



## Caractérisation de la fraction lipidique du phosphogypse : Origine et évaluation du degré de transformation des polluants organiques (Characterization of the lipid fraction of phosphogypsum: Origin and assessment of the degree of transformation of organic pollutants)

A. El Cadi<sup>1\*</sup>, A. Fakih Lanjri<sup>2</sup>, A. Laliti<sup>3</sup>, N. Chouaibi<sup>1</sup>, A. Asskali<sup>1</sup>, M. Khaddor<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Physico-chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdelmalek Essaadi, BP 416, Tanger, Maroc.

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie Chimique et Valorisation des Ressources, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdelmalek Essaadi, BP 416, Tanger, Maroc.

<sup>3</sup>Laboratoire d'Environnement, Océanologie et Ressources Naturelles, Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdelmalek Essaadi, BP 416, Tanger, Maroc.

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

\* Corresponding author. E mail: [asmae\\_cadi@yahoo.fr](mailto:asmae_cadi@yahoo.fr)

### Résumé

L'industrie des engrais phosphatés et d'acide phosphorique produit d'énormes quantités de phosphogypse dont seulement une très faible part (5% à l'échelle internationale) trouve une application dans une matrice de valorisation en matière [1]. L'acide phosphorique est généralement obtenu par l'attaque du minerai phosphaté par de l'acide sulfurique. Pour le Maroc, qui en produit environ 20 millions de tonnes par an, la solution d'évacuation du phosphogypse retenue, est le rejet en haute mer. Mais l'intérêt croissant porté aux problèmes d'environnement a amené la prise en considération de nuisances induites par ces pratiques. Elles provoquent des problèmes de transfert potentiels des éléments toxiques et d'autres éléments vers les sédiments et les êtres aquatiques et causer une stérilisation locale qui peut affecter la faune benthique [2]. Parmi ces impuretés, on peut citer la présence remarquable des métaux lourds et de la matière organique qui fait l'objet de notre étude. La caractérisation de la matière organique dans le phosphogypse a permis de connaître sa composition chimique et ses caractéristiques physiques et thermiques. Les différentes familles de composés identifiées par CG/SM sont les hydrocarbures linéaires, les isoprénoides, les hopanes et les esters [3,4].

**Mots clés :** Phosphogypse, matière organique, lipides, spectroscopie IR-TF et RMN, Analyse thermique (ATG et DSC), Couplage GC-MS.

### Abstract

The phosphate fertilizer industry and phosphoric acid generates enormous quantities phosphogypsum whom only a very small share (5% to the international scale) finds application in a matrix recovery [1]. Phosphoric acid is generally obtained by the attack of phosphate ore by the sulfuric acid. For Morocco, which produces roughly 20 million tons per year, the evacuation of phosphogypsum solution chosen is the rejection on the high seas. But the growing interest in environmental challenges has prompted the consideration of pollution caused by such practices. They cause transfer problems potential toxic elements and other elements to sediment and aquatic beings. They also cause a local sterilization can affect benthic fauna [2]. Among these impurities include the remarkable presence of heavy metals and organic matter that is the subject of our study. The characterization of the organic matter in the phosphogypsum allowed knowing its chemical composition and its physical and thermal characteristics. The various compound families identified by GC / MS are linear hydrocarbons, isoprenoids, esters and hopanes [3,4].

**Keywords:** Phosphogypsum, Organic material, Lipids, FTIR and Raman, Thermal analysis (TGA and DSC), GC-MS coupling.

### 1. Introduction

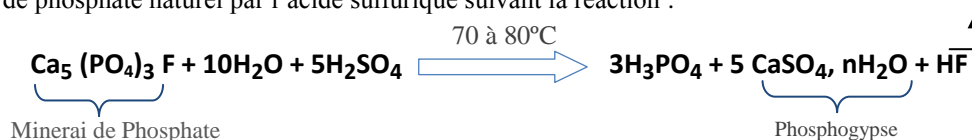
Vu l'évolution de l'industrie des engrais et pour obtenir des produits plus concentrés et plus maniables, la production de l'acide phosphorique ne cesse d'augmenter. Il est généralement obtenu par l'attaque du minerai phosphaté par de l'acide sulfurique. La bouillie résultante subit une opération de filtration afin de séparer l'acide phosphorique ainsi fabriqué des cristaux de sulfate de calcium dihydraté appelé phosphogypse. Pour le Maroc,

qui en produit environ 20 millions de tonnes par an (4 millions de tonnes de  $P_2O_5$  environ), la solution d'évacuation du phosphogypse retenue, est le rejet en haute mer ce qui provoque des problèmes de transfert potentiels des éléments toxiques et d'autres éléments vers les sédiments et les êtres aquatiques et causer une stérilisation locale qui peut affecter la faune benthique [1]. Le présent travail fait le point sur l'étude et la caractérisation structurale de la matière organique contenue dans le phosphogypse par différentes techniques d'analyses à savoir : La spectroscopie infra-rouge IR-TF, la résonance magnétique RMN, l'analyse thermique (ATG et DSC),... La fraction lipidique de cette matière organique est séparée par chromatographie liquide en différentes fractions : neutre, acide et polaire. Seule la fraction neutre qui sera fractionnée en différentes familles de composés analysables par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Cette technique permet de faire une approche générale sur la structure du phosphogypse et de sa matière organique ainsi de connaître les mécanismes engendrés lors de l'attaque acide.

## 2. Matériel et méthodes d'analyses

### 2.1. Présentation de l'échantillon

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

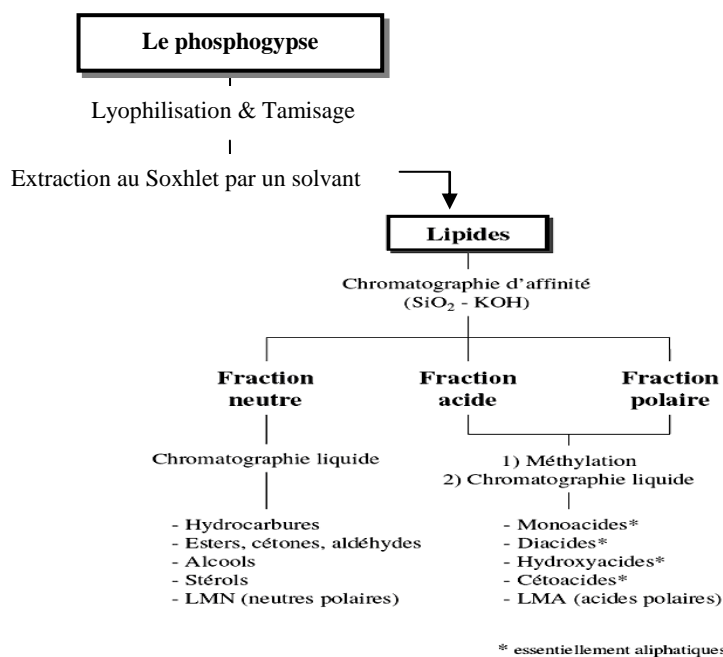


Le mélange de cette attaque donne lieu à la formation de l'acide phosphorique et du phosphogypse. Ce dernier a été apporté du complexe industriel de Jorf Lasfar situé sur le littoral atlantique Marocain, à 25 km au sud-ouest d'EL Jadida. L'échantillon prélevé est instantanément congelé à  $-20^\circ\text{C}$  sans lavage préalable. Le séchage a été effectué par lyophilisation à une température fixée à  $-60^\circ\text{C}$  sous vide pendant 24 heures. Les échantillons séchés sont ensuite tamisés à 2 mm afin de récupérer une poudre fine, puis conservés à  $-20^\circ\text{C}$  avant l'extraction.

### 2.2. Protocole d'extraction de la fraction neutre

Les lipides libres de l'échantillon sec ont été extraits par la technique d'extraction classique (soxhlet) en présence d'un solvant organique. Le fractionnement des lipides libres est effectué par chromatographie d'affinité sur colonne de silice imprégnée de potasse, selon la méthode de Mc Carthy et Duthie [5] (Figure 1).

La fraction neutre contient un très grand nombre de composés et des familles variées. La fraction neutre est chromatographiée sur gel de silice.



**Figure 1** : Protocole de séparation des lipides (LMN : Lipides macromoléculaires neutres ; LMA : Lipides macromoléculaires acides)

### 2.3. Analyse thermique

L'analyse thermique en général, correspond à l'analyse thermogravimétrie ATG et l'analyse thermique différentielle ATD. Un certain nombre d'études ont concerné la MO des roches sédimentaires et des sols. Les études sont menées soit sur la MO in situ dans son contexte minéralogique soit sur la MO isolée par voie chimique [6]. L'analyse thermique différentielle ATD couplée à l'analyse thermogravimétrie ATG est effectuée avec une montée de température de 5°C/min, sous balayage d'air. Elle nous permet de déterminer le pourcentage d'humidité et de matière organique totale. Les courbes thermogravimétriques et thermiques différentielles sont réalisées sur un appareil TA Instrument SDT Q600.

### 2.4. La spectroscopie Infra-rouge et RMN <sup>1</sup>H

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

Les spectres de RMN<sup>1</sup>H ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AVANCE DPX 300. Les valeurs des déplacements chimiques sont données en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne.

### 2.5. Couplage Chromatographie gazeuse et spectroscopie de masse (CG/SM)

Les dernières décennies ont vu un large développement de méthodes d'analyse de la matière organique (MO), et notamment de méthodes spectroscopiques permettant d'accéder à une information de niveau moléculaire [7]. Parmi ces méthodes figurent au premier chef les couplages chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM). Les spectres de masse ont été réalisés soit en impact électronique EI (informations sur la structure moléculaire) soit en ionisation chimique CI en négatif et en positif (informations sur la masse moléculaire et la fragmentation de la molécule), par couplage CG-SM.

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

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Caractérisation par spectroscopie IR et RMN <sup>1</sup>H

La figure 2 représente le spectre infrarouge entre 4000 et 450 cm<sup>-1</sup> du phosphogypse. Les différentes bandes de vibrations associées au phosphogypse sont détectées :

- Les vibrations de longueur d'onde à 602 et 668 cm<sup>-1</sup> associées à la vibration  $\nu_4$  SO<sub>4</sub> sont très effilées et très fortes.
- La vibration de longueur d'onde à 1004 cm<sup>-1</sup> qui est associée à  $\nu_1$  SO<sub>4</sub> est à peine marquée.
- Les bandes de vibration  $\nu_3$  SO<sub>4</sub> à 1113 et 1150 cm<sup>-1</sup> qui sont très marquées et très importantes.
- Les bandes de vibration de l'eau apparaissent à 1623 et 1684 cm<sup>-1</sup> pour  $\nu_2$  H<sub>2</sub>O.
- La bande à 1623 cm<sup>-1</sup> est assez marquée, celle à 1684 cm<sup>-1</sup> est plus faible ainsi que les bandes à 3545 et 3404 cm<sup>-1</sup> sont celles de  $\nu_1$  H<sub>2</sub>O.

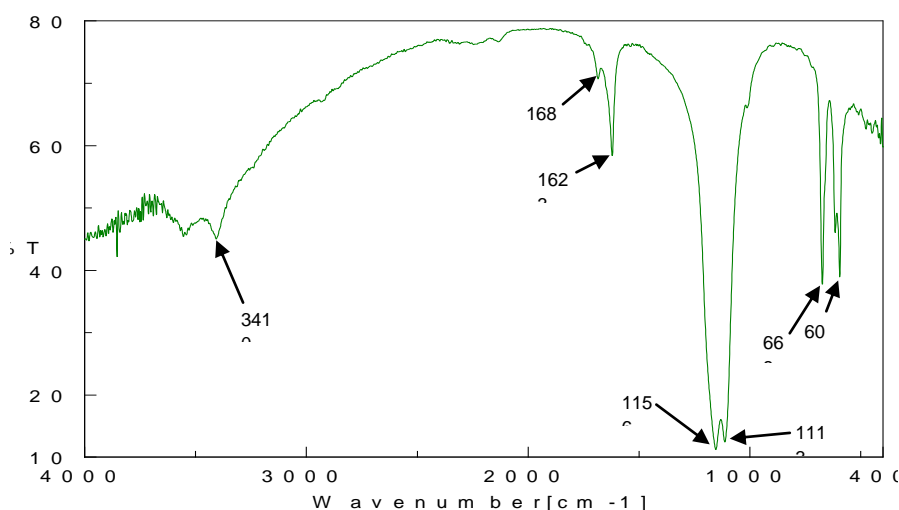
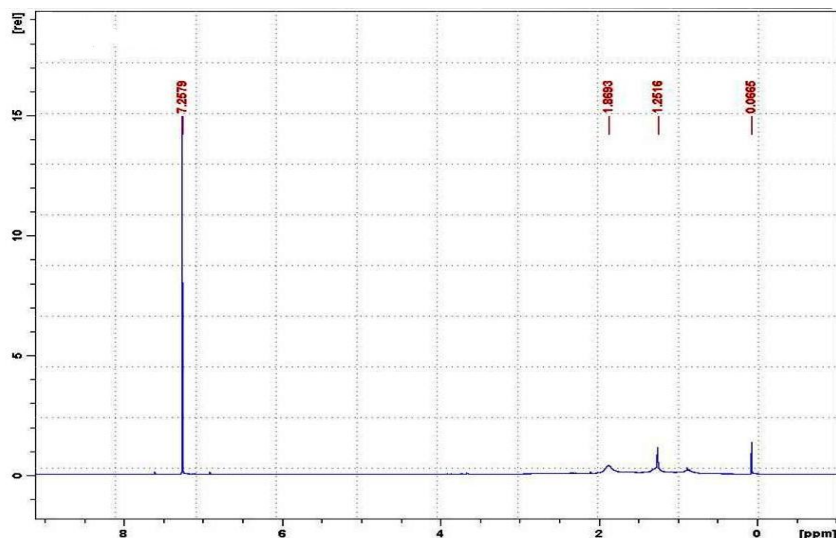


Figure 2 : Spectre infrarouge du phosphogypse.

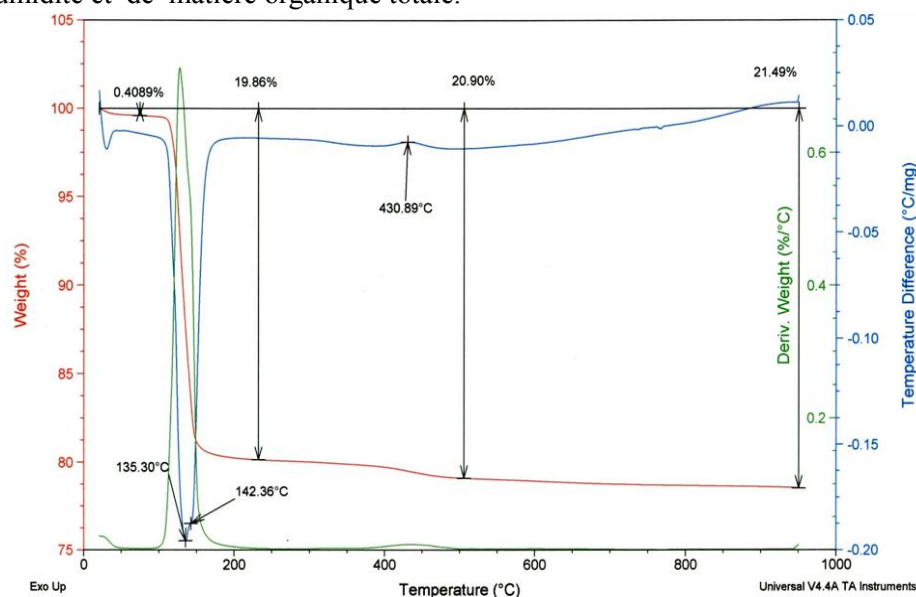
La figure 3 représente la RMN<sup>1</sup>H des lipides libres du phosphogypse. L'analyse par la RMN<sup>1</sup>H fournit des spectres montrant que les lipides ont une structure hautement aliphatique par la présence des pics entre 0,8 et 4 ppm attribuables à CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> et CH. Le pic autour de 7,26 ppm, n'est qu'un pic parasite du au solvant utilisé (CDCl<sub>3</sub>).



**Figure 3 :** Spectre RMN<sup>1</sup>H des lipides totaux du phosphogypse.

### 3.2. Analyse thermogravimétrique et calorimétrique

L'analyse thermique différentielle ATD couplée à l'analyse thermogravimétrique ATG (Figure 4) est effectuée avec une montée de température de 5°C/min, sous balayage d'air. Elle nous permet de déterminer le pourcentage d'humidité et de matière organique totale.



**Figure 4 :** Analyse thermique ATG et DSC du phosphogypse sous air (5°C/min).

L'étude thermogravimétrique indique une perte de poids totale d'environ 21%. Nous assistons alors à quatre pertes de poids : Entre 50°C et 100°C, il y a une légère perte, d'environ 0,4% due à l'humidité interne retenue au sein de la MO et entre 100°C et jusqu'à 900°C, la courbe d'ATG indique plusieurs "accidents" correspondant à trois pertes de masse différentes. L'introduction de l'air favorise des réactions d'oxydation de la MO.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage a permis de distinguer des pics importants sur la courbe. Nous constatons deux endothermes situés à 135°C et 142°C correspondant à la déshydratation du gypse. Un exotherme enregistré à 430°C correspond à l'oxydation de la matière organique.

### 3.3. Analyse des lipides

#### 3.3.1. Les hydrocarbures linéaires

Les hydrocarbures linéaires sont les n-alcane et les n-alcènes. La formation des n-alcane est liée aux réactions de décarboxylation chimique ou biologique affectant les séries d'acides gras linéaires et ramifiées généralement à nombre pair d'atomes de carbone [8]. Les n-alcane représentent la plus grande partie des hydrocarbures saturés isolés à partir des extraits de nos échantillons, notamment dans la fraction FN<sub>1</sub> (la première sous fraction de la fraction neutre non polaire). Les distributions des hydrocarbures du phosphogypse sont illustrées sur la figure 5.

La distribution des n-alcane est majoritairement impaire. Ils sont identifiés dans la gamme C<sub>15</sub>-C<sub>33</sub>. Elle apparaît en un seul mode majoritairement à nombre du carbone impair caractéristique d'une origine végétale.

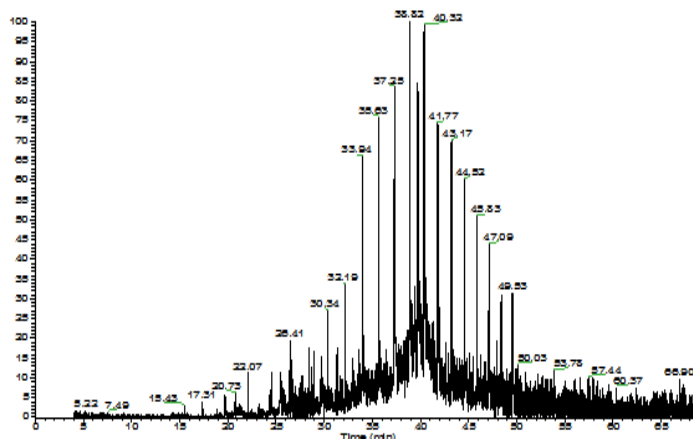


Figure 5 : Distribution des hydrocarbures linéaires.

#### 3.3.2. Les hydrocarbures ramifiés et cycliques

- Les isoprénoïdes

Parmi les hydrocarbures ramifiés, nous avons pu identifier une série d'alcane isopréniques réguliers dans le phosphogypse. Leur origine probable est en relation avec les membres d'archaebactéries (ces unités sont liées par ponts diéther à des unités glycérol) [9]. La figure 6 représente le spectre de masse de l'isoprénoïde C<sub>27</sub> caractérisé par des fragments m/z = 57, 253, 169.

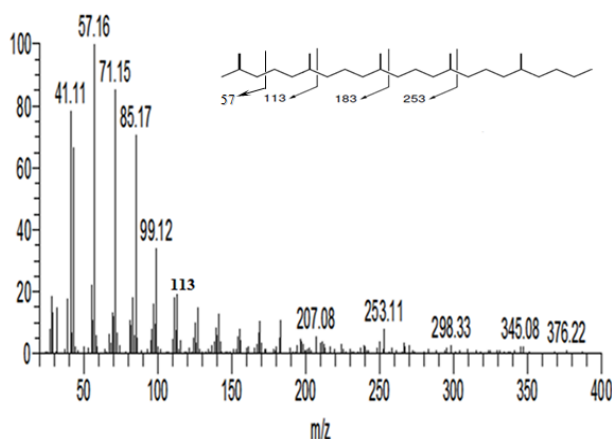


Figure 6 : Spectre de masse de l'isoprénoïde C<sub>27</sub>.

- Les hydrocarbures polycycliques (hopanes)

Les dérivés hopaniques ont été identifiés en GC-SM grâce au fragmentogramme de masse m/z = 191 (figure 7). Ils dérivent des lipides constituant de la membrane cellulaire de micro-organismes. En se basant sur les résultats trouvés dans les phosphates [9], nous pouvons penser que le type d'hopane détecté est sous forme de αβ.

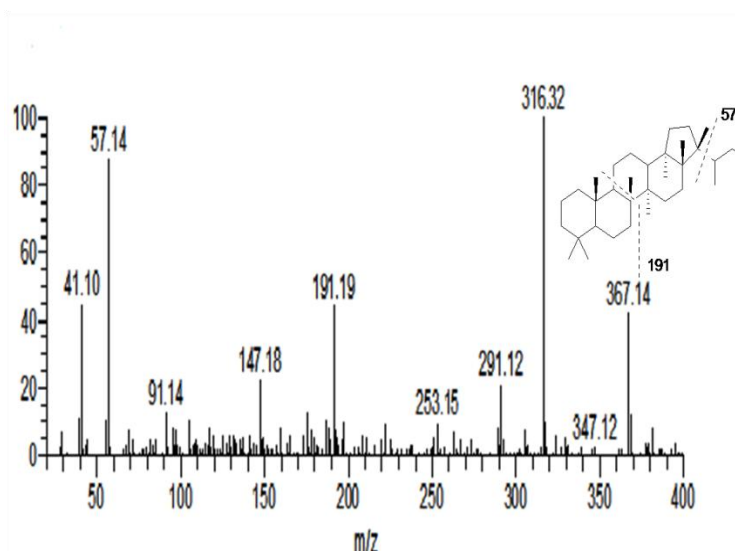


Figure 7 : Spectre de masse d'un hopane en C<sub>31</sub>.

- *Les monoacides linéaires*

Les acides gras linéaires sont présents dans les végétaux et les micro-organismes dans les sédiments phosphatés. La figure 8 représente un spectre de masse d'un acide linéaire non méthylé en C<sub>25</sub>.

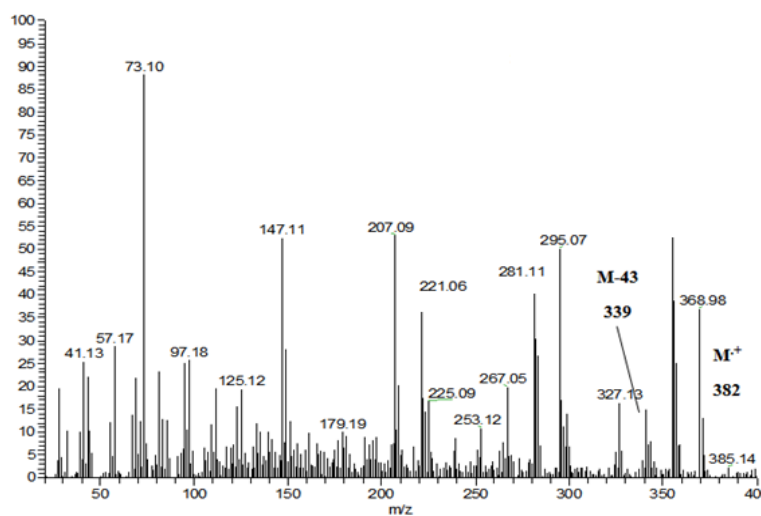


Figure 8 : Spectre de masse d'un acide linéaire en C<sub>25</sub>.

## Conclusion

La matière organique nécessite une caractérisation précise en vue de comprendre ses origines, les mécanismes de sa genèse et de déterminer ses différents rôles environnementaux au sein d'écosystèmes naturels ou artificiels. Nous nous sommes attachés donc à étudier la matière organique du phosphogypse et plus précisément la fraction neutre non polaire des lipides. Les différentes familles de composés identifiées sont les hydrocarbures linéaires, les isoprénoïdes et les hopanes. Les hydrocarbures ramifiés isopréniques témoignent leurs provenances directes de leurs origines sans subir aucune transformation vis-à-vis de l'attaque acide. Les hydrocarbures linéaires et les monoacides analysés par GC-MS ont une distribution et une composition en accord avec une contribution à la fois marine et continentale. L'objectif de cet article est la caractérisation de la matière organique dans le phosphogypse ainsi que l'impact de son évolution sur l'environnement. Cependant, les résultats présentés constituent une contribution à l'étude structurale de la MO. Cette étude a permis d'obtenir des renseignements sur la composition de la MO. Bien que les composés lipidiques soient de bon marqueurs d'activité et d'origine, il sera nécessaire dans l'avenir de s'intéresser aux autres fractions (fraction neutre polaire LMN et acide polaire LMA).



## Références

1. Diouri A., Boukhari A., Idrissi M., Alami M., Damidot D. et Aride J., Valorisation du phosphogypse dans l'élaboration d'un ciment sulfoalumineux, aspects physico-chimique et environnemental, Actes de la session plénière solennelle, Actes de la session plénière, Rabat, 20 - 22 février (2008) pp. 405-415.
2. Simon Serge, Commission chargée de contrôler l'évolution de la pollution en estuaire et en baie de Seine. Brochure, Cellule de Suivi du Littoral Haut-Normand: Le Havre, (1990) 36 pages.
3. Khaddor M., Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état es sciences, université Mohamed V de Rabat (1998).
4. El Cadi A., Khaddor M., Lemée L., Amblès A., Characterization of kerogen from youssoufia phosphate (morocco) using rock-eval, on-line and preparative pyrolysis, *Journal of Environmental Solutions*, Volume 1 (Issue 2) (2012) pp. 34-40.
5. Mac Carthy et Duthie A.H., A rapid quantitative method for the separation of free-fatty acids from other lipids. *Journal of lipid reseach*, 3, 1, (1962) pp. 117-119.
6. Huc, Y., A., Thèse université Louis Pasteur de Strasbourg (1978) in Khaddor M., Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état ès sciences, université Mohamed V de rabat (1998).
7. Hatcher P.G., Dria K. J., Kim S. et Frazier S.W., Modern Analytical Studies of Humic Substances. *Soil Sci.* 166, (2001) pp. 770-794.
8. Summons R. E., Powell T. G., et Boreham C. J., Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, (1988) pp. 1747-1763. In Saida Bouzid, thèse de doctorat Etat de la contamination des côtes ouest de la Méditerranée marocaine par les hydrocarbures, université Abdelmalek Essaâdi de Tanger- Tétouan (2008).
9. Khaddor M., Etude structural de la matière organique d'un phosphate naturel, Thèse de doctorat d'état ès sciences, université Mohamed V de Rabat (1998).

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>