractérisation des échantillons initiaux (phosphate, engrais, phosphorique acide et phosphogypse)

1.1 Isotopes d'uranium

^{238}U et ^{235}U suivi du ^{234}U sont des isotopes naturels de l'uranium. ^{238}U et son noyau fils ^{234}U se trouvent normalement à l'équilibre radioactif séculaire dans les échantillons environnementaux, en raison de leur abondance isotopique, de leur demi-vie et de leur comportement chimique similaire. ^{235}U présente une activité spécifique de l'ordre de 10^{-3} de celle de ^{238}U , ce qui permet d'ignorer son activité. Lors de l'acidulation de la roche phosphatée, la majeure partie de l'uranium (85-90%) est incorporée dans l'acide phosphorique. Le tableau 14 présente l'ensemble de données représentatifs des activités spécifiques d' ^{238}U et ^{234}U mesurées par spectrométrie alpha et celles d' ^{238}U déterminée à partir du produit de décroissance $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (1001.03 keV) et ^{235}U mesurées par spectrométrie gamma, dans les roches phosphatées, les engrais phosphatés (NPS, DAP, NPK, TSP et TAP), le phosphogypse et l'acide phosphorique. Dans les roches phosphatées, les activités spécifiques d' ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U varient dans un intervalle de $772,48 \pm 27,81$ à $2581,61 \pm 84,13 \text{ Bq.kg}^{-1}$, de $41,59 \pm 3,35 \text{ Bq.kg}^{-1}$ à $93,24 \pm 8,60 \text{ Bq.kg}^{-1}$ et de $837,99 \pm 29,88$ à $2765,34 \pm 89,90 \text{ Bq.kg}^{-1}$, respectivement. La mesure des isotopes de l'uranium dans l'acide phosphorique et le phosphogypse présente des concentrations d'activité allant jusqu'à $1186,03 \pm 46,33 \text{ Bq.kg}^{-1}$ et $174,58 \pm 6,35 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{238}U , et jusqu'à $1166,45 \pm 45,71$ et $143,03 \pm 5,62 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{234}U . Les activités spécifiques de ^{235}U étaient de $54,80 \pm 7,83 \text{ Bq.kg}^{-1}$ dans l'acide phosphorique et de $8,35 \pm 2,11 \text{ Bq.kg}^{-1}$ dans le phosphogypse.

Il est évident, d'après les résultats précédents, que l'uranium est fractionné entre l'acide phosphorique et le phosphogypse (sous-produit), une quantité significative d'uranium reste dans l'acide phosphorique, par suite dans les produits fertilisants finaux. En ce qui concerne les engrais à l'étude, l'échantillon DAP (dérivé directement de l'acide phosphorique) présente dans sa composition des concentrations plus élevées de ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U atteignant des valeurs jusqu'à $2604,14 \pm 162,44$, $131,64 \pm 8,63$ et $2735,72 \pm 170,10 \text{ Bq.kg}^{-1}$, respectivement. Les échantillons d'engrais TSP et NPK (obtenus par mélange d'acide phosphorique avec différentes quantités de roche phosphatée et de NH_3) présentent une quantité significative d'isotopes d'uranium, jusqu'à $2524,42 \pm 104,51$ et $825,77 \pm 59,80 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{238}U , $111,89 \pm 8,62$ et $33,88 \pm 8,43 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{235}U , et jusqu'à $2542,99 \pm 105,22$ et $814,22 \pm 59,11 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{234}U . Les concentrations trouvées dans le NPS (produit en neutralisant le mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique avec de l'ammoniac) étaient de $2304,21 \pm 84,69 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{238}U , $99,26 \pm 6,83 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{235}U et $2180,04 \pm 80,50 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{234}U . TAP, qui est obtenu par réaction du chlorure de phosphoryle avec l'ammoniac, donne des concentrations importantes de ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U atteignant des valeurs de $2477,68$, $59,27$, $126,52 \pm 8,26$ et $2384,93 \pm 57,28 \text{ Bq.kg}^{-1}$, respectivement.

Tableau 14. Concentration en isotopes d'uranium (Bq.kg⁻¹).

Échantillon	Code	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁸ U by ²³⁴ Pa	²³⁵ U
1	PR1	2581.61 ± 84.13	2765.34 ± 89.90	2118.70 ± 138.99	93.24 ± 8.60
2	PR2	1197.34 ± 30.75	1210.76 ± 31.05	1294.10 ± 85.03	55.06 ± 7.30
3	PR3	1494.41 ± 52.17	1623.52 ± 56.22	1339.30 ± 83.31	72.31 ± 4.82
4	PR4	772.48 ± 27.81	837.99 ± 29.88	769.17 ± 57.50	41.59 ± 3.35
5	PR5	1308.35 ± 38.88	1285.91 ± 38.28	1476.76 ± 90.99	80.95 ± 5.28
6	PR6	1276.12 ± 54.61	1273.96 ± 54.52	1353.45 ± 84.74	50.23 ± 7.08
7	PA1	1186.03 ± 46.33	1166.45 ± 45.71	1921.04 ± 74.46	54.80 ± 7.83
8	PG1	174.58 ± 6.35	143.03 ± 5.62	181.25 ± 45.90	8.35 ± 2.11
9	PF1	2304.21 ± 84.69	2180.04 ± 80.50	2210.10 ± 125.30	99.26 ± 6.83
10	PF2	2604.14 ± 162.44	2735.72 ± 170.10	2508.03 ± 135.81	131.64 ± 8.63
11	PF3	825.77 ± 59.80	814.22 ± 59.11	881.49 ± 80.86	33.88 ± 8.43
12	PF4	2524.42 ± 104.51	2542.99 ± 105.22	2531.85 ± 151.78	111.89 ± 8.62
13	PF5	2477.68 ± 59.27	2384.93 ± 57.28	2759.46 ± 152.02	126.52 ± 8.26

Les activités d'²³⁸U dans les échantillons des roches phosphatées, engrais phosphatés, acide phosphorique et phosphogypse sont déterminées par spectrométrie alpha et gamma. Les résultats des deux techniques sont comparés sur la figure 31.

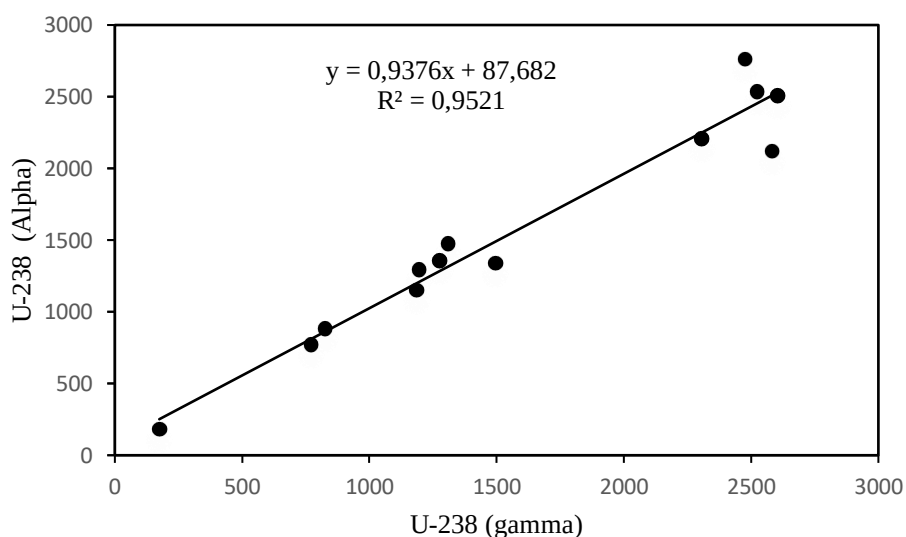


Figure 31. Corrélation entre l'activité spécifique en ²³⁸U obtenue par spectrométrie alpha et celle déduite du ²³⁴mPa à la raie gamma de 1001.03keV et d'intensité relative I_γ 0,84%.

Le coefficient de corrélation relativement bon (0,95) et la pente de la droite régressée à travers les données indiquent que les deux techniques ont donné des résultats représentatifs sur la gamme

d'activités analysées. Une certaine dispersion dans les échantillons représentés sur la figure 29 peut résulter de l'utilisation de quantités limitées d'échantillons (0,5 à 1 g) pour la spectrométrie alpha et celles-ci peuvent ne pas être suffisamment homogènes pour être représentatives des échantillons de 175 g, qui sont mesurés par spectrométrie gamma. La figure 32 a montré que les isotopes ^{238}U et ^{234}U se trouvent en équilibre séculaire dans les roches phosphatées, les engrais, le phosphogypse et l'acide phosphorique, avec un rapport d'activité moyen ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) de 1,00.

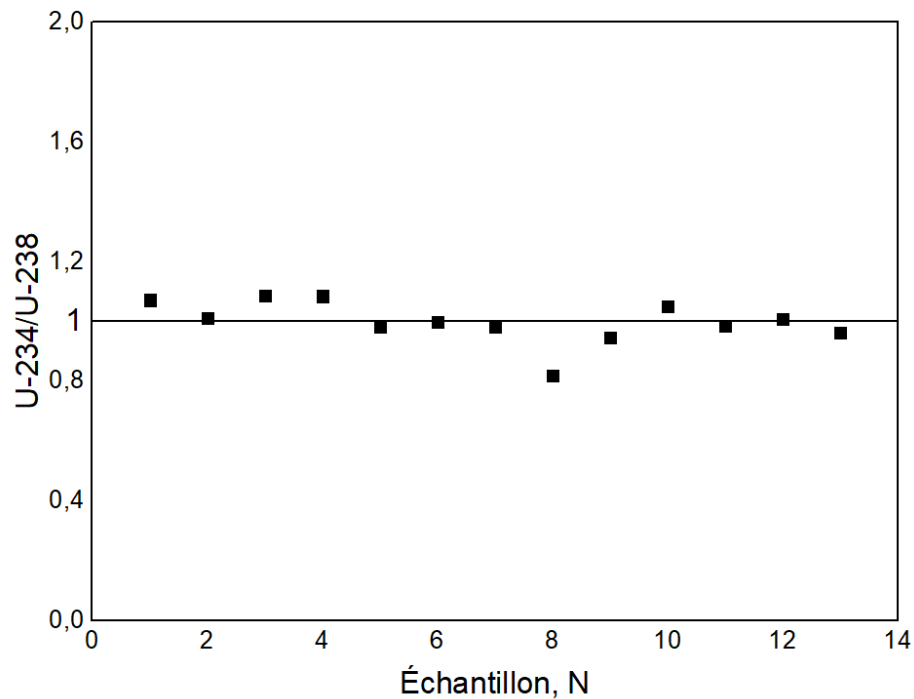


Figure 32. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les phosphates naturels, les engrais, le phosphogypse et l'acide phosphorique.

La teneur en uranium varie de 91,38 à 202,85 ppm dans les roches phosphatées et de 79,72 à 256,97 ppm dans les engrais phosphatés. La concentration trouvée dans le phosphogypse est de 10 ppm, ce qui est négligeable par rapport à 156 ppm trouvés dans l'acide phosphorique. La figure 33 montre la corrélation entre la concentration de l'uranium (ppm) et la teneur en $\text{P}_2\text{O}_5\%$. Le coefficient de corrélation $R^2 = 0,7042$ montre de manière significative que la concentration d'uranium suit la concentration de P_2O_5 , ce qui est attribuée à l'adsorption et à la co-précipitation de l'uranium avec le calcium, généralement, il est indiqué que la teneur en uranium d'un gisement de phosphate augmente avec la présence de P_2O_5 . En raison de la similitude de la taille ionique entre U^{4+} (0,97) et Ca^{2+} (0,99), l'uranium tétravalent peut facilement entrer dans la structure de l'apatite. Alors que l'uranyle (U^{6+}) est beaucoup plus gros, il ne peut être fixé dans la partie extérieure de la structure que par divers procédés d'adsorption. L'uranium tétravalent implique une boue organique fortement réductrice dans laquelle se forme de l'apatite. L'uranium hexavalent existe dans des conditions post-sédimentaires plus oxydantes qui se produisent généralement lors de l'émergence.

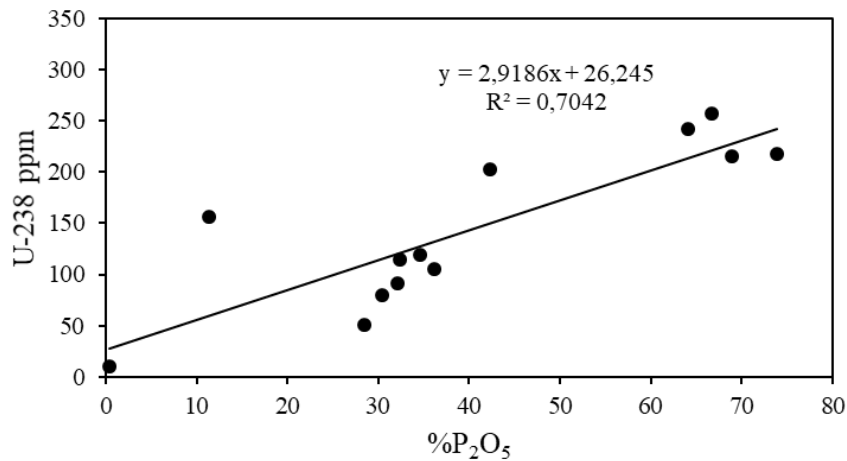


Figure 33. Corrélation entre ^{238}U (ppm) et $\%\text{P}_2\text{O}_5$.

1.2 Isotopes de thorium

Il existe six isotopes naturels du thorium, qui sont le ^{234}Th et le ^{230}Th de la série ^{238}U , le ^{231}Th et ^{227}Th de la série ^{235}U et le ^{228}Th de la série ^{232}Th . Le ^{232}Th est l'isotope le plus abondant du thorium avec une abondance isotopique d'environ 100 % et une demi-vie de $1,39 \cdot 10^{10}$ ans, à la différence de ^{234}Th , ^{231}Th , ^{227}Th et ^{228}Th qui ont des demi-vie courtes ($T_{1/2} < 2\text{y}$).

Les résultats obtenus pour le ^{228}Th , le ^{230}Th , le ^{232}Th et le ^{234}Th dans les roches phosphatées, les engrais phosphatés, l'acide phosphorique et le phosphogypse sont résumés dans le tableau 15. Les activités spécifiques trouvées dans les roches phosphatées varient de $573,72 \pm 29,72$ à $1414,53 \pm 71,70 \text{ Bq.kg}^{-1}$ et de $8,22 \pm 0,66$ à $20,97 \pm 1,15 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour le ^{234}Th et ^{228}Th trouvés par spectrométrie gamma, et varient de $649,53 \pm 10,30$ à $1538,30 \pm 45,80 \text{ Bq.kg}^{-1}$ et de $3,33 \pm 1,67$ à $17,71 \pm 0,53 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour le ^{230}Th et le ^{232}Th trouvés par spectrométrie alpha, respectivement. Les concentrations de ^{234}Th , ^{232}Th , ^{230}Th et ^{228}Th trouvées dans les échantillons d'engrais ont montré que les concentrations d'activité déterminées dans l'échantillon de DAP étaient de $2165,93 \pm 109,76$, $3,25 \pm 3,27$, $797,03 \pm 44,59$ et $5,81 \pm 0,44 \text{ Bq.kg}^{-1}$, respectivement. Quant aux échantillons de TSP et NPK, les concentrations sont jusqu'à $1854,20 \pm 94,74$ et $577,35 \pm 31,92 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour le ^{234}Th , $3,97 \pm 2,00$ et $0,68 \pm 0,68 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour le ^{232}Th , $1656,36 \pm 67,19$ et $357,38 \pm 11,33 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{230}Th , et jusqu'à $10,53 \pm 0,70$ et $2,74 \pm 0,41 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{228}Th . Les concentrations trouvées dans les engrais NPS et TAP sont $1683,32 \pm 87,22$ et $2194,27 \pm 111,85 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{234}Th , $3,00 \pm 3,01$ et $1,83 \pm 0,61 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{232}Th , $288,13 \pm 19,39$ et $628,67 \pm 15,63 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{230}Th , et $4,39 \pm 0,43$ et $5,87 \pm 0,49 \text{ Bq.kg}^{-1}$ pour ^{228}Th .

Tableau 15. Concentrations d'isotopes de thorium (Bq.kg⁻¹)

Échantillon	Code	²³⁰ Th	²³² Th	²³² Th by ²²⁸ Ac	²²⁸ Th by ²¹² Pb	²³⁴ Th
1	PR1	1377.50 ± 46.04	3.33 ± 1.67	3.10 ± 1.50	8.22 ± 0.66	1414.53 ± 71.70
2	PR2	1355.79 ± 31.42	8.71 ± 0.72	7.94 ± 1.68	9.80 ± 0.68	594.66 ± 31.60
3	PR 3	1459.38 ± 22.15	17.71 ± 0.53	13.87 ± 1.12	17.34 ± 0.97	957.27 ± 48.61
4	PR 4	649.53 ± 10.30	7.68 ± 0.24	6.77 ± 0.88	8.45 ± 0.55	573.72 ± 29.72
5	PR 5	1467.75 ± 37.75	12.47 ± 0.86	14.36 ± 1.52	20.97 ± 1.15	1058,06 ± 53.69
6	PR 6	1538.30 ± 45.80	15.65 ± 1.25	18.73 ± 2.02	20.63 ± 1.12	957.02 ± 48.60
7	PA1	239.29 ± 6.15	1.00 ± 0.33	< 2.4	2.28 ± 0.30	973.6 ± 50.7
8	PG1	546.84 ± 16.32	3.74 ± 0.95	4.89 ± 1.15	7.83 ± 0.56	133.54 ± 9.13
9	PF1	288.13 ± 19.39	3.00 ± 3.01	1.64 ± 0.93	4.39 ± 0.43	1683.32 ± 87.22
10	PF2	797.03 ± 44.59	3.25 ± 3.27	1.57 ± 1.13	5.81 ± 0.44	2165.93 ± 109.76
1	PF3	357.38 ± 11.33	0.68 ± 0.68	<4.6	2.74 ± 0.41	577.35 ± 31.92
12	PF4	1656.36 ± 67.19	3.97 ± 2.00	4.90 ± 1.56	10.53 ± 0.70	1854.20 ± 94.74
13	PF5	628.67 ± 15.63	1.83 ± 0.61	3.08 ± 1.19	5.87 ± 0.49	2194.27 ± 111.85

Les données indiquent que les concentrations d'isotopes de Thorium dans l'acide phosphorique et le phosphogypse atteignent 973,6 ± 50,7 et 133,54 ± 9,13 Bq.kg⁻¹ pour le ²³⁴Th, 3,74 ± 0,95 et 1,00 ± 0,33 Bq.kg⁻¹ pour le ²³²Th, 239,29 ± 6,15 et 546,84 ± 16,32 Bq.kg⁻¹ pour ²³⁰Th, et jusqu'à 2,28 ± 0,30 et 7,83 ± 0,56 Bq kg 1 pour ²²⁸Th. Les données ont indiqué que les concentrations d'isotopes de Thorium dans l'acide phosphorique et le phosphogypse atteignent 973,6 ± 50,7 et 133,54 ± 9,13 Bq.kg⁻¹ pour le ²³⁴Th, 3,74 ± 0,95 et 1,00 ± 0,33 Bq.kg⁻¹ pour le ²³²Th, 239,29 ± 6,15 et 546,84 ± 16,32 Bq.kg⁻¹ pour ²³⁰Th, et jusqu'à 2,28 ± 0,30 et 7,83 ± 0,56 Bq.kg⁻¹ pour ²²⁸Th. D'après la figure 34, il est évident que tous les points expérimentaux se situent près de la ligne idéale 1-à-1. En effet, le calcul d'ajustement donne la pente de la droite de régression de 1,0063 avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9092$. La comparaison montre un bon accord entre les deux méthodes analytiques indépendantes.

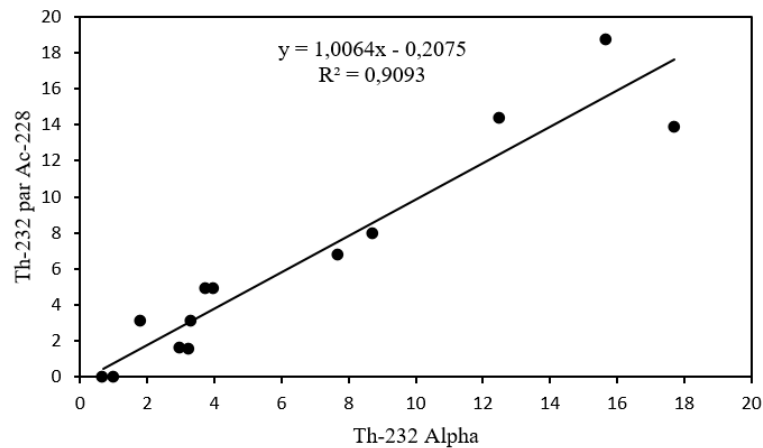


Figure 34. Corrélation entre les concentrations de ^{232}Th par alpha et gamma spectrométrie (^{228}Ac).

La majeure radioactivité contenue dans les roches phosphatées est due à l'accumulation d'uranium dissous et de ses produits, sous forme de complexe uranyle dans l'eau de mer pendant la formation géologique des roches phosphatées et de ses produits de désintégration. La variation des teneurs en uranium dans les échantillons de phosphate pourrait être due au pourcentage de P_2O_5 et à la solubilité de l'uranium en conditions oxydantes. Lors de l'attaque chimique des roches phosphatées, les équilibres de l'Uranium et du Thorium sont rompus et les radionucléides migrent en fonction de leurs propriétés chimiques et/ou de leur solubilité, l'uranium est fractionné entre l'acide phosphorique et le phosphogypse (sous-produit). Les résultats précédents indiquent que des concentrations plus élevées d'Uranium et de Thorium restent dans l'acide phosphorique, ce qui explique le faible niveau de ces radionucléides présents dans le phosphogypse. Le processus de production d'engrais à partir de roches phosphatées nécessite des calculs de phosphate brut et de déclin pour éliminer le ciment CaCO_3 et obtenir un concentré de phosphate de P_2O_5 . Dans ce procédé, l'uranium est concentré avec le P_2O_5 . Pendant le processus d'acidification, U^{4+} , dans la roche phosphatée, est probablement oxydé en U^{6+} , cet uranium dissous est largement incorporé dans la phase acide sous forme de complexes de phosphate d'uranyle, de sulfate et de fluorure. Les résultats montrent clairement que les isotopes d'U (^{238}U et ^{234}U) se concentrent dans les engrais, tandis que les isotopes Th (^{232}Th , ^{228}Th et ^{230}Th) sont distribués selon le même principe. Autrement, pendant le traitement chimique, le thorium est distribué sous une forme similaire à celle de l'uranium. La différence de radioactivité naturelle dans les engrais phosphatés est principalement due aux matières premières (roche phosphatée et acide phosphorique). La contribution de la radioactivité aux terres agricoles à la suite de l'application d'engrais phosphatés est la deuxième préoccupation du point de vue de la radioprotection. Cependant, cette contribution n'est pas facilement quantifiable, car la quantité de radioactivité épandue avec les engrais dans les champs agricoles dépend de la quantité d'engrais utilisée, du type de culture et de la superficie cultivée.

1.3 Isotopes du radium

Il existe quatre isotopes naturels du radium : ^{223}Ra de la série ^{235}U , ^{226}Ra de la série ^{238}U et ^{224}Ra et ^{228}Ra de la série ^{232}Th . Les radionucléides ^{223}Ra et ^{224}Ra ont une demi-vie courte ($T_{1/2} < 12\text{d}$) et peuvent être négligés dans les études environnementales à long terme. Parmi les isotopes du radium, le ^{226}Ra présente la majeure concentration. Les résultats obtenus pour le ^{226}Ra et ^{228}Ra sont donnés dans le tableau 16. Les activités spécifiques du ^{226}Ra dans les roches phosphatées varient dans un intervalle de $618,33 \pm 90,01 \text{ Bq.kg}^{-1}$ à $1503,7 \pm 172,6 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Les données indiquent que l'échantillon d'engrais TSP contient les concentrations d'activité les plus élevées de ^{226}Ra , atteignant $694,37 \pm 201,58 \text{ Bq.kg}^{-1}$, tandis que les échantillons d'engrais phosphatés NPK, NPS, TAP, et DAP montrent significativement les plus faibles concentrations de ^{226}Ra qui étaient proches des limites de détection. Comme le radium appartient au groupe des métaux alcalino-terreux, son comportement chimique est similaire à celui du calcium, le radium est donc incorporé au phosphogypse lors du traitement chimique de la roche phosphatée. Il est suggéré que le radium coprécipite sous une phase inconnue avec $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et soit incorporé dans la radiolarite (BaSO_4 contenant du Ra) ou dans la phase solide $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4$. En effet, ceci est confirmé par les concentrations obtenues dans l'acide phosphorique et le phosphogypse, qui sont inférieures à la limite de détection et $572,68 \pm 53,64 \text{ Bq.kg}^{-1}$, respectivement. Lorsque la roche phosphatée contient de grandes quantités de ^{232}Th , le ^{228}Ra est également présent, Cela a été confirmé par les résultats obtenus, qui sont compris entre $< 2,4$ et $18,73 \pm 2,02 \text{ Bq.kg}^{-1}$ en raison des faibles concentrations du ^{232}Th .

La différence des concentrations d'activité des isotopes de Ra trouvées dans les échantillons d'engrais phosphatés peut être due à la concentration dissemblable des radionucléides des séries de l'uranium et du thorium dans la matière première (roche phosphatée) et à la composition diverse des engrais. L'échantillon d'engrais DAP, qui dérive directement de l'acide phosphorique, présente dans sa composition de faibles concentrations d'activité pour ^{226}Ra and ^{228}Ra . A la différence de TSP, qui est obtenu en mélangeant de l'acide phosphorique avec différentes quantités de roche phosphatée, présente des concentrations plus élevées d'isotopes du radium.

Tableau 16. Concentration des isotopes du radium et K-40(Bq.kg⁻¹)

Échantillon	Code	²²⁶ Ra at 186.2 keV	²²⁶ Ra by ²¹⁴ Pb- ²¹⁴ Bi	²²⁸ Ra par ²²⁸ Ac	⁴⁰ K
1	PR1	1397.24 ± 214.88	1083.90 ± 55.31	3.10 ± 1.50	22.16 ± 5.92
2	PR2	1279.28 ± 170.58	1143.03 ± 58.00	7.94±1.68	16.87 ± 3.77
3	PR3	1163.65 ± 148.59	1095.91 ± 55.86	13.87±1.12	75.35 ± 6.24
4	PR4	618.33 ± 90.01	725.87 ± 37.58	6.77±0.88	73.43 ± 5.94
5	PR5	1193.22 ± 161.04	1596.50 ± 81.64	14.36±1.52	87.96 ± 7.00
6	PR6	1503.7 ± 172.6	1298.59 ± 66.52	18.73±2.02	80.09 ± 6.35
7	PA1	< 0.97	38.02 ± 3.43	4.89± 1,15	15.50 ± 4.50
8	PG1	572.68 ± 53.64	539.89 ± 52.40	<2.4	<15,6
9	PF1	< 12.7	16.49 ± 3.26	1.64±0.93	103.99 ± 8.09
10	PF2	< 13.8	29.17 ± 5.67	3.08± 1.19	63.03 ± 6.11
11	PF3	< 16.4	13.42 ± 3.93	1.57± 1.13	4710.59 ± 236.70
12	PF4	694.37 ± 201.58	650.01 ± 34.17	<4.6	22.68 ± 5.55
13	PF5	< 9.6	67.72 ± 5.59	4.90± 1.56	13.33 ± 4.99

L'une des préoccupations environnementales liées au radium est due au fait qu'il suit la même voie biologique que le calcium, permettant son incorporation dans les organismes vivants. Le ²²⁶Ra se transforme par désintégration alpha en ²²²Rn, un gaz noble à courte demi-vie ($T_{1/2} = 3,82$ d). Il est estimé que 50% de la dose efficace équivalente reçue par l'homme est due au ²²²Rn et à ses descendants, provenant du sol, de l'eau, des matériaux de construction, etc. Il est donc important d'évaluer l'impact radiologique du ²²²Rn et de ses descendants puisque le régime alimentaire est la source d'apport de la radioactivité du radium et d'exposition humaine. Les données disponibles montrent que l'homme est exposé au radium (70~190 Bq.d⁻¹) principalement par la consommation de céréales, de légumes et de fruits. Environ 80% du ²²⁶Ra est contenu dans les os et fournit un équivalent de dose efficace annuel moyen de 70 µSv (Ioannides et al., 1997).

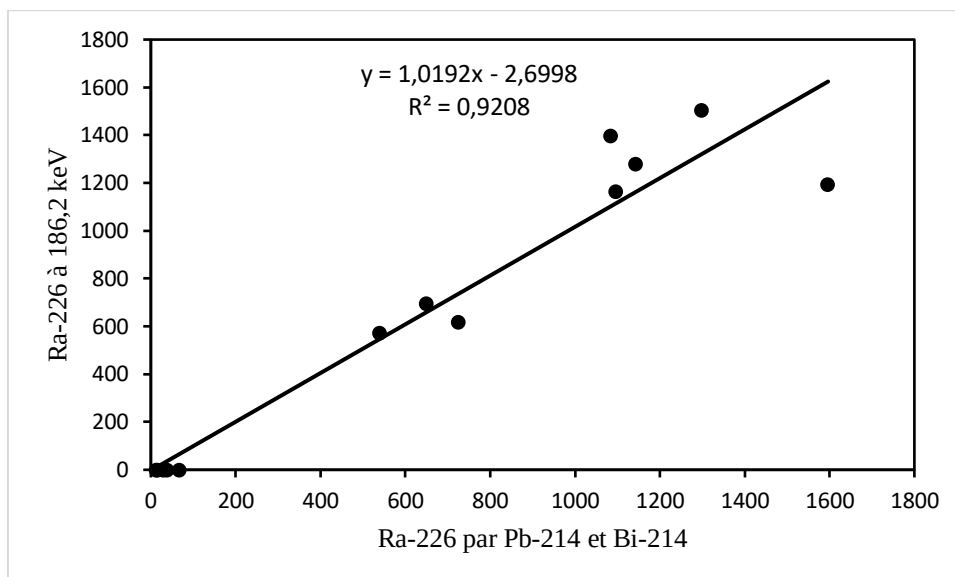


Figure 35. Corrélation entre les mesures de ^{226}Ra par spectrométrie gamma à 186,2 keV et par ^{214}Pb et ^{214}Bi .

La figure 35 montre la corrélation entre les mesures de ^{226}Ra effectuées par les méthodes directe et indirecte. La valeur obtenue pour le coefficient de corrélation est élevée ($R^2 = 0,9208$), ce qui indique qu'une très bonne corrélation existe entre la concentration de ^{226}Ra trouvée par spectrométrie gamma en utilisant la raie- γ 186,2 keV et la concentration de ^{226}Ra déterminée par spectrométrie gamma en utilisant les pics de ses descendants ^{214}Pb et ^{214}Bi . On peut conclure que le ^{226}Ra peut être déterminé directement par la mesure de son raie- γ 186.2 keV dans les phosphates naturels qui contiennent une activité significative de ^{226}Ra . Autrement, lorsqu'il est de faible concentration, le ^{226}Ra devrait préférentiellement être mesuré indirectement par l'activité moyenne de ses noyaux-fils (^{214}Bi et ^{214}Pb).

1.4 Potassium-40

Le ^{40}K se désintègre en calcium stable en émettant une particule bêta sans rayonnement gamma associé (89%), ou en argon stable par capture d'électrons avec émission d'un rayon gamma énergétique (11 %). Les résultats résumés dans le tableau 15 ont indiqué que la concentration d'activité de ^{40}K est beaucoup plus faible que celle des isotopes d'U et Th, allant de $<15,6$ à $103,99 \pm 8,09 \text{ Bq.kg}^{-1}$ dans les roches phosphatées, le phosphogypse, l'acide phosphorique et les engrais phosphatés, à l'exception de l'engrais NPK, qui présente la concentration la plus élevée de ^{40}K , $4710,59 \pm 236,70 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Cela pourrait être dû au fait que l'engrais NPK est obtenu en ajoutant un sel de potassium à différentes quantités d'acide phosphorique et NH_3 . La différence entre les teneurs en ^{40}K dans les autres échantillons pourrait être due à la forte solubilité du potassium, à la teneur en matière organique et à la taille des particules correspondant à la teneur en argile. Le ^{40}K est le radio-isotope prédominant dans les aliments et les tissus humains, la teneur en potassium dans le corps est sous contrôle homéostatique, elle n'est donc pas affectée par les variations des niveaux

environnementaux et, par conséquent, la dose de rayonnement due au ^{40}K dans le corps reste constante (Ioannides et al., 1997).

2. Évaluation des indices de risque radiologique

2.1 Indice de risque de rayonnement gamma I_γ

En se basant sur les valeurs d'activité spécifique mesurées de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans les différentes catégories d'échantillons, les valeurs des paramètres de risque radiologique pour la santé ont été calculés. Les valeurs de I_γ pour tous les échantillons à l'étude sont rapportées dans le tableau 16. Pour se conformer aux niveaux de sécurité, l' I_γ accepté doit être <6 . Les valeurs I_γ calculées varient entre 0,1 et 5,42, ce qui signifie que tous les échantillons peuvent être utilisés en toute sécurité conformément aux directives de la CE ($I_\gamma < 6$).

2.2 Indice de risque interne (H_{in}) et externe (H_{ex})

Les valeurs calculées de H_{in} et H_{ex} pour tous les échantillons varient de 0,12 à 8,7 et de 0,07 à 4,39, respectivement. Il est observé dans le tableau 16 que les valeurs calculées de H_{in} et H_{ex} dans les échantillons de roches phosphatées et de phosphogypse sont supérieures à l'unité, qui est la valeur maximale recommandée par l'UNSCEAR. Les valeurs élevées de H_{in} et H_{ex} sont dues à les concentrations élevées de ^{226}Ra et ^{40}K , alors que ces paramètres étaient inférieurs à l'unité dans l'acide phosphorique et dans presque tous les échantillons d'engrais, à l'exception du PF4 (3,54). Par conséquent, ces échantillons peuvent être utilisés en toute sécurité et ne présentent aucun risque significatif pour la santé.

2.3 Dose externe intérieure (D_{in}) et dose externe extérieure (D_{out})

Comme représenté dans le tableau 16, les valeurs de D_{out} sont comprises entre 13 et 750 nGy.h^{-1} , tandis que les valeurs de D_{in} sont comprises entre 25 et 1492 nGy.h^{-1} . Ces valeurs sont supérieures aux limites internationales de 59 nGy.h^{-1} pour le D_{out} et de 84 nGy.h^{-1} pour le D_{in} dans les échantillons de roches phosphatées et de phosphogypse, et inférieures aux limites internationales dans les échantillons d'engrais, à l'exception des échantillons PF3 (NPK) et PF4 (TSP).

2.4 Équivalent de dose efficace annuel à l'extérieur (E_{out}) et à l'intérieur (E_{in})

En tout dernier, comme le montre le tableau 17, les analyses comparatives E_{out} et E_{in} ont clairement indiqué que les échantillons de roches phosphatées et de phosphogypse entraînent une dose supplémentaire pour les travailleurs et les personnes susceptibles d'entrer en contact avec ces échantillons, qui dépasse les moyennes mondiales de 0,07 et 0,4 mSv.y^{-1} , respectivement. Alors que

l'acide phosphorique et les engrais, à l'exception des échantillons PF4 (NPK) et PF5 (TSP), ne présentent aucun danger pour les travailleurs et les agriculteurs car les valeurs sont inférieures aux limites recommandées.

Tableau 17. Les valeurs des paramètres de risque d'irradiation, le débit de dose absorbée à l'extérieur et à l'intérieur (nGy.h^{-1}) et le débit de dose efficace à l'extérieur et à l'intérieur (mSv.y^{-1}) pour les échantillons de roches phosphatées, d'engrais, d'acide phosphorique et phosphogypse.

Échantillon	Code	I_γ	H_{in}	H_{ex}	D_{out} (nG.h^{-1})	D_{in} (nG.h^{-1})	E_{out} (mSv.y^{-1})	E_{in} (mSv.y^{-1})
1	PR1	3.64	5.88	2,95	504	1002	0.62	4.92
2	PR2	3.86	6.21	3.12	534	1062	0.65	5.21
3	PR3	3.75	5.99	3.03	518	1030	0.63	5.05
4	PR4	2.48	3.97	2.00	343	681	0.42	3.34
5	PR5	5.42	8.70	4.39	750	1492	0.92	7.32
6	PR6	4.45	7.11	3.60	615	1222	0.75	5.99
7	PA1	0.13	0.21	0.10	18	35	0.02	0.17
8	PG1	1.82	2.94	1.48	252	502	0.31	2.46
9	PF1	0.10	0.12	0.07	13	25	0.02	0.12
10	PF2	0.13	0.18	0.10	17	34	0.02	0.17
11	PF3	1.61	1.05	1,02	203	394	0.25	1.93
12	PF4	2.20	3.54	1.78	304	605	0.37	2.97
13	PF5	0.25	0.38	0.20	34	67	0.04	0.33
Limite admissible		6	1	1	59	84	0.07	0.4
Range		0.10-5.42	0.12-8.70	0.07-4.39	13-750	25-1492	0.02-0.92	0.12-7.32

2.5 L'excès de risque de cancer à vie (ELCR)

L'exposition à long terme aux rayonnements présente certains risques qui provoquent un cancer. Cela signifie que toutes les personnes ont un risque de contracter un cancer. Selon le Bilan des statistiques sur le cancer réalisé par Surveillance, Epidemiology, and End Results (SEER), les hommes américains ont un risque de cancer à vie de 44%, tandis que les femmes ont un risque à vie de 38%. Cela signifie qu'il y a une probabilité de 33 % (ou 0,33) qu'une personne contracte un certain type de cancer à un certain stade de sa vie (Billa et al., 2015). L'ELCR est le risque qu'une personne peut avoir un cancer si elle est exposée à des matériaux cancérogènes pendant une période plus longue. Les facteurs (ELCR) évalués au cours de la présente étude en se basant sur les doses annuelles extérieures (E_{out}) et intérieures (E_{in}) sont présentés dans le tableau 18. Les résultats montrent que l'ELCR pour l'exposition extérieure varie entre $0,05 \times 10^{-3}$ et $3,03 \times 10^{-3}$. Pour l'exposition intérieure, il est compris

entre $0,41 \times 10^{-3}$ et $24,15 \times 10^{-3}$. L'ELCR total varie entre $0,46 \times 10^{-3}$ et $27,18 \times 10^{-3}$. Il est évident, d'après la figure 36 que les échantillons dont l'ELCR total est supérieur à la moyenne mondiale de $1,45 \times 10^{-3}$ sont les roches phosphatées et le phosphogypse, et ceux ayant l'ELCR total inférieur à $1,45 \times 10^{-3}$ sont les échantillons d'acide phosphorique et d'engrais, à l'exception des échantillons d'engrais PF3(NPK) et PF4(TSP). En calculant le facteur ELCR, l'échantillon ayant un facteur total plus élevé indique que les travailleurs reçoivent des doses efficaces totales plus élevées en raison d'une radioactivité élevée, et qu'ils doivent prendre les précautions et la protection possibles contre la radioactivité élevée. L'échantillon ayant un faible total (ELCR) indique que les travailleurs et les agriculteurs qui peuvent entrer en contact avec l'acide phosphorique et les engrais analysés dans cette étude sont en sécurité du point de vue des risques de radiation environnementale.

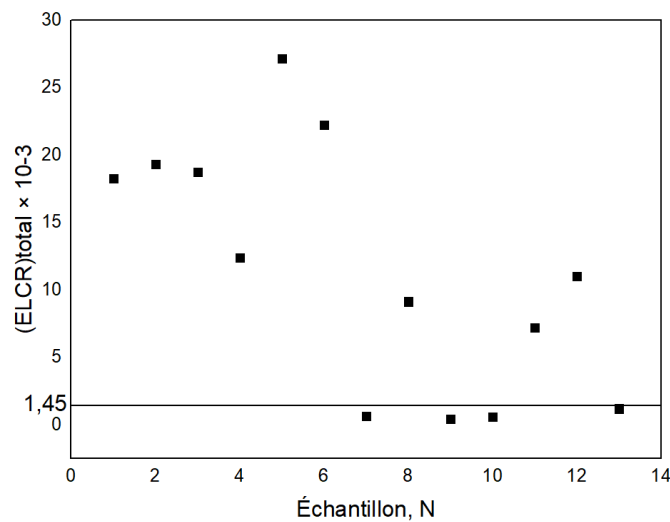


Figure 36. Le (ELCR) total dans les roches phosphatées, les engrais phosphatés, le phosphogypse et l'acide phosphorique.

Tableau 18. Les valeurs de l'excès de risque de cancer à vie à l'extérieur (ELCR_{out}), à l'intérieur (ELCR_{in}) et total (ELCR_{total}) pour tous les échantillons.

Échantillon	Code	ELCR _{out} *10 ⁻³	ELCR _{in} *10 ⁻³	ELCR _{total} *10 ⁻³
1	PR1	2.04	16.23	18.26
2	PR2	2.16	17.19	19.34
3	PR3	2.10	16.67	18.76
4	PR4	1.39	11.03	12.41
5	PR5	3.03	24.15	27.18
6	PR6	2.49	19.78	22.26
7	PA1	0.07	0.57	0.64
8	PG1	1.02	8.13	9.15
9	PF1	0.05	0.41	0.46

10	PF2	0.07	0.54	0.61
11	PF3	0.82	6.38	7.20
12	PF4	1.23	9.80	11.03
13	PF5	0.14	1.08	1.22
Limite Admissible		0.3	1.2	1.45
Range		0.05-3.03	0.41-24.15	0.46-27.18

3. Caractérisation du biosorbant à base de CNA

3.1 Propriété physique : densité

La densité (d) est l'une des propriétés physiques qui rend l'utilisation des bio-adsorbant utile surtout dans les industries ou la légèreté est une propriété recherchée. La densité des coques de noix d'arganier a été déterminée par immersion dans l'eau, elle est calculée selon la formule:

$$D = \frac{M_e}{M_e - M_c} d_e \quad (V-1)$$

Avec : d : la densité apparente ; M_c : la masse des CNA dans l'air ; M_e : la masse des CNA dans la densité l'eau ; et d_e : de l'eau. Les résultats montrent que la densité des coques de noix d'arganier est de l'ordre de 1.3 g/cm³.

3.2 Caractérisation morphologique MEB

La morphologie des particules de coques de noix d'arganier est évaluée par microscope électronique à balayage. Les images MEB présentées sur la figure 37 révèlent que les particules présentent une forme irrégulière et une structure poreuse qui conduit à une densité apparente beaucoup plus faible (1,3 g/cm³). La morphologie de ce matériau peut faciliter l'adsorption des métaux, en raison des surfaces rugueuses irrégulières avec des enchevêtrements et des microfibrilles qui forment une texture fibreuse grossière. Cela rend la surface propice à la fixation de groupes fonctionnels réactifs tels que les ions métalliques.

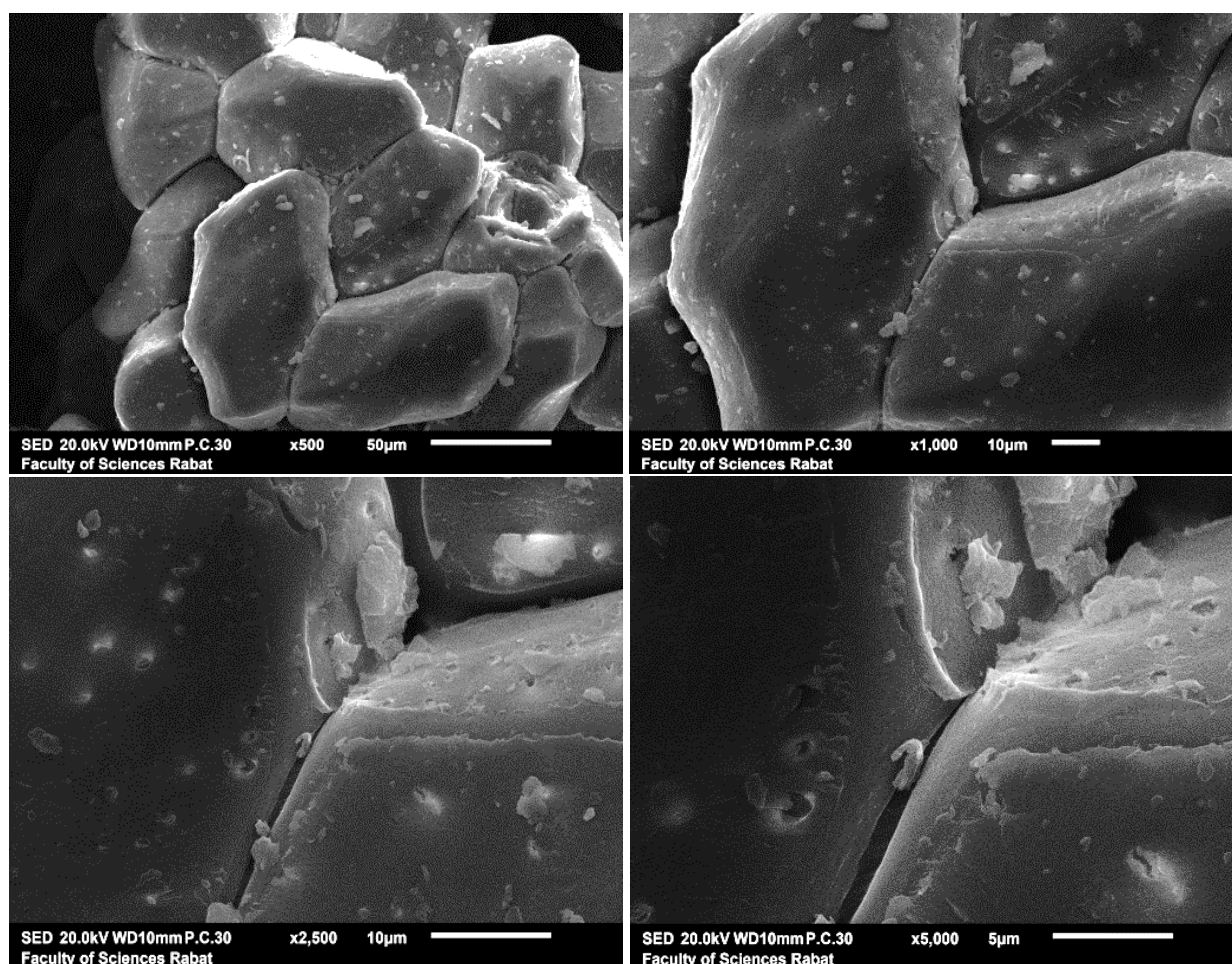


Figure 37. Images MEB de de particules de CNA à différents grossissements (500, 1000, 2500 et 5000).

3.3 Caractérisation structurale

3.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FTIR

La structure des coques de noix d'arganier a été déterminée par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR). L'analyse spectrale FTIR a été réalisée par un spectromètre TWO dans la gamme de nombres d'onde de $100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres Infrarouge à Transformée de FTIR des particules de coque de noix d'arganier avant et après le processus d'adsorption sont donnés dans la Figure 38. Le spectre FTIR des particules présente des bandes d'absorption associées aux groupes chimiques des composés lignocellulosiques de: la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Bello et al., 2012; Music et al., 2003). De tels composants sont principalement composés d'alcènes et des groupes aromatiques. On peut voir sur la Figure. 36a, une large bande d'absorption est observée à 3351 cm^{-1} , cette bande est due principalement aux groupements OH caractéristiques des liaisons hydrogènes de groupements hydroxyles (Bello et al., 2012). Les pics d'absorption observé à 2932 cm^{-1} et 2873 cm^{-1} sont les bandes caractéristiques des liaisons C–H et CH₂ qui correspondent aux polysaccharides et aux graisses (Davila-Jimenez et al.,

2005; Gupta and Rastogi, 2008). L'absorption au nombre d'onde de 1727 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'acide carboxylique présent la lignine ou des groupements ester des hémicelluloses (Gao et al., 2012; García-Rosales and Colín-Cruz, 2010; Wang and Liu, 2017). Les groupes carboxyliques peuvent également être présents dans les particules sous forme de traces d'acides gras. La bande observée à 1600 cm^{-1} correspond à l'eau absorbée par la cellulose (Chen et al., 2018). Le pic autour de 1512 cm^{-1} est associée aux déformations symétriques CH_2 présentes dans la cellulose (Zbair et al., 2018). La bande d'absorption à 1230 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ du groupement acétyle présent dans la lignine et l'hémicellulose (Ahmaruzzaman and Gupta, 2011; Mwaikambo and Ansell, 2002; Ricordel et al., 2001). Le pic d'absorption à 1040 cm^{-1} est attribué aux vibrations de valence des groupements CO et O-H de la cellulose (Essabir et al., 2013; Liu et al., 2009). Il est évident à partir du spectre FTIR que les groupes carboxyle et hydroxyle sont présents en abondance. Ces groupes peuvent fonctionner comme des donneurs de protons. Par conséquent, les groupes hydroxyle et carboxyle peuvent être impliqués dans la coordination et l'action avec les ions métalliques.

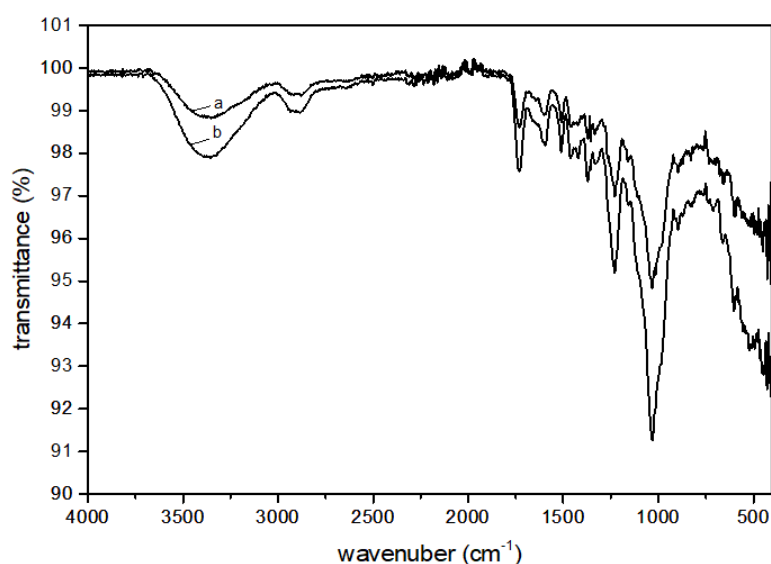


Figure 38. Spectres d'IRTF des coques de noix d'arganier sous forme brute (a) et après adsorption d'Uranium (b).

Les analyses spectrales avant (Figure 38,a) et après (Figure 38,b) l'adsorption d'U ont été comparées. On peut voir qu'une augmentation importante de l'intensité maximale à 3350 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} est apparue dans le spectre de CNA chargée d'uranium, indiquant l'implication des groupes $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{C}$ en liaison avec l'uranium dans le processus d'adsorption. (Jiménez-Cedillo et al., 2013) indiquent que ces groupes fonctionnels substituent les ions hydrogène aux ions métalliques en solution ou donnent une paire d'électrons pour former des complexes avec les ions métalliques en solution. En raison des groupes de liaison abondants, les CNA a un grand potentiel d'adsorption de métaux lourds (Anastopoulos et al., 2019).

Tableau 19. Les principales bandes IR correspondant aux vibrations des différents groupements des coques de noix d’arganier.

Bande (cm-1)	liaison	Composant
3450	Liaison O-H	eau
2920	C-H (élongation symétrique)	Polysaccharides
2850	CH ₂ (élongation symétrique)	Graisses
1723-1760	Groupe ester C=O (élongation symétrique)	Xylanes (hémicelluloses)
1600	H ₂ O absorbée	Eau
1450	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique	Pectine, lignine, hémicellulose
1370	C-O cycle aliphatique	Polysaccharides
1335	Déformation des groupes acétyles (xylanes)	Cellulose
1230	C-O-C (élongation antisymétrique)	Lignine
1030	C-OH déformation	Cellulose, hémicelluloses

3.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier la structure cristalline des coques de noix d’arganier. La figure 39 montre le diagramme de diffraction des rayons X des coques de noix d’arganier. Les positions des pics sont principalement situées dans la plage d'angle entre 10° et 30° et présentent les pics caractéristiques de la cellulose. La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, la plus connue étant la cellulose I encore appelée cellulose native (Ofomaja and Naidoo, 2011), constituant la partie cristalline de la cellulose. Le diffractogramme obtenu des CNA présente l’allure typique de la cellulose I. Le pic à $2\theta = 16.9^\circ$ correspond au plan cristallographique équatorial (110) dans la maille monoclinique à deux chaînes (Ofomaja and Naidoo, 2011; Wei et al., 2007). L’autre pic à $2\theta = 21.7^\circ$ correspond au plan équatorial principale (002) dans la maille monoclinique. Ce mélange de composante cristalline au contenu différent joue un rôle important pour les propriétés structurales et physiques de des coques de noix d’arganier.

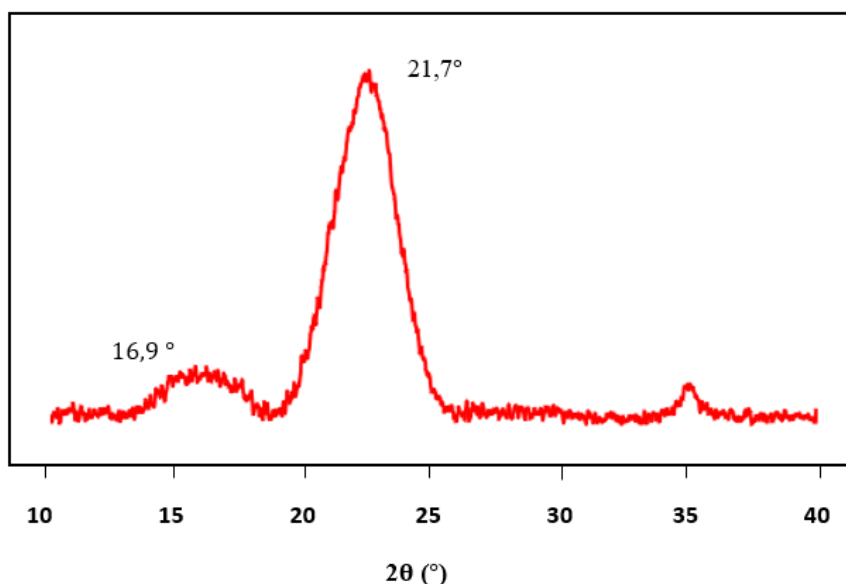


Figure 39. Spectre de la diffraction des rayons-X (DRX) des coques de noix d’arganier.

4. Extraction de l’uranium et purification d’acide phosphorique

4.1 Récupération de l’U d’une solution aqueuse synthétique d’U et de métaux lourds

4.1.1 Etude d’Adsorption

4.1.1.1 Adsorption d’U d’une solution aqueuse synthétique d’U

Des tests préliminaires d'adsorption d'U avec la poudre de CNA et le charbon actif (CA) sont effectués (Figure 40) pour déterminer les capacités d'adsorption de l'U(VI) à partir d'une solution aqueuse. La poudre de CNA a démontré une capacité d'élimination d'uranium presque entière de 99,58%, dépassant même l'AC (97,23%). A première vue, ce résultat peut paraître surprenant, vu que la surface de CNA est beaucoup plus lisse par rapport à celle de l'AC avec ses micro- et mésopores abondants. La grande efficacité des CNA peut s'expliquer par la nature lignocellulosique du CNA, qui se compose de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. En particulier, la lignine présente des groupes fonctionnels tels que des acides carboniques et des alcools phénoliques, identifiés par IRTF, qui présentent un fort pouvoir complexant et une grande affinité pour les ions de métaux lourds.

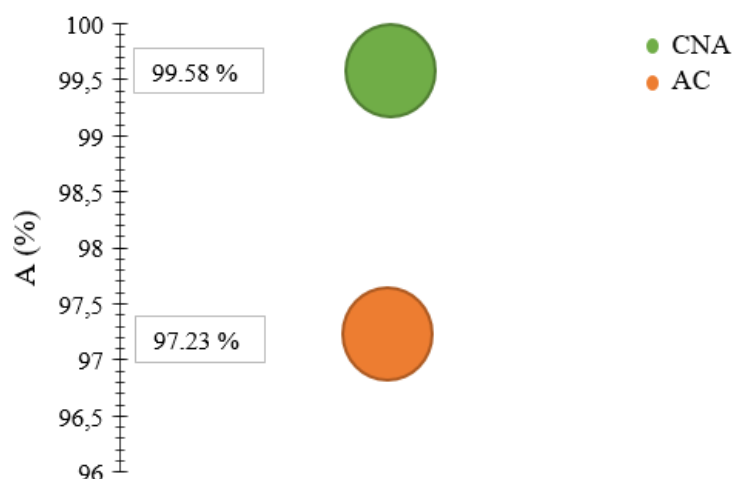


Figure 40. Efficacité d'adsorption de l'U du charbon actif conventionnel (AC) et de la poudre de CNA ($C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $m = 1 \text{ g}$; débit = 1 ml/min).

4.1.1.2 étude dynamique de la colonne d'adsorption d'uranium

Les isothermes d'adsorption employant des méthodes discontinues ont été traditionnellement utilisées pour les tests préliminaires avant d'effectuer des tests sur colonne plus coûteux. Les isothermes, cependant, ne parviennent pas à fournir des données précises car l'adsorption dans un test par lots sera à l'équilibre alors que l'adsorption dans une colonne ne l'est pas. Il est donc nécessaire de réaliser des essais sur la colonne d'écoulement pour obtenir un modèle de conception factuels.

Comme le montre la figure 41, le pourcentage d'adsorption est plus élevé au début des expériences. Cela peut s'expliquer par la surface de la poudre de CNA disponible pour l'adsorption des ions d'uranium au lancement des expériences. Lorsque les sites d'adsorption de surface se remplissent, le taux d'absorption est contrôlé par la vitesse à laquelle l'adsorbat est transporté de l'extérieur vers l'intérieur des particules adsorbantes.

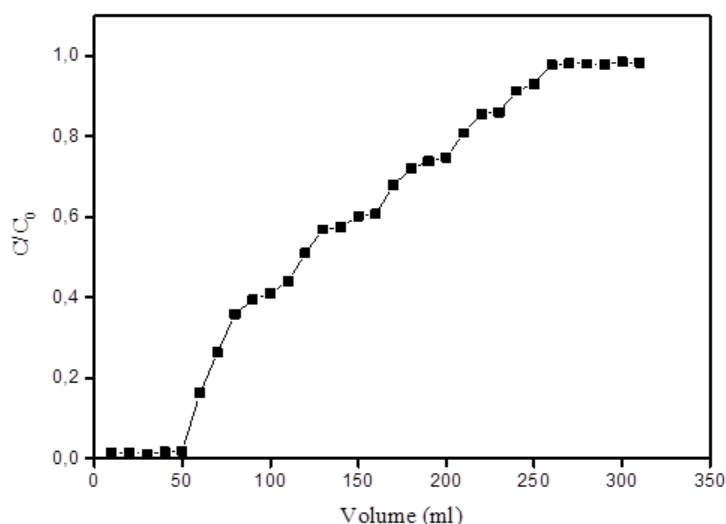


Figure 41. Courbe de breakthrough d'adsorption d'U sur la poudre de CNA (concentration initiale : 10 mg/l ; débit : $1,0 \text{ ml/min}$ à température ambiante).

La courbe de breakthrough est obtenue en traçant C/C_0 en fonction du volume en ml. On peut observer que le volume de breakthrough est de 50 ml. Le volume de saturation (V_x) est trouvé à 250 ml après 250 min (t_x). La capacité maximale d'élimination des ions d'U dans la colonne est donnée par l'équation (V-1). Les paramètres opérationnels de la colonne sont utiles pour la conception d'un adsorbant fixe pour l'élimination de l'uranium.

$$Q = \frac{C_0 \times V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (V-2)$$

Où Q (ici 0,18 mg/g) est la capacité d'adsorption maximale [mg/g] ; C_0 est la concentration initiale de la solution et C la concentration de U dans un volume déterminé [mg/l] ; m_s est la masse de l'adsorbant [g] ; V est le débit [l/min] et le temps est donné en minutes.

4.1.1.3 Adsorption d'U d'une solution aqueuse synthétique de métaux lourds

L'acide phosphorique marchand contient de nombreuses impuretés et des métaux lourds, de telle sorte que les tests d'adsorption de métaux uniques ne sont que d'une utilité limitée. Après la solution monométallique d'U, on a préparé une solution synthétique qui représente les concentrations moyennes de métaux trouvées dans le PA marocain, déterminées précédemment par ICP-MS. Une solution synthétique a été choisie pour exclure les variations de l'échantillon et également dans le but de limiter les effets secondaires indésirables des micro-impuretés. La composition était : 110 mg/L Al, 20 mg/L, As, 20 mg/L Cd, 50 mg/L Th et 250 mg/L U (Tableau 20). Comme prévu, le comportement d'adsorption était considérablement différent de celui de la solution monométrique : 1g de la poudre de CNA a réussi à adsorber simultanément 24,45 % d'Al, 42,73 % d'As, 36,21 % de Cd, 77,24 % de Th et 52,33 % de U. Aucun de ces métaux n'est complètement réduit à l'aide de la poudre de CNA. En revanche, l'AC a adsorbé 98,42 % des métaux dissous de la solution synthétique après une agitation de 10 minutes dans la solution. Plus précisément, 99,98% d'Al, 98,81% d'As, 98,32% de Cd, >99,99% de Th et 99,99% d'U sont adsorbés par le charbon actif (figure 42). L'efficacité d'adsorption d'U réduite sur la poudre de CNA peut s'expliquer par (i) les différentes espèces d'éléments en compétition pour les mêmes sites de liaison complexants et (ii) les différentes constantes de formation des complexes individuels. Dans le cas d'une solution multiéléments, la faible surface des CNA s'avère nettement moins avantageuse que l'AC. Il est cependant évident que l'adsorption de métaux lourds avec les CNA (peu coûteux) est un outil prometteur dans le traitement des RP et que l'adsorption de métaux lourds avec les CNA peut être une méthode puissante pour extraire l'uranium et réduire efficacement la teneur en métaux lourds des solutions de traitement des roches phosphatées.

Tableau 20. Concentration des éléments avant (C_0) et après (C) les expériences d'adsorption ainsi que le pourcentage d'adsorption d'As, Cd, U, Al et Th.

Element	C_0 [mg/l]	C [mg/l]	A (%)
As	19.21	11.00	42.73
Cd	20.02	12.77	36.21
U	250.5	119.40	52.33
Al	109.5	82.73	24.45
Th	49.43	11.25	77.24

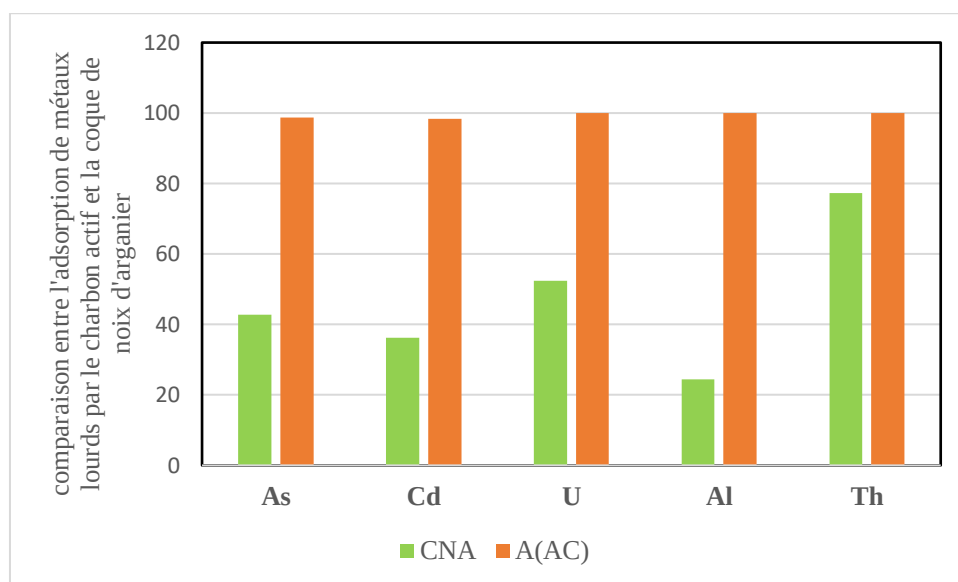


Figure 42. Comparaison entre l'adsorption de métaux lourds par le charbon actif et la coque de noix d'arganier

4.1.2 Etude de désorption

Des expériences de désorption sont menées pour s'assurer que les ions U adsorbés peuvent également être facilement séparés de l'adsorbant de CNA, de sorte que l'U puisse être commercialisé et que l'adsorbant soit réutilisé. Le pourcentage de désorption (D) d'U est indiqué dans le tableau 21. Les essais de désorption sont réalisés avec de l'acide citrique et l'acide oxalique. L'acide citrique 1 M a atteint des taux de désorption plus élevés que l'acide oxalique. L'acide citrique est préféré des acides plus agressifs tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique afin de maintenir l'empreinte environnementale du processus raisonnablement faible.

Tableau 21. Pourcentage de désorption de l'U de la poudre de CNA en utilisant l'acide oxalique et citrique.

Agent de désorption	Concentration adsorbée [mg/l]	Concentration désorbée [mg/l]	D [%]
1 M acide oxalique	9.5	1.69	17.79
1 M acide citrique	9.5	2.66	28.00

Après les tests initiaux avec 1M d'acide oxalique et citrique, nous avons encore modifié la concentration de l'acide citrique et mené plus d'expériences avec différentes concentrations d'acides citrique (1M, 0,5 M et 0,1 M). Les résultats présentés dans le tableau 22 ont révélé que le pourcentage de désorption le plus élevé était dans le cas de l'acide citrique 0,1 M (99,16 %) suivi de l'acide citrique 0,5 M (65,60 %). La désorption la plus faible a été observée dans le cas de l'acide citrique 1 M (28,00 %).

Tableau 22. Réactifs utilisé pour la désorption d'U.

agent de désorption	concentration adsorbée [mg/l]	concentration désorbée [mg/l]	D [%]
1 M Citric acid	9.5	2.66	28.00
0.5 M Citric acid	9.5	6.18	65.60
0.1 M Citric acid	9.5	9.42	99.16

La colonne utilisée ne nécessite que 30 ml d'acide citrique 0,1 M pour chaque cycle de désorption et aucune perte de poids par cycle ne doit être observée. La figure 43 montre la courbe d'élution d'U de la poudre de CNA avec de l'acide citrique 0,1 M.

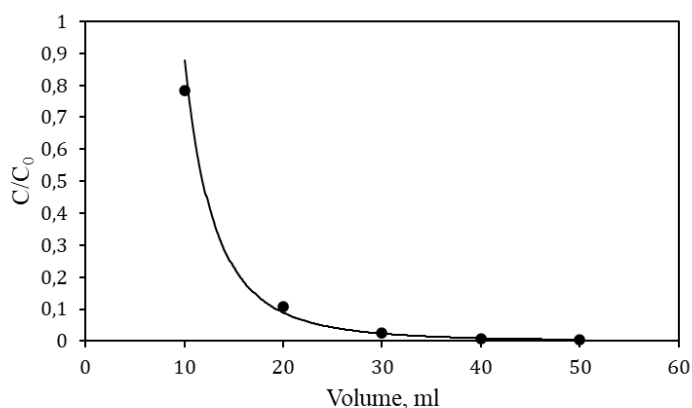


Figure 43. La courbe d'élution d'U de la poudre de CNA avec de l'acide citrique 0,1 M.

4.1.3 Etude de régénération

Pour tester l'adéquation et la stabilité de l'adsorbant, il est nécessaire de régénérer l'adsorbant utilisé. Les expériences suivantes sont réalisées afin d'évaluer les propriétés de régénération de l'eau chauffé à 75-100°C dans des cycles de multiple adsorption-désorption-régénération d'uranium avec la poudre de CNA. Les résultats des essais d'adsorption non régénérée et régénérée sont comparés dans le tableau 23. La teneur en uranium retenu après chaque élution est restée faible lors des expériences sans régénération (environ 60%) mais a augmenté progressivement dans les expériences avec

régénération (environ 92%), suggérant une plus grande stabilité des complexes métal-biosorbant. Le taux de régénération trouvée est de moyen de 95,6 %. La régénération est un moyen d'augmenter la stabilité de CNA qui doivent résister à des cycles répétés d'adsorption-désorption.

Tableau 23. Pourcentage de régénération (%) d'U de CNA

	Type d'adsorbant	C ₀ [mg/l]	C [mg/l]	A [%]	R (%)
1er cycle	Non traitée	10.11	0.25	97,53	95,27
	Non régénérée	10.19	3.92	61.55	
	régénéré	10.03	0.71	92.92	
2eme cycle	Non traitée	10,28	0.14	98,64	92,91
	Non régénérée	9,97	3.90	60,88	
	régénéré	10,06	0.84	91,65	
3eme cycle	Non traitée	10,08	0.17	98,27	98,58
	Non régénérée	10,15	3.92	61,33	
	régénéré	9,98	0.10	96,88	

4.2 Récupération de l'U de l'acide phosphorique purifié 85%

4.2.1 Etude d'adsorption

La colonne de CNA est utilisée directement pour l'adsorption de l'U de l'acide phosphorique purifié préparé avec une concentration d'U de 10 mg/l. La poudre de CNA est testée avec différentes puretés acides (0,85 %, 8,5 % et 85 %). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 24. La CNA a montré d'excellentes capacités d'extraction, 99,50%, 99,09% et 99,00% d'U sont adsorbés de l'acide phosphorique purifié avec des concentrations de 0,85%, 8,5% et 85%. L'un des résultats les plus significatifs est que la concentration d'acide phosphorique n'affecte que marginalement les efficacités d'adsorption d'U et que même de fortes concentrations d'acide n'endommagent pas visiblement la CNA.

Tableau 24. Pourcentage d'adsorption (A) d'U d'acide phosphorique purifié à différentes concentrations d'acide phosphorique.

Type d'adsorbat	C ₀ [mg/l]	C [mg/l]	A [%]
Acide phosphorique purifié (0.85%)	10.18	0.05	99.50
Acide phosphorique purifié (8.5%)	9.96	0.09	99.09
Acide phosphorique purifié (85%)	10.08	0.10	99.00

4.2.2 Etude de désorption

La libération de l'U adsorbé de l'acide phosphorique purifié dans la poudre de CNA est effectuée en utilisant de l'acide citrique 0,1 M, qui avait précédemment montré la plus grande efficacité. Les résultats décrits dans le tableau 25 ont donné des taux de désorption de 98,42%, 97,36% et 99,19% d'U d'acide phosphorique purifié avec des concentrations de 0,85%, 8,5 % et 85 %. L'acide citrique s'est avéré efficace pour désorber les ions d'U de la poudre de CNA usagée de manière écologique. Les acides organiques sont considérés comme des acides faibles qui sont biodégradables et ne génèrent pas ou peu de pollution environnementale (Pathak et al., 2020).

Tableau 25. Pourcentage de désorption (D) d'U adsorbé de l'acide phosphorique purifié en utilisant l'acide citrique 0,1 M.

Type d'adsorbat	concentration adsorbée [mg/l]	concentration désorbée [mg/l]	D [%]
Acide phosphorique purifié (0.85%)	10.13	9.97	98.42
Acide phosphorique purifié (8.5%)	9.87	9.61	97.36
Acide phosphorique purifié (85%)	9.98	9.90	99.19

4.2.3 Etude de régénération

Le tableau 26 montre l'évolution de l'adsorption d'uranium avant et après l'étape de régénération de 0,1 M d'acide citrique. La régénération de la poudre de CNA après le cycle d'adsorption-désorption a été réalisée en utilisant 30 ml d'eau ultra-pure chauffée (75-100 °C). Le pourcentage d'adsorption des ions d'U après le processus de régénération de l'adsorbant était d'environ 95%. L'adsorbant non régénéré a toujours réussi à adsorber 61% des ions U de l'acide phosphorique purifié, indépendamment de la concentration de l'acide phosphorique purifié utilisé.

Tableau 26. Comparaison du pourcentage d'adsorption d'U de l'acide phosphorique purifié avec la poudre de CNA régénérée et non régénérée.

Type d'adsorbat	Type d'adsorbant	C ₀ [mg/l]	C [mg/l]	A [%]	R [%]
Acide phosphorique purifié (0.85%)	Régénéré	10.22	3.98	61.05	96,06
	Non-régénéré	10.07	0.63	93.74	
Acide phosphorique purifié (8.5%)	Régénéré	10.54	4.01	61.95	95,49
	Non-régénéré	10.36	0.52	94.98	
Acide phosphorique purifié (85%)	Régénéré	10.16	4.33	57.38	94,56
	Non-régénéré	10.01	0.57	94.30	

4.3 Récupération d'U et de métaux lourds de l'acide phosphorique marchand (couleur verte)

4.3.1 Etude d'adsorption

L'efficacité d'adsorption de Cd, As, Zn, Cu, Ni, Cr et U de l'acide phosphorique de qualité marchande avec différentes concentrations de P_2O_5 (5%, 30% and 54%), est résumée dans la figure 44. Le PA de qualité marchande (54% P_2O_5) produit au Maroc, qui fait l'objet de ce travail, a une teneur moyenne en U de 157 ppm. Toutes les expériences ont été réalisées trois fois. La valeur fournie dans les figures est la moyenne. Les barres d'erreur indiquent la valeur positive maximale et la valeur négative maximale.

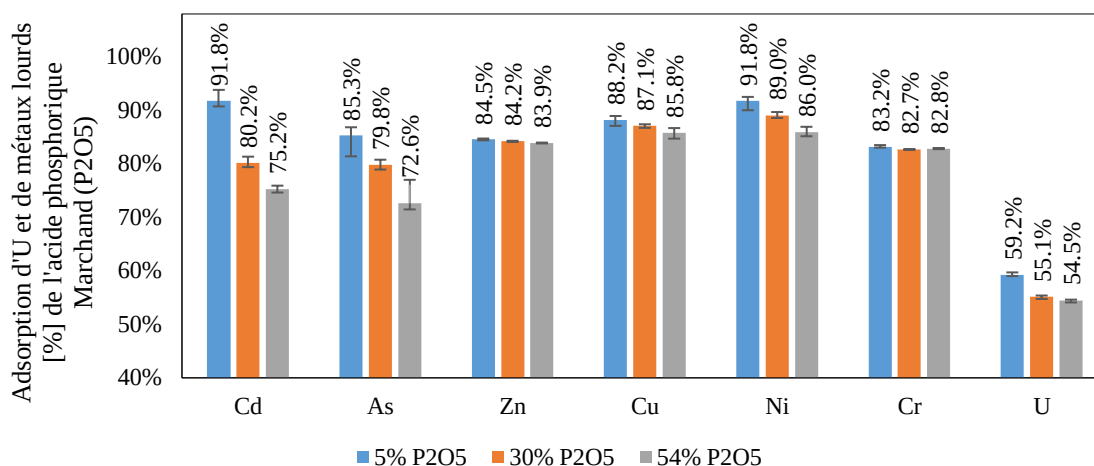


Figure 44. Adsorption d'U et de métaux lourds [%] de l'acide phosphorique marchand (P_2O_5) à différentes concentrations avec la poudre de CNA.

Les résultats montrent que la poudre de CNA a considérablement purifié l'acide phosphorique à l'étude (5 %, 30 % et 54 % P_2O_5) et réduit les concentrations d'U et de métaux lourds. La poudre de CNA a adsorbé 8,2 ppm, 47,05 ppm et 84,91 ppm d'U sur une concentration initiale de 15,32 ppm, 87,05 ppm et 156,4 ppm de l'acide phosphorique 5%, 30% et 54%, respectivement. La poudre de CNA n'a pas non plus diminué visiblement avec l'augmentation de la concentration en acide phosphorique et de la viscosité. La poudre de CNA se révèle rester stable à toutes les concentrations d'acide phosphorique testées, prouvant qu'elle peut résister aux solutions agressives. En outre, nous avons remarqué que la couleur verte de l'acide phosphorique, causée par les impuretés métalliques, est devenue nettement plus claire après les expériences d'adsorption.

L'acide phosphorique marchand contient plus qu'un seul métal, de sorte que l'existence d'un métal lourd peut empêcher d'autres métaux de s'adsorber. Dans cette étude, l'extraction de l'U par la poudre de CNA dans des solutions mono-élément (99%) était supérieure à celle dans une solution multi-éléments (54%), cet effet peut être attribué à la compétition entre les éléments et les suffisants sites d'adsorption disponibles pour l'adsorption des ions de métaux. L'adsorption de l'U et des autres

métaux lourds par cet adsorbant peut être attribuée aux protéines, aux hydrates de carbone et aux composés phénoliques qui possèdent des groupes carboxyle, hydroxyle, sulfate, phosphate et amino qui peuvent tous lier les ions métalliques (Meena et al., 2008).

4.3.2 Etude de désorption

Le processus de désorption a de nouveau été effectué en utilisant de l'acide citrique 0,1 M. Les résultats sont affichés sur la figure 45. Les résultats ont montré que ce désorbant est peu efficace pour la désorption dans le cas de l'acide phosphorique marchand. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'acide phosphorique marchand est une solution agressive et que l'adsorbant utilisé était relativement faible (0,1 M). L'efficacité de désorption pourrait être améliorée en testant un acide citrique plus fort. L'acide citrique a été utilisé ici car il s'agit d'un moyen inoffensif pour l'environnement et s'est avéré capable de rompre les liaisons d'adsorption et de détacher les particules adsorbées de la surface lors des tests préliminaires.

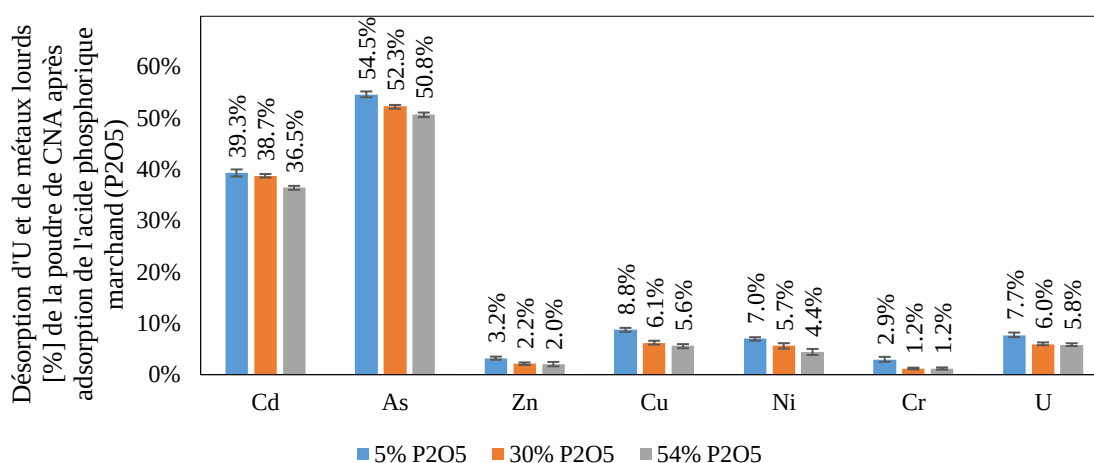


Figure 45. Désorption d'U et de métaux lourds [%] de la poudre de CNA avec l'acide citrique 0,1 M après adsorption de l'acide phosphorique Marchand (P₂O₅) à différentes concentrations (5 %, 30 % et 54 % P₂O₅).

4.3.3 Etude de régénération

La poudre de CNA utilisée dans l'adsorption et la désorption des éléments de l'acide phosphorique marchand (couleur verte) a été régénérée en utilisant de l'eau ultra pure chauffée (75-100 °C). L'adsorption d'U et de métaux lourds avec la poudre de CNA non régénérée est représentée sur la figure 46 et l'adsorption des métaux lourds avec la poudre de CNA régénérée est illustrée à la figure 47. Avec un simple traitement de régénération utilisant de l'eau ultra-pure chauffée, l'efficacité d'adsorption de la poudre de CNA pourrait être complètement restaurée.

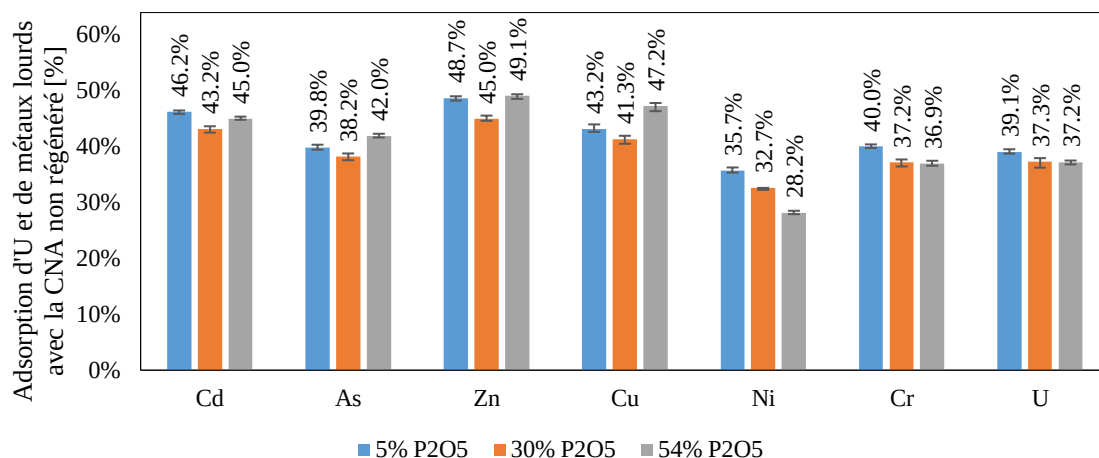


Figure 46. Adsorption d'U et de métaux lourds [%] de l'acide phosphorique marchand (P_2O_5) à différentes concentrations avec de la poudre de CNA non régénérée.

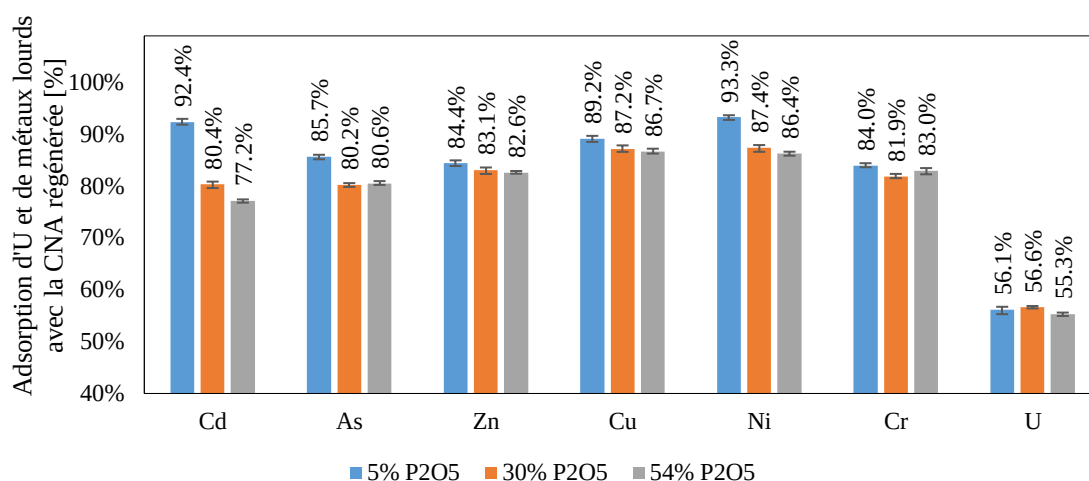


Figure 47. Adsorption d'U et de métaux lourds [%] de l'acide phosphorique marchand (P_2O_5) à différentes concentrations avec de la poudre de CNA régénérée.

L'extraction de l'U et d'autres métaux lourds atténuant ainsi leur transfert dans les engrais et finalement leur dissipation sur les sols agricoles à l'aide de CNA peu coûteuse est une approche prometteuse pour l'industrie des engrais phosphatés au Maroc, bien que cela mérite une étude plus approfondie. En particulier, l'efficacité d'adsorption de Cd (75,25 %) d'acide phosphorique de qualité marchande peut être considérée comme élevée (Nazari et al., 2005). Outre l'extraction des métaux lourds toxiques, d'autres matériaux précieux, tels que les éléments de terres rares, peuvent être co-extraits en utilisant la même approche. Après la saturation de CNA suite à plusieurs cycles d'adsorption, désorption et régénération, les CNA peuvent être séchées et utilisées pour la production de biogaz et/ou la gazéification pour la production de carburant et finalement d'énergie, tandis que l'uranium et les autres métaux extraits sont davantage concentrés dans les cendres résiduelles d'où ils pourraient être récupérés comme indiqué à la Figure 48. Une telle approche intégrée a par exemple été proposée par (Slavov et al., 2017) pour l'utilisation des biodéchets de pétales de rose issus de la

production d'huile de rose en Bulgarie.

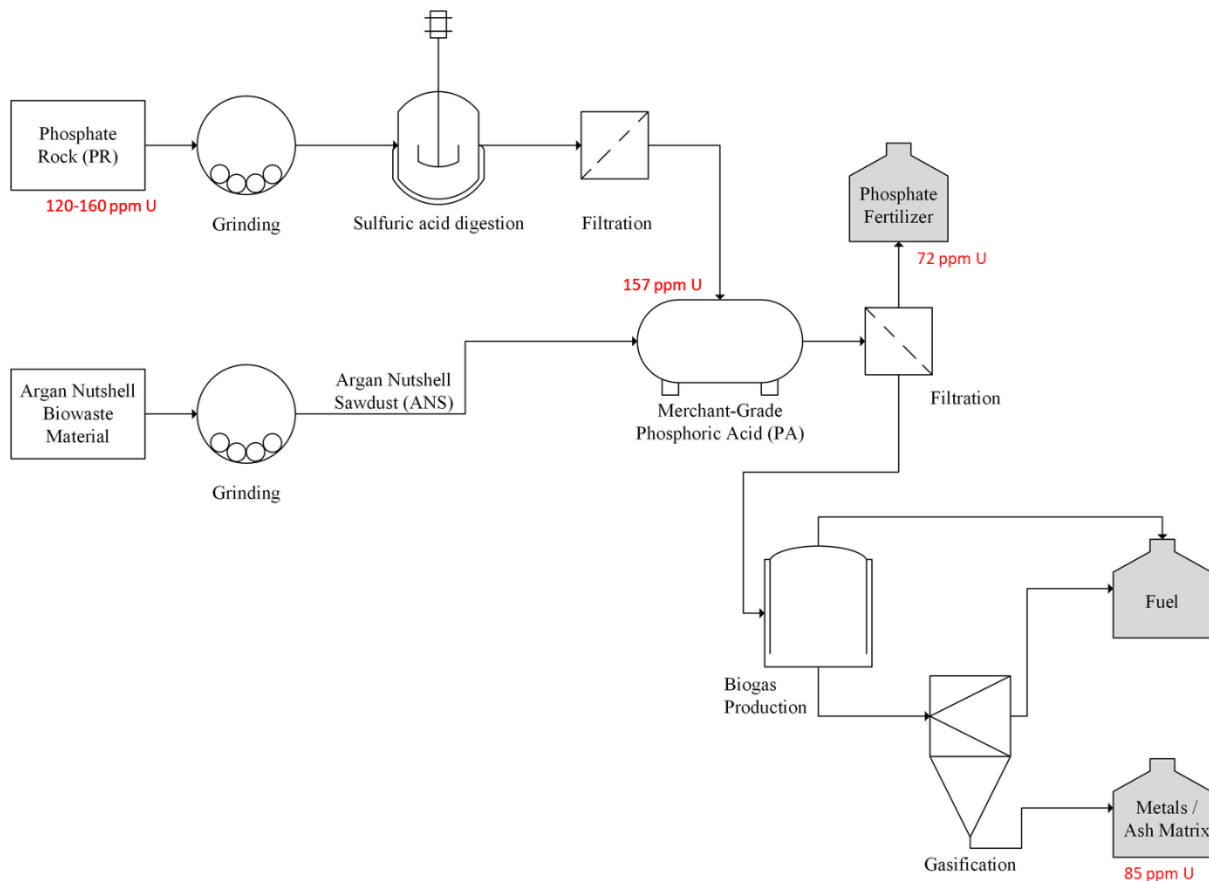


Figure 48. Proposition d'une voie d'utilisation intégrée des biodéchets de coques de noix d'arganier pour l'extraction de métaux lourds à partir d'acide phosphorique marchand au Maroc avec des concentrations d'uranium (U) indiquées telles qu'obtenues dans ce travail

Malgré les concentrations importantes d'U dans les engrais minéraux (Kratz et al., 2016), il n'y a actuellement aucune limite pour l'U dans les ordonnances sur les engrais, ce qui peut être attribué au manque de technologie pour élimination économique de U de roches phosphatées. De toute évidence, le charbon actif pourrait servir comme agent d'élimination d'U, il est cependant trop coûteux. En vue de la sensibilisation croissante à l'environnement et de l'augmentation potentielle de la demande mondiale d'engrais à base de phosphore, il est probable que les ressources de phosphates de moindre qualité en termes de teneur en phosphore, mais présentant des concentrations plus élevées en métaux lourds (U et autres), devront être exploitées. (Cooper et al., 2011) ont rapporté que la teneur en phosphore dans les roches phosphatées exploités à l'échelle mondiale a diminué d'une moyenne de 31,4 % P_2O_5 en 1999 à 30,6 % P_2O_5 en 2009. (Shang et al., 2021) discutent plus récemment de cette situation pour les ressources en roches phosphatées en Chine, le plus grand pays minier de roches phosphatées au monde. Bien que les teneurs en phosphore des roches phosphatées puissent diminuer, les producteurs de roches phosphatées s'attendent à ce que cela n'affecte pas considérablement les prix de l'acide phosphorique, car cela pourrait avoir un impact direct sur l'approvisionnement en

aliments de base, et il ne fait aucun doute aussi que les aliments de base doivent rester abordables à prix bas, en particulier dans les régions qui ne pourraient pas se permettre d'acheter des engrais à prix plus élevé. (Scholz and Wellmer, 2013) font valoir que, contrairement à la croyance populaire, les dépenses d'extraction et de traitement peuvent en effet être réduites grâce à l'innovation lors de l'exploitation de minerais à teneur décroissante. L'utilisation de CNA dans le traitement des roches phosphatées pourrait un jour être l'une de ces innovations. Étant un sous-produit de la production d'huile d'argan sans marché significatif, la CNA pourrait bien servir à extraire l'U de l'acide phosphorique.

Conclusion

A travers cette étude nous avons essayé de donner une perspective générale sur La récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique tout en mettant un accent particulier sur la biosorption. L'objectif de ce travail a donc été d'étudier la faisabilité et la capacité de coque de noix d'arganier comme biosorbent, pour extraire efficacement l'uranium de l'acide phosphorique. En première partie, nous avons présentés les propriétés physico-chimiques ainsi que les caractéristiques nucléaires de l'uranium et ses isotopes. Ensuite, nous avons cité les différentes voies utilisées pour la production de l'acide phosphorique. Nous avons aussi évalué les risques radiologiques associées à l'utilisation de l'acide phosphorique et les engrais phosphatés à l'étude. A ce propos, une caractérisation radiologique est réalisée par la spectrométrie alpha et gamma pour les échantillons à l'étude.

On a procédé, en plus de l'évaluation des risques radiologiques des échantillons étudiés, à l'élaboration et la description des procédés d'adsorption, désorption et régénération utilisés dans ce travail, ainsi qu'une caractérisation morphologique des coques de noix d'arganier par la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) qui a révélé que sa morphologie facilite l'adsorption des métaux, en raison des surfaces rugueuses irrégulières avec des enchevêtrements et des microfibrils qui forment une texture fibreuse grossière, qui rend la surface propice à la fixation des ions. Une caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) nous a permis l'identification de la structure chimique et les groupements fonctionnels de ce matériau, l'analyse du spectre FTIR a montré que les groupes carboxyle et hydroxyle sont présents en abondance, qui sont impliqués dans la coordination et l'action avec les ions métalliques.

Une étude préliminaire de l'efficacité de l'adsorption de la poudre de CNA est performée en la comparant avec celle du charbon actif. Les résultats obtenus ont démontré qu'un gramme de la poudre de CNA a une capacité d'enlèvement d'uranium (99%) presque quantitative équivalente à celle du charbon actif. Suite aux expériences mono-élément (uranium), des expériences multi-éléments sont réalisés dans le but de simuler une composition similaire à celle de l'acide phosphorique marchand qui contient en plus de l'uranium d'autres impuretés. Les résultats trouvés ont indiqué que le comportement d'adsorption est considérablement différent des résultats à un seul métal : ANS adsorbait 24,45 % d'Al, 42,73 % d'As, 36,21 % de Cd, 77,24 % de Th et 52,33 % d'U. en revanche, le charbon actif a adsorbé 99,98 % d'Al, 98,81 % d'As, 98,32 % de Cd, 99,99 % de Th et 99,99% d'U lorsqu'elle a été agitée dans la solution synthétique des métaux pendant 10 min. En utilisant une solution multi-éléments, la petite surface de la CNA s'avère clairement moins intéressante par rapport au charbon actif. Il est cependant évident que l'adsorption de métaux lourds avec La CNA (peu coûteux) est un outil prometteur dans le traitement de l'acide phosphorique et que l'adsorption de

métaux lourds avec la CNA peut être une méthode puissante pour réduire efficacement la teneur en métaux lourds des solutions de traitement de l'acide phosphorique.

Ces résultats précédents nous ont encouragé à mener des expériences de récupération de l'uranium de l'acide phosphorique marchand. Une étude d'adsorption est réalisée sur l'acide phosphorique purifié (85%) avec différentes concentrations (0,85, 8,5, 85%) pour tester la stabilité de CNA aux milieux acides agressifs. Un gramme de CNA a fait preuve d'excellente capacité d'extraction à partir de 10 mg/kg d'uranium dans l'acide phosphorique purifié de concentration de 0,85%, 8,5% et 85%, avec une adsorption de 99,50 %, 99,09 % et 99,00 % d'Uranium, respectivement. L'un des résultats les plus significatifs était que même la forte concentrations et l'agressivité d'acide phosphorique purifié n'endommagent pas visiblement l'ANS. Des tests d'adsorption sont réalisé sur l'acide phosphorique marchand (54%) qui contient 157 ppm d'uranium, ces tests sont effectués à différentes concentrations d'acide (5%, 30% et 54%). Les résultats révélés ont fait savoir qu'un gramme de CNA était efficace à adsorber en plus de 54% d'U, 75% de Cd, 72% d'As, 86% de Cu, 86% de Ni et 83% de Cr de l'acide phosphorique marchand 54% P_2O_5 .

En complément des études d'adsorption, des études ultérieures de désorption et de récupération de l'uranium de la poudre de CNA sont effectuées, les résultats ont montré que parmi les différents agents de désorption examinés, l'acide citrique 0,1 M était le plus efficace pour la désorption de l'uranium adsorbé dans la poudre de CNA. 50 ml de 0,1 M acide citrique a donné des taux de désorption de 98,42 %, 97,36 % et 99,19 % d'U à partir de phosphorique acide purifié 0,85 %, 8,5 % et 85 %. En contraste avec l'acide phosphorique marchand, seulement 50% d'As, 2% de Zn, 1% de Cr, 6% d'U, 36% de Cd et 5% de Cu.

Après les différents cycle d'adsorption-désorption, une étape de régénération s'impose pour prévenir la dégradation de CNA ou la perte de la capacité d'adsorption. Dans la présente étude, l'étape de régénération de CNA est réalisée avec une nouvelle procédure basée sur la régénération avec de l'eau liquide à haute température, qui a montré une très bonne efficacité.

La CNA est un bio-déchet bon marché au Maroc qui montre une utilisation prometteuse comme adsorbant d'U et de métaux lourds à partir d'acide phosphorique de qualité marchande dans l'industrie des engrais phosphatés. Le potentiel d'élimination efficace des métaux lourds tels que l'U radiotoxique peut servir de point de départ pour la mise en œuvre de limites sur les concentrations d'U dans les engrais. Cette étude préliminaire est la première à étudier la pertinence générale de CNA dans le traitement de l'acide phosphorique issu par voie humide. Les résultats sont encourageants et justifient clairement des recherches supplémentaires et intensifiées dans cette direction. Dans ce contexte, des

travaux supplémentaires sur la question de la récupération des métaux lourds après adsorption sont fortement encouragés dans la récupération de l'U à partir des acides phosphoriques marocains peut en fait être une approche raisonnable qui peut améliorer la production durable d'engrais en Afrique du Nord.

Références

- Abu-Eishah, S.I., Abu-Jabal, N.M., 2001. Parametric study on the production of phosphoric acid by the dihydrate process. *Chem. Eng. J.* 81, 231–250. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00166-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00166-2)
- Ahmaruzzaman, M., Gupta, V.K., 2011. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 13589–13613. <https://doi.org/10.1021/ie201477c>
- Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Hosseini-Bandegharai, A., Giannakoudakis, D.A., Robalds, A., Usman, M., Escudero, L.B., Zhou, Y., Colmenares, J.C., Núñez-Delgado, A., Lima, É.C., 2019. Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 295. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111684>
- Andretta, D., Voltaggio, M., Taddeucci, A., Polizzano, C., 1992. Disequilibrium of Uranium, Thorium and Radium Isotopes in Pliocenic Clays. *Radiochim. Acta* 58–59, 415–422. <https://doi.org/10.1524/ract.1992.5859.2.415>
- Barbier, S., 2014. Etude Des Techniques De Spectrometrie De Plasma Pour L'Analyse.
- Bello, O.S., Ahmad, M.A., Ahmad, N., 2012. Adsorptive features of banana (*Musa paradisiaca*) stalk-based activated carbon for malachite green dye removal. *Chem. Ecol.* 28, 153–167. <https://doi.org/10.1080/02757540.2011.628318>
- Billa, J., Han, F., Didla, S., Ankrah, M., Yu, H., Dimpah, J., Brempong, O., Adzanu, S., 2015. Evaluation of radioactivity levels in fertilizers commonly used in the Southern USA. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4071-z>
- Burgherr, P., Hirschberg, S., 2008. Comparative risk assessment of severe accidents in the energy sector, International Disaster and Risk conference-IDRC. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2014.01.035>
- CEA, 2002. La radioactivité, Revue Générale Nucléaire. <https://doi.org/10.1051/rgn/19961021>
- Chen, M., Graedel, T.E., 2015. The potential for mining trace elements from phosphate rock. *J. Clean. Prod.* 91, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.042>
- Chen, X., Xu, R., Xu, Y., HU, H., Pan, S., Pan, H., 2018. Natural adsorbent based on sawdust for removing impurities in waste lubricants. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.057>
- Chmelef, J., 2005. Les déséquilibres radioactifs ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra : discussions sur les sources et processus responsables du volcanisme de la Cordillère des Andes et sur la déglaciation en Islande Jérôme Chmeleff To cite this version : HAL Id : tel-00011187 Université Blais.
- Choppin, G.R., Wong, P.J., 1998. The Chemistry of Actinide Behavior in Marine Systems. *Aquat. Geochemistry* 4, 77–101.
- Comission Européenne, 2007. Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac ,

acides et engrais.

- Cooper, J., Lombardi, R., Boardman, D., Carliell-Marquet, C., 2011. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resour. Conserv. Recycl.* 57, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.009>
- Cowart, J.B., Osmond, J.K., 1980. Uranium isotopes in ground water as a prospecting technique.
- Darrouzes, J., 2007. Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) à cellule de collision/réaction (CC/R) pour l'analyse clinique. Performances et applications à l'analyse élémentaire et à la spéciation. *Ann. Toxicol. Anal.* 19, 103–111. <https://doi.org/10.1051/ata:2007015>
- DARTIGUELONGUE, A., 2014. Etude de la spéciation de L'uranium(VI) Dans les solutions d'acide phosphorique et de sa récupération par extraction liquide-liquide.
- Davila-Jimenez, M.M., Elizalde-Gonzalez, M.P., Pelaez-Cid, A.A., 2005. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloids Surfaces A* 254, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.022>
- Eikenberg, J., 2002. Radium isotope systematics in nature: applications in geochronology and hydrogeochemistry. *Earth Sci. Dep.*
- El-Asmy, A.A., Serag, H.M., Mahdy, M.A., Amin, M.I., 2008. Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride. *Sep. Purif. Technol.* 61, 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.11.004>
- EL CADI, A., 2013. Evaluation du degré de transformation de la matière organique dans le phosphogypse et la mousse : indicateur de la pollution Soutenue. HAL. <https://doi.org/10.4324/9781315832371-20>
- EL KHOUKHI, T., 1992. Etude des Déséquilibres Radioactifs dans Les Familles de L ' uranium par La Spectrométrie Gamma à Basse Energie & Application à La Datation en Géologie.
- ESSABIR, H., 2015. Bio-composites à base de coque de noix d'arganier : Mise en œuvre, caractérisation et modélisation du comportement mécanique.
- Essabir, H., Hilali, E., Elgharad, A., El Minor, H., Imad, A., Elamraoui, A., Al Gaoudi, O., 2013. Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles. *Mater. Des.* 49, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.025>
- European Commission, 1999. Radiation Protection Unit, Radiological Protection principles concerning the natural radioactivity of building materials.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S.M., Su, X., 2012. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 368, 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.015>
- García-Rosales, G., Colín-Cruz, A., 2010. Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. *J. Environ. Manage.* 91, 2079–2086. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.004>

- Geological survey, 1959. Natural Radioactive Disequilibrium of the Uranium Series, Geological Survey.
- Gobbitt, J.M., 2012. Yara hemihydrate (HH) and hemidihydrate (HDH) processes for phosphoric acid production. *Procedia Eng.* 46, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.457>
- Gueye, M., 2018. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) Magamou Gueye To cite this version : HAL Id : tel-01754637 soutenance et mis.
- Gupta, V.K., Rastogi, A., 2008. Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *J. Hazard. Mater.* 154, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.032>
- Haddi, H. El, 2018. The silicification of phosphate series of Ouled Abdoun (Maastrichtian Lutetian-Morocco): Sedimentology , Mineralogy , Geochemistry and Genetic Context Université Hassan II de Casablanca Faculté des Sciences Ben M ' Sik Thèse de Doctorat en Géologie Prés.
- IAEA, 2013. Naturally Occurring Radioactive Material (NORM VII), in: Proceedings of the Seventh International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Material Organized B. pp. 22–26.
- IAEA, 2007. Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V). Proc. Fifth Int. Symp. Seville, Spain, 19-22 197–222.
- IEA, 2019. Nuclear Power in a Clean Energy System, OECD Publishing, Paris. <https://doi.org/10.1787/fc5f4b7e-en>
- Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), 2010a. Fiche Radionucléide environnement : Uranium naturel et environnement.
- Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), 2010b. Le radium et ses utilisations.
- Ioannides, K.G., Mertzimekis, T.J., Papachristodoulou, C.A., Tzialla, C.E., 1997. Measurements of natural radioactivity in phosphate fertilizers. *Sci. Total Environ.* 196, 63–67. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(96\)05390-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(96)05390-9)
- Issa, S.A.M., Uosif, M.A.M., Tammam, M., Elsaman, R., 2014. A comparative study of the radiological hazard in sediments samples from drinking water purification plants supplied from different sources. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 7, 80–94. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2013.12.006>
- Jiménez-Cedillo, M.J., Olguín, M.T., Fall, C., Colin-Cruz, A., 2013. As(III) and As(V) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from *Petroselinum crispum* (parsley). *J. Environ. Manage.* 117, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.023>
- KHELALFA, A., 2016. Élimination du chrome du minerai de phosphate par lixiviation chimique: Étude du système binaire Cr(III)/acide carboxylique.
- Kratz, S., Schick, J., Schnug, E., 2016. Trace elements in rock phosphates and P containing mineral

and organo-mineral fertilizers sold in Germany. *Sci. Total Environ.* 542, 1013–1019.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.046>

KRAUSKOPF, K.B., 1986. THORIUM AND RARE-EARTH METALS AS ANALOGS FOR ACTINIDE ELEMENTS. *Chem. Geol.* 55, 323–335.

Liu, D., Han, G., Huang, J., Zhang, Y., 2009. Composition and structure study of natural *Nelumbo nucifera* fiber. *Carbohydr. Polym.* 75, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.06.003>

Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., 2010. Studies on sorption, desorption, regeneration and reuse of sugar-beet pectin gels for heavy metal removal. *J. Hazard. Mater.* 178, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.069>

Meena, A.M., Kadirvelu, K., Mishra, G.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N., 2008. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*). *J. Hazard. Mater.* 150, 604–611. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.030>

Mineral Commodity Summaries 2021 : US Geological Survey, 2021.

Monser, L., Ben Amor, M., Ksibi, M., 1999. Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon. *Chem. Eng. Process.* 38, 267–271. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(99\)00008-2](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(99)00008-2)

Music, S., Krehula, S., Popovic, S., Skoko, Z., 2003. Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl_3 solutions. *Mater. Lett.* 57, 1096–1102. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00937-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00937-0)

Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P., 2002. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 2222–2234. <https://doi.org/10.1002/app.10460>

Nations, U., Committee, S., Radiation, A., 2000. SOURCES AND EFFECTS United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.

Nazari, K., Ghadiri, A., Babaie, H., 2005. Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336. *Miner. Eng.* 18, 1233–1238.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.008>

OCED/AIEA, 2020. Uranium 2020 Resources, Production and Demand, Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency. [https://doi.org/10.1016/0301-4207\(80\)90050-1](https://doi.org/10.1016/0301-4207(80)90050-1)

OCP, 2019. L'Agriculteur Au Cœur Du Développement (OCP Annual Report 2019 - french version).

OECD Nuclear Energy Agency, International Atomic Energy Agency, 2011. Uranium 2011: Resources, Production and Demand.

Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., 2011. Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study. *Chem. Eng. J.* 175, 260–270.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.103>

Olley, J.M., Murray, A., Roberts, R.G., 1996. The effects of disequilibria in the uranium and thorium decay chains on burial dose rates in fluvial sediments. *Quat. Sci. Rev.* 15, 751–760.
[https://doi.org/10.1016/0277-3791\(96\)00026-1](https://doi.org/10.1016/0277-3791(96)00026-1)

- Pathak, A., Vinoba, M., Kothari, R., 2020. Emerging role of organic acids in leaching of valuable metals from refinery-spent hydroprocessing catalysts, and potential techno-economic challenges: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 0, 1–43.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1709399>
- Peng, X., Min, M., Qiao, H., Wang, J., Fayek, M., 2015. Uranium-series disequilibria in the groundwater of the shihongtan sandstone-hosted uranium deposit, NW China. *Minerals* 6, 1–12. <https://doi.org/10.3390/min6010003>
- Pereira, F., 2003. Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits. Hal.
- Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I., Dorange, G., 2001. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: Characterization, kinetic study and modeling. *Sep. Purif. Technol.* 24, 389–401. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00139-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00139-3)
- Salvador, F., Jiménez, C.S., 1996. A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions. *Carbon N. Y.* 34, 511–516.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00211-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00211-1)
- Scholz, R.W., Wellmer, F.W., 2013. Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: What we may learn from the case of phosphorus? *Glob. Environ. Chang.* 23, 11–27.
<https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2012.10.013>
- Shang, D., Geissler, B., Mew, M., Sataalkina, L., Zenk, L., Tulsidas, H., Barker, L., El-Yahyaoui, A., Hussein, A., Taha, M., Zheng, Y., Wang, M., Yao, Y., Liu, X., Deng, H., Zhong, J., Li, Z., Steiner, G., Bertau, M., Haneklaus, N., 2021. Unconventional uranium in China's phosphate rock: Review and outlook. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 140, 110740.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110740>
- Slavov, A., Vasileva, I., Stefanov, L., Stoyanova, A., 2017. Valorization of wastes from the rose oil industry. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9430-5>
- Thurber, D., 1962. decay chain by two short-lived nuclides (Table reasons . The anomaly may be used as a geo- chemical tool in the study of the behavior of behavior of U • s4 relative to its parent U • ss must so close that they cannot be resolved by a pulse height analyze 67, 4518–4520.
- U.S. Geological Survey, 2021. Mineral Commodity Summaries 2021 : US Geological Survey on phosphate rock.
- Van Kauwenbergh, S.J., 2010. World Phosphate Rock Reserves and Resources Technical Bulletin IFDC-T-75, Ifdc-T-75.
- Von Gunten, H.R., Surbeck, H., Rössler, E., 1996. Uranium series disequilibrium and high thorium and radium enrichments in Karst formations. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1268–1274.
<https://doi.org/10.1021/es950473j>
- Wang, Y., Liu, R., 2017. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their

ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. *Fuel Process. Technol.* 160, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.019>

Wei, Y., Cheng, F., Hou, G., 2007. Synthesis and properties of fatty acid esters of cellulose. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. 66, 1019–1024.

Zbair, M., Ainassaari, K., Drif, A., Ojala, S., Bottlinger, M., Pirilä, M., Keiski, R.L., Bensitel, M., Brahmi, R., 2018. Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 1869–1882. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0634-6>

Zhao, L., 2016. Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate 191.