

THESE

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

Structure de Recherche : Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement

Discipline : **Chimie**

Spécialité : Chimie physique

Présentée et soutenue le 26/04/2018 par :

Ghita LAMZOUGUI

**ETUDE QUANTITATIVE ET QUALITATIVE DE LA CAPACITE
D'ADSORPTION DES METAUX LOURDS DES EFFLUENTS LIQUIDES
SUR LE PHOSPHOGYPSE : CAS DU Pb(II)**

JURY

Ahmed BOUHAOUSS	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Président
Peter HESEMANN	Directeur de Recherche CNRS, Université de Montpellier, France	Examineur
Lotfi RGHIOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Rapporteur
Hassan CHAAIR	PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences et Techniques, Mohammadia, Maroc	Rapporteur
Rahma BCHITOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Directrice de thèse

Année Universitaire : 2017/2018

DEDICACES

Je dédie cette œuvre

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

A ma chère sœur.

A tous ceux qui sont chers.

A mes collègues les doctorants d'ENGPE

A tous ceux que j'ai pu oublier...

Je dédie ce travail

REMERCIEMENTS

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

*Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Madame **Rahma BCHITOU** Professeur à la faculté des sciences de Rabat pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de m'encadrer et de diriger cette thèse tout au long de ces années de recherche. Je veux la remercier avec une amitié pour ses encouragements, sa disponibilité et sa confiance qu'elle m'a accordé malgré toutes mes difficultés rencontrées.*

*Mes vifs remerciements s'adressent au responsable de l'équipe, Monsieur **Ahmed BOUHAOUSS** Professeur à la faculté des sciences de Rabat d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Lotfi RGHIOUI** Professeur à la faculté des sciences de Rabat qui a accepté d'être Rapporteur et de faire partie des membres du jury de ce travail.*

*Je remercie vivement aussi Monsieur **Hassan CHAAIR** Professeur à la faculté des Sciences et techniques de Mohammedia qui a accepté d'être Rapporteur de ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont également au Professeur **Peter HESEMANN** Directeur de Recherche CNRS Université de Montpellier France, qui a accepté d'examiner et de se déplacer pour faire partie de membres du jury de ce travail.*

Mes remerciements vont également aux enseignants-chercheurs et mes collègues de l'équipe Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement à la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'ont aidé directement ou indirectement à réaliser ce travail.

RESUME

Titre :

ETUDE QUANTITATIVE ET QUALITATIVE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DES METAUX LOURDS DES EFFLUENTS LIQUIDES SUR LE PHOSPHOGYPSE : CAS DU Pb(II)

Dans le but de valoriser le phosphogypse dans les traitements des effluents liquides industriels, la détermination de la teneur maximale en métaux lourds que le phosphogypse puisse adsorber s'est avérée nécessaire. Pour ce faire, les différents ions métalliques Pb(II), Cu(II) et Zn(II) ont été substitués aux ions Ca(II) en faisant varier leurs teneurs de 5 à 50% en pourcentage massique dans un premier temps. Par la suite, le suivi de l'insertion de ces métaux dans le phosphogypse a été fait en caractérisant les différents échantillons par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR. Dans un deuxième temps, la valorisation du phosphogypse dans le but de l'élimination du plomb contenu dans les effluents liquides par adsorption a été entamée. Ainsi, les différents effets des paramètres de processus ont été étudiés tout en variant les conditions expérimentales telles que le pH, les concentrations initiales en ions, la masse de l'adsorbant et la température. Par ailleurs, les différents types de modélisation cinétique ont été étudiés où l'adsorption du plomb a été évaluée quantitativement en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich Temkin et Dubinin Radushkevich tout en les comparant avec les résultats de ceux du cuivre et du zinc. A la fin, un plan d'expériences composite centré PCC a été appliqué pour déterminer qualitativement les paramètres les plus influents et leurs dépendances. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption optimale du plomb sur le phosphogypse est de 32,55 ppm à une concentration du plomb de 109,64 mg/L, un pH de 5,25 et une température de 70°C.

Mots-clés : Phosphogypse, Effluents liquides, Plomb, Adsorption, Modélisation, Optimisation, Plans d'expériences.

ABSTRACT

Title :

QUANTITATIVE AND QUALITATIVE STUDY OF THE ADSORPTION CAPACITY OF HEAVY METALS OF LIQUID EFFLUENTS ON PHOSPHOGYPSUM: CASE OF Pb (II)

In order to valorize phosphogypsum in the treatment of industrial liquid effluents, the determination of the maximum content of heavy metals that phosphogypsum can adsorb has been proved necessary. To do so, various metal ions Pb (II), Cu (II) and Zn (II) were substituted for Ca (II) ions by varying their contents from 5 to 50% by mass percentage at first. Subsequently, the monitoring of the insertion of these metals into the phosphogypsum was performed by characterizing the different samples using X-ray diffraction and IR spectroscopy. In a second step, the valorization of the phosphogypsum with the aim to eliminate the lead contained in the liquid effluents by adsorption was carried out. Thus, the different effects of the process parameters were studied while varying the experimental conditions such as pH, initial ion concentrations, adsorbent doses and temperature. Moreover, the different types of kinetic modeling have been studied where the adsorption of lead has been evaluated quantitatively using the Langmuir, Freundlich Temkin and Dubinin Radushkevich models while comparing them with the results of those of copper and zinc. At the end, a PCC-centered composite experiment plan was applied to qualitatively determine the most influential parameters and their dependencies. The obtained results show that the optimal adsorption capacity of lead on phosphogypsum is 32,55 ppm at a lead concentration of 109,64 mg / L, a pH of 5,25 and a temperature of 70 ° C.

Keywords: Phosphogypsum, Liquid effluents, Lead, Adsorption, Modeling, Optimization, Experimental design.

PUBLICATIONS

- 1- **G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU, (2016).** Détermination de la teneur maximale des métaux lourds dans le phosphogypse. Journal of Materials and Environmental Science, 7 (6), 2161-2169.
- 2- **G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, D. CHAFIK, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU, (2017).** Adsorption of Lead (II) onto Phosphogypsum from Liquid Effluents. Der Pharma Chemica, 9 (9), 109-113.
- 3- **H. NAFAI, G. LAMZOUGUI, D. CHAFIK, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU, (2017).** Performance evaluation of calcium sulfate in adsorption process of metal ions from aqueous solutions, Journal of Materials and Environmental Science, 8 (3), 982-989.
- 4- **H. NAFAI, G. LAMZOUGUI, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU, (2017),** Experimental design methodology optimization of nickel (II) ion removal from aqueous solutions using phosphogypsum, Der Pharma Chemica, 9 (24), 77-83.

COMMUNICATIONS

Communication par affiche :

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

Utilisation du phosphogypse comme adsorbant des métaux lourds des effluents liquides industriels. 4^{ème} Edition du Doctoriales 2015 de la FSR, sous le thème (L'employabilité, la création d'Entreprises et la Formation par la Recherche). (19-20,21 Février 2015), Rabat, Maroc.

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

Les propriétés d'échange d'ions métalliques dans le phosphogypse. Congrès (Eau, Recyclage et Valorisation des Déchets). (28-29 Octobre **2015**), Fès, Maroc.

3- G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU.

Modeling and optimization of removal lead from aqueous solutions by using phosphogypsum. 10^{ème} Congrès Francophone de Génie des procédés CFGP. (27 au 29 Avril 2016), Safi, Maroc.

4- G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU.

Removal of lead from aqueous solutions by using phosphogypsum. 2^{ème} Congrès International « Environnement et Développement Durable (E2D) ». (20 et 21 Avril 2016), Salé, Maroc.

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

Modeling and optimization of the removal heavy metal from natural water destined for human alimentation. 1^{ème} Séminaire National sous le thème: « Disponibilité des données sur l'eau pour les scientifiques, entre enjeux et défis ». (28 Novembre 2015), Rabat, Maroc.

6- R. BCHITOU, H. NAFAI, G. LAMZOUGUI et A. BOUHAOUSS.

Experimental design methodology optimization of nickel (II) ion removal from aqueous solutions using phosphogypsum. 19^{ème} congrès annuel de chimométrie. (29 au 31 janvier 2018), Paris, France.

Communication orale :

7- G. LAMZOUGUI, H. NAFAI, A. BOUHAOUSS et R. BCHITOU.

Modélisation de l'adsorption du plomb de la solution aqueuse à l'aide de phosphogypse. Colloque International des Jeunes Chercheurs. (28 et 19 Décembre 2017), Tétouan, Maroc.

Sommaire

Sommaire.....	8
Introduction générale.....	20
CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.....	23
I.1. Généralité sur les phosphates.....	24
I.2. Généralité sur les phosphates de calcium.....	26
I.3. Ressources naturelles de phosphate au Maroc.....	27
I.4. Complexe industriel de Jorf Lasfar.....	30
I.5. Caractéristiques chimiques et minéralogiques de minerais phosphatés.....	30
I.6. Généralité sur l'acide phosphorique.....	31
I.6.1. Propriétés.....	31
I.6.1.1. Propriétés physique.....	31
I.6.1.2. Propriétés chimique.....	32
I.6.1.3. Utilisations principales de l'acide phosphorique.....	33
I.7. Fabrication de l'acide phosphorique.....	34
I.7.1. Matières premières.....	34
I.7.2. Procédé par voie thermique.....	35
I.7.3. Procédé par voie humide.....	36
I.7.4. Comparaison des deux procédés.....	37
I.7.5. Composition de l'acide phosphorique.....	38
I.8. Purification de l'acide phosphorique.....	39
I.8.1. Quelques travaux concernant la purification de l'acide phosphorique.....	39
I.8.2. Différentes techniques de purification de l'acide phosphorique.....	41
I.8.2.1. Résines échangeuses d'ions.....	41
I.8.2.2. Flottation.....	42
I.8.2.3. Précipitation chimique.....	43
I.8.2.4. Electrolyse.....	43
I.8.2.5. Extraction liquide – liquide.....	44
I.8.2.6. Adsorption.....	45

I.8.2.6.1. Généralités sur l'adsorption.....	45
I.8.2.6.2. Applications.....	48
I.8.2.6.3. Mécanisme d'adsorption.....	48
I.8.2.6.4. Cinétiques d'adsorption	49
I.8.2.6.5. Isothermes d'adsorption.....	49
I.8.2.6.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	50
I.9. Généralité sur le phosphogypse.....	51
I.9.1. Caractérisation physico-chimique.....	52
I.9.1.1. Propriétés physiques.....	52
I.9.1.2. Composition chimique.....	53
I.9.2. Impuretés dans le phosphogypse.....	54
I.9.2.1. Impuretés solubles.....	55
I.9.2.2. Impuretés insolubles.....	55
I.9.3. Solubilité des phosphogypse	55
I.9.4. Impact du phosphogypse sur l'environnement.....	55
I.9.4.1. Impacts physiques.....	56
I.9.4.2. Impacts chimiques.....	56
I.10. Généralité sur les polluants métalliques.....	56
I.10.1. Types de polluants.....	57
I.10.1.1. Polluants organiques.....	58
I.10.1.2. Polluants inorganiques.....	59
I.10.1.2.1. Plomb.....	60
I.10.1.2.1.1. Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	60
I.10.1.2.1.2. Contamination de l'eau.....	61
I.10.1.2.1.3. Toxicité du plomb.....	61
I.10.1.2.2. Zinc.....	62
I.10.1.2.3. Cuivre.....	62
I.10.2. Variabilité des pollutions.....	63

Pb(II).....	90
III.3.2. Effet du temps de contact.....	91
III.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	92
III.3.4. Effet de la concentration initiale du plomb.....	93
III.3.5. Effet du pH.....	94
III.3.6. Effet de la Température.....	95
III.3.6.1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du plomb sur le phosphogypse.....	96
III.3.7. Isothermes d'adsorption.....	99
III.3.7.1. Isotherme de Langmuir.....	99
III.3.7.2. Isotherme de Freundlich.....	100
III.3.7.3. Isotherme de Temkin.....	102
III.3.7.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich.....	103
Conclusion.....	106
CHAPITRE IV : Application des méthodes chimiométriques sur l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.....	107
IV.1. Introduction.....	108
IV.2. Méthodologie des plans d'expériences.....	108
IV.3. Etude paramétrique de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.....	109
IV.3.1. Domaine expérimental.....	111
IV.3.2. Modélisation – Evaluation des effets des paramètres.....	112
IV.3.3. Résultats et discussions	113
IV.3.3.1. Réalisation du modèle mathématique.....	115
IV.3.3.2. Validité du modèle.....	117
IV.3.3.3. Analyse graphique des résultats.....	118
IV.3.3.3.1. Surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponse de la quantité de Pb(II) en fonction de la concentration de Pb et du pH.....	118

IV.3.3.3.2. Surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponse de la quantité de Pb(II) en fonction de la température et du pH.....	120
IV.3.3.3.3. Surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponse de la quantité de Pb(II) en fonction de la concentration de Pb et la température.....	122
Conclusion.....	123
Conclusion générale	125
Références bibliographiques.....	128
ANNEXE.....	144
Annexe I : Les procédés de fabrication de l'acide phosphorique.....	145
Annexe II : Origine des différents gypses synthétiques.....	150
Annexe III : Principales sources de pollution.....	151
Annexe IV : Diffraction des Rayons X (DRX).....	152
Annexe V : Spectroscopie infrarouge.....	155
Annexe VI : Microscopie électronique à balayage.....	159
Annexe VII : Spectrométrie d'Emission Atomique Source Plasma à Couplage Inductif.....	162

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition chimique (exprimée en pourcentage) de concentrés phosphatés de diverses origines.

Tableau I.2 : Propriétés physiques d'acide phosphorique de voie humide.

Tableau I.3 : Impuretés de l'acide phosphorique.

Tableau I.4 : Teneurs maximales et minimales des impuretés dans le phosphogypse.

Tableau I.5 : Teneurs en métaux lourds dans le phosphogypse.

Tableau I.6 : Evolution de la solubilité du phosphogypse en fonction du pH.

Tableau I.7 : Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement (Milliers de tonnes / an).

Tableau I.8 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb.

Tableau I.9 : Contaminants des eaux usées et leurs sources.

Tableau I.10 : Exemples de polluants retrouvés dans les trois grandes sources de pollution.

Tableau II.1 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium.

Tableau II.2 : Composition chimique des matières premières du phosphogypse par fluorescence X.

Tableau II.3 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium en présence des teneurs variables en Pb(II).

Tableau II.4 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium en présence des teneurs variables en Cu (II).

Tableau II.5 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium en présence des teneurs variables en Zn (II).

Tableau III.1 : Attributions et positions des bandes infrarouge de phosphogypse avant et après l'adsorption des ions de plomb.

Tableau III.2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions plomb sur le phosphogypse.

Tableau III.3 : Paramètres d'isotherme de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

Tableau III.4 : Paramètres d'isotherme de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du cuivre et zinc sur le phosphogypse.

Tableau IV.1 : Niveaux des facteurs utilisés dans cette étude.

Tableau IV.2 : Matrice du plan composite centré de l'adsorption de Pb (II) sur le phosphogypse pour cinq niveaux (-1,682; -1; 0; 1; +1,682).

Tableau IV.3 : Coefficients du modèle pour la réponse Y et les valeurs des erreurs types de l'adsorption de Pb (II) sur le phosphogypse.

Tableau IV.4 : Valeurs optimales des paramètres.

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Figure I.2 : Localisation des ions OH^- , F^- et des lacunes au sein du réseau apatitique.

Figure I.3 : Maille élémentaire de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Figure I.4 : Estimation des réserves mondiales de phosphate en milliards de tonnes.

Figure I.5 : Localisation des bassins phosphatés marocains.

Figure I.6 : Structure de l'acide phosphorique.

Figure I.7 : Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie sèche

Figure 1.8 : Différentes étapes du procédé humide.

Figure I.9 : Schéma de l'adsorption physique.

Figure I.10 : Classification des isothermes d'adsorption liquide-solide.

Figure I.11 : Structures cristallographiques du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de la brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, projetées sur l'axe c.

Figure II.1 : Protocole expérimental de production du PG.

Figure II.2 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé.

Figure II.3 : Spectre IR du sulfate de calcium synthétisé.

Figure II.4 : Micrographie en microscopie électronique à balayage de phosphogypse.

Figure II.5 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé en présence du Pb(II).

Figure II.6 : Spectres d'absorption IR des échantillons préparés à différents pourcentages en Pb(II).

Figure II.7 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en Cu(II).

Figure II.8 : Spectres IR du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en Cu(II).

Figure II.9 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en zinc.

Figure II.10 : Spectres IR du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en zinc.

Figure III.1 : Diagrammes de diffractions des rayons X du phosphogypse préparé avant (a) et après (b) l'adsorption du plomb.

Figure III.2 : Spectres infrarouges de phosphogypse avant et après l'adsorption des ions de plomb.

Figure III.3 : Micrographie en microscopie électronique à balayage des produits obtenus. **a** : phosphogypse avant l'adsorption, **b** : phosphogypse après l'adsorption.

Figure III.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de Pb (II).

Figure III.5 : Effet de la masse de phosphogypse sur l'adsorption de Pb (II).

Figure III.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Pb (II).

Figure III.7 : Effet du pH sur l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

Figure III.8 : Effet de la température sur l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

Figure III.9 : Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du plomb (II) sur le phosphogypse.

Figure III.10 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le phosphogypse selon Langmuir.

Figure III.11 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le phosphogypse selon Freundlich.

Figure III.12 : Isothermes d'adsorption de Temkin du plomb sur le phosphogypse.

Figure III.13 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le phosphogypse selon Dubinin-Radushkevich.

Figure IV.1 : Droite de Henry selon un PCC.

Figure IV.2 : Surface de réponse de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

Figure IV.3 : Courbes d'isoréponses en fonction de la concentration de Pb et le pH pour $T=70^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.4 : Surfaces de réponses en fonction de la Température et du pH pour $[\text{Pb}]=100\text{ mg/L}$.

Figure IV.5 : Courbes d'isoréponses en fonction de la Température et du pH pour $[\text{Pb}]=100\text{ mg/L}$.

Figure IV.6 : Surfaces de réponse en fonction de la concentration du Pb et de la Température pour $\text{pH}=5,5$.

Figure IV.7 : Courbes d'iso-réponses en fonction de la concentration du Pb et de la température pour $\text{pH}=5,5$.

Liste des abréviations

OCP : Office Chérifien des Phosphates

MO : Matière organique

ppm : Partie par million

ppt : Partie par trillion

ppb : Partie par billion

PG : Phosphogypse

DRX : diffraction des rayons X

IR : Infrarouge

MEB : Microscopie électronique à balayage

ICP-AES : Spectrométrie d'Emission Atomique Source Plasma à Couplage Inductif

MSR : Méthodologie de surface de réponse

PCC : Plan composite centré

Introduction générale

Comme les déchets issus de la transformation des matières premières utilisées pour la fabrication des produits constituent souvent un problème pour les industriels, l'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire ou valoriser ces déchets.

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 sulfurique du minerai phosphaté. La bouillie résultante subit une opération de filtration afin de séparer l'acide phosphorique du phosphogypse. La gestion de ce dernier est un problème environnemental difficile à résoudre vu les quantités énormes produites et les impacts environnementaux générés lors de son stockage.

Ainsi, plusieurs techniques sont utilisées dans le but de développement de technologies propres qui est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. Parmi ces techniques, l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux comme le phosphogypse qui est considéré comme déchet souvent jeté à la mer est prise comme un processus de valorisation. A travers ce travail, nous avons proposé une méthode de sa valorisation en essayant de l'utiliser comme adsorbant des traces de métaux des effluents liquides issus des rejets industriels tout en essayant d'étudier les différentes caractéristiques quantitatives et qualitatives.

Les principaux objectifs de ce travail sont donc de déterminer la teneur maximale de l'insertion des métaux lourds dans le phosphogypse afin de pouvoir modéliser et optimiser les caractéristiques de l'adsorption de ces métaux sur ce matériau tout en déterminant l'influence de quelques paramètres expérimentaux.

Ce mémoire s'organise principalement autour de quatre chapitres. Dans un premier chapitre, il s'est avéré nécessaire de faire le point sur une synthèse bibliographique concernant une généralité sur le phosphogypse, les métaux lourds et les phénomènes de séparation principalement l'adsorption.

Dans le second chapitre, l'aspect expérimental est abordé tout en présentant les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des échantillons du phosphogypse tout en ajoutant les différentes quantités des ions métalliques dans le but de savoir la limite d'insertion de ces métaux dans le réseau de ce matériau.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude de l'adsorption des ions Pb (II) par le phosphogypse en étudiant dans ce cas l'influence de différents variables comme le temps de contact, la dose d'adsorbant, la concentration d'adsorbat, le pH et la température en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin Radushkevich.

La modélisation des essais d'adsorption par un plan d'expériences ainsi que l'optimisation des paramètres par la méthodologie des surfaces de réponses sont donnés au chapitre IV. Cette étude permet la détermination et l'organisation des essais réalisés et les résultats expérimentaux qui permettent d'interpréter et de donner les meilleures conditions des paramètres mis en jeu pour le processus d'adsorption.

A la fin, notre étude se clôt par une conclusion générale des différents résultats recueillis dans ce travail et sur les perspectives qu'ils ouvrent.

CHAPITRE I :

Synthèse bibliographique

I.1. Généralité sur les phosphates

La classification des phosphates identifie trois groupes principaux. Le premier groupe concerne les monophosphates qui sont caractérisés par une entité anionique très simple : un groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$ isolé. Ces groupements consistent en un atome de phosphore central entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre quasi-régulier. Le deuxième groupe est celui des phosphates condensés correspondent à des entités anioniques variables constituées de tétraèdres PO_4 partageant un sommet. Les oxyphosphates qui contiennent des atomes d'oxygène n'appartenant pas à une entité anionique $(\text{PO}_4)^{3-}$ constituent le troisième groupe. Ces composés sont définis comme ayant une formule globale correspondant au rapport $\text{O/P} > 4$ [1].

I.2. Généralités sur les phosphates de calcium

➤ Structure de l'apatite

Les apatites admettent la formule chimique $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ où Me est un cation divalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} ...), XO_4 un oxyanion (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ...) et Y un anion monovalent (F^- , Cl^- , OH^- ...) [2].

La structure du cristal de la fluoroapatite a été établie et repris par plusieurs auteurs [3-5]. La fluoroapatite cristallise dans un système hexagonal, dont sa structure semblable à l'hydroxyapatite est schématisée par la figure I.1 [6].

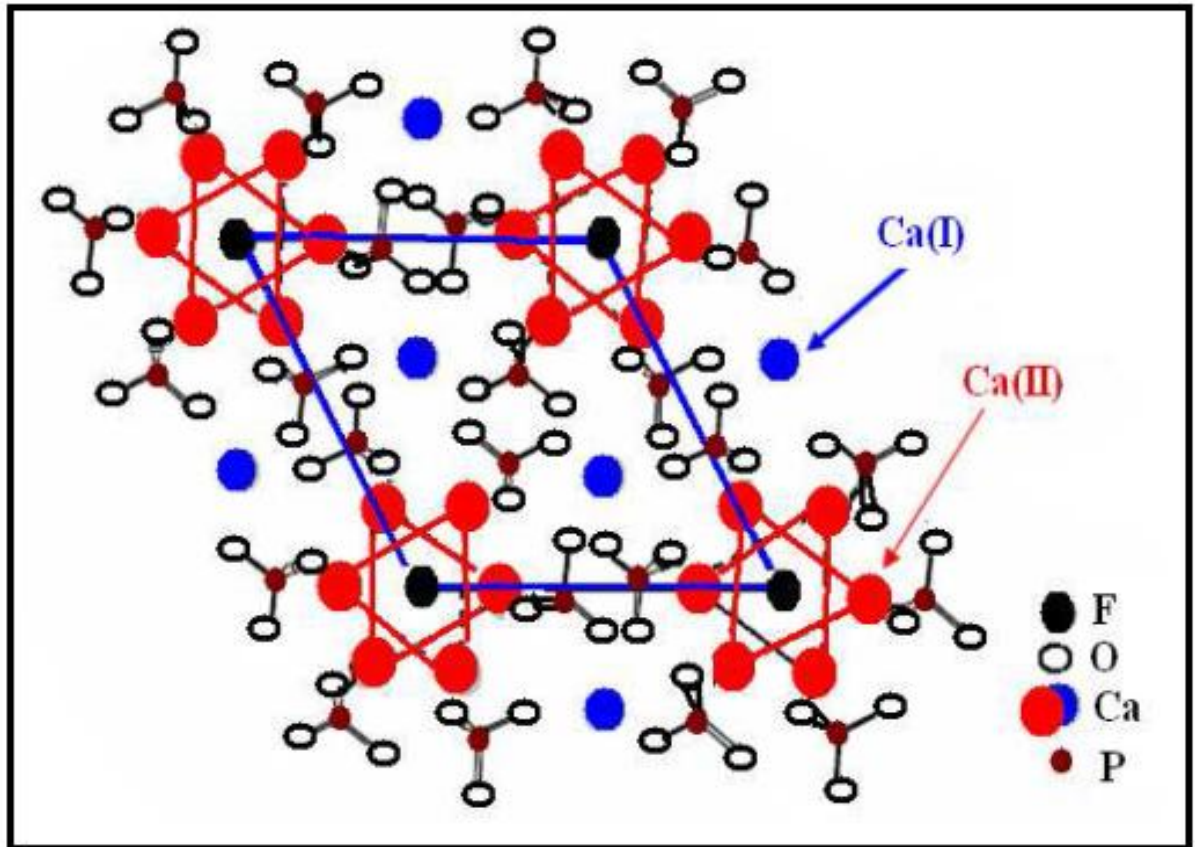


Figure I.1 : Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ [6].

La stabilité du réseau apatitique est assurée par l'assemblage des cations Ca^{2+} et des anions PO_4^{3-} indépendamment des ions localisés dans les canaux. L'arrangement compact des ions tétraédriques PO_4^{3-} constitue le squelette de la structure qui fait apparaître deux types de tunnels, le premier tunnel situé sur la position (4f), coïncide avec l'axe ternaire de la maille hexagonale occupée par 4 ions du calcium de type I (noté Ca_I) en position $z = 0$ et $z = 1/2$. Ces atomes Ca_I sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment dans le cas de l'apatite phosphocalcique un tunnel dont le diamètre est d'environ 2,5Å et le second tunnel situé sur la position (6h), coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, il est occupé par les ions OH^- dans le cas de l'hydroxyapatite. Ce type de tunnel est bordé par les oxygènes du tétraèdre PO_4^{3-} et 6 ions du calcium de type II (noté Ca_II), qui se positionnent à $z = 1/4$ et $z = 3/4$ en formant deux

triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénnaire. Il est de diamètre 3 à 4,5 Å dans l'apatite phosphocalcique [7].

La localisation des ions OH^- , F^- et des lacunes au sein du réseau apatitique est montrée sur la figure I. 2 [8].

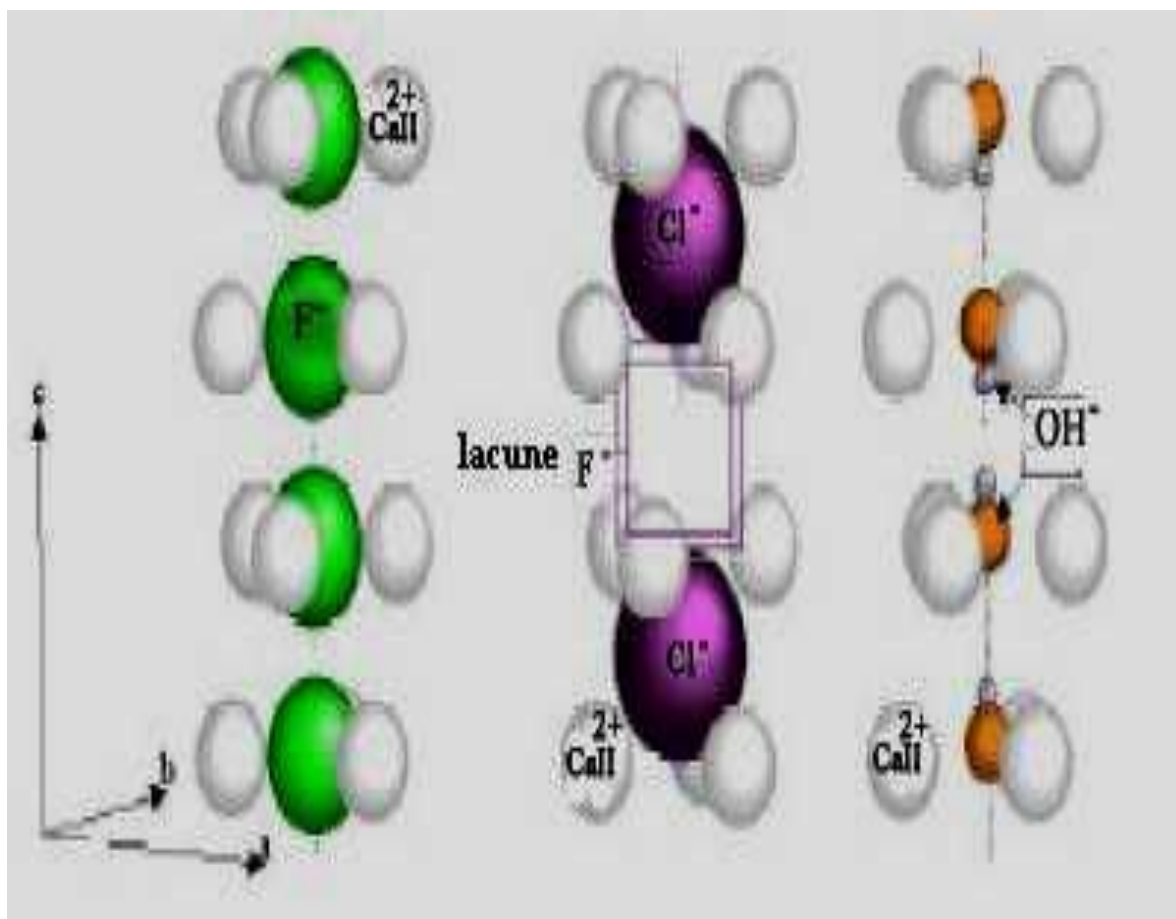


Figure I. 2 : Localisation des ions OH^- , F^- et des lacunes au sein du réseau apatitique [8].

➤ Structure de phosphate tricalcique

Le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est caractérisé par un rapport atomique Ca/P de 1,5 et existe sous quatre formes, la forme α qui est stable entre 1120 et 1470 °C et métastable à température ambiante, la forme β est stable en dessous de 1120 °C et la forme γ obtenue sous haute pression.

Le contenu de l'unité asymétrique, en tenant compte des multiplicités des différentes positions occupées par les atomes, conduit à une stœchiométrie en accord avec la formulation $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Les anions phosphores occupent des sites de coordination quatre générés par l'arrangement de quatre anions oxygène premiers voisins. La distance moyenne $d_{\text{P-O}} = 1,535 \text{ \AA}$ est conforme aux distances attendues pour l'anion $(\text{PO}_4)^{3-}$. Cette structure est telle qu'il peut se produire des substitutions d'ions Ca^{2+} par d'autres ions bivalents tels que Pb^{2+} . Ces substitutions stabilisent la structure cristalline du βTCP et entraînent une diminution des paramètres a et c de la maille élémentaire. La maille élémentaire de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est représentée sur la figure I. 3.

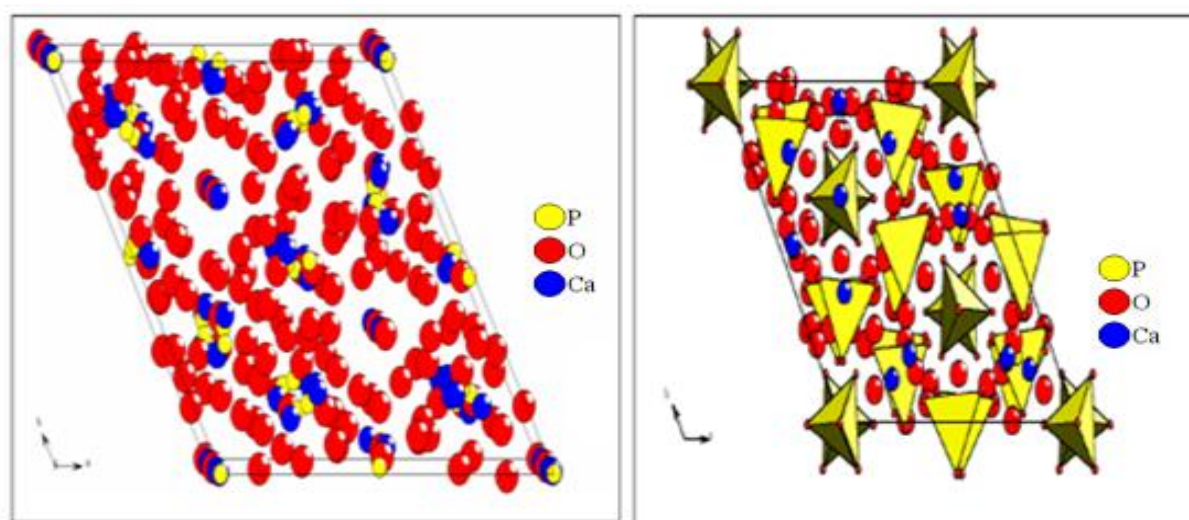


Figure I.3 : Maille élémentaire de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [133].

I.3. Ressources naturelles de phosphate au Maroc

Les phosphates au Maroc sont considérés parmi les premières ressources minières, présentant les plus importants gisements des phosphates dans le monde, soit plus des trois quarts des réserves mondiales [9]. Ces phosphates sont caractérisés par leurs situations géographiques, leurs qualités marchandes, leurs diversités et le plus important par leurs teneurs élevées en P_2O_5 . Ils accordent au Maroc une place particulière dans le marché international, premier exportateur et troisième producteur. Sa production annuelle est de 28,4 millions

de tonnes, avec 18 millions de tonnes en 2012 à la mine de Khouribga avec une évaluation du potentiel en ressources de 56 milliards de tonnes [10]. La figure I.4 donne les estimations des réserves mondiales de phosphate en milliards de tonnes.



Figure I.4 : Estimation des réserves mondiales de phosphate en milliards de tonnes [11].

Le Maroc détient plus des trois quarts des réserves mondiales en phosphate sédimentaire, ces immenses gisements sont localisés dans quatre principaux bassins, dont le plus important est celui des Ouled Abdoun au centre du Maroc avec une superficie d'environ 100 km de long, sur 80 km de large. Ces bassins dont la localisation est donnée sur la figure I.5, renferment quatre pôles miniers d'extraction et d'enrichissement des phosphates qui sont

Khouribga (Ouled Abdoun), Youssoufia, Benguérir (Ganntour) et Bou-Craa (Oued Eddahab) [12-13].

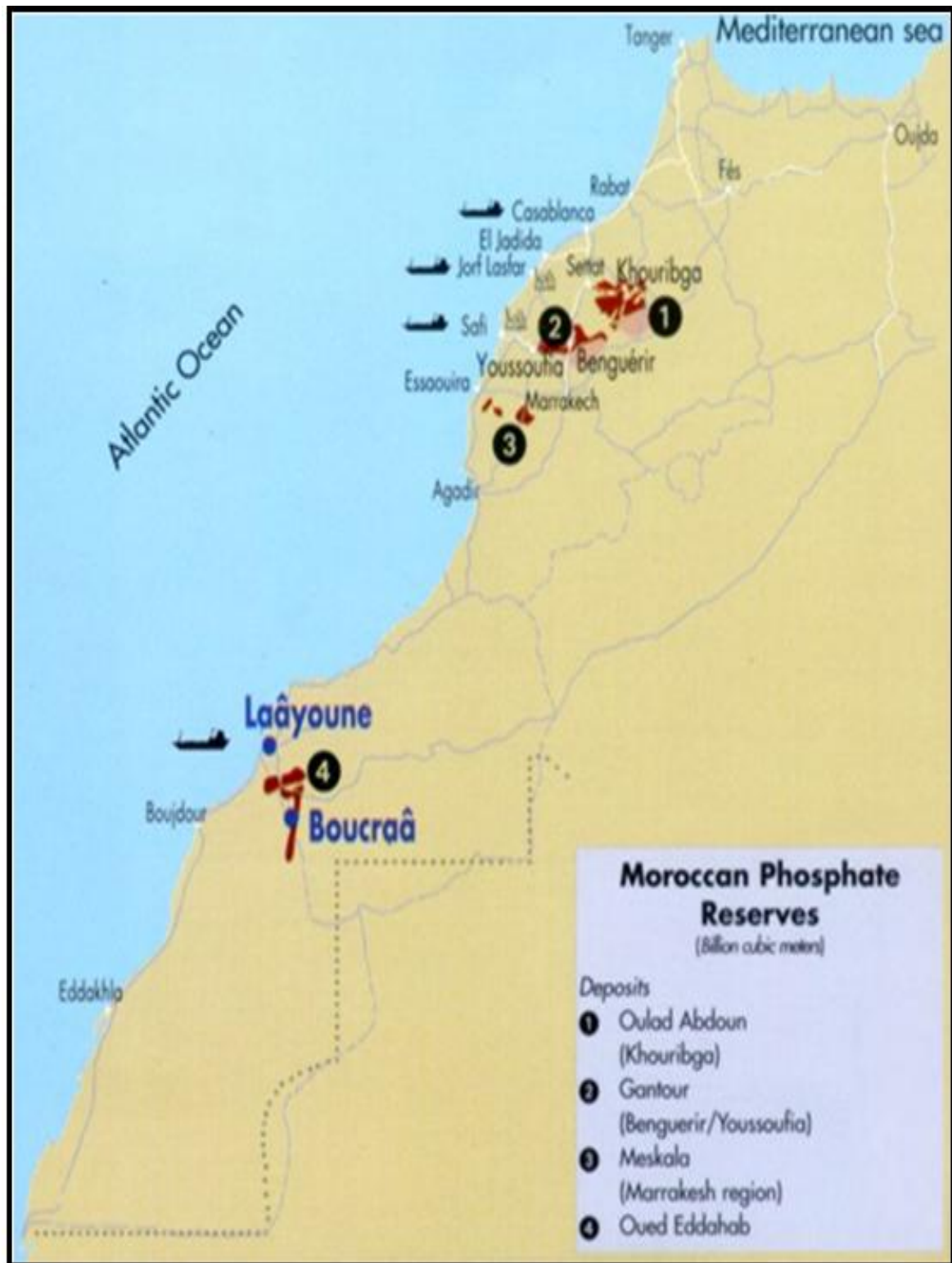


Figure I.5 : Localisation des bassins phosphatés marocains [14].

I.4. Complexe industriel de Jorf Lasfar

Le complexe industriel de Jorf Lasfar situé sur le littoral atlantique, à 20 km au sud-ouest d'El Jadida. Ce complexe s'étend sur 1700 hectares. Cette nouvelle unité a permis au groupe OCP de doubler sa capacité de valorisation des phosphates. Le site a été choisi pour ses multiples avantages : proximité des zones minières, existence d'un port profond, disponibilité de grandes réserves d'eau et présence des terrains pour les extensions futures. L'unité de Jorf Lasfar qui produit 1,4 millions de tonnes d'acide phosphorique par an, rejette 7 millions de tonnes de phosphogypse [15].

Trois solutions sont généralement proposées pour éliminer le phosphogypse, l'évacuation dans la mer ou dans les cours d'eau, l'entreposage, la valorisation du dihydrate. Les deux premières solutions sont les plus utilisées au niveau international. Dans le cas du Maroc, c'est la première qui est retenue actuellement. Mais à échéance, elle devra être abandonnée suite à l'application des conventions relatives à la protection de la mer telles que les conventions de Mexico (1972), Barcelone (1976) et Montréal (1995). Ainsi, dans la continuité de cette réflexion, le phosphogypse a été étudié dans le but de trouver une possibilité de valorisation parmi celles proposées dans la littérature [16].

I.5. Caractéristiques chimiques et minéralogiques de minerais phosphatés

Les minerais phosphatés présentent des caractéristiques et des compositions très variables. Les teneurs chimiques en éléments majeurs de concentrés de roches phosphatées d'origines divers sont données dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Composition chimique (exprimée en pourcentage) de concentrés phosphatés de diverses origines [17].

Pays	P ₂ O ₅	F	CO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
Australie	31,3	3,2	1,5	13,5	44	1,4	1,5	0,3	1,5
Brésil	35,3	1,3	7,3	0,8	53,6	0,2	0,3	1,4	-
Chine	33,5	3,4	1	12	46	0,8	1	0,1	0,2
Egypte	30	3,1	2,8	2,1	45	1,5	1,5	1	-
Finlande	36,8	2,6	4,3	2,7	51,6	0,3	0,6	1,1	0,3
Iraq	31,4	3,8	2,8	2	54,2	0,4	0,3	0,6	-
Jordanie	30,8	3,5	6,6	6,4	50,4	0,3	0,2	0	0,5
Maroc	32	3,9	5,6	2,3	51,8	0,4	0,2	0,5	0,9
Péron	30,5	2,9	4,6	2,5	46,7	0,7	0,8	0,6	1,7
Afrique du Sud	36,5	2,5	4,5	1	52	0,2	0,7	2	0,3
Sénégal	36,7	3,7	1,8	5	50	1,1	0,9	0	0,3
Tunisie	29,6	-	6,8	2,8	50,4	0,4	0,4	0,7	-
Russie	39,1	2,9	2	2	50,5	0,9	0,5	0,1	0,6
Etats-Unis	31,2	3,7	3,8	9	46,7	1,1	1,5	0,5	0,5

I.6. Généralité sur l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est obtenu à partir de l'attaque acide de la roche phosphatée. Il peut être produit selon deux voies principales. La première est connue comme étant le procédé humide. Elle consiste en l'attaque de la roche de phosphate par un acide fort, le plus souvent l'acide sulfurique. La deuxième voie est basée sur un procédé thermique dans lequel la roche de phosphate est réduite à des éléments qui sont ensuite oxydés et hydratés pour obtenir l'acide phosphorique [18].

I.6.1. Propriétés

I.6.1.1. Propriétés physiques

L'acide phosphorique est incolore à l'état pur et anhydre. Ses caractéristiques physiques peuvent légèrement varier avec les impuretés résiduelles qui dépendent du procédé de fabrication et de la provenance du phosphate naturel utilisé. Le tableau I.2 regroupe quelques propriétés de l'acide phosphorique produit par voie humide. Ceci montre que cet acide a une densité

et une viscosité légèrement plus importante, un point d'ébullition et un point de cristallisation plus faibles [19].

Tableau I.2 : Propriétés physiques d'acide phosphorique de voie humide [20].

Couleur	Incolore
Masse molaire (g mol^{-1})	98
Densité à 25°C (g/cm^3)	1,864
pKa à 25°C	2,10 ; 7,20 ; 12,35
Point de fusion (°C)	42,4
Point d'ébullition (°C)	260
Pression de vapeur à 25°C	0,0379 mbar ou 3,79 Pa

I.6.1.2. Propriétés chimiques

La formule développée de l'acide phosphorique est donnée dans la figure I.6.

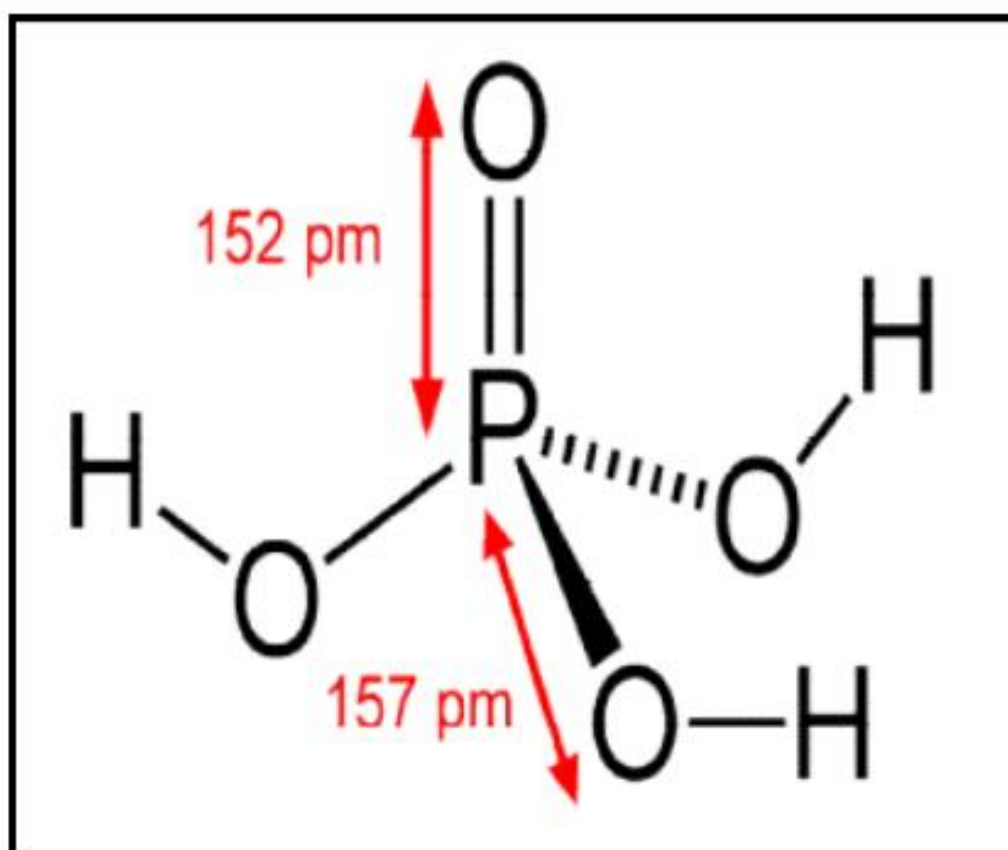
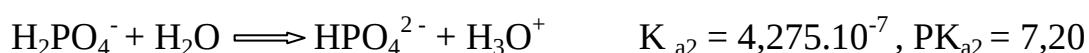
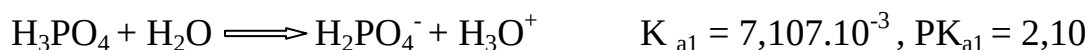


Figure I.6 : Structure de l'acide phosphorique [21].

L'acide phosphorique est un triacide dont la première fonction est celle d'un acide fort, la deuxième est celle d'un acide faible et la troisième est celle d'un acide très faible. Il est capable de céder trois protons H^+ en formant successivement trois bases conjuguées : dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$, hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et orthophosphate PO_4^{3-} , avec les constantes d'équilibres données dans les équations suivantes [22] :



L'acide phosphorique réagit énergiquement avec les bases. Il réagit également avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium. Sous l'action de la chaleur, l'acide phosphorique perd de l'eau à partir de 160°C et se transforme en acides pyrophosphorique, métaphosphorique et polyphosphorique. L'acide phosphorique attaque la plupart des métaux avec libération d'hydrogène. Les métaux ferreux, le zinc et l'aluminium sont particulièrement vulnérables, seuls certains aciers inoxydables résistent jusqu'à une température voisine de 100°C [23].

I.6.1.3. Utilisations principales de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique dont la teneur est exprimée sous forme moléculaire en P_2O_5 est parmi les matières importantes de l'industrie chimique et c'est souvent le deuxième acide le plus utilisé après H_2SO_4 . Actuellement sa production annuelle se situe aux alentours de 65 MT qui était de 40 MT vers la fin des années 70 [24].

L'acide phosphorique sous forme de solution aqueuse est essentiellement utilisé dans les applications suivantes [25] :

- La fabrication d'engrais superphosphates.

- La synthèse de détergents et de diverses formes de phosphates.
- Le décapage et le traitement antirouille de surfaces de métal.
- Le nettoyage des surfaces métalliques et autres surfaces dures telles que les tuiles et la porcelaine.
- Le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire.
- Les liants pour les matériaux réfractaires et céramiques.
- Le traitement des eaux usées.
- La coagulation du latex de caoutchouc.

I.7. Fabrication de l'acide phosphorique

I.7.1. Matières premières

Les phosphates sont des matières minérales provenant de gisements répartis dans de nombreux pays. Ce sont en général des dépôts sédimentaires de fluorapatite carbonatée, de chlorapatite ou d'hydroxylapatite. La richesse d'un minerai souvent désignée sous le terme de phosphate s'exprime par sa teneur en équivalent en P_2O_5 . Les teneurs en P_2O_5 des phosphates habituellement traités dans les unités de production d'acide phosphorique varient de 28 à 37 % en masse de P_2O_5 mesurée sur le produit sec. La qualité d'un phosphate s'apprécie par sa teneur en P_2O_5 ainsi que par la nature et les teneurs des diverses impuretés incluses dans la matrice et dans la gangue minérale [26-27].

L'acide sulfurique est l'un des acides industriels, ses concentrations sont variables selon les procédés et les sites, généralement entre 70 et 98% en masse [19].

La fabrication de l'acide phosphorique à partir du phosphate minéral se fait selon l'un des deux procédés suivants [28] :

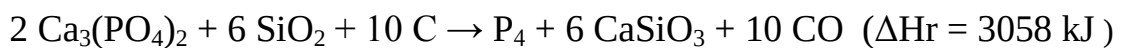
I.7.2. Procédé par voie thermique

Les procédés par voie thermique sont plutôt basés sur des réactions en phase gazeuse. La première étape est naturellement d'obtenir le phosphore sous forme élémentaire. Pour extraire le phosphore sous sa forme élémentaire à partir de minerai, on doit d'abord faire une réduction de ce minerai dans un four électrique, la réaction se passe à une température moyenne supérieure à 1500 °C. Le phosphore obtenu est ensuite oxydé par l'oxygène (1200-1300 °C) dans un autre réacteur, puis absorbé par de l'eau. Ce procédé présente l'avantage de fournir un acide pur, mais il est coûteux vu sa grande consommation d'énergie [29].

Les étapes et les réactions de ce procédé sont :

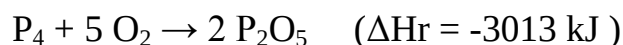
A. Réduction

La réduction se fait avec la silice qui joue un rôle de fondant qui retient les métaux sous forme de silicates et elle conduit à la formation d'un laitier facile à séparer selon la réaction suivante :



B. Combustion – Peroxydation

La réaction se fait en phase gazeuse avec un excès d'air (pour avoir au moins 4% d'oxygène à la sortie) pour garantir une conversion complète la formation de P_2O_5 . Cette étape se fait selon la réaction suivante :



C. Absorption

L'absorption par l'eau se fait dans une ou plusieurs colonnes selon le degré de pureté désiré. L'équation de cette étape est la suivante :



Ces étapes sont regroupées dans la figure I.7 :

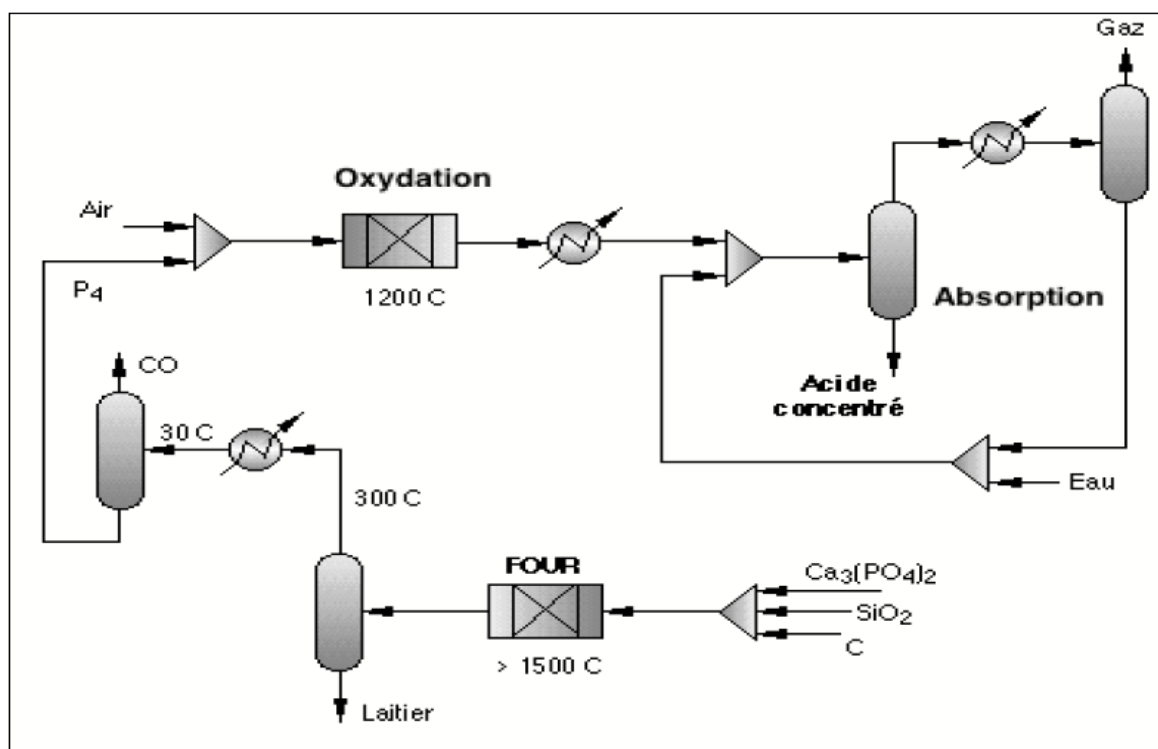


Figure I.7 : Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie sèche [30].

I.7.3. Procédé par voie humide

La production d'acide phosphorique par voie humide comporte généralement trois étapes essentielles [18-19] :

- Attaque de la roche phosphatée par l'acide sulfurique. Dans certains procédés, l'attaque est réalisée en utilisant les acides hydrochloriques ou nitriques. Cependant l'acide sulfurique est le plus couramment utilisé. La composition et la pureté de l'acide phosphorique dépendent de la composition de la roche ainsi que de la nature de l'acide utilisé.
- Filtration pour séparer les solides, particulièrement le phosphogypse, de l'acide (30% P_2O_5).
- Concentration, par évaporation, de l'acide filtré pour engendrer une solution de concentration variant entre 52 et 54% en masse de P_2O_5 .

Ces trois étapes sont données dans le schéma du procédé présenté par la figure I.8.

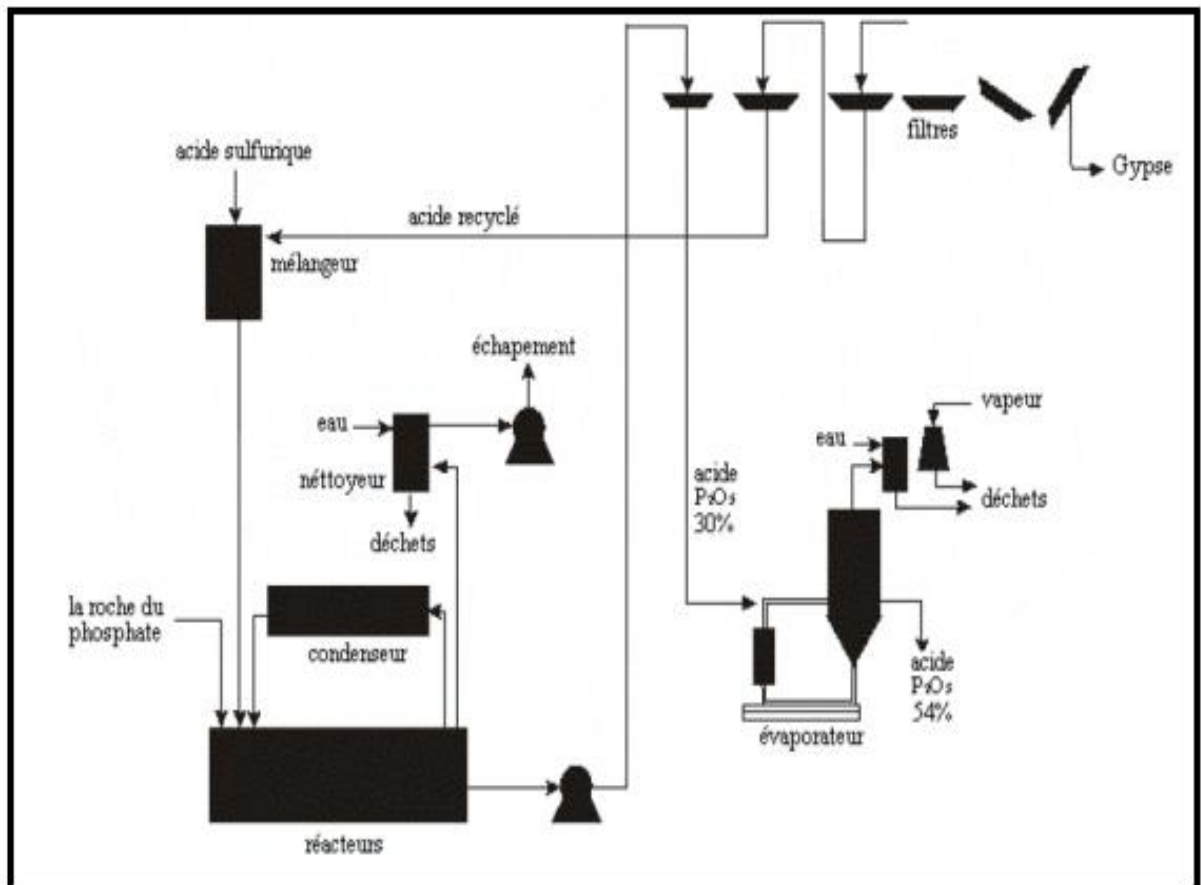


Figure I.8 : Différentes étapes du procédé humide [19].

I.7.4. Comparaison des deux procédés

Actuellement dans l'industrie, c'est le procédé par voie humide qui est le plus utilisé et il représente environ 90% de la fabrication d'acide phosphorique dans le monde [31].

Pratiquement, le procédé par voie humide fournit la majeure partie de l'acide phosphorique utilisé comme matière première dans la fabrication des engrais car il n'est pas nécessaire d'avoir de l'acide tout à fait pur (ou très concentré), par contre les applications de l'acide phosphorique pur ne sont pas très courantes et en tout cas, pas très gourmandes.

Il est intéressant de remarquer que le procédé par voie sèche est basé sur le même principe que les procédés de fabrication d'acide nitrique et d'acide sulfurique, à savoir combustion, peroxydation et enfin absorption [32].

I.7.5. Composition de l'acide phosphorique

Le tableau I.3 donne à titre d'exemple, les teneurs moyennes des différentes impuretés contenues dans un acide phosphorique de voie humide.

Tableau I.3 : Impuretés de l'acide phosphorique ($\geq 30\%$ P_2O_5) [19].

Impuretés	Teneurs g/L
Ag	0,02
Al	2 – 25
As	0,02 – 1,16
Ca	0,1 – 5
Cd	0,001 – 0,075
Co	0,001 – 0,003
Cr	0,01 – 1,4
Cu	0,006 – 0,9
F	10 – 25
K	0,1 – 0,4
Mg	2 – 6
Mn	0,01 – 1,5
Mo	0,01 – 0,08
Na	0,01 – 5
Ni	0,02 – 0,1
Se	0,001 – 0,006
Si	2 – 4
Ti	0,1 – 5
U	0,05 – 2
V	0,1 – 0,3
Zn	0,01 – 5
Terres rares	0,5
Matières en suspension	1 – 2 %
MO	0 – 3 g/l

I.8. Purification de l'acide phosphorique

Le procédé de purification de l'acide phosphorique consiste en l'élimination des impuretés des minerais phosphatés qui sont surtout de nature métalliques et organiques. Différentes techniques de purification sont présentées dans la littérature, mais la grande majorité des travaux s'intéressent surtout à l'extraction liquide-liquide et l'adsorption [33].

I.8.1. Quelques travaux concernant la purification de l'acide phosphorique

Parmi les travaux concernant la purification de l'acide phosphorique, on cite :

R. Bchitou	Modélisation et optimisation de l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique de voie humide [34]. Etude des effets du cadmium sur la formation du phosphogypse lors de la production de l'acide phosphorique [35].
R. Boussen	La valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium [36].
T. Williams	Etude expérimentale des effets de plusieurs paramètres sur le rendement d'élimination de certains métaux présents dans l'acide phosphorique par la méthode d'adsorption sur le gel de silice [37].
G. Boucl et al	Méthode originale pour l'élimination du magnésium, l'aluminium et le fluor du H_3PO_4 par précipitation [38].

B. Serpaud et al	L'adsorption des métaux lourds Cu, Cd, Zn et Pb par des sédiments d'un cours d'eau pollué par des rejets industriels, en examinant le rôle de pH, de la température et la composition du sédiment [39].
P. Menoud et al	L'adsorption sur une résine chélatante permettant le traitement d'eau contenant de très faibles quantités de métaux lourds (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}). Pour cette étude les expériences réalisées mettent en évidence l'importance du conditionnement de la résine sur sa capacité à l'équilibre [40].
Sultanbayeva et al	L'élimination des ions Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} et Pb^{2+} par adsorption sur la zéolite naturelle activée et sur un mélange de zéolite et de bentonite. Les résultats obtenus montrent que les plus hauts degrés de purification de l'acide ont été réalisés dans les 5 premières minutes du processus avec un taux d'élimination de 60,2% pour le fer, 95,4% pour l'aluminium, 99,0% pour le plomb et 96,6% pour le cuivre [41].
V. Flores et al	Le procédé d'élimination du Cu^{2+} par adsorption sur des résines échangeuses d'ions poreuses, mises en œuvre dans un réacteur à membrane à lit mobile de particules. Ce procédé a été étudié sur le plan cinétique de particules synthétiques de Cu(II) dans de l'eau. Dans ce travail l'influence de la vitesse d'agitation et de la température sur la vitesse réactionnelle apparente a été étudiée en déterminant la zone opératoire correspondant à un régime cinétique [42].

I.8.2. Différentes techniques de purification de l'acide phosphorique

I.8.2.1. Résines échangeuses d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique et sans altération ou solubilisation. Les cations ou les anions fixés sur ces radicaux, se trouvant en solution dans le liquide qui est en contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans ce liquide au début de l'échange [43].

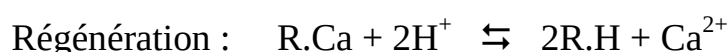
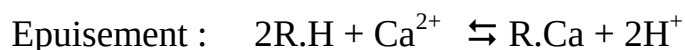
L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent être classés selon les trois catégories principales suivantes [44] :

- Substitution : un ion tel que Cu^{2+} , est récupéré dans la solution et remplacé par un autre de moindre valeur. De façon analogue, un ion nocif tel que celui du cyanure peut être retiré de la solution et remplacé par un autre moins dangereux.
- Séparation : une solution contenant un certain nombre d'ions différents sous forme de chlorures tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ est passée au travers d'une colonne de billes de résine. Par la suite, les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine.
- Elimination : en utilisant une combinaison de résine cationique sous forme de H^+ et d'échangeurs anioniques sous forme de OH^- , dans ce cas tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau et la solution est ainsi déminéralisée.

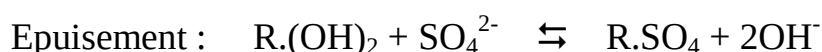
Les échangeurs d'ions peuvent être des terres naturelles, ou des composés synthétiques, minéraux (silice, alginates) ou organiques. Ces derniers étant presque exclusivement employés actuellement sous le nom de résine. Lorsque

la résine est épuisée, elle est régénérée par une solution concentrée de l'ion préalablement permuté selon les cas qui sont donnés les schémas cinétiques suivants [45] :

Pour un échangeur cationique :



Pour un échangeur anionique :



Si le liquide à traiter est mis en contact statique avec l'échangeur, la réaction de l'échange d'ions s'arrête lorsque l'équilibre est atteint entre le liquide et la résine [43].

I.8.2.2. Flottation

La flottation fait appel à la différence de masse volumique de solides et celle du liquide. Ce procédé de séparation solide-liquide ou liquide - liquide ne s'applique qu'à des particules dont la masse volumique réelle (flottation naturelle) ou apparente (flottation provoquée) est inférieure à celle du liquide qui les contient [46].

La flottation apparente exploite l'aptitude que certaines particules solides ou liquides à adhérer à la surface des bulles de gaz (l'air le plus souvent) pour former des ensembles particules de gaz moins denses que le liquide dont elles constituent la phase dispersée [47].

La résultante des forces conduit à un déplacement ascendant des ensembles particule-gaz qui se concentrent à la surface libre du liquide d'où ils sont éliminés [48].

I.8.2.3. Précipitation chimique

La précipitation chimique est la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [49].

Dans le traitement des eaux usées, la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum [49].

Pratiquement, plusieurs facteurs sont à considérer, tels que :

- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [50].

I.8.2.4. Electrolyse

L'électrolyse permet de réaliser des oxydations et des réductions et par conséquent, elle modifie la nature des espèces dissoutes, généralement le cas de changements du degré d'oxydation [51].

L'électrolyse peut être menée à des fins de préparation, de séparations ou d'analyse. Effectuer une séparation par électrolyse consiste à éliminer une ou plusieurs espèces dissoutes sous forme d'un solide déposé sur une électrode. Les conditions opératoires et le milieu ont une influence sur la qualité du dépôt

et son adhérence. Pour une séparation aisée du dépôt, les préoccupations sont en fait les mêmes qu'en électrogravimétrie [51].

I.8.2.5. Extraction liquide – liquide

Ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de purification est le plus utilisé, avec la distillation qu'il supplante même, dans certaines conditions technologiques ou physico-chimiques comme c'est le cas pour les systèmes suivants [52] :

- La séparation de composés à fortes différences de solubilité (traitements des combustibles nucléaires irradiés).
- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation d'azéotropes eaux - acides minérales.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation, cas des solutions diluées de sels métalliques tels que le cuivre, l'uranium et le vanadium.
- La substitution à la cristallisation fractionnée.
- La séparation d'éléments de propriétés chimiques voisines telles que séparation uranium – vanadium et hafnium – zirconium.
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique).

Dans tous les cas, l'extraction liquide - liquide est un procédé qui sépare deux ou plusieurs constituants en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles [53].

En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide est réalisée en deux opérations successives [54] :

- Une mise en contact intime des deux liquides par agitation durant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation.

Le rapport de concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat à l'équilibre, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ainsi que la faisabilité de l'opération [55].

I.8.2.6. Adsorption

L'adsorption caractérise l'aptitude de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de ce dernier. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide suivi d'une adhésion à celle-ci par l'intermédiaire de liaisons physiques de type Van der Waals aux quelles s'ajoutent des liaisons purement chimiques. Ceci explique qu'aucune loi ne s'est avérée complète au point de permettre de prévoir, à priori, les affinités relatives d'un matériau avec une autre substance [56].

Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'atteinte d'un équilibre auquel correspond une concentration du soluté dite d'équilibre. La quantité du soluté adsorbée est donc liée à la concentration résiduelle du soluté d'où la notion d'efficacité d'un traitement par adsorption [57].

I.8.2.6.1. Généralités sur l'adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption est le

processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [57].

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption) [58].

La physisorption est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique [59].

Le schéma de l'adsorption physique est présenté sur la figure I.9.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

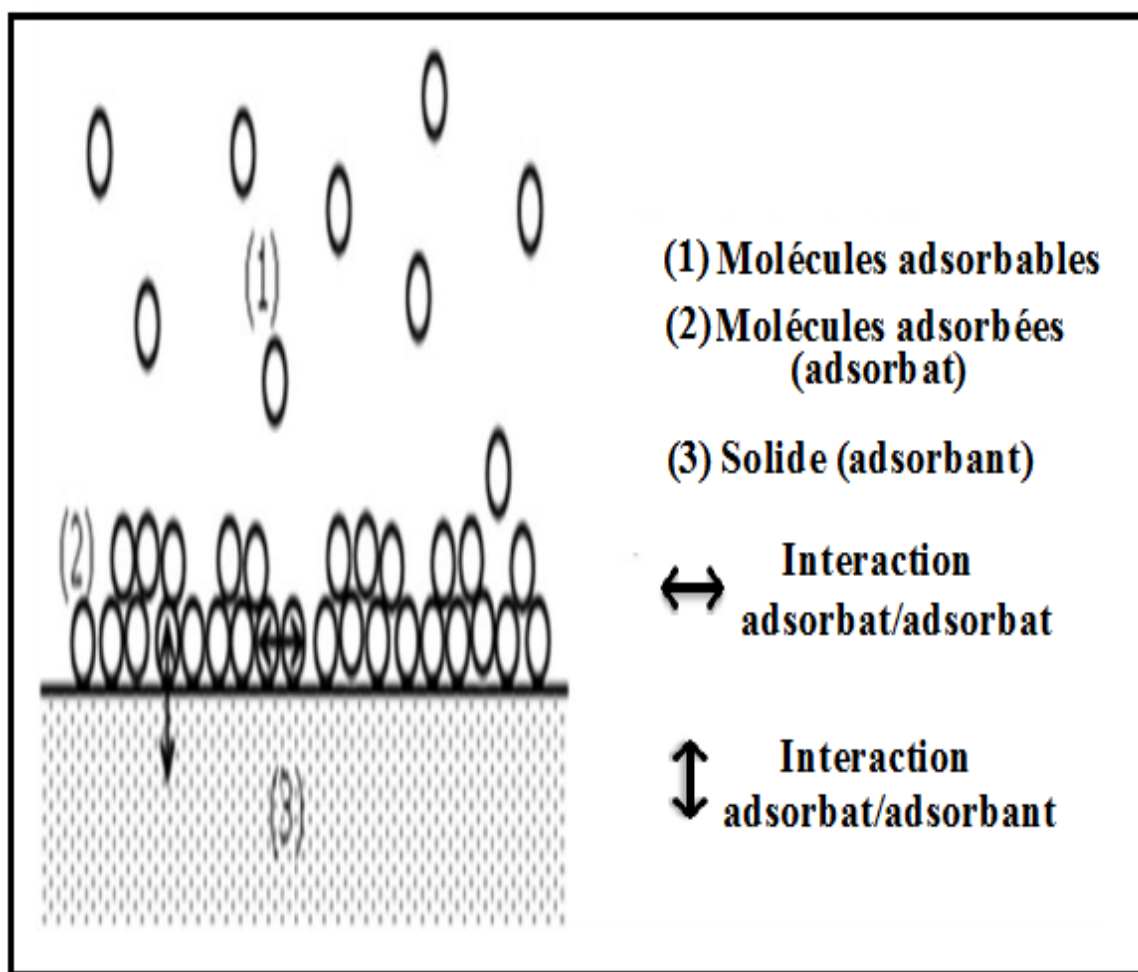


Figure I.9 : Schéma de l'adsorption physique [60].

La chimisorption est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons qui cause des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est donc irréversible [61].

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants [62].

L'adsorption, dans la majorité des cas, est un processus exothermique, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités

adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. Les chaleurs d'adsorption peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures [62].

I.8.2.6.2. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux puisque ce phénomène est réversible et ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat [60]. Les applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation à savoir [60] :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

I.8.2.6.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption, la précipitation et la substitution sont les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds dans les solides [63].

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [64].

I.8.2.6.4. Cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [65].

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a eu lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes [66,67] :

- Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci.
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.
- Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

I.8.2.6.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules

adsorbées ou non, et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [68].

I.8.2.6.6. Classification des isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires [69].

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en solution dans la phase fluide. Le plus souvent la courbe d'équilibre correspond à une température spécifique, appelée isotherme d'adsorption [70].

L'isotherme d'adsorption est obtenu en traçant la quantité de produit adsorbé C_s en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre C_e . Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S, suivant la classification de Giles qui sont représentés sur la figure I.10 :

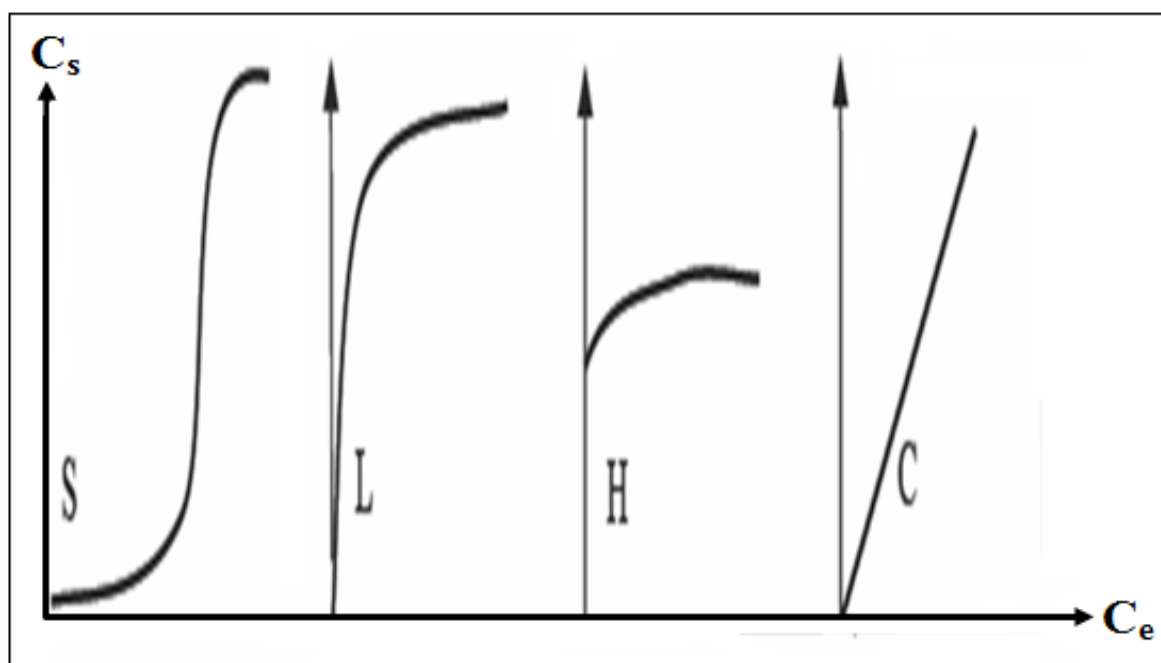


Figure I.10 : Classification des isothermes d'adsorption liquide-solide [71].

Le type S traduit une grande affinité du solide pour le solvant et une orientation verticale de la molécule adsorbée. Le type L apparaît si l'adsorbant présente une grande affinité pour le soluté ou que les molécules s'adsorbent à plat. Le type H correspond au type L, où le solide présente une affinité exacerbée pour le soluté. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique de l'adsorption des molécules de poids moléculaires élevés. Enfin le type C est commun lorsque la fixation du soluté provoque l'apparition de nouveaux sites d'adsorption [70].

I.9. Généralité sur le phosphogypse

Le phosphogypse appartient à la famille de gypse synthétique dont les principaux ainsi que leurs procédés de fabrication sont présentés dans le tableau donné en annexe II qui représente l'origine des différents gypses synthétiques.

La structure cristalline du phosphogypse s'accorde avec le fait que le phosphate est bien sous forme syncristallisé dans le gypse. Ceci est confirmé par la présence des ions monohydrogénophosphates HPO_4^{2-} et fluorophosphates FPO^{2-} syncristallisés ou appartenant aux phases du brushite. Ainsi, cette structure montre que les principales différences entre les deux se situent dans le mode d'empilement par couche et sont à l'origine des différences de configuration des molécules d'eau. Ce mode d'empilement par couche est contrôlé par l'axe glissant a comme il est illustré sur la figure I.11.

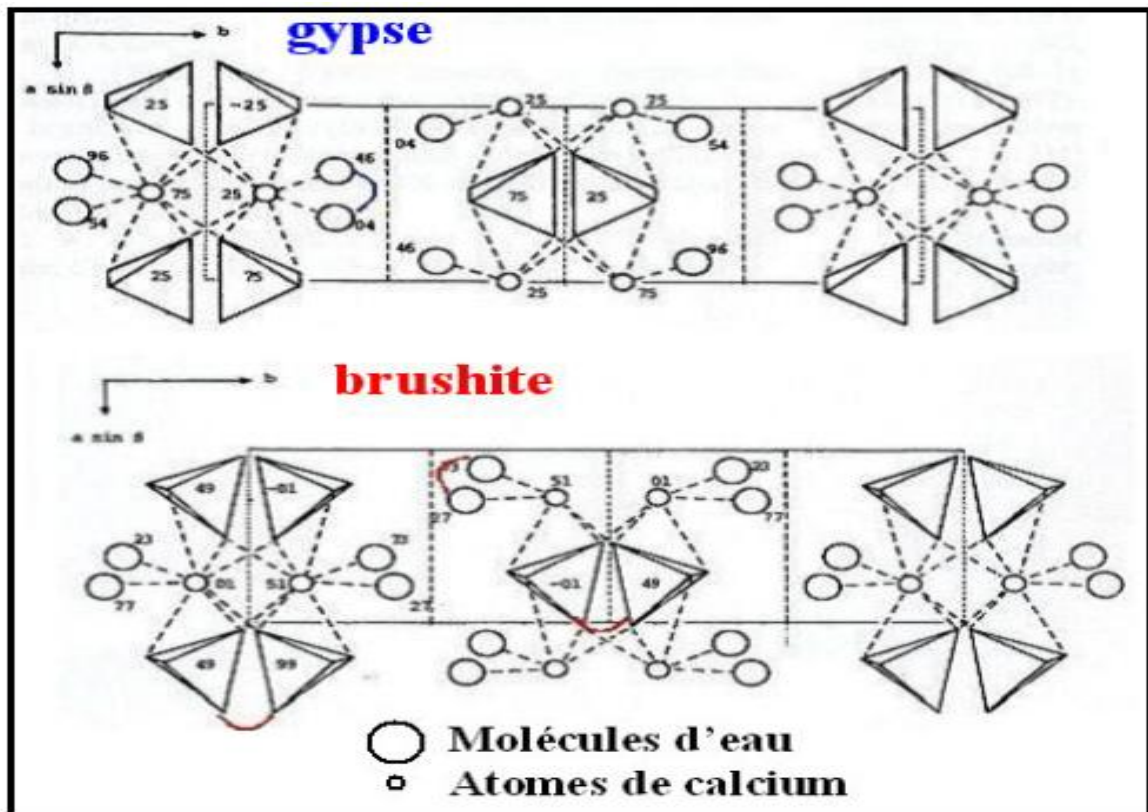


Figure I.11 : Structures cristallographiques du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de la brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, projetées sur l'axe c. (Les nombres correspondent aux coordonnées z des tétraèdres, de calcium et des sites d'eau).

I.9.1. Caractérisation physico-chimique

Les caractéristiques d'un phosphogypse dépendent de la composition du minéral d'origine, du procédé de fabrication et de sa maîtrise. Bien qu'il ait une structure similaire au gypse minéral ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), certaines de ses caractéristiques en diffèrent. Ses particules sont plus fines que le gypse minéral [72].

I.9.1.1. 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 [73-74].

Son pH est acide à cause de traces d'acides libres tels que H_2SO_4 et H_3PO_4 , qui restent imprégnées [75].

I.9.1.2. Composition chimique

Le phosphogypse concentre des impuretés, provenant du minerai de phosphate naturel. Il est composé essentiellement de gypse (75 à 78 % pour le procédé dihydrate), mélangé avec du phosphate de calcium sous différentes formes, de la silice et d'autres impuretés telles que les oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, des sulfures, de la matière organique et des radioéléments .

Sur le tableau I.4 sont données les différentes teneurs maximales et minimales des éléments existant dans un phosphogypse résultant de l'attaque sulfurique du minerai de phosphate [76-77].

Tableau I.4 : Teneurs maximales et minimales des impuretés dans le phosphogypse.

Impuretés	Teneur minimale	Teneur maximale
SO_3	39,6%	47,1%
CaO	27,8%	34,0%
SiO_2	0,50%	6,00%
Na_2O	0,12%	10,0%
C organique	0,10%	2,50%
F	0,10%	1,80%
P_2O_5	0,05%	1,42%
Al_2O_3	0,05%	0,60%
Cl	0,035%	0,045%
MgO	0,01%	0,54%
Fe_2O_3	0,01%	0,25%

I.9.2. Impuretés dans le phosphogypse

Comme il est indiqué précédemment, le phosphogypse contient de nombreuses impuretés, tels que les éléments traces métalliques (Cr, Cu, Zn et Cd...), l'acide phosphorique résiduel (H_3PO_4), les fluorures, les ions sulfates, 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.5 présente les gammes de concentrations en éléments métalliques rencontrés dans le phosphogypse [78].

Tableau I.5 : Teneurs en métaux lourds dans le phosphogypse [78].

Elément	Teneur minimale (mg/kg)	Teneur maximale (mg/kg)
Strontium	205	1118
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
Cobalt	0,05	2,3
Mercure	0,005	10

I.9.2.1. Impuretés solubles

Les impuretés solubles sont des sels ou acides non éliminés par le lavage du procédé. Ces acides confèrent au phosphogypse un pH très acide généralement de l'ordre de 2 à 4 [79].

I.9.2.2. Impuretés insolubles

Les impuretés insolubles proviennent du minerai sans transformation pendant l'attaque phosphorique (silice, minerai non attaqué, carbone organique...).

Des réactions secondaires dans le milieu d'attaque telles que P_2O_5 syncristallisé et les éléments traces principalement [79].

I.9.3. Solubilité des phosphogypse

La solubilité maximale du phosphogypse dépend du pH de la solution dans laquelle il baigne. Dans l'eau déminéralisée elle est de l'ordre de 2,4 g /L. Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la solubilité en fonction du pH.

Tableau I.6 : Evolution de la solubilité du phosphogypse en fonction du pH [80].

pH du filtrat	1,8	3,3	3,4	5,7	6,1	11,8
Solubilité (g/L)	3,79	2,84	2,76	2,60	2,41	1,55

I.9.4. 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. En ce qui concerne la majeure partie du phosphogypse non valorisé, il 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 [81].

I.9.4.1. Impacts physiques

Le phosphogypse contient une fraction, de 1 à 5% de matières insolubles 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 [79].

I.9.4.2. 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. L'accumulation de ces éléments dans les sédiments marins pourrait atteindre de hautes concentrations au cours du temps et par suite pourrait 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 [82].

I.10. Généralité sur les polluants métalliques

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols [83]. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines

industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Les sources de contamination des éléments traces sont multiples. Par conséquent, toutes les phases d'élaboration, d'utilisation et/ou de recyclage de ces métaux sont rejetées dans l'environnement, soit directement dans les eaux continentales ou marines, soit dans l'atmosphère transportée par les vents, associés aux aérosols avant de se déposer par voie sèche ou humide à la surface de la terre ou de l'océan [84].

La dispersion des métaux dans l'environnement permettant d'apprécier au niveau mondial la dimension du problème a été largement étudiée [85-88]. Le tableau I.7 regroupe les résultats trouvés par les auteurs quant aux émissions de quelques uns de ces métaux dans l'air, l'eau et le sol.

Tableau I.7 : Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement (Milliers de tonnes / an) [89].

Métal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132
Eau	41	9,4	142	12	4,6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
Total	141	39	1069	1001	16,5	494	1266	1730

I.10.1. Types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industrielle,

l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités concernant les hydrocarbures [90-91].

I.10.1.1. Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune [92].

Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension, elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique puisque les microorganismes vont le chercher dans les sulfates dissouts (SO_4^{2-}) et les réduisent en sulfure qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène engendrant une mauvaise odeur [93].

La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous

l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique les processus de production de l'eau potable comme dans le cas des nitrates [94-95].

Pour le cas des hydrocarbures, la contamination des ressources en eau selon différentes modalités peut être engendrée par les rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées et les effluents domestiques [93].

I.10.1.2. Polluants inorganiques

Les métaux lourds constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité qui peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire qui pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [96].

Ces éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles comme les traitements de surface et l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [91]. Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet, l'eau a

longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes.

I.10.1.2.1. Plomb

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [97]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérusite), de sulfate (anglésite). Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle aux fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même aux très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Par ailleurs, sa présence dans les essences plombées est un handicap. On estime que 95% de la pollution atmosphérique en plomb provenait du l'essence. Ce plomb provenait également de l'industrie principalement sous forme de sulfure de plomb PbS, des déblais industriels et de certains pesticides [97].

D'autre part, la principale source de plomb, jusqu'au début des années 90, provenait de l'utilisation de composés organo-métalliques comme anti-détonnant dans les moteurs à explosion.

La concentration moyenne du plomb dans la croûte terrestre est approximativement de 20 ppm. Les processus naturels mobilisateurs de ce métal se fait par l'érosion des émissions volcaniques mais les activités humaines restent beaucoup plus significatives [98].

I.10.1.2.1.1. Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau I.8.

Tableau I.8 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [99].

Numéro atomique	82
Masse atomique	$207,2 \pm 0,1u$
Masse volumique	$11,35 \text{ g.cm}^{-3}$ (20 °C)
Température de Fusion	327°C
Température d'ébullition	1749 °C

I.10.1.2.1.2. Contamination de l'eau

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Il est éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [100]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [97].

I.10.1.2.1.3. Toxicité du plomb

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle aux fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [101].

I.10.1.2.2. Zinc

Le zinc un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Le nom dérive du mot Zinc en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Le zinc est le cation le plus soluble et le plus mobile. Ceci le rend un élément le plus phytotoxique. Des études de sorption de Zn ont montré qu'il peut être adsorbé sur les oxydes et hydroxydes de Fe et de Mg et sur les aluminosilicates et que son adsorption augmente avec le pH. Cependant, à un pH alcalin et à des concentrations élevées de Zn, la précipitation rend le mécanisme plus important tout en contrôlant sa solubilité [102].

I.10.1.2.3. Cuivre

Elément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent

dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [103].

Le cuivre est retenu dans le sol par un mécanisme d'adsorption spécifique avec un échange ionique. Il est adsorbé spécifiquement sur la surface de CaCO_3 . Ainsi, il peut être adsorbé par un processus d'échange d'ion sur des minerais phosphatés et argileux. La quantité maximale adsorbée sur l'argile se fait dans un milieu acide dont le pH est voisin de 5 [104].

I.10.2. Variabilité des pollutions

Les problèmes de pollution que nous connaissons proviennent de l'ensemble des activités humaines, et sont le fait non seulement de produits d'origine naturelle (pétrole, minerais...) ou anthropogénique (boues de stations d'épuration, polluants provenant de l'incinération des déchets...), mais aussi et surtout de substances synthétiques produites par la chimie (engrais, pesticides, colorants, matières plastiques...) [105]. Les différentes sources de pollution : domestique, industrielle, urbaine (transport) et agricole sont illustrées sur la figure III.1 en annexe III.

Les exemples de contaminants importants des eaux usées, ainsi que leurs sources et les pollutions susceptibles de se retrouver dans les rejets domestique, industriel et agricole sont regroupés sur les tableaux I.9 et I.10.

Tableau I.9 : Contaminants des eaux usées et leurs sources.

Contaminants	Source(s)
solides (en suspension notamment)	domestique, industries, infiltration
matières organiques biodégradables	domestique, industries
matières organiques réfractaires	industries
métaux lourds	industries, mines
engrais, pesticides	secteur agricole
nutriments	domestique, industries, secteur agricole
solides dissous inorganiques	domestique, industries
organismes pathogènes	domestique

Tableau I.10 : Exemples de polluants retrouvés dans les trois grandes sources de pollution [106].

Rejets	Exemples de polluants
Domestique	• phosphore (30 %) • matières organiques (40 %) • hydrocarbures aromatiques polycycliques (93 %)
Industriel	• métaux (30 %) • pyralène (40 %) • hydrocarbures aromatique polycycliques (93 %) • micropolluants organiques (4%)
Agricole	• nitrates (50 %) • phosphore (30 %) • pesticides (36 %)

Conclusion

Les études menées jusqu'à présent sur l'adsorption des métaux lourds sur le phosphogypse fournissent énormément d'hypothèses, très peu d'entre elles prennent en compte les propriétés particulières des techniques de traitement. En fait, pour déterminer le mécanisme de fixation des ions métalliques par le

phosphogypse et la détermination de la teneur maximale d'insertion de ces métaux dans le réseau de ce matériau, il est nécessaire de connaître la réactivité du système solide-liquide au niveau de la surface des minéraux qui est très souvent confondue avec celle des sites cristallographiques. Enfin, l'adsorption est la méthode la plus utilisée par plusieurs auteurs pour étudier certaines interactions chimiques adsorbat - adsorbant.

Au cours de ce chapitre, une généralité a été donnée d'une part sur les phosphates, l'acide phosphorique et ces propriétés, la fabrication de ce dernier et la caractérisation physico-chimique du phosphogypse. D'autre part, une indication a été donnée au niveau des problèmes posés et les risques associés des effluents liquides contenant des polluants métalliques tels que le plomb. Ensuite, on a cité les différents procédés d'élimination des métaux lourds tels que la précipitation chimique, l'extraction liquide – liquide, les résines échangeuses d'ions et l'adsorption qui est l'objectif de ce travail.

CHAPITRE II :

**Détermination de la teneur maximale
des métaux lourds dans le
phosphogypse : Cas du Zn, Cu et Pb**

II.1. Introduction

Les caractéristiques d'un PG dépendent de la composition du minerai d'origine, du procédé de fabrication et de sa maîtrise. En effet, le PG concentre de nombreux métaux provenant des impuretés du minerai de phosphate. Les teneurs maximales en éléments métalliques rencontrés dans le PG selon la provenance du minerai de phosphate sont de 195 ppm pour le cuivre, 200 ppm pour le zinc et une teneur inférieure à 100 ppm pour le plomb [107].

Le but de ce chapitre est la détermination de la teneur maximale des métaux lourds dans le PG pour être valorisé tout en déterminant les différents mécanismes réactionnels possibles.

II.2. Matériels et méthodes

La méthode de fabrication du PG utilisée dans cette étude est celle par voie humide qui consiste à attaquer le phosphate tricalcique par l'acide sulfurique à 80°C en présence des quantités variables des ions plomb, cuivre et zinc dont les étapes sont présentées sur la figure II.1.

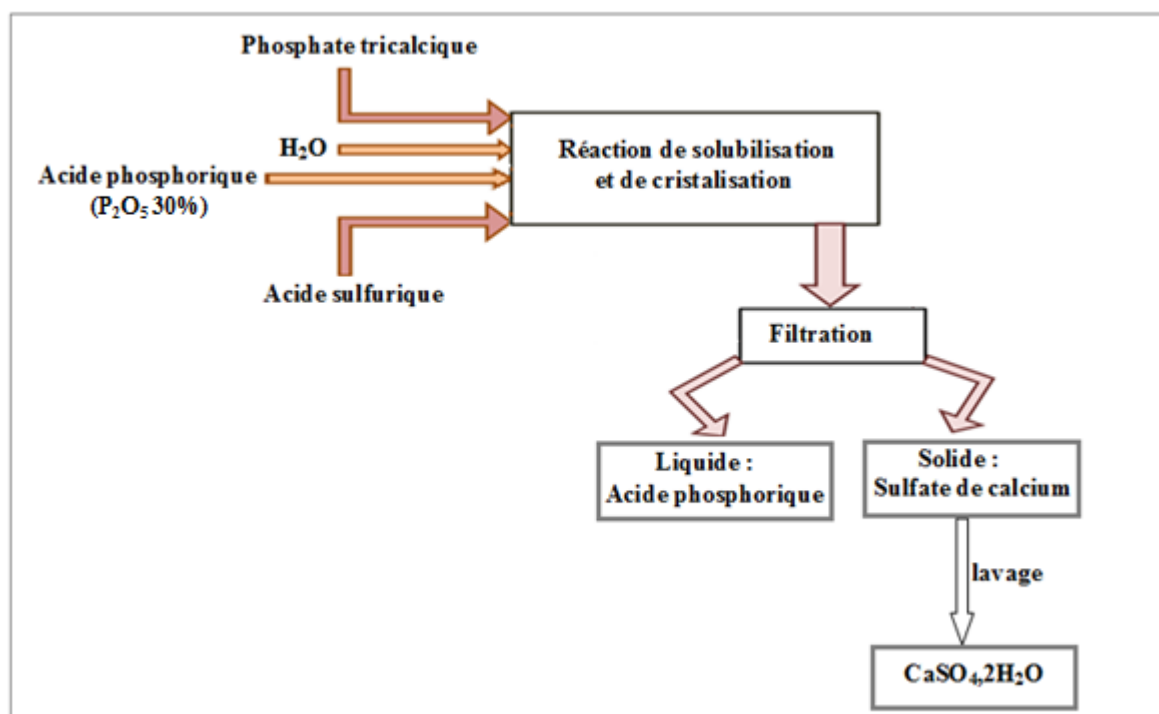
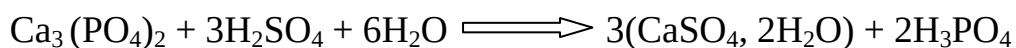


Figure II.1: Protocole expérimental de production du PG.

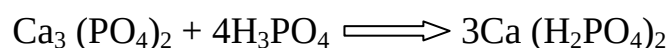
Pour ce faire, dans un ballon tricol, des quantités stœchiométriques d'acide sulfurique et du phosphate tricalcique hydraté ont été ajoutées à une solution d'acide phosphorique 6M (30% en P_2O_5) préparée à partir d'un acide phosphorique de pureté 85% selon la réaction globale suivante **[108]** :



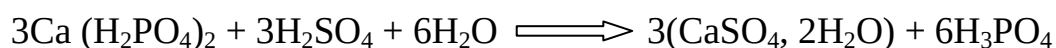
La réaction chimique étant exothermique, un système de refroidissement par air assure une température adéquate de 75 à 80°C **[109]**.

Cette réaction est la résultante de deux réactions successives qui sont comme suit :

– Réaction de solubilisation de phosphate dans l'acide phosphorique qui donne une solution de phosphate monocalcique :



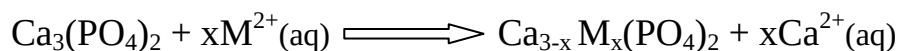
– La cristallisation du PG par réaction de l'acide sulfurique sur la solution monocalcique.



La solution préparée est agitée mécaniquement à une température voisine de 80°C. Après 1h 30 min de la maturation, une filtration de la bouillie de réaction est effectuée sur des filtres plans sous vide pour récupérer le premier filtrat qui est l'acide phosphorique. Ensuite, le solide est lavé avec de l'eau bidistillée chaude et de l'acétone pure. Il est enfin séché à l'étuve pendant une nuit à une température de 80°C.

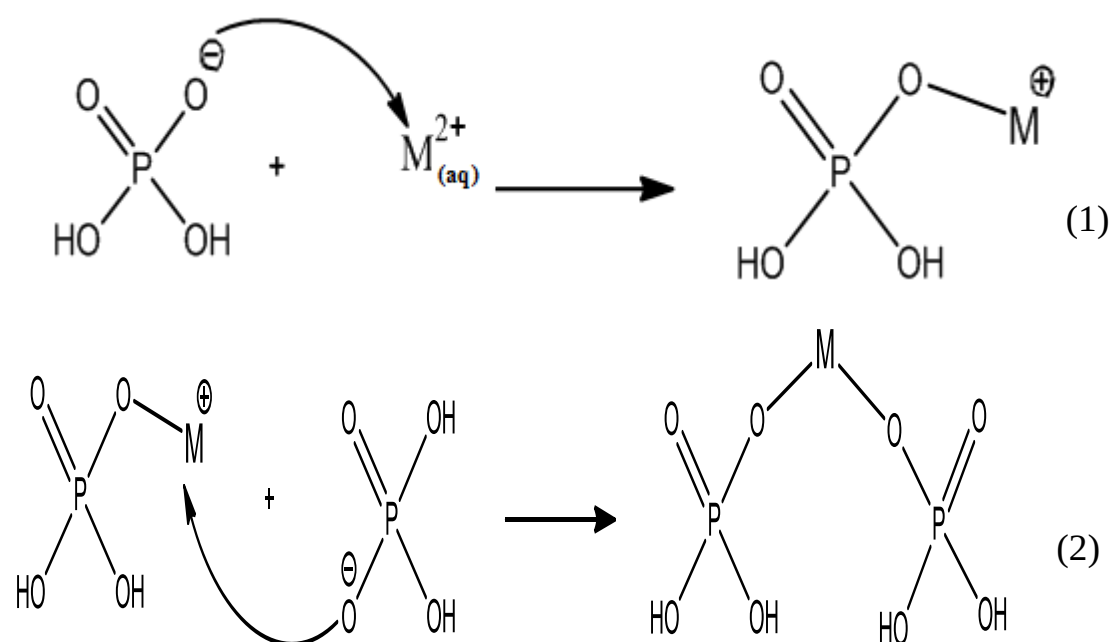
Comme la structure du phosphate tricalcique est susceptible d'accepter un grand nombre de substitutions ceci peut modifier fortement leurs propriétés physico-chimiques.

Ainsi, l'ajout des éléments divalents (Pb, Cu et Zn) dans la matrice du phosphate se fait selon la réaction suivante tout en augmentant le pourcentage massique de 5% à 50% :



Le mécanisme de fixation est décrit comme l'insertion du métal sur la surface du phosphate tricalcique, suivi par une substitution cationique avec le calcium.

L'insertion du métal se fait sous la forme suivante :

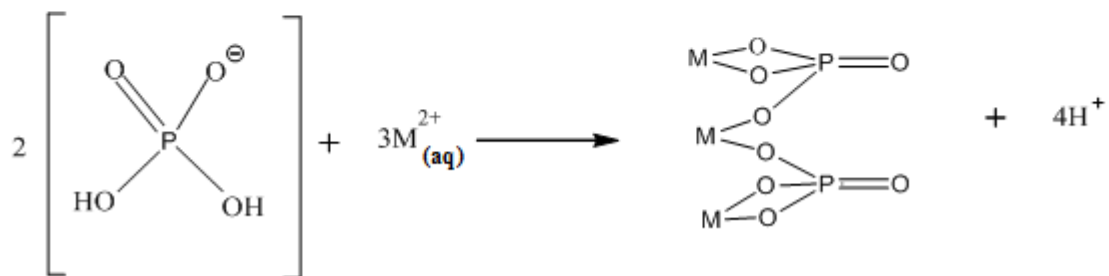
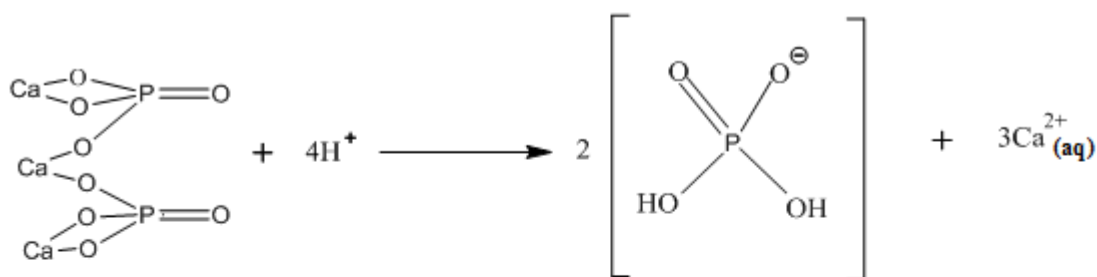


Avec $\text{M} = \text{Pb}, \text{Zn}$ et Cu

Les réactions de ce mécanisme sont:

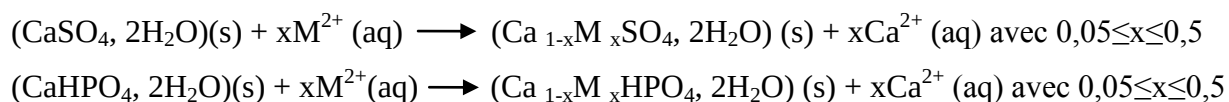


Parallèlement à ce mécanisme, plusieurs auteurs ont évoqué le phénomène de dissolution/précipitation, qui peut être décrit par les équations des réactions suivantes [110] :



Avec M = Pb, Zn et Cu

D'autres réactions de substitution du calcium (Ca^{2+}) par des ions métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}), peuvent se faire de plusieurs façons comme les réactions suivantes :



Ceci est prouvé par la caractérisation du PG après ajout des métaux lourds.

II.3. Résultats et discussions

Les techniques d'analyses utilisées pour caractériser les poudres obtenues sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la fluorescence X et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.3.1. Etude par DRX du phosphogypse pur

La diffraction des rayons X est une technique de base qui a permis d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans le phosphogypse.

L'analyse des résultats de la figure II.2 montre que le phosphogypse préparé est constitué principalement du sulfate de calcium dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) avec la présence des raies caractéristiques de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

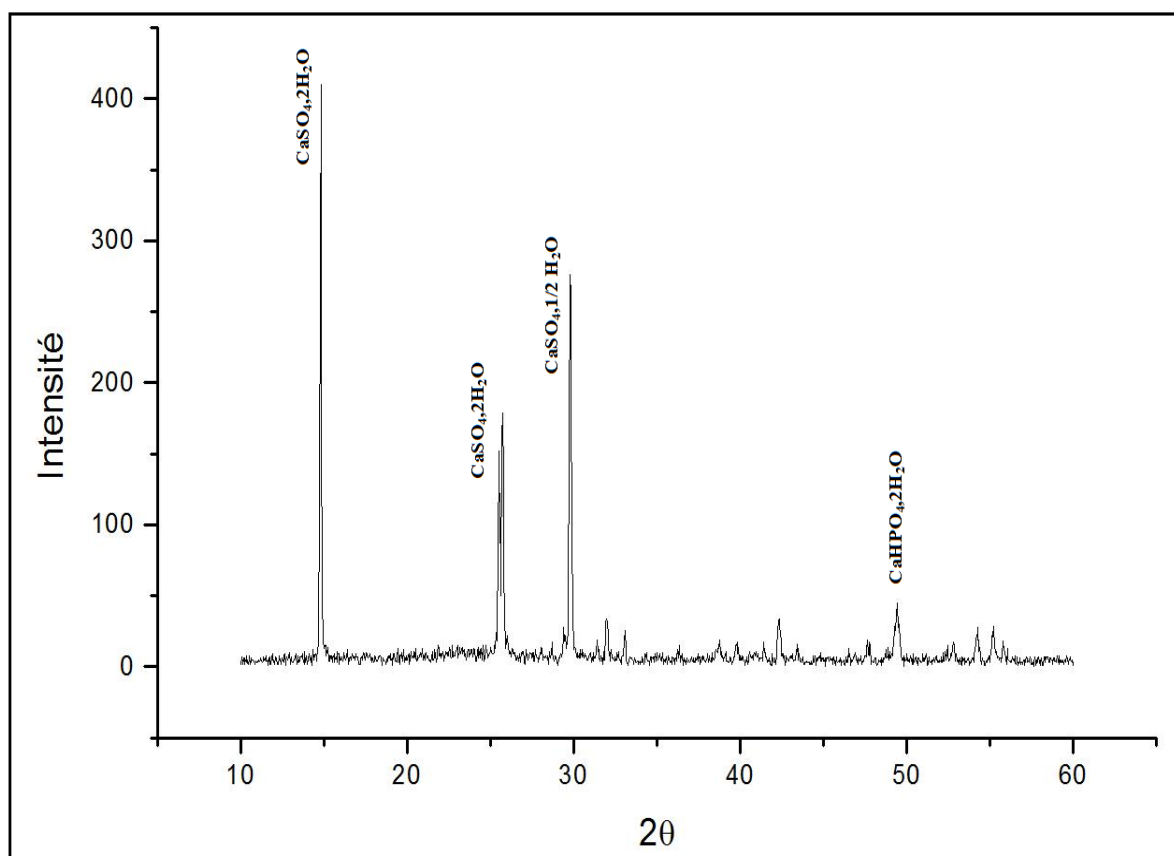


Figure II.2 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé.

II.3.2. Etude par spectroscopie infrarouge du phosphogypse pur

La spectroscopie infrarouge dans le domaine moyen ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) est la plus utilisée pour caractériser les matériaux. Le spectre infrarouge du phosphogypse est représenté dans la figure II.3.

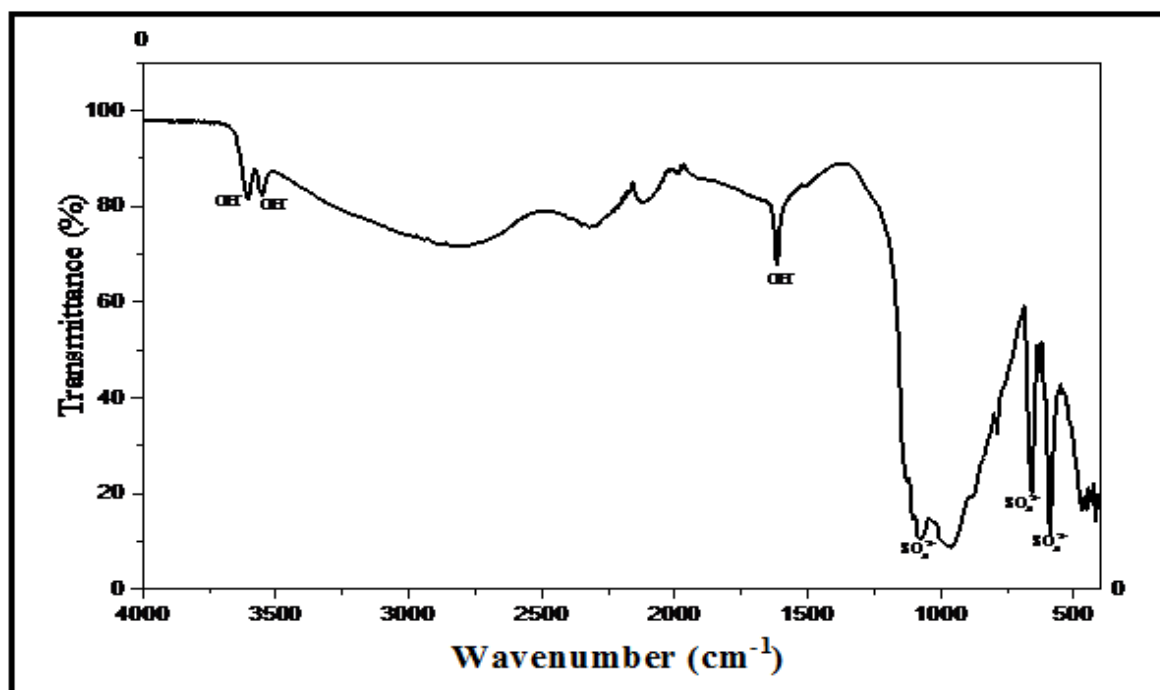


Figure II.3 : Spectre IR du sulfate de calcium synthétisé.

Cette figure montre des bandes d'absorption principales situées à 3611 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} correspondant aux groupes OH^- . D'autres bandes IR vers 1110 cm^{-1} , 661 cm^{-1} et 464 cm^{-1} sont attribuées à la présence de groupes SO_4^{2-} . Les attributions des bandes et leurs positions sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium.

Attributions	Positions des bandes (cm^{-1})
Elongation symétrique et antisymétrique de H_2O	3611-3556-3406
Déformation des molécules d'eau	1620
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	1110
HPO_4^{2-} (Elongation symétrique P-OH)	850
Déformation antisymétrique de SO_4^{2-}	661-599
Déformation symétrique de SO_4^{2-}	464

II.3.3. Etude par fluorescence X du phosphogypse pur

L'analyse chimique a permis de déterminer les éléments constitutants des phases ainsi que leurs pourcentages massiques. Le tableau II.2 montre les

résultats obtenus du phosphogypse présentés en fractions totales sous forme des oxydes.

Tableau II.2 : Composition chimique des matières premières du phosphogypse par fluorescence X.

Oxydes	Concentration (%)
SO ₃	42,500
CaO	18,600
P ₂ O ₅	15,100
MgO	0,112
Na ₂ O	0,105

Les teneurs des oxydes (CaO), (SO₃) et (P₂O₅) sont majoritaires et mélangés avec des impuretés telles que MgO et Na₂O. Ces dernières proviennent des acides utilisés lors de la synthèse.

II.3.4. Etude par MEB du phosphogypse pur

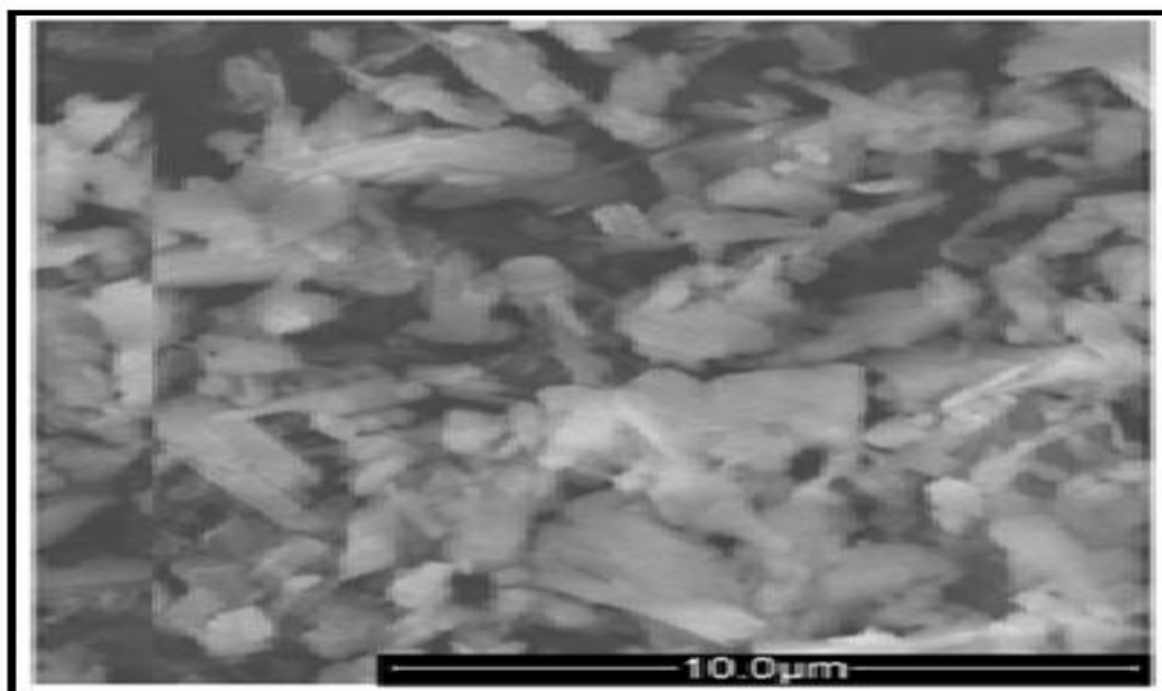


Figure II.4 : Micrographie en microscopie électronique à balayage de phosphogypse.

Les résultats de microscopie électronique à balayage nous ont permis d'observer des formes tabulaires bien connues sur le phosphogypse.

II.3.5. Etude par DRX du phosphogypse en présence du plomb

Les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs aux échantillons solides, dont les teneurs en plomb dans les solutions réactants varient de 0 à 50% sont présentés sur la figure II.5.

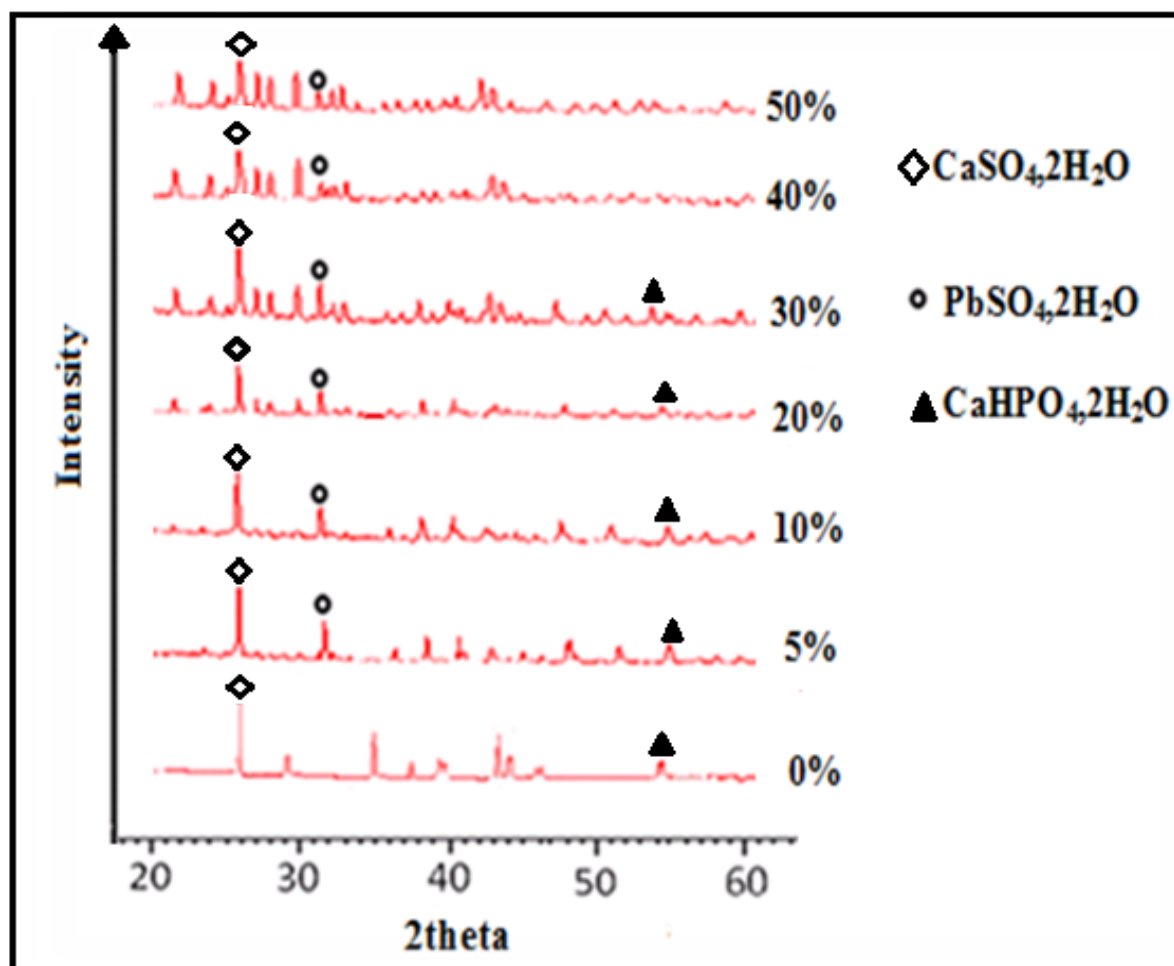


Figure II.5 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé en présence du Pb(II).

L'analyse des diagrammes de la figure II.5 montre que les solides préparés en présence du plomb sont constitués principalement du sulfate de calcium di-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et héli-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) avec la présence des raies caractéristiques de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le plomb est présent dans le phosphogypse sous forme de ($\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pour tous les échantillons préparés de 5% jusqu'à 50% en Pb^{2+} . Cette phase est plus

importante dans le cas de 5% à 30% et moins importante dans le cas de 40% et 50%. Ceci explique que la limite d'insertion du plomb dans le solide est de 30%. Au delà de ce pourcentage, le phosphogypse ne peut plus insérer le plomb.

II.3.6. Etude par spectroscopie infrarouge en présence du plomb

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour la série des échantillons solides préparés en présence des teneurs variables en plomb allant de 0 à 50% sont reportés sur la figure II.6.

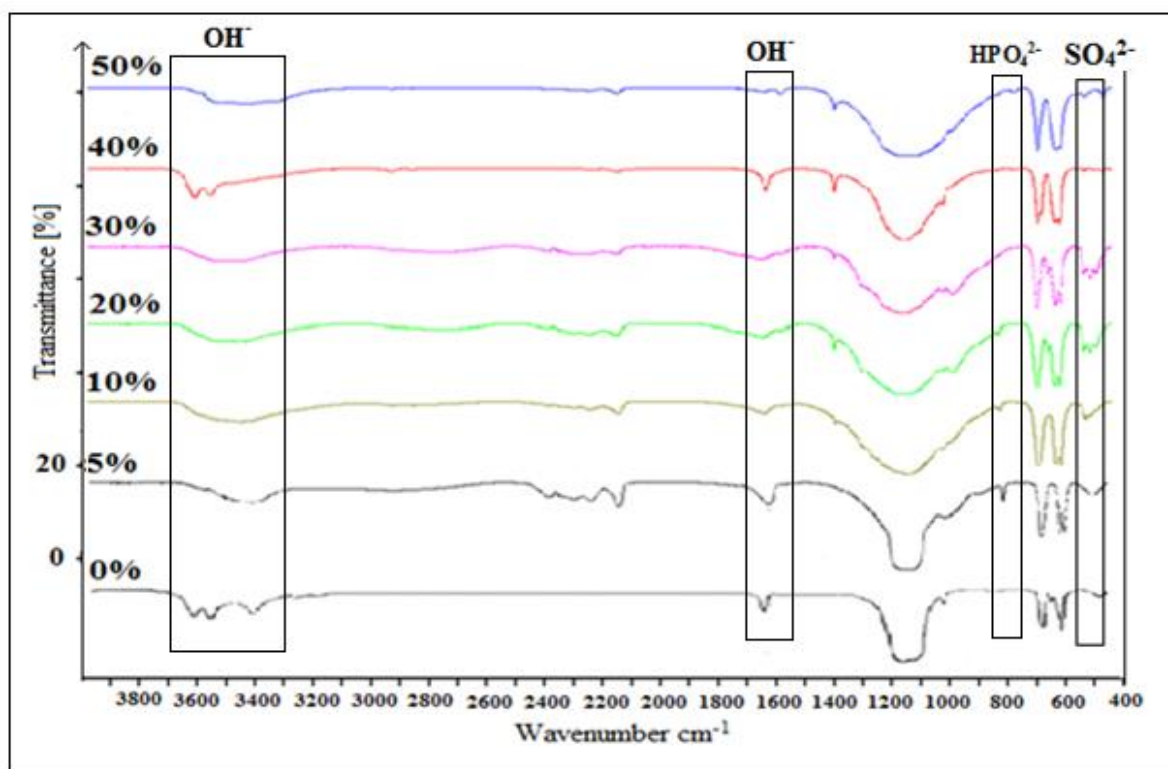


Figure II.6 : Spectres d'absorption IR des échantillons préparés à différents pourcentages en Pb(II).

L'analyse de ces spectres a permis de caractériser les produits formés en milieu phosphorique. Cette analyse a été réalisée en se référant aux différents modes de vibrations des bandes d'absorption infrarouge relatives au sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en Pb(II). Les attributions des

bandes du sulfate de calcium en présence des teneurs variables en Pb(II) et leurs positions sont données dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium en présence des teneurs variables en Pb(II).

Attributions	Positions des bandes (cm ⁻¹)						
	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Elongation symétrique et antisymétrique de H₂O	3611-3556-3406	3436	3450	3523	3523	3609-3557	3445
Déformation des molécules d'eau	1620	1632	1628	1626	1600	1619	1572
Elongation antisymétrique de SO₄²⁻	1153	1150	1153	1154	1164	1153	1164
HPO₄²⁻ (Elongation symétrique P-OH)	850	808	808	808	809	755	755
Déformation antisymétrique de SO₄²⁻	661-599	673-612-596	673-612-596	673-612	673-612	673-613	673-611
Déformation symétrique de SO₄²⁻	464	510	511	513	514	-	-

L'analyse des spectres IR du sulfate de calcium obtenu à différentes teneurs en Pb (II) de 0% à 50% a montré un déplacement des bandes situées à 464 cm⁻¹ caractéristiques du mode de vibration symétrique des ions SO₄²⁻ du sulfate de calcium pur, vers des bandes situées à 510, 511, 513 et 514 cm⁻¹ respectivement pour des teneurs de 5% à 30% en Pb (II) . Cette bande disparaît dans le cas de 40% et 50%. Les bandes situées vers 661-599 cm⁻¹ correspondant à la déformation antisymétrique des ions SO₄²⁻ dans le cas du sulfate de calcium pur ont subi un léger déplacement de la fréquence. Par ailleurs, la bande située vers 1153 cm⁻¹ correspondante à une vibration de valence antisymétrique des ions SO₄²⁻ se déplace vers 1150 cm⁻¹ dans le cas de 5% et vers 1164 cm⁻¹ dans le cas de 30% et 50%. Le déplacement de la bande située vers 850 cm⁻¹ caractéristique de l'élongation symétrique et antisymétrique de HPO₄²⁻ vers 808

cm^{-1} pour le cas de 5% à 30%; 809 cm^{-1} pour 40% et 755 cm^{-1} pour 50% prouve l'insertion du métal dans la brushite. Ces résultats confirment que l'insertion du plomb dans le phosphogypse est limitée à 30 %.

II.3.7. Etude par DRX du phosphogypse en présence du cuivre

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour la série des échantillons solides préparés en présence des teneurs variables en cuivre allant de 5 à 50% sont reportés sur la figure II.7. L'analyse des résultats de cette figure montre que les solides récupérés sont constitués principalement du sulfate de calcium hémi-hydrate et di-hydrate avec la présence des raies caractéristiques de la brushite ($\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et du sulfate de cuivre di-hydrate ($\text{CuSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$).

D'autre part, l'analyse par diffraction des rayons X montre que les distances interréticulaires (d_{hkl}) correspondantes aux raies de di-hydrate et de la brushite subissent de légers déplacements.

L'ajout des teneurs variables en Cu(II) jusqu'à un pourcentage massique de 30% fait augmenter l'intensité des raies du phosphogypse pur, du sulfate de cuivre avec disparition du sulfate de calcium hémi-hydrate. Les autres distances interréticulaires des principales raies restent inchangées.

Ces résultats montrent que la limite d'insertion de cuivre dans le phosphogypse est limitée à 30%.

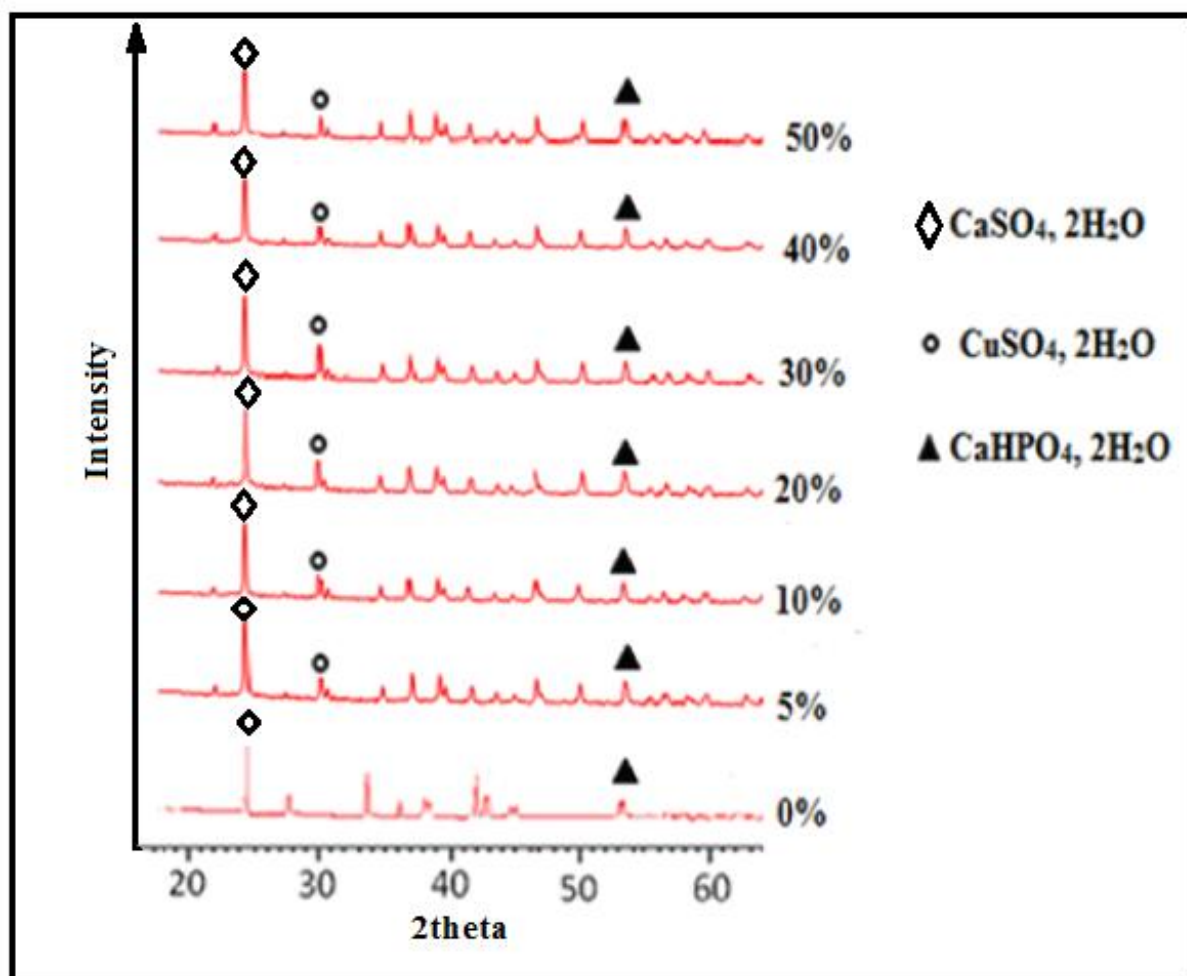


Figure II.7 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en Cu(II).

II.3.8. Etude par spectroscopie infrarouge en présence du cuivre

Les résultats des analyses par spectroscopie IR du phosphogypse préparé en présence des différentes teneurs en cuivre sont représentés sur la figure II.8 et les attributions des bandes des différents groupements du solide en présence du cuivre sont regroupées dans le tableau II.4.

En effet, les bandes d'absorption des ions SO_4^{2-} se caractérisent par le domaine d'absorption situé entre $612\text{--}490\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont attribuables aux vibrations de déformation de la liaison S-O. En outre, d'autres bandes ont été observées, de faible intensité 808 cm^{-1} caractéristique de fréquence de vibration des ions HPO_4^{2-} .

Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques aux fréquences des vibrations de déformation des molécules d'eau sont situées entre 1620 cm^{-1} et 1631 cm^{-1} . A partir des quantités de cuivre inférieures à 30%, les spectres présentent la même allure que celui du phosphogypse pur, avec un léger décalage de certaines bandes de vibration. Ce décalage est dû probablement à l'existence des réactions d'échange entre Ca(II) et Cu(II) . Au delà de 30% en Cu(II) , on observe la disparition des bandes de la liaison P-O, ce qui explique que l'insertion de cuivre c'est arrêtée.

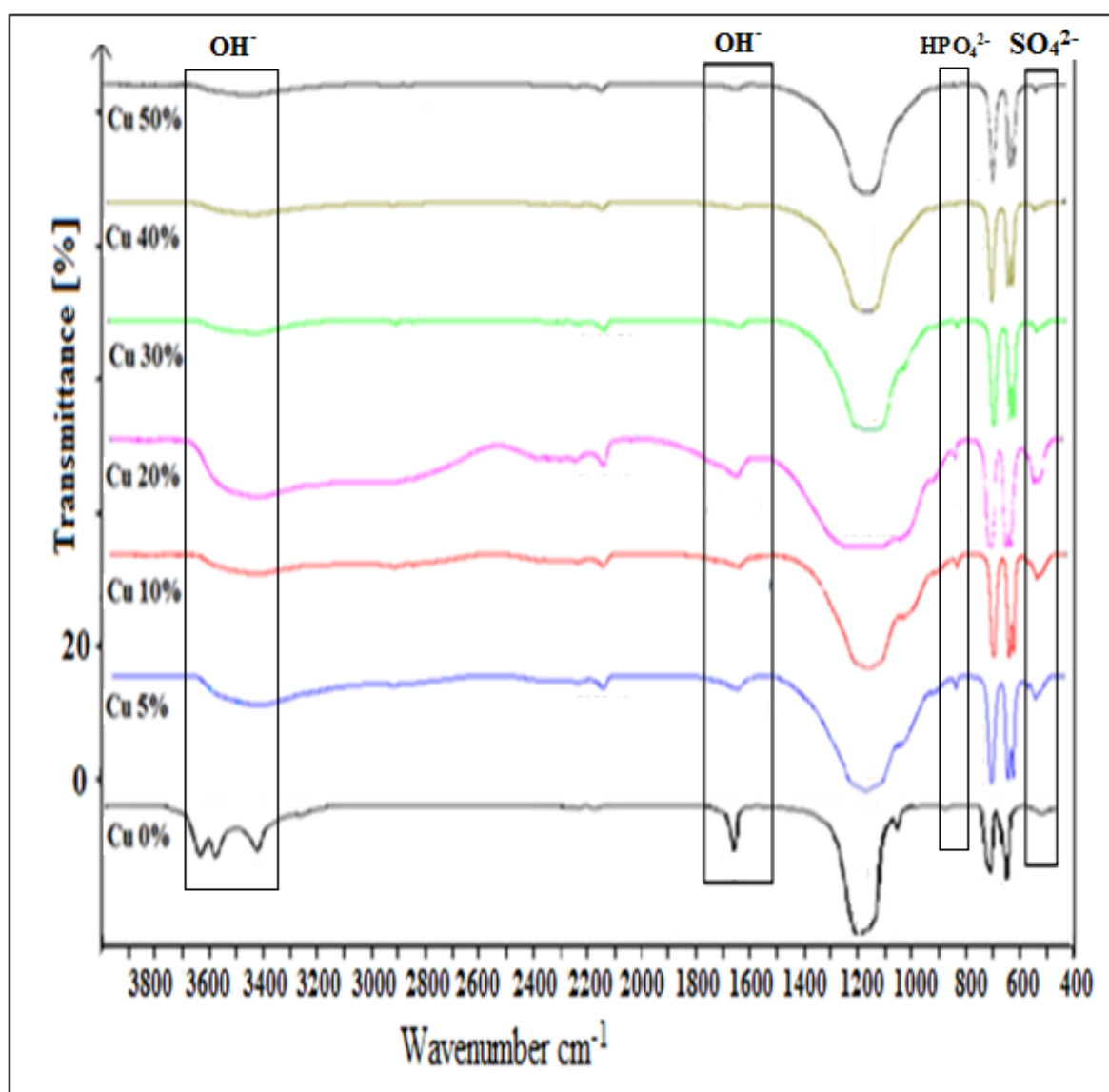


Figure II.8 : Spectres IR du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en Cu(II) .

Tableau II.4 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium en présence des teneurs variables en Cu (II).

	Position des bandes en cm^{-1}						
Attribution	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Elongation symétrique et antisymétrique de H_2O	3611-3556-3406	-	-	3436,27	3450,59	3467,17	3468,07
Déformation des molécules d'eau	1620	1631,52	1631,39	1631,76	1629,62	1629,71	1628,10
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	1153	1152,52	1144,63	1105,12	1162,29	1152,92	1152,83
Elongation symétrique de SO_4^{2-}	1013,74	1013,84	1013,60	1013,65	1013,96	1013,82	1013,96
HPO_4^{2-} (Elongation symétrique P-OH)	850	808,22	808,41	808,27	808,21	807,02	807,80
Déformation antisymétrique de SO_4^{2-}	661-599	612,52-596,25	612,45-596,08	612,40-596,08	612,59-596,30	611,90-596,74	611,32-596,75
Déformation symétrique de SO_4^{2-}	464	511,15	510,93	510,66	511,39	511,42	511,52

II.3.9. Etude par DRX du phosphogypse en présence du zinc

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les différents échantillons du phosphogypse en présence des teneurs de zinc sont donnés dans la figure II.9.

L'analyse par diffraction des rayons X montre, d'une part, que les solides récupérés sont constitués principalement du sulfate de calcium hémi-hydraté et di-hydraté avec la présence des raies caractéristiques de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et du sulfate de zinc di-hydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

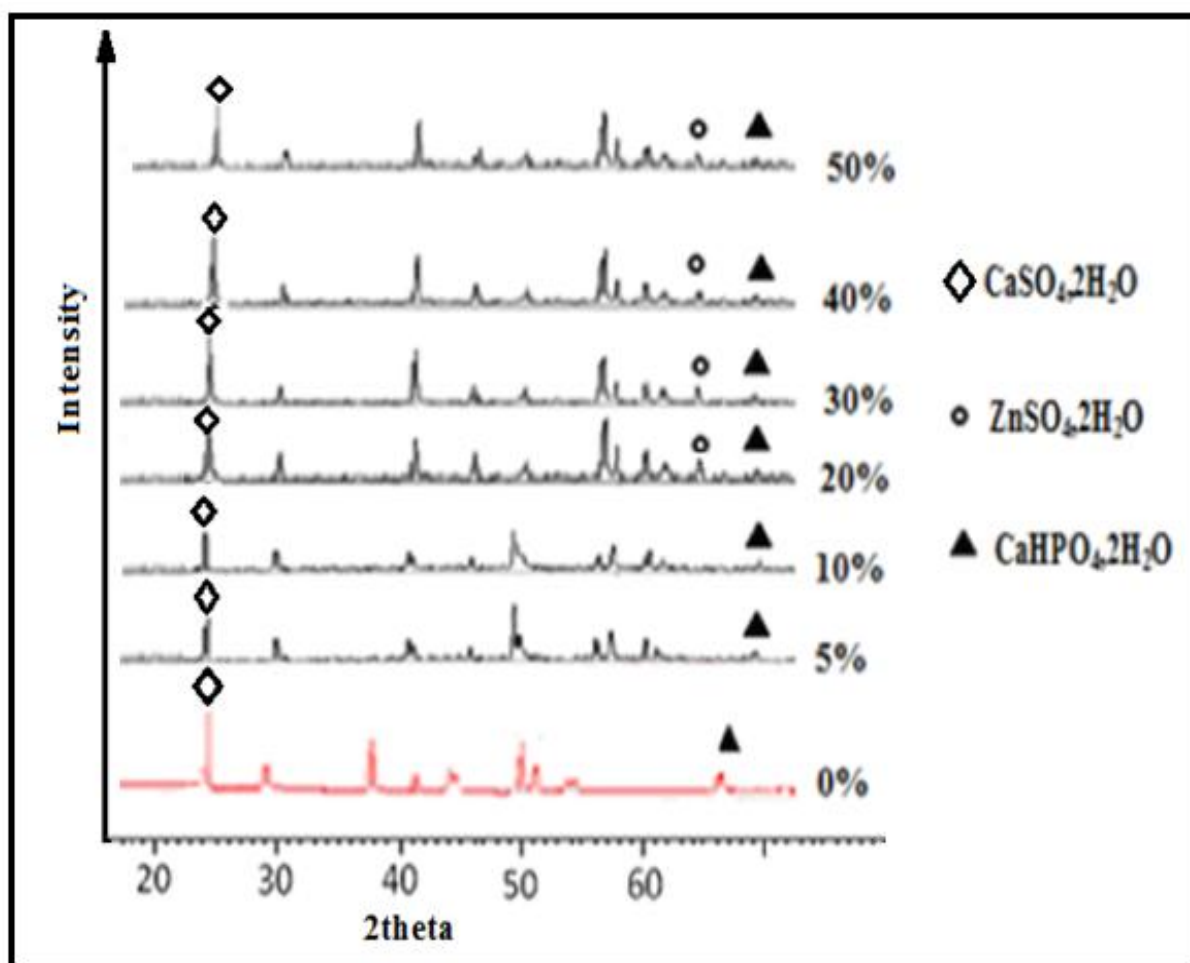


Figure II.9 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en zinc.

D'autre part, les distances interréticulaires (d_{hkl}) correspondantes aux raies du sulfate de calcium hémi-hydraté, di-hydrate et de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) subissent de légers déplacements.

La variation de ces déplacements peut être liée à l'augmentation de la teneur en zinc dans les phases de sulfate de calcium. Ces résultats montrent que la limite d'insertion de zinc dans le phosphogypse est limitée à 30%.

Les changements des allures du spectre du phosphogypse peuvent s'expliquer par des réactions d'échange qui s'effectuent respectivement entre le sulfate de calcium et la brushite et les ions métalliques (Pb (II) , Zn (II) et Cu (II)).

II.3.10. Etude par spectroscopie infrarouge en présence du zinc

Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons du phosphogypse préparé, dont les teneurs en zinc dans les solutions réactants variant de 0 à 50% sont présentés sur la figure II.10.

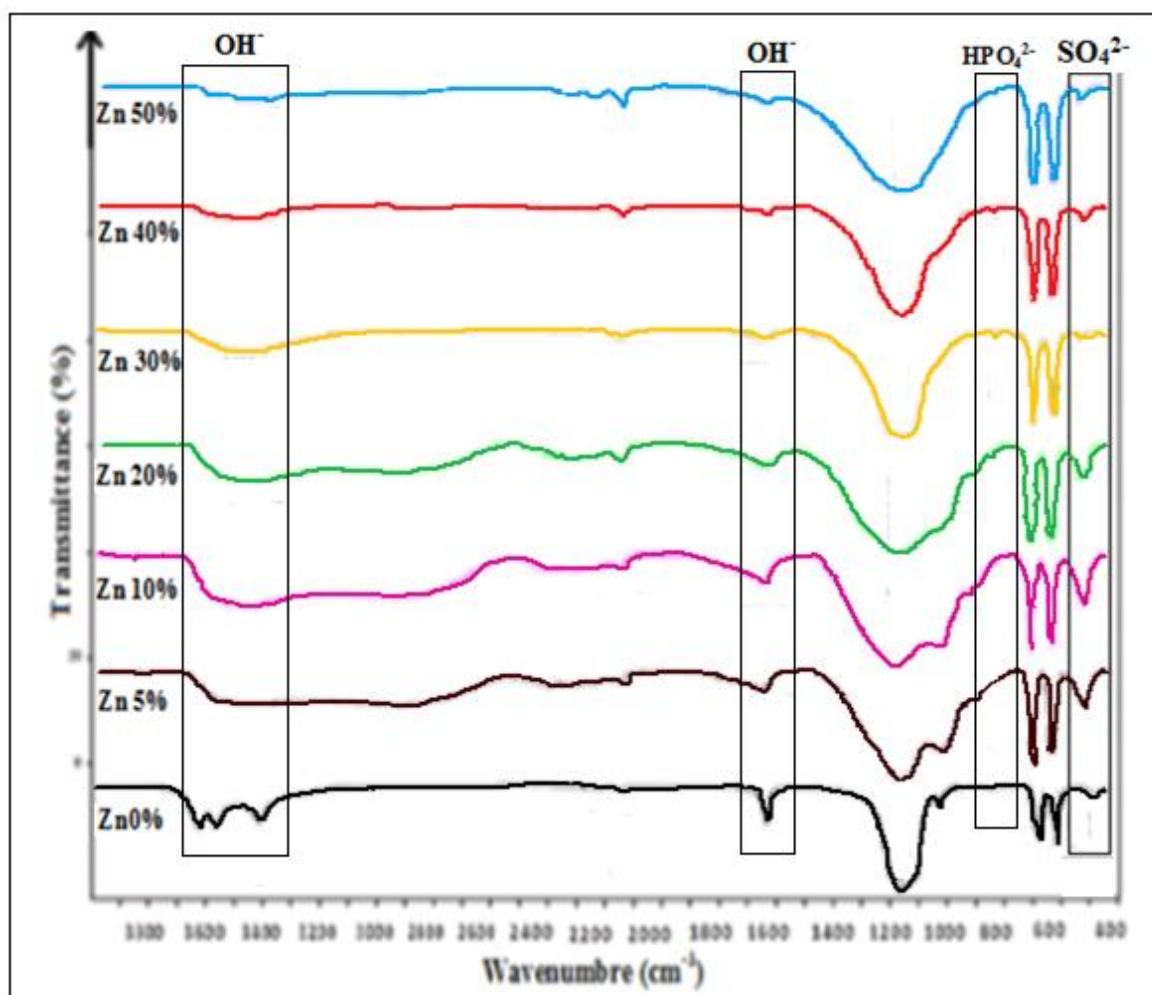


Figure II.10 : Spectres IR du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en zinc.

Le tableau II.5 présente les différentes bandes d'absorption infrarouge du phosphogypse en présence de Zn(II).

Tableau II.5 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium en présence des teneurs variables en Zn (II).

Attribution	Position des bandes en cm^{-1}						
	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Elongation symétrique et antisymétrique H_2O	3611-3556-3406	-	3444,74	3436,41	3436,51	3480,53	3468,62
Déformation des molécules d'eau	1620	1635,98	1634,80	1631,84	11633,19	1627,63	1625,03
Elongation Antisymétrique de SO_4^{2-}	1153	1154,86	1147,36	1116,18	1153,17	1164,21	1156,69
Elongation symétrique des ions SO_4^{2-}	1013	1012,61	1012	1013,25	1013,94	1013,88	1013,88
HPO_4^{2-} (Elongation symétrique P-OH)	850	808,42	-	808,20	807,98	808,10	807,07
Déformation antisymétrique de SO_4^{2-}	661-599	612,58-595,97	611,91-596,35	612,46-596,01	613,11-596,08	612,49-596,69	612,49-596,69
Déformation symétrique des ions SO_4^{2-}	464	493,73	492,18	510,39	511,48	511,22	511,56

Les spectres d'absorption infrarouge du sulfate de calcium en présence de l'ion Zn^{2+} sont constitués d'un épaulement compris entre 1200 et 1150 cm^{-1} et des bandes plus ou moins intenses à 660 et 590 cm^{-1} . Ces dernières peuvent être attribuées à la vibration de déformation de SO_4^{2-} . Une bande de faible intensité à 808 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence des ions HPO_4^{2-} .

Conclusion

Le suivi de l'insertion du cuivre, zinc et plomb dans le sulfate de calcium, modèle du PG, a été fait par DRX et par spectroscopie IR.

En effet, les analyses de DRX ont montré que les principales phases observées sont celles du sulfate de calcium di-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et

l'hémi-hydrate ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$) mélangées avec des traces de la brushite ($\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) dans le cas de phosphogypse pur.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge lorsque le pourcentage passe de 5 à 50% en ions métalliques a montré des déplacements, des disparitions de quelques bandes et des changements des allures des spectres par rapport au phosphogypse préparé sans ajout des cations. Ceci prouve la présence de nouvelles phases formées lors de la production de l'acide phosphorique par voie humide. La présence des phases ($\text{Pb}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$) devient plus importante quand le pourcentage en plomb, en cuivre et en zinc augmente de 5% à 30%.

Ainsi, ces résultats montrent clairement que les propriétés d'échange d'ions métalliques sont liées à la capacité d'échange selon la nature du métal et que la limite d'insertion des cations métalliques dans le phosphogypse obtenu est limitée à 30%. Ceci explique que le métal piégé dans le phosphogypse est probablement libéré par la dissolution à partir des mécanismes physiques et chimiques au-delà de 30% **[110]**.

CHAPITRE III :

**Adsorption du plomb des effluents
liquides sur le phosphogypse**

III.1. Introduction

Le plomb (II) a été classé comme un métal dangereux de haute priorité dans la perspective des risques pour l'homme et l'environnement [111-114]. Il est généralement détecté dans plusieurs eaux usées industrielles. Le phosphogypse est un matériau de base d'acide phosphorique du procédé humide dihydraté. Ce matériau est utilisé pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées [115].

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de différentes variables de processus sur l'adsorption du plomb par le phosphogypse, telles que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration d'adsorbat, la température et le pH. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Pour le cas de l'étude de l'adsorption du zinc et du cuivre sur le phosphogypse, ils ont déjà été traités antécédemment [108,116].

III.2. Matériel et méthodologie

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de l'élimination du plomb par adsorption sur le phosphogypse. Dans ce chapitre sont décrits les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption tout en étudiant les effets de certains paramètres opératoires sur la cinétique de l'adsorption pour mieux appréhender les interactions sorbat-sorbant. Ensuite, les isothermes de sorption et leurs modélisations ont été également étudiées dans le but de trouver les modèles les plus adéquats.

La solution mère simulée de Pb (II) a été préparée en dissolvant la quantité requise de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans de l'eau distillée.

Une quantité de phosphogypse a été mélangée avec un volume de la solution contenant Pb (II) à une température de 25 °C et pH de 5,14. Ensuite, le

mélange est agité. Après filtration, la solution récupérée est analysée en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique ICP-AES (Annexe VII).

La quantité de métal adsorbée par gramme d'adsorbant Q_e (en mg/g) à l'équilibre est calculée selon l'équation suivante [117] :

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

Où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations en ion métallique (en mg/ L) dans la phase liquide initiale et à l'équilibre, m est la masse d'adsorbant (en g) dans la solution et V est le volume de la solution en litre.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Caractérisation de l'adsorbant

III.3.1.1. Etude par DRX du phosphogypse avant et après adsorption du plomb

L'analyse des résultats de la figure III.1 montre que le diagramme de diffraction des rayons X de phosphogypse avant l'adsorption est principalement composé du sulfate de calcium di-hydrate qui se manifeste par l'apparition des pics à $2\theta = 14.60^\circ$, 26.20° , le sulfate de calcium hémi-hydrate par l'apparition d'un pic situé à $2\theta = 29.45^\circ$ et la brushite par l'apparition d'un pic à $2\theta = 49.10^\circ$. Par ailleurs, le diffractogramme de phosphogypse après l'adsorption des ions Pb(II) montre une différence et l'apparition d'une nouvelle phase qui est le sulfate de plomb di-hydrate à $2\theta = 32.16^\circ$. Ainsi, des variations d'intensité des pics indiquent que les ions plomb sont adsorbés sur la surface du phosphogypse.

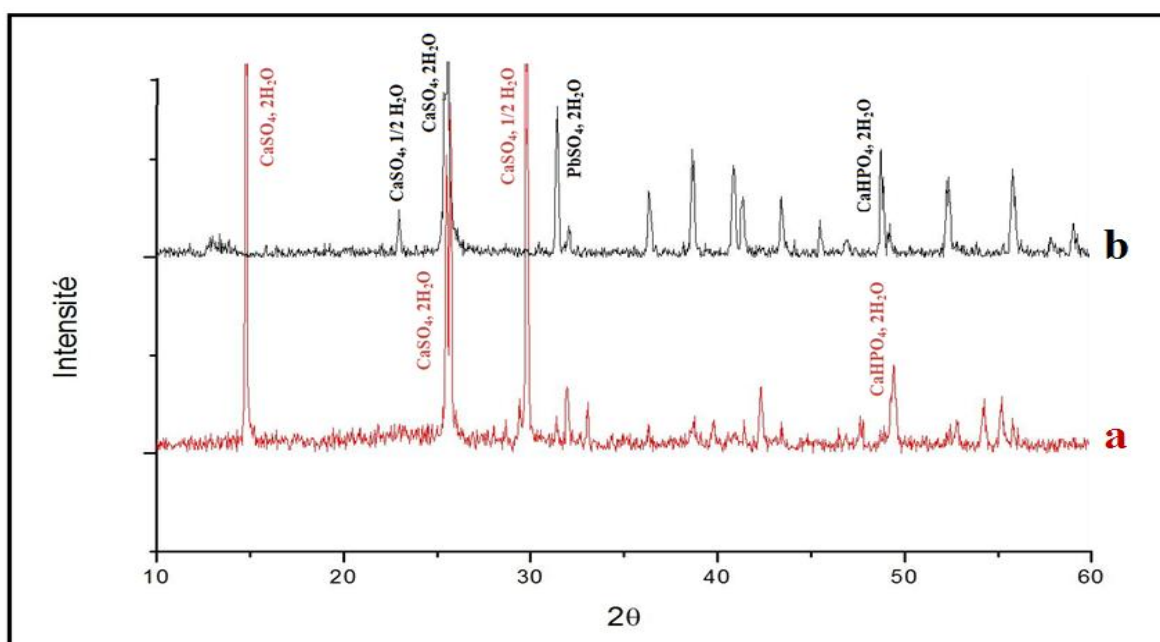


Figure III.1 : Diagrammes de diffractions des rayons X du phosphogypse préparé avant (a) et après (b) l'adsorption du plomb.

III.3.1.2. Etude par spectroscopie infrarouge du phosphogypse en absence et en présence du Pb(II)

Les spectres infrarouges du phosphogypse avant et après l'adsorption des ions de plomb sont représentés sur la figure III.2.

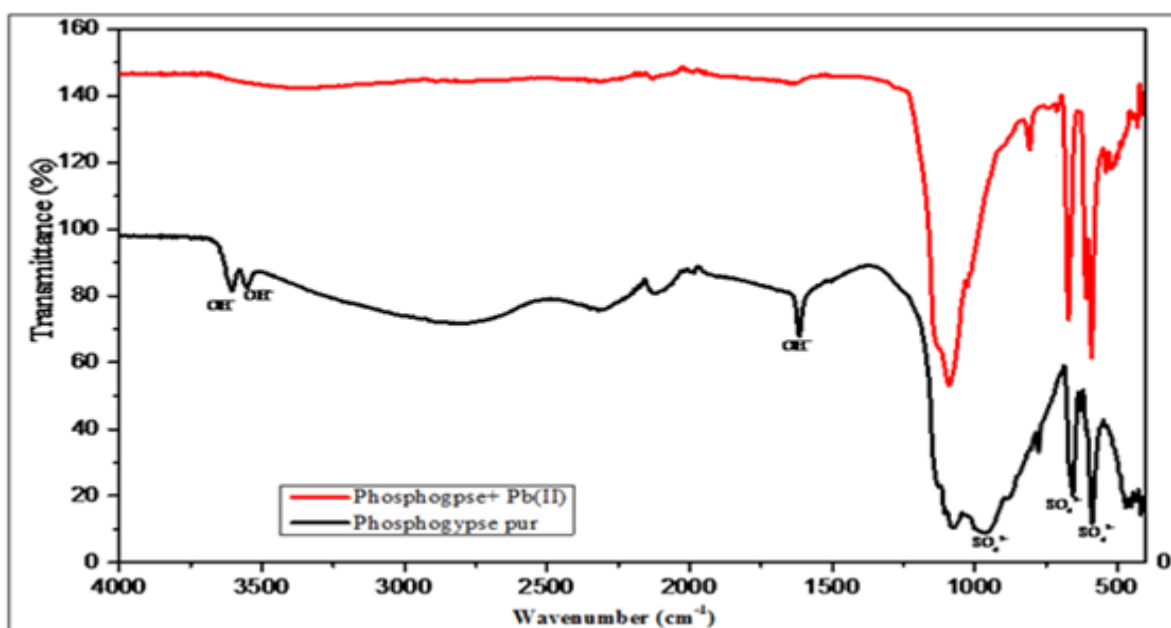


Figure III.2 : Spectres infrarouges de phosphogypse avant et après l'adsorption des ions de plomb.

Cette figure montre l'existence des bandes d'absorption principales situées à 3611 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} correspondant aux groupes OH^- dans le cas du phosphogypse pur. D'autres bandes IR vers 1110 cm^{-1} , 661 cm^{-1} et 464 cm^{-1} sont attribuées à la présence de groupes SO_4^{2-} . Après l'adsorption du plomb, un déplacement des bandes caractéristique de groupe OH^- et SO_4^{2-} . Ceci confirme que les ions de plomb sont bien adsorbés sur la surface du phosphogypse et que ce sont les groupements OH^- et SO_4^{2-} qui sont impliqués dans le phénomène de l'adsorption. Les attributions des bandes et leurs positions sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Attributions et positions des bandes infrarouge de phosphogypse avant et après l'adsorption des ions de plomb.

Attributions	Positions des bandes	
	Avant	Après
Elongation symétrique et antisymétrique de H_2O	3611-3556-3406	3464
Déformation des molécules d'eau	1620	1630
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	1153	1160
HPO_4^{2-} (Elongation symétrique P-OH)	850	850
Déformation antisymétrique de SO_4^{2-}	661-599	661-599
Déformation symétrique de SO_4^{2-}	464	510

III.3.1.3 Etude par MEB du phosphogypse après et avant adsorption du Pb(II)

Les résultats de l'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) du phosphogypse après et avant l'adsorption du Pb(II) sont présentés sur la figure III.3.

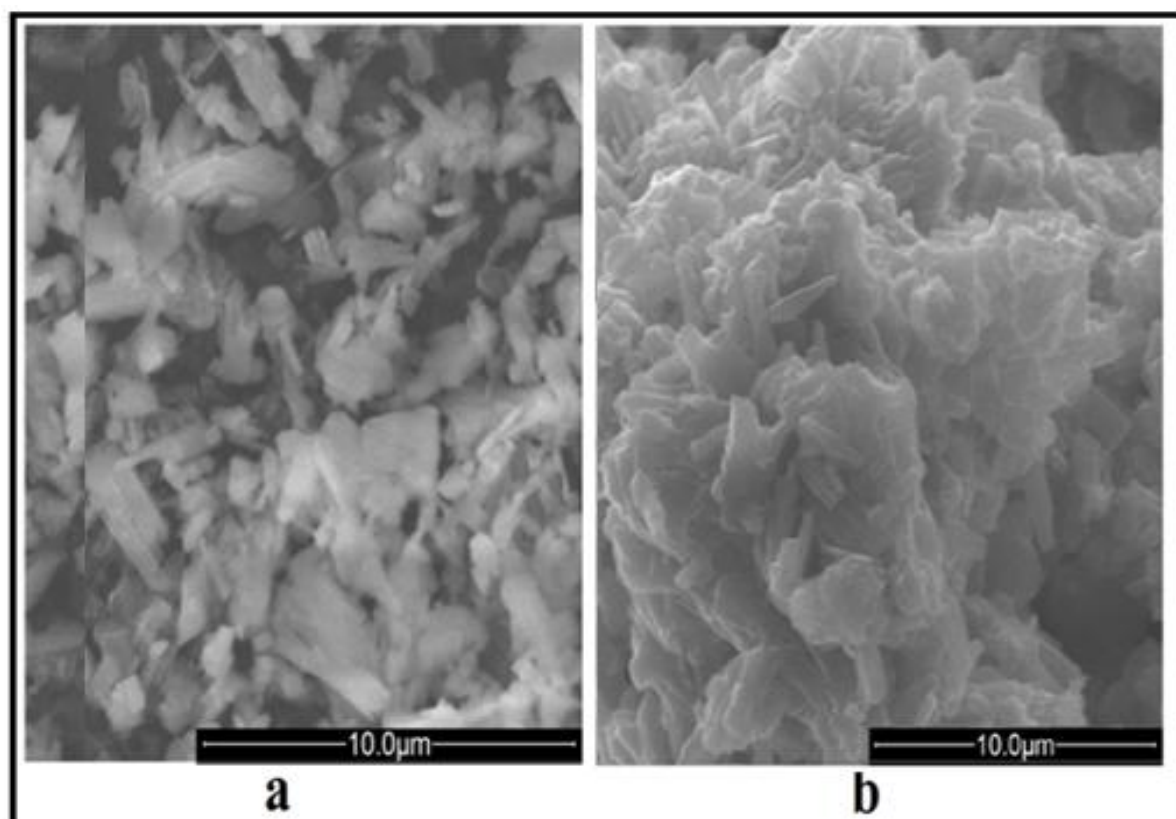


Figure III.3 : Micrographie en microscopie électronique à balayage des produits obtenus. **a** : phosphogypse avant l'adsorption, **b** : phosphogypse après l'adsorption.

Les analyses de microscopie électronique à balayage nous ont permis d'observer, outre les composés cristallins identifiés par diffraction de rayons X, la présence des formes tabulaires et hexagonales bien connues sur le produit (a). Ce produit présente une morphologie poreuse qui lui permet de donner des propriétés d'insertion lors de sa mise en contact avec un milieu aqueux qui est le cas de (b).

III.3.2. Effet du temps de contact

En général, l'étude d'adsorption métallique dépend en grande partie de la cinétique de la réaction et du temps de contact entre les ions et le matériau [118].

En effet, l'étude de la cinétique d'adsorption est une condition préalable obligatoire pour déterminer le temps de contact ou l'équilibre nécessaire du processus d'adsorption du plomb sur le phosphogypse qui permettra à réaliser des expériences d'isothermes d'adsorption pour le métal.

Pour ce faire, le processus d'adsorption a été suivi en mettant en contact 2 g de l'adsorbant avec 200 mL de la solution métallique sous agitation magnétique et un temps d'agitation jusqu'à 180 min. A la fin de la réaction, la suspension est filtrée et le filtrat est dosé par (ICP-AES).

Les résultats de la quantité adsorbée en fonction du temps sont représentés sur la figure III.4.

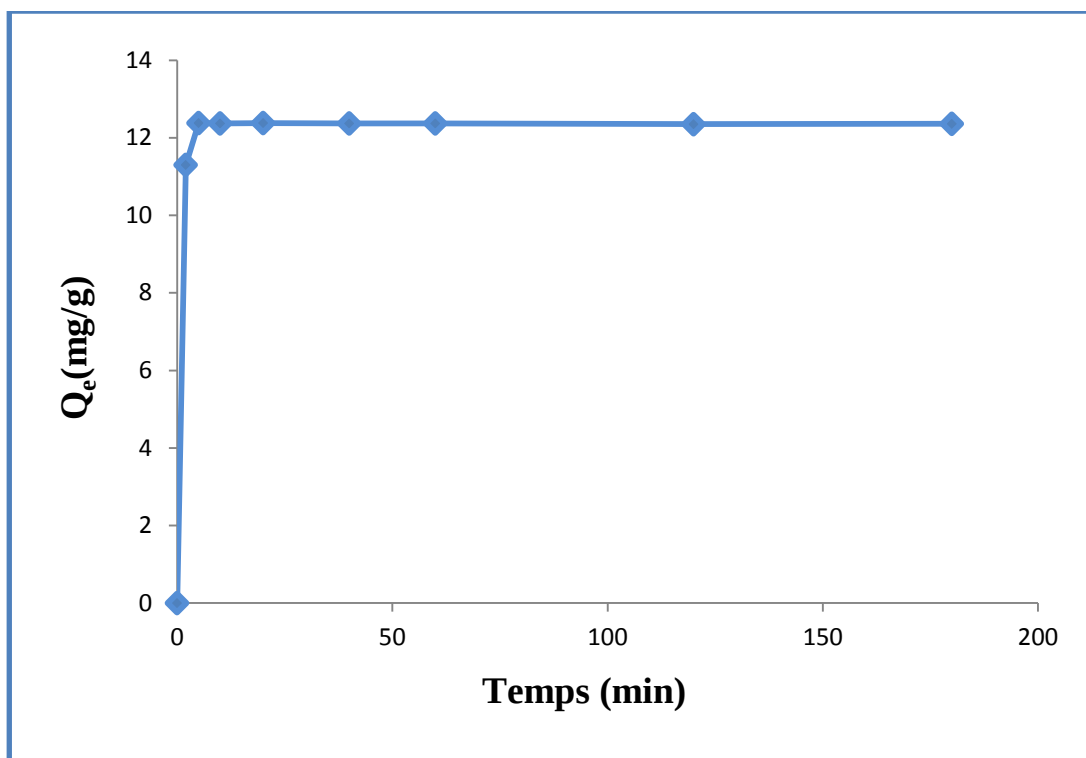


Figure III.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de Pb (II).

L'analyse de cette courbe montre que l'adsorption de Pb (II) sur le phosphogypse évolue rapidement pendant les premières minutes de la réaction et le pseudo équilibre est atteint au bout de 5 min.

La cinétique d'adsorption rapide constatée peut être expliquée par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après 20 min.

Ainsi, le temps d'équilibre a un effet important sur les procédés de traitement des eaux usées.

III.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la masse de phosphogypse en faisant varier sa quantité de 1g à 6g a été réalisée pour déterminer la quantité optimale qui

devrait être utilisée dans un volume de la solution contaminée de 652 ppm en Pb(II). Les résultats obtenus pour cette étude sont illustrés à la figure III.5.

Ces résultats montrent que la quantité adsorbée du Pb(II) dans la solution réactance diminue avec l'augmentation de la quantité du phosphogypse.

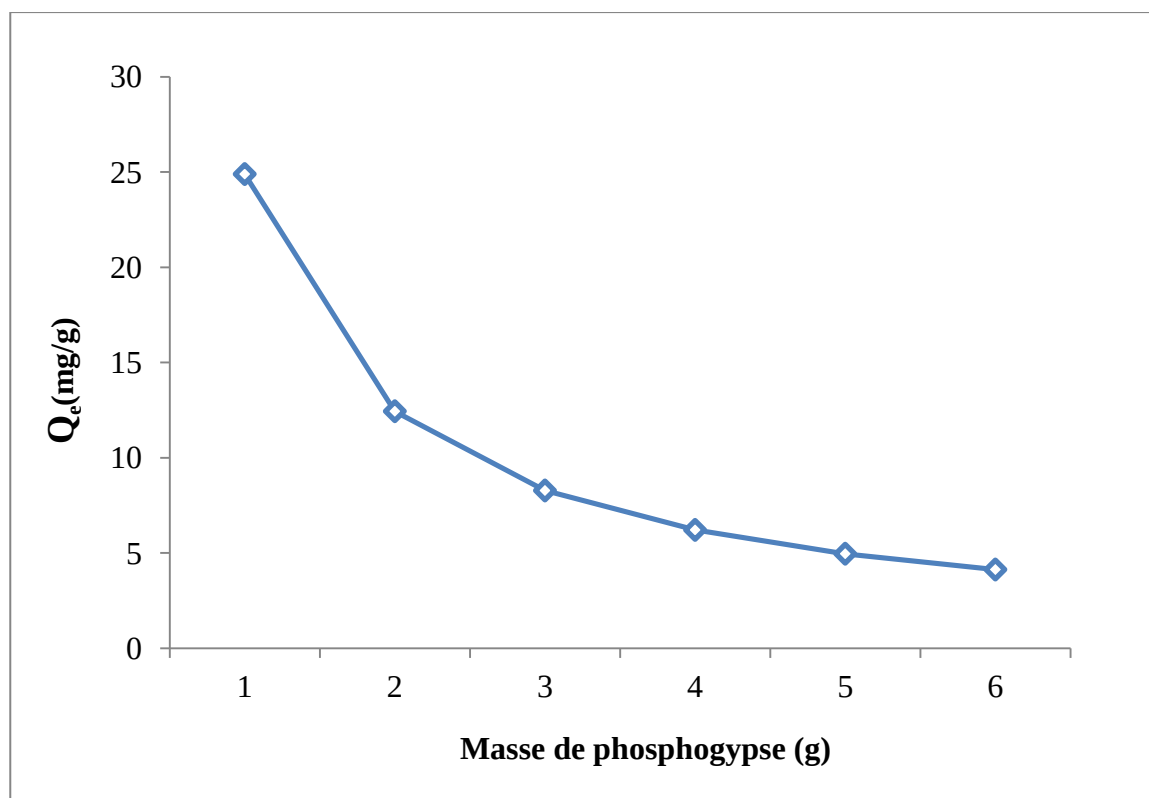


Figure III.5 : Effet de la masse de phosphogypse sur l'adsorption de Pb (II).

III.3.4. Effet de la concentration initiale du plomb

L'isotherme d'adsorption a été réalisée avec une concentration initiale différente de celle du métal étudiée pour une dose du phosphogypse de 10 g / L. Le temps de contact est d'une heure. La figure III.6 illustre l'adsorption de l'isotherme du Pb(II) sur le phosphogypse. D'après les résultats de cette figure, le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et les sites d'adsorption sont suffisamment disponibles lorsque les concentrations initiales plus élevées.

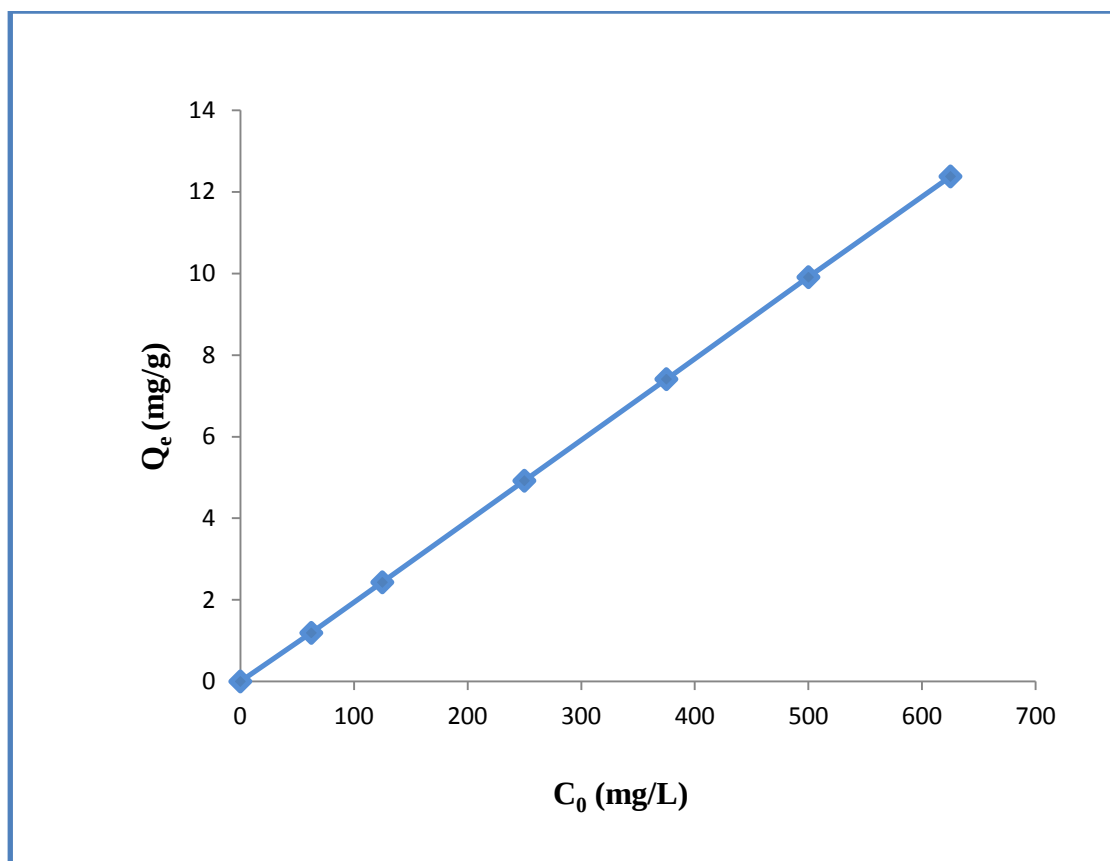


Figure III.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Pb (II).

III.3.5. Effet du pH

Le pH a une influence sur le procédé d'élimination des cations métalliques dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Pour l'optimisation du pH, une masse de phosphogypse de 2g a été introduite dans un volume de nitrate de plomb dont la concentration initiale des ions de Pb^{+2} est de 200 ppm.

Dans ce contexte nous avons étudié l'effet du pH sur la capacité de rétention des cations du plomb par le phosphogypse. Les valeurs de pH étudiées sont 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10 et 11.

La figure III.7 illustre la quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse en fonction de pH.

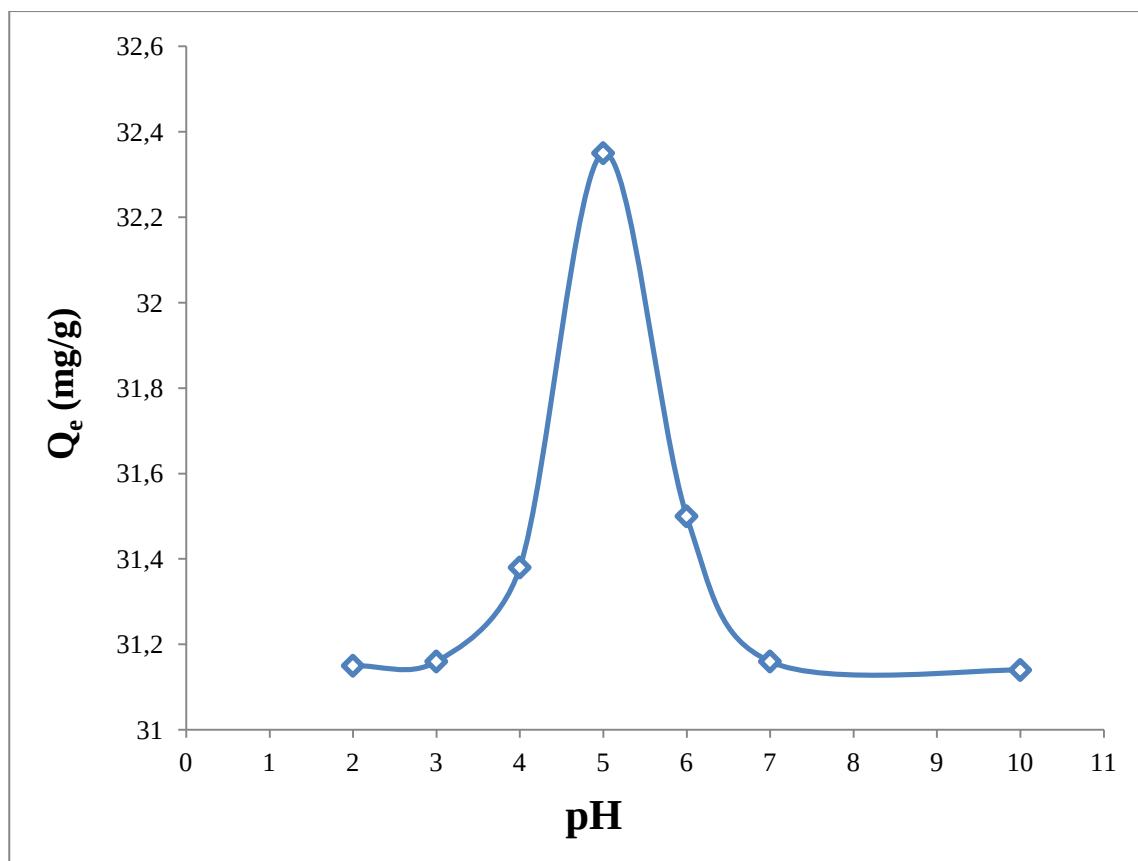


Figure III.7 : Effet du pH sur l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

D'après la figure III.7, on remarque que l'adsorption du plomb est fortement dépendante du pH et le maximum d'adsorption est atteint à pH = 5,2. Cela peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions H^+ ce qui diminuerait l'interaction des cations du plomb avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Donc la diminution de la quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse aux faibles valeurs de pH peut être due à la concentration élevée et la grande mobilité des ions H^+ qui sont préférentiellement adsorbés plus que les cations du plomb.

III.3.6. Effet de la Température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des ions de plomb, nous avons mélangé une masse de 2g de phosphogypse avec un volume de nitrate de plomb dont la concentration initiale de Pb^{+2} est égale à

200ppm. L'adsorption a déroulé à des températures variées; 35°C, 50°C, 65 °C, 80°C et 95°C; pendant un temps d'équilibre qui vaut 60 minutes.

La figure III.8 illustre la quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse en fonction de la température.

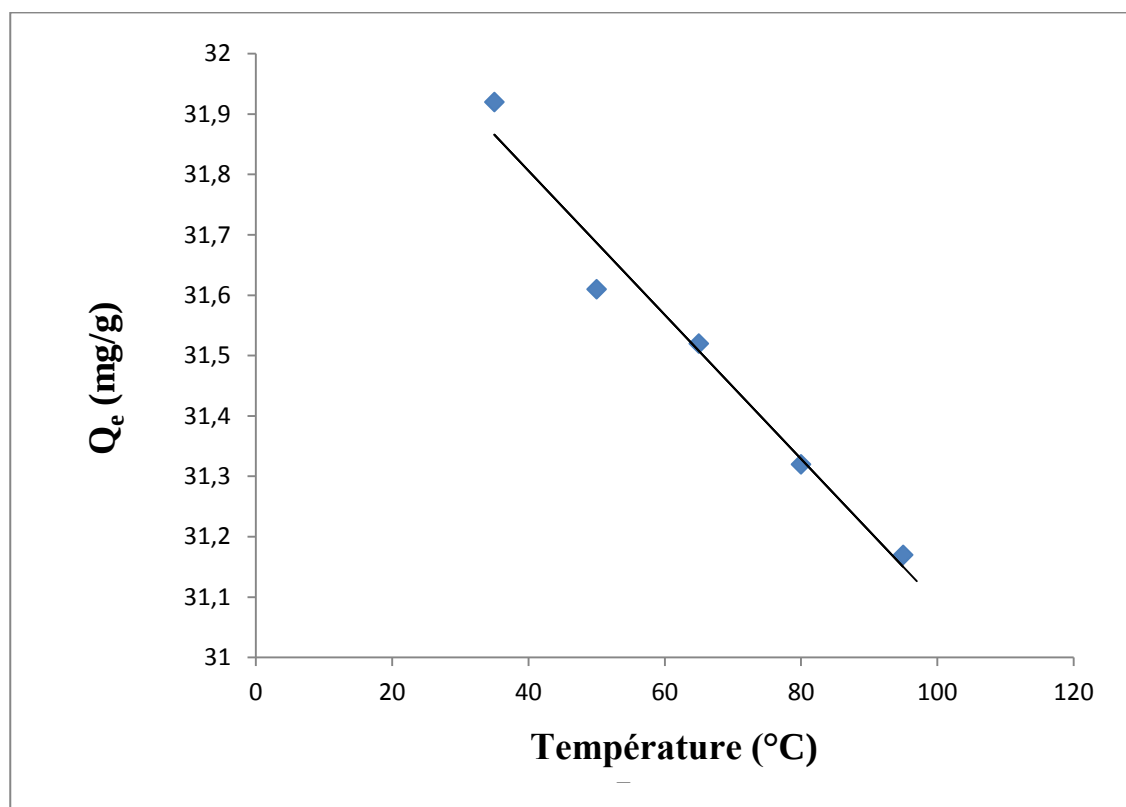


Figure III.8 : Effet de la température sur l'adsorption du plomb sur le phosphogypse

D'après la figure III.8, les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse est diminuée avec l'augmentation de la température.

III.3.6.1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un

minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par :

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

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° de l'adsorption des ions plomb sur le phosphogypse sont calculés à partir des équations suivantes :

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

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c$$

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

Avec :

C_0 : Concentration initiale (mg/L)

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

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

V : Volume (L)

m : Masse d'adsorbat (g)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J. mol⁻¹K⁻¹)

T : Température absolue (en K)

La chaleur d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° de l'ion métallique sur le phosphogypse sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.

Le tracé de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ sur la figure III.9 est une droite de pente ($\Delta H^{\circ}/R$) et d'ordonnée à l'origine ($\Delta S^{\circ}/R$).

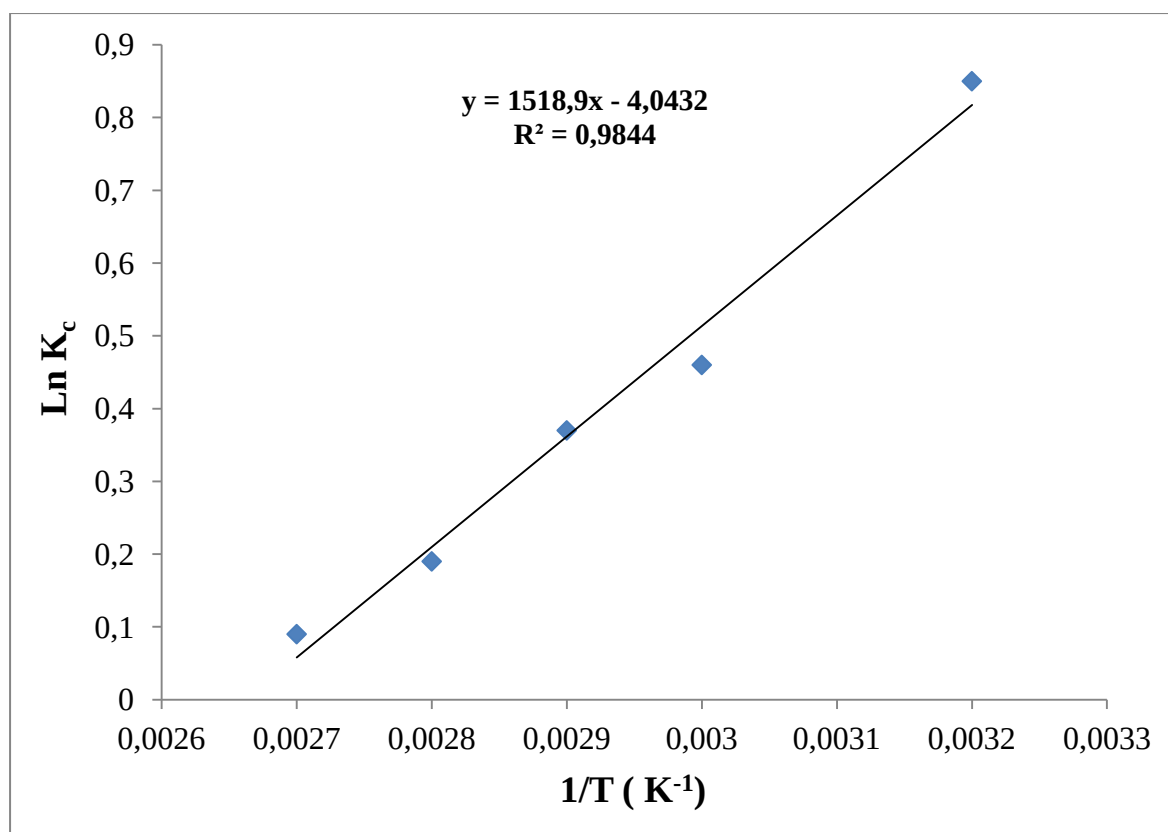


Figure III.9 : Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du plomb (II) sur le phosphogypse.

Les résultats trouvés montrent que l'ion métallique quitte la phase solide lorsque la température augmente et que la solubilité de cet ion métallique dans la phase aqueuse avec l'augmentation de la température va probablement augmenter avec la diminution de la concentration d'ion métallique résultante dans la phase solide et les tendances ont démontré une capacité de s'échapper de la phase solide à la solution.

Les paramètres thermodynamiques sur l'élimination du plomb sur le phosphogypse sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions plomb sur le phosphogypse.

T (K)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	R ²
308	-12.62	-0.03	-2.17	0.984
323			-1.23	
338			-1.04	
353			-0.58	
368			-0.28	

Les valeurs négatives de ΔG^0 à différentes températures indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption.

La valeur négative de ΔS^0 indique qu'il y a une diminution désordre dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur négative de ΔH^0 trouvée confirme que l'adsorption du plomb sur le phosphogypse est un processus exothermique.

III.3.7. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes consiste à donner les modèles classiques de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich caractérisant la formation d'une monocouche et seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre.

III.3.7.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir indique la répartition à l'équilibre du plomb entre les phases solide et liquide. Pour ce modèle, les énergies à la surface sont supposées uniformes [119]. Les hypothèses prises initialement sont la présence d'une capacité d'adsorption limitée (Q_0), tous les sites actifs sont identiques et ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption sur monocouche) et ne présentant pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Sur la base de ces hypothèses, l'équation de Langmuir suivante est appliquée [120] :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0}$$

Où C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat (en mg/L^{-1}), Q_e est la quantité du métal adsorbée par gramme de l'adsorbant à l'équilibre (en mg/g), Q_0 est la quantité maximale adsorbée (en mg/g) et b est la constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir.

Les résultats selon cette équation sont donnés sur la figure III.10.

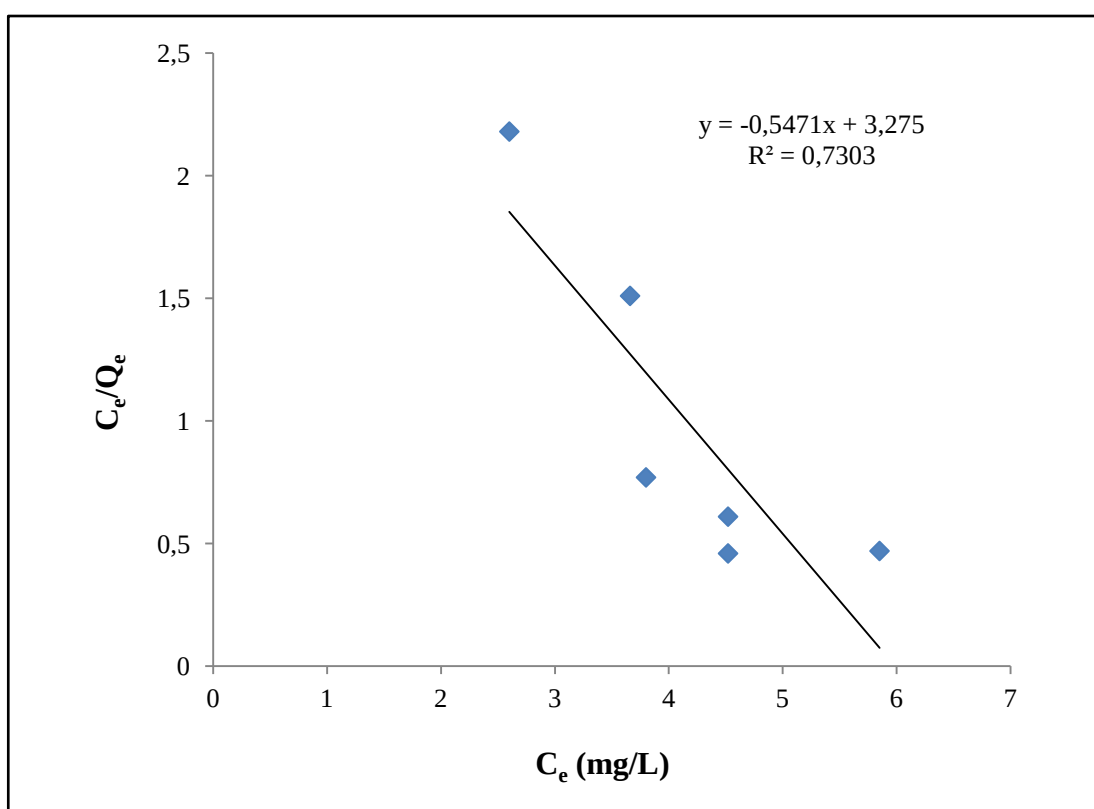


Figure III.10 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le phosphogypse selon Langmuir

III.3.7.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich le plus communément utilisé est :

$$Q_e = k_f C_e^{1/n}$$

Il s'applique aux nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilités d'interaction entre les molécules adsorbées [121].

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de Q_e en fonction de C_e :

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

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de Q_e :

$$\log K_d = \frac{1}{n} \log K_F + \frac{(n-1)}{n} \log Q_e$$

Où K_F est une constante relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en mg.L^{-1} et Q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_F est en $\text{mg}^{(1-n)}.\text{L}^n.\text{g}^{-1}$. Ceci est en accord avec la relation suivante :

$$K_F = \frac{Q_m}{C_0^n}$$

La constante n donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement faible lorsque $0,1 < n < 0,5$ et ceci caractérise une bonne adsorption, alors que lorsque $0,5 < n < 1$, ceci révèle une adsorption modérée et faible lorsque $n > 1$. La constante n est très souvent remplacée par $1/n$ qui est appelé un facteur d'hétérogénéité. Si n tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [122].

Les résultats de la quantité adsorbée sont illustrés sur la figure III.11.

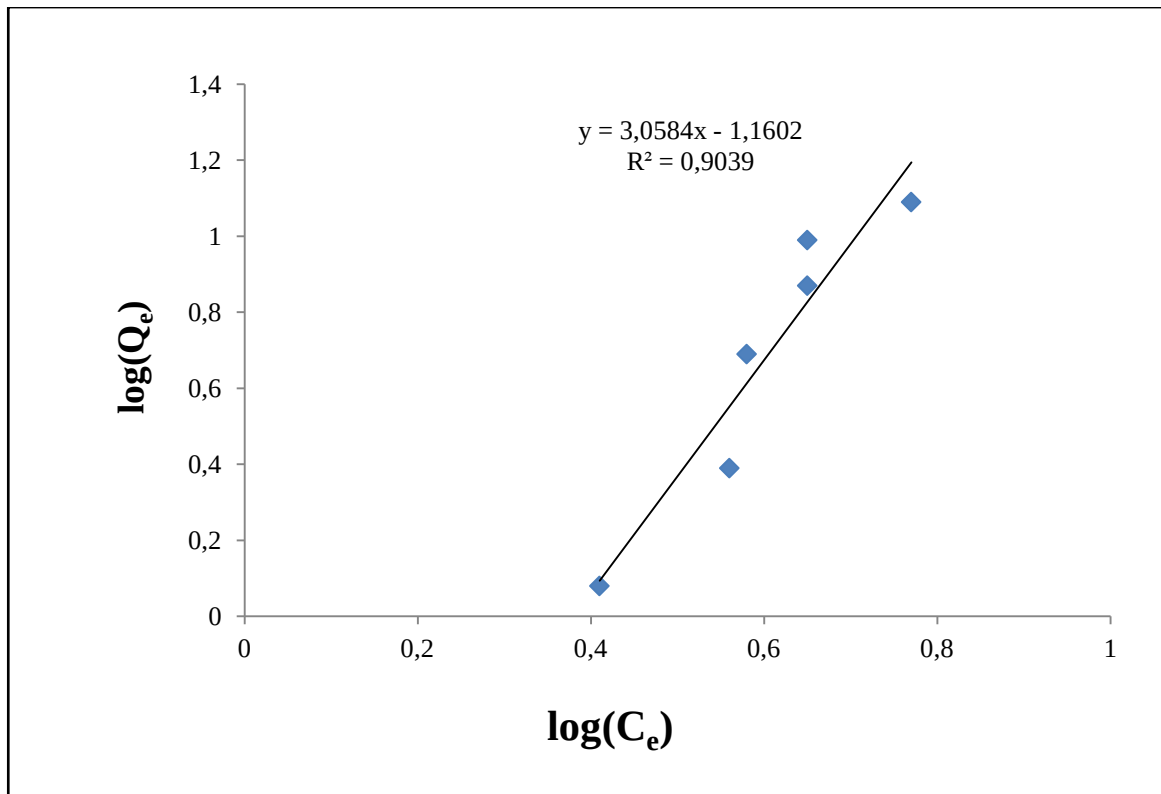


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le phosphogypse selon Freundlich.

III.3.7.3. Isotherme de Temkin

Cette isotherme contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat. Le modèle suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminuent linéairement avec ($\ln C_e$). Sa dérivation se caractérise par une répartition uniforme des énergies de liaison jusqu'à une valeur maximale en traçant la quantité Q_e en fonction de $\ln C_e$. Les constantes ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception. Le modèle est donné par l'équation suivante [123]:

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln (AC_e)$$

Où : b et A sont des constantes isothermes de Temkin.

R : Constant gaz universel ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

C_e : Concentration d'équilibre des ions métalliques (mg / L).

T : Température absolue.

L'expression linéaire est : $Q_e = B \ln (A) + B \ln C_e$.

La figure III.12 regroupe les résultats observés pour le cas de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

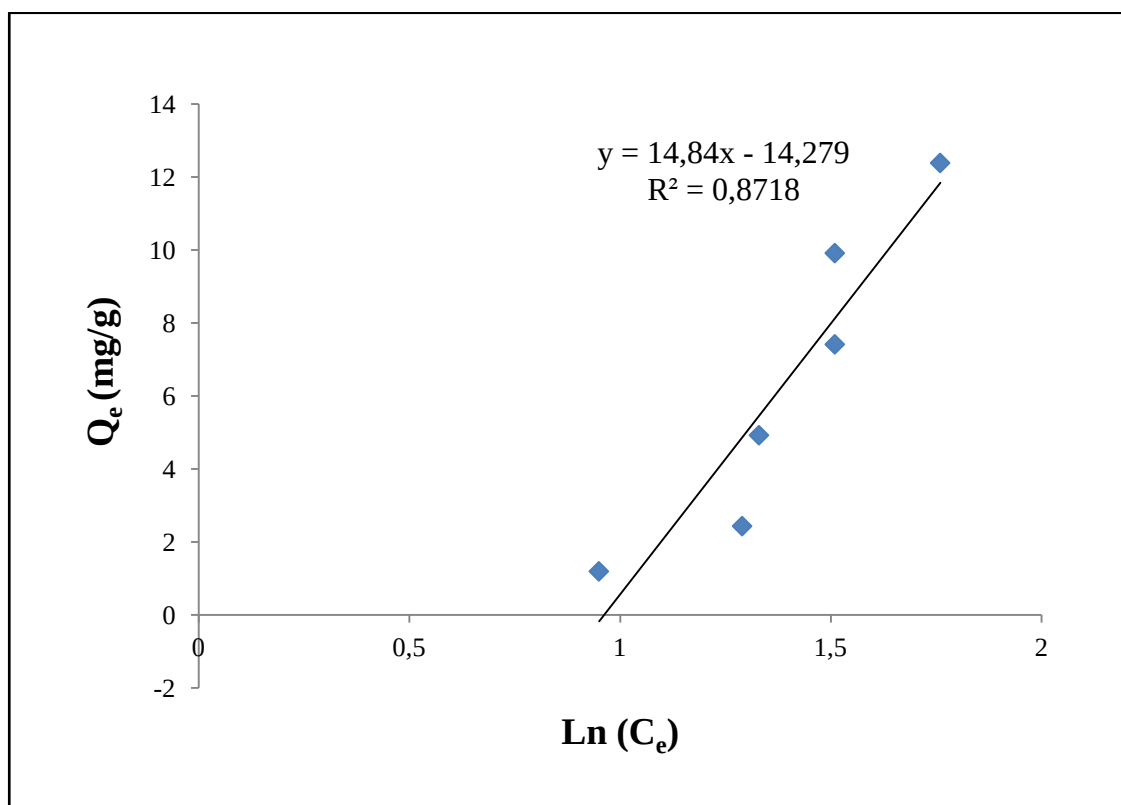


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption de Temkin du plomb sur le phosphogypse.

III.3.7.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est un modèle empirique qui a été indiqué pour le processus d'adsorption selon un mécanisme de pores de remplissage. Il est couramment utilisé pour présenter le processus d'adsorption sur des surfaces homogènes et hétérogènes. L'expression non linéaire du modèle isotherme de Dubinin-Radushkevich peut être désignée par les équations (a) et (b) [124] :

$$Q_e = (Q_s) \exp(-K_{ad}\xi^2) \quad (a)$$

$$\xi = RT \ln (1+1/C_e) \quad (b)$$

Où: Q_s : Constante dans le modèle d'isotherme de Dubinin Radushkevich qui est liée à la capacité d'adsorption.

K_{ad} : Constante liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption.

R : Constante des gaz parfaits.

T (K) : Température absolue.

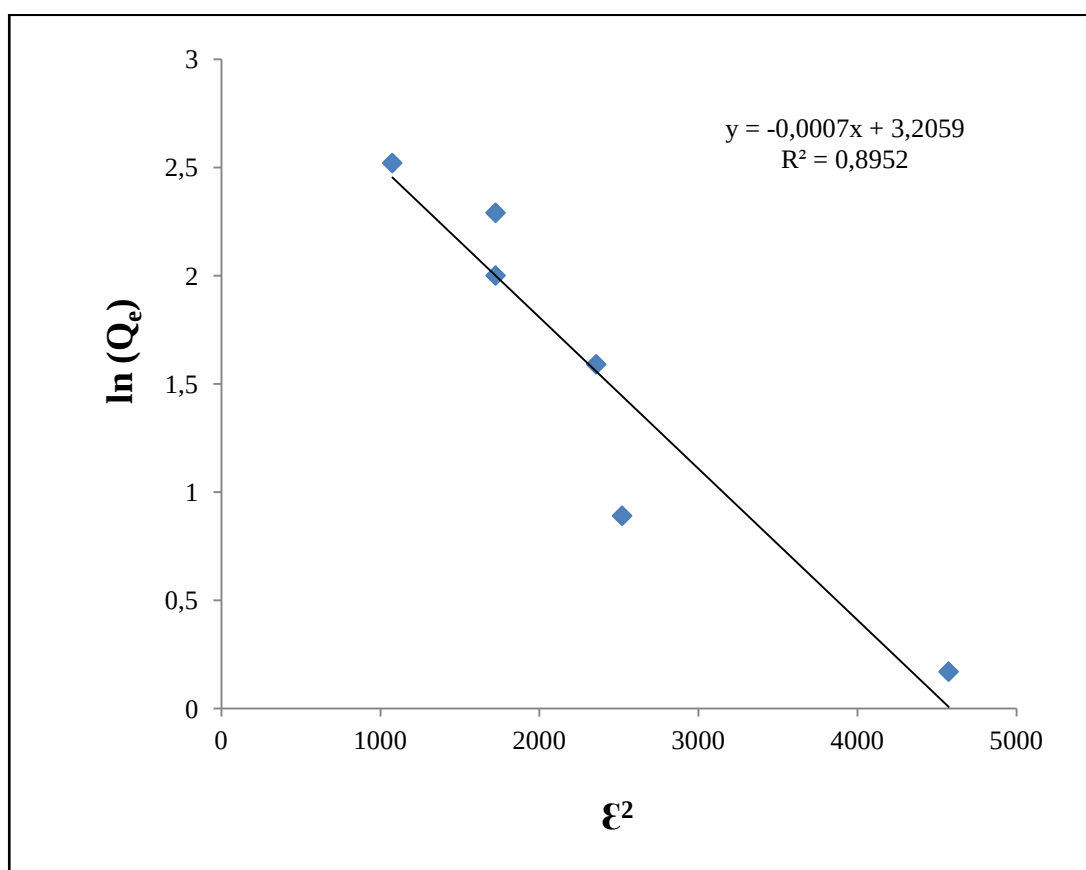


Figure III.13 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le phosphogypse selon Dubinin-Radushkevich.

Les résultats de l'application de cette isotherme pour le cas de l'adsorption du Pb(II) sur le phosphogypse sont donnés sur la figure III.13.

Les résultats du tableau III.3 regroupent l'ensemble des paramètres de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich.

Tableau III.3 : Paramètres d'isotherme de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

Paramètre de Langmuir	$ Q_0 \text{ (mg/g)}$	$ b \text{ (L/mg)}$	R^2
	1,828	0,167	0,7303
Paramètre de Freundlich	K_f	n	R^2
	0,069	0,327	0,9039
Paramètre de Temkin	$A_T \text{ (L/g)}$	B	R^2
	2,616	14,84	0,8718
Paramètre de Dubinin-Radushkevich	$Q_s \text{ (mg P/g)}$	$K_{ad} \text{ (mol}^2/\text{kJ}^2)$	R^2
	24,68	0,0007	0,8952

Ainsi, les coefficients de détermination des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich sont respectivement de 0,7303; 0,9039; 0,8718 et 0,8952. Par conséquent, le modèle de Freundlich ($R^2 = 0,9039$) est souhaitable pour l'adsorption du Pb (II) sur le phosphogypse.

En comparaison avec les résultats des paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin concernant l'adsorption du cuivre et zinc qui sont regroupés dans le tableau III.4 [116], on note bien que l'adsorption du cuivre et zinc suit aussi l'équation de Freundlich dont les coefficients de détermination R^2 sont respectivement 0,964 et 0,869.

Tableau III.4 : Paramètres d'isotherme de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du cuivre et zinc sur le phosphogypse [116].

	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich			Paramètres de Temkin		
	$Q_0 \text{ (mg/g)}$	$ b \text{ (L/mg)}$	R^2	K_f	n	R^2	$A_T \text{ (L/g)}$	B	R^2
Cu	9,6154	$3 \cdot 10^{-4}$	0,037	$3,7 \cdot 10^{-3}$	1,0515	0,964	$2,87 \cdot 10^{-2}$	0,333	0,908
Zn	0,535	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,34	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,774	0,869	$2,36 \cdot 10^{-2}$	0,358	0,805

On peut remarquer d'après ces résultats que le phosphogypse peut être considéré comme étant un bon adsorbant des métaux lourds Cu (II), Zn(II) et Pb(II) existant dans les effluents liquides.

Conclusion

Les résultats de ce chapitre montrent que le procédé d'adsorption du plomb dépend de la quantité du phosphogypse, de la concentration initiale de Pb (II), du pH et de la température. Le modèle de Freundlich donne la meilleure détermination pour éliminer le plomb puisque le coefficient de détermination de ce modèle est le plus élevé parmi les autres modèles.

Le phosphogypse peut être utilisé efficacement pour éliminer le plomb des effluents liquides et la méthodologie peut être considérée comme une approche alternative pour le traitement des solutions aqueuses polluées par le plomb. En effet, les résultats de cette étude ont montré le potentiel du phosphogypse comme un adsorbant économique et excellent pour l'élimination des ions métalliques des eaux polluées contenant des métaux lourds [125].

CHAPITRE IV :

**Application des méthodes
chimométriques sur l'adsorption du
plomb sur le phosphogypse**

IV.1. Introduction

La méthodologie des plans d'expériences permet de prédire une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais en utilisant un modèle postulé [126-127].

La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant N de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude, les p inconnues du modèle tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude. Cette méthode peut être utilisée dans deux types d'investigations, les études de criblage et les études de surface de réponse (MSR).

Ainsi, la technique du screening permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème tout en recherchant la cause de la variation de la réponse en fonction des facteurs influents en identifiant les interactions significatives de ces derniers.

Par ailleurs, dans une application de la méthodologie de surface de réponses (MSR), les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents.

IV.2. Méthodologie des plans d'expériences

Pour l'élaboration d'un plan d'expériences, généralement les trois étapes suivantes sont nécessaires [128] :

- La recherche des facteurs influents

Cette étape consiste à donner des réponses qualitatives tout en cherchant les effets concernant l'influence significative et les interactions entre les facteurs susceptibles d'influer sur la réponse.

Une fois les facteurs influents sont bien déterminés et leur influence sont quantifiées, on passe au second stade qui est la modélisation [128].

- La modélisation

Dans cette phase, on cherche l'équation mathématique régissant la variation du phénomène en fonction des facteurs influents avec une précision donnée.

La modélisation d'une réponse se fait en choisissant des points expérimentaux dont le nombre est au moins égal à la somme des effets, des interactions et des effets quadratiques. Ainsi, on définit une matrice de N lignes et k colonnes, où N est le nombre d'expériences et k est le nombre de facteurs [129].

- L'optimisation

Après la détermination de la forme graphique et analytique de notre réponse, il est primordial de chercher les conditions expérimentales donnant les meilleurs résultats. Cette étape nécessite préalablement une connaissance assez profonde du phénomène étudié. Ceci sera appliqué sur une étude de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

IV.3. Etude paramétrique de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun de ces facteurs.

Les résultats issus des expériences précédentes ont montré que l'adsorption du plomb par le phosphogypse utilisé est influencée par les paramètres étudiés tels que le pH, la température et la teneur en plomb.

La stratégie expérimentale utilisée est celle qui peut donner une connaissance du choix de chaque facteur sur l'évolution de la réponse expérimentale. La matrice expérimentale retenue a été construite à partir d'un plan d'expérience composite centré avec l'isovariance par rotation (plan rotatable) et la précision uniforme (la variance du centre du domaine est pratiquement égale à la variance en tout point situé à l'intérieure d'une sphère de rayon ρ qui est la plus grande distance du point central). Cette matrice présente de nombreux avantages, particulièrement une forte résolution et un nombre minimum d'essais [129].

Ensuite, nous avons fait des tests de signification des coefficients du modèle grâce au critère d'isovariance par rotation (l'erreur sur le modèle de prédiction) pour pouvoir écarter les facteurs non significatifs. Et enfin, nous sommes passés à l'optimisation des facteurs influents en utilisant les courbes d'isoréponses à l'aide du logiciel statistique Nemrodw [131].

Ce plan (PCC) permet une modélisation du second degré. La démarche séquentielle est constituée de trois parties : plan factoriel; plan en étoile; points au centre.

Le plan factoriel combine des facteurs à 2 niveaux notés +1 et -1. Le nombre d'essais du plan factoriel est [129-130]:

$$N_F = 2^k$$

Le plan en étoile représente deux essais par facteur. Chaque facteur prend au total 5 niveaux différents dans le plan. Ce plan en étoile où deux points en étoile par facteur sont positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α du centre du domaine. Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle cherché, qui donnent des informations sur la

courbure de la surface de réponse. Le nombre d'essais du plan en étoile est [130]:

$$N_a = 2 \cdot k$$

Dans le cas présent, la valeur de α est calculée par la formule suivante : $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$.

Pour $k = 3$, $\alpha = 1,682$ pour le cas d'un plan rotatable.

Les points au centre peuvent être la solution courante que l'on cherche à améliorer. Ce sont des répétitions des essais au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique. Dans le cas où les expériences sont des simulations numériques, le nombre de répétitions au centre du domaine expérimental est égal à 6 selon le plan appliqué. Le nombre d'essais au centre est : N_0

Alors, le nombre d'expériences N dans un plan composite centré est donné par la relation suivante [128-130] :

$$N = N_F + N_a + N_0$$

IV.3.1. Domaine expérimental

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. En tenant compte des résultats des expériences préliminaires, nous avons été conduits à choisir la région d'étude expérimentale qui s'étend sur un intervalle de pH allant de 4,65 à 6,34 ; un domaine de température de 53,18 à 86,81 °C et une concentration du plomb de 66,36 à 133,63 mg/L (tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Niveaux des facteurs utilisés dans cette étude.

Facteurs	Symboles des variables codés	-α -1,682	(-1)	(0)	(+1)	+α +1,682
[Pb]	X_1	66,362	80	100	120	133,632
pH	X_2	4,651	5	5,5	6	6,341
T	X_3	53,183	60	70	80	86,813

IV.3.2. Modélisation – Evaluation des effets des paramètres

Un modèle mathématique a été adopté, pour établir la relation entre la quantité adsorbée (Q_e) et les paramètres étudiés qui sont le pH, la température et la concentration du Pb.

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \pm \varepsilon$$

Où :

- Y : Quantité de plomb adsorbée.
- X_1 , X_2 et X_3 : Variables indépendantes, correspondent respectivement à la concentration du Pb, au pH et à la température.
- b_0 : Valeur de la réponse au centre du domaine d'étude (moyenne des réponses).
- b_1 , b_2 , b_3 : Effets principaux respectivement du facteur 1, 2 et 3.
- b_{11} , b_{22} , b_{33} : Effets linéaires.

- b_{12} , b_{13} , et b_{23} : Termes d'interactions qui montrent l'influence combinée entre deux facteurs.

Ainsi, b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , b_{11} , b_{22} , b_{13} , b_{12} , b_{13} , et b_{23} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences réalisées.

- ε c'est l'écart ou l'erreur.

Les calculs des effets principaux et des interactions entre les teneurs de l'adsorption de plomb sur le phosphogypse ont été faits avec un plan composite centré à l'aide d'un logiciel Nemrodw.

IV.3.3. Résultats et discussions

La matrice d'expériences est le tableau qui indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans le quel il faut réaliser les expériences.

Ainsi, la matrice d'expériences regroupe tous les résultats des expériences réalisées et retenues pour cette étude. C'est une matrice composite centrée de trois facteurs qui a donné une série de 20 expériences.

Tableau IV.2 : Matrice du plan composite centré de l'adsorption de Pb (II) sur le phosphogypse pour cinq niveaux (-1,682; -1; 0; 1; +1,682).

N	[Pb] (mg/L)	pH	T°C	Q _e (mg/g)
1	-1(80)	-1(5)	-1(60)	32,479
2	+1(120)	-1(5)	-1(60)	32,534
3	-1(80)	+1(6)	-1(60)	32,430
4	+1(120)	+1(6)	-1(60)	32,462
5	-1(80)	-1(5)	+1(80)	32,419
6	+1(120)	-1(5)	+1(80)	32,453
7	-1(80)	+1(6)	+1(80)	32,374
8	+1(120)	+1(6)	+1(80)	32,402
9	-α(66,362)	0(5,5)	0(70)	32,319
10	+α(133,632)	0(5,5)	0(70)	32,549
11	0(100)	-α(4,651)	0(70)	32,520
12	0(100)	+α(6,341)	0(70)	32,425
13	0(100)	0(5,5)	-α(53,183)	32,549
14	0(100)	0(5,5)	+α(86,813)	32,473
15	0(100)	0(5,5)	0(70)	32,535
16	0(100)	0(5,5)	0(70)	32,535
17	0(100)	0(5,5)	0(70)	32,535
18	0(100)	0(5,5)	0(70)	32,535
19	0(100)	0(5,5)	0(70)	32,535
20	0(100)	0(5,5)	0(70)	32,535

La matrice d'expériences est construite comme suit : chaque facteur du plan dans une colonne (d'où k colonnes), et chaque expérience sur une ligne (d'où N lignes).

La colonne de gauche de la matrice d'expériences indique le numéro de l'expérience réalisée. La deuxième, troisième et quatrième colonnes montrent les niveaux des facteurs X_1 , X_2 et X_3 . La dernière colonne représente les réponses Y_i qui est la quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse analysée par ICP-AES.

Les expériences sont réalisées dans des conditions expérimentales. Les pH sont fixés initialement avant le contact de la solution mère avec la masse du

phosphogypse qui est fixée à 2g, les pH des solutions sont ajustés par l'ajout de la solution HCl (0,1N) ou NaOH (0,1). Le temps de contact est fixé à une heure.

La quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse de chaque expérience est mentionnée dans le tableau IV.2.

IV.3.3.1. Réalisation du modèle mathématique

Les valeurs dont le pourcentage de signification est inférieur à 5 % indiquent que le niveau de confiance est supérieur à 95%. Il est alors possible de déterminer les coefficients à conserver.

Les résultats de calculs des coefficients du modèle sont reportés dans le tableau IV.3. Ainsi, les valeurs significatives sont b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , b_{11} , b_{22} , et les coefficients b_{33} ; b_{12} ; b_{13} , b_{23} sont non significatifs.

Tableau IV.3. Coefficients du modèle pour la réponse Y et les valeurs des erreurs types de l'adsorption de Pb(II) sur le phosphogypse.

b_i	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b_0	32,536	-	0,013142741	2476	< 0,01 ***
b_1	0,040	1,00	0,0087199166	4,55	0,106 **
b_2	-0,027	1,00	0,0087199166	-3,11	1,10 *
b_3	-0,029	1,00	0,0087199166	-3,28	0,826 **
b_{11}	-0,041	1,02	0,0084886186	-4,84	0,0685 ***
b_{22}	-0,027	1,02	0,0084886186	-3,23	0,898 **
b_{33}	-0,014	1,02	0,0084886186	-1,63	13,4
b_{12}	-0,004	1,00	0,011393112	-0,38	70,9
b_{13}	-0,002	1,00	0,011393112	-0,21	83,9
b_{23}	0,004	1,00	0,011393112	0,34	74,1

La troisième colonne de ce tableau d'analyse des coefficients indique le facteur d'inflation qui constitue une mesure en valeur absolu de l'indépendance des coefficients qui mesure le degré d'orthogonalité de la matrice d'expériences.

Ce facteur varie de 1 à l'infini pour les facteurs fortement corrélés dans le cas d'un PCC orthogonal. La qualité de l'information diminue avec l'augmentation de ce facteur et la matrice d'expériences apporte l'information désirée si ce facteur reste le plus proche de 1.

Le modèle mathématique trouvé pour notre étude est le suivant :

$$Y = 32,536 + 0,040 X_1 - 0,027^* X_2 - 0,029^* X_3 - 0,041^* (X_1^2) - 0,027^* (X_2^2)$$

$(\pm 0,013)$ $(\pm 0,0087)$ $(\pm 0,0087)$ $(\pm 0,0087)$ $(\pm 0,0084)$ $(\pm 0,0084)$

Les signes négatifs qui précèdent les coefficients signifient que le taux d'adsorption (Q_e) diminue avec l'accroissement de la variable ou des produits des variables concernés. Cela veut dire que les taux d'adsorption augmentent avec X_1 (concentration du Pb) et diminuent quand X_2 (pH) et X_3 (température) augmentent.

L'équation du modèle est utile pour indiquer la direction dans laquelle les variables doivent être modifiées afin d'optimiser l'efficacité d'élimination de Pb (II). Une combinaison de valeurs expérimentales optimales sous forme codée a été trouvée pour chaque paramètre par des différentiels pour l'efficacité d'élimination de Pb (II) comme suit:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Y}{\partial X_1} = 0 \rightarrow X_1 = 109,64 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_2} = 0 \rightarrow X_2 = 5,25 \\ \frac{\partial Y}{\partial X_3} = 0 \rightarrow X_3 = 70 \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = -0,48 \text{ (valeur codée)} \rightarrow X_1 = 109,64 \text{ mg/L} \\ X_2 = 0,5 \text{ (valeur codée)} \rightarrow X_2 = 5,25 \\ X_3 = 0 \text{ (valeur codée)} \rightarrow X_3 = 70^\circ\text{C} \end{array} \right\}$$

IV.3.3.2. Validité du modèle

Pour confirmer que le modèle décrit bien les variations des réponses, il faut s'assurer que localement, les résidus ne sont pas anormalement élevés. La normalité de la distribution des résidus est une hypothèse importante de la méthode des moindres carrés. Compte tenu du nombre N d'essais présents dans un plan d'expériences, on utilise généralement la méthode graphique de Henry [132].

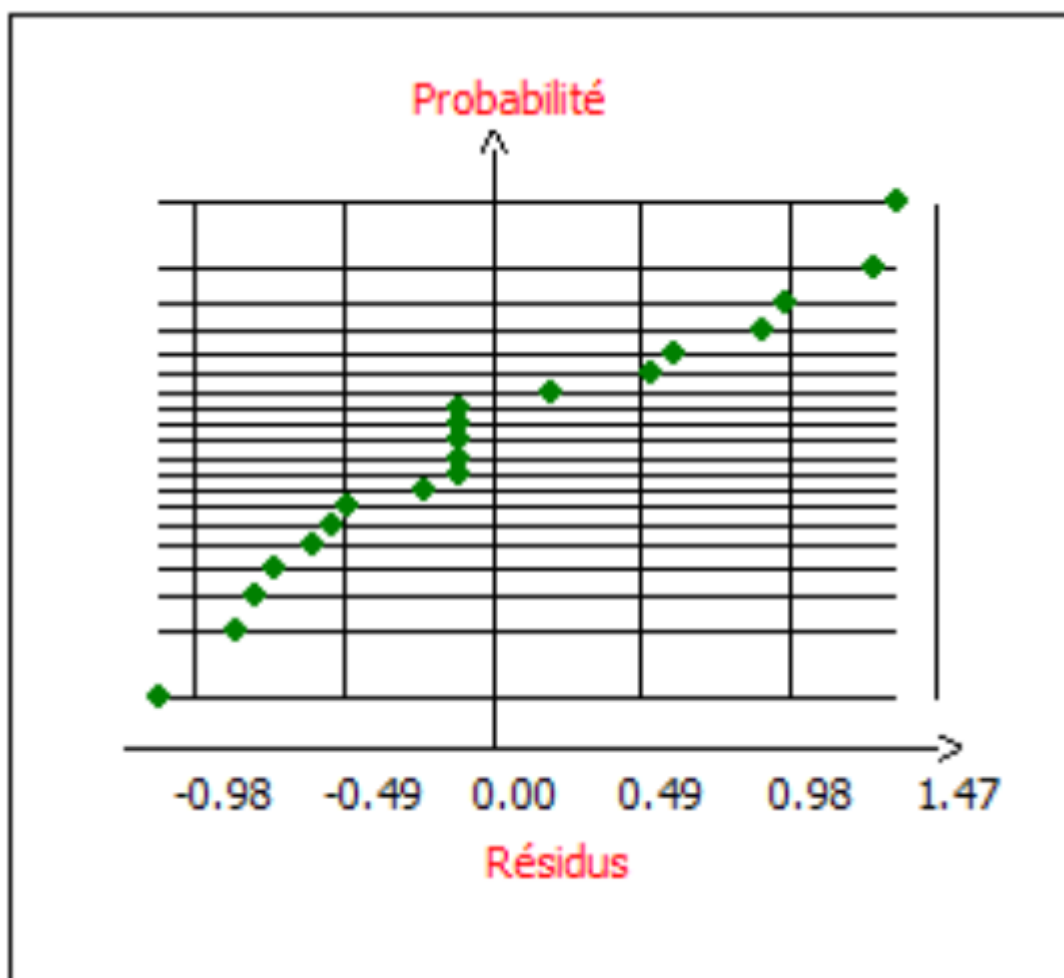


Figure IV.1 : Droite de Henry selon un PCC.

Chaque point de la figure IV.1 représente la valeur du résidu en un point du plan d'expériences. D'après cette figure, les résidus suivent une distribution normale, les points sont presque alignés. L'échelle horizontale de ce graphe est linéaire (résidus), l'axe des ordonnées est gradué de sorte que la fonction de

répartition d'une variable aléatoire qui suit une loi de Gauss (une loi normale), soit représentée par une droite.

IV.3.3.3. Analyse graphique des résultats

Un des principaux avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique. De nombreux graphiques sont disponibles pour interpréter l'équation du modèle empirique. Dans le cas des plans à surfaces de réponses, cette restitution s'effectue essentiellement sous deux formes différentes : les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses.

IV.3.3.3.1. Surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponse de la quantité de Pb(II) en fonction de la concentration de Pb et du pH.

La surface de réponse matérialise la surface de régression à partir d'un graphique dans un espace à trois dimensions. La figure IV.2 représente les surfaces d'une réponse Y (Quantité adsorbée) en fonction du pH et la concentration du Pb.

La restitution sous forme graphique de l'équation du modèle permet d'illustrer les variations de la réponse et d'identifier une zone du domaine expérimental dans laquelle la réponse est intéressante.

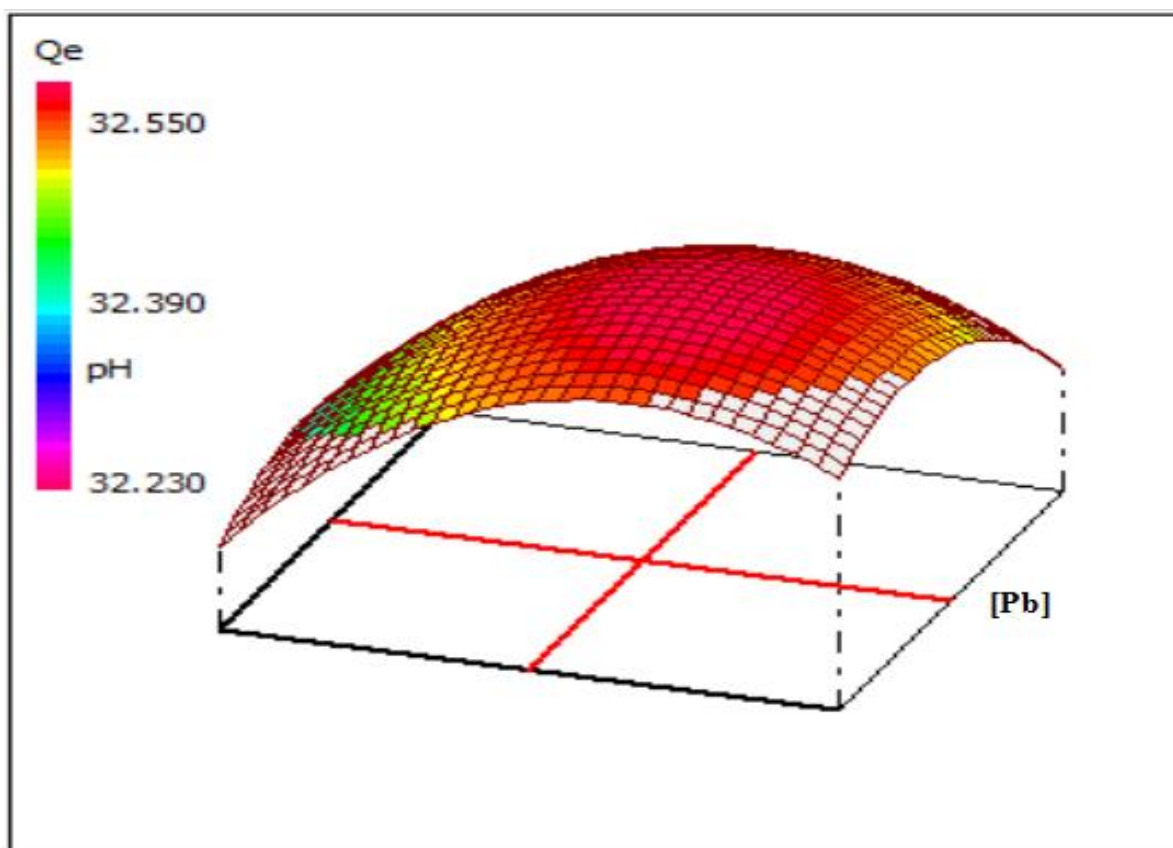


Figure IV.2 : Surfaces de réponse de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

Cette figure montre que pour avoir une valeur maximale de la réponse Y (Quantité adsorbée), il suffit de prendre la valeur maximale du facteur X_1 qui représente la concentration de Pb et une valeur minimale du facteur X_2 qui représente le pH.

Les courbes iso-réponses constituent une projection de la surface de réponses dans le plan horizontal. Elles s'interprètent comme des courbes de niveaux sur lesquelles est projetée la valeur de la réponse. La figure IV.3 représente les courbes iso-réponses d'une réponse Y (en bleu) en fonction de deux facteurs d'entrée X_1 (Concentration de Pb) et X_2 (pH). On voit également sur cette figure que la réponse Y (Quantité adsorbée) diminue avec la diminution de la concentration du plomb lorsque le pH devient moins acide.

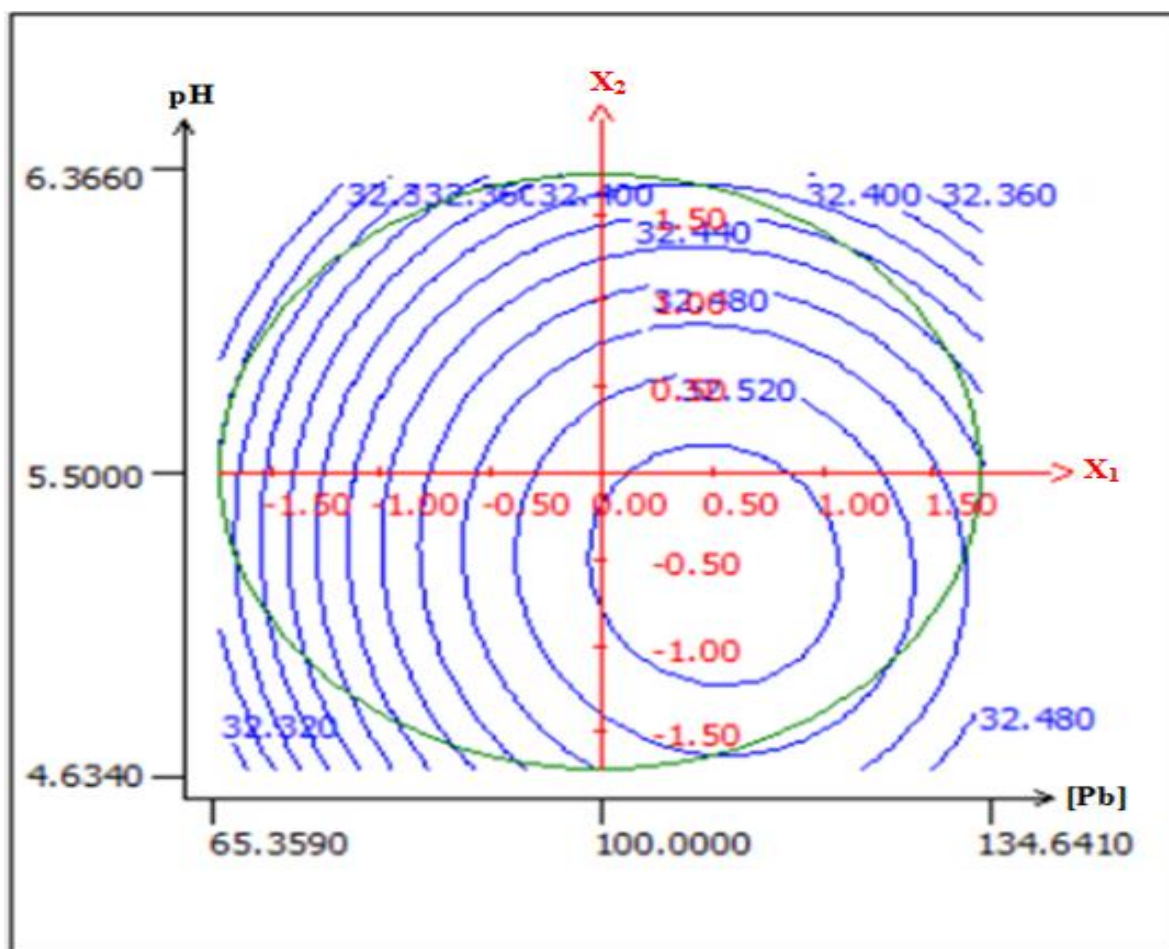


Figure IV.3 : Courbes d'isoréponses en fonction de la concentration de Pb et le pH pour $T=70^{\circ}\text{C}$.

IV.3.3.3.2. Surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponse de la quantité de Pb(II) en fonction de la température et du pH

Les figures IV.4 et IV.5 représentent les surfaces et les courbes isoréponses d'une réponse Y (Quantité adsorbée) en fonction de deux facteurs d'entrée qui sont la température et le pH. Ces figures montrent que la quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse diminue quand la température augmente et lorsque le pH devient moins acide.

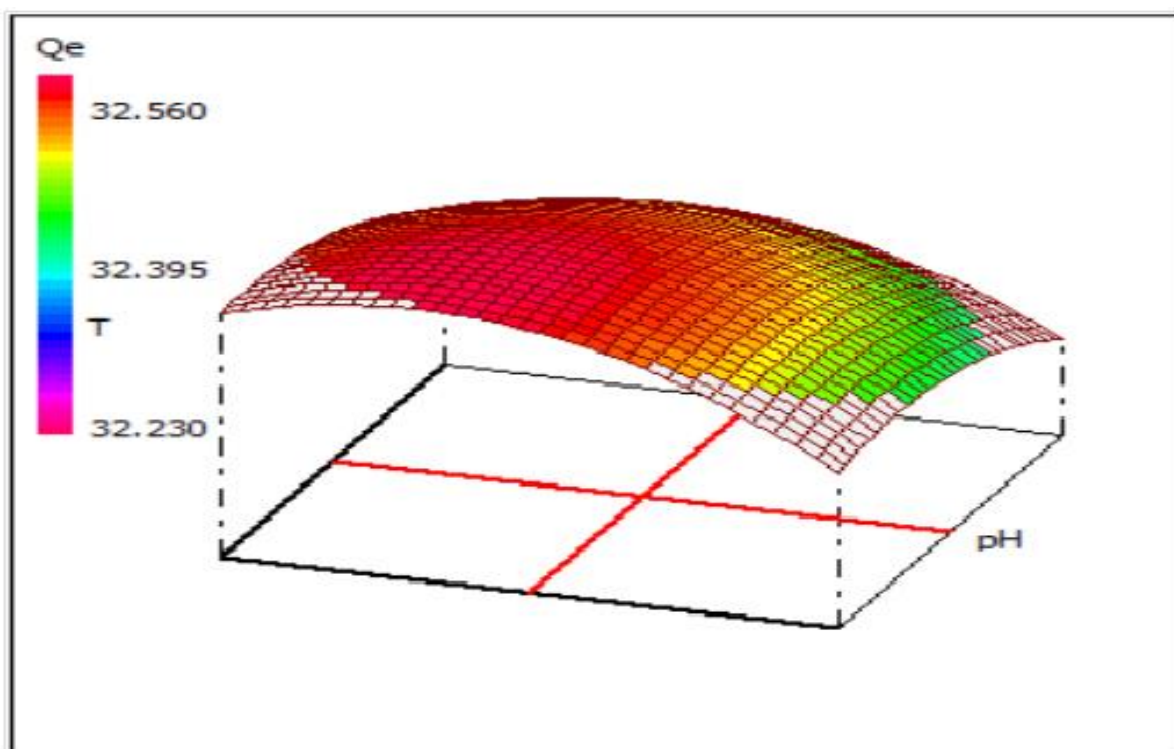


Figure IV.4 : Surfaces de réponses en fonction de la Température et du pH pour $[Pb]=100$ mg/L.

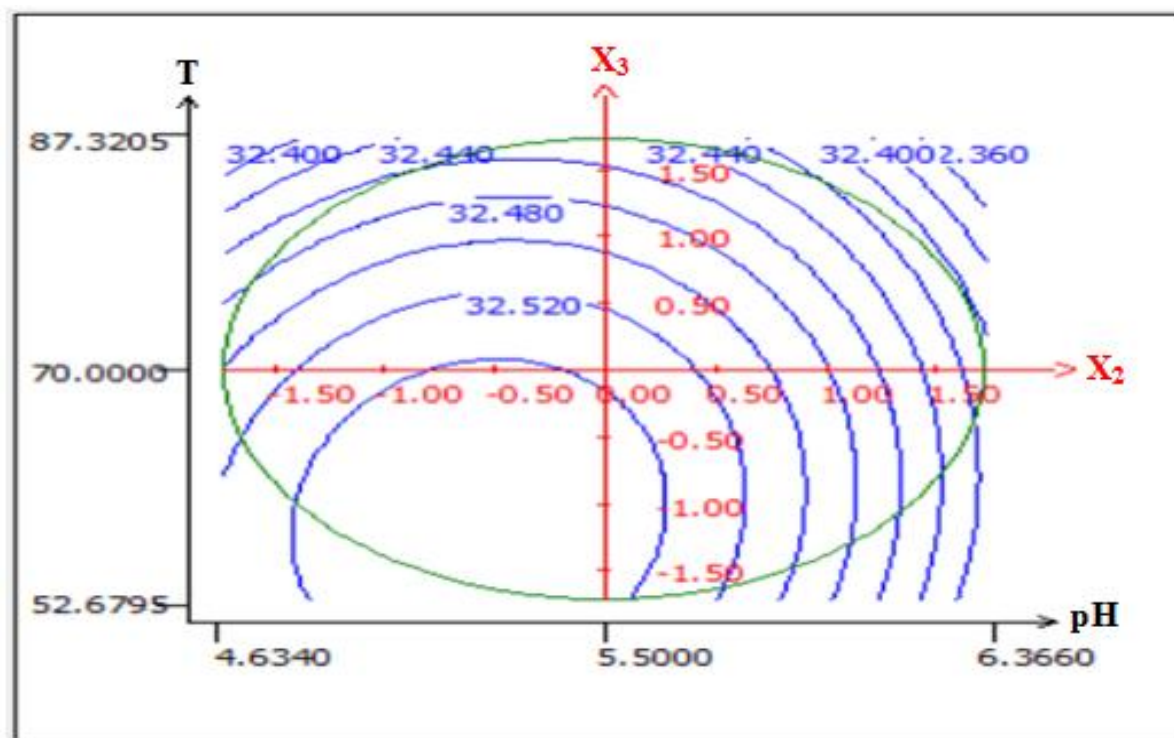


Figure IV.5 : Courbes d'isoréponses en fonction de la Température et du pH pour $[Pb]=100$ mg/L.

IV.3.3.3. Surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponse de la quantité de Pb(II) en fonction de la concentration de Pb et la température

Les figures IV.6 et IV.7 représentent la surface et les courbes isoréponses d'une réponse Y (Quantité adsorbée) en fonction de la concentration du Pb et de la température.

Les figures montrent que la réponse Y qui représente la quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse diminue quand la température augmente et quand la concentration du plomb diminue.

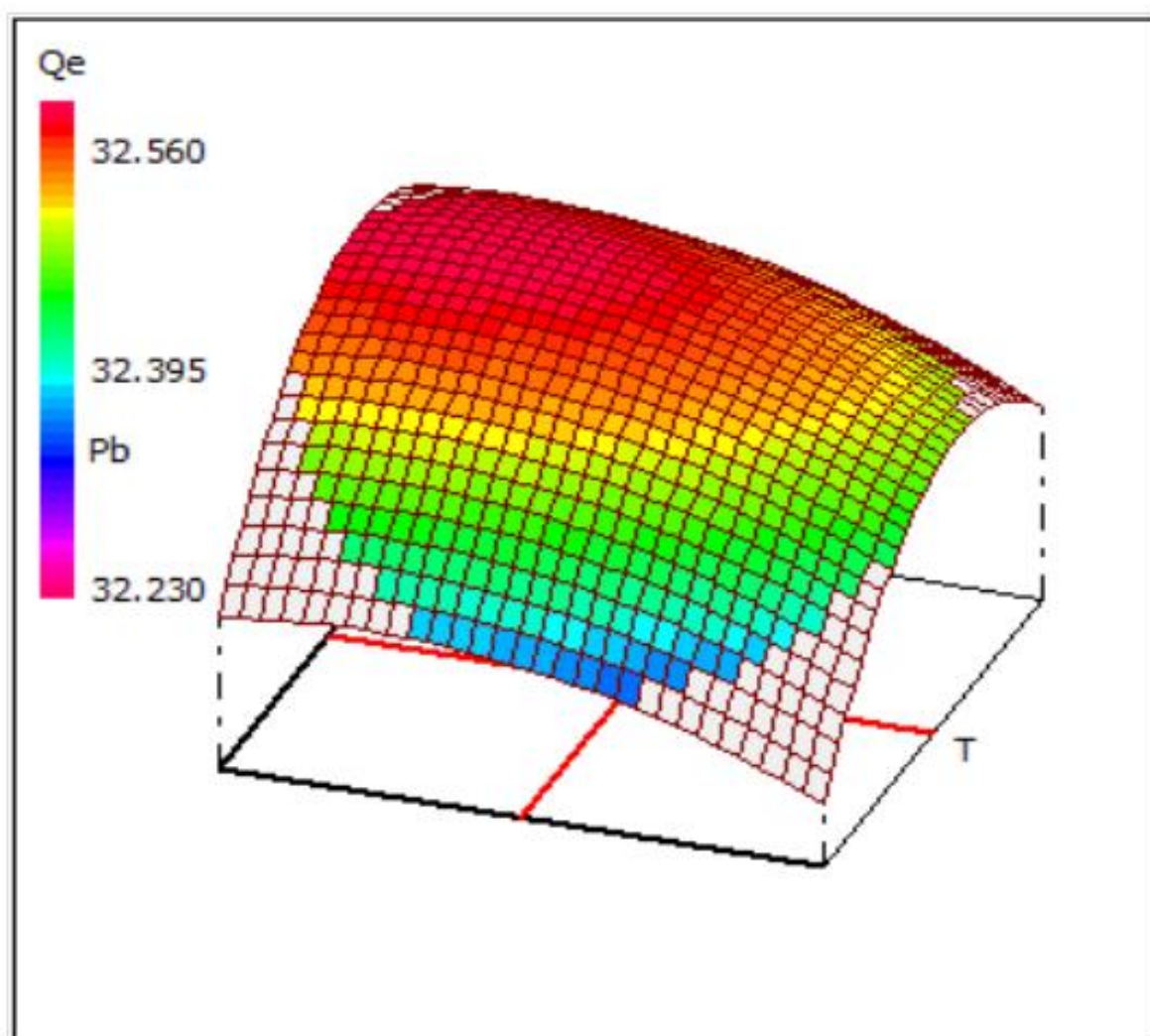


Figure IV.6 : Surfaces de réponse en fonction de la concentration du Pb et de la Température pour pH=5,5.

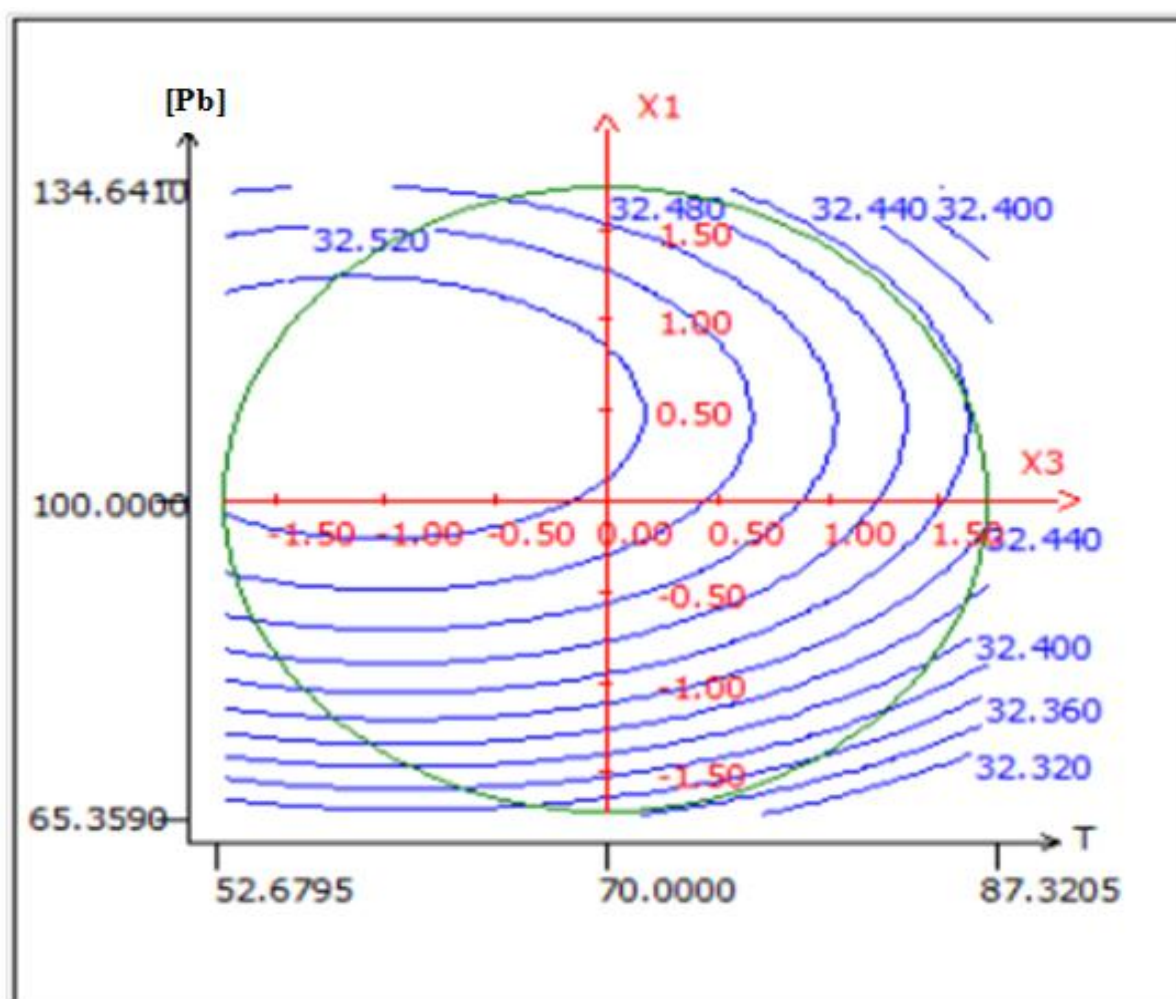


Figure IV.7 : Courbes d'iso-réponses en fonction de la concentration du Pb et de la température pour pH=5,5.

Conclusion

Ce chapitre a porté un aspect fondamental et expérimental de la méthode des plans d'expériences qui nous a permis d'aboutir qualitativement à une modélisation et l'optimisation de la capacité d'adsorption du Pb(II) sur le phosphogypse.

D'une part, la modélisation comprend les principales étapes utilisées pour exprimer les variations des réponses en fonction des valeurs des facteurs influents. D'autre part, l'optimisation à l'aide des surfaces de réponse a été appliquée pour déterminer les meilleures conditions du procédé qui permettent d'obtenir le résultat de processus souhaité.

En effet, 20 expériences ont été réalisées selon une matrice de PCC rotatable avec plusieurs répétabilités. Le meilleur modèle qui permet de décrire la réponse moyenne prédite s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = 32,536 + 0,040 X_1 - 0,027^* X_2 - 0,029^* X_3 - 0,041^* (X_1)^2 - 0,027^* (X_2)^2$$

$(\pm 0,013)$ $(\pm 0,0087)$ $(\pm 0,0087)$ $(\pm 0,0087)$ $(\pm 0,0084)$ $(\pm 0,0084)$

Ce modèle traduit la capacité d'adsorption (Q_e) définie par le domaine expérimental de ce travail. Les valeurs optimales obtenues sont récapitulées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Valeurs optimales des paramètres.

Paramètres	Variable codée	Valeurs optimales
Concentration du Pb (mg/L)	X_1	109,64 mg/L
pH	X_2	5,25
Température (°C)	X_3	70 °C

L'étape d'optimisation a confirmé que les valeurs se retrouvent bien dans les domaines choisis. Ceci confirme encore une autre fois le choix judicieux des gammes des paramètres et l'exactitude du modèle développé pour décrire la corrélation entre les facteurs étudiés et son application dans l'adsorption du plomb sur le phosphogypse.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique environnementale et plus précisément dans l'axe de recherche de la valorisation des déchets industriels et la dépollution des polluants tels que les métaux lourds.

Le présent travail ayant pour objectif l'étude de la performance de phosphogypse dans l'élimination des polluants inorganiques tels que le plomb des solutions aqueuses.

En premier temps, une généralité a été donnée d'une part sur les phosphates, l'acide phosphorique et ces propriétés, la fabrication de ce dernier et la caractérisation physico-chimique du phosphogypse. D'autre part, une indication a été donnée au niveau des problèmes posés et des risques associés aux effluents liquides contenant des polluants métalliques tels que le plomb.

En deuxième temps, l'adsorbant qui est le phosphogypse a été caractérisé par plusieurs techniques telles que la diffraction des RX, spectroscopie IR, fluorescence X et MEB.

Après insertion de quelques métaux au cours de la synthèse du phosphogypse, les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs aux échantillons solides dont les teneurs en plomb, cuivre et zinc dans les solutions réactants, varient de 0 à 50% , montrent que chaque diagramme est constitué principalement du sulfate de calcium di-hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et hémihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) avec la présence des raies caractéristiques de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mais à partir de 5% jusqu'à 50% on remarque la présence de nouvelles phase ($\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), provenant de Pb, Cu et Zn respectivement. Les raies des trois dernières phases sont plus importantes dans le cas de 5% à 30% et moins important dans le cas de 40% et 50%.

Ceci explique que la limite d'insertion du plomb, cuivre et zinc dans le phosphogypse est de 30%.

Les résultats du processus de l'adsorption du plomb sur le phosphogypse montrent que le procédé d'adsorption du plomb dépend de la masse de phosphogypse, de la concentration initiale de Pb (II), du pH et de la température.

L'adsorption des ions Pb(II) diminue avec l'augmentation de la quantité du phosphogypse et le pourcentage d'élimination du plomb augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce métal. Ainsi, l'adsorption du plomb sur le phosphogypse est fortement dépendante du pH et le maximum d'adsorption est atteint à pH = 5,2. Ensuite, les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée du plomb sur le phosphogypse diminue avec l'augmentation de la température et que le modèle de Freundlich donne la meilleure détermination pour éliminer le plomb.

Un plan composite centré a été appliqué pour optimiser les effets de trois facteurs : la concentration du plomb, le pH et la température sur la rétention du plomb par le phosphogypse. Ce plan permet de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances. Ainsi, pour trouver rapidement les conditions expérimentales qui conduisent à la réalisation d'une application donnée, les résultats obtenus montrent que le meilleur taux d'adsorption nécessite une concentration de 109,64 mg/L, un pH de 5,25 et une la température de 70°C.

Les perspectives offertes par cette étude se situent d'une part aux niveaux de l'avancée dans la compréhension des mécanismes de transfert des métaux en passant par une meilleure connaissance des systèmes environnementaux étudiés. D'autre part, la formation des couches poreuses du phosphogypse constituent la possibilité d'élaborer des filtres à base de ce matériau tout en contrôlant les caractéristiques physico-chimiques de ce matériau, le traitement des données expérimentales ainsi que la modélisation des processus de la cristallisation et de la filtration.

Références bibliographiques

- [1] **A. Durif, (1996).** Topic in phosphate chemistry, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., USA.
- [2] **J. Carpéna, L. Boyer, M. Fialin, et al., (2001).** Ca^{2+} , $\text{PO}_4^{3-} = \text{Ln}^{3+}$, SiO_4^{4-} coupled substitution in the apatite structure: stability of the mono-silicated fluor-britholite, *Earth Plan. Sci.*, 333, 373-379.
- [3] **S. T. Naray-Szabo, (1930).** The structure of apatite ($\text{CaF}_2\text{-Ca}_4(\text{PO}_4)_3$), *Z. Krist.*, 75, 387-398.
- [4] **M. Mehmel, (1931).** Differences in the crystal structure and chemical formula of apatites, *Z.phys. Chem.*, 15, 223-241.
- [5] **G. Bonel, (1972).** Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites, *Ann. Chim.*, 7, 65– 88.
- [6] **R. A. Young, (1975).** Some aspects of cristal structural modeling of biological apatites, in *physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*. C. N. R. S. Paris, 21-40.
- [7] **C. Elliott, (1994).** Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Elsevier, Amsterdam.
- [8] **C. C. Silva, A. G. Pinheirob, M. A. R. Miranda, J. C. Góes, A. S. B. Sombra, (2003).** Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis, *Solid State Sciences*, 5, 553–558.
- [9] **OCP SA, (2016).** Note d'information Préliminaire.
- [10] **OCP Group, Rapport Annuel, (2012).**
- [11] **Us Geological Survey (USGS) (2011).** Mineral Commodity Summaries, US Geological Survey, Washington DC.

- [12] **H.M. Salvan, (1986).** Historique. Notes et mémoire. Inédit Service Géologique Du Maroc, Ministère E.M., 2^{ème} Éd., Tome 3, N° : 276, RABAT, N° : p. 67 – 81.
- [13] **A. Piqué, (1996).** Géologie du Maroc : les domaines régionaux et leur évolution structurale. Éd. Pumag.
- [14] **OCP. (2014).** Réserves de phosphates et sites exploités par l'OCP au Maroc.
- [15] **OCP, (1999).** Plaquette d'informations sur les activités de l'OCP, p.8.
- [16] **A. Moutaouakil, J.L. Pineau, K. Lahlou, (2003).** La recherche d'un procédé viable de valorisation d'un phosphogypse provenant de l'industrie phosphatière marocaine, Revue francophone d'écologie industrielle – N°29.
- [17] **A.J.G. Notholt, (1979).** The economic geology and development of igneous phosphate deposits in Europe and USSR. Economic Geology, 74, pp. 339-50.
- [18] **M. Schorr, J. L. Israel, (1997).** Wet Process Phosphoric Acid Production Problems and Solutions. Industrial minerals, 355, 61 71.
- [19] **M. Orenga, (1985).** Acide phosphorique. Procédé par voie humide. Techniques de l'Ingénieur, J6020-343.
- [20] **S. Bertheleme, (2008).** Acide phosphorique. Guide d'intervention chimique. Octobre, Saint Thonan.
- [21] **W. Mecibah, R. Delimi, M. Gabli, (2010).** Elimination du plomb de l'acide phosphorique par électrodialyse. Communication science & technologie, Vol.8, pp. 71-78.

- [22] **K.L. Elmore, J.D. Hatfield, R.L. DUNN, A.D. Jones, (1965).** Dissociation of Phosphoric Acid Solutions at 25°C , The Journal of Physical Chemistry, pp. 3520-3525.
- [23] **Fiche de securite, (2009).** Point Chimie, Comptoirs Industriels du Rhone.
- [24] **N. Bonnard, D. Jargot, N. Nikolova-pavageau, S. Miraval, O. Schneider, (2011).** Note établie par les services techniques et médicaux de L'INRS (Institut National de Recherche et Sécurité).
- [25] **R. Perrin, J.P. Scharff, (1997).** Chimie industrielle. Edition Masson, Paris.
- [26] **J.J. Mcketta, (1990).** Encyclopedia of chemical processing and Desing, Volume 35, by Marcel Dekker, New York and Basel, Edition.
- [27] **P. Zhang, J. Miller, E. Hassan, (2012).** Beneficiation of Phosphates: New Thought, New Technology, New Development. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
- [28] **A. V. Slack, (1980).** Phosphoric acid. Marcel Dekker. Inc. New York Vol 1 and 2.
- [29] **R. Bchitou, (1994).** Thèse du 3^{ème} cycle, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat, Maroc.
- [30] **C. Charlier, (2015).** La chimie industrielle minérale, Chimie industrielle, Troisième partie.
- [31] **OCP Group, Rapport Annuel, (2011).**
- [32] **N.S. Awwad, Y.A. El-Nadi, M.M. Hamed, (2013).** Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 74, 69–74.

- [33] **N.S. Awwad, A.A. M.Daifullah, S.A. El-Reefy, (2000).** Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk. Chemical Engineering Journal 81. PP 76-83.
- [34] **R. Bchitou, M. Hamad, J. L. Lacout, M. Ferhat, (1996).** Modelling and optimization of the removal of cadmium from wet-process phosphoric acid Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 119(1):193-199.
- [35] **R. Bchitou, M. Hamad, J. L. Lacout, M. Ferhat, (1998).** Effet du cadmium sur la formation du phosphogypse lors de la production de l'acide phosphorique. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 139, 147–162.
- [36] **R. Boussen, (2007).** Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat.
- [37] **T. Williams, (1973).** Purification of Wet Process Phosphoric Acid, German Patent, GER. OFFEN 2320877.
- [38] **G. Boucl, J.C. Heughebaert, M. Chaabouni, H.F. Ayedi, (1984).** Procédé de séparation d'impuretés à base de magnésium et éventuellement d'aluminium et de fluor d'un acide phosphorique préparé par voie humide, patent F 84-14734, France.
- [39] **B. Serpaud, R. Al-shukry, M. Casteigne, (1994).** Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau, Rev. Sci. Eau, 7, 4, 343 – 365.
- [40] **P. Menoud, (1996).** Récupération de métaux lourds par une résine chélatante. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Thèse N°1563.

- [41] **G.Sh. Sultanbayeva, R. Holze, R.M. Chernyakova, U.Zh. Jussipbekov, (2013).** Removal of Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} and Pb^{2+} ions from phosphoric acid by sorption on carbonate modified natural zeolite and its mixture with bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 170, pp.173–180.
- [42] **V. Flores, F. Sutter, C. Cabassud, (1998).** Elimination de métaux par adsorption en réacteur à membrane à lit mobile de particules et en réacteur lit fixe continu –Approche cinétique. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 11, n° 2. PP. 225-240.
- [43] **S. Ezzahar, A.T. Cherif, S. Sandeaux, R. Sandeaux, C. Gavach, (1996).** Continuous electropemutation with ion-exchange textiles. *Desalination*, Vol. 104, pp. 227-233.
- [44] **F. de Dardel, (1998).** Echange d'ion/Principe de base. *Techniques de l'ingénieur/code : J 2 783*.
- [45] **T.V. Arden, F. Dardel, (1986).** Technique de l'ingénieur, Opérations chimiques unitaires, échange d'ions, J 2 860.
- [46] **H. Zhujun, (2009).** Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation, Thèse doctorat, Université de Toulouse.
- [47] **V.I. Klassen, V.A.Mokrousov, (1963).** An introduction to the Theory of Flotation, Butterworths. London.
- [48] **P. Blazy, E.A. Jdid, (2005).** Séparation par flottation, Mécanismes et réactifs. *Technique de l'ingénieur J 3350*.
- [49] **G. Macchi, D. Marani, M. Pagano, G. Bagnuolo, (1996).** A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation, *Water Research*, 30, 3032-3036.

- [50] **J. Wante, (1995).** Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie, Dossier Ecotop, 87–91.
- [51] **A. Bendada, (2005).** Étude expérimentale et modélisation de L'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé Humide. Application aux cas de L'aluminium, le fer et le cuivre. Thèse Ph.D.. Faculté des sciences de l'ingénieur, Algérie.
- [52] **M. C. Assunção, (2017).** Étude physicochimique et formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Institut de Recherche de Chimie Paris, France.
- [53] **A. Bendada, A.H. Meniai, L.M. Bencheik, (2001).** Modeling of phosphoric acid purification by liquide- liquide extraction, Chem Engeneering Tecknology 24, PP 1273- 1280.
- [54] **G. Cote, (1998).** Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, Présentation générale, J 2760.
- [55] **Technique de l'Ingénieur, (1989).** Opérations Chimiques Unitaires - extraction liquide-liquide, J3, pp. J27551-275514.
- [56] **A. Barroug, E. Lernoux, J. Lemaitre, P.G. Rouxhet, (1998).** Adsorption of catalase on hydroxyapatite. J. Colloid Interface Sci., 208(1), 147-152.
- [57] **E. L. Slejko, M. Dekker, (1985).** Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York.
- [58] **C.E. Chitour, (1992).** Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger.

- [59] **S.U. Khan, (1980).** Fundamental aspects of pollution control and environmental science. Trace Element Contamination of the Environment, Elsevier, p 1-260.
- [60] **E. Koller, (2005).** Aide-mémoire Génie chimique, 2^{ème} Edition DUNOD. pp.364-366.
- [61] **R. Calvet, M. Tercej, (1980).** An overview , ann. Agron , 31 ,p 385-427.
- [62] **L. Robel, (1989),** Opération unitaire (adsorption) ; Technique d'ingénieur, J2.J2730.
- [63] **T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, M. Mbonimpa, (2006).** Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. Vertigo. La revue électronique en sciences de l'environnement. Volume 7, Num 2, Québec.
- [64] **A.C.M. Bourg, (1988).** Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation. Chemistry and biology of solid waste, pp. 3-30. Springer Verlag, New York.
- [65] **E. Koller, (2001).** Aide mémoire, génie chimique. 1^{ère} édition DUNOD, Paris.
- [66] **L. Robert, (1999).** Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, Adsorption.
- [67] **D.M. Ruthven, (1984).** Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley. & Sons, New-York.
- [68] **A. Ferradji, M.A.A. Matallah, A. Malek, (2008).** Conservation des Dattes 'Deglet Nour' Isothermes d'adsorption à 25, 30 et 40 °C. Revue des Energies Renouvelables SMSTS' Alger, 08, 207–219.

- [69] **N. Boualla, A. Benziane, (2011).** Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran, *Afrique Science* 07(2) 56 – 73.
- [70] **D.C. Cooney (1999).** Adsorption design for wastewater treatment, Ed. by Lewis Publishers.
- [71] **C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, (1960).** Studies in adsorption, part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 3, p. 3973 - 3993.
- [72] **F. Karim, M. Waqif, L. Saadi, (2009).** Caractérisation physicochimique des gypses marocains, *Sil. Ind.*, Vol. 74 N° (9-10), pp. 273-280.
- [73] **S. Ouzon, B. makhoul, (1979).** Perspectives d'utilisation du phosphogypse, sous produit de la fabrication de l'acide phosphorique. *Revue Générale des routes et des Aérodrômes*, vol.556, pp.71-80.
- [74] **N. Ghafoori, F. Chang Wen, (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.
- [75] **S. Mangin, (1978).** Utilisation du phosphogypse en technique routière, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Spécial VII, Le phosphogypse*, pp. 7-13.
- [76] **A. P. Kouloheris, (1980).** Chemical nature of phosphogypsum as produced by various wet phosphoric acid processes, *Proceedings of the First International Symposium on phosphogypsum*, publication FIPR n° 01-001-017, Florida.

- [77] **D. Gorlé, (1985).** Le phosphogypse comme matériau de remblai routier. Rapport technique n° CR 28/85, Centre de Recherches Routières: Bruxelles (Belgique), pp. 187.
- [78] **M. Schaeffner, (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.
- [79] **H. Sfar Felfoul, P. Clastres, A. Ben Ouezdou, M. Carles-Gibergues, (2002).** Propriétés et perspectives de valorisation du phosphogypse l'exemple de la Tunisie. Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management (EPCOWM), 7-10, 510–520.
- [80] **J.M. Arocena, P.M. Rutherford, M.J. Dudas. (1995).** Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product. The Science of the Total Environment, 162 :149–160.
- [81] **A. Davister, (1994).** Le phosphogypse déchet (plus ou moins nuisible) ou ressource, Sci. Total. Environ. Vol. 149, pp. 1-38.
- [82] **W. F. Chang, M. I. Mantell, (1990).** Engineering properties and construction applications of phosphogypsum, Florioda Institute Phosphate Research (FIPR) publication N° 01–068–070, University of Miami.
- [83] **P.M. Godin, M.H. Feinberg, C.J. Ducauze, (1985).** Modelling of soil contamination by airborne Lead and Cadmium around several emission sources Environmental pollution. 10, 97-114.
- [84] **W.W. Eckenfelder, (1982).** Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles, Editions TEC & Doc Lavoisier, France.

- [85] **R. Bchitou, (2001).** Le suivi des métaux lourds dans les eaux et les sédiments du moyen Sebou : Elaboration d'un plan d'expérience afin d'éliminer le chrome, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences Université Mohammed V, Rabat.
- [86] **R. Bchitou, M. Hamad, M. Ferhat, M. Fekhaoui, A. Foutlane, (2002).** La répartition des métaux lourds dans les eaux et les sédiments du moyen Sebou en amont de Kariat Ba Mohamed, Vecteur environnement, 35(4), 42-49.
- [87] **N. Zerki, R. Bchitou, A. Bouhaouss, (2011).** Characterization of some trace elements in natural waters of the Bouregreg estuary (Rabat, Morocco) by a chemometric study. Phys. Chem. News, 59, 121-126.
- [88] **P. Duverneuil, B. Fenouillet, C. Chaffot, (1997).** Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents. Etat de l'art. Association RE.CO. RD. Lavoisier. Tec et Doc, Paris.
- [89] **J.O. Nriagu, J.M. Pacyna, (1988).** Quantitative assesement of worldwide contamination of air, water and soil by traces elements. Nature, 333,134-139.
- [90] **D. Purves, (1985).** Trace element contamination of the environnement, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- [91] **E. Koller, (2004).** Génie chimique aide-mémoire, 2^{ème} édition DUNOD, Paris.
- [92] **A. Maurel, X. Lebosse, C. Fuchs, (1996).** Les contaminants organiques qui laisse des traces. Agence de l'eau. Seine- Normandie.

- [93] **A. Maurel, (2001).** Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. Edition Lavoisier Paris.
- [94] **C. Bliefert, R. Perraud, (2001).** Chimie de l'environnement: Air, Eau, Sols, Déchets. Paris, Université De Boeck, 477p.
- [95] **INRA, Cemagref, (2005).** Pesticides, agriculture et environnement- Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux.
- [96] **F. Edeline, (1993).** Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège.
- [97] **A. Pichard, (2002).** Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590, ETSC Api/SD-N° Code 257-Version2. Doc. pp.1-83.
- [98] **D.A. Wright, P. Welbourn, (2002).** Environmental toxicology. 274-280.
- [99] **J.O. Nriagu, (1978).** The biogeochemistry of lead in the Environment, Ed. JO Nriagu, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.
- [100] **H. C. H. Hahne, W. Kroontje, (1973).** Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant : mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II), Journal of Environmental Quality, 2, 444-450.
- [101] **T. Panich-Pat, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E.S. Upatham, P. Seinives, G.R. Lanza, (2003).** Removal of lead from contaminated soils by *Typha angustifolia*. Water, Air, and soil Pollution, 155, 159-171.
- [102] **M. Salgueiro, J. Zubillaga, M. Lysionek, A. Sarabia, M.I. Caro, R. Paoli, (2000).** Zinc as an essential micronutrient. Nutrition Research Reviews, 20, 737-755.

- [103] **G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel, (2003).** Wastewater Engeneering. Treatment and reuse. Fourth Edition, Edition McGraw-Hill.
- [104] **A. Tessier, P.G.C. Campbell, R. Carignan, (1990).** Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. T.S.M-L'EAU, 69-73.
- [105] **G. Crini, P.M. Badot, (2007).** Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, p.353.
- [106] **L. Tahiri, L. Bennasser, L. Idrissi, M. Fekhaoui, A. El Abidi, A. Mouradi, (2005).** Contamination métallique de *Mytilus galloprovincialis* et des sédiments au niveau de l'estuaire de Bouregreg (Maroc). Water qual. Res. J., 40(1), 111- 119.
- [107] **P.M. Rutherford, M.J. Dudas, J.M. Arocena, (1995).** Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources. Waste Management and Resources, 13 :407–423.
- [108] **D. Chafik, R. Bchitou, A. and Bouhaouss, (2014).** Modélisation et optimisation du procédé de la fabrication de l'acide phosphorique en présence des ions métalliques Cu, Zn, et Cd, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 189, 353–360.
- [109] **R. Bchitou, M. Hamad, J.L. Lacout, M. Ferhat, (1996).** Modelling and optimization of cadmium from wet-process phosphoric acid. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 119, 193–199.
- [110] **G. Lamzougui, H. Nafai, A. Bouhaouss, R. Bchitou, (2016).** Détermination de la teneur maximale des métaux lourds dans le Phosphogypse, J. Mater. Environ. Sci. 7 (6) 2161-2169.

- [111] **W.J. Weber, P. Mc Ginlet, L. E. KTZ, (1991).** Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, Water Research, 25, 499-528.
- [112] **E.W. Wilde, J.R. Benemann, (1993).** Biotechnol. Adv., 11, 781-812.
- [113] **M.N. Rashid, (2001).** Lead removal from contaminated water using mineral adsorbent. Environmentalist. 21, 187-195.
- [114] **S.M. Mousa, N.S. Ammar, H.A. Ibrahim, (2016).** Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste, J. Saudi Chem. Soc., 20, 357-365.
- [115] **S. Davydova, (2005).** Heavy metals as toxicants in big cities, Microchem. J., 79,133–136.
- [116] **D. Chafik, R. Bchitou, A. Bouhaouss. (2018).** Modélisation de l'adsorption des métaux lourds sur le phosphogypse. International Book, service Mtd. Editions Universités Européennes, ISBN : 978-620-2 28245-1.
- [117] **G.E. Boyd, A.W. Adamson , L.S. Myres, (1947).** Kinetics of ionic exchange adsorption processes, J. Am. Chemistry, 69, 2836-2848.
- [118] **M. P. Papini, Y. D. Kahie, B. Troia, M. Majone, (1999).** Adsorption of lead at variable pH onto a natural porous medium: Modeling of batch and column experiments. Envirion Sci. Technol, Vol 33, n° 24, p 4457 – 4464.
- [119] **I. Langmuir, (1918).** The adsorption of gases and plane of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1402.

- [120] **I. Langmuir, (1916).** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. I. Solids. Journal of the American Chemical Society, 38, 2221.
- [121] **H. Freundlich, (1926).** Colloid and Capillary Chemistry. Methuen, London.
- [122] **H. Freundlich, (1932).** Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. Transactions of the Faraday Society, 28, 195–201.
- [123] **M. J. Temkin, V. Pyzhev, (1940).** Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta Physiochim. URSS, 12, 217–222.
- [124] **C. Nguyen, D.D. Do, (2001).** Carbon. 39, 1327-1336.
- [125] **G. Lamzougui, H. Nafai, D. Chafik, A. Bouhaouss et R. Bchitou, (2017).** Adsorption of Lead (II) onto Phosphogypsum from Liquid Effluents. Der Pharma Chemica, 9 (9), 109-113.
- [126] **Ronald Aylmer Fisher, (1946).** Les méthodes statistiques adaptées à la recherche scientifique.
- [127] **J. Goupy, (2001).** Introduction aux plans d'expériences. Ed. Dunod, Paris.
- [128] **J. Goupy, (1996).** La méthode des plans d'expériences – Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats, Ed. Dunod.
- [129] **J. Goupy, (1999).** Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Ed. Dunod. Paris.
- [130] **R. Bchitou, (2018).**

www.fsr.ac.ma/cours/chimie/bchitou/coursChimiométrieCOMPLET.com

- [131] Logiciel Nemrodw. Société LPRAI, 13010 Marseille, www.Nemrodw.com.
- [132] **F. Louvet, L. Delplanque, (2005).** Design of Experiments : the french touch, Témoignage de l'association Expérimentique (partie III), n° ISBN : 2-952512-60-4.
- [133] **M. Schmitt, (2000).** Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphates de calcium, Thèse de Doctorat : Université de Nantes.

ANNEXES

ANNEXE I

Les procédés de fabrication de l'acide phosphorique

➤ Procédé hémihydrate (HH)

Il reste un procédé difficile à maîtriser car la forme hémihydratée du sulfate de calcium a tendance à se réhydrater ; le phénomène de la prise du plâtre rendant l'exploitation plus difficile. L'acide obtenu est constitué à plus de 40% de P_2O_5 , le taux d'impuretés du phosphogypse étant assez élevé.

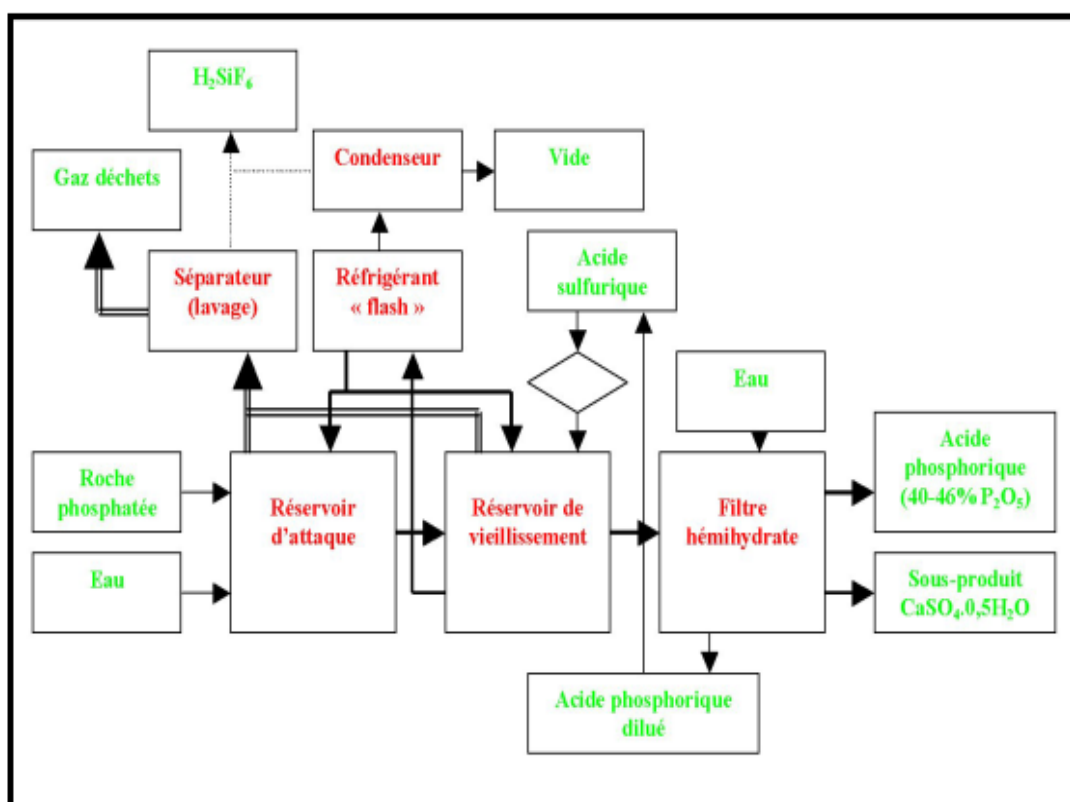


Figure I.1 : Schéma du procédé hémihydrate (HH).

➤ Procédé dihydrate (DH)

Il conduit à un acide avec une teneur de 28 à 32% en P_2O_5 , dont la concentration ultérieure fournit des acides titrant entre 46 et 54% en P_2O_5 . Comparativement au procédé précédemment décrit, les avantages sont multiples :

– dépenses de capitaux et coûts de production et de maintenance moins élevés ;

- possibilité d'utiliser des roches humides et pas de limitation sur la qualité de ces roches ;
- meilleure capacité de traitement de diverses roches phosphatées ;
- production de plus d'acide.

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

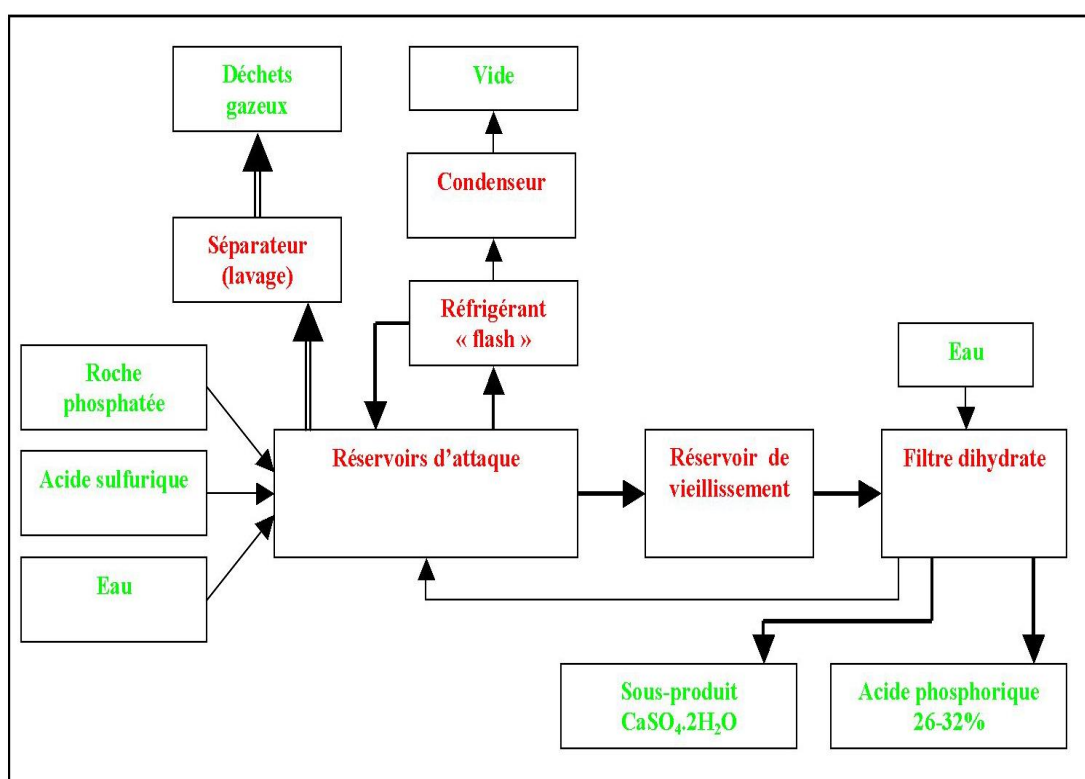


Figure I.2 : Schéma du procédé dihydrate (DH).

➤ Procédés de recristallisation

Procédé héli-dihydrate (HDH) Il permet après double cristallisation et double filtration d'obtenir un acide concentré tout en éliminant le solide formé sous forme de dihydrate. Le gâteau de phosphogypse obtenu est alors relativement propre.

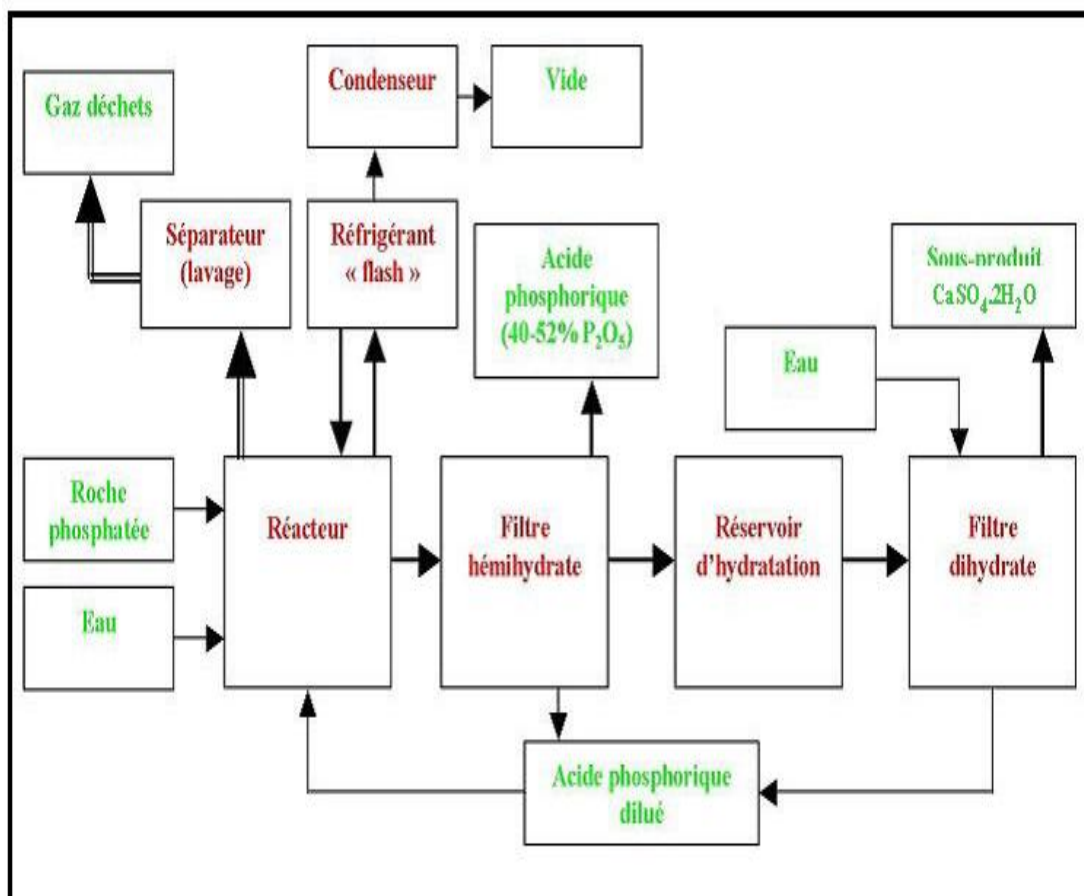


Figure I.3 : Schéma du procédé héli-dihydrate (HDH).

➤ Procédé de recristallisation hémihydrate (HRC)

Il diffère peu du procédé dihydrate. On se place dans des conditions hémihydrates, les réacteurs opérant sous ces conditions conduisant à la réhydratation d'hémihydrates en dihydrates.

L'acide n'est pas plus concentré que celui obtenu avec le procédé dihydrate mais le phosphogypse obtenu est plus pur.

Une optimisation avantageuse de ce procédé peut être obtenue par relavage et remise sous forme de mortier du gypse, suivi d'une seconde étape de filtration appelée aussi procédé de réglage.

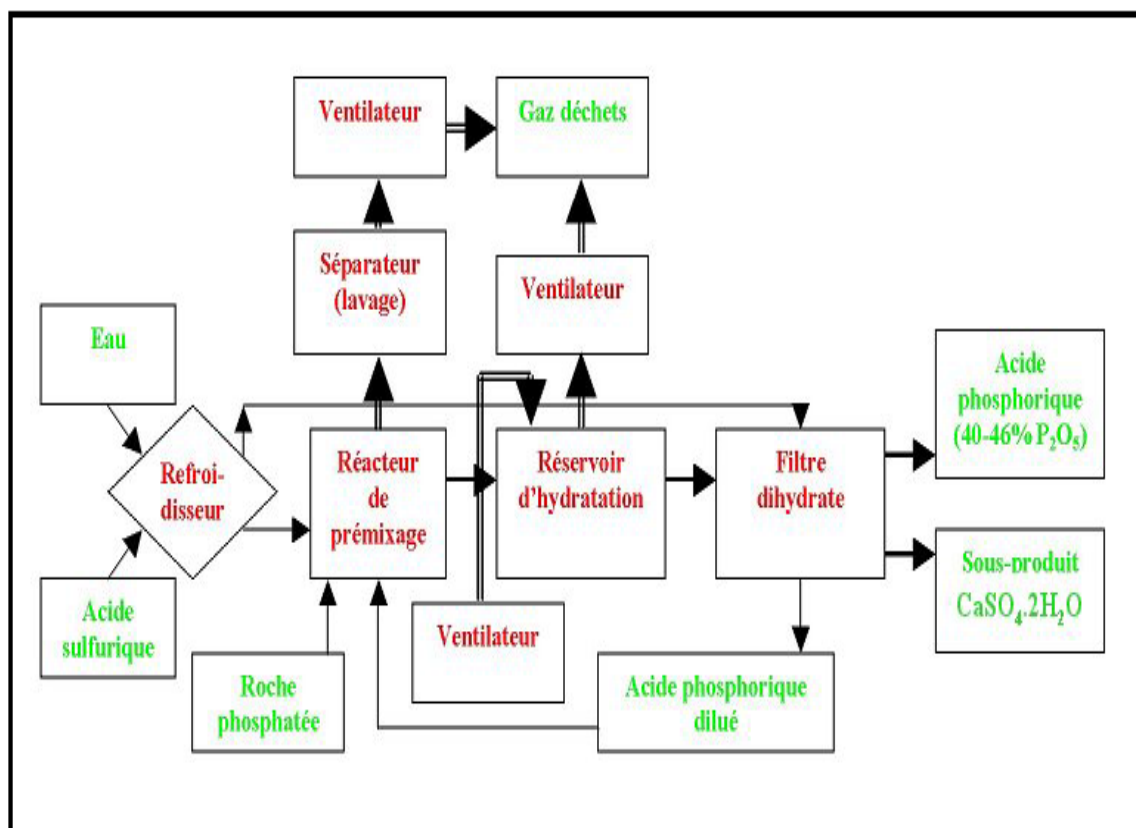


Figure I.4 : Schéma du procédé de recristallisation hémihydrate (HRC).

Une optimisation supplémentaire du procédé HRC peut être faite par remise sous forme de boue et lavage du gypse, suivi d'une seconde étape de filtration : c'est le procédé de régulation. Une grande partie de l'acide libre, qui n'avait pas été éliminé lors de la première étape de filtration, peut alors l'être avec ce procédé et son efficacité peut alors être améliorée de 1% (cela dépend tout de même de la quantité en acide libre).

➤ Procédé dihémihydrate (DH/HH)

Il consiste en une digestion sous conditions dihydrates et en une recristallisation sous conditions hémihydrates. Le phosphogypse produit peut être directement utilisable comme retardateur dans le ciment ou comme matière première du plâtre après addition de chaux (qui bloque les impuretés comme P₂O₅ et F) et réhydratation naturelle.

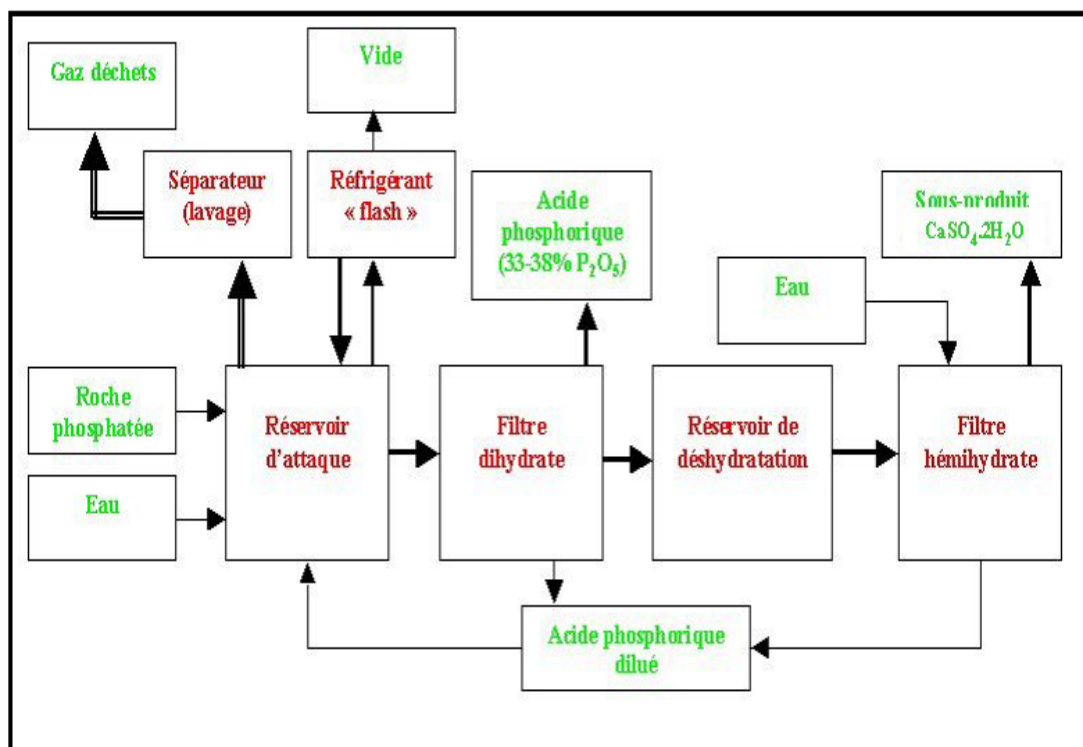


Figure I.5 : Schéma du procédé dihémihydrate (DH/HH).

ANNEXE II

Tableau II.1 : Origine des différents gypses synthétiques.

Gypses synthétiques	Réactions de production
Réaction du sulfate d'ammonium avec Ca(OH)_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Réaction de CaCl_2 (industrie de la soude) avec Na_2SO_4 (industrie de la rayonne) gypse-soude	$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$
Neutralisation des déchets d'acide sulfurique lors de la production du TiO_2 à partir d'ilménite (FeTiO_3) Titanogypse	$\text{FeOTiO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{FeSO}_4 (\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{CaCO}_3 (\text{Ca(OH)}_2) \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{FeCO}_3 (\text{Fe(OH)}_2, \text{CO}_2)$
Réaction de CaCO_3 avec du sulfate d'aluminium par le procédé japonais d'activation acide d'argile	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + m'\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow m'\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{Al(OH)}_3 + \text{CO}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $m'\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{Al(OH)}_3 + m''\text{CaCO}_3 \rightarrow m''\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{Al(OH)}_3 + \text{CO}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Réaction des déchets d'acide sulfurique par neutralisation de CaCO_3 et de Ca(OH)_2 lors de procédé de décapage pour l'obtention du fer, lors de l'affinage des sulfates de cuivre ou de zinc lors de traitements des eaux de drainage minier gypse acide	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ex : $\text{FeSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe(OH)}_2$
Réaction de composés calciques avec des sulfates de l'eau de mer gypse-sel	$\text{MgSO}_4 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Réaction entre la fluorine et l'acide sulfurique pour la production d'acide fluorhydrique fluorogypse	$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$ $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fabrication de l'acide borique borogypse	Attaque sulfurique de minerais à base de bore (colémanite : $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pandermite : $\text{CaB}_6\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ulexite : $\text{NaCaB}_5\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)
Désulfuration des gaz de combustion de charbon et de fuel désulfogypse	$2\text{SO}_2 + 2\text{Ca(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fabrication de l'acide phosphorique lors de l'attaque de minerais phosphatés par de l'acide sulfurique phosphogypse	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 10n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HF}$ n = degré d'hydratation du sulfate de calcium

ANNEXE III

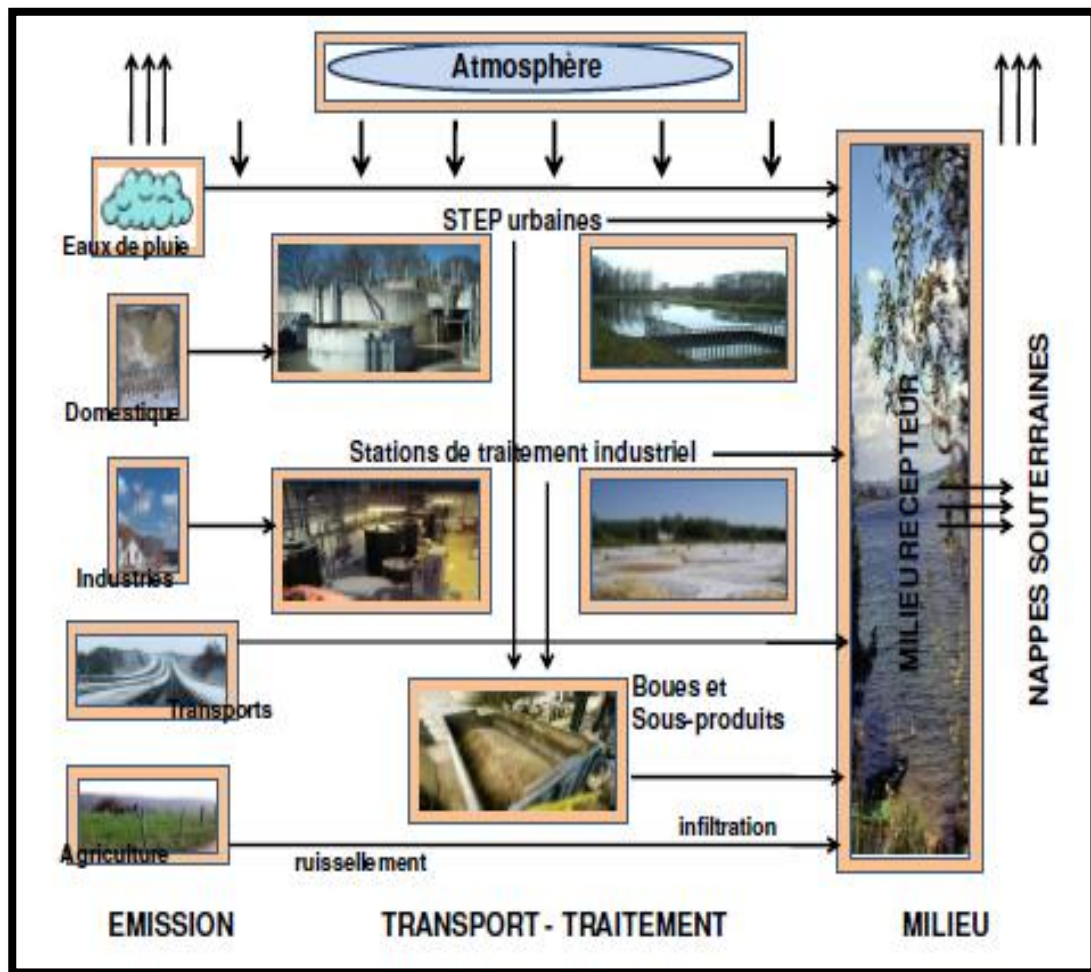


Figure III.1 : Principales sources de pollution [105].

La Figure III.1 illustre les différentes sources de pollution : domestique, industrielle, urbaine et agricole.

La pollution peut provenir des rejets ponctuels (industries, stations d'épuration urbaines), de rejets ponctuels dispersés (nombreuses PME/PMI, artisans), et/ou de rejets diffus (épandages, lessivages des infrastructures routières...). Cependant, malgré l'existence de différentes sources de contamination de l'eau, et un nombre important de polluants, un des plus importants problèmes reste son utilisation à grande échelle au niveau industriel.

ANNEXE IV

Diffraction des Rayons X (DRX)

IV.1/ Généralités

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels.

Les domaines d'application de la diffraction par Rayon X sont très variés et peuvent concerner aussi la recherche (valider un nouveau matériau, une réaction chimique ou physique, étudier des roches, ou des structures protéiques...), l'industrie (contrôle qualité d'un produit) ou l'art (analyse de peinture).

IV.2/ Principe

La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Le principe simplifié est le suivant: un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg.

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics

est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence.

IV.3/ Appareillage

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre comme l'indique la figure IV.1.



Figure IV.1 : Diffractomètre à tube à anode en cuivre

IV.4/ Méthode

La méthode de diffraction X sur poudre consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire.

En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg.

L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure F_{hkl} . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline.

Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à 2θ et l'axe est le faisceau incident. Il existe un cône pour chaque valeur de distance interréticulaire (d_{hkl}) et il est alors possible d'établir la liste des différents d_{hkl} présents dans l'échantillon étudié. L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement.

ANNEXE V

Spectroscopie infrarouge

V.1/ Généralités

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm) soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1})

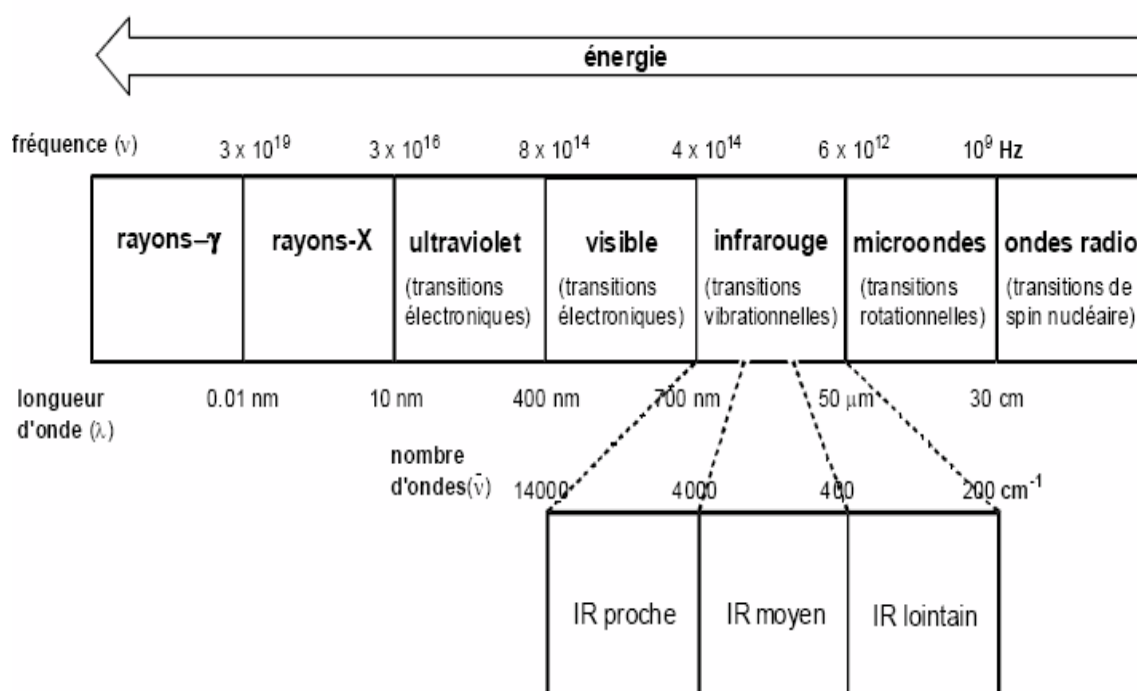


Figure V.1 : Le spectre électromagnétique

V.2/ Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état

fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski sur la figure V.2.

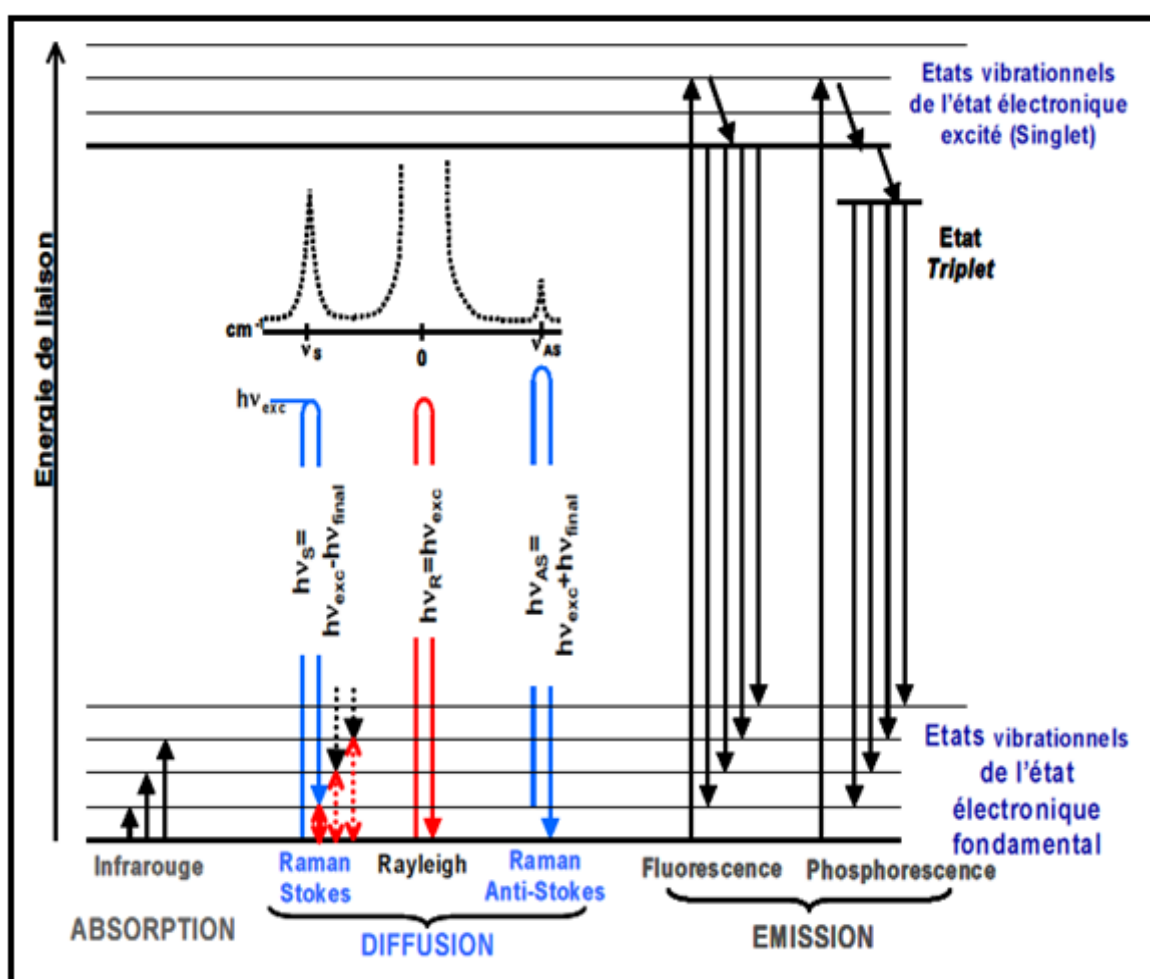


Figure V.2 : Diagramme de Jablonski

V.3/ Appareillage

L'appareillage de cette technique est montré sur la figure V.3.

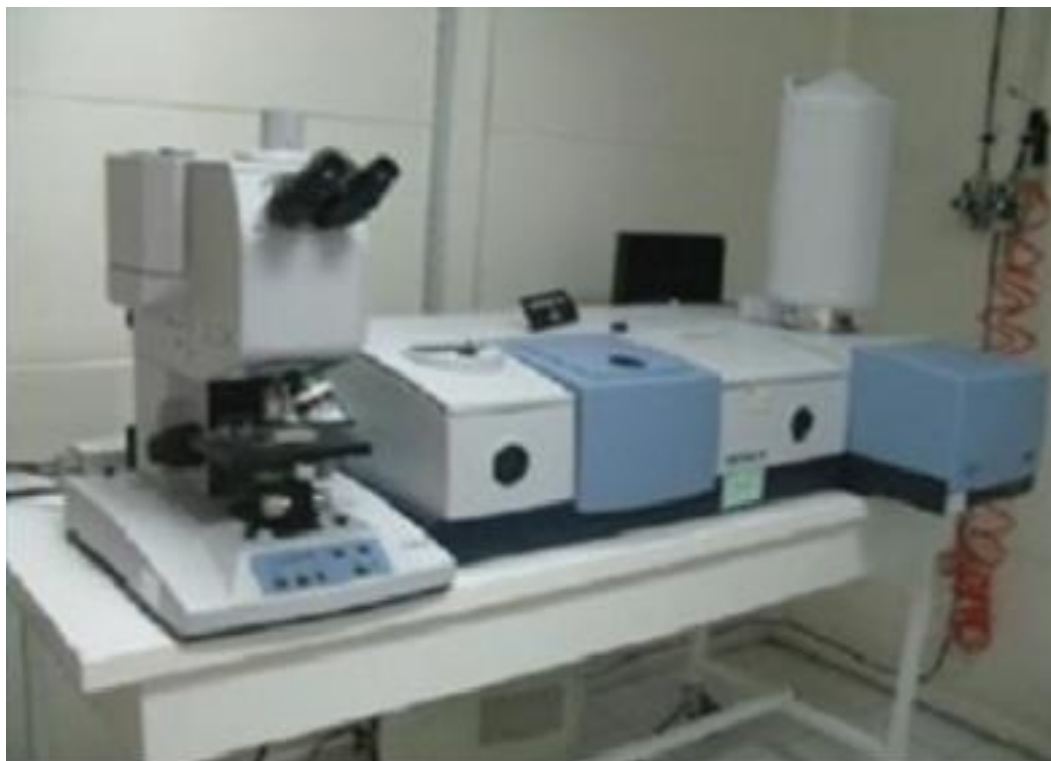


Figure V.3 : Appareil de la spectroscopie Infrarouge-Raman à CNRST de RABAT.

V.4/ Méthode

Le rayonnement IR provenant de la source est polychromatique, tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une cellule de référence et l'autre sur une cellule contenant l'échantillon, ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau.

Le monochromateur consiste le plus souvent en un réseau capable de disperser le rayonnement incident en ses diverses longueurs d'onde. Ce réseau

est de plus en rotation constante afin de pouvoir focaliser chaque longueur d'onde l'une après l'autre sur un détecteur.

Le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de Deuterium Tryglycine Sulfate (DTGS). En dessous d'une température connue comme “point de Curie”, les corps ferroélectriques, comme le DTGS, montrent une forte polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension fonction de la variation de température du cristal. Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité. Cette différence d'intensité permet alors facilement d'obtenir la transmittance (T), qui s'exprime généralement en %.

ANNEXE VI

Microscopie électronique à balayage

VI.1/ Généralités

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

VI.2/ Principe

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus).

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques $1\mu\text{m}$ (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide.

VI.3/ Appareillage

Un microscope électronique à balayage se compose de:

- ✓ Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon

- ✓ Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- ✓ Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- ✓ Un écran vidéo pour l'observation des images
- ✓ Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions

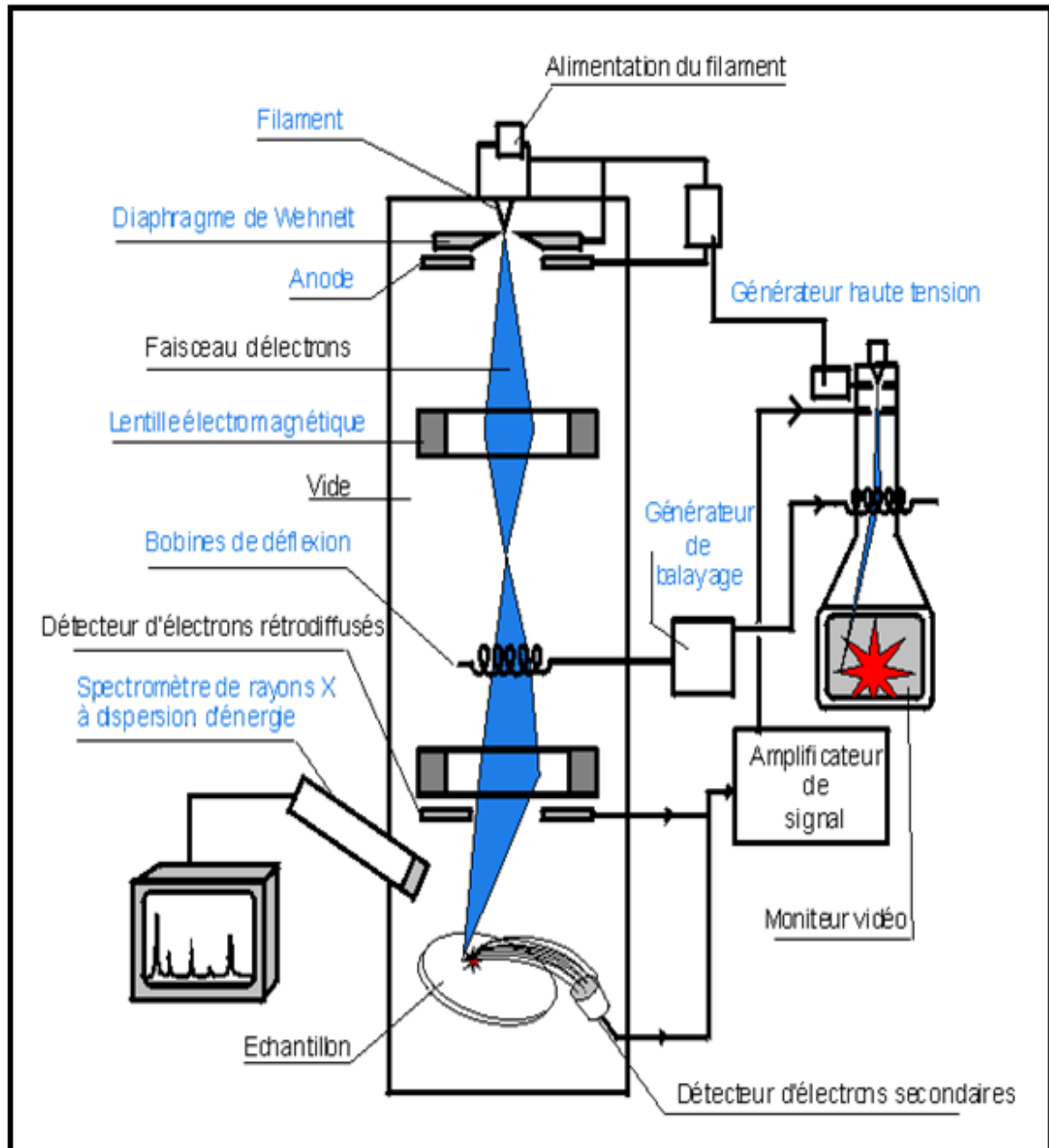


Figure VI.1 : microscope électronique à balayage

VI.4/ Méthode

Le microscope électronique à balayage utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

ANNEXE VII

Spectrométrie d'Emission Atomique Source Plasma à Couplage Inductif (ICP AES)

VII.1/ Généralités

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

VII.2/ Principe

Cette technologie a démontré son excellence pour l'analyse des métaux dans des échantillons aussi divers que l'eau, le sang, les végétaux, les métaux, les roches, les céramiques. Les matériaux solides sont préalablement soumis à une dissolution. Son champ d'applications couvre plusieurs secteurs : agronomie, minéralogie, géochimie, sciences environnementales, industries.

VII.3/ Méthode et Appareillage

L'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma où l'application d'un champ issu d'un générateur radio fréquence permet la création un plasma. Les températures atteintes par le plasma sont de l'ordre de 5000 à 10000 °K. Les eaux sont préalablement filtrées et acidifiées. Dans les cas d'échantillons contenant des matières en suspension ou pour des sédiments une mise en solution est nécessaire. Le principal avantage de l'ICP-AES est

d'être pratiquement insensible aux effets de matrice. Cette technique multi-élémentaire se caractérise aussi par une très grande sensibilité jusqu'au $\mu\text{g/L}$. Les principales composantes d'un ICP-AES sont:

- Un système d'introduction d'échantillon (nébuliseur).
- Une torche ICP.
- Un générateur radio fréquence.
- Un système optique qui permet d'acquérir des spectres d'émission du plasma.
- Un système de traitement de signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis.

La photo VII.1 présente l'appareil d'absorption atomique.

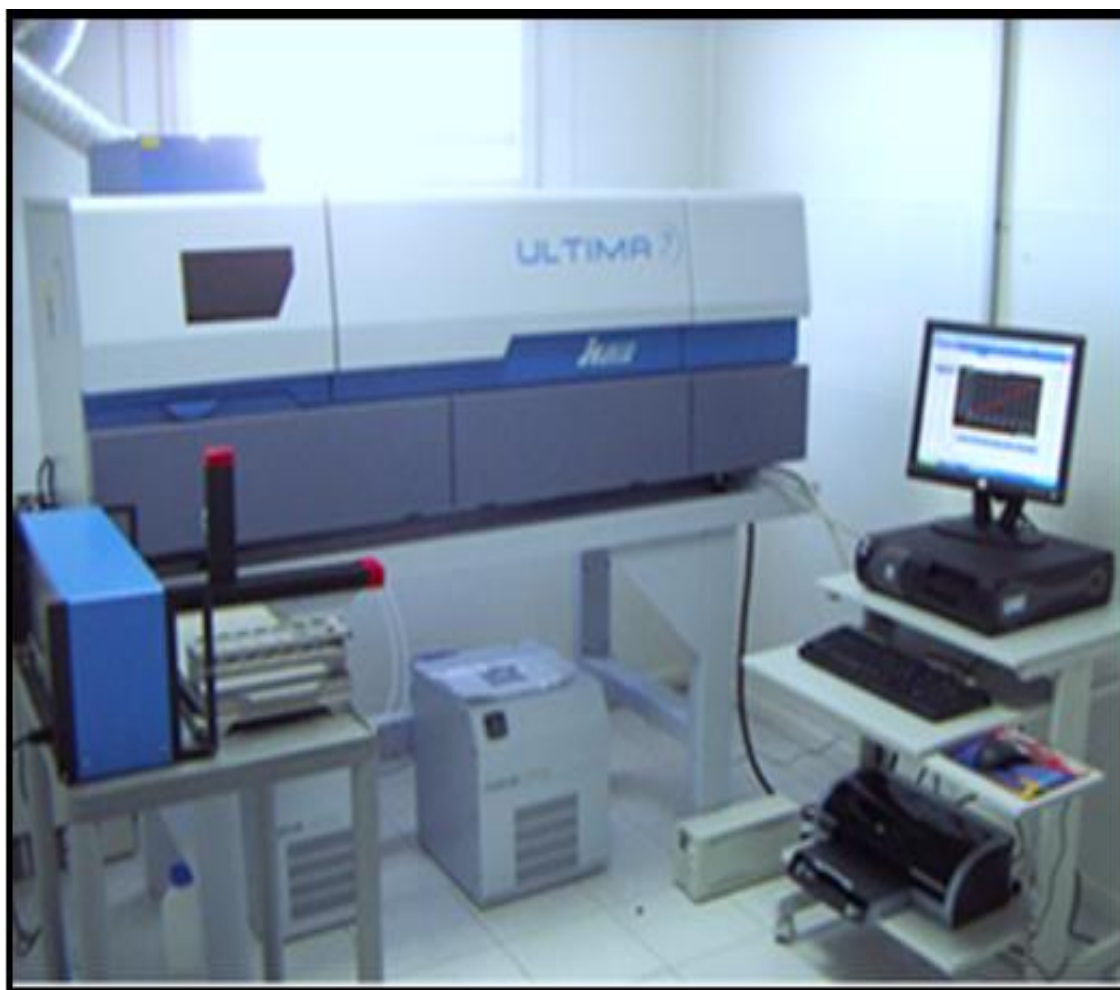


Photo VII.1 : Appareil d'absorption atomique, Jobin Yvon Ultima 2.