



Détermination de la teneur maximale des métaux lourds dans le phosphogypse (Determination of the maximum content of heavy metals in the phosphogypsum)

G. Lamzougui¹, H. Nafai, A. Bouhaouss, R. Bchitou¹

Laboratoire de Nanostructure, Génie des Procédés et Environnement, Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.

Received 11 Jun 2015, Revised 11 Sept 2015, Accepted 12 Sept 2015

*Corresponding author: ghita.lamzougui@hotmail.fr.

Abstract

In order to valorize the phosphogypsum for used in the treatment of industrial liquid effluents, the first part of our research concerns the determination of the maximum level of heavy metals that can adsorb phosphogypsum from the wet process. The different metal ions Pb (II), Cu (II) and Zn (II) were substituted for Ca (II) ions by varying their contents of 5 to 50% by mass percentage. Then, monitoring of the insertion of these heavy metals in the phosphogypsum has been done in characterizing different samples by X-ray and IR spectroscopy. The results show that exchange properties of metal ions are related to the adsorption capacity according to the nature of the metal and the limit of insertion of the metal cations in the resulting phosphogypsum is limited to 30%.

Key words: Phosphogypsum, Heavy metals, XRD, IR.

Résumé

Dans le but de valoriser l'utilisation du phosphogypse dans les traitements des effluents liquides industriels, la première partie de notre recherche a été adressée à la détermination de la teneur maximale en métaux lourds que peut adsorber le phosphogypse dans le procédé de voie humide. 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. L'insertion de ces métaux lourds dans le phosphogypse a été suivie en utilisant la technique de diffraction des rayons X et de spectroscopie IR. Les résultats ont montré que les propriétés d'échange d'ions métalliques sont liées à la capacité d'adsorption selon la nature du métal et que la limite d'insertion des cations métalliques dans le phosphogypse obtenu est limitée au 30%.

Mots clés : Phosphogypse, Métaux lourds, DRX, IR.

1. Introduction

Actuellement, le développement durable prend de plus en plus de place dans les politiques de développement à l'échelle mondiale qui est hautement incompatible avec un environnement pollué par des composés toxiques comme les métaux lourds qui sont des composés persistants qui s'accumulent avec le temps dans les organismes humains et entraînant de sérieux problèmes écologiques et de santé publique [1-2].

Le traitement des effluents liquides industriels chargés de métaux lourds constitue une problématique environnementale majeure affectant tous les pays industrialisés du monde. En effet, ces effluents sont générés par plusieurs types d'industries des secteurs du traitement de l'acier, de l'affinage des métaux (zinc, cuivre), de la production de pigments (titane), du traitement de surface (chrome, nickel) et de la chimie (alkylation, catalyse ...). Ces secteurs génèrent des volumes considérables d'acides usés [3].

Par conséquent, les problèmes de pollution causés par les métaux lourds ont été cités par plusieurs chercheurs [4-9]. Ces métaux lourds sont généralement fixés sur les roches sous deux formes :

-oxydes de silicates, peu altérables en climat tempéré, qui sont libérés par la roche par érosion et transportés dans les sédiments.

-sulfures et carbonates très altérables en climat tempéré dont une partie soluble sera évacuée avec l'eau vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Et une autre partie sera piégée dans les argiles et sédiments [10].

Dans le phosphogypse, il existe des impuretés solubles et insolubles [11]. Les impuretés solubles sont des sels ou acides non éliminés par le lavage du procédé principalement le P_2O_5 et le fluor. Ces acides confèrent au phosphogypse un pH assez faible (entre 2 et 4 généralement) [12]. Les impuretés insolubles proviennent du minéral sans transformation pendant l'attaque phosphorique et des réactions secondaires dans le milieu d'attaque tel que le P_2O_5 syncristallisé et les éléments traces principalement des métaux lourds [13].

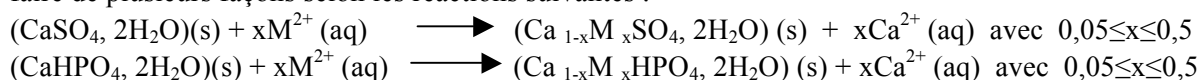
Généralement, la concentration moyenne du plomb dans la croûte terrestre est approximativement de 20 ppm. Les processus naturels mobilisateurs de ce métal se fait par l'érosion des émissions volcaniques mais les activités humaines restent beaucoup plus significatives [14].

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 [15].

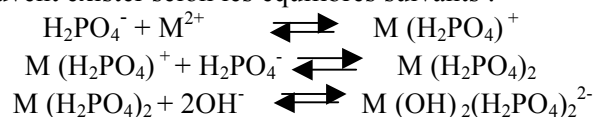
Le zinc est le cation le plus soluble et le plus mobile. Ceci le rend un élément le plus phytotoxique. Des études de sorption de Zn ont montré qu'il peut être adsorbé sur les oxydes et hydroxydes de Fe et de Mg et sur les aluminosilicates et que son adsorption augmente avec le pH. Cependant, à un pH alcalin et à des concentrations élevées de Zn, la précipitation rend le mécanisme plus important tout en contrôlant sa solubilité [15].

Les caractéristiques d'un phosphogypse dépendent de la composition du minerai d'origine, du procédé de fabrication et de sa maîtrise. En effet, le phosphogypse concentre de nombreux métaux provenant des impuretés du minerai de phosphate. Les teneurs maximales en éléments métalliques rencontrés dans le phosphogypse 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 [12].

Le but de ce travail est la détermination de la teneur maximale des métaux lourds dans le phosphogypse pour être valorisé. En effet, la substitution du calcium (Ca^{2+}) par des ions métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}), peut se faire de plusieurs façons selon les réactions suivantes :



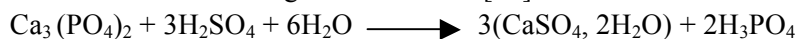
Il y a d'autres complexes qui peuvent exister selon les équilibres suivants :



2. Matériels et Méthodes

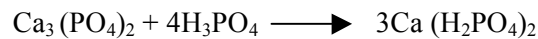
La méthode de fabrication du phosphogypse utilisée dans cette étude est celle par voie humide qui consiste à attaquer le phosphate tricalcique par l'acide sulfurique à 80°C en présence des quantités variables des ions plomb, cuivre et zinc.

En effet, 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 [16]:

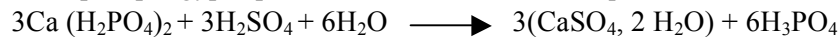


Cette réaction est la résultante de deux réactions successives qui sont comme suit:

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



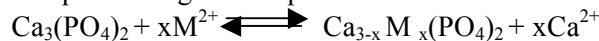
– Puis, la cristallisation du phosphogypse par réaction de l'acide sulfurique sur la solution monocalcique.



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 [17].

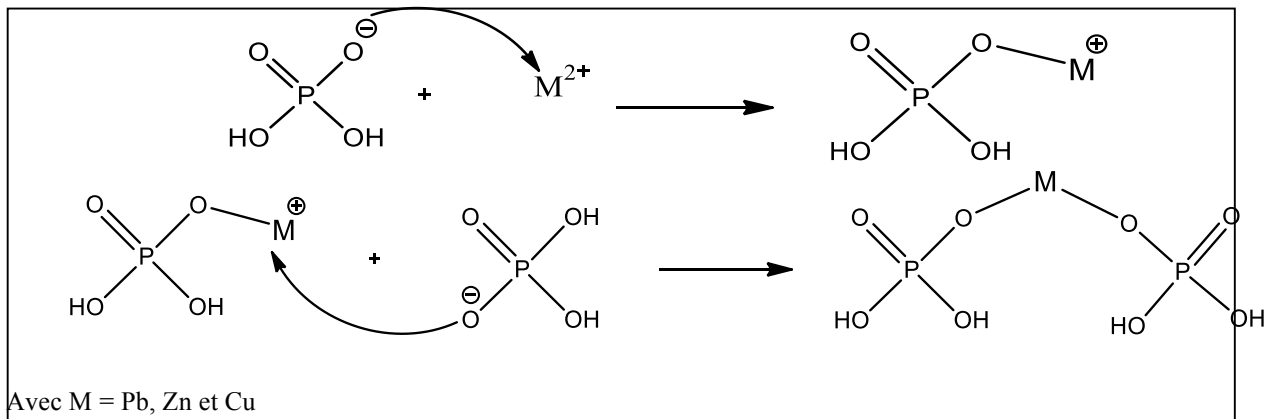
Comme la structure du phosphate tricalcique est susceptible d'accepter un grand nombre de substitutions [18-19] ceci peut modifier fortement leurs propriétés physico-chimiques.

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% :

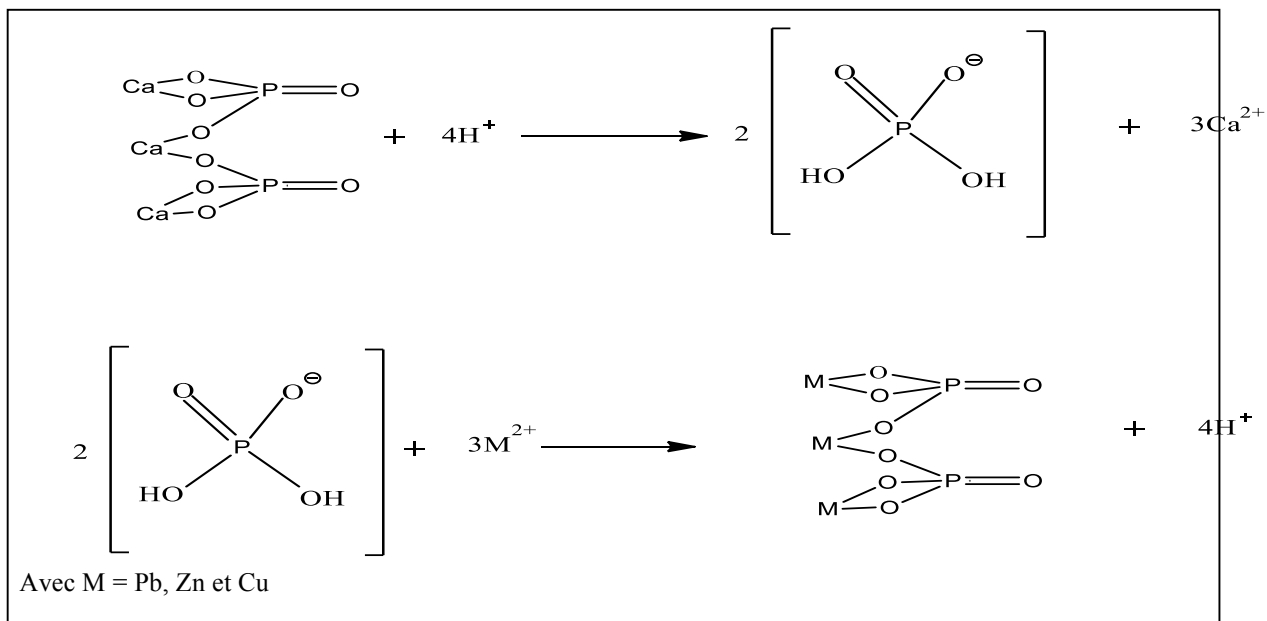


Le mécanisme de fixation est décrit comme l'insertion du métal sur la surface du phosphate tricalcique, suivi par une substitution cationique avec le calcium [20].

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



Parallèlement à ce mécanisme, plusieurs auteurs ont évoqué le phénomène de dissolution/précipitation, qui peut être décrit par les équations des réactions suivantes [18-21] :



3. Résultats et interprétations

3.1. Etude par DRX en absence et 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% environ sont présentés sur la figure 1.

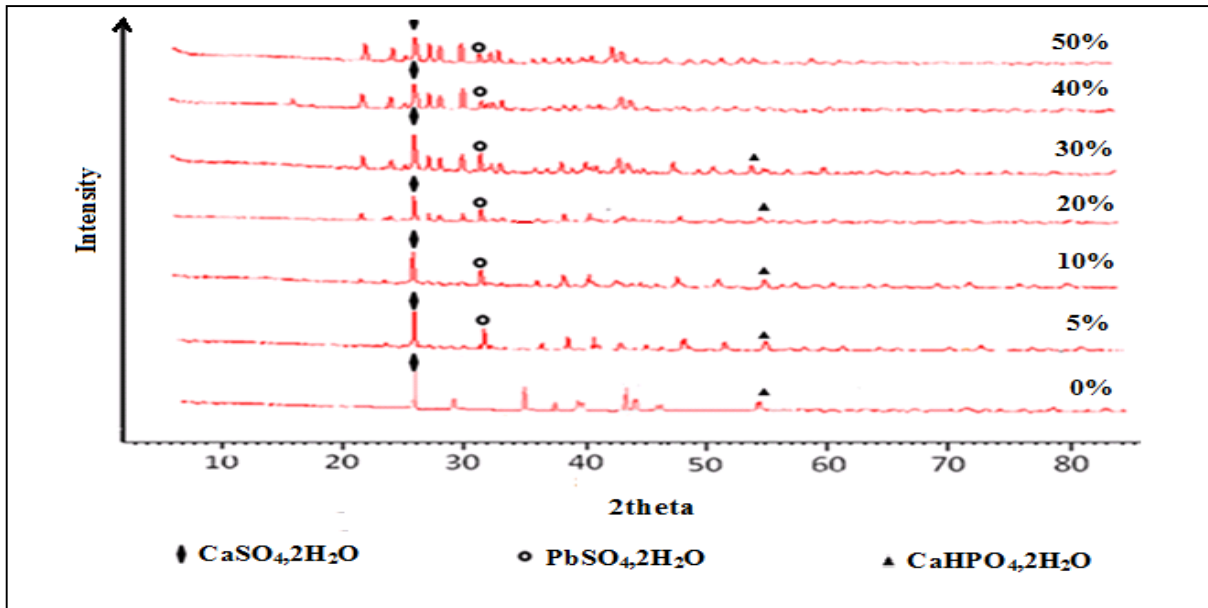


Figure 1 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé en absence et en présence du Pb(II).

L'analyse des diagrammes de la figure 1 montre que les solides étudiés en absence et en présence du plomb est constitué principalement du sulfate de calcium di-hydrate (CaSO₄, 2H₂O) et héli-hydrate (CaSO₄, ½ H₂O) avec la présence des raies caractéristiques de la brushite (CaHPO₄, 2H₂O).

Le plomb est présent dans le phosphogypse sous forme de (PbSO₄, 2H₂O) pour tous les échantillons préparés de 5% jusqu'à 50% en Pb²⁺. 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 adsorber le plomb.

3.2. Etude par spectroscopie infrarouge (IR) du Pb (II)

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 2.

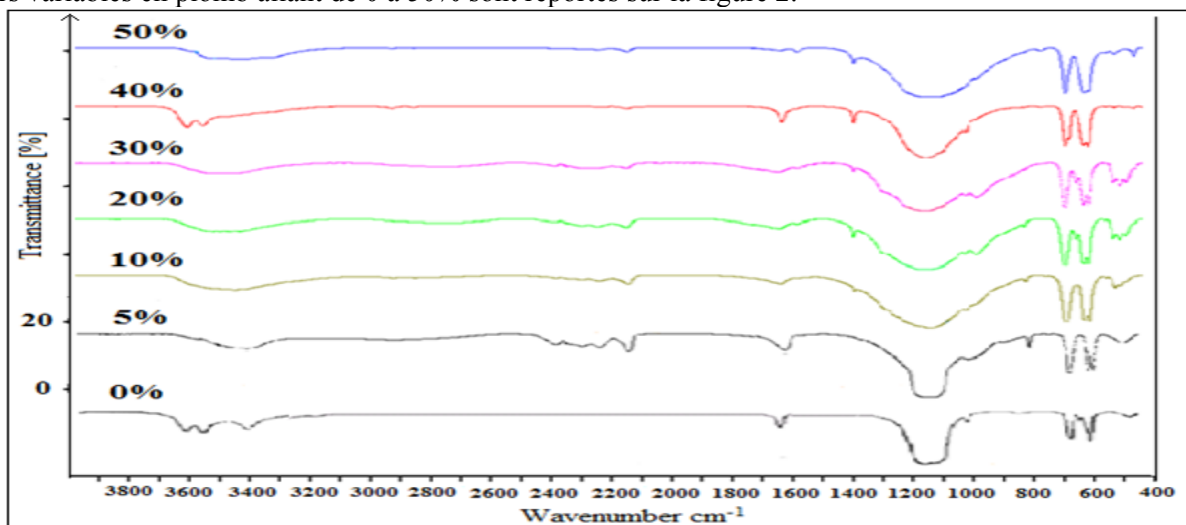


Figure 2 : Spectres IR du sulfate de calcium préparé en absence et en présence du Pb(II).

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^{2+} .

Tableau 1 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium en absence et en présence des teneurs variables en Pb(II)

Attributions	Positions des bandes (cm^{-1})						
	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Déformation symétrique de SO_4^{2-}	464	510	511	513	514	-	-
Déformation antisymétrique de SO_4^{2-}	661-599	673-612-596	673-612-596	673-612	673-612	673-613	673-611
HPO_4^{2-} (Elongation symétrique P-OH)	850	808	808	808	809	755	755
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	1153	1150	1153	1154	1164	1153	1164
Déformation des molécules d'eau	1620	1632	1628	1626	1600	1619	1572
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	2132	2130	2130	2132	2142	2132	2130
Elongation symétrique et antisymétrique de H_2O	3611-3556-3406	3436	3450	3523	3523	3609-3557	3445

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 SO_4^{2-} 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%. Le déplacement des bandes situées vers $661-599\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la déformation antisymétrique des ions SO_4^{2-} dans le cas du sulfate de calcium pur avec un léger déplacement de la fréquence. La bande située vers 1153 cm^{-1} correspondante à une vibration de valence antisymétrique des ions SO_4^{2-} se déplace vers 1150 cm^{-1} dans le cas de 5% et vers 1164 cm^{-1} dans les deux cas de 30% et 50%. Le déplacement de la bande située vers 850 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique et antisymétrique de HPO_4^{2-} dans les spectres de 5% à 50% (808 cm^{-1} pour 5%,10% et 30% ; 809 cm^{-1} pour 40% ; 755 cm^{-1} pour 50%) prouve l'insertion du métal dans la brushite.

Par ailleurs, la bande située à 2132 cm^{-1} caractéristique du mode de vibration antisymétrique des ions SO_4^{2-} se déplace vers 2142 cm^{-1} dans le cas de 30% du Pb(II) et cette bande disparaît dans le cas de 40% et 50% du Pb(II). Ces résultats confirment que l'insertion du plomb dans le phosphogypse est limitée à 30 %.

3.3. Etude par DRX en absence et 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 0 à 50% sont reportés sur la figure 3. L'analyse des résultats de cette figure montre que les solides récupérés sont constitués principalement du sulfate de calcium hémi-hydrate et dihydrate avec la présence des raies caractéristiques de la brushite ($CaHPO_4, 2H_2O$) et du sulfate de cuivre dihydrate ($CuSO_4, 2H_2O$).

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^{2+} 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%.

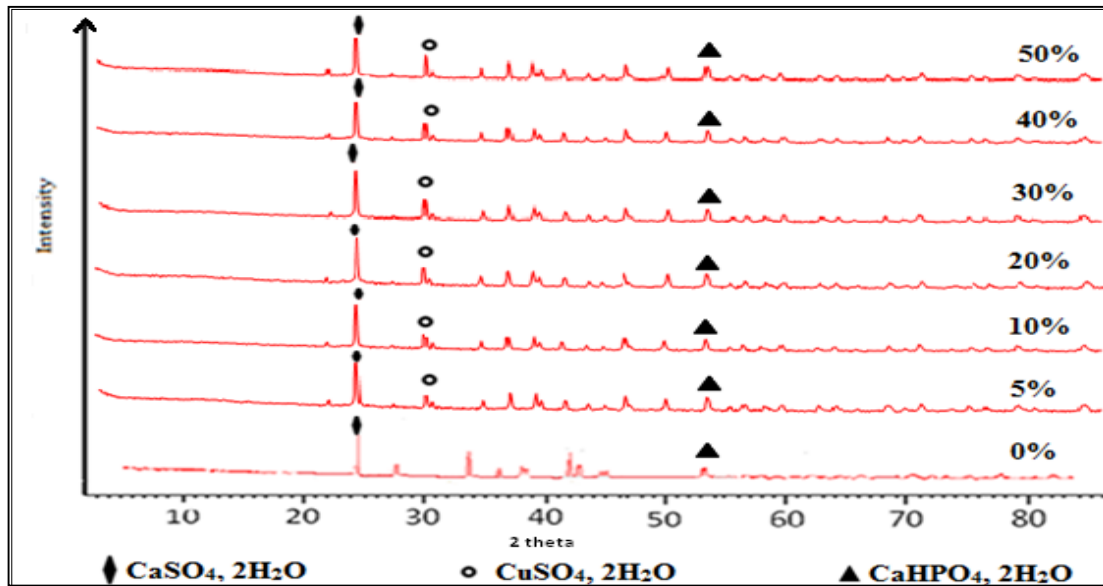


Figure 3 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en cuivre.

3.4. Etude par spectroscopie IR en absence et 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 4 et les fréquences des vibrations des différents groupements du solide en absence et en présence du cuivre sont regroupées dans le tableau 2.

En effet, les bandes d'absorption des ions SO_4^{2-} se caractérisent par deux domaines d'absorption situés entre $2200-1000\text{ cm}^{-1}$ et $612-490\text{ cm}^{-1}$. Les bandes du premier domaine correspondent aux vibrations symétriques et antisymétriques de la liaison S-O et celles du second domaine 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-} .

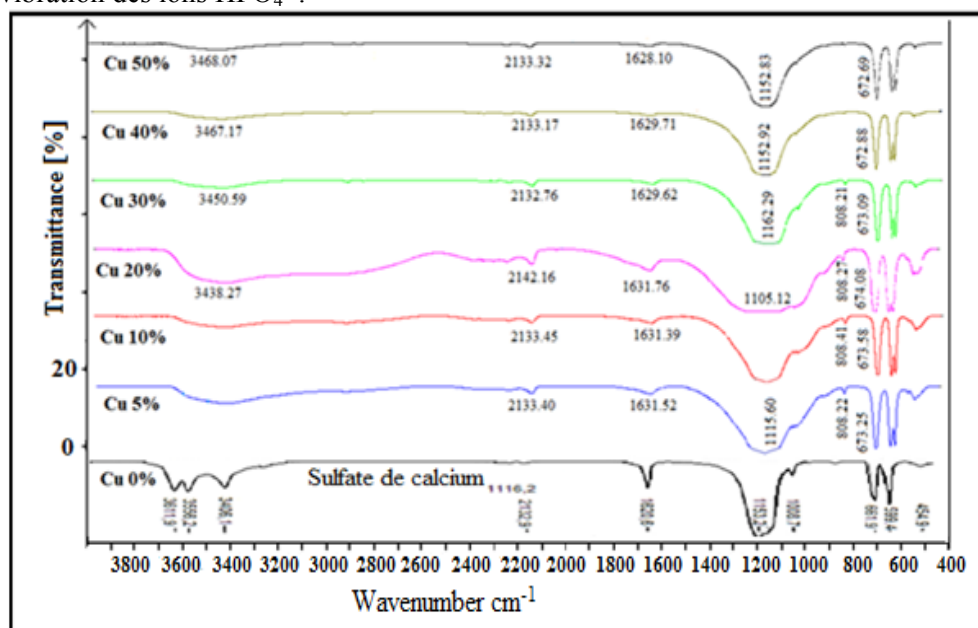


Figure 4 : Spectres IR du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en cuivre.

Tableau 2 : Attributions et positions des bandes infrarouge du sulfate de calcium en présence des teneurs variables en Cu (II)

Attribution	Position des bandes en cm^{-1}					
	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Déformation symétrique de SO_4^{2-}	511.15	510.93	510.66	511.39	511.42	511.52
Déformation antisymétrique de SO_4^{2-}	612.52- 596.25	612.45- 596.08	612.40- 596.08	612.59- 596.30	611.90- 596.74	611.32- 596.75
HPO_4^{2-} (Elongation symétrique P-OH)	808.22	808.41	808.27	808.21	807.02	807.80
Elongation symétrique de SO_4^{2-}	1013.84	1013.60	1013.65	1013.96	1013.82	1013.96
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	1152.52	1144.63	1105.12	1162.29	1152.92	1152.83
Déformation des molécules d'eau	1631.52	1631.39	1631.76	1629.62	1629.71	1628.10
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	2133.40	2133.45	2142.16	2132.76	2133.17	2133.32
Elongation symétrique et antisymétrique de H_2O	-	-	3436.27	3450.59	3467.17	3468.07

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 est arrêtée.

3.5. Etude par DRX en absence et 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 5.

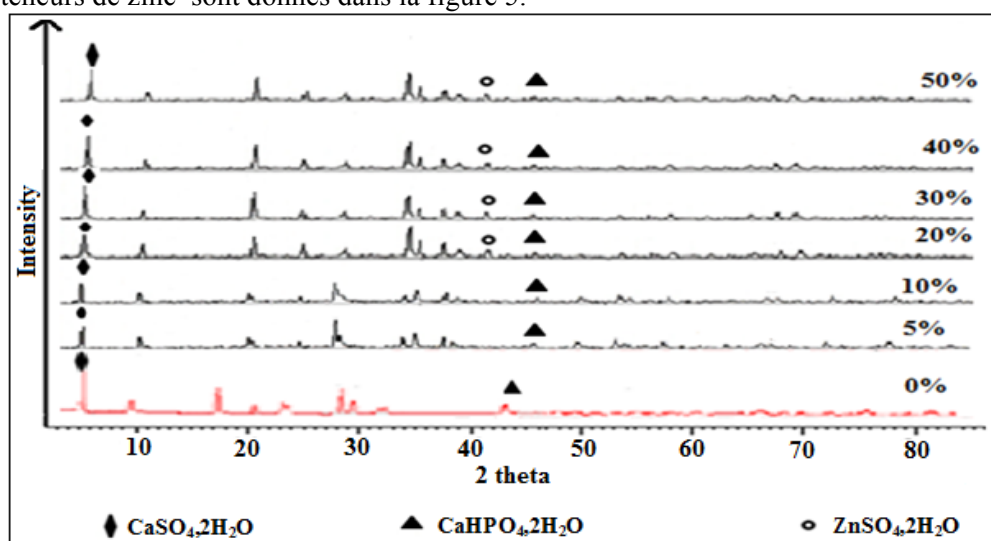


Figure 5 : Diagrammes de diffractions des rayons X du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en zinc.

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

3.6. Etude par spectroscopie IR en absence et 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 6 :

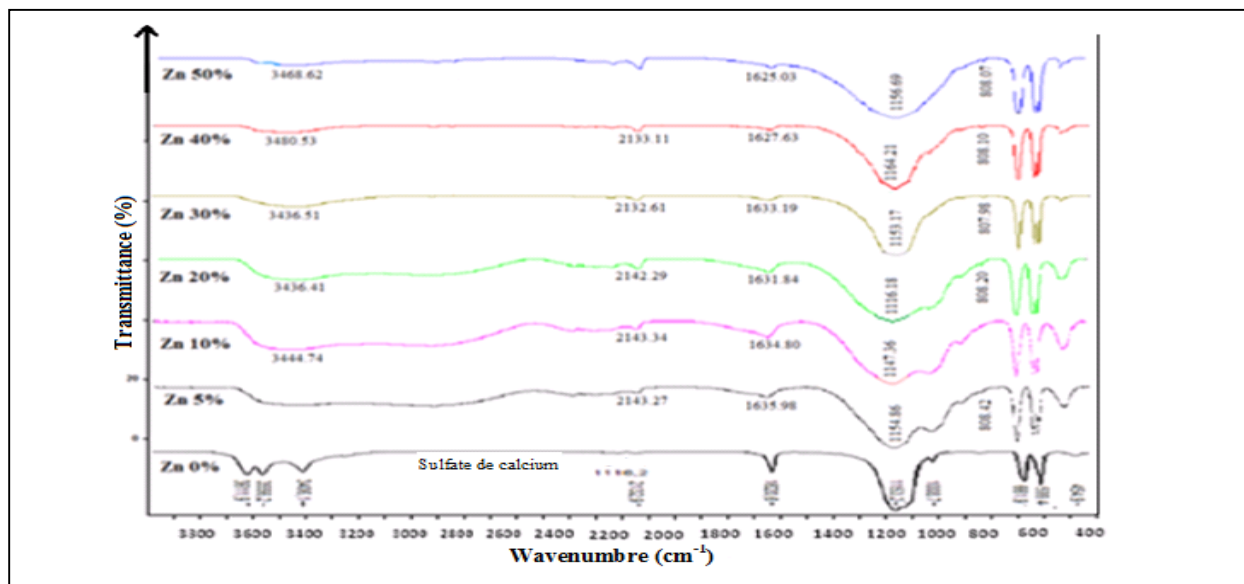


Figure 6 : Spectres IR du sulfate de calcium préparé avec des teneurs variables en zinc.

Le tableau suivant présente les différentes bandes d'absorption du phosphogypse en absence et en présence de Zn(II).

Tableau 3: 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}					
	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Déformation symétrique des ions SO_4^{2-}	493.73	492.18	510.39	511.48	511.22	511.56
Déformation antisymétrique de SO_4^{2-}	612.58-595.97	611.91-596.35	612.46-596.01	613.11-596.08	612.49-596.69	612.49-596.69
HPO_4^{2-} (Elongation symétrique P-OH)	808.42	-	808.20	807.98	808.10	807.07
Elongation symétrique des ions SO_4^{2-}	1012.61	1012	1013.25	1013.94	1013.88	1013.88
Elongation Antisymétrique de SO_4^{2-}	1154.86	1147.36	1116.18	1153.17	1164.21	1156.69
Déformation des molécules d'eau	1635.98	1634.80	1631.84	11633.19	1627.63	1625.03
Elongation antisymétrique de SO_4^{2-}	2143.27	2143.34	2142.29	2132.61	2133.11	2133.11
Elongation symétrique et antisymétrique H_2O	-	3444.74	3436.41	3436.51	3480.53	3468.62

Les spectres d'absorption infrarouge du sulfate de calcium en présence de l'ion Zn^{2+} 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 formation 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 phosphogypse, 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 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) et l'hémi-hydrate ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) mélangées avec des traces de la brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) dans le cas de 0%.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge de 5 à 50% a montré des déplacements, des disparitions de quelques bandes et les 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 ($Pb(SO_4) \cdot 2H_2O$), $Cu(SO_4) \cdot 2H_2O$) et $Zn(SO_4) \cdot 2H_2O$) deviennent plus importantes 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'adsorption 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 lixivié par la dissolution à partir des mécanismes physiques et chimiques au-delà de 30%.

Références

1. Croteau M. N., Luoma S. N., Stewart A. R., *Limnol. Oceanogr.* 50 (2005) 1511–1519.
2. DeForest D. K., Brix K.V., Adams W.J., *Aquatic Toxicology.* 84 (2007) 236–246.
3. Boulehdid H., Thèse de Doctorat, Université de Bruxelles. (2007).
4. Silem A., Boualia A., Mellah A., Kada R., *Can. J. Appl. Spectroscopy.* 36 (4) (1991) 94-97.
5. Flores V., Sutter F. et Cabassud C., *J. Water Sci.* 11 (2) (1998) 225-240.
6. Assk E., Azzim L., *Journal Africain des Sciences de l'Environnement.* (2006) 21-28.
7. Kennedy A., George A., *Can. J. Chem. Eng.* (1987) 432-441.
8. Daifullah A.A.M., Awwad N.S., EL-reefy S.A., *Chem. Eng. Process.* 43 (2004) 193-201.
9. EL-bayaa A.A., Badawy N.A., Gamal A.M., Zidan I.H., Mowafy A.R., *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 324–329.
10. Yakup Arica M., Tüzün I., Yalçın E., İnce Ö., Bayramoğlu G., *Process. Biochem.* 40 (2005) 2351- 2358.
11. Bourcier V., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, France, (2008).
12. Safar Felfoul H., Clastres P., Ben Oueddou M., Carles Gibergues A., Proceeding of international symposium on environmental pollution control and waste management, Tunis, (2002) 510- 520.
13. Förster H. J., Congrès Technique de l'IFA. (1974) 23-27.
14. Wright D.A., Welbourn P., *Environmental toxicology.* (2002) 274-280.
15. McBride M. B., Environmental Chemistry of Soils, Oxford University, New York, (1994).
16. Chafik D., Bchitou R., Bouhaouss A., *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 189 (2014) 353-360.
17. Chafik D., Bchitou R., Bouhaouss A., *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 7(8) (2013) 254–257.
18. Nriagu J. O., Moore P.B., *Springer Verlag. Heidelberg.* (1984).
19. Elliott J. C., *Elsevier,* Amsterdam (1994).
20. Suzuki T., Ishigaki K., Miyake M., *J. Chem. Soc.* 80 (1984) 3157-3165.
21. Xinde C., Ma-Lena Q., dean R.R, Chip S.A., *Environ. Pollut.* 131 (2004) 435-444.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>