



UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES - TANGER

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur
Formation Doctorale : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

THESE DE DOCTORAT

Présentée

Pour l'obtention du

DOCTORAT EN SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGENIEUR

Par :

Asmae EL CADI

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie physique et environnement

Titre de la Thèse : Evaluation du degré de transformation de la matière organique dans le phosphogypse et la mousse : indicateur de la pollution

Soutenue le 23 Février 2013 devant le Jury :

Pr. Ahmed BOUHAOUSS, Université Mohammed V Agdal, Rabat – Maroc, Président

Pr. Bénali MOUFFOK, Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès – Algérie, Rapporteur

Pr. Abdelmejid BAHLOUL, Université Hassan II- Ben M'sick, Casablanca – Maroc, Rapporteur

Pr. Jamal BRIGUI, Université Abdelmalek Essaâdi, Tanger – Maroc, Rapporteur

Pr. Faouzia HAMDOUN, Université Abdelmalek Essaâdi, Tanger – Maroc, Examineur

Pr. Ahmed ATLAMSANI, Université Abdelmalek Essaâdi, Tétouan – Maroc, Examineur

M. Rachid BOULIF, Direction Recherches & Développement – Jorf Lasfar, Invité

Pr. Mohamed KHADDOR, Université Abdelmalek Essaâdi, Tanger – Maroc, Directeur de thèse

Structure de recherche accréditée d'accueil :

UAE/L4FST : Laboratoire Physico- Chimie des matériaux, Substances Naturelles et Environnement de la FST de Tanger)

AVANT TOUT,

*Louange à Allah, Seigneur des mondes,
Le très Miséricordieux, le tout Miséricordieux,
C'est toi que nous adorons, et c'est toi dont nous implorons
secours,*

*Guide-nous dans le chemin droit,
Le chemin de ceux que tu as comblés de bienfaits,
Je demande à Allah par ses plus beaux noms et attributs,
qu'il mette de la sincérité dans ce modeste travail et qu'il
m'en fasse bénéficier dans ce monde, ainsi que ceux qui le
lisent, qui le publient et qui l'examinent.*

*Que la paix et la bénédiction d'Allah soient sur notre
prophète Mohammed, ses compagnons, sa famille et sur
tous ceux qui le suivent sur le bon chemin jusqu'au dernier
jour.*

Amine

DEDICACE

A ma mère Souad,

Qui m'avais suivi et aidé tout au long de mes études avec ton amour et ta généreuse tendresse qui m'illuminent la vie. Toi qui seras et resteras pour moi symbole de courage, de sincérité et d'amour. Retrouves en ce modeste travail un des fruits de ton sacrifice et de ton dévouement avec l'espoir de te satisfaire encore plus. Que Dieu te protège et te garde pour nous.

A mon père Ahmed,

Tu as toujours sacrifié pour moi et tendu la main dans les moments difficiles quand j'avais besoin de ton aide. Tu as impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé, le voici accompli. Retrouves père dans ce simple travail la force que tu m'as transmise et récoltes aujourd'hui le fruit du gain que tu as semé hier. Que Dieu te protège et te garde pour nous.

A mes chères sœurs Soumaya, Hanane, Hafssa et Nada,

Pour l'amour, les encouragements et le soutien moral que vous m'avez toujours exprimés. Retrouvez dans ce manuscrit le témoignage de mon profond respect, de ma grande gratitude et éternel amour.

A mes meilleures amies Ferdaous, Chaimae, Ouïam, Ghizlane, Amina et Chaimae,

Vous m'avez toujours inspiré savoir, respect et générosité. Pour les encouragements et le soutien moral, trouvez à travers ces quelques lignes l'expression de ma grande affection, mon grand amour et mon profond respect.

Je dédie cet humble travail

Asmae

Remerciement

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire physico-chimie des matériaux, substances naturelles et environnement (LAMSE) de département de chimie. J'ai bénéficié d'une bourse d'excellence octroyé par le Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique et ce dans le cadre du programme des bourses de Recherche initié par le Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur, de La Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique. Il m'est un grand plaisir d'exprimer à travers ces lignes ma profonde gratitude et sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail.

*Je commence tout naturellement par remercier mon directeur de thèse, le **Professeur Mohamed KJADDOR**. Merci de m'avoir encadrée tout au long de cette thèse, pour votre gentillesse, votre investissement permanent dans ce travail et de m'avoir fait confiance. Votre présence quotidienne, vos conseils avisés, vos encouragements, votre disponibilité et votre constance ont été essentiels pour moi. Ce fût une chance d'avoir un « chef » aussi compétent que vous mais surtout aussi humain et compréhensif. Veuillez trouver dans ce modeste manuscrit le témoignage de ma grande reconnaissance, l'expression de ma haute considération et mon profond respect.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également au **Professeur Jamal BRIGUI** qui est à l'origine du premier contact avec mon Directeur de thèse, pour le soutien qu'il m'a procuré et les documents qu'il m'a fournis afin de parvenir à l'accomplissement de ce travail. Je le remercie également d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire et membre de jury.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Ahmed BOUHAOUSS**, Professeur à l'Université Mohammed V-Agdal de Rabat de présider le jury et de juger ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **Benali MOUFFOK**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès d'Algérie d'avoir mobilisé son temps et ses compétences pour juger ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **Abdelmejid BAHLOUL**, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik-Casablanca qui a bien voulu être rapporteur de ce travail et qui a bien accepté de faire partie de Jury.*

*Je suis très honoré que Madame **Faouzia HAMDOUN**, Professeur à notre Département de Chimie et Monsieur **Ahmed ATLAMSANI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tétouan, aient accepté d'être membres de mon Jury et je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance.*

*Je désire exprimer toute ma reconnaissance au **Professeur Nour-eddine CHOVAIBI** responsable du laboratoire LAMSE-Département de Chimie, de m'avoir facilité les procédures administratives relatives à la réalisation des analyses aux **Unités d'Appui Technique** à la **Recherche Scientifique UATRS**.*

*Mes remerciements vont aussi au **Professeur Mohamed SAIDI**, Chef de département de chimie de m'avoir permis l'accès aux différents laboratoires de départements et d'accepter d'être parmi eux lors de la visite des unités UATRS.*

*Je profite en outre de ces quelques lignes pour remercier **Professeur Abdeslam DRAOUI** Directeur du Centre d'Etudes Doctorales "Sciences et Techniques de l'Ingénieur" pour les efforts qu'il a déployés afin de nous programmer les formations complémentaires et de nous informer de toutes actualités scientifiques.*

Je tiens à exprimer ma profonde amitié et mes chaleureuses remerciements à ma meilleure amie Mme Asmae LANJRI pour sa fidélité, son soutien moral, ses encouragements qu'elle m'a toujours réservés lors de la réalisation de ce travail et pour les merveilleux moments que nous avons passé ensemble pendant toutes ces années.

Je n'oublie pas non plus de remercier de tout mon cœur Mme Ouafae TNIBAR, qui m'a soutenu tout au long de ces années. J'ai passé de bons moments avec elle, à la fois au département qu'en dehors. Je poursuis en remerciant tous les fonctionnaires et les administrateurs de la FST qui m'ont toujours apporté leur soutien et surtout Mme Assia EL MOSSOR et Houda BOULAICHE.

Que le corps professoral de Département de Chimie trouve dans le présent travail, un témoignage d'une sincère reconnaissance de la formation qu'il m'a assurée.

Je présente une reconnaissance très particulière à ma chère amie Docteur Saida BOUZID pour avoir consacré une part de son temps à la lecture et la révision de ce manuscrit.

Enfin, je termine cette liste en mentionnant les contributions indirectes aux travaux que j'ai menés de messieurs : Docteur Ali LIAZIDI et Doctorant Anas LALITI, et je tiens à exprimer toute mon amitié à tous les doctorants et je les souhaite bonne courage et bonne continuation.

Table des matières

<i>Abréviations</i>	x
<i>Liste des figures</i>	xi
<i>Liste des tableaux</i>	xiv
<i>Introduction générale.....</i>	2

Chapitre I : Rappels Bibliographiques

Introduction.....	5
I. Généralités sur les sédiments phosphatés du Maroc.....	5
I.1. Origine et formation des gisements phosphatés	5
I.2. Localisation géographique.....	6
I.3. Utilisation en industrie	8
I.4. Nature et composition du minéral phosphaté	9
I.4.1. Fraction minérale.....	9
I.4.2. Fraction organique	10
II. Généralités sur le phosphogypse et la mousse	11
II.1. Définition.....	11
II.2. Obtention de phosphogypse et de la mousse	11
II.3. Caractérisation physico-chimique	12
II.3.1. Propriétés physiques	12
II.3.2. Composition chimique.....	13
II.3.3. Impuretés dans le phosphogypse.....	14
II.4. Impact du phosphogypse sur l'environnement.....	16
II.4.1. Impacts physiques	16
II.4.2. Impacts chimiques.....	16
II.5. Les essais de valorisation du phosphogypse	17

II.6. Les agents de contrôle de la mousse	19
II.6.1. Les agents à réactivité chimique.....	19
II.6.2. Les agents sans réactivité chimique	20
III. La matière organique sédimentaire	20
III.1. Origine et nature de la matière organique dans les sédiments	21
III.1.1. Origine de la matière organique sédimentaire	21
III.1.2. Nature de la matière organique sédimentaire	22
III.2. Les lipides.....	23
III.3. Kérogène.....	24
III.3.1. La classification des kérogènes	24
III.3.2. Évolution thermique des kérogènes	26

Chapitre II : Matériel et méthodes d'analyse

Introduction.....	29
I. Caractérisation physico-chimique des échantillons	29
I.1. Présentation des échantillons	29
I.2. Caractérisation globale (pH, humidité, taux de la matière organique).....	31
I.2.1. pH.....	31
I.2.2. Humidité	32
I.2.3. Taux de matière organique	32
I.3. Analyses thermiques	33
I.4. La spectroscopie Infra-rouge	33
I.5. Diffraction des rayons X.....	33
I.6. Analyse élémentaire.....	34

II. Protocole d'obtention des lipides totaux.....	34
II.1. Extraction des lipides totaux	34
II.2. Fractionnement des lipides extraits.....	36
III. Les techniques d'analyse chromatographique et la pyrolyse	39
III.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	39
III.2. Couplage Chromatographie (CG/SM)	40
III.3. La pyrolyse ou la dégradation thermique	40
III.3.1. Définition	40
III.3.2. Le protocole de pyrolyse	41

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction.....	44
I. Caractérisation physico-chimique des échantillons	44
I.1. pH, humidité et taux de la MO	44
I.2. Analyse thermique	45
I.3. La spectroscopie IR	47
I.4. Diffraction des rayons X.....	51
I.5. Analyse élémentaire.....	53
II. Caractérisation globale des lipides.....	54
I.6. Analyse par RMN	54
I.7. Analyse par spectroscopie Infrarouge	56
III. Séparation des lipides totaux.....	58
III.1. Séparation des neutres, acides et polaires	59
III.2. Fraction neutre.....	61
III.3. Fraction acide	62

IV. Caractérisation spectroscopique des différentes fractions neutres ..	63
V. Analyse des lipides	64
V.1. La fraction FN1	64
V.1.1. Les hydrocarbures linéaires	64
V.1.2. Les n-alcanes.....	65
V.1.3. Les n-alcènes	68
V.2. La fraction FN2	70
V.2.1. Les hydrocarbures ramifiés et cycliques	70
V.2.1.1. Les isoprénoïdes	70
V.2.1.2. Les hydrocarbures polycycliques (hopanes)	76
V.2.2. Les monoacides linéaires	79
V.2.3. Les esters	82
V.3. La fraction FN3	84
V.3.1. Les phtalates	84
V.3.2. Les composés sililés [(CH ₃) ₃ SiO] _n	86
VI. Étude du pyrolysat	88
VI.1. Le bilan de pyrolysat	88
VI.2. Identification en CG/SM	89
VII. Discussion.....	92
Conclusion.....	95
<i>Conclusion générale</i>	<i>97</i>
Références bibliographiques.....	100
Annexe	113

Abréviations

ATD	:	Analyse thermique différentielle
ATG	:	Analyse thermogravimétrie
CCM	:	Chromatographie sur couche mince
CG	:	Chromatographie en phase gazeuse
CG/SM	:	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
DRX	:	Diffraction par rayons X
DSC	:	Differential scanning calorimetry
FA	:	Fraction Acide
FI	:	Fraction intermédiaire
FN	:	Fraction Neutre
FP	:	Fraction Polaire
FTIR	:	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
ICP	:	Spectrométrie d'Emission Atomique Source Plasma à Couplage Inductif
LMA	:	Lipides Macromoléculaire Acides
LMN	:	Lipides Macromoléculaires Neutres
MO	:	Matière Organique
m/z	:	Rapport masse sur charge de l'ion
R_f	:	Indice de rétention (rapport frontale)
RMN	:	Résonance Magnétique Nucléaire
SM	:	Spectrométrie de masse
TMS	:	Tétraméthylsilane
TMS diazométhane	:	Triméthysilyldiazométhane

Liste des figures

Chapitre I :

I.1. Carte de situation géographique des principaux bassins phosphatés marocains	7
I.2. Composition de la MO dans les roches sédimentaires anciennes.....	21
I.3. Diagramme de Van Krevelen, d'après Tissot et Welte	25

Chapitre II :

II.1. Localisation du complexe Jorf-Lasfar.....	30
II.2. Les échantillons lyophilisés sous forme de poudre fine.....	30
II.3. Protocole d'extraction des lipides libres appliqué au laboratoire	35
II.4. Dispositif de l'extraction.....	35
II.5. Protocole de séparation des lipides	37
II.6. Analyse chromatographique de la fraction neutre.....	38
II.7. Analyse chromatographique de la fraction acide	38
II.8. Dispositif expérimental utilisé pour la pyrolyse au laboratoire	41

Chapitre III :

III.1. Analyse thermique ATG et DSC de la mousse sous air	46
III.2. Analyse thermique ATG et DSC du phosphogypse sous air.....	46
III.3. Spectre Infrarouge de l'échantillon mousse	48
III.4. Spectre Infrarouge de l'échantillon à 500°C	49
III.5. Spectre infrarouge du phosphogypse à différentes températures	50
III.6. Diffraction des Rayons X des échantillons bruts : la mousse et le phosphogypse	52
III.7. Spectre RMN ¹ H des lipides totaux de la mousse et du phosphogypse	55

III. 8. Spectres Infrarouges des lipides totaux de la mousse et du phosphogypse.....	57
III.9. Pourcentage massique des fractions neutre, acide et polaire par rapport aux lipides totaux.....	60
III.10. Spectres infrarouges des fractions neutres.....	63
III.11. Distribution des hydrocarbures linéaires	66
III.12. Spectre de masse d'un hydrocarbure linéaire en C ₂₀	67
III.13. Spectre de masse d'un hydrocarbure linéaire en C ₂₄	67
III.14. Distribution des n-alcènes	68
III.16. Mécanisme d'obtention de pristène et de phytane à partir du phytol.....	71
III.15. Chromatogramme représentant le pic du pristène	72
III.17. Spectre de masse de pristène	73
III.18. Série de composés dérivés d'isoprénoïdes dans la mousse	74
III.19. Spectre de masse de l'hydrocarbure dérivé d'isoprénoïdes.....	75
III.20. Courant ionique total de la fraction FN ₂ du phosphogypse présentant les isoprénoïdes en C ₂₇ , C ₂₈ et C ₂₉	75
III.21. Spectre de masse de l'isoprénoïde C ₂₇	76
III. 22. Fragmentogramme m/z=191 caractérisant les hopanes.....	78
III. 23. Spectre de masse d'un hopane en C ₃₁	79
III.24. Distribution des acides (Fragmentogramme m/z 73)	80
III.25. Spectre de masse d'un acide linéaire en C ₂₅	80
III.26. Spectre de masse d'un ester en C ₂₃	83
III.27. Chromatogramme des phtalates.....	85
III.28. Spectre de masse de diéthyl phtalate	85
III.29. Spectre de masse des dérivés sililés.....	87

III.30. Quantité de pyrolysat et de gaz en fonction de la température.....	88
III.31. Chromatogramme des hydrocarbures présents dans le pyrolysat.....	90
III.32. Spectre de masse d'un n-alcane en C_{23}	91
III.33. Spectre de masse d'un n-alcène en C_{19}	91

Liste des tableaux

Chapitre I :

I.1. La composition minéralogique des phosphates de la région de Khouribga 2011	9
I.2. Composition chimique typique du phosphogypse dihydraté.....	13
I.3. Teneurs en métaux lourds dans le phosphogypse.....	15
I.4. Les essais de valorisation du phosphogypse et les problèmes et risques associés	18

Chapitre III :

III.1. Caractéristiques physiques du phosphogypse et de la mousse	45
III.2. Analyse élémentaire de l'échantillon étudié.....	53
III.3. Le bilan massique des fractions neutres, acides et polaires en mg et en %	59
III.4. Les quantités de différentes fractions neutres en mg et en % après la séparation fine.....	61

Introduction générale



Les phosphates représentent une des ressources majeures de notre pays. Sa production représente plus de la moitié de la valeur totale de la production minière marocaine. Pendant les dernières années, le Maroc a développé une industrie chimique étendue pour produire l'acide phosphorique et les engrais phosphatés. Presque de 50% des minerais phosphatés extraits sont transformés dans les deux complexes de Safi et de Jorf Lasfar (sud de El Jadida).

La production de l'acide phosphorique ne cesse d'augmenter vu l'évolution de l'industrie des engrais, pour obtenir des produits plus concentrés et plus maniables. L'acide phosphorique est généralement obtenu par l'attaque 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 ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) ou semi-hydraté ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$) appelé phosphogypse.

Les unités de fabrication d'acide phosphorique, de par le monde, produisent annuellement environ 150 millions de tonnes de phosphogypse. Une partie seulement de cette quantité trouve une utilisation industrielle ou commerciale. Le reste, estimé à 130 millions de tonnes, constitue un apport à l'environnement, qui se traduit, essentiellement, par un stockage au sol ou une décharge dans les eaux de surface. Pour le Maroc, qui en produit environ 15 millions de tonnes par an, la solution d'évacuation du phosphogypse retenue, est le rejet en haute mer ce qui provoque des problèmes de transfert potentiels des éléments toxiques et d'autres éléments vers les sédiments et les êtres aquatiques et causer une stérilisation locale qui peut affecter la faune benthique (Diouri A. et al., 2008).

Les roches phosphatées de départ contiennent de nombreuses impuretés organiques qui proviennent de gisement, des adjuvants organiques introduits lors des prétraitements physiques des minerais et le cas échéant (production de la mousse) des adjuvants organiques introduits lors de l'opération de l'attaque par l'acide sulfurique (anti-mousses,). La réaction engendrée par cette attaque libère des éléments indésirables qui sont en majorité piégés dans le phosphogypse et la mousse. Parmi ces impuretés, on peut citer la présence remarquable des métaux lourds et de la matière organique qui fait l'objet de notre étude.

Le présent travail fait le point sur l'étude de la matière organique contenue dans le phosphogypse et la mousse. Nous nous limiterons à la caractérisation de différentes fractions par différentes techniques d'analyses et à la connaissance des mécanismes engendrés lors de l'attaque acide. Des études de la matière organique dans le phosphate naturel sont effectuées dans le but de connaître sa composition et de définir les transformations diverses lors de la phosphotagenèse (Khaddor M., 1998).

Ce mémoire s'organise principalement autour de trois chapitres. Le premier chapitre a fait l'objet d'une étude bibliographique rassemblant des données générales sur les sédiments phosphatés du Maroc, des généralités sur le phosphogypse et la mousse, leur origine, leurs propriétés physico-chimiques et les nuisances qu'ils provoquent, ainsi que les essais de valorisation. Nous avons également détaillé la matière organique sédimentaire et ses diverses formes.

Le second chapitre expose une caractérisation physico-chimique de nos échantillons et une description des méthodes d'analyses utilisées notamment le protocole de l'extraction et de séparations. Il décrit ainsi les techniques et les analyses employées qui permettent de faire une approche générale sur la structure du phosphogypse et de la mousse. Leur comportement thermique (ATG-DSC) nous amène à dégager des informations permettant la compréhension des processus qui interviennent dans la dégradation par calcination.

Le troisième chapitre est, quant à lui, consacré à l'étude détaillée de la fraction lipidique. Les lipides totaux sont séparés par chromatographie liquide en différentes fractions : neutre, acide et polaire. Seules les fractions neutres et acides qui seront fractionnées en différentes familles de composés analysables par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ainsi l'étude des produits de pyrolyse nous a permis d'obtenir des renseignements sur les réactions engendrant la formation d'huile et des gaz.

Enfin, nous terminons par une conclusion sur les différents résultats recueillis dans ce travail et sur les perspectives qu'ils ouvrent.

Chapitre I : rappels bibliographiques



Introduction

De nombreuses études et travaux publiés sur le phosphogypse ont visé à substituer ce dernier au gypse naturel, notamment pour l'utiliser en l'industrie des plâtres, secteur du ciment, matériaux de construction, utilisation en construction routière... Par ailleurs, aucune recherche à notre connaissance ne décrit la caractérisation de la matière organique dans le phosphogypse et l'impact de son évolution sur l'environnement.

De ce fait dans ce chapitre, une attention particulière a été réservée à la définition du phosphogypse et l'échantillon mousse et leur origine, ainsi leur impact sur l'environnement vu leur teneur en matière organique.

I. Généralités sur les sédiments phosphatés du Maroc

I.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.

I.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 & Jorf Lasfar.
- Zone de Gantour : ayant comme centres miniers Youssoufia, & 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.

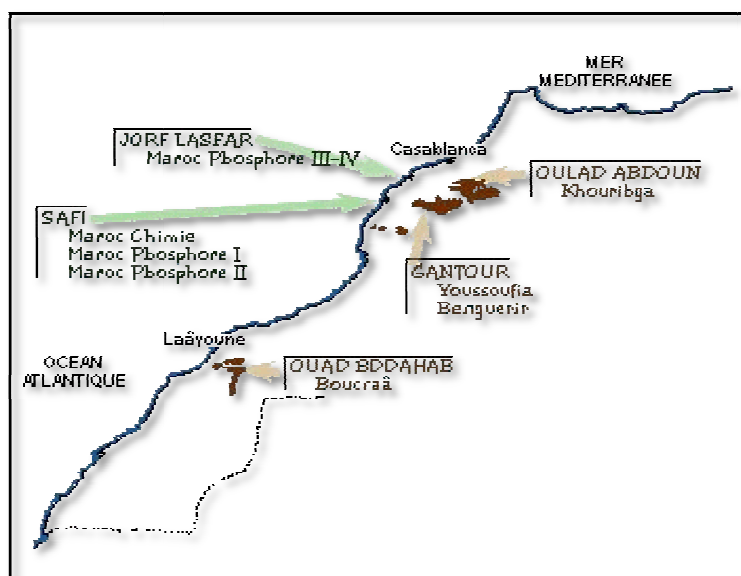


Figure I.1. Carte de situation géographique des principaux bassins phosphatés marocains.

I.3. Utilisation en industrie

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, 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 (Engelstad et Hellums, 1993 ; UNIDO et IFDC, 1998).

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 (Hammond et Day, 1992; UNIDO et IFDC, 1998).

Au Maroc, la production des phosphates au cours de l'année 2011 s'élève à peu près à 28 million de tonnes (Mt) de phosphate marchand (Statistiques économiques et financières, 2012) 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.

I.4. 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'exogène 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.

I.4.1. 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 $[Ca_5(PO_4)_3(OH,F)]$ et/ou la fluorapatite carbonatée (appelée francolite) $[Ca_5(PO_4,CO_3,OH)_3(OH,F)]$ (M. CUNEY, 2004). 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 (G. S. Michal, 2004).

Le tableau I.1 ci-dessous donne la composition minéralogique des phosphates utilisés dans cette étude. Ils proviennent de la région de Khouribga.

Tableau I.1. La composition minéralogique des phosphates de la région de Khouribga 2011¹

Elément	CaO	P ₂ O ₅	F	CO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
% (masse)	51,07	31,16	3,53	6,92	0,63	0,42	0,064	0,41	0,27	3,035

¹ Laboratoire centrale, Groupe office chérifien des phosphates, Maroc phosphore III-IV, Maroc.

Les minéraux les plus répons 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.

I.4.2. Fraction organique

Les géochimistes attribuent l'existence de la fraction organique 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 (Belhaj Soulami, 1975):

- 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 (M. Khaddor, 1988 ; A. Bouhaouss, 1980). 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 (M. Ashraf et al., 2007; M. Khaddor et al., 2002).

II. Généralités sur le phosphogypse et la mousse

II.1. Définition

La production de l'acide phosphorique ne cesse d'augmenter. Il est essentiellement obtenu par la réaction d'attaque sulfurique d'un minerai de phosphate de calcium naturel, l'apatite (procédé par voie humide). Cependant, Cette réaction génère un sous produit appelé le phosphogypse, en quantité importante.

Le phosphogypse a une structure analogue au gypse naturel (Larousse, 1984). Il se présente sous la forme d'une très fine poudre humide, avec une teneur en eau de 20 à 30% (Wirsching Franz, 1991; Daligand Daniel, 2002).

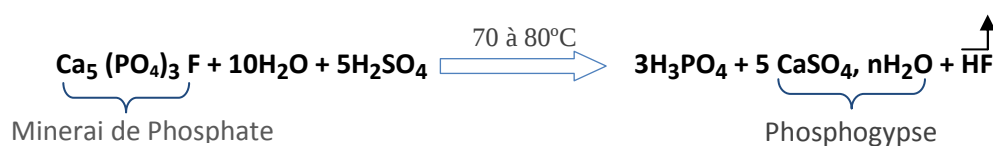
Lors de la filtration de l'acide phosphorique, on remarque au voisinage de l'interface des deux phases, une zone de consistance boueuse constituée de floccs gélatineux noirâtres que l'on appelle la mousse. Cette dernière a pour origine la libération de la matière organique stockée dans le minerai phosphaté au cours de l'attaque acide. Cette mousse complique le processus de séparation de l'acide phosphorique du phosphogypse (M. Khaddor, 1988).

Les deux échantillons renferment tout un stock de matière organique d'origines diverses (une teneur de 5% environ).

II.2. Obtention de phosphogypse

Le phosphogypse ou sulfate de calcium hydraté ($\text{CaSO}_4, n\text{H}_2\text{O}$), sous produit de l'industrie phosphatée, est obtenu au stade de la fabrication de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Il est recueilli à la sortie du filtre après récupération de l'acide H_3PO_4 .

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique le plus répandu à travers le monde est un procédé par voie humide. Il consiste à attaquer le minerai de phosphate naturel par de l'acide sulfurique suivant la réaction chimique suivante :



Les procédés sont classés en fonction de la forme selon laquelle cristallise le gypse. On distingue les procédés conduisant à la formation du gypse anhydre ($n = 0$), du hemihydrate ($n=1/2$) et du dihydrate ($n = 2$).

La production de chaque tonne de H_3PO_4 conduit à un résidu d'environ 5 tonnes de phosphogypse dépendant de la qualité des roches phosphatées.

Les unités de production d'acide phosphorique, de par le monde, produisent annuellement 150 Millions de tonnes de phosphogypse. Seule une petite partie trouve son utilisation industrielle ou commerciale, le reste, s'il est mal géré, risque de présenter des contraintes vis-à-vis de l'écosystème réceptacle.

Au niveau du groupe OCP, il est produit à environ 20 millions de tonnes annuels pour les sites de Jorf Lasfar et de Safi (A. Haida, 2006).

La nature et les caractéristiques du phosphogypse sont fortement influencées par la composition du minerai de phosphate et de sa qualité. Le phosphogypse se compose essentiellement de sulfate de calcium hydraté $CaSO_4 \cdot nH_2O$ (le plâtre), mais aussi contient de nombreuses impuretés provenant du minerai de phosphate naturel et des adjuvants employés.

II.3. Caractérisation physico-chimique

Les caractéristiques d'un phosphogypse dépendent de la composition du minerai d'origine, du procédé de fabrication et de sa maîtrise. Bien qu'il ait une structure similaire au gypse minéral ($CaSO_4 \cdot nH_2O$), certaines de ses caractéristiques en diffèrent. Ses particules sont plus fines que le gypse minéral.

II.3.1. Propriétés physiques

Le phosphogypse est doté d'une granulométrie fine. La courbe granulométrique du phosphogypse est généralement comprise entre 0,01 et 0,5 mm, avec un diamètre moyen des grains D50 de l'ordre de 0,05 mm, et plus de 80% de passant à 0,1 mm (Ghafoori Nader et al., 1986 ; Lin Kuo-Ting et al., 1986).

Son pH se situe entre 2 et 3 à cause de traces d'acides libres (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , H_2SiF_6 ...) restées imprégnées (Mangin S., 1978).

II.3.2. Composition chimique

Le phosphogypse concentre des impuretés, provenant du minerai de phosphate naturel. Il est composé essentiellement de gypse, mélangé avec du phosphate de calcium sous différentes formes, de la silice et d'autres impuretés telles que oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, des sulfures, de la matière organique, des traces de métaux et des radioéléments.

Le tableau I.2 présente les différentes teneurs (maximales et minimales) des éléments existant dans un phosphogypse résultant de l'attaque sulfurique de minerais de phosphate de différentes origines (Mangin S., 1978 ; Colombel J.-H., 1978; Gorlé D., 1985; Simon Serge, 1990; SNC-Lavalin, 1993; Singh Manjit et al., 1996 ; Singh Manjit, 2000; Sfar Felfoul Hayet et al., 2002; Singh Manjit, 2002).

Tableau I.2. Composition chimique typique du phosphogypse dihydraté.

Elément	Teneur minimale	Teneur maximale
SO ₃	39,6%	47,1%
CaO	27,8%	34,0%
SiO ₂	0,50%	6,00%
Na ₂ O	0,12%	10,0%
C organique	0,10%	2,50%
F	0,10%	1,80%
P ₂ O ₅	0,05%	1,42%
Al ₂ O ₃	0,05%	0,60%
Cl	0,035%	0,045%
MgO	0,01%	0,54%
Fe ₂ O ₃	0,01%	0,25%

II.3.3. Impuretés dans le phosphogypse

Comme il est indiqué précédemment le phosphogypse contient de nombreuses impuretés, C'est, par exemple, le cas des éléments traces métalliques (Cr, Cu, Zn et Cd...), l'acide phosphorique résiduel (H_3PO_4), les fluorures, les ions sulfates, la matière organique, des radioéléments surtout la teneur en radium provenant de la décomposition naturelle de l'uranium qui est présent dans le minerai de phosphate.

Le Tableau I.3 reprend les gammes de concentrations en éléments métalliques rencontrés dans le phosphogypse (Colombel J.-H., 1978; Schaeffner M., 1978 ; Simon Serge, 1990 ; Abdel-Moneim Ayadi, 1993 ; SNC-Lavalin, 1993 ; Arocena J. M. et al., 1995 ; Burnett William C. et al., 1995 ; Rutherford P. et al., 1996 ; Battelle Memorial Institute, 1999).

Tableau I.3. Teneurs en métaux lourds dans le phosphogypse.

Elément	Teneur minimale (mg/kg)	Teneur maximale (mg/kg)
Strontium	205	1 118
Barium	32	236
Zirconium	29	76
Titane	26	470
Zinc	4,0	107
Chrome	1,6	75
Manganèse	3,5	20
Cuivre	2,0	195
Vanadium	2,0	20
Nickel	1,7	250
Arsenic	1,3	42
Cadmium	0,8	25
Sélénium	0,5	24
Plomb	0,5	17
Uranium	0,5	6,8
Argent	0,4	5,0
Thorium	0,4	3,6
Cobalt	0,05	2,3
Mercure	0,005	10

II.4. Impact du phosphogypse sur l'environnement

La gestion du phosphogypse est l'un des problèmes les plus graves actuellement rencontrés par l'industrie du phosphate. Au niveau mondial, seule une très faible part (environ 5%) du phosphogypse produit trouve un débouché dans une filière de valorisation matière.

En ce qui concerne le phosphogypse non valorisé (c'est à dire la majeure partie du phosphogypse) est stocké dans le voisinage des usines dans les régions côtières, ou rejeté directement dans la mer. Au niveau du Maroc le phosphogypse est déversé en mer, ce qui est source de pollution et d'eutrophisation des milieux aquatiques.

Sur le plan environnemental, le phosphogypse brut (en l'absence de tout traitement) est susceptible de relarguer des éléments traces métalliques et des radioéléments dans les eaux, et dans une moindre mesure dans l'atmosphère.

II.4.1. Impacts physiques

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

II.4.2. Impacts chimiques

Le milieu aux alentours des rejets de phosphogypse peuvent avoir des teneurs plus au moins importantes en sulfate, phosphore, métaux, radio-élément et surtout de matières organiques, ce qui représente une zone d'une dizaine d'hectares où la vie marine pourrait être très compromise (Simon Serge, 1990). L'accumulation de ces éléments dans les sédiments marins pourrait atteindre des hautes concentrations au cours du temps et par de suite déséquilibrer profondément le milieu aquatique dans le sens d'un enrichissement trophique excessif accompagné d'asphyxie du milieu (eutrophisation).

Ce phénomène général contribue largement à la disparition des espèces d'eau propre et, au mieux, à leur remplacement par des espèces polluo-résistantes.

II.5. Les essais de valorisation du phosphogypse

Les différentes tentatives de valorisation du phosphogypse ont été axées sur l'utilisation du phosphogypse dans deux principaux domaines : l'industrie chimique et le génie civil.

Une synthèse de ces travaux est présentée dans le tableau I.4. Ces études et essais, qui avaient pour objectif initial l'utilisation du phosphogypse à l'état brut et en proportions importantes dans les mélanges, n'ont pas permis de dégager des voies d'utilisation qui permettraient d'obtenir des matériaux aux performances comparables à celles des matériaux traditionnels.

L'utilisation du phosphogypse en technique routière peut poser des problèmes environnementaux, du fait de la solubilité des constituants toxiques et radioactifs contenus dans le phosphogypse. Ces impuretés peuvent être entraînées par les eaux d'infiltration et causer la pollution de la nappe phréatique ou des étendues d'eau (mer, lac, sebkhas, etc.).

Dans la filière du plâtre, la valorisation du phosphogypse se heurte cependant à trois problèmes majeurs (Wirsching, 1991) : sa très forte teneur en eau, l'extrême finesse de ses grains et la présence d'impuretés. Les impuretés les plus gênantes sont les matières organiques (dont l'objet de notre étude), l'acide phosphorique libre, les sels solubles, et dans une moindre importance, le phosphate bicalcique syncristallisé et le fluor. De plus, la radioactivité potentielle de certains phosphogypses, induite par la présence de traces d'uranium dans le minerai phosphaté, rend leur utilisation délicate.

Il s'avère plus intéressant économiquement de recourir à du gypse naturel que de purifier et de sécher du phosphogypse (Wirsching, 1991 ; Davister, 1998). De ce fait, la plupart des pays ayant tenté cette expérience ont depuis abandonné cette filière de valorisation.

En France par exemple, l'une des rares usines valorisant le phosphogypse était une usine de fabrication de carreaux de plâtre. Elle a commencé son activité en 1975, a valorisé jusqu'à 300 000 tonnes par an de ce sous-produit, et s'est arrêtée dès 1979, le séchage du phosphogypse s'avérant trop coûteux.

Actuellement, seul le Japon qui considère comme rentable la récupération du phosphogypse pour la fabrication du plâtre (car le sol volcanique est naturellement dépourvu de gypse naturel). Il en valorise ainsi 3 millions de tonnes par an (Wirsching, 1991 ; Davister, 1998 ; Smith and Theys, 1998).

Tableau I.4. Les essais de valorisation du phosphogypse et les problèmes et risques associés.

Utilisation	Problèmes et risques	Références
Domaine Industrie chimique		
Fabrication du plâtre	• faible résistance mécanique, • efflorescence, fissurations et moisissures, • rayonnement radioactif	Rouis B. (1991)
Amendements agricoles Échangeur d'ions	• fixation par les plantes d'éléments radioactifs et de métaux lourds, • contamination des eaux de ruissellement et d'infiltration	Mangin (1978) Puiatti et <i>al.</i> (1983) Rouis B. (1991) Rutherford (1994) Feki 1991 Trabelsi (1992)
Régulateur de prise du ciment portland	• augmentation du temps de prise, • retrait du ciment, • nécessité d'une imperméabilisation	
Remblais routiers	• restrictions sur les choix de sites, • importante énergie de compactage, • nécessité d'une imperméabilisation à la base du remblai	Puiatti et <i>al.</i> (1982)
Domaine génie civil		
Assises de chaussées	• nécessité d'une neutralisation et d'une activation, • gonflement	Andrieux et <i>al.</i> (1978) Astesan (1978) Colombel (1978) Feki (1991) Trabelsi (1992) Schaeffner (1978)
Terrassements	• exclusion des zones inondables, • recouvrement des talus par la terre végétale, • protection des nappes par géomembrane	

II.6. Les agents de contrôle de la mousse

Afin de remédier le problème de la formation de la mousse, produite lors de l'attaque acide du minerai phosphaté, l'industrie phosphatée emploie des adjuvants organiques ou des anti-mousses. Ces derniers ont pour but de contrôler ou d'éliminer la génération de cette mousse en optimisant la productivité. Ils exécuteront dans des conditions de températures et des valeurs de pH élevées. Le nombre d'anti-mousses et d'agents de démoussage est très important, un dénombrement des formulations vendues dans le commerce est pratiquement impossible. En effet, il peut s'agir d'acides, d'huiles, d'acides et d'alcools gras, de composés organiques azotés et sulfurés (alkylamines, alkylamides, sulfures, thioethers...etc.), de composés organiques phosphorés (tributylphosphate), de silicones, d'huiles de silicone, et de tensioactifs non ioniques (Garett, 1993). Toutefois, il est possible d'établir une classification en deux groupes : le premier englobe tous les agents de contrôle de la mousse pouvant interagir chimiquement avec les amphiphiles de la mousse et le deuxième inclut le reste des formulations.

II.6.1. Les agents à réactivité chimique

Pour cette catégorie de formulations, l'action de démoussage est basée sur l'interaction chimique de l'agent de contrôle de la mousse avec les molécules moussantes. Il en résulte de cette réaction la formation d'un composé insoluble ou très peu soluble qui précipite pour détruire la mousse. La quantité d'agent de contrôle de la mousse introduite doit être suffisante pour neutraliser la mousse. L'inconvénient de ces agents est sans doute la formation et la précipitation des produits insolubles qui peuvent dans certains cas contaminer la solution de travail.

II.6.2. Les agents sans réactivité chimique

Ce groupe englobe toutes les substances susceptibles de détruire une mousse sans pouvoir interagir chimiquement avec elle. Ces substances peuvent détruire la mousse par divers processus physiques et leurs mécanismes d'action sont souvent complexes.

Pour ce dernier cas, les agents de contrôle de la mousse peuvent être introduits dans le milieu de travail avant ou après la formation de mousse. Lorsqu'ils sont introduits avant, ils jouent le rôle d'inhibiteur de la formation de la mousse et dans ce cas ils sont appelés anti-mousses. Au contraire lorsqu'ils sont introduits après, leur rôle est de détruire la mousse et dans ce cas sont plutôt appelés des destructeurs de mousse. Pour un agent de contrôle de la mousse donné, selon qu'il est introduit dans le système avant ou après la formation de mousse, l'efficacité obtenue n'est pas la même.

III. La matière organique sédimentaire

La matière organique (MO) est une composante ubiquiste des sols et des roches sédimentaires (Mac Carty, 2001) dont son origine et sa composition restent propres à chaque environnement. Toute matière organique est basée sur une architecture de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore issus essentiellement de résidus végétaux et animaux et de l'activité métabolique des microorganismes.

La MO accumulée dans les sédiments provient de la décomposition à différents degrés d'organismes vivants. Toutefois seule une petite fraction des débris initiaux se retrouve dans les sédiments (en général moins de 1% en poids et rarement plus de 5% ; Durand, 1980) et la répartition spatiale de cette MO est très hétérogène. C'est dans les roches à grains fins peu perméables, telles que les argiles, les marnes, les calcaires à grains fins, que la MO a tendance à s'accumuler.

La MO sédimentaire est constituée de deux fractions : une fraction soluble dans les solvants organiques, cet extrait est appelé bitume ou lipide, et une fraction insoluble qui est appelée kérogène. Le kérogène représente la plus grande partie de la MO sédimentaire, 95% en moyenne (Figure I.2.; Tyson, 1995).

L'étude de sa structure, de ses propriétés physiques (pétrographie organique) ou de sa composition chimique (géochimie organique) est susceptible d'apporter des informations pertinentes sur ses origines, l'environnement dans lequel elle s'est déposée et son évolution diagénétique.

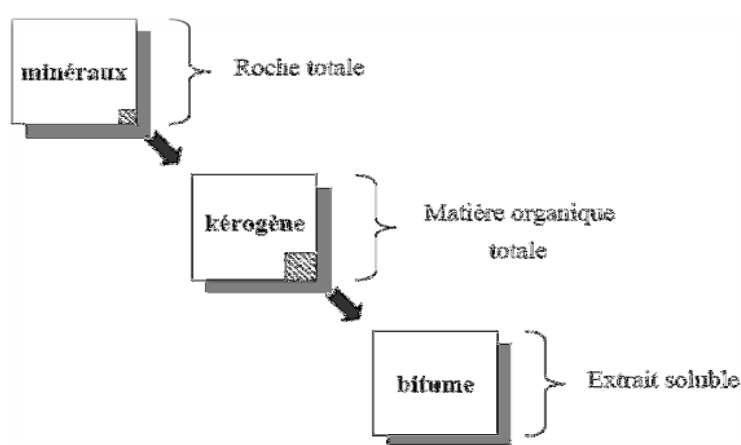


Figure I.2. Schéma présentatif de la MO dans les roches sédimentaires anciennes (modifié d'après Tissot et Welte, 1978).

III.1. Origine et nature de la matière organique dans les sédiments

III.1.1. Origine de la matière organique sédimentaire

La MO incorporée dans les sédiments peut dériver des organismes vivants dans le bassin de sédimentation (marin ou lacustre), ce sont les apports autochtones. Toutefois une partie de cette MO peut provenir d'organismes vivants hors du bassin de sédimentation ; elle est déposée par les courants fluviaux et par l'action du vent, ce sont les apports allochtones (Durand, 1980).

Les principaux producteurs de MO dans le milieu marin sont les organismes microscopiques unicellulaires phytoplanctoniques (Tissot et Welte, 1978). La productivité primaire est d'autant plus importante que les conditions favorables à la vie marine sont réunies: Ensoleillement, eaux claires, température et apport de nutriments (azote et phosphate). Les bactéries qui sont présentes en grande quantité dans tous les environnements (notamment dans les zones d'accumulation), jouent aussi un rôle important quant à la production de MO sédimentaire. Toutefois malgré leur abondance, Hartgers et al. (1994) ont montré que la contribution de ces organismes à la production de MO sédimentaire reste faible.

Le troisième groupe d'organismes le plus important contribuant à la formation de MO sédimentaire comprend les végétaux supérieurs. La MO d'origine terrestre est constituée principalement de débris de bois, de spores et de grains de pollen. Quels que soient ces organismes sources, la MO vivante est composée des mêmes constituants chimiques mais dans des proportions variables : les protéines, les carbohydrates, les lipides et la lignine pour les végétaux supérieurs.

III.1.2. Nature de la matière organique sédimentaire

D'un point de vue pétrographique, la matière organique sédimentaire est constituée de fines particules amorphes et de particules à structure reconnaissable appelées macéraux. Les macéraux sont divisés en trois grands groupes (vitrinite, liptinite et inertinite) identifiables par leur couleur, leur structure, leur contour et leurs propriétés optiques (relief, réflectance, fluorescence, etc.). La nature et la proportion des différents macéraux d'un sédiment ou d'une roche constituent le microlithotype. L'étude détaillée du microlithotype permet de déterminer l'origine ainsi que l'histoire pré-, syn- et post-sédimentaire de la matière organique (Tyson, 1995).

Concernant sa composition chimique, la matière organique sédimentaire se compose de deux fractions distinctes.

III.2. Les lipides

Comme indiqué aux paragraphes précédents, la fraction extractible ou lipidique est la fraction soluble dans les solvants organiques (benzène, méthanol, éthanol, acétone...). Elle est composée d'une très grande diversité de composés libres de bas poids moléculaire. Ces composés libres sont essentiellement des hydrocarbures saturés et aromatiques ainsi que des pétrorésines (porphyrines et autres composés fonctionnalisés). Ces composés sont soit directement hérités des lipides originellement synthétisés par les êtres vivants soit générés par craquage du kérogène sous l'effet d'un stress thermique.

Les lipides simples, directement analysables, sont constitués de très nombreux composés, en particulier d'hydrocarbures (linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques), d'esters (cérides et stérides), de cétones (méthylcétones et cétones stéroïdiques), d'alcools (aliphatiques et triterpéniques), de stérols, d'acides aliphatiques monocarboxyliques, dicarboxyliques, de cétoacides, d'hydroxyacides, voir de divers acides aromatiques.

Un deuxième pool lipidique existe – les lipides complexes, il s'agit de molécules relativement peu solubles et de poids moléculaire plus élevé que les lipides simples et devant être dégradées (chimiquement ou thermiquement) à fin d'analyse ; l'analyse concernant les monomères ainsi libérés. Cette fraction complexe peut représenter jusqu'à 60 % de l'extrait lipidique total.

Les principaux constituants des lipides sont divisés en quatre catégories :

- Les cires, il s'agit d'esters d'acides gras et d'alcools à longue chaîne. Ces composés sont saturés et comportent un nombre d'atomes de carbone de 12 à 34.
- Les acides organiques, il s'agit d'acide gras jusqu'à 32 atomes de carbone. Les principaux acides gras des sols identifiés sont associés aux acides humiques et fulviques (Schnitzer et Neyroud, 1975).
- Les hydrocarbures, il s'agit de composés aliphatiques, de n-alcanes en C₁₄-C₃₆. Les C₁₄-C₂₃ seraient d'origine microbienne et les C₂₄-C₃₆ proviendraient des végétaux (Stevenson, 1982).

- Les autres composés de la fraction lipidique des sols contiennent divers composés tels que les glycérides, les stéroïdes, les terpénoïdes.
- Les chaînes poly (méthylène) des lipides dans la MO sont facilement détectées par un pic intense vers 2920 cm^{-1} en infrarouge, et par le pic près de 30 ppm en RMN- ^{13}C .

III.3. Kérogène

Le kérogène est la fraction insoluble dans les solvants organiques communément utilisés en géochimie organique (chloroforme, dichlorométhane, etc.). Le kérogène est constitué de molécules hydrocarbonées intimement condensées, polymérisées et formant un réseau 3D complexe.

Selon leur origine terrestre, marine et/ou lacustre, les kérogènes présentent des compositions chimiques très différentes. Les kérogènes d'origines différentes se distinguent, outre leur composition élémentaire, par la nature et la proportion relative des structures carbonées (cycles aromatiques et naphténiques, groupements fonctionnels, etc.) qui les composent.

III.3.1. La classification des kérogènes

On peut classer les kérogènes en trois principaux types. Ils ont été définis sur la base de leurs compositions élémentaires sans que les types intermédiaires ne soient exclus. Ils sont classiquement représentés dans le diagramme de Van Krevelen illustrant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C (Figure I.3.). Un quatrième type de kérogène, appelé type IV ou Black Carbon, a plus récemment été défini et regroupe les débris noirs opaques n'ayant aucun potentiel pétrolier.

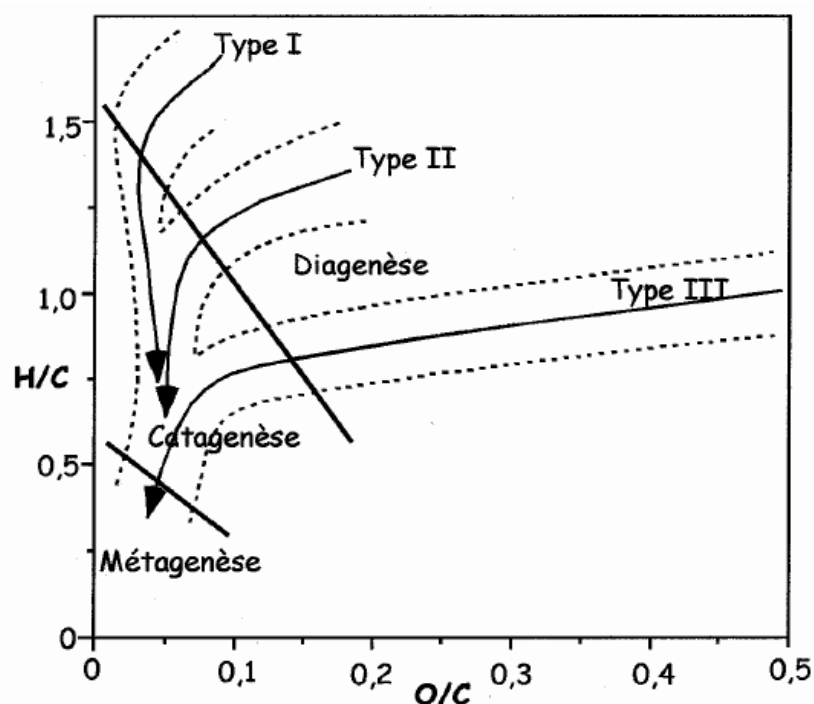


Figure I.3. Diagramme de Van Krevelen, d'après Tissot et Welte (1978).

Les kérogènes de type I immatures sont caractérisés par des rapports H/C élevés, de l'ordre de 1,5 et, au contraire, des teneurs en oxygène faibles (rapport O/C d'environ 0,1). La structure chimique de ces kérogènes est basée sur une abondance de longues chaînes hydrocarbonées linéaires et une proportion assez faible de structures cycliques ; leur origine est supposée algale ou bactérienne. Ils sont principalement issus de milieux de dépôts très confinés de type lacustre, où les conditions de préservation sont très bonnes (Tissot et Welte, 1978 ; Ungerer et Durand, 1987).

Les milieux de sédimentation de type marin sont à l'origine des kérogènes de type II. Ces kérogènes se caractérisent par des rapports H/C moins élevés (environ 1,3) et, au contraire, des rapports O/C plus grands (environ 0,15) que ceux du type I. Leur structure est peu différente des kérogènes de type I, toutefois les chaînes hydrocarbonées linéaires sont en général moins longues et ils possèdent plus de structures cycliques. Ils sont issus de matériel dérivé du phytoplancton, du zooplancton et des bactéries.

La MO d'origine continentale, en particulier la cellulose et la lignine contenues dans les végétaux supérieurs, est à l'origine des kérogènes de type III. Dans ce cas, le rapport H/C est inférieur à 1 et le rapport O/C est de l'ordre de 0,3 à 0,4. Ces kérogènes sont riches en structures cycliques (aromatiques) et portent de nombreuses fonctions oxygénées. En revanche, ils possèdent peu de chaînes aliphatiques.

Dans certains cas, les kérogènes présentent une teneur en soufre organique (Sorg) très importante, ils sont caractérisés par un rapport atomique $\text{Sorg/C} \geq 0,04$. Ils ont été différenciés en type I-S (Sinninghe Damsté et al., 1993), type II-S (Orr, 1986) et type III-S (Sinninghe Damsté et al., 1992).

III.3.2. Evolution thermique des kérogènes

Le diagramme de Van Krevelen fournit aussi des indications quant à l'évolution des différents types de kérogènes. Au cours de son enfouissement, le kérogène est soumis à des conditions de pression et de température croissantes. Sous ces conditions, il subit un craquage thermique au cours duquel le réseau macromoléculaire qui constitue le kérogène se casse en libérant des composés liquides ou gazeux. La proportion de kérogène décroît tandis que la quantité de bitume augmente.

On distingue trois étapes successives. Trois stades principaux sont distingués en fonction de l'intensité du stress thermique subi par la matière organique (Tissot et Welte, 1984; Hunt, 1995). Ces trois stades sont :

- La diagenèse ;
- La catagenèse ;
- La métagenèse.

Lors de la première étape dite la diagenèse, on assiste à la perte de la majeure partie des fonctions oxygénées et à la production de gaz carbonique et d'eau. Elle se traduit sur le diagramme de Van Krevelen (Figure I.3.) par la diminution du rapport O/C sans grande modification du rapport H/C. Les kérogènes de type III possèdent le plus de fonctions oxygénées, c'est pourquoi ils subiront une évolution importante lors de la diagenèse. Dans les bassins sédimentaires, la diagenèse se déroule à des températures pouvant aller de 80 à 120°C environ.

La catagenèse est l'étape de formation des hydrocarbures, le craquage thermique coupe les liaisons C-C des chaînes hydrocarbonées. Cela se traduit par une forte diminution du rapport H/C. Le poids moléculaire moyen de ces hydrocarbures décroît progressivement car le craquage devient de plus en plus intense quand la température augmente. Lors de cette étape on atteint des températures de 140°C et des profondeurs de 2000 à 3000 mètres. C'est l'étape de formation des pétroles.

Enfin dans un troisième stade, appelé métagenèse, il y a production en grande quantité de méthane à partir du kérogène restant mais aussi du pétrole formé à l'étape précédente. Le kérogène résiduel évolue vers un résidu carboné très pauvre en hydrogène, la diminution d'H/C se poursuit et la composition élémentaire tend vers la formation de graphite.

Chapitre II : Matériel & méthodes d'analyse



Introduction

La caractérisation physico-chimique des échantillons avant d'étudier leur matière organique est une étape fondamentale. Cette étape permet de connaître les compositions chimiques et les caractéristiques physiques et thermiques de l'échantillon mousse et du phosphogypse.

Ces données nous permettent une meilleure interprétation et compréhension de la réactivité et de la dynamique de la matière organique. Ainsi, la matière organique nécessite une caractérisation précise en vue de comprendre ses origines, les mécanismes de sa genèse et de déterminer ses différents rôles environnementaux au sein d'écosystèmes naturels ou artificiels. Cependant, l'étude et l'identification des divers constituants d'une matrice organique constituent une tâche bien délicate de par leur nombre et leur hétérogénéité, c'est pourquoi de nombreuses techniques analytiques et procédures opératoires ont été développées.

I. Caractérisation physico-chimique des échantillons

I.1. Présentation des échantillons

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique utilisé par l'OCP est celui par la voie humide. Il consiste à attaquer le minerai de phosphate naturel par l'acide sulfurique suivant la réaction décrite au chapitre précédent.

Le mélange de cette attaque donne lieu à la formation de l'acide phosphorique et de phosphogypse et parfois de l'échantillon "mousse". Ces deux échantillons étudiés ont été apporté du complexe industriel de Jorf Lasfar situé sur le littoral atlantique Marocain, à 25 km au sud-ouest d'EL Jadida.

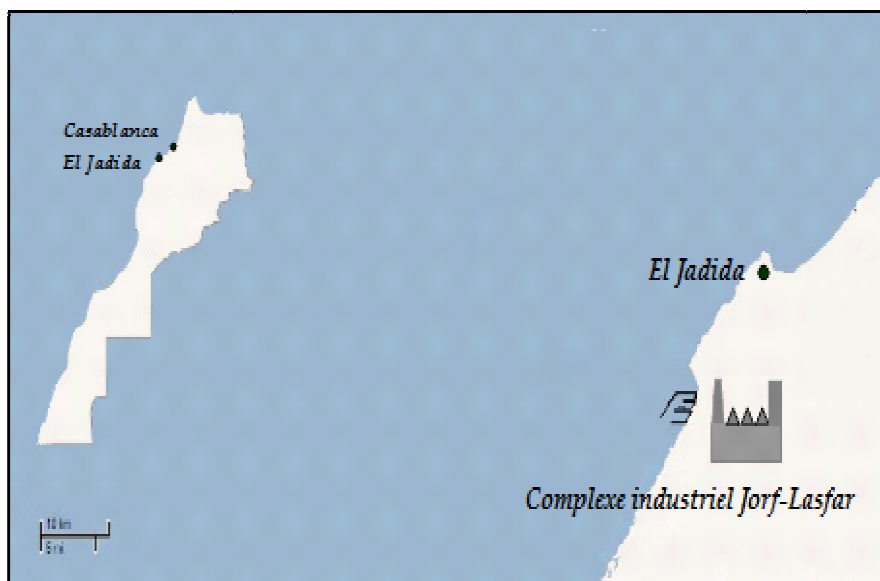


Figure II.1. Localisation du complexe Jorf-Lasfar.

Les échantillons prélevés sont instantanément congelés à -20°C sans lavage préalable. Le séchage a été effectué sur lyophilisateur Telstar Cryodos à une température fixée à -60°C sous vide pendant 24 heures. Les échantillons séchés sont ensuite tamisés à 2 mm afin de récupérer une poudre fine, puis conservés à -20°C avant l'extraction. (Figure II.2)

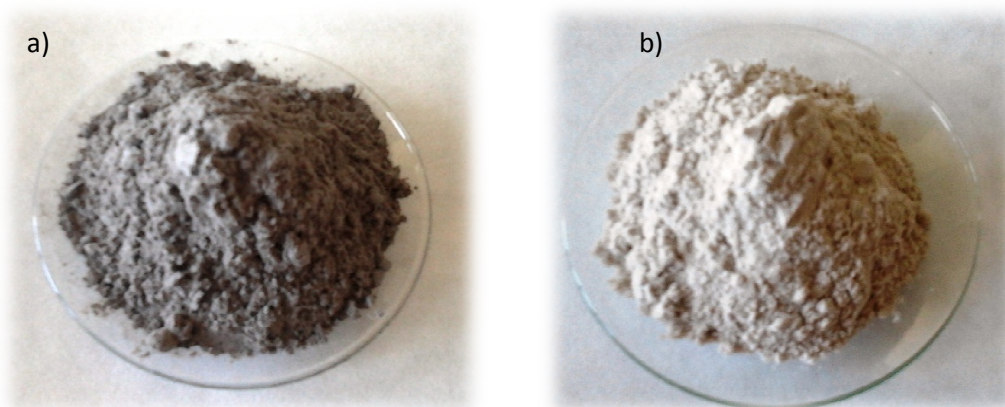


Figure II.2. Les échantillons lyophilisés sous forme de poudre fine : a) l'échantillon mousse, b) le phosphogypse.

Ces deux échantillons ont été caractérisés en utilisant différentes techniques qui ont permis de déterminer leur composition et leurs propriétés physico-chimiques. Les résultats de cette caractérisation seront présentés dans ce qui suit.

I.2. Caractérisation globale (pH, humidité, taux de la matière organique)

Avant toute utilisation, les échantillons étudiés ont été caractérisés suivant les normes AFNOR (AFNOR, 1999) appliquées aux sols. Ce choix a été motivé par les similitudes de composition et de caractéristiques physico-chimiques entre les sols et les sédiments.

L'objectif est d'arriver à une connaissance approfondie des échantillons afin de suivre et comprendre les transformations physico-chimiques de la MO existante dans nos échantillons.

I.2.1. pH

La mesure du pH se fait le plus fréquemment dans une suspension aqueuse, le rapport de la masse du sédiment au volume d'eau varie suivant les méthodes ou suivant la texture du milieu. Cette mesure est décrite par la norme NF X 31- 103. Le ratio de la masse de sédiment au volume d'eau étant fixé à 1/2,5 (Guevara-Riba 2004 ; Cappuyns 2004).

Les échantillons (10g de masse) sont préparés pour analyse dans un bécher, on y ajoute 25 ml d'eau distillée, on agite ensuite avec un agitateur magnétique pendant 60 min dont la température ambiante est de $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Cela permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et d'obtenir ainsi un équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

La suspension est ensuite laissée au repos 2 heures à l'abri de l'air puis on mesure le pH de la suspension en plongeant une électrode de verre combinée.

I.2.2. Humidité

La teneur pondérale ou matière sèche en eau a été réalisée selon la norme NF ISO 11465 (AFNOR, 1994). Les échantillons (4g de masse) sont séchés à l'étuve à 120°C jusqu'à masse constante (généralement 24 heures de séchage). La différence entre le poids avant et après séchage exprime la teneur en eau de l'échantillon initial.

On détermine le taux de l'humidité à 120°C par l'équation suivante :

$$H_{120} (\%) = \frac{M_i - M_{\text{sec}}}{M_i} \times 100$$

Avec : M_i : masse initiale en gramme

M_{sec} : masse finale en gramme

I.2.3. Taux de matière organique (Dosage par perte au feu)

Le dosage de la matière organique totale peut être déterminé pondéralement par calcination en condition sèche à 500°C pendant 3 heures. Les échantillons (3 g de masse) bien homogénéisés sont mis dans des creusets préalablement tarés. Le taux de la perte au feu est déterminé par la mesure de la perte de masse, exprimée en pourcentage du poids sec de l'échantillon.

I.3. Analyses thermiques

L'analyse thermique en général, correspond à l'analyse thermogravimétrie ATG et l'analyse thermique différentielle ATD. Un certain nombre d'études ont concerné la MO des roches sédimentaires et des soles. Les études sont menées soit sur la MO in situ dans son contexte minéralogique soit sur la MO isolée par voie chimique. (Y. Huc et al., 1978, Jambu,P., 1971, Rollet et al., 1998)

L'analyse thermique différentielle ATD couplée à l'analyse thermogravimétrique ATG est effectuée avec une montée de température de 5°C/min, sous balayage d'air. Elle nous permet de déterminer le pourcentage d'humidité et de matière organique totale. Les courbes thermogravimétriques et thermiques différentielles sont réalisées sur un appareil TA Instrument SDT Q600.

I.4. La spectroscopie Infra-rouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer les principales fonctions présentes dans le matériau. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier Jascow FT-IR TM 750 NICOLET. Les échantillons sont mélangés avec du bromure de potassium anhydre.

I.5. Diffraction des rayons X

La technique de base pour la caractérisation des matériaux est la diffraction des rayons X, elle permet de déterminer des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

I.6. Analyse élémentaire

Le phosphogypse concentre de nombreux métaux provenant des impuretés du minerai de phosphate. La détermination de la majorité de ces éléments chimiques contenus dans l'échantillon a été réalisée par spectrométrie d'émission Plasma "ICP-AES".

II. Protocole d'obtention des lipides totaux

Avant d'être extraire, les matrices solides ont été lyophilisées, tamisées à 2 mm (la fraction supérieur à 2 mm n'a pas été analysée) à l'aide d'un tamis en acier inoxydable puis broyées. Le broyage permet d'homogénéiser la granulométrie de l'échantillon afin d'augmenter la surface de contact entre les échantillons et le solvant organique lors de l'étape d'extraction et améliorant ainsi le rendement de l'extraction. Afin d'éviter toute évolution de la matière organique, ils sont conservés au congélateur jusqu'à ce qu'ils soient extraits.

II.1. Extraction des lipides totaux

Les lipides constituent par définition comme nous l'avons indiqué, la part de la matière organique des sédiments insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques.

Dans le cadre de ce travail. Nous avons étudié principalement les lipides libres, directement extractibles par les solvants organiques, qui sont les plus intéressants quantitativement et les plus représentatifs de la matière organique des sédiments.

Les lipides libres sont extraits des échantillons au Soxhlet pendant 48 h par le chloroforme (figure II.3). Le solvant est renouvelé toutes les 24 h afin d'éviter l'altération, à long terme, des lipides déjà extraits (ébullition continue).

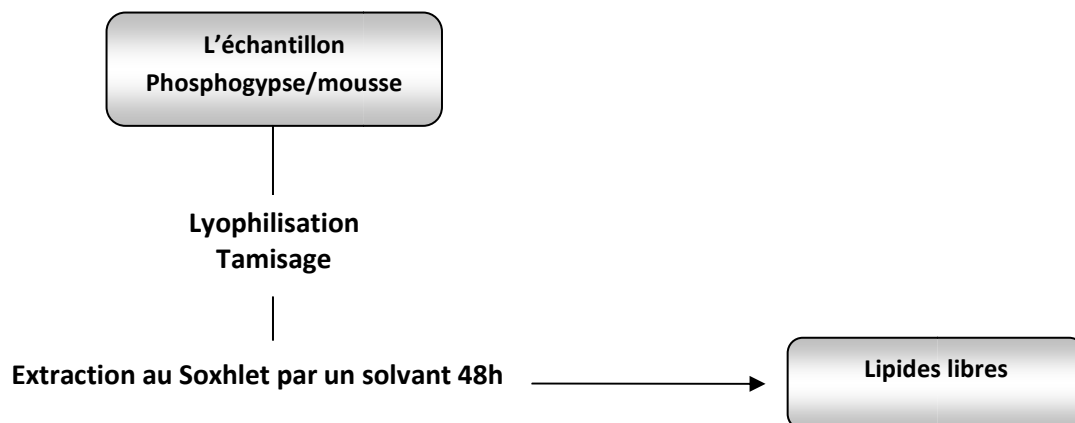


Figure II.3. Protocole d'extraction des lipides libres appliqué au laboratoire.

Le soxhlet est actuellement la méthode de référence en raison de sa simplicité et de son faible coût de mise en œuvre. L'appareillage se compose (figure II.4):

- D'un ballon en verre contenant le solvant d'extraction,
- D'une cartouche en cellulose contenant l'échantillon,
- D'un réfrigérant,
- D'un chauffe-ballon.

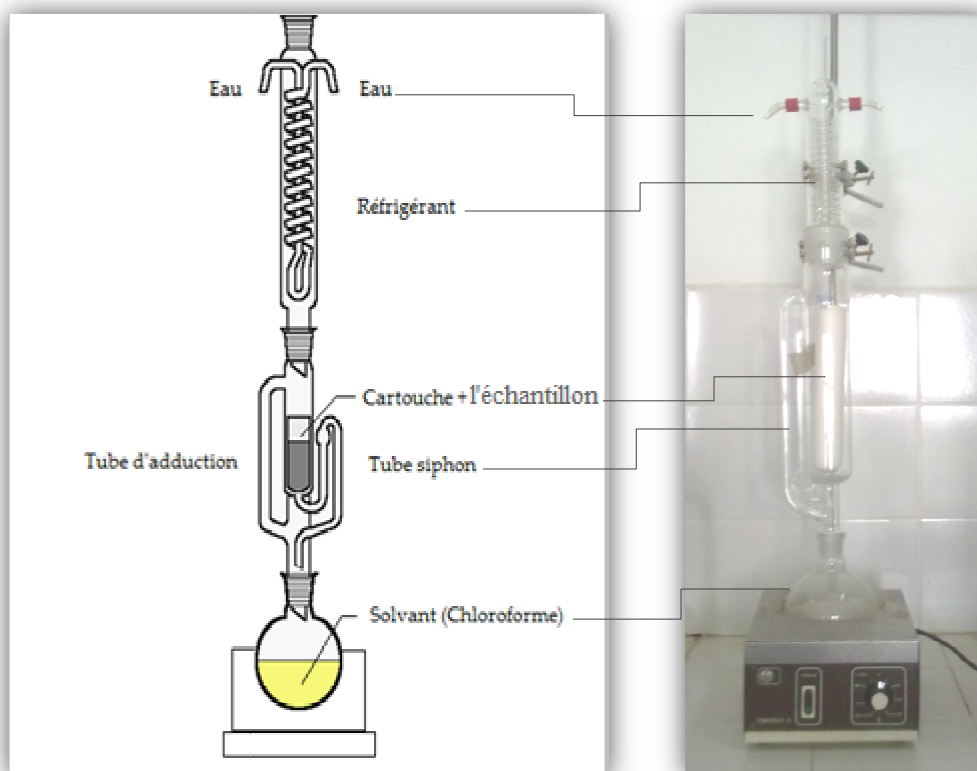


Figure II.4. Dispositif de l'extraction.

Le solvant d'extraction est porté à ébullition. Les vapeurs du solvant qui traversent le soxhlet, sont condensées au niveau du réfrigérant et s'écoulent au travers de l'échantillon dans la cartouche. Ce système de distillation-condensation assure au solvant une circulation en continu dans l'échantillon. Un siphon permet au solvant de s'écouler de la cartouche pour retourner dans le ballon. Après évaporation du solvant (évaporateur rotatif) et séchage, l'extrait lipidique est pesé et stocké au froid avant son fractionnement.

II.2. Fractionnement des lipides extraits

La grande complexité de l'extrait lipidique, impose une pré-séparation par chromatographie d'affinité selon le protocole de Mc Carthy et Duthie (1962). Cette technique sur colonne de gel de silice imprégnée de potasse permet la séparation des lipides totaux en fraction neutre, acide et polaire.

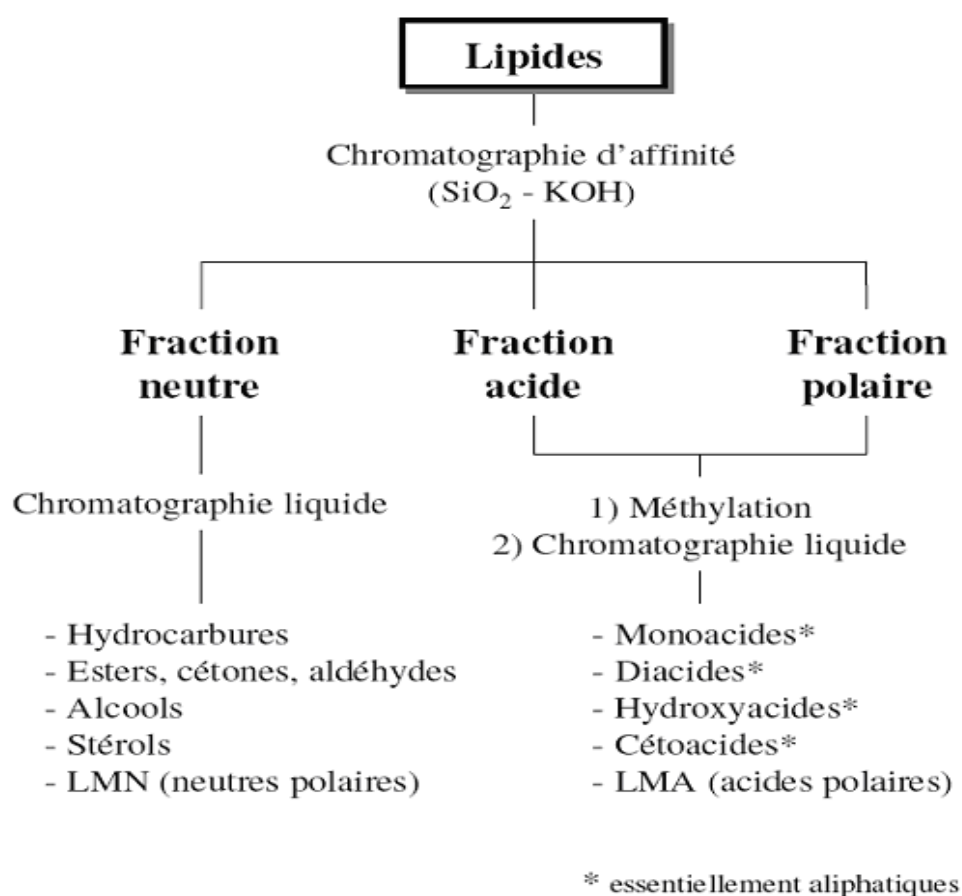
Les lipides neutres sont élués par l'éther diéthylique puis par le chloroforme. La potasse est alors neutralisée par une solution d'acide formique dans l'éther diéthylique. La fraction acide est éluee par l'éther puis par le chloroforme. Les composés polaires, sont quant à eux extraits par un mélange méthanol/chloroforme, puis par le méthanol.

Les produits éventuellement adsorbés sont extraits au Soxhlet par un mélange méthanol/chloroforme. Un test en chromatographie sur couche mince (CCM) permet de vérifier la réussite de la séparation. Les lipides sont réunis en trois fractions selon leur polarité: une fraction neutre et une fraction acide / polaire.

La fraction neutre est séparée sur gel silice en plusieurs familles, éluées par des mélanges d'éther de pétrole et d'éther diéthylique de polarité croissante (voir partie expérimentale sur la MO dans l'annexe). Après CCM, les fractions chromatographiques obtenues sont réunies en fonction de leur composition. Les alcools et les stérols sont analysés par GC/SM après acétylation. Les composés qui ne migrent pas par CCM sont des composés les plus polaires, correspondent aux lipides macromoléculaires neutres (LMN) (figure II. 6).

La fraction acide est additionnée avec la fraction polaire. Le mélange est méthylié par le TMS-diazométhane (Hachimoto et al., 1981). Un fractionnement par Chromatographie sur gel de silice est effectué pour dériver les acides en esters méthyliques et également pour libérer les composés piégés par liaison hydrogène intermoléculaire dans la fraction polaire (Amblès et al., 1991). Les composés ne migrant pas en CCM correspondent aux lipides macromoléculaires acides (LMA) (figure II.7).

La figure II.5, représente le protocole simplifié de séparation des lipides. Les composés de la fraction neutre et acide de faible polarité sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/SM), puis identifiés par leur temps de rétention et à l'aide des spectres de masse en comparant avec les spectres de composés de référence.



étoFigure II.5. Protocole de séparation des lipides.

(LMN : lipides macromoléculaires neutres ; LMA : lipides macromoléculaires acides)

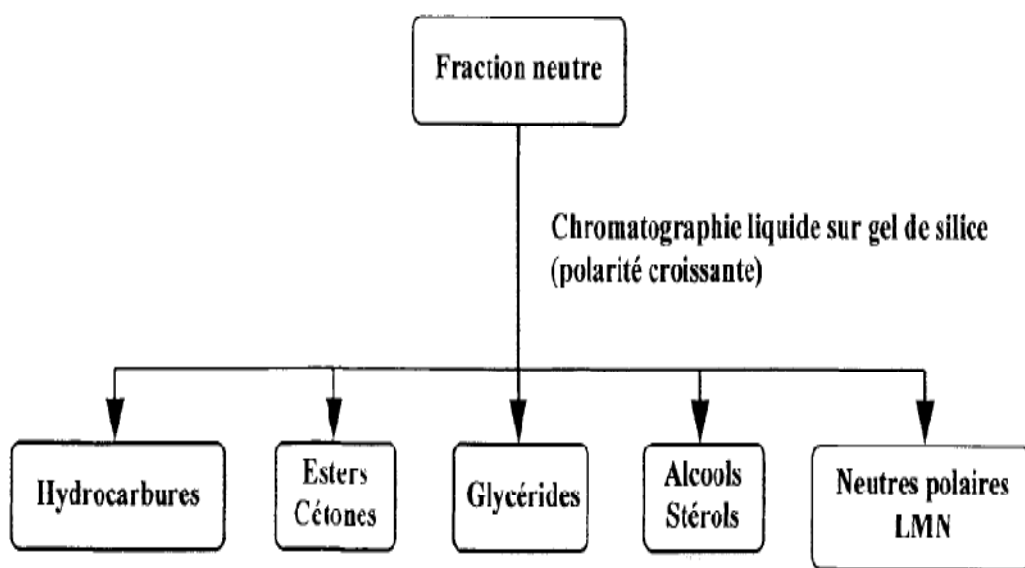


Figure II.6. Analyse chromatographique de la fraction neutre.

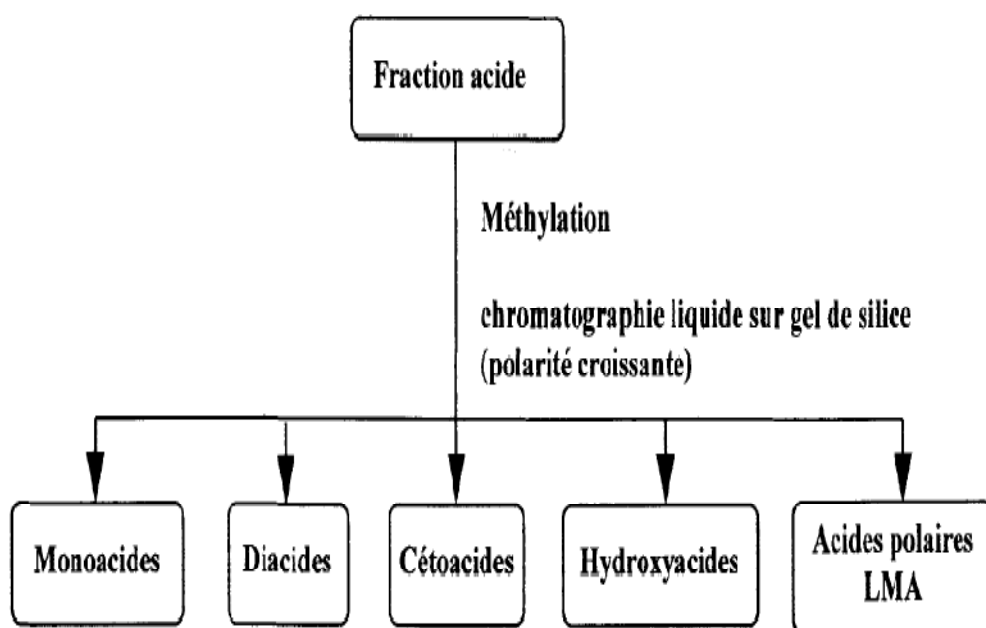


Figure II.7. Analyse chromatographique de la fraction acide.

III. Les techniques d'analyse chromatographique et la pyrolyse

Les dernières décennies ont vu un large développement de méthodes d'analyse de la matière organique (MO), et notamment de méthodes spectroscopiques permettant d'accéder à une information de niveau moléculaire (Hatcher et al., 2001). Sans omettre la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui par son importance et sa spécificité mérite une place à part, parmi ces approches figurent au premier chef les couplages chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM). Outre leur application naturelle à des composés monomoléculaires dont elles permettent l'identification immédiate, ces techniques permettent aussi d'obtenir une information structurale sur des composés macromoléculaires via la dégradation thermique ou la pyrolyse.

III.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe trace GC ULTRA caractérisé par deux modes d'injection, liquide et gaz. Les conditions utilisées sont les suivantes :

- ✓ Débit de gaz vecteur (Helium) : 1ml/min
- ✓ Débit d'hydrogène : 30 ml/min
- ✓ Débit d'air : 400ml/min
- ✓ Température injecteur : 250°C
- ✓ Température détecteur : 250°C
- ✓ Programmation de température : température initiale de 60°C puis montée en température de 5°C/min jusqu'à 300°C pendant 20 min.

III.2. Couplage Chromatographie (CG/SM)

Les spectres de masse ont été réalisés soit en impact électronique EI (informations sur la structure moléculaire) soit en ionisation chimique CI en négatif et en positif (informations sur la masse moléculaire et la fragmentation de la molécule), par couplage CG-SM.

Le spectromètre est un appareil PolarisQ MS à trappe ionique couplé à un chromatographe en phase gazeuse Trace GC ULTRA avec une base de données NIST/EPA/NIH MASS SPECTRAL LIBRARY Version 2.0 a, build jul 1 2002.

Les conditions de chromatographie sont les mêmes que celles utilisées en chromatographie phase gaz.

En EI :

- ✓ Énergie de l'ionisation : 70 eV,
- ✓ Pression de gaz vecteur : 20 psi,
- ✓ Température injecteur : 300°C,
- ✓ Température source : 150°C,
- ✓ Température ligne de transfert : 280°C.

III.3. La pyrolyse ou la dégradation thermique

III.3.1. Définition

La pyrolyse est une technique importante pour l'étude des substances macromoléculaires, elle nous permet d'avoir des informations structurales rapides contrairement aux réactions de dégradations qui sont souvent longues et délicates à mettre en œuvre. Cette décomposition thermique se fait en absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène. Il s'agit du premier stade de transformation thermique après la déshydratation. Elle permet d'obtenir un solide carboné, une huile et un gaz. Elle débute à un niveau de température relativement bas (à partir de 200 °C) et se poursuit jusqu'à 1000 °C environ. Selon la température, la proportion des trois composés résultants est différente.

La technique de pyrolyse s'est montrée un allié utile pour l'investigation de la matière organique naturelle. Le processus pyrolytique appliqué à l'échantillon libère des composés qui présentent des informations sur le mélange initial (polymères) de la matière organique (Sicre et al., 1994).

La Py-CG-SM est aussi une des méthodes les plus utilisées pour l'étude par pyrolyse d'un échantillon: les composés libérés par la pyrolyse sont séparés par la chromatographie gazeuse et sont ensuite identifiés par spectrométrie de masse.

III.3.2. Le protocole de pyrolyse

Le système de pyrolyse utilisé au laboratoire permet de traiter des quantités importantes (1 à 2 g). Le dispositif expérimental est présenté sur la figure II.8.

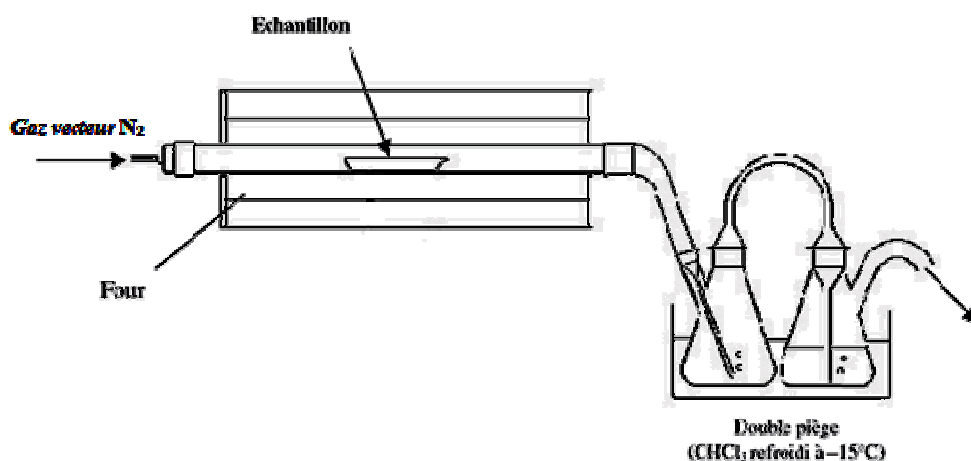


Figure II.8. Dispositif expérimental utilisé de pyrolyse.

Le dispositif de pyrolyse est composé d'un réacteur en acier inoxydable à l'intérieur duquel est placée une nacelle en céramique où des quantités d'échantillons broyés à 200µm de l'ordre de gramme ont été déposées. L'ensemble est introduit dans le four.

Le réacteur est balayé en permanence par un flux d'azote (5ml/min) traité par l'acide sulfurique et le gel de silice. Sa température est amenée en premier temps à 200°C avec une vitesse de 5°C/min où elle est maintenue pendant 1h. Les effluents sont recueillis dans un piège double contenant du chloroforme refroidi à -15°C.

Cette technique de pyrolyse permet d'obtenir une quantité de pyrolysat suffisante pour subir des opérations de séparation ultérieure.

Chapitre III : Résultats et discussion



Introduction

Dans cette partie seront présentés les résultats de la caractérisation physico-chimique des deux échantillons, le phosphogypse et l'échantillon mousse, avant d'aborder l'étude détaillée de la fraction lipidique des deux échantillons.

Rappelons que les lipides représentent une fraction facilement extractible mais complexe de par de la grande complexité des molécules qui la composent. Ils constituent par définition la part la plus importante de la matière organique qui est particulièrement représentative de l'activité des phosphates et de leurs propriétés. Les constituants ainsi extraits sont pour, une part, des lipides "**simples**" tels les hydrocarbures, les acides, les alcools et les stérols et d'autre part des lipides "**polaires**" ou complexes qui apparaissent constitués des macromolécules.

L'étude détaillée de différentes familles lipidiques présentes dans l'échantillon mousse et le phosphogypse permet, en outre, d'obtenir des indications importantes sur l'origine et l'impact de l'attaque acide sur le phosphate naturel.

I. Caractérisation physico-chimique des échantillons

I.1. pH, humidité et taux de la MO

Le pH mesuré est acide, il est de l'ordre de 2,4 pour l'échantillon mousse et de 2,8 pour le phosphogypse.

Le taux de l'humidité de l'échantillon mousse et du phosphogypse est respectivement de 15 et 16%.

La perte de masse observée lors du séchage à 120°C ne correspond pas uniquement à la perte d'eau mais aussi à l'évaporation de certaines matières organiques volatiles à partir de 60°C.

La teneur de la matière organique mesurée est de 6 % pour l'échantillon mousse et de 4% pour le phosphogypse.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus des analyses de caractérisation :

Tableau III.1. Caractéristiques physiques du phosphogypse et de l'échantillon mousse.

	pH	Humidité (%)	Matière Organique (%)
L'échantillon mousse	2,4	15 %	6%
Le phosphogypse	2,8	16%	4%

Selon les résultats ci-dessus, il apparaît clairement que les échantillons étudiés présentent des valeurs voisines, notamment pour le pH et le taux d'humidité. Concernant la teneur en matière organique, l'échantillon mousse contient plus de MO que le phosphogypse.

I.2. Analyse thermique

L'analyse thermique différentielle ATD couplée à l'analyse thermogravimétrique ATG (Figure III.1 et III.2) est effectuée avec une montée de température de 5°C/min, sous balayage d'air. Elle nous permet de déterminer le pourcentage d'humidité et de matière organique totale.

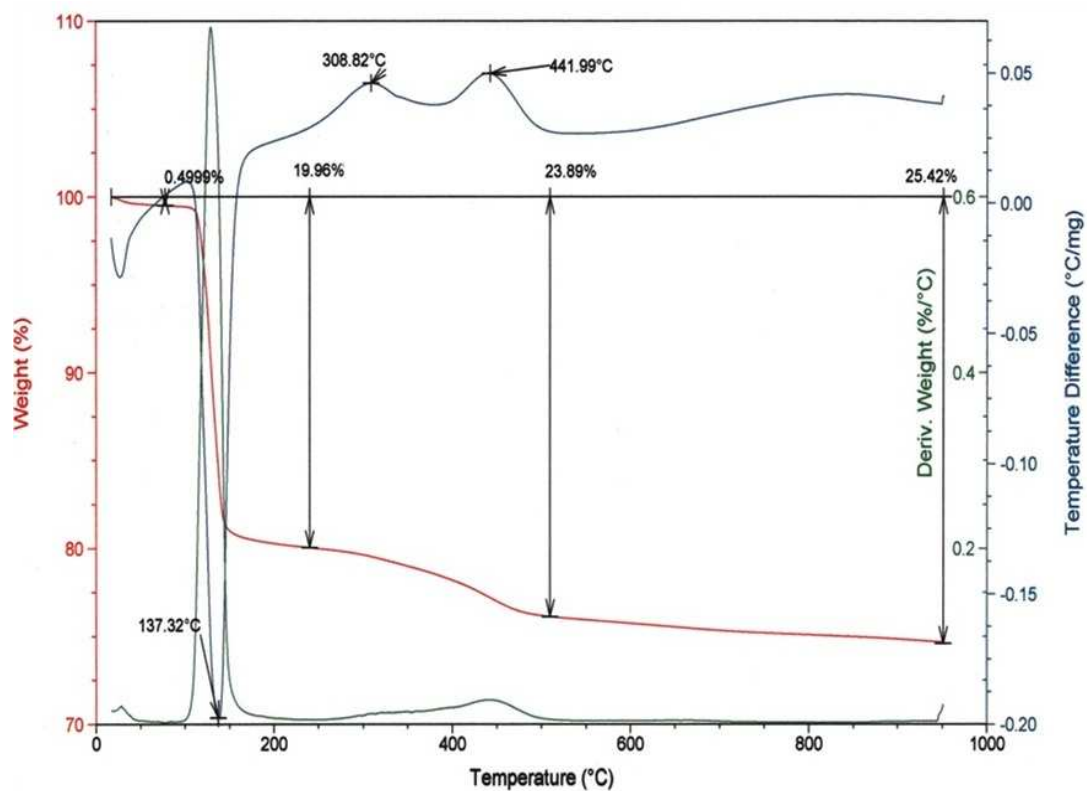


Figure III.1. Analyse thermique ATG et DSC de l'échantillon mousse sous air (5°C/min).

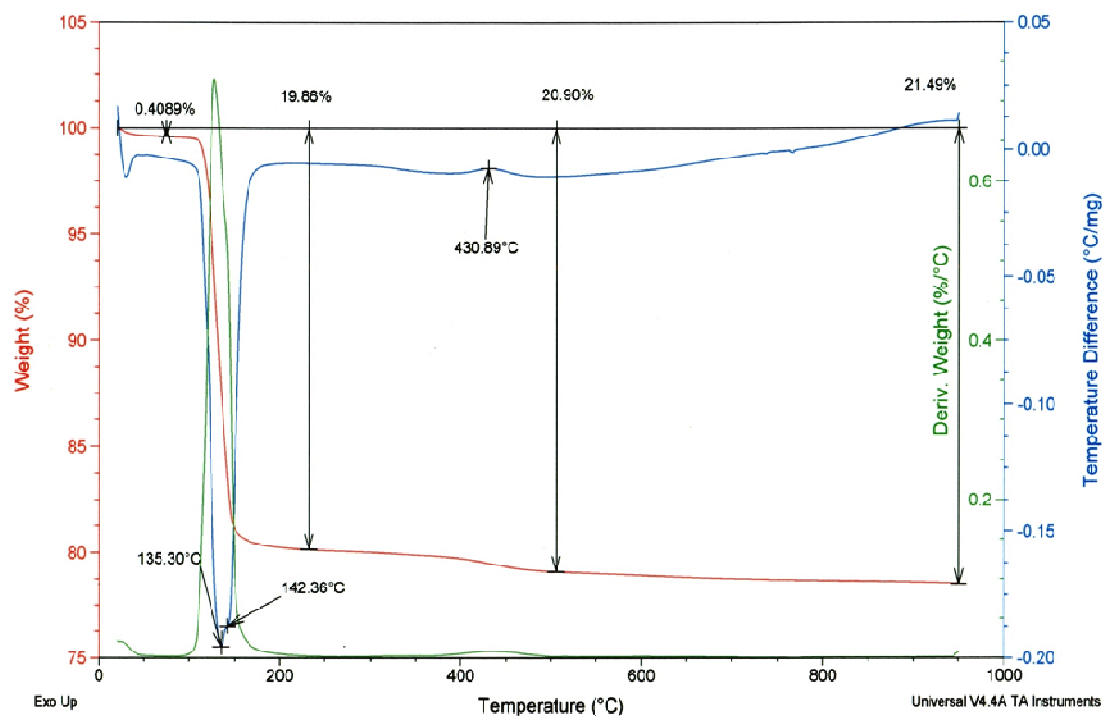


Figure III.2. Analyse thermique ATG et DSC du phosphogypse sous air (5°C/min).

L'étude thermogravimétrique indique une perte de poids totale d'environ 25% et 21% respectivement pour l'échantillon mousse et le phosphogypse.

Nous assistons à quatre pertes de poids :

- Entre 50°C et 100°C, il y a une légère perte, d'environ 0,4% due à l'humidité interne retenue au sein de la MO.
- Entre 100°C et jusqu' à 900°C, la courbe d'ATG indique plusieurs "accidents" correspondant à trois pertes de masse différentes. L'introduction de l'air favorise des réactions d'oxydation de la MO.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage des deux échantillons a permis de distinguer des pics importants sur la courbe.

Pour l'échantillon mousse (Figure III.1), nous remarquons une variation endothermique à 137°C due à la déshydratation de l'eau libre dans l'échantillon. Entre 200°C et 500°C, deux exothermes correspondent respectivement à l'oxydation de la matière organique volatile puis à l'oxydation de composés non volatils.

Alors que pour le phosphogypse (Figure III.2), nous constatons deux endothermes situés à 135°C et 142°C correspondant à la déshydratation du gypse. Un exotherme enregistré à 430°C correspond à l'oxydation de la matière organique.

D'après l'analyse thermique de l'échantillon mousse, nous pouvons penser à l'existence de deux types de MO. Le premier type commence à se manifester à des températures voisines de 300°C. Cependant la dégradation du deuxième type commence à 400°C jusqu'à 500°C.

I.3. La spectroscopie IR

Le spectre infrarouge entre 4000 et 450 cm^{-1} de l'échantillon mousse et du phosphogypse sont représentés respectivement sur les figures III.3 et III.5.

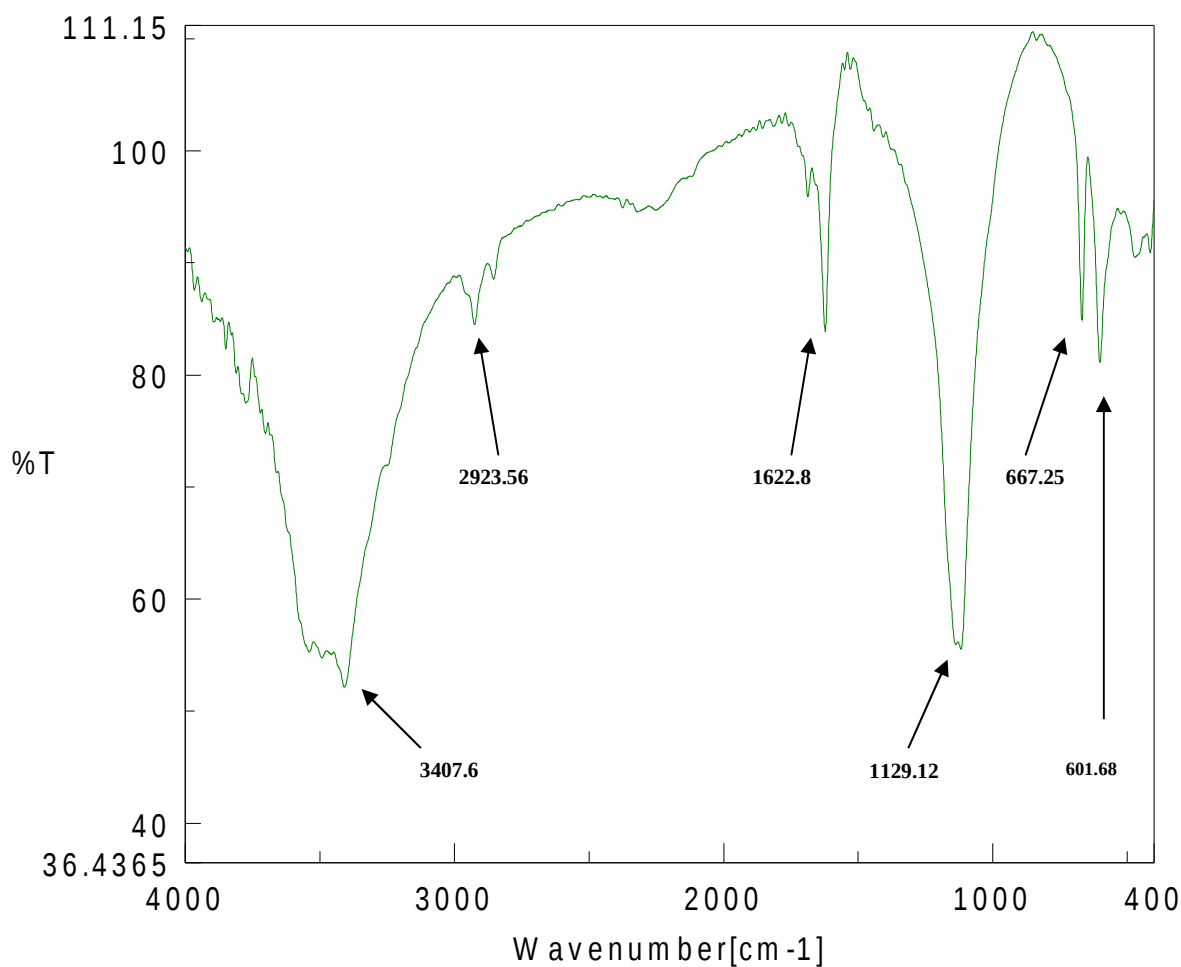


Figure III.3. Spectre Infrarouge de l'échantillon mousse.

Les principales bandes identifiées dans le spectre infrarouge de l'échantillon mousse sont :

- Les bandes de vibration à 602 et 668 cm^{-1} associées à la vibration SO_4 sont très effilées et très fortes.
- Une bande apparaît à 1129 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation P-O des ions phosphates ou bien à la vibration d'élongation S-O des ions sulfates.

- Une bande apparaît à 1622.8 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence de la liaison O-H de l'eau.
- Une bande large et intense apparaît aux environs de 3407 cm^{-1} caractérise la présence des groupements hydroxyles (molécules d'eau, alcools, acides ...).
- Une bande d'élongation et de vibration C-H à 2923 cm^{-1} qui prouve la présence des composés hydrocarbonés.

Comme le montre le spectre ci-dessous (Figure III.4), la calcination de l'échantillon mousse à 500°C a provoqué la perte de la totalité de la matière organique libre et complexe présente dans l'échantillon. Les bandes à 671 et à 593 cm^{-1} n'ont subi aucun changement, ce qui rend possible son attribution à la matrice minérale.

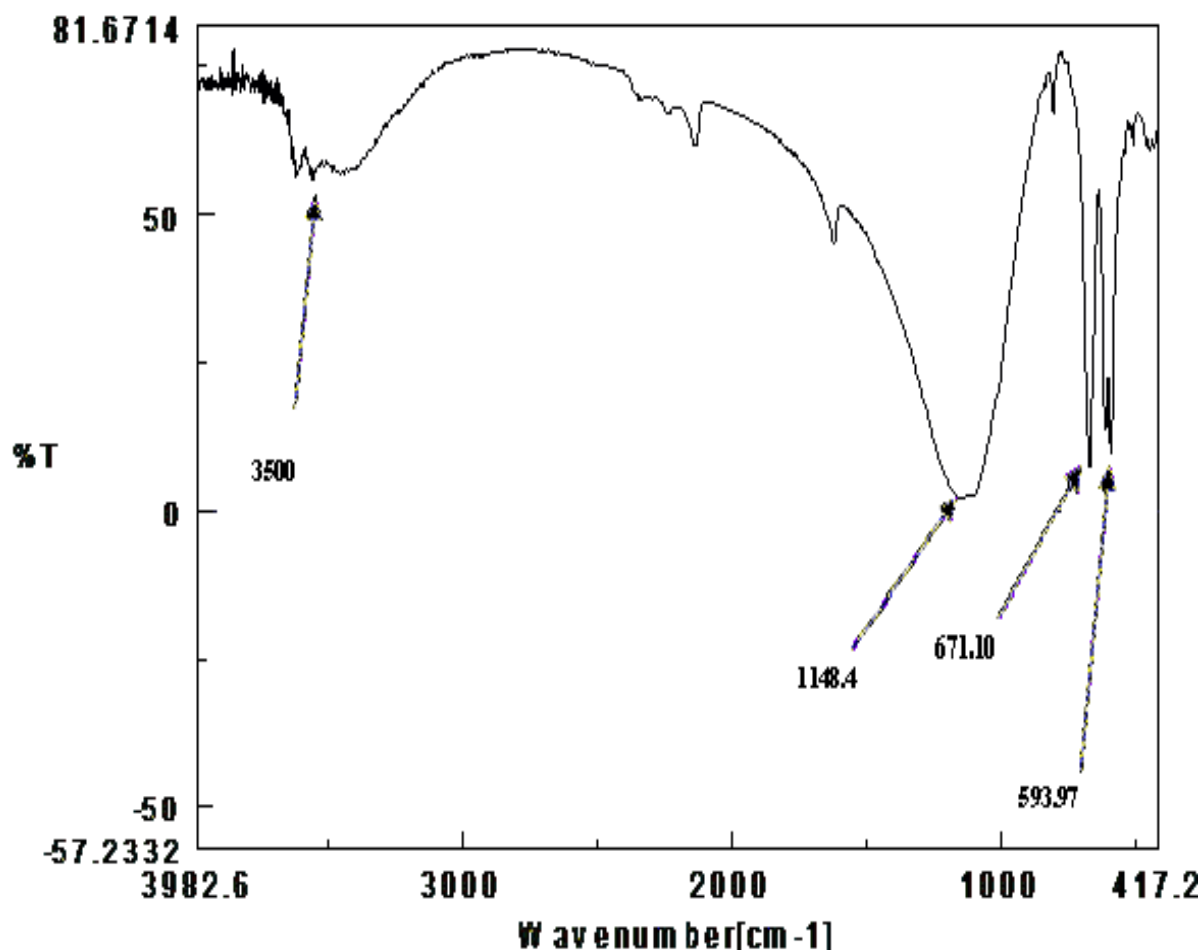


Figure III.4. Spectre Infrarouge de l'échantillon mousse à 500°C .

La figure III.5 représente les spectres infrarouges entre 4000 et 450 cm^{-1} du phosphogypse à 40°C.

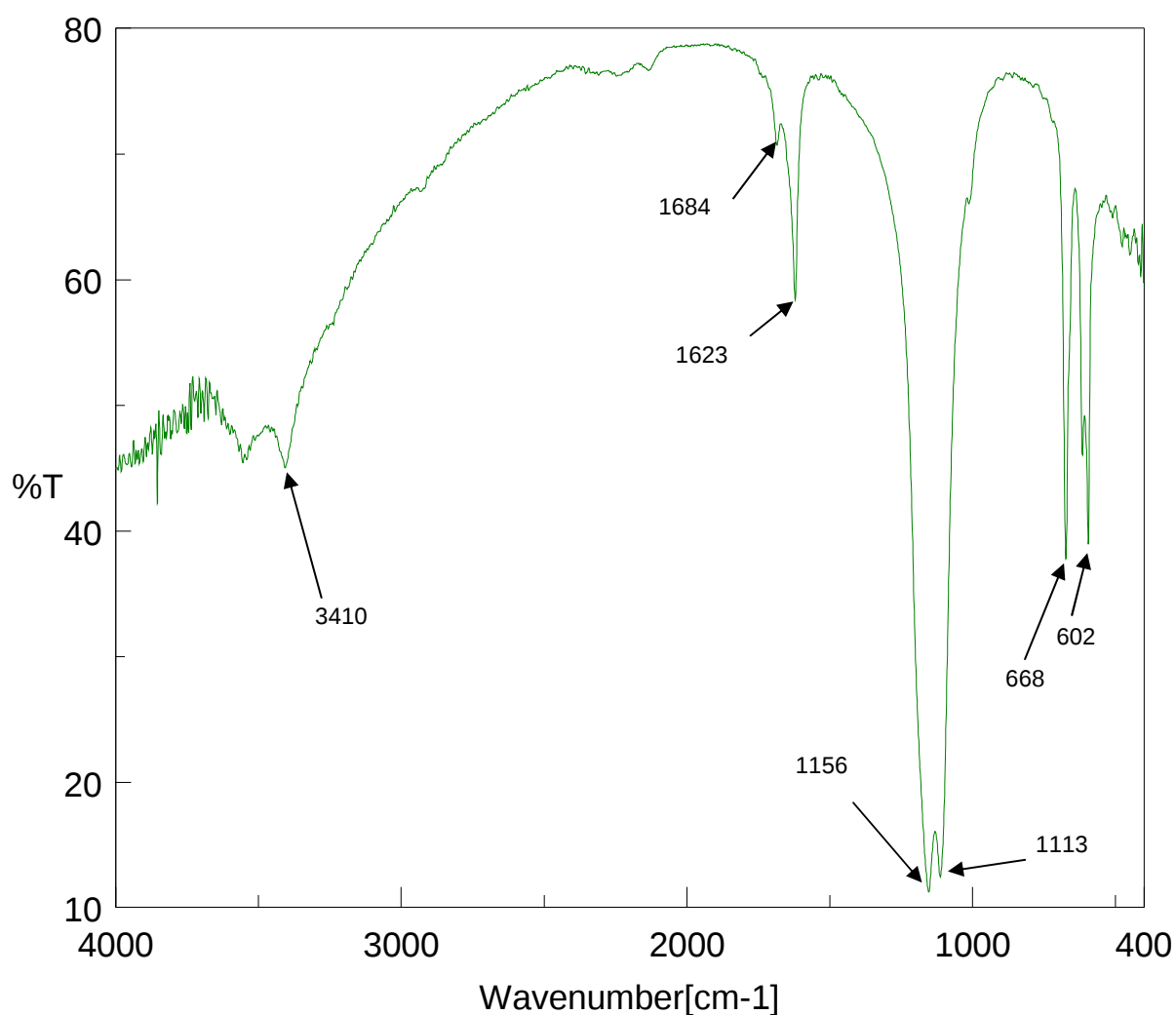


Figure III.5. Spectre infrarouge du phosphogypse à 40°C.

Les différentes bandes de vibrations associées au phosphogypse sont détectées :

- Les vibrations de longueur d'onde à 602 et 668 cm^{-1} associées à la vibration ν_4 SO_4 sont très effilées et très fortes.
- La vibration de longueur d'onde à 1004 cm^{-1} qui est associée à ν_1 SO_4 est à peine marquée.

- Les bandes de vibration ν_3 SO_4 à 1113 et 1150 cm^{-1} qui sont très marquées et très importantes.
- Les bandes de vibration de l'eau apparaissent à 1623 et 1684 cm^{-1} pour ν_2 H_2O .
- La bande à 1623 cm^{-1} est assez marquée, celle à 1684 cm^{-1} est plus faible ainsi que les bandes à 3545 et 3404 cm^{-1} sont celles de ν_1 H_2O .

I.4. Diffraction des rayons X

Les informations obtenues à partir de diffractogramme de rayon X de l'échantillon mousse et du phosphogypse sont illustrées dans la figure III.6. Aucune phase cristallisée n'est visible, toutes les raies observées sont attribuées au sulfate de calcium dihydraté : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pour l'échantillon mousse, les trois principales raies se situent à environ $2\theta = 12^\circ$, 23° et 29° . De même pour le phosphogypse.

La présence de ces raies dans l'échantillon mousse montre que ce dernier n'est qu'un type de phosphogypse ayant une teneur plus ou moins important en matière organique.

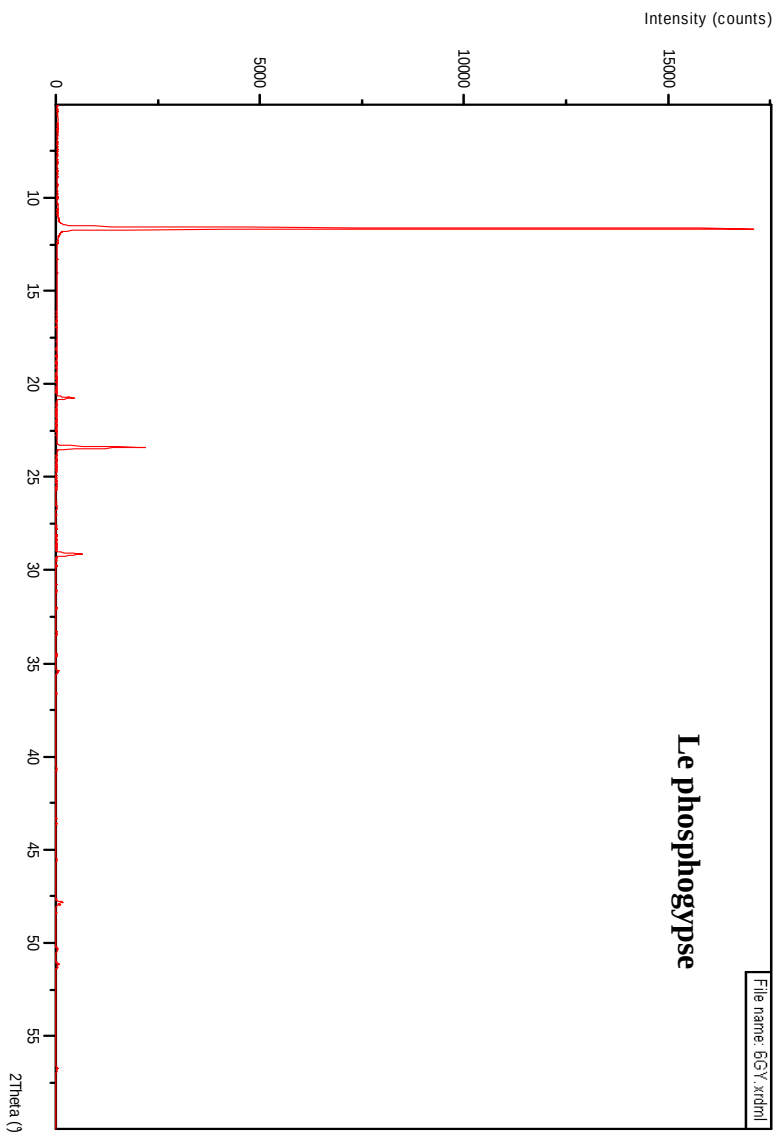
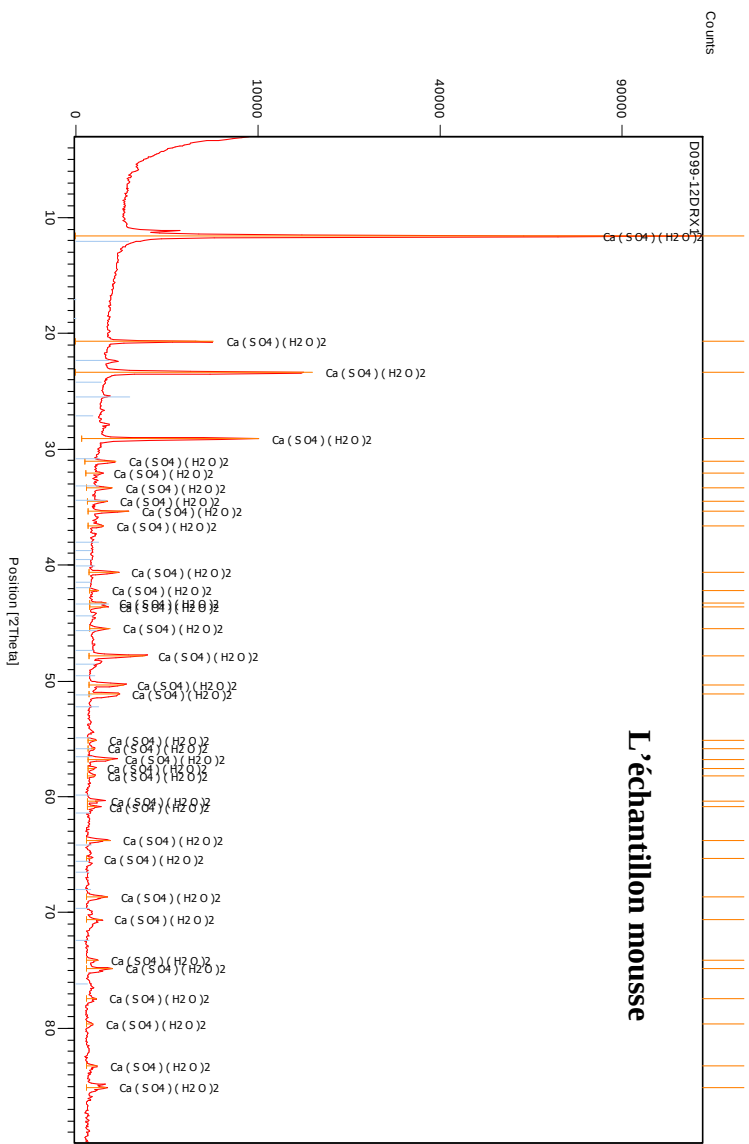


Figure III.6. DRX des échantillons bruts : l'échantillon mousse et le phosphogypse.

I.5. Analyse élémentaire

Vu des contraintes techniques, nous n'avons pas pu réaliser l'analyse élémentaire «CHNS-O» permettant la détermination du carbone C, l'hydrogène H, l'azote N, le soufre S et l'oxygène O. En effet le Tableau III.2 reprend les gammes de concentrations en éléments métalliques.

Tableau III.2. Analyse élémentaire de l'échantillon étudié.

Elément	Ca	S	P	Na	Al
Teneur en %	17.172	20.831	0.443	0.300	0.110
Elément	Cl	Si	Mg	Fe	As
Teneur en ppm	805.115	571.442	109.205	44.088	2.948

Le fer, l'aluminium, le calcium en plus de la silice sont les éléments prépondérants de sédiments. Concernant notre échantillon, l'analyse chimique du phosphogypse indique la présence majoritaire de calcium et de soufre ce qui explique les raies du sulfate de calcium observées au DRX, ainsi que la présence de quelques traces d'aluminium, le phosphore et le sodium provenant respectivement de Al_2O_3 , de P_2O_5 et de Na_2O . Nous constatons également la présence non négligeable de Si, de Mg et de Fe due essentiellement aux impuretés provenant des minéraux siliceux sous différentes formes : quartz (SiO_2), l'opale ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium.

Tous ces paramètres permettent d'évaluer l'état de dégradation d'un déchet. En revanche, utilisés seuls, ils semblent insuffisants pour déterminer l'état de stabilisation des déchets. C'est pourquoi une étude plus intrinsèque de la MO a été réalisée en appliquant les protocoles de fractionnement. En effet, compte tenu de l'évolution de cette matière organique au cours du temps, de nombreux auteurs ont mis en évidence l'intérêt d'étudier cette matrice comme un indicateur de dégradation et/ou de stabilisation des déchets (Labanowsky et al., 2003 ; François et al., 2006).

II. Caractérisation globale des lipides

Après extraction des lipides des échantillons par soxhlet. La solution est évaporée à l'évaporateur rotatif. L'extrait restant est dissous dans le minimum de solvant puis récupéré dans un pilulier. La masse des lipides est mesurée plusieurs jours jusqu'à obtention d'une masse stable. Les extraits lipidiques totaux avant d'être fractionnés selon le protocole décrit par Mc Carthy et Duthie, ils se caractérisent par la spectroscopie Infra-rouge et la RMN.

II.1. Analyse par RMN

La figure III.7 représente la RMN¹H des lipides libres de l'échantillon mousse et du phosphogypse. L'analyse par la RMN¹H fournit des spectres quasiment identiques pour les deux échantillons. Ils montrent que les lipides ont une structure hautement aliphatique par la présence des pics entre 0,8 et 4 ppm attribuables à CH₃, CH₂ et CH. Le pic autour de 7,26 ppm, n'est qu'un pic parasite du au solvant utilisé (CDCl₃).

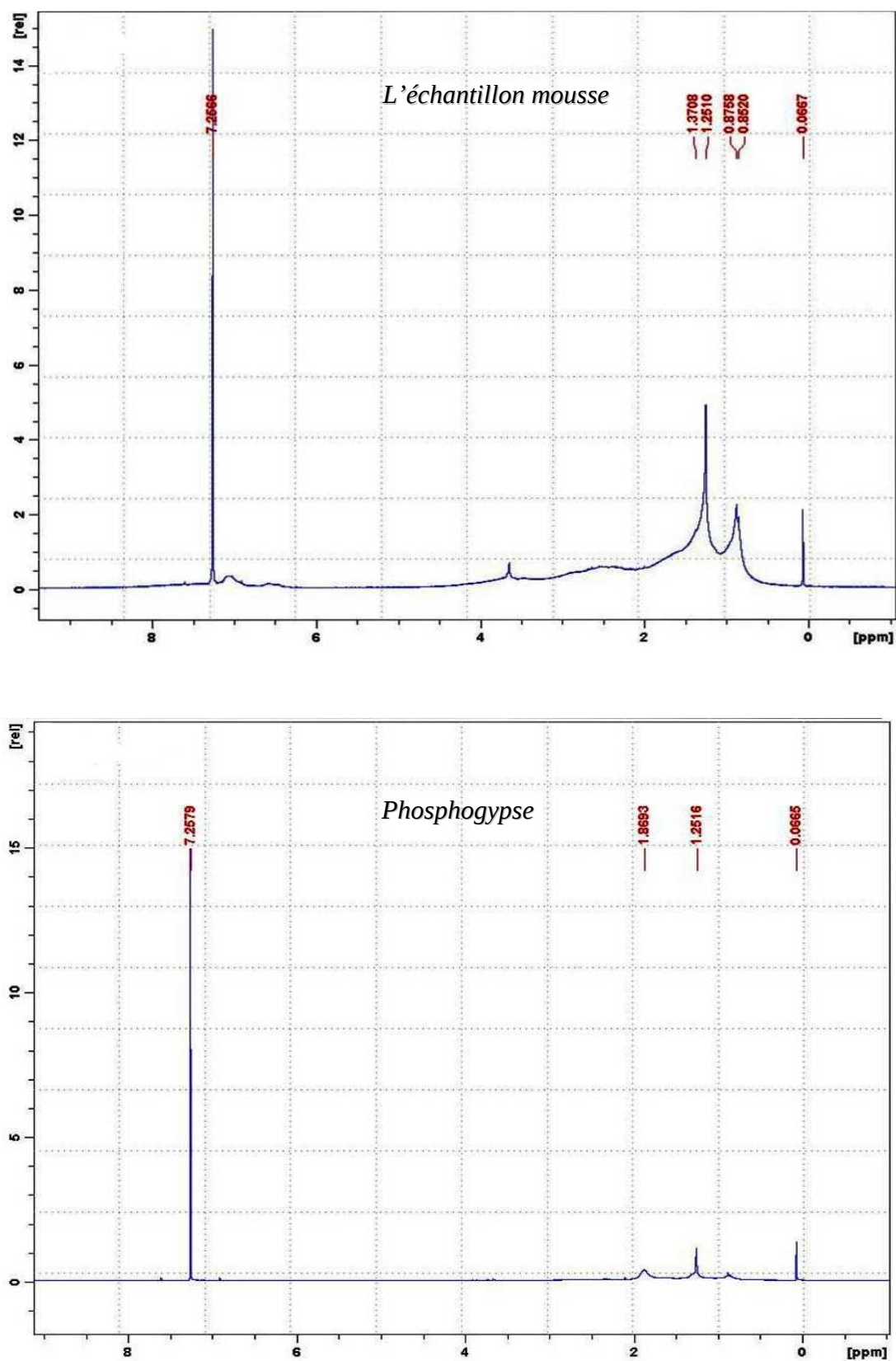


Figure III.7. Spectre RMN ^1H des lipides totaux de l'échantillon mousse et du phosphogypse.

II.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges des lipides totaux des deux échantillons sont représentés sur la figure III.8. Les principales bandes observées pour l'échantillon mousse sont:

- Une bande d'absorption vers 3435 cm^{-1} , caractéristique du groupement hydroxyle OH d'alcools.
- Les bandes situées entre 3000 et 3100cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des groupements aromatiques ou vinyliques apparaissent sous forme d'absorption dans la région $3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Cependant, leur intensité est souvent faible.
- Les bandes observées entre 900 et 600 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de déformation des liaisons C-H aromatiques, peuvent renseigner sur leur type de substitution. Ces bandes d'absorption peuvent cependant être superposées à d'autres vibrations du fait de la complexité du matériau étudié [8, 54 in thèse de khaddor].
- La bande relevée vers 1450 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation C-H des groupements $-\text{CH}_2$ et/ou CH_3 . Les bandes situées à 1449 et 1377cm^{-1} sont dues au mode de déformation spécifique des groupements méthyles ($-\text{CH}_3$).
- Une vibration de valence aux environs de 1634 cm^{-1} est due aux groupements $\text{C}=\text{O}$ appartenant à la fonction ester ou acide. Il faut noter également que l'absorption dans cette région peut être attribuée à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ des cétones et aussi à la double liaison $\text{C}=\text{C}$ des oléfines et des cycles aromatiques.
- L'absorption à 1706 cm^{-1} est due à la vibration de valence $\text{C}=\text{O}$ des groupements carbonyles des acides saturés.
- Les bandes situées entre 1100 et 1300 cm^{-1} , sont rattachées à la vibration de valence de la liaison C-O des fonctions esters ou acides.
- L'absorption due à la vibration de la liaison C-O de la fonction éther est observée vers 1040 cm^{-1} . Dans cette région la fonction éther est de type alkyl (C-O-C).

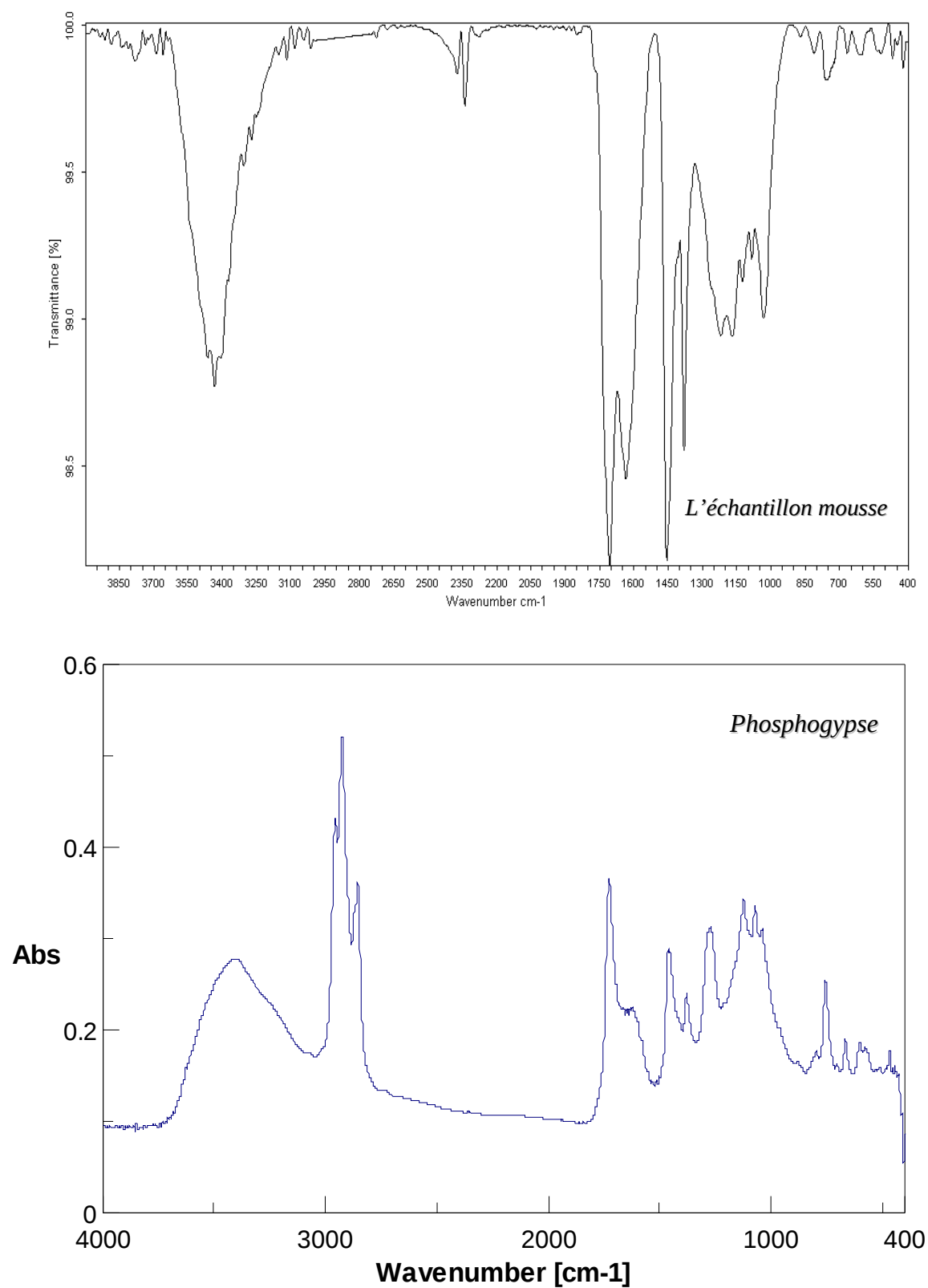


Figure III. 8. Spectres Infrarouges des lipides totaux de l'échantillon mousse et du phosphogypse.

Les principales bandes observées pour le phosphogypse sont les suivantes :

- Une bande généralement large se situe autour de 3409 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons O-H.
- Les trois bandes, de forte intensité, situées entre 3000 et 2800 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des groupements alkyles ($-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2$ $-\text{CH}$).
- La bande vers 1455 cm^{-1} correspond à une vibration de déformation C-H des groupements $-\text{CH}_2$ et/ou $-\text{CH}_3$.
- L'absorption du groupe C=O apparait aux environs de 1628 cm^{-1} , appartenant aux bandes des groupements carboxyliques et ses dérivés.
- Le spectre montre aussi une forte bande d'absorption à 1727 cm^{-1} causée par les vibrations de valence C=O.
- Les bandes d'absorption situées entre 1040 et 1300 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C-O peuvent être attribuées aux fonctions esters ou acides.
- Les bandes qui apparaissent entre 900 et 650 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation des liaisons C-H.

De l'analyse de spectre I.R, il est clair que les échantillons étudiés présentent une prédominance marquée de composés aliphatiques, ce qui confirme l'analyse par RMN. Les intensités des bandes relatives aux groupements aromatiques apparaissent très faibles.

III. Séparation des lipides totaux

Afin de faciliter les analyses, les lipides sont dans un premier temps séparés selon la méthode de Mc Carthy et Duthie (1962) en fraction dite neutre, acide et polaire. Les différentes familles de composés sont ensuite isolées, éventuellement dérivées (acétylées et méthylées) puis analysées par GC/MS.

III.1. Séparation des neutres, acides et polaires

L'extrait lipidique est séparé en trois fractions sur une colonne de silice imprégnée de potasse: nous obtenons donc la fraction neutre (FN), la fraction acide (FA) et la fraction polaire (FP).

Les trois fractions sont pesées après évaporation du solvant sous vide puis séchées sur bain-marie jusqu'à obtention de masses stables.

Le tableau ci-dessous représente les masses obtenues des différentes fractions ainsi que celle de lipides totaux et les pertes en pourcentages. Le tableau III.1 représente les quantités des trois fractions en mg et en pourcentage par rapport à la quantité des lipides totaux.

Tableau III.3. Le bilan massique des fractions neutres, acides et polaires en mg et en %.

	LT		FN		FA		FP		Pertes	
	E ₁ ¹	E ₂ ²	E ₁	E ₂	E ₁	E ₂	E ₁	E ₂	E ₁	E ₂
Masses en mg	1000	96	307,7	45	253	3	295,1	38	144,2	10
Pourcentages /LT	-----	-----	30,77	46,88	25,3	3,13	29,51	39,58	14,42	10,42

¹ E₁ : Échantillon mousse.

² E₂ : Échantillon phosphogypse.

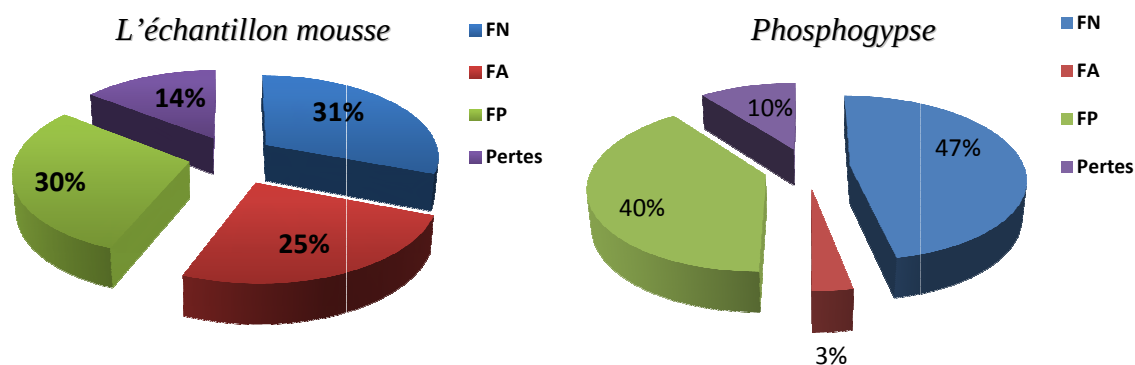


Figure III.9. Pourcentage massique des fractions neutres, acides et polaires par rapport aux lipides totaux.

Les résultats obtenus montrent que les fractions neutres et polaires dans l'échantillon mousse sont majoritaires et représentent chacune à peu près 30% des lipides totaux. Tandis que pour le phosphogypse, la fraction neutre est la plus abondante (environ 47%) suivie par la fraction polaire qui représente un pourcentage presque de 40%.

Notons aussi que la fraction acide constitue 25% de la masse totale des lipides de l'échantillon mousse, alors que pour le phosphogypse ne dépasse pas 4% de la quantité totale des lipides.

Dans le phosphate naturel, la teneur de la fraction acide dans les lipides est de 21 % (M. Khaddor, 1998). En revanche cette fraction dans les lipides du phosphogypse apparaît très faible. Ceci peut être dû à une transformation des fonctions acides lors de l'attaque acide. Les pertes correspondent à des composés polaires qui restent adsorbés dans la silice après la séparation.

Seules les fractions neutres et acides feront l'objet de ce travail, nous procéderons donc à une seconde séparation fine en présence de différents éluants de polarités croissantes.

III.2. Fraction neutre

La fraction neutre contient un très grand nombre de composés et des familles variées. La séparation en ses divers constituants s'effectue par chromatographie sur colonne de silice. L'élution est réalisée par des quantités croissantes d'éther diéthylique dans l'éther de pétrole avec les pourcentages suivants : 0, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 100%.

Après un test en chromatographie sur couche mince CCM, Les fractions de même polarité sont réunies et pesées. Les fractions neutres résultantes sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III.4. Les quantités de différentes fractions neutres en mg et en % après la séparation fine.

	L'échantillon mousse	Le phosphogypse
FN ₁	54,4 mg 20,92%	10,5 mg 23,3%
FN ₂	40 mg 15,38%	7 mg 15,5%
FN ₃	34,7 mg 13,34%	6 mg 13,3%
FNP	117,2 mg 45,07%	16,5 mg 36,7%
Les pertes	13,7 mg 5,26%	5 mg 11,2%

D'après la chromatographie sur couche mince de la fraction neutre on a pu déduire que :

- ↳ Les fractions éluées à 0%,6% et à 10% de l'éther diéthylique dans l'éther de pétrole correspondent aux hydrocarbures neutres de la fraction neutre.
- ↳ Les fractions éluées à 20% et à 30% de l'éther diéthylique dans l'éther de pétrole constituent la fraction FN₂.
- ↳ Les fractions éluées à 40%,50% et à 100% de l'éther diéthylique dans l'éther de pétrole correspondent aux alcools qui subiront une acétylation à l'anhydride acétique afin de les rendre identifiables par CG/SM, c'est la fraction FN₃.
- ↳ Les fractions éluées au chloroforme et au méthanol correspondent aux composés neutres polaires FNP.

III.3. Fraction acide

L'analyse des acides nécessitant leur estérification, la fraction acide est méthylée par le TMS-diazométhane, ou triméthylsilyldiazométhane, qui est commercialisé en solution (0,2M) dans l'hexane (Hashimoto et al., 1981) (voir partie expérimentale sur la MO dans l'annexe). Après méthylation, cette fraction peut être fractionnée de la même manière que la fraction neutre sur gel de silice.

IV. Caractérisation spectroscopique des différentes fractions neutres

La figure III.10 représente les spectres infrarouges des trois fractions FN_1 , FN_2 et FN_3 :

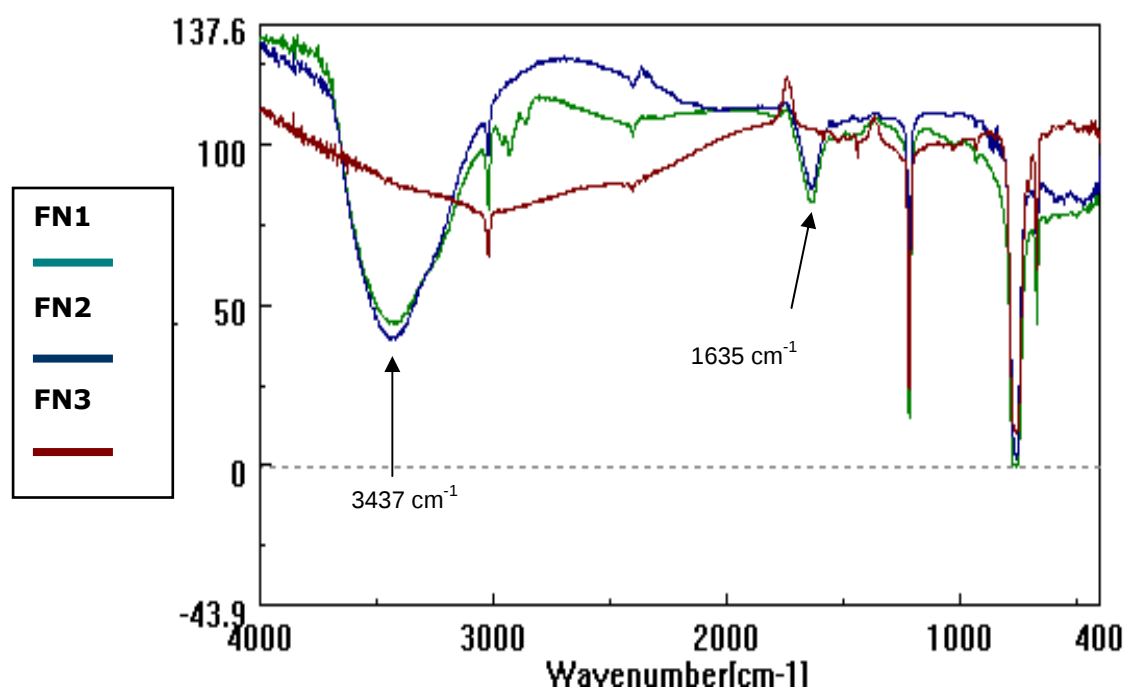


Figure III.10. Spectres infrarouges des fractions neutres.

Les fractions FN_1 et FN_2 présentent une bande large et intense aux environs de 3437 cm^{-1} caractéristique du groupement hydroxyle, ce qui prouve que ce groupement provient des alcools c'est le fait que dans le cas de la FN_3 où l'on a effectué l'acétylation des alcools, cette bande a totalement disparu.

La FN_1 présente trois bandes de faible intensité aux environs de 2961, 2928 et 2856 cm^{-1} caractéristiques des liaisons carbone hydrogène, les carbones étant hybridés sp^3 et sp^2 , ce qui explique la possibilité d'existence des hydrocarbures saturés et des alcènes.

L'existence de bandes à 1635 cm^{-1} dans chacune des fractions FN_1 et FN_2 caractérise la présence de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ par contre cette bande n'apparaît pas dans la fraction acétylée, celle-ci possède une bande faible à 1438 cm^{-1} attribuée à la déformation dans le plan du groupement méthyle.

V. Analyse des lipides

L'analyse a été effectuée, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM), sur les fractions neutres non-polaires et les fractions acides.

La fraction neutre non-polaire regroupe l'ensemble des sous fractions obtenues par élution dans l'éther de pétrole. Elles contiennent :

- Des hydrocarbures linéaires,
- Des hydrocarbures ramifiés et cycliques,
- Des méthylcétones, des alcools...

La fraction acide contient plusieurs séries d'acides carboxyliques (méthylés par le TMS-diazométhane). L'identification des composés est effectuée par rapport aux spectres de masses de références et parfois identifiés par leurs temps de rétention.

V.1. La fraction FN_1

V.1.1. Les hydrocarbures linéaires

Les hydrocarbures linéaires sont les n-alcanes et les n-alcènes. Les n-alcanes sont de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Ce sont des molécules linéaires à chaîne droite. Le nombre d'atomes de carbone peut varier de cinq jusqu'à quarante. Ils ont une structure moléculaire : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. Toutefois, les n-alcènes sont des composés insaturés linéaires comportant au moins une double liaison et ils ont pour formule générale C_nH_{2n} .

V.1.1.1. Les n-alcanes

La formation des n-alcanes est liée aux réactions de décarboxylation chimique ou biologique affectant les séries d'acides gras linéaires et ramifiées généralement à nombre pair d'atomes de carbone (Summons et al., 1988).

Les n-alcanes présents dans un milieu peuvent être spécifiques de leur origine :

- L'empreinte terrestre, liée aux plantes supérieures, se manifeste par une prédominance des n-alcanes à longues chaînes et à nombre impair de carbone ($n\text{-C}_{25}$, $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$, $n\text{-C}_{33}$, $n\text{-C}_{35}$) sur leurs homologues pairs (Simoneit et Mazurek, 1982).
- L'empreinte marine est marquée par la présence des n-alcanes à nombre impair de carbone ayant 15 à 23 atomes de carbone avec une présence importante des $n\text{-C}_{15}$ et $n\text{-C}_{17}$ qui sont particulièrement utiles comme indicateurs de contribution phytoplanctonique (Saliot, 1981).

Les n-alcanes représentent la plus grande partie des hydrocarbures saturés isolés à partir des extraits de nos échantillons, notamment dans la fraction FN_1 . Les distributions des hydrocarbures de l'échantillon mousse et du phosphogypse sont illustrées sur la figure III.11.

Dans les deux chromatogrammes, les distributions des n-alcanes sont majoritairement impaires. Ils sont identifiés dans la gamme $\text{C}_{15}\text{-C}_{33}$ dans les deux échantillons.

Le chromatogramme de l'échantillon mousse montre que la distribution des n-alcanes se fait selon un profil légèrement bimodal (fragmentogramme $m/z=57$) :

- L'un au niveau des alcanes $\text{C}_{15} - \text{C}_{21}$ avec l'alcane C_{18} dominant. Ils proviennent essentiellement d'une source algale phytoplanctonique et benthique dans le sédiment (Weete, J.D., 1976 ; Gonzalez, C., 1983).
- L'autre mode au niveau de l'ensemble $\text{C}_{22} - \text{C}_{33}$, plus important où la prédominance des chaînes à nombre impair de carbone et à haut poids moléculaire, notamment les hydrocarbures C_{25} et C_{27} . Cette imparité marquée est caractéristique d'une matière organique continentale dérivée des résines, des cuticules des végétaux supérieurs (Venkatesan et al., 1980 ; Colombo et al., 1989). Très souvent, un ou plusieurs composants prédominent : les plus fréquemment observés sont les C_{27} , C_{29} , C_{31} , C_{33} (Kolattukudy, 1980 ; Diné et al., 1990).

Alors que pour le phosphogypse, la distribution des n-alcanes apparaît en un seul mode majoritairement à nombre du carbone impair caractéristique d'une origine végétale. La figure III.12 et III.13 représente les spectres de masse en C₂₀ et C₂₄.

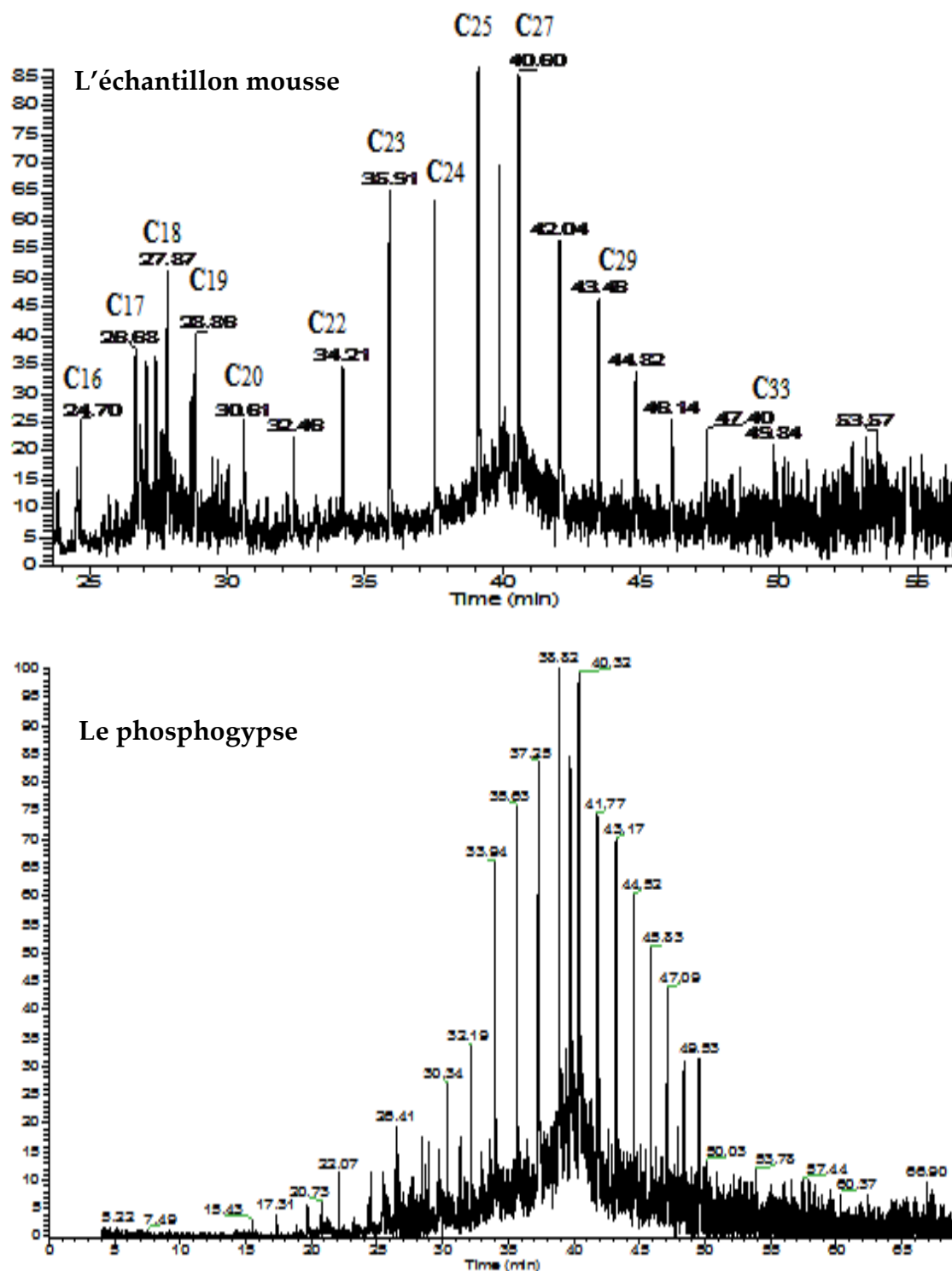


Figure III.11. Distribution des hydrocarbures linéaires

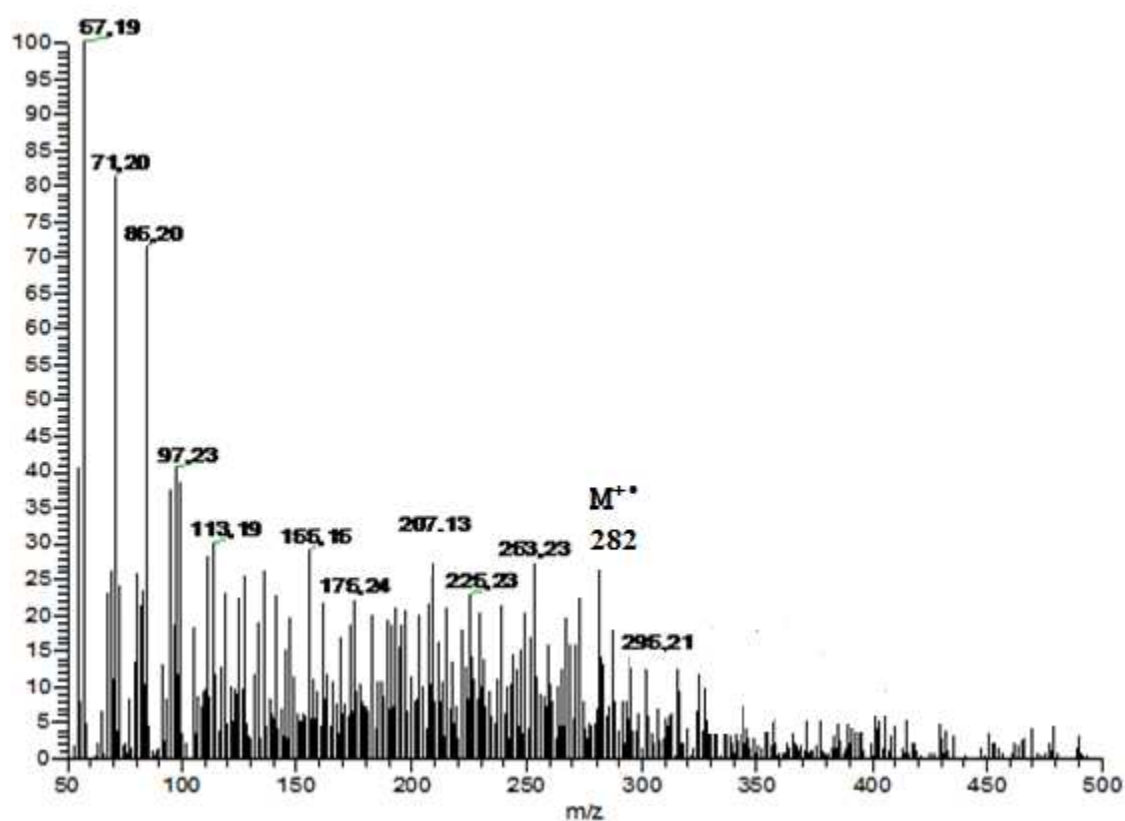


Figure III.12. Spectre de masse d'un hydrocarbure linéaire en C_{20} .

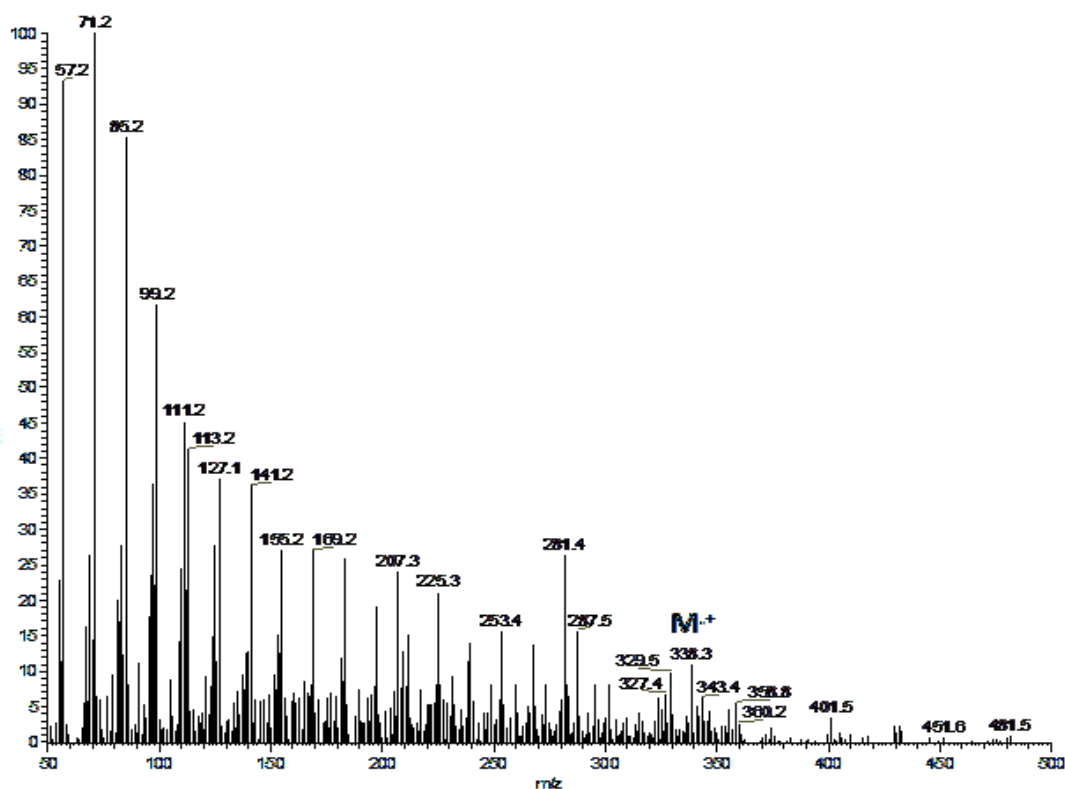


Figure III.13. Spectre de masse d'un hydrocarbure linéaire en C_{24} .

La présence de ces alcanes est le résultat de l'attaque acide sulfurique sur le phosphate naturel. La destruction de la matrice phosphatée favorise la libération de ce type d'hydrocarbures qui ont été piégés et /ou ils sont formés lors de la coupure des chaînes alkyles.

V.1.1.2. Les n-alcènes

La distribution des n-alcènes est présentée sur la figure III.14. Elle montre une présence unique des n-alcènes à nombre du carbone pair avec une prédominance n-alcènes en C₁₆. Ces alcènes sont formés lors de l'attaque acide. Généralement, les alcènes ne peuvent pas être présents dans le sédiment phosphaté (M. Khaddor, 1998 ; M. Khaddor et al., 1997). Leur présence dans les lipides extraits de l'échantillon mousse est la conséquence de la coupure de chaînes alkyles probablement due aux conditions de l'attaque et de température.

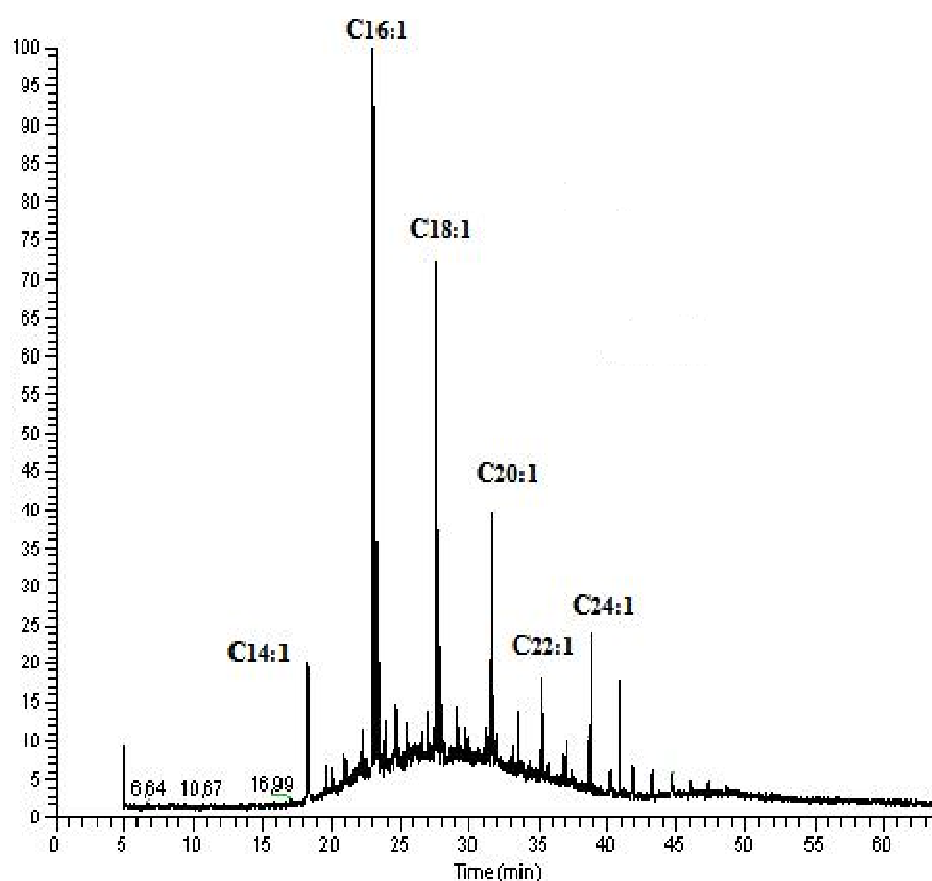


Figure III.14. Distribution des n-alcènes.

Les études menées sur la structure de la matière organique dans les phosphates ont montré la présence des hydrocarbures linéaires (M. Khaddor et al., 1997 ; M. Halim et al., 1997). Lors de l'attaque acide sulfurique concentrée, les n-alcanes sont libérés de la matrice du fait de la destruction du réseau phosphaté. Les n-alcanes peuvent avoir pour origine la rupture des chaînes alkyles comme le montre le schéma 1.

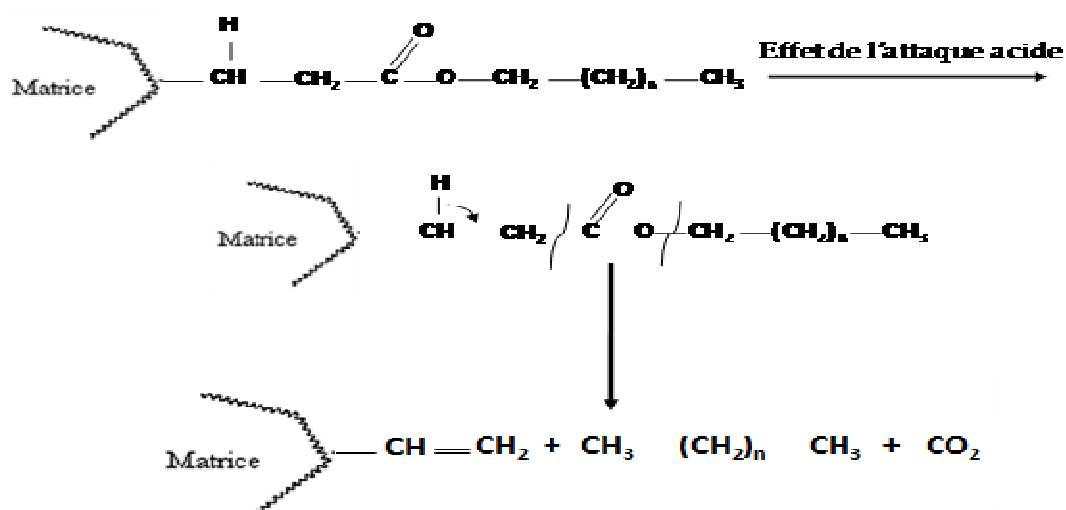


Schéma III.1. Mécanisme de formation de n-alcane.

La présence aussi des doublets alcanes/alcènes est généralement due à la rupture des chaînes alkyles (Schéma 2).

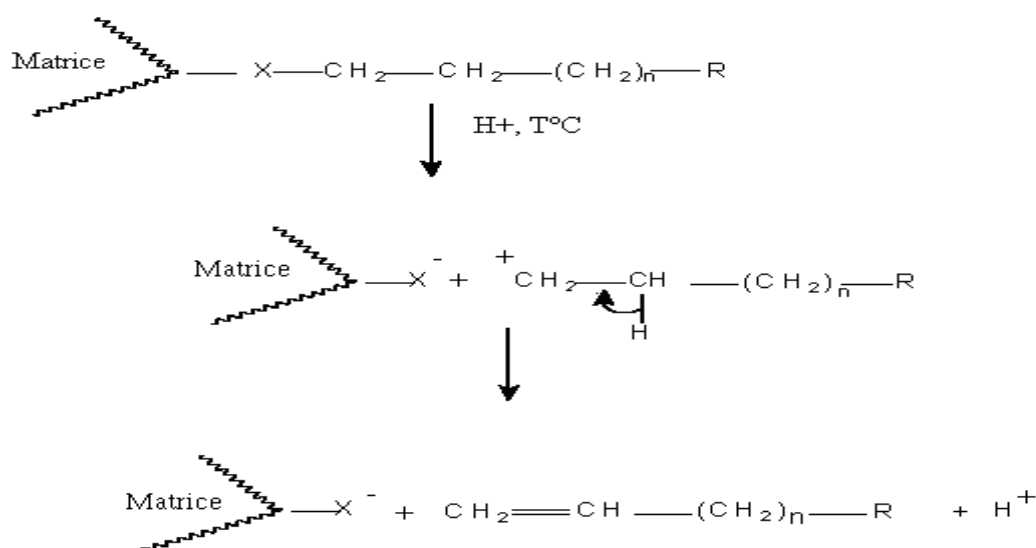


Schéma III.2. Mécanisme de formation des alcènes.

V.2. La fraction FN₂

V.2.1. Les hydrocarbures ramifiés et cycliques

Les alcanes ramifiés sont des molécules comportant une ou plusieurs chaînes latérales. Les isoprénoïdes en font partie. Ces derniers sont parmi les composés les plus abondants, notamment le pristane (iso-C₁₉:2, 6,10,14 tétraméthylepentadécane) et le phytane (iso-C₂₀:2,6,10,14 tétraméthylehexadécane) dans la fraction FN₂.

V.2.1.1. Les isoprénoïdes

a. Le pristane et le phytane

Le pristane et le phytane sont deux marqueurs géochimiques qui caractérisent la présence des végétaux chlorophylliens dans les sources de la matière organique (Blumer et al., 1963; Blumer et Thomas, 1965; Han et al., 1969). Ils résultent respectivement de l'oxydation et de la réduction du phytol lui-même originaire de l'hydrolyse de la chlorophylle (Tissot et Welt, 1978).

Maxwell et al., 1972 et Brooks et Maxwell, 1974 ont suggéré que la chaîne phytyle dans la chlorophylle peut évoluer de deux façons différentes en fonction du milieu de sédimentation durant la diagenèse.

Si le milieu est réducteur, le phytol incorporé dans les sédiments est réduit rapidement pour donner le dihydrophytol, puis une déshydratation et une hydrogénation conduisent au Phytane (même nombre d'atomes de carbone). En milieu oxydant, la fonction alcool est transformée en acide suivi d'une décarboxylation, dans la majorité des cas, le pristène généré peut subir une hydrogénation qui conduit au pristane, ce qui explique sa faible abondance.

Le pristène est un hydrocarbure ramifié appartenant aussi à la famille des isoprénoïdes, il est présent en quantité importante dans la plupart des sédiments anciens. Ce géomarqueur chimique peut avoir une origine algale (chaîne phytyle des algues) ou bactérienne (Archaeobacteria) dans le cas de sédiments riches en soufre (Volkman, 1986; Rowland, 1990).

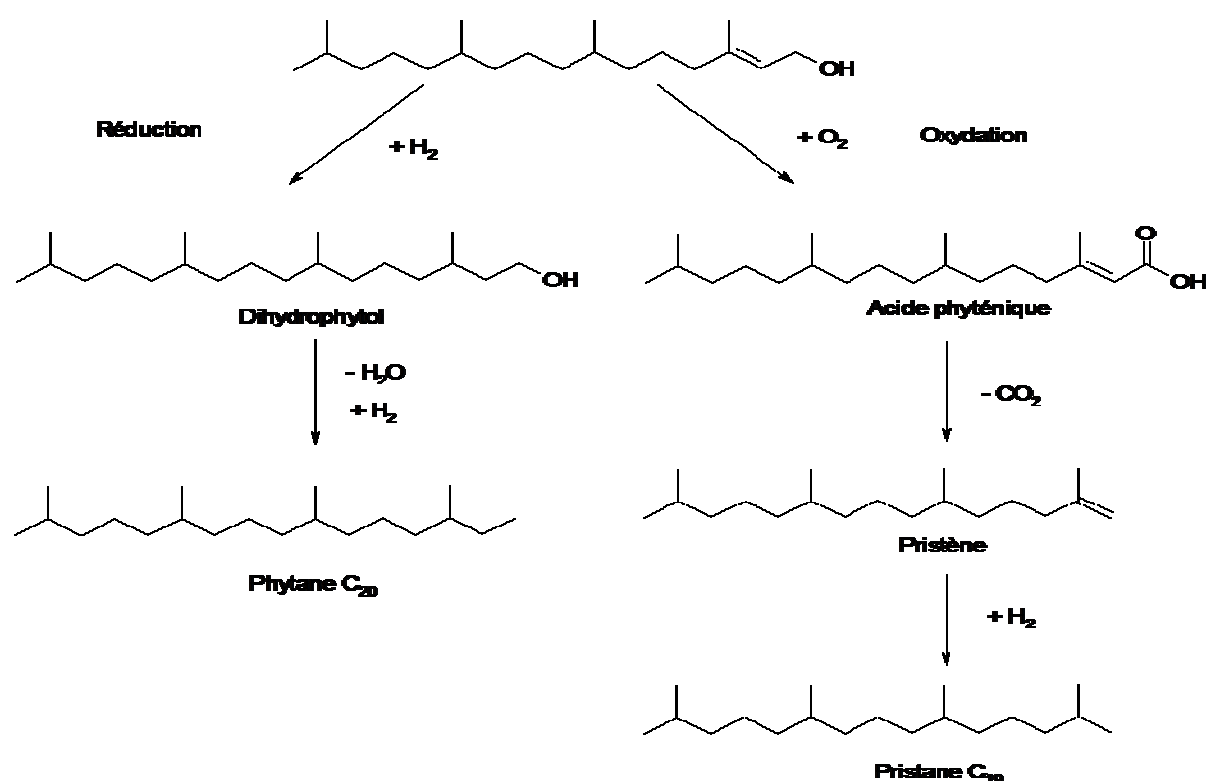


Figure III.15. Mécanisme d'obtention de pristène et de phytane à partir du phytol.

Le pristène est parmi les composés présents dans notre extrait (FN₂ de l'échantillon mousse) en faible quantité. Dans le courant ionique illustré dans la figure III.16, il apparaît à un temps de rétention RT=47.47 min, c'est un isoprénoïde (dérivé des terpènes) d'origine végétale.

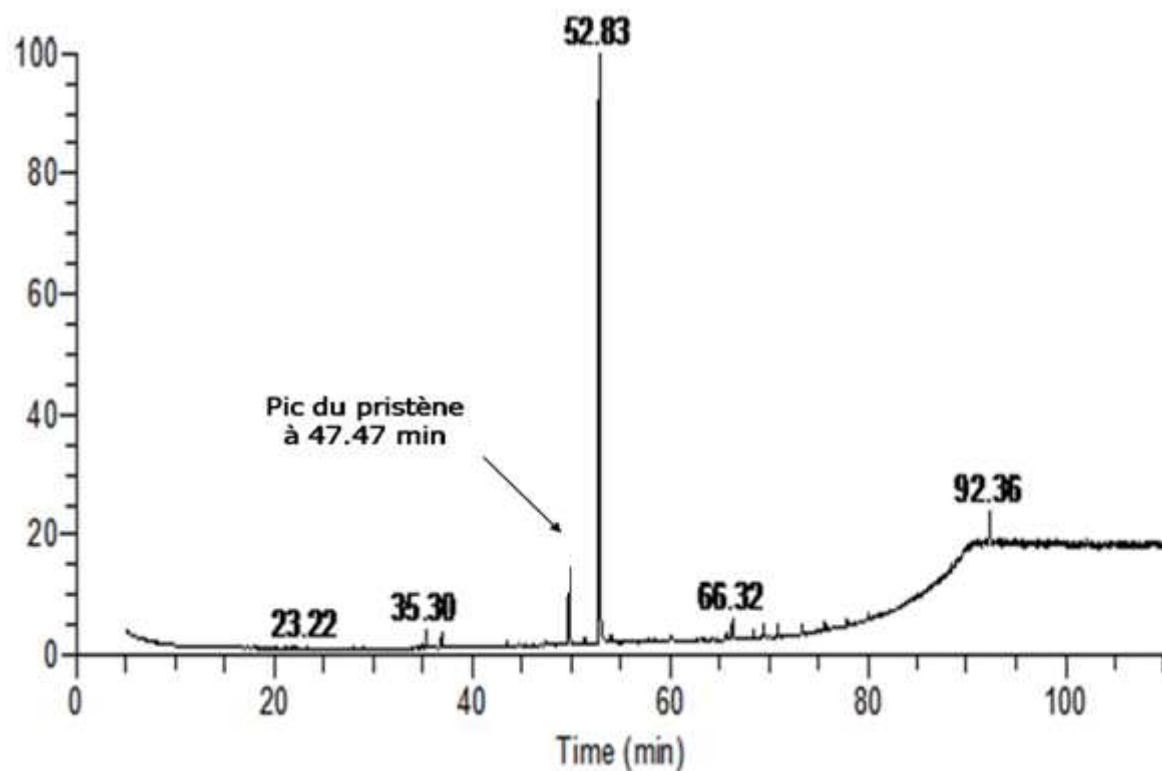


Figure III.16. Chromatogramme représentant le pic du pristène.

Le pristène C_{19} trouvé dans cette fraction provient probablement du cracking de liaisons thermiquement faibles ou des molécules piégées dans la structure macromoléculaire du minerai phosphaté et qui ont été libérées par l'augmentation de la température lors de l'attaque acide. Le spectre de cet isoprénoïde est présenté dans la figure III.17.

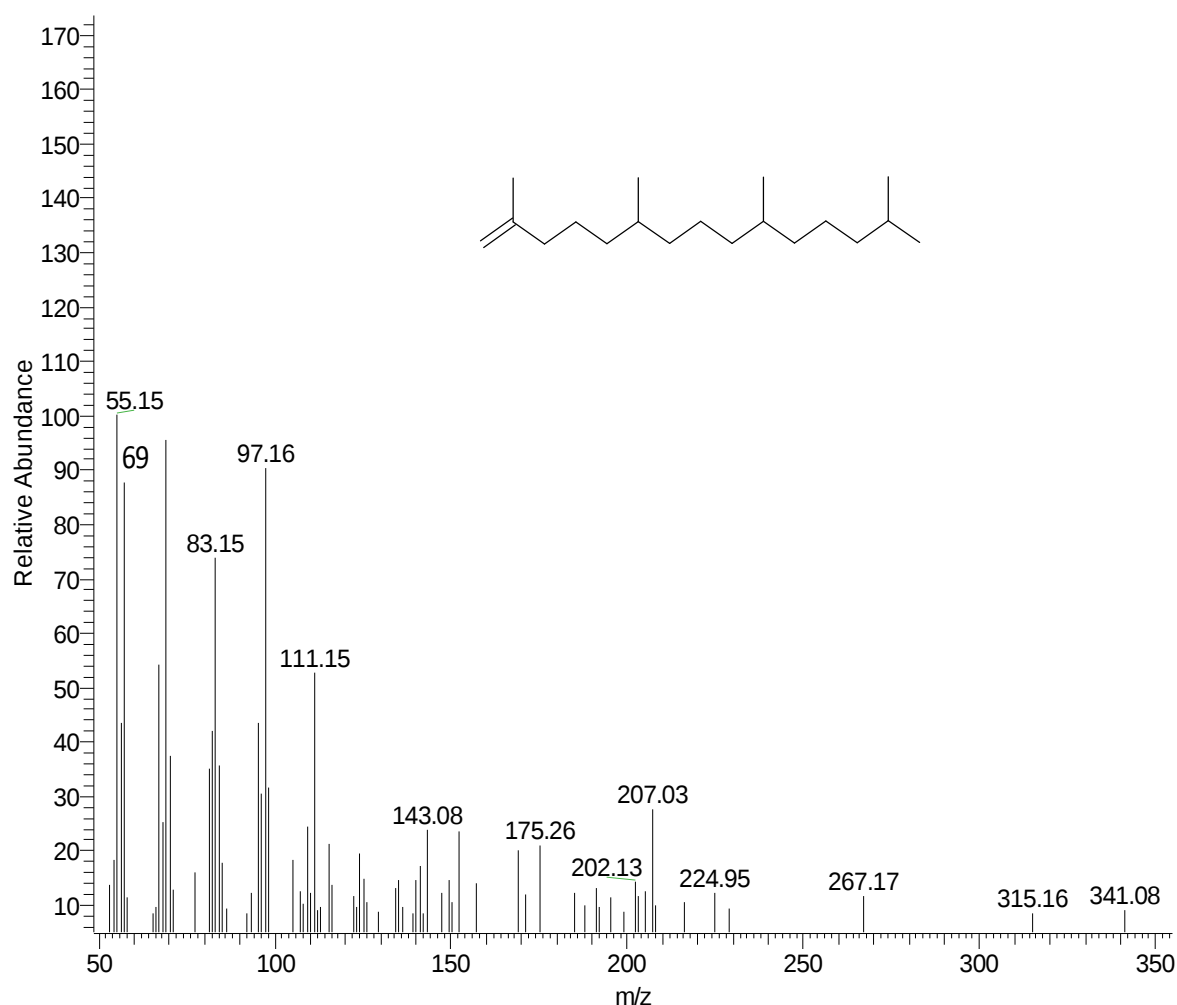


Figure III.17. Spectre de masse de pristène C₁₉.

b. Autres dérivés d'isoprénoïdes

Parmi les hydrocarbures ramifiés, nous avons pu identifier une série d'alcane isopréniques réguliers dans les deux échantillons. Dans l'échantillon mousse, ils s'étendent de C₂₄ à C₄₉ (**figure III.18 et figure III.19**). Alors que dans le phosphogypse, nous avons identifiés des isoprénoïdes en C₂₇, C₂₈ et C₂₉ (**figure III.20 et figure III.21**). Ces composés semblent avoir le même mécanisme de diagenèse décrit au paravent pour le pristane. Leur origine probable est en relation avec les membres d'archaebactéries (ces unités sont liées par ponts diéther à des unités glycérol), (M. Khaddor, 1998).

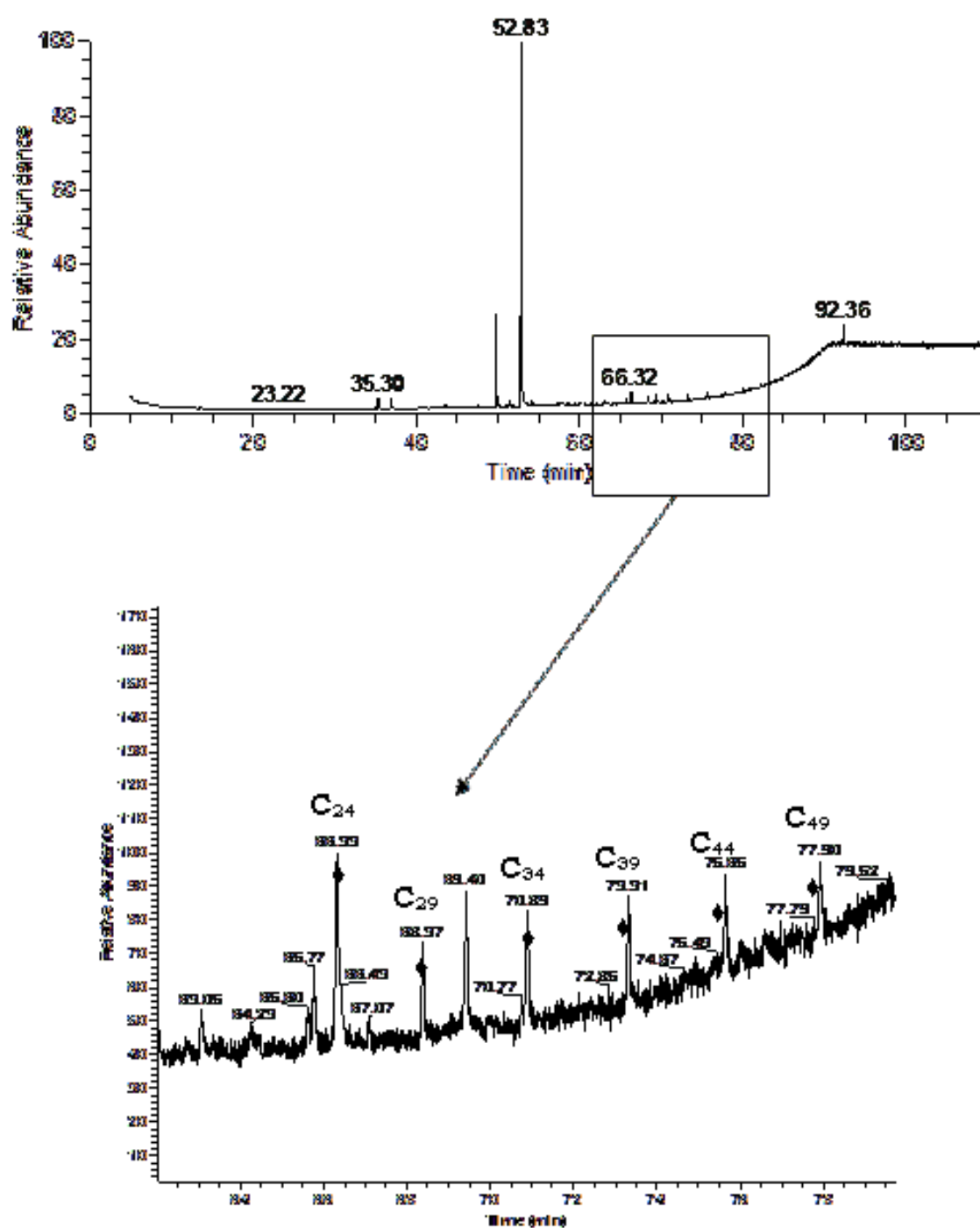


Figure III.18. Série de composés dérivés d'isoprénoïdes dans l'échantillon mousse.

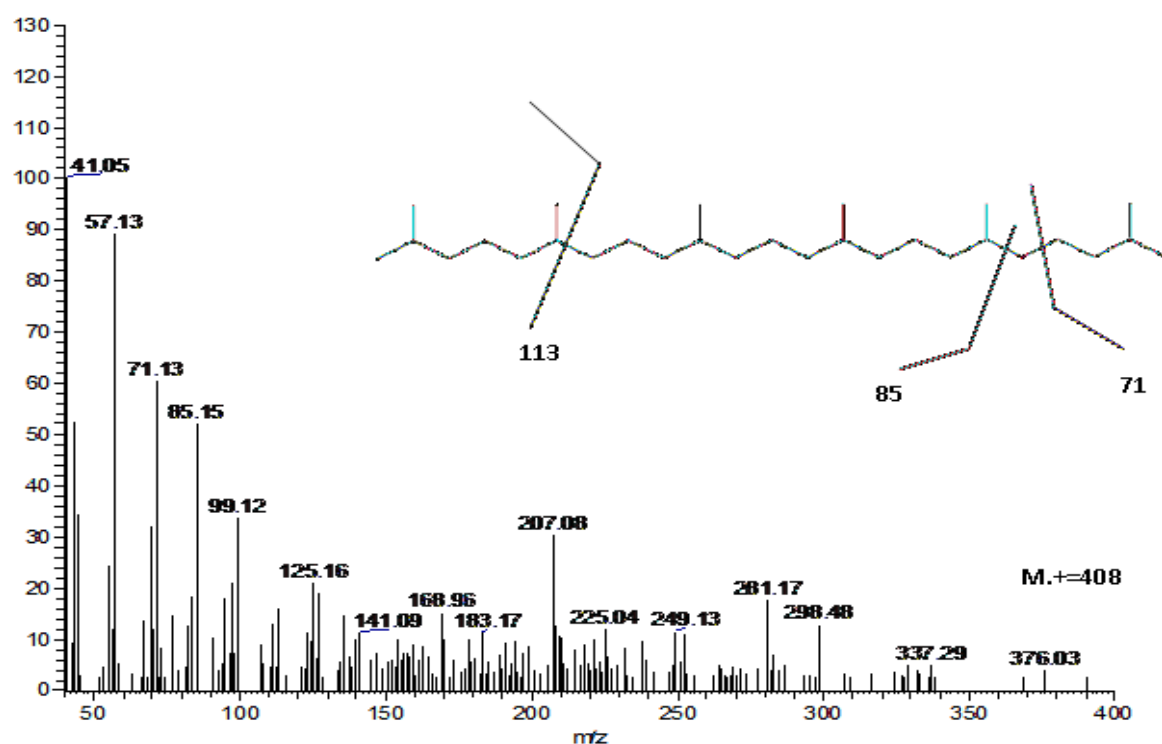


Figure III.19. Spectre de masse de l'hydrocarbure dérivé d'isoprénoïdes.

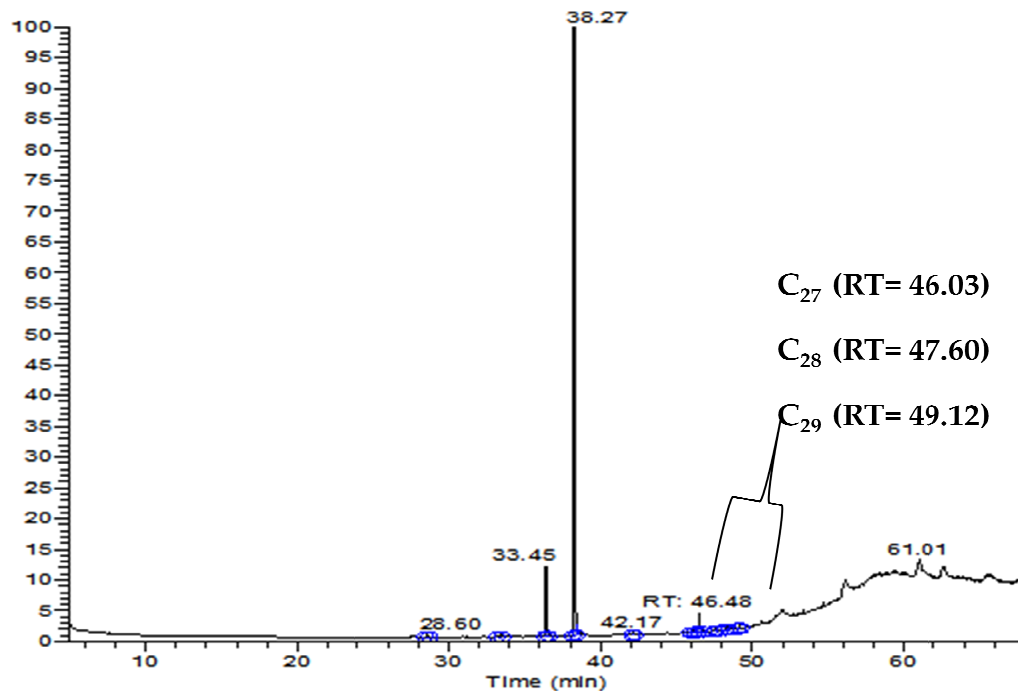


Figure III.20. Courant ionique total de la fraction FN₂ du phosphogypse présentant les isoprénoïdes en C₂₇, C₂₈ et C₂₉.

La figure III.21 représente le spectre de masse de l'isoprénoïde C_{27} caractérisé par des fragments $m/z = 57, 253, 169$.

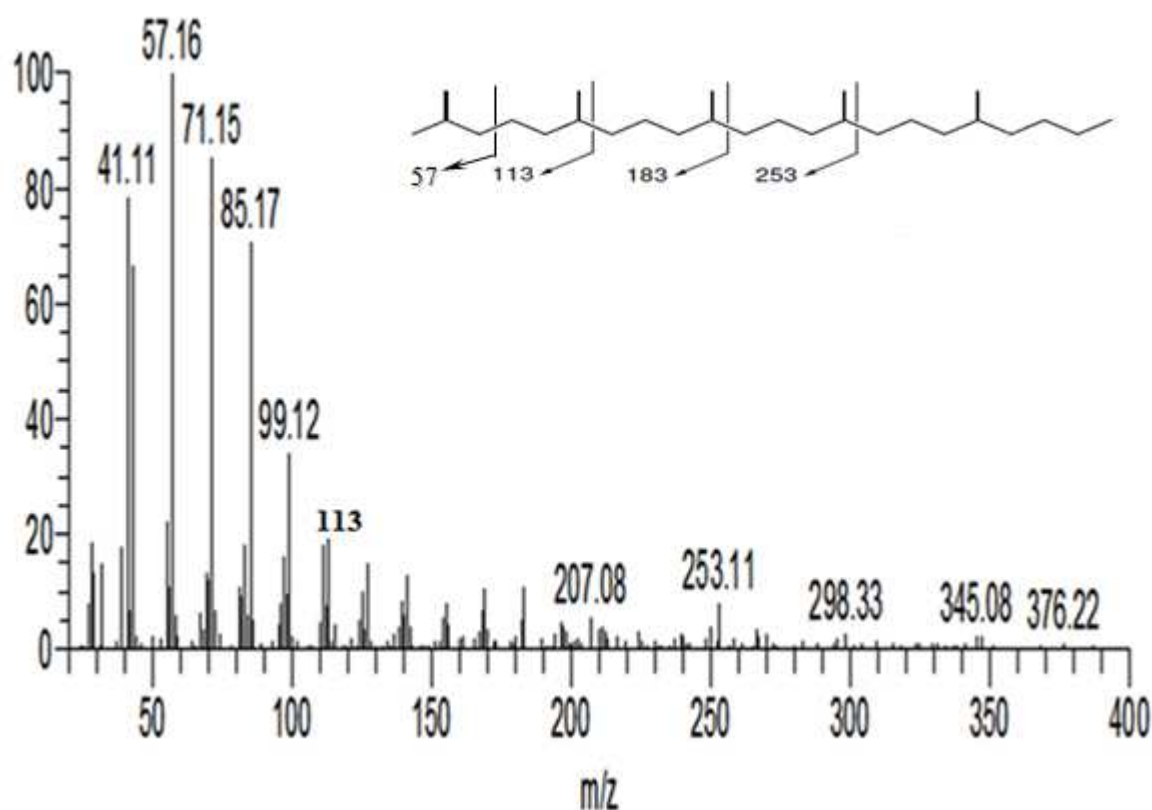


Figure III.21. Spectre de masse de l'isoprénoïde C_{27} .

V.2.1.2. Les hydrocarbures polycycliques (hopanes)

Les hopanes ou triterpénoïdes pentacycliques, sont des constituants hydrocarbonés qui sont détectés dans les bactéries et les organismes du milieu marin. Les composés de cette famille dérivent du diploptène qui représente un produit de transformation de C_{35} bactériophane tétrol (Tissier, 1981).

Dans le matériel biologique peu dégradé, on trouve essentiellement les tritérpanes pentacycliques dérivant des plantes terrestres (composés en C_{30}) et des bactéries (composés en C_{30} et C_{35}) (Ourisson et *al.*, 1979).

Les hopanes biogéniques bactériens synthétisent les formes β - β (17β (H), 21β (H))³ et un seul diastéréoisomère au niveau du carbone asymétrique en position 22 (configuration 22R) pour les homologues à 31 atomes de carbone et plus (Ensminger et *al.*, 1974 ; Ries-Kautt et Albrecht, 1989).

Les hopanes avec 29 et 30 atomes de carbone avec la configuration 17α (H), 21β (H) sont probablement d'une origine microbienne et ont été formé à partir de la structure originale 17β - 21β à la structure 17α - 21β , thermodynamiquement stable, dans les sédiments récents (Peters et Moldowan, 1993).

La figure III.22 présente le fragmentogramme $m/z=191$ correspondant aux hopanes détectés dans la fraction FN_2 du phosphogypse. Ces derniers sont des composés hydrocarbonés polycycliques. Il s'agit d'une série d'hopanes en C_{31} , C_{34} et C_{35} .

³ Cette configuration indique la position de la chaîne latérale au niveau du carbone n°22 puis la position de l'atome d'hydrogène sur les atomes de carbone n°17 et 21 (α ou β suivant la position par rapport au plan du squelette carboné).

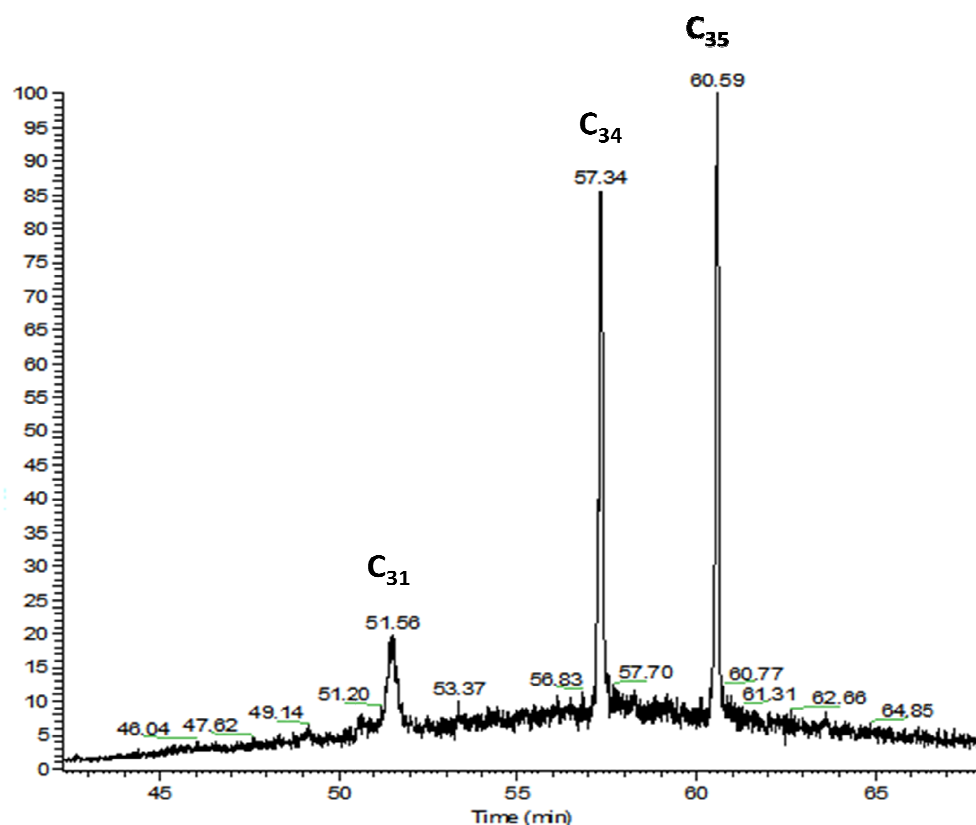


Figure III. 22. Fragmentogramme $m/z=191$ caractérisant les hopanes.

Les dérivés hopaniques ont été identifiés en GC-SM grâce au fragmentogramme de masse $m/z = 191$ (**figure III.23**). Ils dérivent des lipides constituant de la membrane cellulaire de micro-organismes. En se basant sur les résultats trouvés dans les phosphates (Khaddor, 1998), nous pouvons penser que le type d'hopane détecté est sous forme de $\alpha\beta$.

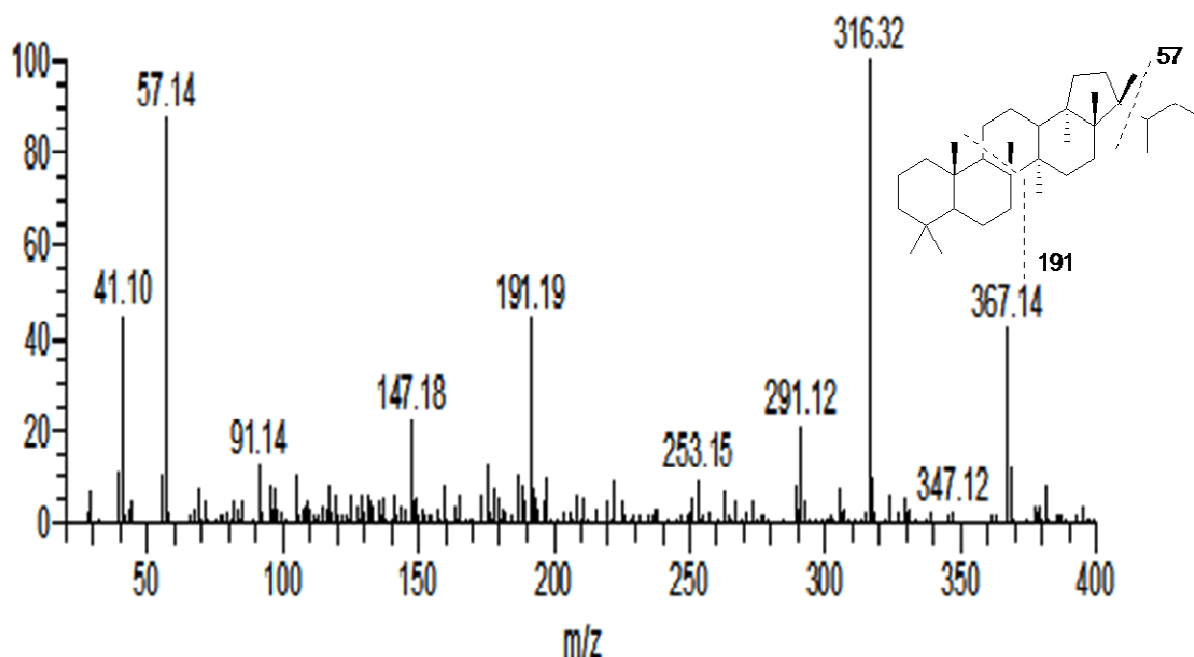


Figure III. 23. Spectre de masse d'un hopane en C₃₁.

V.2.2. Les monoacides linéaires

Il s'agit d'une distribution de monoacide gras allant de C₁₈ à C₂₇. Cette distribution apparaît en un seul mode majoritairement à nombre du carbone pair, (Figure III.24). Les acides gras linéaires sont présents dans les végétaux et les micro-organismes dans les sédiments phosphatés. Schnitzer et al. (1986) ont proposé une classification des longueurs de chaînes de carbone des acides gras des sols : ceux originaires des micro-organismes (n-C₁₄ à n-C₂₆) et ceux des cires des plantes et des insectes (n-C₂₆ à n-C₃₈). La figure III.25 représente un spectre de masse d'un acide linéaire non méthylé en C₂₅.

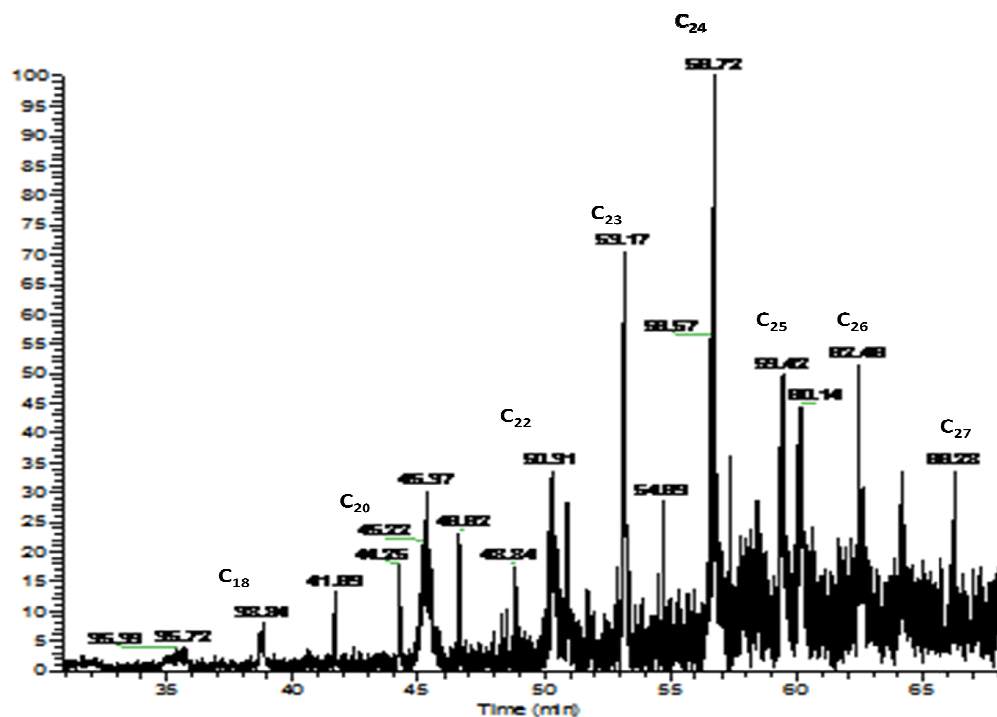


Figure III.24. Distribution des acides non méthylés (Fragmentogramme m/z 73).

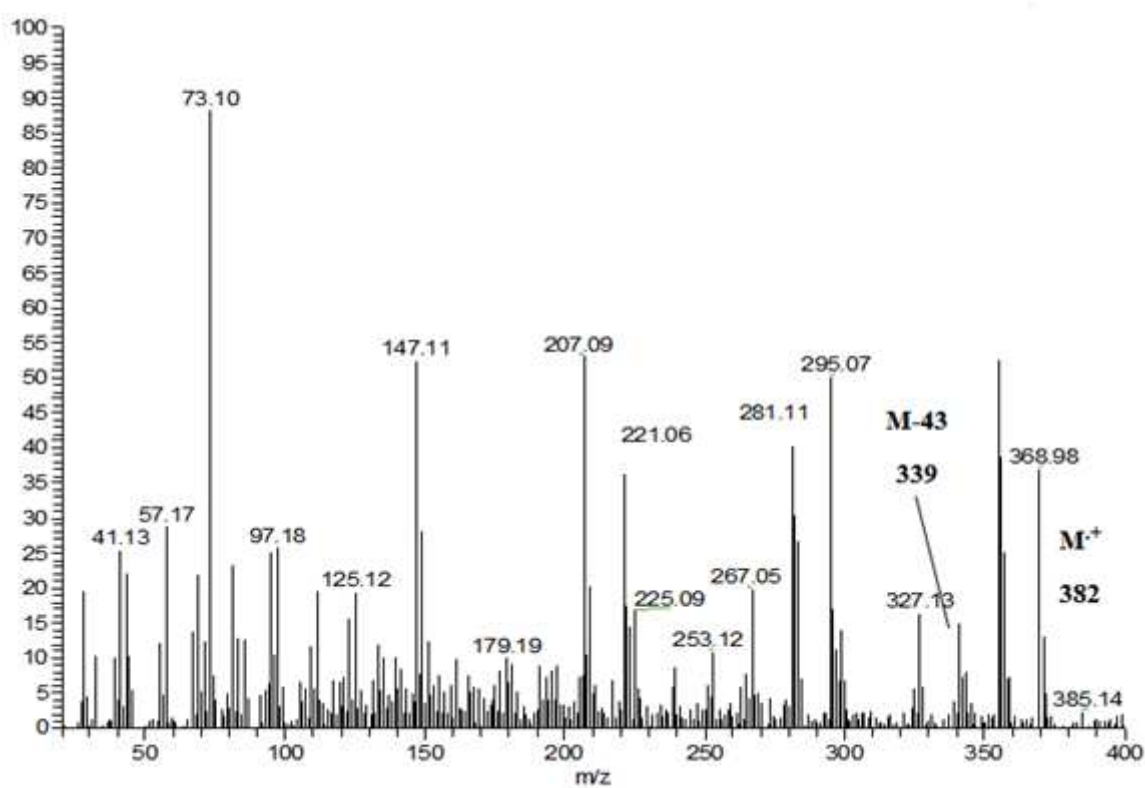
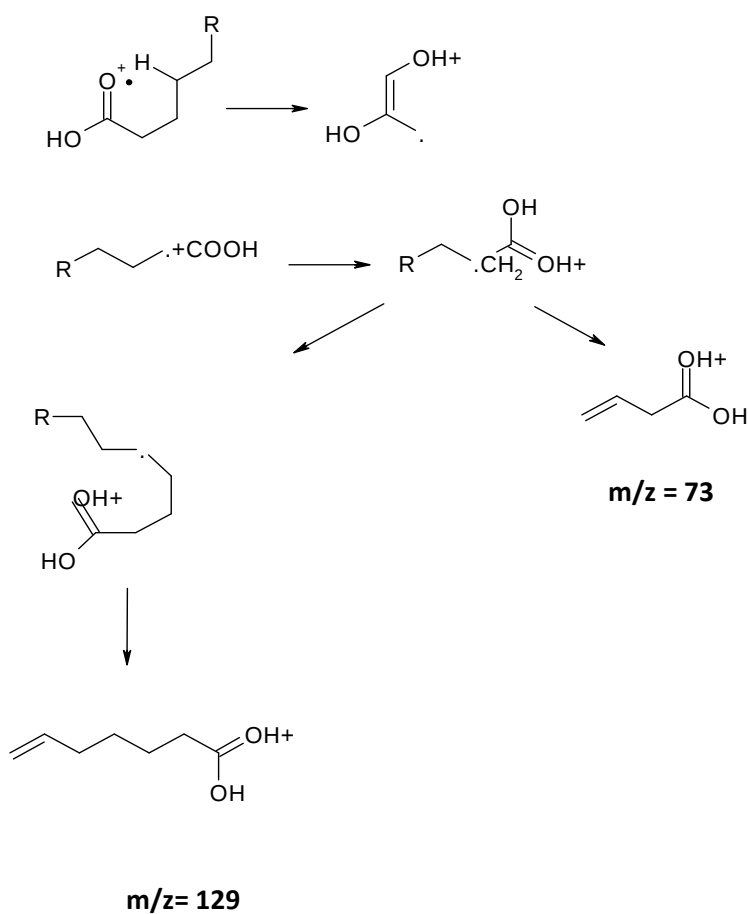


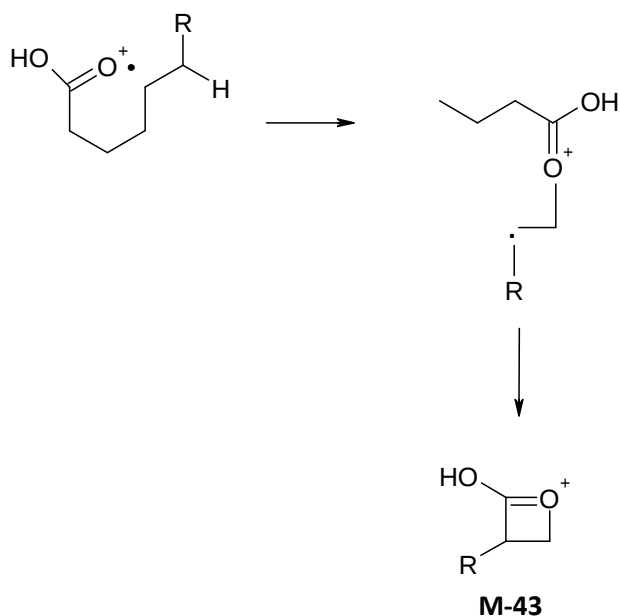
Figure III.25. Spectre de masse d'un acide linéaire en C₂₅.

Nous assistons à la présence de deux pics caractéristiques :

- Le pic $m/z=73$, intense, est caractéristique des monoacides carboxyliques courts ou longs. Il est issu d'un réarrangement de Mc Lafferty.
- L'ion $m/z=129$ est obtenu par le réarrangement montré dans le schéma ci-dessous :



- L'ion $[M-43]^+$ correspond à la perte du radical propyle :



V.2.3. Les esters

Il s'agit d'une famille d'esters de distribution centrée en C₁₆. Ce sont des hexadécanoate d'alkyle de formule générale : CH₃(CH₂)₁₄COO(CH₂)_mCH₃. Elle possède un ion caractéristique à m/z=257, issu d'un double réarrangement d'hydrogène. La figure III.26 représente le spectre de cet ester en présence des acides (mélange des esters et des acides).

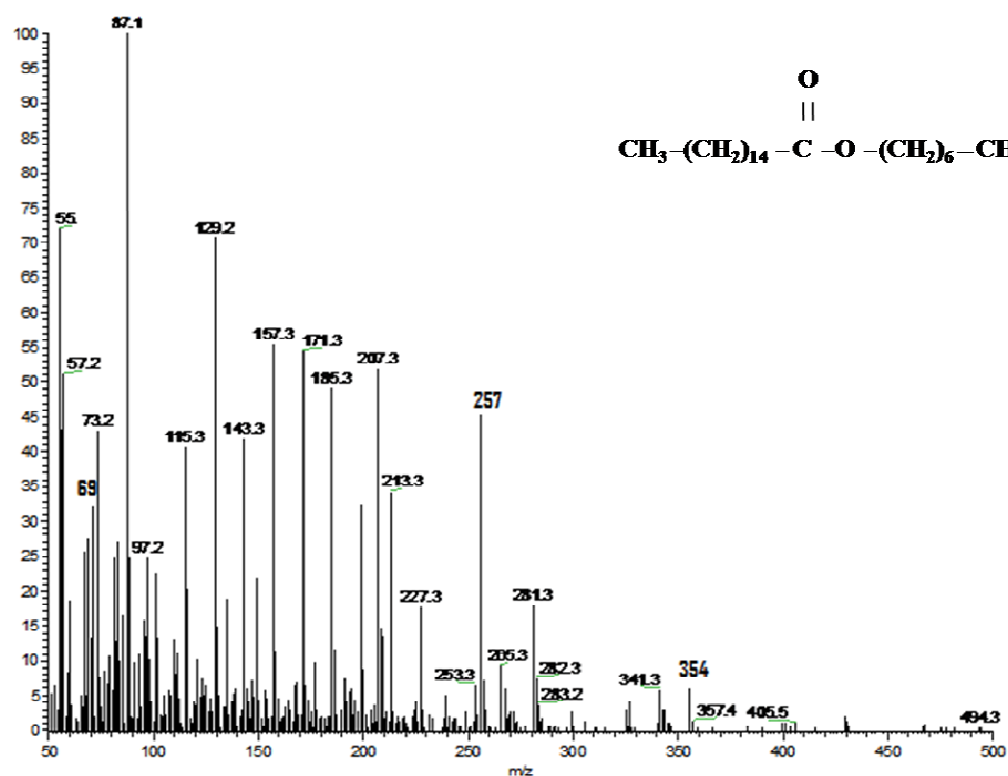
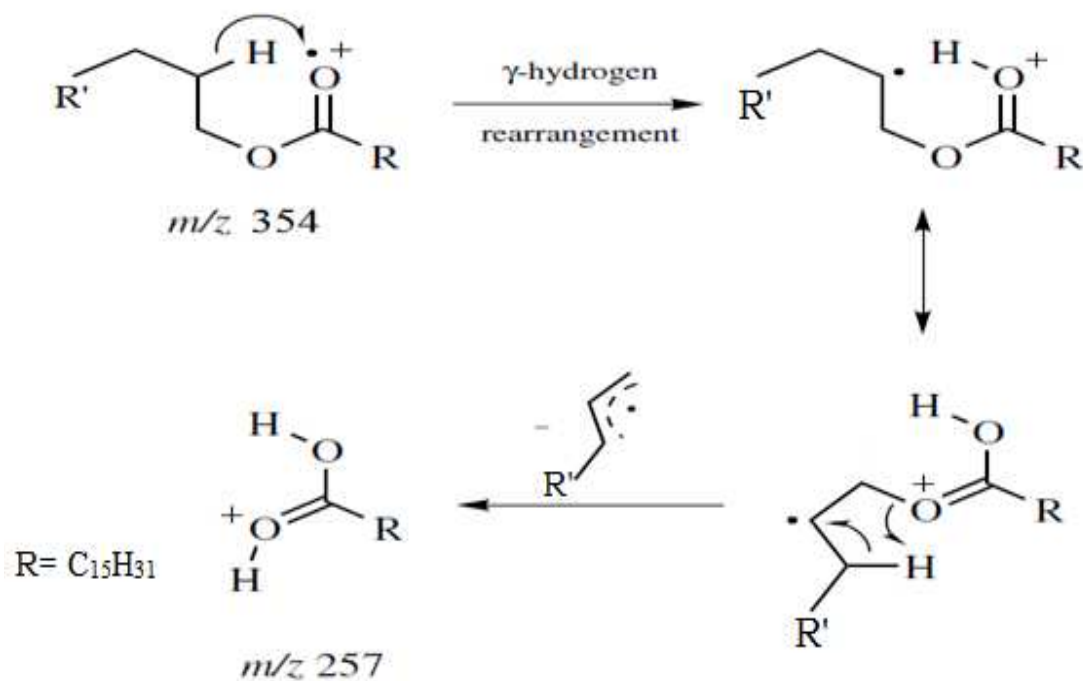


Figure III.26. Spectre de masse d'un ester en C₂₃.



Ce type d'ester témoigne de la contribution des végétaux à la formation de la matière organique dans les phosphates (Khaddor M., 1998). Il a pu se former lors de la sédimentation. Les cérides forment cependant la majeure partie des cires végétales (cires de la cuticule, subérine des tissus subérifiés comme le liège, et des mycobactéries). Nous pensons que ce type d'ester peut être le résultat des réactions de dégradation catalysées par les composés minéraux (Arpino, P. et Ourisson, G., 1971).

V.3. La fraction FN₃

V.3.1. Les phtalates

Nous n'avons pas pu identifier dans la fraction FN₃ des composés acétylés (alcools linéaires, stérols et stanols) à cause de l'abondance des phtalates dans cette fraction. Cette abondance éclipse par son intensité de pic dans le courant ionique d'autres pics moins intenses correspondant à des composés qui peuvent être identifiables (comme dans le cas de FN₂ par exemple). La source de ces phtalates est diverse, soit ils existent préalablement dans l'échantillon après le traitement par l'acide sulfurique soit ils proviennent de matériels utilisés ou existent dans les solvants. Pour la vérification de leur origine, nous procédons à réextraire les lipides en tenant compte de mesures de précautions.

La figure III.27 représente le courant ionique total de la fraction FN₃ illustrant la présence des pics des phtalates.

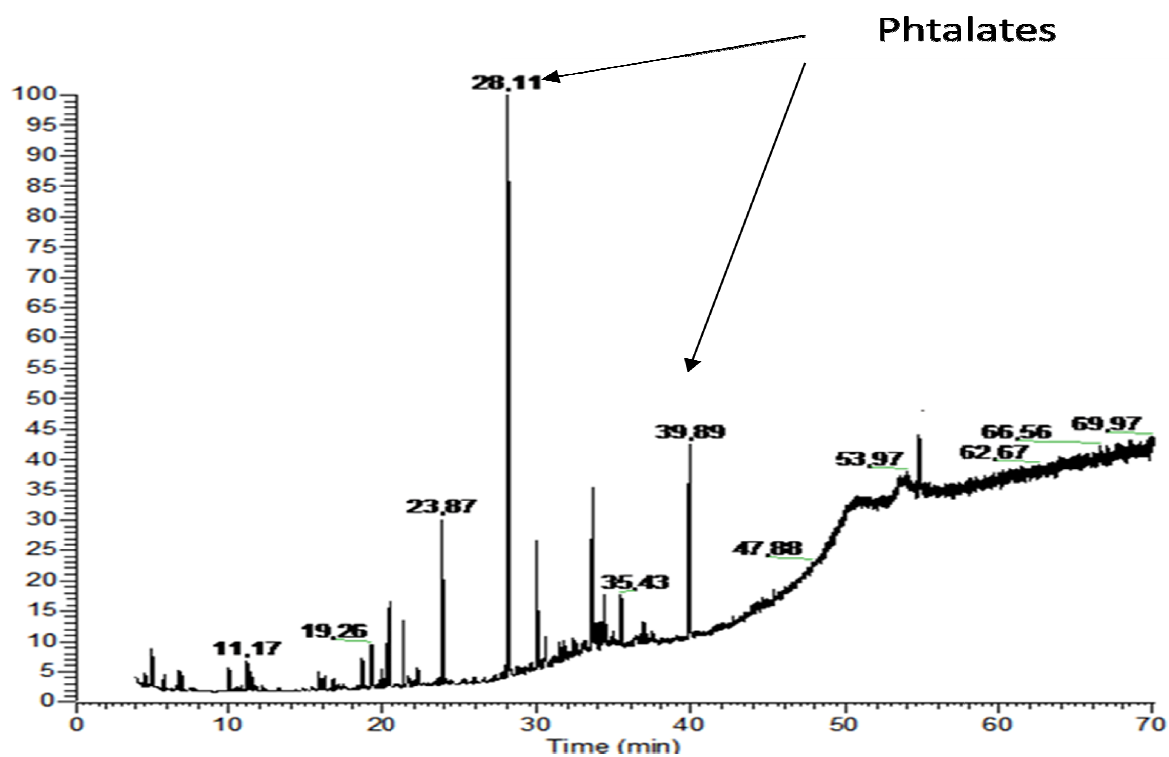


Figure III.27. Chromatogramme des phtalates.

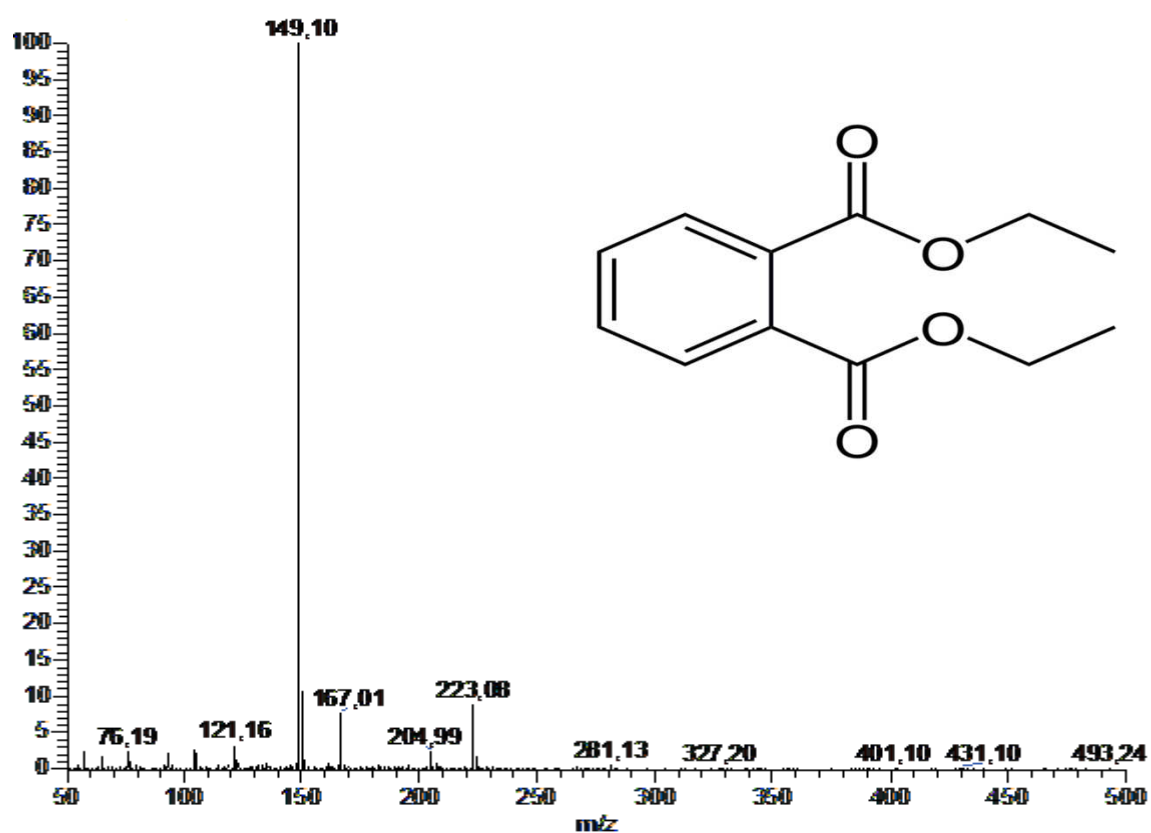
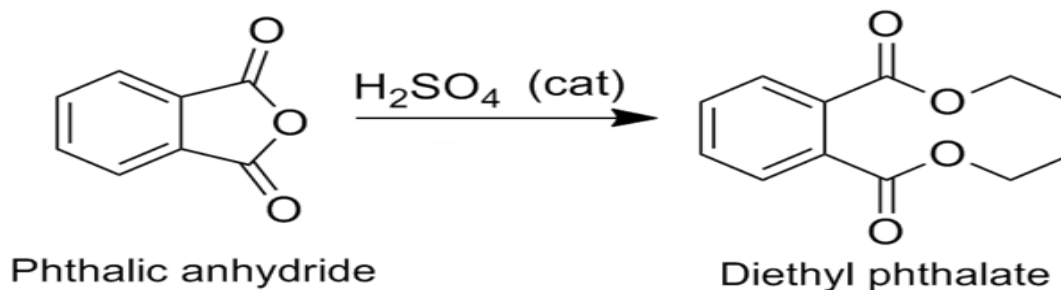


Figure III.28. Spectre de masse de diéthyl phtalate.

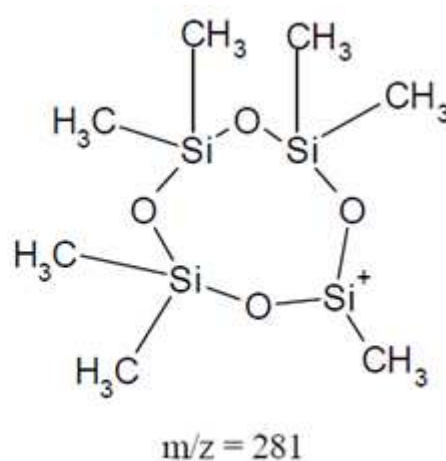
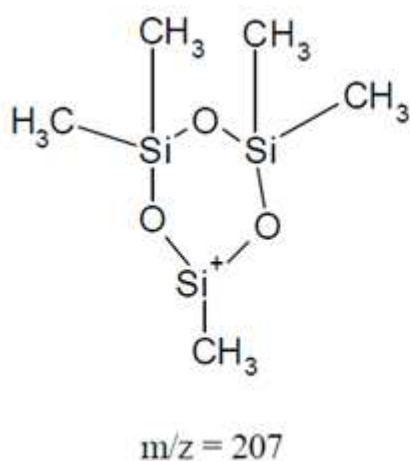
Le diéthyl phthalate est produit par la réaction de l'anhydride phthalique en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique concentré selon la réaction suivante ("Chemical Information Profile for Diethyl Phthalate", March 2009) :



De cette synthèse, nous pouvons conclure que les phthalates existent au préalable dans l'échantillon après l'attaque acide des phosphates et l'ajout des adjuvants organiques.

V.3.2. Les composés sililés $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_n$

L'identification en spectroscopie de masse des composés sililés est caractérisée par les ions $m/z=147$; 207 et 281. Les spectres de masses des molécules identifiées sont reproduits sur la figure III-29.



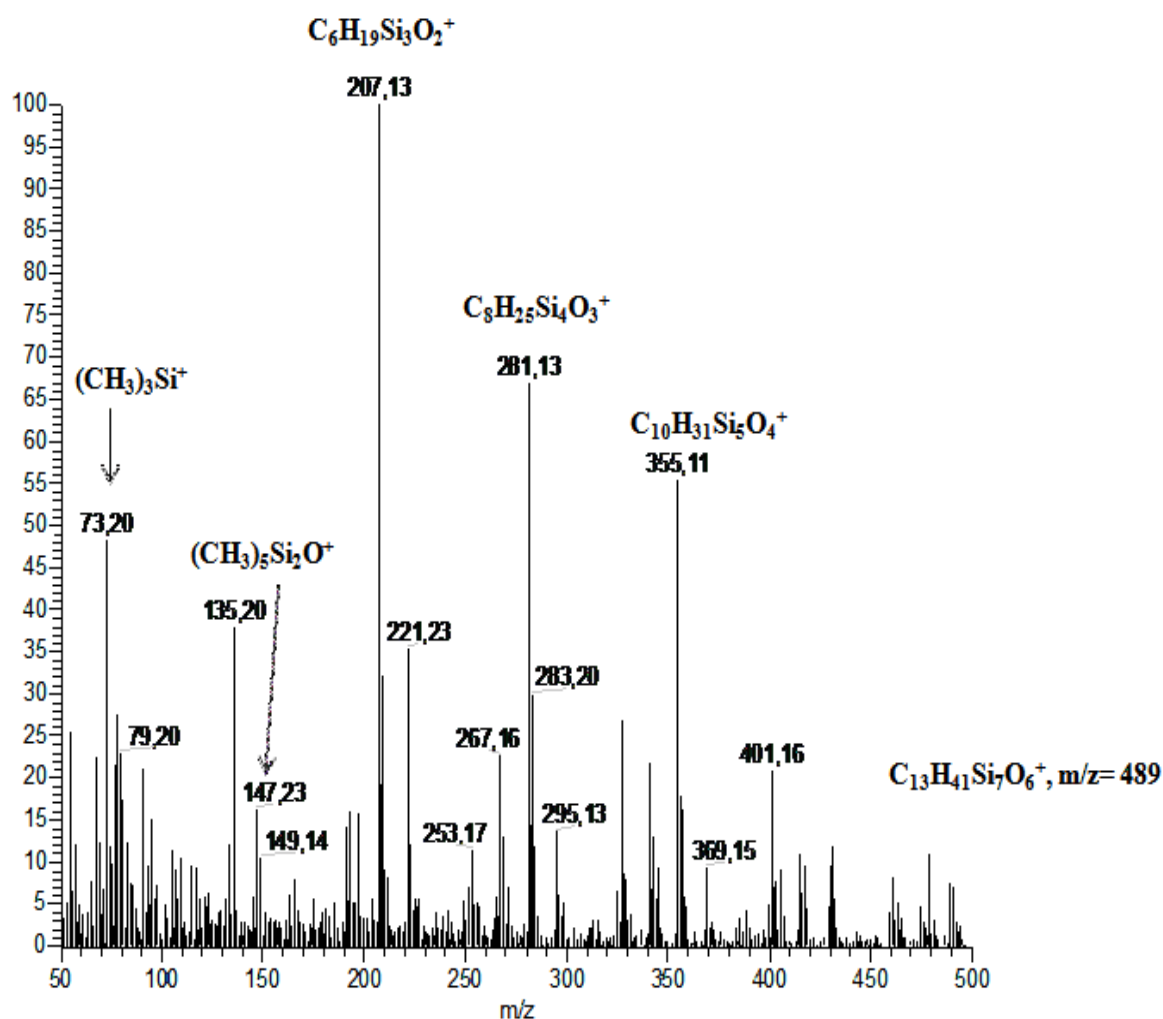


Figure III.29. Spectre de masse des dérivés sililés.

La détection de ces dérivés dans nos échantillons est probablement liée à leur origine (le minéral phosphaté) ou bien aux anti-mousses ajoutés pour éliminer ou contrôler l'échantillon mousse engendré lors de l'attaque acide des phosphates. La présence d'une chaîne silicium-oxygène peut nous conduire à penser que les anti-mousses employés sont de type siliconé.

VI. Étude du pyrolysat

Le pyrolysat de l'échantillon mousse est récupéré dans un piège double contenant du chloroforme refroidi à -15°C selon le protocole décrit au chapitre II. L'étude détaillée des produits composant le pyrolysat nécessite leur préfractionnement en diverses fractions par chromatographie sur colonne de gel de silice. L'élution est effectuée avec des pourcentages croissants d'éther diéthylique dans l'éther de pétrole.

VI.1. Le bilan de pyrolysat

Les essais ont été effectués jusqu'à 700°C sous gaz inerte (l'azote), à une vitesse de chauffage constante égale à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.30.

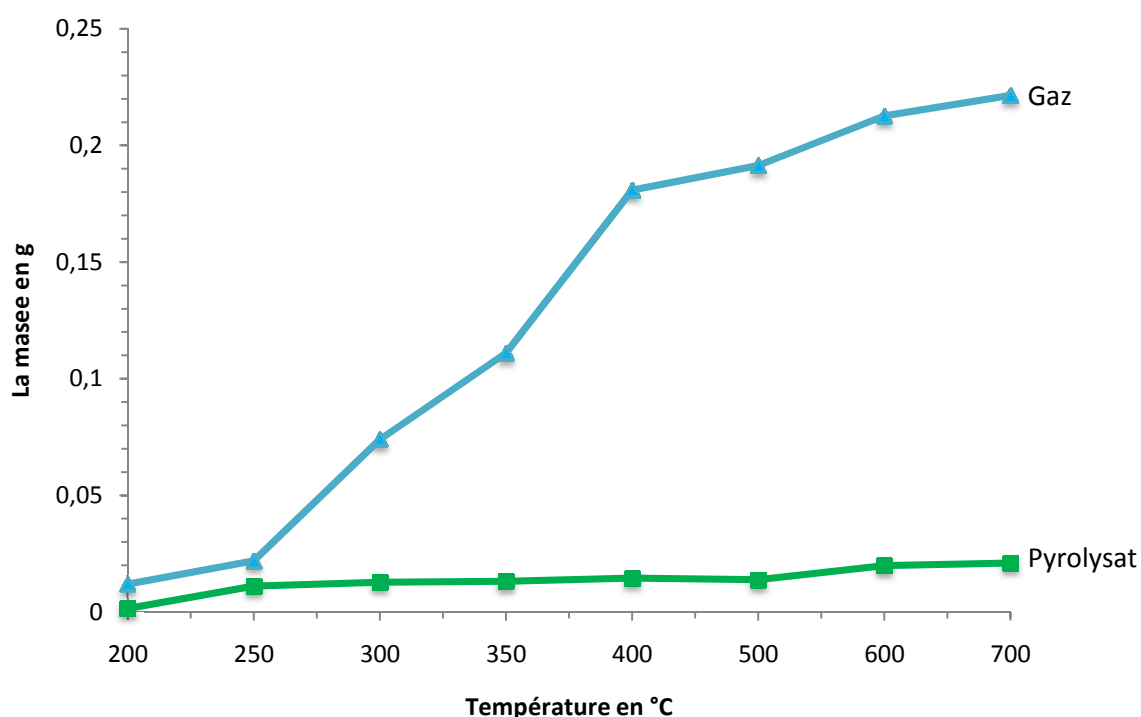


Figure III.30. Quantité de pyrolysat et de gaz en fonction de la température.

Nous remarquons qu'au cours de la pyrolyse, la quantité du pyrolysat produit est très faible. Par contre, le dégagement gazeux commence à se manifester à une température inférieure à 250°C. Le maximum de dégagement est situé entre 400°C et 700°C.

La matière minérale a une influence importante sur la dégradation thermique de la matière organique. Certains auteurs pensent que cette matière minérale emprisonne une partie des hydrocarbures libérés par la matrice organique (Halim, 1993; Alaoui-sossé et al., 1988). Cette constatation nous permet de penser que la matrice minérale joue un rôle important sur la quantité et la nature du carbone résiduel formé (Khaddor, 1998). D'après les résultats observés, nous pouvons donc dire que la présence de la matière minérale modifie la cinétique de transformation de l'échantillon mousse en pyrolysat et gaz.

VI.2. Identification en CG/SM

Malgré la faible teneur en pyrolysat, nous avons pu détecter une famille d'hydrocarbures. Ils sont présents principalement dans les premières fractions. L'analyse CG/SM a permis d'identifier des n-alcanes et des n-alcènes. La figure III.31 présente le chromatogramme de la fraction hydrocarbure obtenue par pyrolyse.

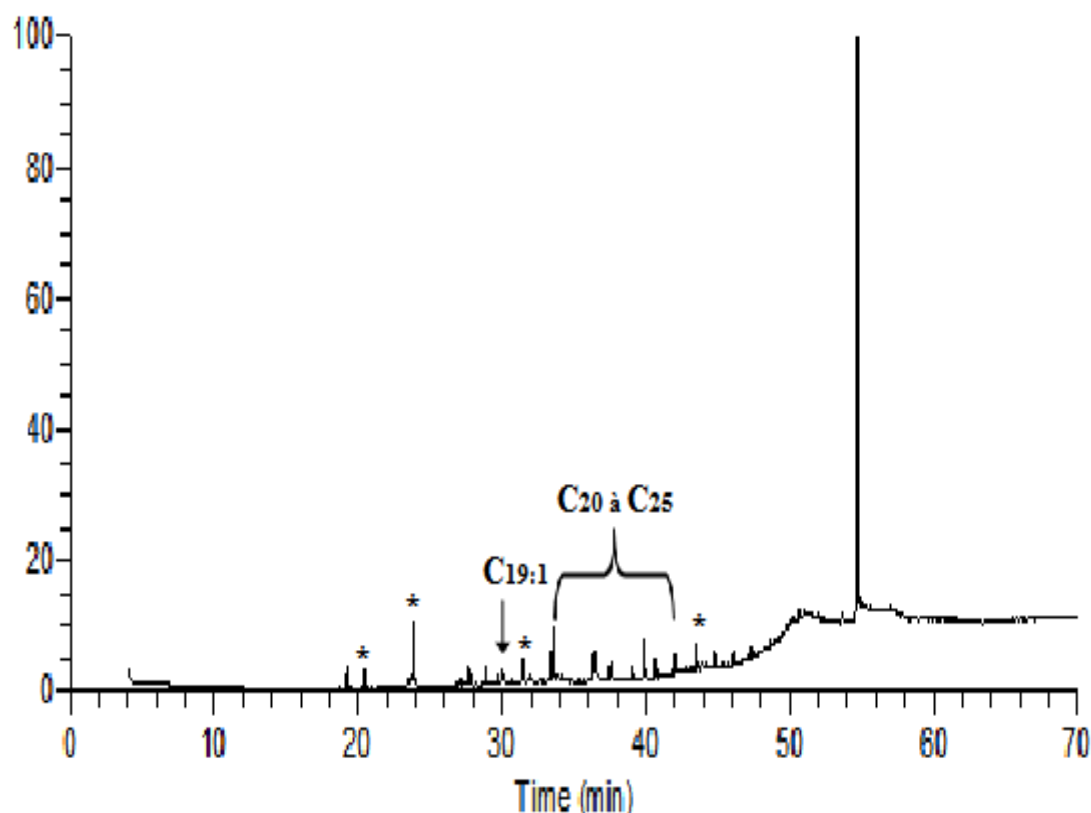


Figure III.31. Chromatogramme des hydrocarbures présents dans le pyrolysats.

* : phtalates.

Les n-alcanes et les n-alcènes sont des composés majeurs dans les pyrolysats d'un certain nombre de kérogènes, de biopolymères et de lipides complexes. Les hydrocarbures observés ont de multiples origines. Ils proviennent de la rupture radicalaire de liaisons carbone-hétéroatome, de la décarboxylation d'acides ou de la déshydratation d'alcools. Ils peuvent également être produits par craquage aléatoire de chaînes carbonées. De plus, la dégradation thermique d'esters peut conduire à des alcanes et des alcènes (Durand, 2003). Mais ces hydrocarbures ont une faible intensité et certains pics sont confondus avec la ligne de base en GC/MS (bruit de fond).

Les figures III.32 et III.33 représentent les spectres de masse respectivement d'un alcane en C_{23} et d'un n-alcène en C_{19} .

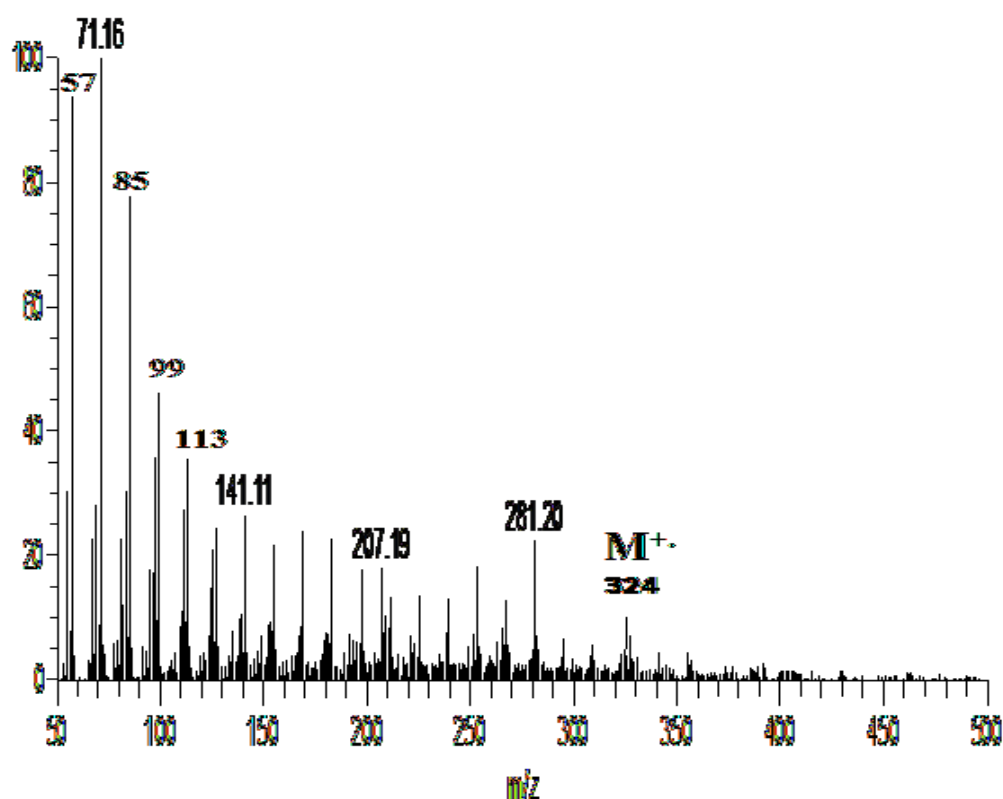


Figure III.32. Spectre de masse d'un n-alcane en C₂₃.

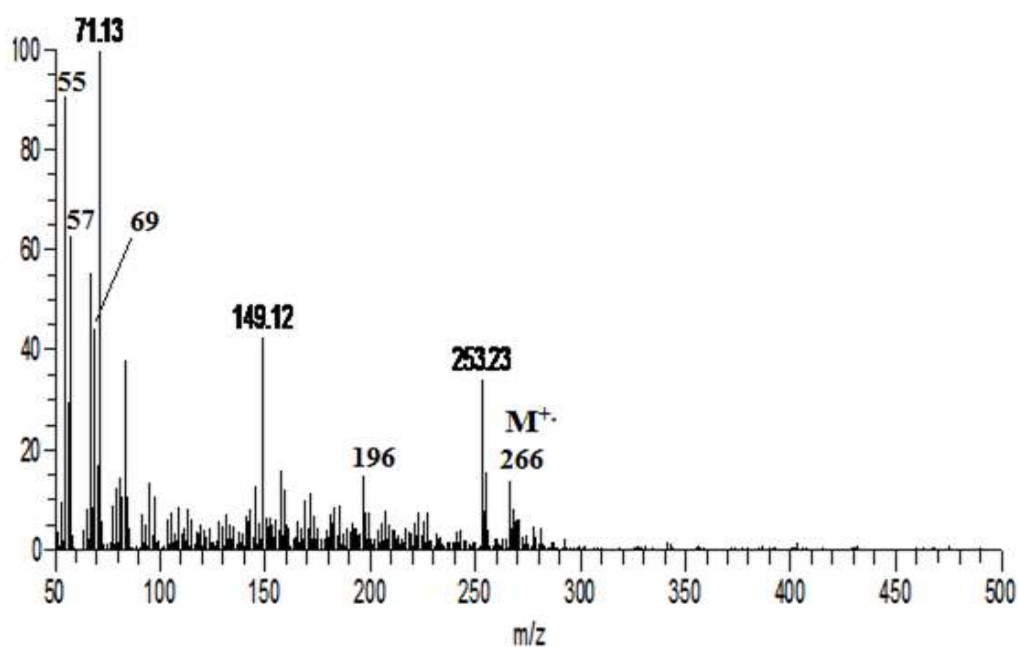


Figure III.33. Spectre de masse d'un n-alcène en C₁₉.

VII. Discussion

La caractérisation des deux échantillons nous a permis d'affirmer que les caractéristiques physico-chimiques des deux échantillons restent très proches. La seule différence observée est au niveau de la teneur en matières organiques. En effet, l'échantillon mousse représente plus de MO (6% de la masse totale) que le phosphogypse (4%). La comparaison des thermogrammes (ATD et DSC) nous affirme cette différence. D'après cette analyse thermique, la MO existe sous forme de deux grandes familles dans l'échantillon mousse. Chaque famille est constituée de plusieurs composés.

Les analyses spectroscopiques montrent que l'échantillon mousse et le phosphogypse contiennent une matière organique plus aliphatique qu'aromatique. Elle est constituée des composés possédant des groupements acides et esters.

Les lipides extraits du phosphogypse et de l'échantillon mousse présentent une prédominance marquée de composés aliphatiques. L'analyse par CG-SM de cette fraction lipidique (l'échantillon mousse et le phosphogypse) apporte des indications intéressantes sur l'origine de la matière organique et les transformations subies lors de l'attaque acide du phosphate. La présence des biomarqueurs permet d'éclairer les processus de la genèse des accumulations de la matière organique. D'après les résultats obtenus et en comparant avec ceux réalisés sur les phosphates, on peut conclure que l'apport organique initial était essentiellement algair et bactérien.

Les hydrocarbures analysés sont principalement des alcanes et alcènes linéaires. Ils ont pour origine la rupture des chaînes alkyles de la matrice organique des phosphates lors de l'attaque acide. Une partie des n-alcanes peuvent être libérés sans être altérés du réseau phosphaté.

Les n-alcanes de C_{22} à C_{33} où la prédominance des chaînes à nombre impair de carbone et les monoacides à nombre de carbone pair sont généralement considérés comme révélateurs d'une influence continentale dérivée des résines, des cuticules et des végétaux supérieurs (cas de l'échantillon mousse et du phosphogypse).

Toutefois, il faut prendre en considération la présence des alcanes C_{15} à C_{21} qui sont mieux préservés dans l'échantillon mousse. La présence de ces deux gammes de n-alcanes (C_{15} à C_{21}) et (C_{22} à C_{33}) dans l'échantillon mousse nous permet d'affirmer que la matière organique est provenue essentiellement d'une source marine et continentale.

Les hydrocarbures isoprénoïdes, notamment le pristane et le phytane, sont des marqueurs géochimiques qui caractérisent la présence des végétaux chlorophylliens dans les sources de la matière organique. Ils résultent de l'oxydation et de la réduction du phytol lui-même originaire de l'hydrolyse de la chlorophylle (Tissot et Welt, 1978).

Les dérivés hopaniques identifiés dans le phosphogypse dérivent des lipides constituant de la membrane cellulaire de micro-organismes. La présence des hopanes diagénétiques de configuration $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, habituellement observés dans les sédiments anciens matures, indique une préservation de la structure initiale.

Nous notons également la présence d'ester reflétant de nouveau la contribution des végétaux à la formation de la matière organique. Nous pensons que ce type d'ester peut être le résultat des réactions de dégradation catalysées par les composés minéraux (Arpino, P. et Ourisson, G., 1971).

Dans la fraction FN_3 et la fraction acide, Nous n'arrivons pas à identifier des composés acétylés (alcools linéaires, stérols et stanols) et des acides méthylés. Cela est dû essentiellement à l'abondance des phtalates et des composés sililés dans ces deux fractions. Cette abondance éclipse par son intensité de pic dans le courant ionique d'autres pics moins intenses correspondant à des composés qui peuvent être identifiables (comme dans le cas de FN_2 par exemple). Leur origine est probablement due à plusieurs hypothèses à savoir leur présence dans le minerai phosphaté, les adjuvants organiques introduits lors des prétraitements physiques des minerais et/ou des adjuvants organiques introduits lors de l'opération de l'attaque par l'acide (anti-mousses).

L'étude menée par pyrolyse nous a permis d'obtenir des renseignements sur les réactions engendrant la formation d'huile et des gaz. Dans notre échantillon nous avons détecté des hydrocarbures linéaires. Leur distribution varie très légèrement allant de C_{19} à C_{25} . A partir de cette seule distribution, il est difficile de trancher sur l'origine de la matière organique (continentale ou marine).

La présence de ces alcanes est liée à la rupture de la liaison C-C ou celle d'un carbone avec un hétéroatome C-X.

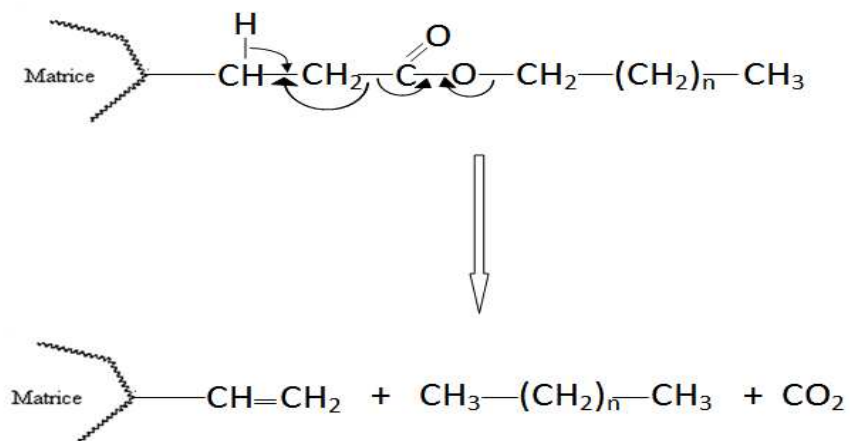


Schéma III.3. Mécanisme de formation de n-alcane et de n-alcène lors de la pyrolyse.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à étudier les lipides de l'échantillon mousse et du phosphogypse. La quantité des lipides obtenus dans le cas de l'échantillon mousse est plus importante que celle extraite du phosphogypse. Les lipides totaux ont été caractérisés à l'aide de techniques globales. Les analyses par RMN¹H et FTIR montrent que les lipides totaux ont un caractère plutôt aliphatique.

Le fractionnement des lipides par Mc Carthy et Duthie montre que les fractions neutre et polaire dans l'échantillon mousse sont majoritaires. Tandis que pour le phosphogypse, la fraction neutre est la plus abondante suivie par la fraction polaire. La fraction neutre et la fraction acide-polaire ont été séparées sur gel de silice par des éluants de polarités croissantes.

Les différentes familles de composés identifiées sont les hydrocarbures linéaires, les isoprénoides, les hopanes et les esters. Les hydrocarbures ramifiés isopréniques témoignent leurs provenances directes de leurs origines sans subir aucune transformation vis-à-vis de l'attaque acide. Les hydrocarbures linéaires et les monoacides analysés par GC-MS ont une distribution et une composition en accord avec une contribution à la fois marine et continentale.

L'analyse des produits de la pyrolyse permet de détecter les hydrocarbures linéaires. Ces derniers sont les composés majoritaires dans notre pyrolysate. Ils sont formés normalement lors de la coupure radicalaire de chaînes alkyles. La matière minérale ne semble pas avoir une grande influence sur la composition de pyrolysate. Elle agit plutôt sur l'évolution du dégagement des gaz.

Conclusion générale



La matière organique nécessite une caractérisation précise en vue de comprendre ses origines, les mécanismes de sa genèse et de déterminer ses différents rôles environnementaux au sein d'écosystèmes naturels ou artificiels.

Une investigation bibliographique a été menée de manière à connaître avec plus de précision l'origine de la matière organique sédimentaire et ses diverses formes ainsi que les propriétés physico-chimiques du phosphogypse et l'échantillon mousse et les nuisances qu'ils provoquent.

Nos échantillons ont subis une caractérisation physico-chimique avant d'étudier leur matière organique. Cette étape fondamentale permet de connaître les compositions chimiques et les caractéristiques physiques et thermiques de l'échantillon mousse et du phosphogypse.

La caractérisation nous a permis donc de montrer que les caractéristiques physico-chimiques des deux échantillons restent très proches. La seule différence observée est au niveau de la teneur en matières organiques. En effet, l'échantillon mousse représente plus de MO (6% de la masse totale) que le phosphogypse (4%).

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et calorimétriques (DSC) effectués sous atmosphère oxydante (air) nous affirme cette différence. D'après cette analyse thermique, la MO existe sous forme de deux grandes familles dans l'échantillon mousse. Chaque famille est constituée de plusieurs composés.

Les analyses spectroscopiques montrent que l'échantillon mousse et le phosphogypse contiennent une matière organique plus aliphatique qu'aromatique. Elle est constituée des composés possédant des groupements acides et esters.

La fraction lipidique dite "libre", de l'échantillon mousse et du phosphogypse, extractible par un solvant organique a été caractérisée par des techniques spectroscopiques avant d'être fractionnée puis séparée à différentes fractions.

La quantité des lipides obtenus dans le cas de l'échantillon mousse est plus importante que celle extraite du phosphogypse. Les analyses par RMN¹H et FTIR montrent que les lipides totaux ont un caractère plutôt aliphatique.

Les différentes familles de composés identifiées sont les hydrocarbures linéaires, les isoprénoïdes, les hopanes et les esters. Les hydrocarbures ramifiés isopréniques témoignent leurs provenances directes de leurs origines sans subir aucune transformation vis-à-vis de l'attaque acide. Les hydrocarbures linéaires et les monoacides analysés par GC-MS ont une distribution et une composition en accord avec une contribution à la fois marine et continentale.

L'analyse des produits de la pyrolyse permet de détecter les hydrocarbures linéaires. Ces derniers sont les composés majoritaires dans notre pyrolysate. Ils sont formés normalement lors de la coupure radicalaire de chaînes alkyles. La matière minérale ne semble pas avoir une grande influence sur la composition de pyrolysate. Elle agit plutôt sur l'évolution du dégagement des gaz.

Les objectifs de ce mémoire étaient la caractérisation de la matière organique dans le phosphogypse et l'échantillon mousse ainsi que l'impact de son évolution sur l'environnement. Cependant, les résultats présentés constituent une contribution à l'étude structurale de la MO de l'échantillon mousse et du phosphogypse. Cette étude a permis d'obtenir des renseignements sur la composition de la MO.

L'ensemble de ces résultats montre la nécessité de la conjonction des résultats de plusieurs méthodes analytiques à savoir la dégradation thermique et chimique pour mieux comprendre la structure et l'évolution de la MO si complexe. Bien que les composés lipidiques soient de bons marqueurs d'activité et d'origine, il sera nécessaire dans l'avenir de s'intéresser aux autres fractions (fraction neutre polaire LMN et acide polaire LMA). De plus, il sera utile d'étudier la fraction minérale et d'approfondir l'étude de la partie mobile de la MO susceptible de complexer les métaux lourds.

Références bibliographiques



A

AFNOR, 1999.

Qualité des sols. Recueil des Normes Française, 250p. In Jocelyn RAMAROSON, **2008**. Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés : Etudes des Propriétés Physico chimiques. Thèse de doctorat. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

AFNOR, 1994a.

Qualité du sol. Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau. Méthode gravimétrique. NF ISO 11465 – Indice de classement : X31 – 102. Paris, France ; AFNOR, 12p.

Aksu A.E., Abrajano T., Mudie P.J., & Yasar D. 1999.

Organic geochemical and palynological evidence for terrigenous origin of the organic matter. In Aegean Sea sapropel S1. Marine Geology. 153, pp. 303-318.

Alaoui-sossé A., Gaoriaud F., Vantelon J.O., Halim M. et Ziad M., 1988.

J. Chimie physique, 1988, n°1, 85. In Khaddor M., 1998. Thèse Université Mohammed V Agdal. Rabat.

Amblès A., Jacquesy J.C., Jambu P., Joffre J., et Maggi-churin R., 1991.

Polar lipid fraction in soil: a kerogen-like matter. Organic Geochemistry. 17, pp. 341-349.

Andrieux P., Bivert B., et Dron R., 1978.

Utilisation du phosphogypse en assises traitées aux liants hydrauliques. Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées. Spécial VII. Le phosphogypse, pp. 54-68. In ZAIRI M., ROUIS M.J., 1999. Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

Arocena J. M., Rutherford P. M. et Dudas M. J., 1995.

Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product. The Science of the Total Environment. vol. 162, pp. 149-160.

Arpino P. et Ourisson G., 1971.

Interactions between rock and organic matter. Esterification and trans-esterification induced in sediments by methanol and ethanol: Anal. Chem., vol. 43, p. 1656.

Ashraf, M., Zafar, Z. I. et Ansari, T. M., J., 2007.

Of research (Science). Pakistan, vol. 18, N°2, pp. 145-157.

Astesan A., 1978.

Activation par le gypsonat de sables traités au laitier granulé. Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Spécial VII. Le phosphogypse, pp. 44-49. In ZAIRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

Ayadi, A., 1993.

Elimination du cadmium dans l'acide phosphorique. Informations Chimie, vol. 345, pp. 66-67.

B

Battelle Memorial Institute, 1999.

Background report on fertilizer use, contaminants and regulations. Technical report n° 747-R-98-003, U. S. Environmental Protection Agency: Washington (USA), pp. 131.

Belhaj Soulami, 1975.

Mines et géologie Rabat, N°38.

Blumer M., Mullin MM. et Thomas DW., 1963.

Pristane in zooplankton. Science 143:974.

Blumer M. et Thomas DW., 1965.

"Zamane", isomeric C₁₉ monoolefins from marine zooplankton, fishes and mammals. Science, pp.148:370-371.

Bouhaouss, 1980.

Thèse, Université Mohammed V-Agdal, Rabat. In Khaddor M., Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état es sciences, université Mohamed V de rabat, 1998.

Brooks PW. et Maxwell JR., 1974.

Early stage fate of phytol in a recently-deposited lacustrine sediment. In Tissot B, Brienner F, eds : Advances in Organic Geochemistry 1973. Actes du 6^e Congrès International de Géochimie Organique, 18-21 septembre 1973, Rueil-Malmaison. Editions Technipress, Paris, pp. 977-991.

Burnett William C., Cowart James B., LaRock Paul et Hull Carter D., 1995.

Microbiology and radiochemistry of phosphogypsum. Technical report n° 05-035-115, Florida Institute of Phosphate Research: Bartow (USA), pp. 225.

C

Cappuyns V., Swennen R. et Verhulst J., 2004.

Assessment of acid neutralizing and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. Science of the Total Environment, vol. 333, pp. 233- 247.

Colombo J.C., Pelletier E., Brochu C., Khalil M. et Catoggio J.A., 1989.

Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polycyclic aromatics distribution indexes. Case study: Rio de la Plata, Argentina. Environ. Sci. Technol. 23, pp. 888-894.

Colombel J.-H., 1978 a.

Utilisation du phosphogypse en assises traitées aux liants hydrauliques. Le phosphogypse; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière, LCPC (ed)., Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII, Chapitre II.1, pp 16-43 in ZAÏRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

Cuney M., 2004.

Facteurs contrôlant la nature et la concentration des impuretés dans les phosphates sédimentaires, COVAPHOS I (ed) Proceedings of the first international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds pp. 11-14.

D

Daligand Daniel, 2002.

Plâtre. In Techniques de l'Ingénieur, volume "Traité de Construction", réf. CA (C910), pp. 16.

Davister A., 1998.

Phosphogypsum: a waste (more or less harmful) or a resource ? In IFA Technical Conference, Marrakech.

Denant V. & Saliot A. 1990.

Organic biogeochemistry of suspended matter in the Changjiang estuary and adjacent coastal waters of the east China sea : study of fatty acid composition. In Biogeochemical study of the changjiang estuary. Proceedings of the international symposium on biogeochemical study of the Changjiang estuary and adjacent coastal waters of the east China sea : study of fatty acid composition, March 21-25, 1988. Ed. China Ocean Press. pp. 540-556.

Dinel H., Schnitzer M. et Mehuys GR. 1990

Soil lipids : Origin, nature, contents, decomposition and effect on soil physical properties. In Bollag JM, Stotzky G, editors. Soil Biochemistry, vol. 6. New York: Marcel Dekker. pp. 397–429.

Diouri A., Boukhari A., Idrissi M., Alami M., Damidot D. et Aride J., 2008

Valorisation du phosphogypse dans l'élaboration d'un ciment sulfoalumineux, aspects physico-chimique et environnemental, Actes de la session plénière solennelle, Actes de la session plénière, Rabat, 20 - 22 février 2008, pp. 405-415.

Durand M. C., 2003.

Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluviale : origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de poitiers.

Durand B, 1980.

Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks. Technip, Paris, pp.519.

Durand B. et Nicaise G., 1980.

Procedures for kerogen isolations in: Kerogen. Insoluble organic matter from sedimentary rocks, Durand B. (Eds.). Technip, Paris, 35-53.

E

Engelstad O.P. et Hellums, D.T., 1993.

Water solubility of phosphate fertilizers: agronomic aspects - a literature review. IFDC Paper Series P-17. Muscle Shoals, USA, IFDC.

Ensminger A., Van Dorsselaer A., Spyckerelle Ch., Albrecht P. et Ourisson, G., 1974.

Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. In Saida Bouzid, 2008, thèse de doctorat Etat de la contamination des côtes ouest de la Méditerranée marocaine par les hydrocarbures, université Abdelmalek Essaâdi de Tanger- Tétouan.

F

Feki N., 1991.

Utilisation du phosphogypse en assises de chaussées. Rapport interne, ENIS, Sfax (Tunisie). In ZAIRI M., ROUIS M.J.,1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

François V., Feuillade G., Skhiri N., Lagier T et Matejka G., 2006.

Indicating the parameters of the state of degradation of Municipal Solid Waste. Journal of Hazardous Materials, 137(2), 1008-1015.

G

Ghafoori Nader et Chang Wen F., 1986.

Engineering characteristics of dihydrate phosphogypsum-based concrete. In Lloyd Jr. G. M., ed., Proceedings of the third workshop on by-products of phosphate industries: Tampa (USA). Publication n° 01-031-046, Florida Institute of Phosphate Research: Bartow (USA), pp. 185-210.

Gonzalez C., 1983.

Etude de traceurs biogéochimiques dans une série sédimentaire profonde (delta de la Mahakam, Indonésie)", Thèse de doctorat, Université de Poitiers.

Gorlé D., 1985.

Le phosphogypse comme matériau de remblai routier. Rapport technique n° CR 28/85, Centre de Recherches Routières: Bruxelles (Belgique), pp. 187.

Guevara-Riban A., Sahuquillo A., Rubio R. et Rauret G., 2004.

Assessment of mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. Science of the Total Environment, vol. 321, pp. 241-255.

H

Haida et Nakara, B., 2006.

Environnement : le phosphogypse dans l'industrie phosphatière. Groupe office chérifien des phosphates, Casablanca Maroc. Covaphos II, volume 4. pp.162.

Halim M., Joffre J. et Ambles A., 1997.

Characterization and classification of Tarfaya (South Morocco) based on its oxidation products," Chem. Geol., vol. 141, pp. 225-234.

Halim M., 1993.

Thèse d'état, université Mohamed V de Rabat in Khaddor M., Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état es sciences, université Mohamed V de rabat, 1998.

Han J. et M. Calvin, 1969.

Hydrocarbon distributions of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. Proceedings of National Academy of Science (USA) 64, pp. 436-443.

Hammond L.L. et Day D.P., 1992.

Phosphate rock standardization and product quality. In A.T. Bachik & A. Bidin, eds. Proceedings of a workshop on phosphate sources for acid soils in the humid tropics of Asia, Kuala Lumpur, Malaysian Society of Soil Science, pp. 73-89.

Hartgers W. A., Sinninghe Damsté J. S., Requejo A. G., Allan J., Hayes J. M., Ling Y., Xie T.-M., Primack J. et de Leeuw J. W., 1994.

A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids". In: Advances in Organic geochemistry 1993, Telnaes N., van Grass G. et Oygard K. (Eds.). European Association of Organic Geochemists, pp. 703-725.

Haschimoto N., Aoyama T. et Shirio T., 1981.

New methods and reagents in organic synthesis 14. A simple efficient preparation of methylester with trimethylsilyldiazomethane (TMSCHN₂) and its application to gas chromatographic analysis of fatty acids. Chemicals Pharmaceutical Bulletin, 29, pp.1475-1478.

Hatcher P.G., Dria K. J., Kim S. et Frazier S.W., 2001.

Modern Analytical Studies of Humic Substances. Soil Sci. 166, pp. 770-794.

Huc, Y., A., 1978.

Thèse université Louis Pasteur de Strasbourg, in Khaddor M., Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état es sciences, université Mohamed V de rabat, 1998.

Hunt J.M., 1995.

Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Company, 2^{ème} édition, New York. pp. 773.

J

Jambu, P., 1971.

Thèse Poitiers in M. Khaddor, Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état es sciences, université Mohamed V de Rabat, 1998.

K

Khaddor M., Ziyad M., Joffre J. et Amblès A., 2002.

Chemical Geology, 186, pp. 17-30.

Khaddor M., Ziyad M., Halim M., Joffre J. et Amblès A., 1997.

Fuel 76 n° 14/15, 1400.

Khaddor M., 1988.

Thèse, Université Mohammed V-Agdal, Rabat. In Khaddor M., Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état es sciences, université Mohamed V de rabat, 1998.

Khaddor M., 1998.

Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état es sciences, université Mohamed V de Rabat.

KOLATTUKUDY P.E, 1980.

Cutin, suberin and waxes. The biochemistry of plants: IV. Lipids, Structure and function, Stumpf P.K. (Eds), Academic press, New york, pp. 571-645.

L

Labanowski J., Gauthier C. & Feuillede-Cathalifaud G., 2003.

Fractionation of the organic matter from a stabilised MSW landfill leachate. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy, A6, pp. 10.

Lin Kuo-Ting, Nanni Antonio et Chang Wen F., 1986.

Engineering properties of dihydrate phosphogypsum, portland cement and fine aggregate mixtures. In Lloyd Jr. G. M., ed., Proceedings of the third workshop on by-products of phosphate industries: Tampa (USA). Publication n° 01-031-046, Florida Institute of Phosphate Research: Bartow (USA), pp. 161-184.

M

Mac Carthy P., 2001.

The principles of humic substances. Soil Sci., 166(11), pp. 738-751.

Mac Carthy et Duthie A.H., 1962.

A rapid quantitative method for the separation of free-fatty acids from other lipids. Journal of lipid research, 3, 1, pp. 117-119.

Mangin S., 1978.

Utilisation du phosphogypse en technique routière, Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Spécial VII, Le phosphogypse, pp. 7-13. In ZAÏRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsum phosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

Maxwell J. R., Cox R. E., Ackman R. G. et Hooper S. N., 1972.

The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane from an ancient sediment. Advances in Organic Geochemistry 1971 (von Gaertner, H. R. and Wehner, H., eds.), Pergamon Press, Oxford, pp. 277-291.

MEYERS P. & ISHIWATARI R. 1993.

Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. Org. Geochem. 20, pp. 867-900.

Michal, G. S., 2004.

Chemie der Erde geochemistry, 64, 329-357. In E. El OUARDI, 2008, Étude de la calcination du phosphate clair de youssoufia (Maroc), Afrique Science 04 (2) 199 - 211.

O

Ourisson G., Albrecht P. et Rohmer P., 1979.

The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. Pure Appl. Chem. 51, pp. 709-729.

Orr W., 1986

Kerogen/asphaltenes/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. Organic Geochemistry, 10, pp. 499-516 in Mylène AYCARD, 2004, thèse de Doctorat de l'université de Lille I.

P

Peters K.E. and Moldowan J.M., 1993.

The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Eds., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 363.

Puiatti D., Boulay R. et Arnal G., 1982.

Mise en végétation d'un déchet : le phosphogypse, Résultats des essais sur l'accotement d'une chaussée expérimentale. Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 122, pp. 37-59. In ZAIRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp.29-40.

Puiatti D., Puig J. et Schaeffner M., 1983.

Traitement des sols à la chaux aérienne et aux ciments, Méthodologie des études de laboratoire. Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées. 124, pp. 123-142. In ZAIRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

R

Ries-Kautt M. et Albrecht P., 1989.

Hopane-derived triterpenoids in soils. Chemical Geology 76, 143-151.

Rollet A.P. et Bouaziz R., 1998.

L'analyse thermique, les changements de phase (Tome 1) Gauthier-Villars. In M. Khaddor, Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état es sciences, université Mohamed V de Rabat.

Rouis B., 1991.

Contribution à l'utilisation de sous-produits industriels, application au cas du phosphogypse de Sfax, Thèse de doctoral de spécialité de l'Université de Joseph Fourier, Grenoble, France. In ZAIRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

Rowland S.J., 1990.

Production of acyclic isoprénoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. Organic Geochemistry, 15, pp. 9-16.

Rutherford P.M., Dudas M.J. et Samek R.A., 1994 .

Environmental impact of phosphogypsum, The Science of the total environment, 149 (1994). pp. 1-38. In ZAIRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

Rutherford P. M., Dudas M. J. et Arocena J. M., 1996.

Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. The Science of the Total Environment, vol. 180 (3), pp. 201-209.

S

Saliot A., 1981.

Natural hydrocarbons in sea water. In : Duursma, E.K. and Dawson, R. (Eds.), Marine organic chemistry. Elsevier, Amsterdam, pp. 327-374.

Saliot A., Ulloa-guevara A., Viets T.C., De Leeuw G.W., Schenck P.A. et Boon J.J., 1984. The application of pyrolysis-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the chemical characterization of suspended matter in the ocean, Organic Geochemistry, vol 6, Pages 295-304.

Schaeffner M., 1978.

Premiers résultats relatifs aux conditions de stockage et d'utilisation du phosphogypse dans les remblais routiers, Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées. Spécial VII, Le phosphogypse, pp. 80-98. In ZAIRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

Schnitzer M., Hindle C.A. et Meglic M., 1986.

Supercritical gas extraction of alkanes and alkanolic acids from soils and humic materials. Soil Science Society American Journal 50, pp. 913-919.

Schnitzer M. et Neyroud J.A., 1975.

The alkaline hydrolysis of humic substances. Geoderma, 13(3), pp.171-188.

Sfar Felfoul Hayet, Ouertani Nizar, Clastres Pierre et Benouezdou Mongi, 2002.

Amélioration des caractéristiques du phosphogypse en vue de son utilisation en technique routière. Déchets, Sciences et Techniques, vol. 28, pp. 21-25.

Sicre M.A., Peulve S., Saliot A., DE Leeuw J.W et Baas.M., 1994.

Molecular characterization of the organic fraction of suspended matter in the surface waters and bottom nepheloid layer of the Rhone delta using analytical pyrolysis. Organic Geochemistry, vol 21, Issue 1, Pages 11-26.

Simoneit, B.R.T. et M.A. Mazurek ,1982.

Organic matter of the troposphere--E. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. Atmosph. Environ. vol. 16, no. 9, pp. 2139-2159. In Saida Bouzid, 2008, thèse de doctorat Etat de la contamination des côtes ouest de la Méditerranée marocaine par les hydrocarbures, université Abdelmalek Essaâdi de Tanger- Tétouan.

Simon Serge, 1990.

Commission chargée de contrôler l'évolution de la pollution en estuaire et en baie de Seine. Brochure, Cellule de Suivi du Littoral Haut-Normand: Le Havre, 36 pages.

Singh Manjit, Garg Mridul, Verma C. L., Handa S. K.et Kumar Rakesh, 1996.

An improved process for the purification of phosphogypsum. Construction and Building Materials, vol. 10 (8), pp. 597-600.

Singh Manjit, 2000.

Influence of blended gypsum on the properties of Portland cement and Portland slag cement. Cement and Concrete Research, vol. 30 (8), pp. 1185-1188.

Singh Manjit, 2002.

Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. Cement and Concrete Research, vol. 32 (7), pp. 1033-1038

Sinninghe Damsté J. S., de las Heras F. X. C. et de Leeuw J. W., 1992.

Molecular analysis of sulphur-rich brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. The type III-S kerogen. Journal of Chromatography, 607 : 361-376.

Sinninghe Damsté, J.S., de Las Heras, F.X.C., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1993.

Characterisation of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulfur-rich type I kerogens. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, pp. 389-415.

Smith Paul A. et Theys Tibaut, 1998.

Gypsum, a profitable, saleable product ? IFA Technical Conference : Marrakech.

SNC-Lavalin, 1993.

Etude de l'impact sur l'environnement des rejets de phosphogypse des unités SIAPE et SAEPA à Gabès (Tunisie). Phase 1 : étude préliminaire. Rapport technique, Société Industrielle d'Acide Phosphorique et d'Engrais, Société Arabe des Engrais Phosphatés et Azotés: Tunis (Tunisie), vol. 1, "Texte".

Stevenson F.J., 1982.

Humus chemistry: genesis, composition, reactions. , Wiley Interscience, New York.

Summons R. E., Powell T. G., et Boreham C. J. 1988.

Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, pp. 1747–1763. In Saida Bouzid, 2008, thèse de doctorat Etat de la contamination des côtes ouest de la Méditerranée marocaine par les hydrocarbures, université Abdelmalek Essaâdi de Tanger- Tétouan.

T

Tissier M.J., 1981.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement marin. Distribution, origine et transfert [Ph. D. dissert.]. P. et M. Curie Univ., Paris, France.

Tissot B. P., et Welte D. H., 1978.

Petroleum formation and occurrence; Springer-Verlag, Berlin, pp.538.

Tissot B. P. et Welte D. H., 1978.

Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. Springer-Verlag, Berlin, pp. 699.

Tissot, B. P. and Welte, D. H. 1984.

Petroleum formation and occurrence. 2nd ed. Springer Verlag, Berlin pp. 699.

Trabelsi I., 1992.

Activation du phosphogypse pour son utilisation dans des couches de fondation, Rapport interne, ENIS, Sfax (Tunisie). In ZAIRI M., ROUIS M.J., 1999, Environmental impact of gypsophosphate Storage at Sfax – Tunisia, pp. 29-40.

Tyson R. V., 1995.

Sedimentary organic Matter. Organic facies and palynofacies. Chapman and Hall, London, pp. 615.

V

United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) et IFDC, 1998.

Fertilizer manual. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers. 615 pp.

Ungerer P. et Durand B., 1987.

La géochimie organique pétrolière. Bulletin de la Société Géologique de France, 7, pp. 1343-1356.

V

Venkatesan M. I., Brenner, S., Ruth, E., Bonilla, J. et Kaplan, I. R., 1980.

Hydrocarbons in age-dated sediment cores from two basins in the Southern California Bight. Geochim. cosmochim. Acta 44, pp. 789-802.

Volkman J. K., 1986.

A Review of Sterol Markers for Marine and Terrigenous Organic-Matter, Org. Geochem., 9, pp. 83-99.

W

Weete J.D., 1976.

Algal and Fungal Waxes. Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes (P.E. Kolattukudy, ed.), Elsevier, Amsterdam pp.349-418.

Wirsching Franz, 1991.

Calcium sulfate. Gerhartz W. (ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH: New York (USA), vol. A4, fifth edition, pp. 555-584.

Webographie :

Chemical Information Profile for Diethyl Phthalate. Integrated Laboratory Systems, Inc.

Retrieved 3 March 2009. http://en.wikipedia.org/wiki/Diethyl_phthalate.

Statistiques économiques et financières/ Activités sectorielles / Mines.

http://www.finances.gov.ma/portal/page?_pageid=53,17813716&_dad=portal&_schema=PORTAL

Annexe



Partie expérimentale sur la matière organique

I. Précaution

L'étude de la matière organique de phosphogypse et de la mousse nécessite l'intervention d'un grand nombre de manipulations qui peuvent conduire à des contaminations. La complexité des mélanges obtenus et leur faible quantité imposent donc une rigueur systématique dans les précautions prises afin d'éviter au maximum ces contaminations. Ces précautions sont les suivantes :

- ✓ L'utilisation de gants jetables est souhaitable pour éviter les aminoacides (Hamilton, 1965 ; Oro et Skewes, 1965) et les alcanes à poids moléculaires supérieurs à nC_{25} (Eglinton et al., 1966) contenus dans les empreintes digitales.
- ✓ Le lavage de la verrerie se fait à l'aide d'un détergent : RBS 50. Dilué dans de l'eau très chaude, il élimine toute trace de matière organique. Il se fixe cependant très vite sur le verre, il est donc nécessaire de rincer sous fort jet d'eau pendant quelques minutes. Après rinçage à l'eau distillée, la verrerie est mise à sécher dans un endroit propre. Avant d'être stockée, elle sera d'abord recouverte de papier aluminium afin d'éviter les alcanes contenus dans les poussières de laboratoire (Oro et al., 1966).
- ✓ Dans les montages, les raccords se font sans graissage. L'étanchéité peut être assurée par un ruban de téflon entourant la partie mâle du rodage.
- ✓ Les flacons (erlenmeyers, ballons, etc....) contenant des produits sont recouverts de papiers aluminium ou de bouchons rodés.
- ✓ Le transfert des solutions se fait à l'aide de pipettes pasteur.
- ✓ Le contact entre les produits et les objets en plastiques est à éviter. En effet les plastifiants et les silicones contiennent des produits de contamination dont les principaux sont des esters de l'acide phtalique (Biemann, 1962).
- ✓ Les produits d'usage courant comme le coton, le sable, la silice, le sulfate de sodium, le carborundum et les cartouches d'extraction (en cellulose) sont longuement lavés dans un soxhlet par le chloroforme, séchés à l'étuve, puis stockés dans un flacon en verre.
- ✓ Tous les solvants utilisés sont soit bidistillés, soit d'une pureté suffisante pour l'analyse. Le chloroforme est stabilisé par addition de méthanol (1%) après distillation. Les lipides standards utilisés comme étalons sont d'une pureté supérieure à 98%.
- ✓ Afin d'éviter toute évolution des produits, ces derniers sont conservés au congélateur.

II. Préparation de l'échantillon

Les échantillons sont prélevés après l'attaque de phosphate naturel par l'acide sulfurique (H_2SO_4) sous forme d'un mélange, puis sont gardés au réfrigérateur. Dans un premier temps, les échantillons sont homogénéisés, tamisés à 2mm puis congelés à -20°C . Ensuite leur séchage est effectué à l'aide d'un lyophilisateur alimenté par une pompe à une température fixée à -60°C pendant 24 heures. Les échantillons séchés sont ensuite conservées au réfrigérateur avant d'effectuer les diverses analyses.

III. Séparations chromatographiques

III.1. Protocole de fractionnement des lipides libres (Mc Carthy et Duthie, 1962)

L'extrait lipidique brut est séparé en fractions neutre, acide et polaire par chromatographie d'affinité sur colonne de silice imprégnée de potasse selon la méthode de (Mac Carthy et Duthie ,1962).

Pour 1g de lipides à séparer, 7,5g de potasse (KOH) sont dissous dans 120 ml d'isopropanol. La solution est laissé décanter et refroidir avant son utilisation.

III.1.1. Préparation de la colonne

La colonne en verre de volume suffisant est garnie à la base d'un coton. 100 ml de la solution précédente sont mélangés à 50 g de silice. Après dégazage par agitation, le gel est introduit dans une colonne de chromatographie. La solution est écoulee jusqu'à complète décantation de la silice. L'excès d'isopropanol est ensuite éliminé par élution de 100 ml d'éther diéthylique. La colonne ne doit jamais sécher car son affinité serait alors diminuée.

III.1.2. Chromatographie

Les lipides, solubilisés dans un minimum d'éther diéthylique, sont introduits en tête de colonne à l'aide d'une pipette pasteur. Le récipient ayant contenu les lipides, la pipette et la partie supérieure de la colonne sont rincés avec un minimum d'éther.

Pour 1g de lipides :

- ✓ La fraction neutre est éluée par 150 ml d'éther puis 150 ml de chloroforme.
- ✓ L'élution par 150 ml d'une solution à 8% d'acide formique dans l'éther diéthylique neutralise la potasse. On obtient donc une fraction intermédiaire.
- ✓ La fraction acide est alors éluée par 150 ml d'éther puis 150 ml de chloroforme.
- ✓ La fraction polaire est obtenue par élution de 150 ml d'une solution à 10% de méthanol dans le chloroforme.
- ✓ Une fraction très polaire, difficilement désorbable de la silice, est récupérée par élution de 150 ml de méthanol. Enfin, la silice est extraite au Soxhlet par un mélange chloroforme/méthanol 50%/50% pendant 24h (si des lipides restent adsorbés sur la silice). Les solutions recueillies sont concentrées. Elles peuvent être additionnées d'eau, puis extraites par le chloroforme, afin d'éliminer les produit inorganiques et les sels.

Après évaporation du solvant, une chromatographie sur couche mince (CCM), éluée dans une solution de 8% d'acétate d'éthyle dans l'éther de pétrole, permet de vérifier l'homogénéité des fractions.

La fraction intermédiaire, si elle contient des acides, est jointe à la fraction acide.

Des acides peuvent être élués dans la fraction polaire, ainsi les fractions acide et polaire sont regroupées en une seule fraction.

Après évaporation des solvants, les fractions neutre et acide-polaire sont placées dans un dessiccateur sous vide jusqu'à obtention d'une masse stable.

III.2. Chromatographie liquide (Séparation des produits neutres et acides méthyliques)

Pour 1g de produit à séparer, 50 g silice sont mélangés à 100 ml d'éther de pétrole. Le mélange est dégazé par agitation et introduit dans la colonne chromatographique. Les produits sont solubilisés dans l'éther de pétrole et déposés en tête de colonne.

L'élution des différentes familles est effectuée par des mélanges éther diéthylique/éther de pétrole de 150 ml et de polarité croissante (0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 100%). La séparation est terminée par élution de chloroforme, suivi d'un mélange à 10% de méthanol dans le chloroforme, et de méthanol pur.

La séparation des différentes fractions est suivie par CCM. Les fractions de même polarité sont réunies, et pesées.

III.3. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les analyses sont effectuées sur des plaques d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de silice (Merck Kieselgel 60F₂₅₄). Des mélanges d'acétate d'éthyle dans l'éther de pétrole sont utilisés pour l'élution. Les spots sont révélés par fluorescence UV (254 nm) ou par une solution d'acide phosphomolybdique dans l'éthanol (5g/100 ml) et chauffage au décapeur thermique. Les R_f (indice de rétention) des différentes fractions sont comparés avec les R_f de produits de référence.

IV. Caractérisation globale

IV.1. Analyse élémentaire

La composition centésimale des échantillons est déterminée au moyen d'un spectromètre Jobin Yvon Ultima 2 à visée radiale muni d'un passeur automatique d'échantillon.

La spectrométrie d'émission atomique est une technique analytique très sensible permettant de mesurer la teneur de presque tous les éléments du tableau périodique présents dans des solutions aqueuses, organiques ou encore de solides. Un plasma d'argon (environ 10 000 K) échange son énergie avec les atomes présents dans la solution. En retournant à un état moins énergétique (désexcitation), ces atomes émettent des radiations de longueur d'onde caractéristiques de l'élément.

IV.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier Jascow FT-IR TM 750 NICOLET. Les échantillons sont mélangés avec du bromure de potassium.

IV.3. Spectroscopie RMN

Les spectres de RMN¹H ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AVANCE DPX 300. Les valeurs des déplacements chimiques sont données en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne.

IV.4. Analyses Thermiques ATD/ATG

Les courbes thermogravimétriques et thermiques différentielles sont réalisées sur un appareil TA Instrument SDT Q600. Les analyses sont effectuées dans des creusets en platine sous air (combustion) et sous argon (pyrolyse). Le programme est le même quelque soit le gaz utilisé. Une montée de 25 à 900°C à raison de 5°C/min suivi d'un isotherme de 5 min à 900°C, sous atmosphère inerte (argon). On chasse l'air avec un palier de 90 min à 25°C.

V. Caractérisations fines

V.1. Acétylation des alcools

La fraction neutre contenant les alcools est solubilisée dans un excès d'anhydride acétique. Une quantité catalytique de pyridine est ajoutée (3 ou 4 gouttes). La réaction est amorcée en chauffant pendant 15 minutes environ, à 50°C. La solution est laissée à température ambiante, puis hydrolysée par addition d'eau glacée et laissée sous agitation pendant 2h. Les alcools acétylés sont extraits par le chloroforme. La phase organique est neutralisée par lavages avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis est séchée sur sulfate de sodium.

V.2. Méthylation par le (TMS) diazométhane (Hashimoto et al., 1981)

Les acides sont dérivés en esters méthyliques par le triméthylsildiazométhane TMS-CHN₂ (Hashimoto et al., 1981). Environ 1g de produits à métyler sont solubilisés dans 4 ml de chloroforme et 2 ml de méthanol. 2ml de solution de TMS-diazométhane (il est commercialisé en solution 0,2M dans l'hexane) sont alors additionnés. Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante. Le solvant et le réactif en excès sont évaporés au bain marie. Les acides méthylés sont ensuite séchés et pesés.

Procédé d'obtention du phosphogypse

Dans le procédé le plus employé, le procédé au dihydrate ($n = 2$), le résidu est un sulfate de calcium dihydraté contenant des impuretés diverses, souvent toxiques, issues de la matière première ou produites lors du traitement. Il pose un grave problème d'élimination, d'autant plus important que sa production est considérable. En effet, pour obtenir une tonne d'acide phosphorique, il faut traiter environ 4 tonnes de minerai par 2,5 tonnes d'acide sulfurique et la quantité de phosphogypse produite est de l'ordre de 5 tonnes (figure 1).

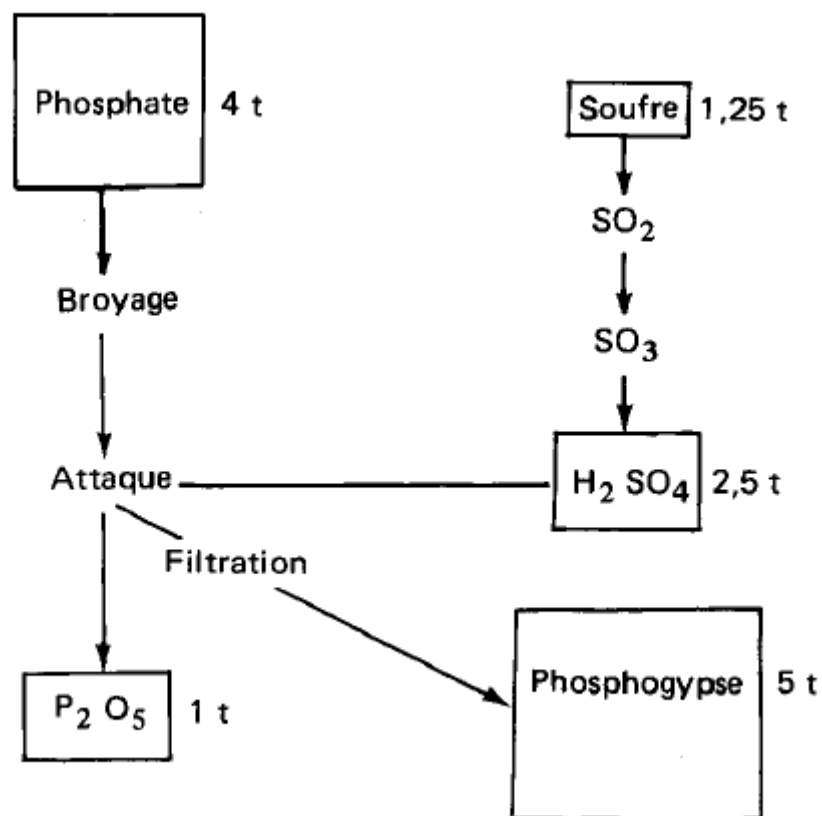


Figure 1. Schéma d'obtention du phosphogypse.

Mode d'élimination du phosphogypse

1. En mer

Les usines situées en bordure de mers ou d'océans se permettent de déverser leurs déchets de phosphogypse, c'est d'ailleurs le mode de rejet effectué au Maroc durant plusieurs années.

2. En terril

Ce mode de rejet se base sur la mise en terril du phosphogypse dans un lieu proche de l'usine de production. La mise en terril peut se faire de deux manières différentes à savoir par voie sèche et par voie humide.

a. Par voie sèche

Le gypse déchargé du filtre est véhiculé par des transporteurs à courroie vers le terril de phosphogypse. Pour des unités bien gérées qui déchargent un phosphogypse assez sec, cette solution convient pour des distances allant de quelques centaines de mètres à quelques kilomètres. Dans ce cas, le circuit des eaux est totalement indépendant du circuit de phosphogypse.

b. Par voie humide

Le gypse déchargé du filtre est réintroduit dans l'eau de procédé et la suspension résultante est pompée vers des bassins de décantation où le phosphogypse se dépose tandis que l'eau de procédé déborde vers un bassin de refroidissement avant d'être recyclée vers le procédé.

Les spectres infrarouges des différentes fractions

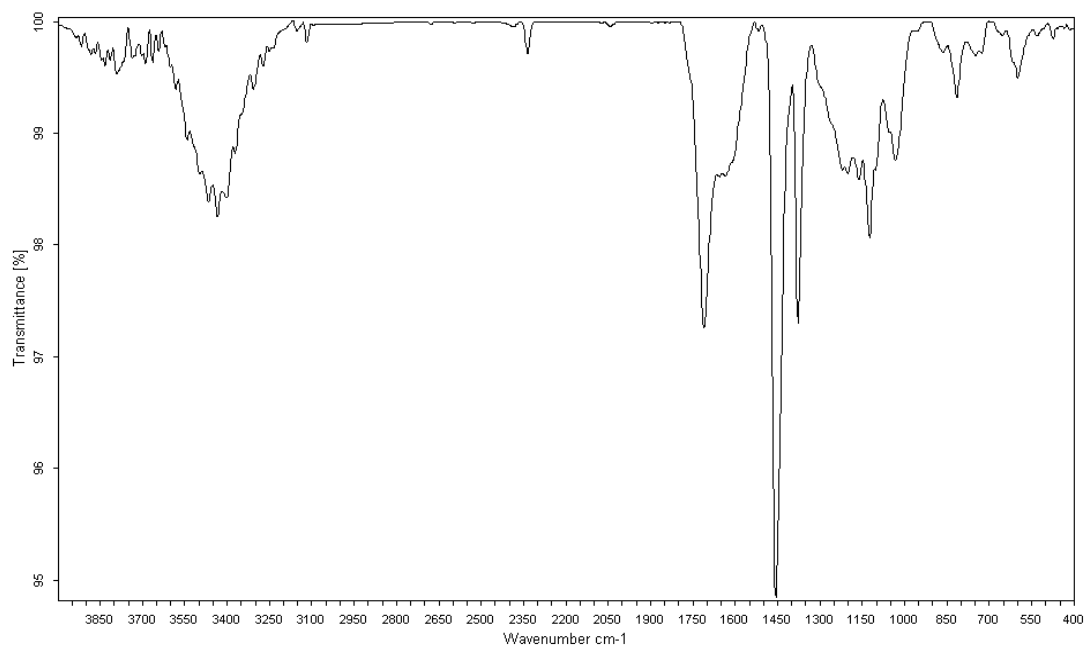


Figure 2. Spectre infrarouge de la fraction neutre.

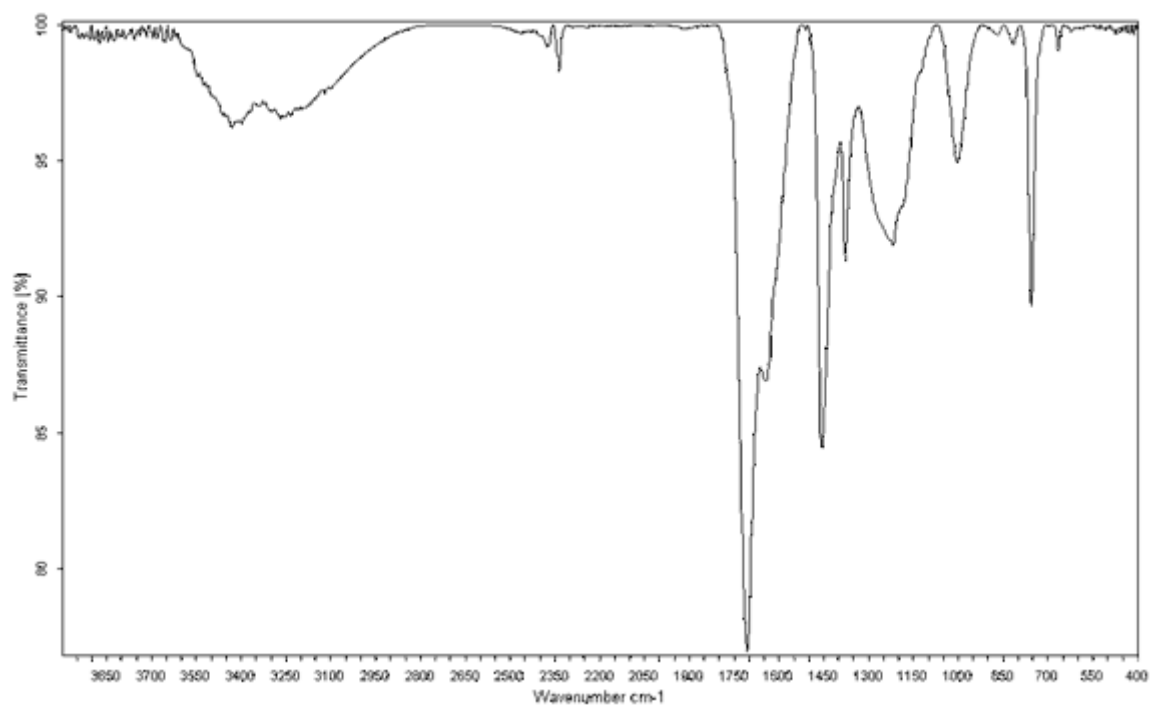


Figure 3. Spectre infrarouge de la fraction acide.

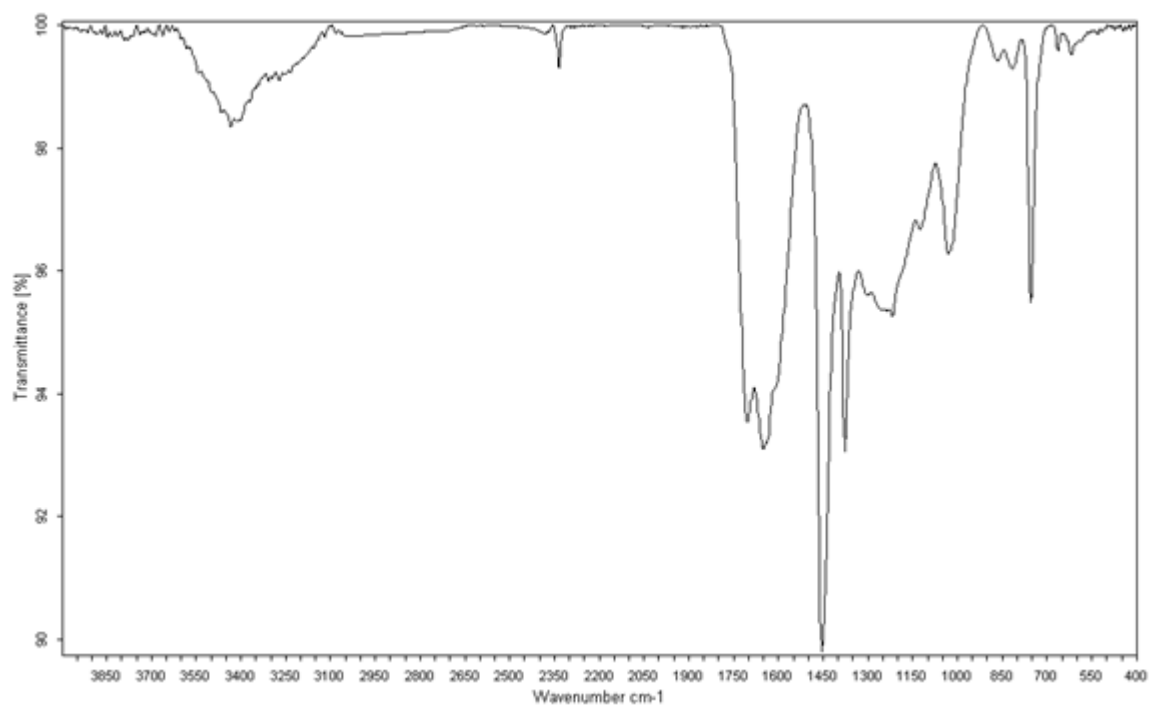


Figure 4. Spectre infrarouge de la fraction polaire.

Les spectres de masse obtenus de la fraction neutre

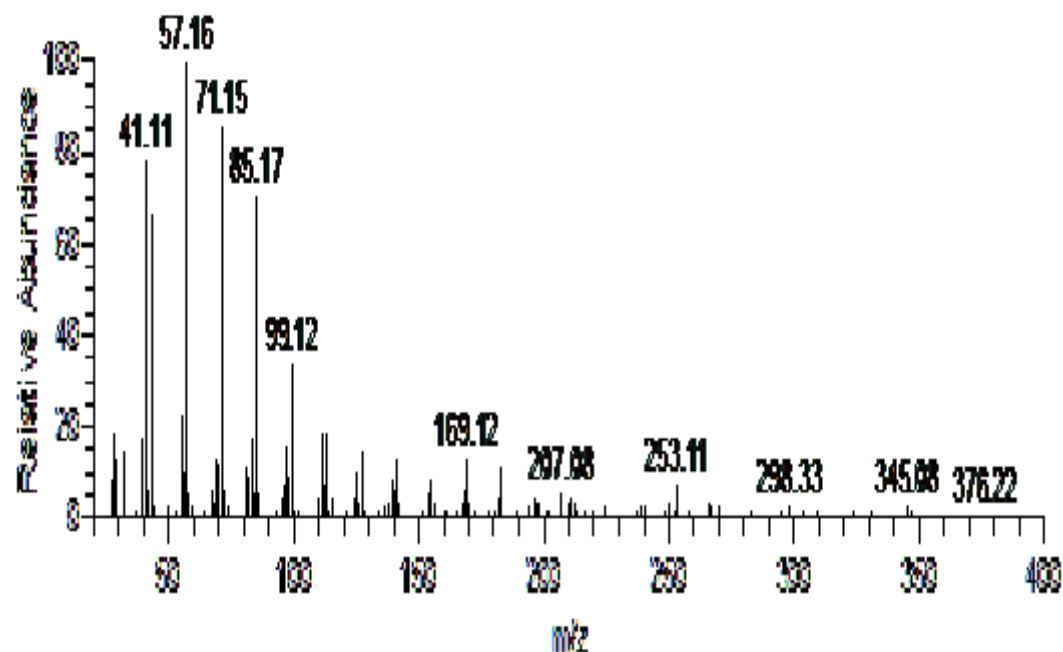


Figure 2. Spectre de masse de l'isoprénoïde C₂₇.

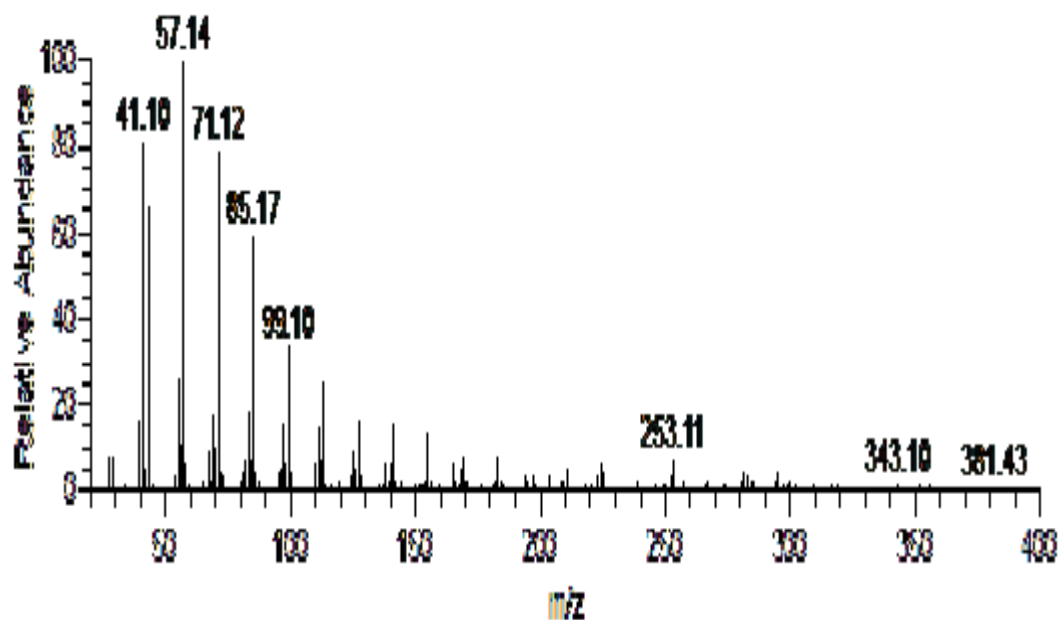


Figure 3. Spectre de masse de l'isoprénoïde C₂₈.

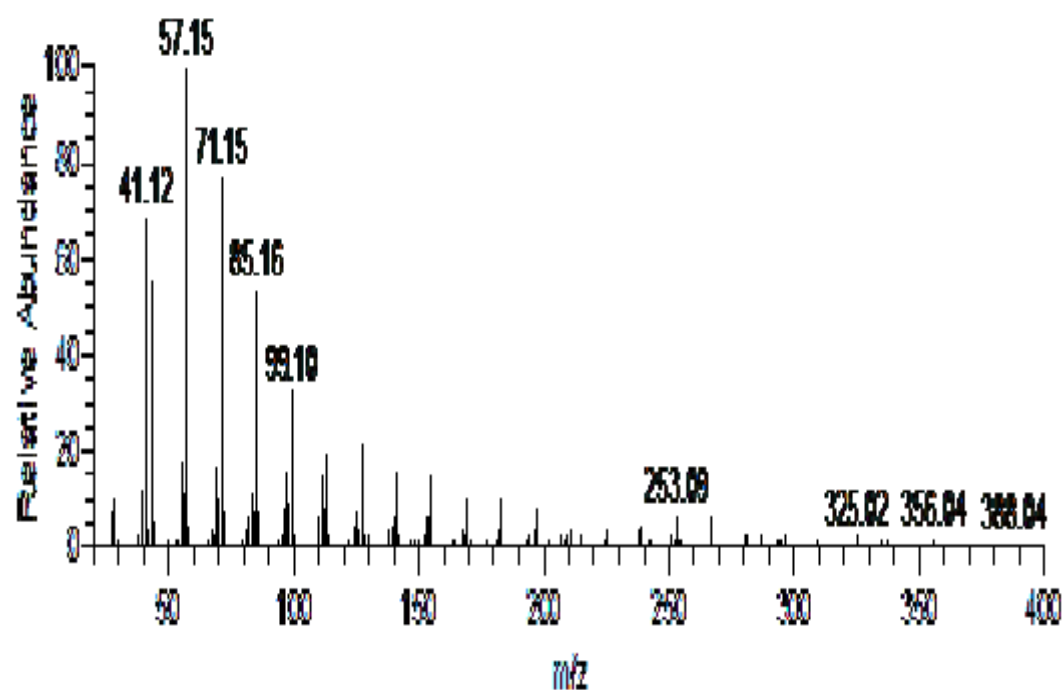


Figure 4. Spectre de masse de l'isoprénoïde C₂₉.

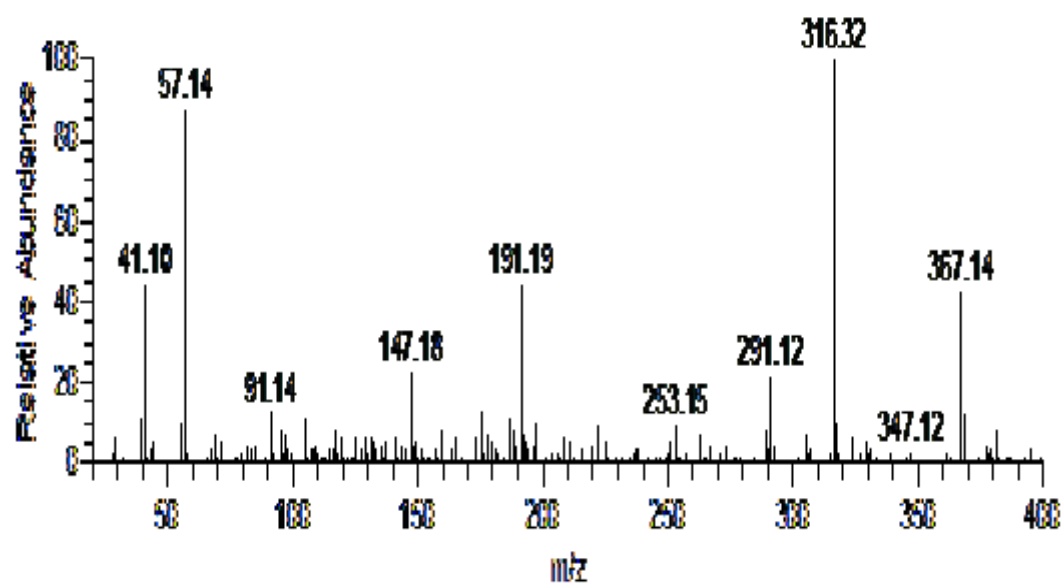


Figure 5. Spectre de masse de hopane C₃₁.

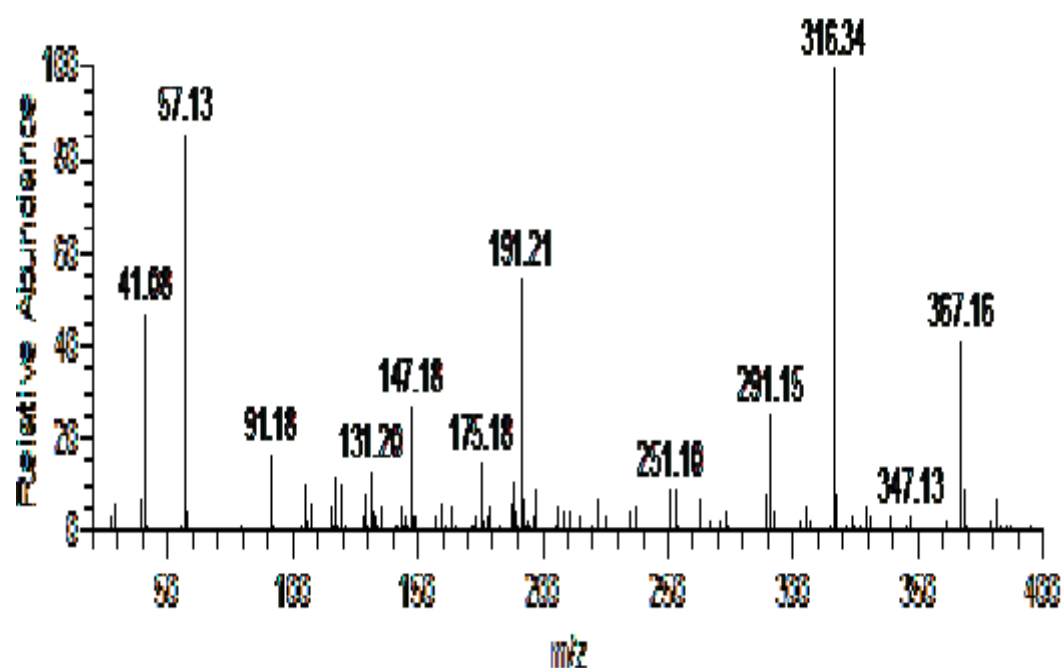


Figure 6. Spectre de masse de hopane C₃₄.

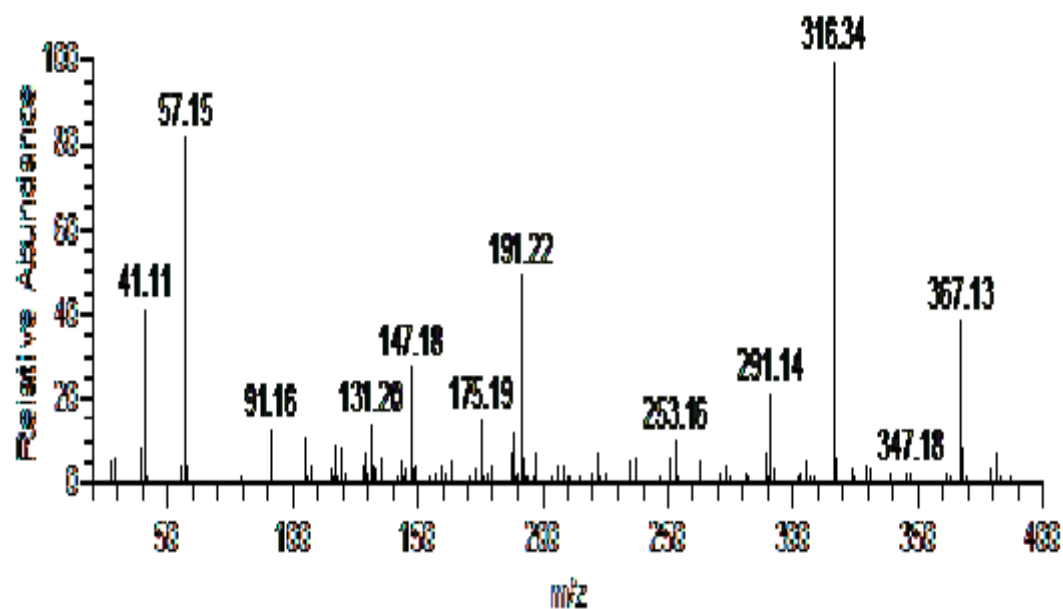


Figure 7. Spectre de masse de hopane C₃₅.

Titre de la Thèse : EVALUATION DU DEGRE DE TRANSFORMATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LE PHOSPHOGYPSE ET LA MOUSSE : INDICATEUR DE LA POLLUTION

Résumé

L'industrie des engrais phosphatés et d'acide phosphorique produit d'énormes quantités de phosphogypse dont seulement une très faible part (5% à l'échelle internationale) trouve une application dans une matrice de valorisation en matière. L'acide phosphorique est généralement obtenu par l'attaque du minerai phosphaté par de l'acide sulfurique. La bouillie résultante subit une opération de filtration afin de séparer l'acide phosphorique ainsi fabriqué des cristaux de sulfate de calcium dihydraté appelé phosphogypse.

Pour le Maroc, qui en produit environ 15 millions de tonnes par an, la solution d'évacuation du phosphogypse retenue, est le rejet en haute mer. Mais l'intérêt croissant porté aux problèmes d'environnement a amené la prise en considération de nuisances induites par ces pratiques. Elles provoquent des problèmes de transfert potentiels des éléments toxiques et d'autres éléments vers les sédiments et les êtres aquatiques et causer une stérilisation locale qui peut affecter la faune benthique. Parmi ces impuretés, on peut citer la présence remarquable des métaux lourds et de la matière organique qui fait l'objet de notre étude.

La caractérisation de la matière organique dans le phosphogypse et la mousse a permis de connaître leur compositions chimiques et leur caractéristiques physiques et thermiques. Cependant, les résultats présentés constituent une contribution à l'étude structurale de la MO de la mousse et du phosphogypse. Les analyses spectroscopiques montrent que la mousse et le phosphogypse contiennent une matière organique plus aliphatique qu'aromatique. Elle est constituée des composés possédant des groupements acides et esters.

Les différentes familles de composés identifiées par CG/SM sont les hydrocarbures linéaires, les isoprénoides, les hopanes et les esters. Les hydrocarbures ramifiés isopréniques témoignent leurs provenances directes de leurs origines sans subir aucune transformation vis-à-vis de l'attaque acide. Les hydrocarbures linéaires et les monoacides analysés par GC-MS ont une distribution et une composition en accord avec une contribution à la fois marine et continentale.

L'analyse des produits de la pyrolyse permet de détecter les hydrocarbures linéaires. Ils sont formés normalement lors de la coupure radicalaire de chaînes alkyles. La matière minérale ne semble pas avoir une grande influence sur la composition de pyrolysats. Elle agit plutôt sur l'évolution du dégagement des gaz.

MOTS-CLÉS : Phosphogypse, mousse, matière organique, lipides, spectroscopie IR-TF et RMN, Analyse thermique (ATG et DSC), Couplage GC-MS.
