

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA

جامعة البليدة

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

MÉMOIRE DE MAGISTER

*PRESENTE PAR : HAYET BELMESKINE*

*En vue de l'obtention de diplôme de Magister en Chimie  
Industrielle  
Option: Génie de l'Environnement*

THÈME

**Réduction du taux de cadmium des phosphates  
de Djebel-Onk par traitements thermiques**

Soutenu publiquement le 07/ 11 / 1999 devant le jury :

Président :	Monsieur A. KELLIL	M. C à l'USTB
Examineurs :	Madame F. BENTAHAR	M. C à l'USTHB
	Monsieur T. CHAMI	C. C à l'USTB
	Monsieur A. LAGHA	M. C à l'USTB
Rapporteur :	Monsieur H. KHALAF	Professeur à l'USTB

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA

جامعة البليدة

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

MÉMOIRE DE MAGISTER

*PRESENTE PAR : HAYET BELMESKINE**En vue de l'obtention de diplôme de Magister en Chimie  
Industrielle**Option: Génie de l'Environnement*


THÈME

**Réduction du taux de cadmium des phosphates  
de Djebel-Onk par traitements thermiques**

Soutenu publiquement le 07/ 11 / 1999 devant le jury :

Président :	Monsieur A. KELLIL	M. C à l'USTB
Examineurs :	Madame F. BENTAHAR	M. C à l'USTHB
	Monsieur T. CHAMI	C. C à l'USTB
	Monsieur A. LAGHA	M. C à l'USTB
Rapporteur :	Monsieur H. KHALAF	Professeur à l'USTB

# Dédicace



*Je dédie ce travail , en signe  
de respect et de reconnaissance*

*à :*

*Mon pays*

*Ma famille*

*Mes amis (es)*

*Tous les enseignants qui ont  
contribué à ma formation, et à  
tous ceux qui me sont chers .*

## AVANT - PROPOS

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur H. KHALAF , Professeur à l'université de Blida . Qu'il trouve ici l'expression de ma vive gratitude pour le soutien constant qu'il n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail , tout en me faisant bénéficier de son expérience et de sa compétence technique très enrichissante.

Je remercie très profondément Monsieur A. KELLIL, Maître de conférence à l'université de Blida , pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury .

Ma gratitude va également à Madame F. BENTAHHER , Maître de conférence à l'USTHB à Monsieur A. LAGHA , Maître de conférence , directeur de la recherche scientifique à l'Académie universitaire d'Alger , ainsi qu'à Monsieur T. CHAMI , chargé de cours et directeur de l'Institut de chimie Industrielle de l'université de Blida , pour avoir accepté d'être mes examinateurs de thèse . Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et mes remerciements.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Michèle AUDHUY- PEAUDECERF et Monsieur S. LEFEUVRE , Professeurs à l'Ecole Nationale Supérieure d'électronique de Toulouse de l'institut national polytechnique (ENSEEIH / INPT) , ainsi que Monsieur Daniel ESTEVE , directeur du Laboratoire d'électronique , pour avoir bien voulu m'accepter dans son laboratoire et pour m'avoir offert un cadre idéal de travail qui m'a permis de mener à bien mon étude sur les micro-ondes . Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante à Monsieur M. KAEMMERER, Maître de conférence à l'Ecole National Supérieure Agronomique de Toulouse de l'Institut National polytechnique ( ENSAT / INP ) , pour l'accueil chaleureux , la compréhension et l'aide matérielle et scientifique qu'il m'a accordé durant mon stage au sein du laboratoire Substances Humiques et Nutrition Minérale des plantes ( SHNMP ) dirigé par Monsieur REVEL , à qui je témoigne toute ma reconnaissances pour ses qualités humaines et scientifiques .

Je ne saurai oublier l'équipe de recherche du laboratoire d'électronique LEN 7 ( ENSEEIH / INP ) en particulier A. BUIRDENE , A. EL HARROUS ainsi que l'équipe SHNMP ( ENSAT / INP ) et particulièrement D. GAVALDA , R. SAMA TRAOERE et

S. KHALAF , pour leur aide , leur soutien , leur gentillesse et leur sympathie . qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude .

Tout au long de mon travail , je n'ai trouvé auprès du personnel technique, scientifique et administratif de l'institut de chimie industrielle de l'université de Blida , que sympathie, aide et conseils, que tout ce collectif trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. A toutes et à tous je leur présente mes vifs remerciements.

Enfin , je ne saurai remercier mon oncle B. CHACHOU et toute ma famille pour l'aide précieuse qu'ils m'ont toujours apportée, leur compréhension et leurs constants encouragements.

## ملخص

إن دراسة العوامل المؤثرة على تراكم الكاديوم في التربة و النباتات أكدت أن الأسمدة الفوسفاتية هي المصدر الرئيسي لتلوث التربة بالكاديوم، بحيث أن إستعمال ( TSP ) يحتوي على 35 مغ/كغ من الكاديوم يحدث إرتفاع في تركيز المعدن بـ 0,230 مغ/كغ في التربة ، 0,112 مغ/كغ في نبتة الفول و 0,310 مغ/كغ في الخس ، و هذا بالنسب التالية على التوالي : 57,50% ، 43,75% و 46,97% .

ينتج أيضاً أن إرتفاع معامل الهيدروجين pH ، نسبة المواد العضوية و قدرة كبيرة على التبادل الكاتيوني عوامل مساعدة على إنباس الكاديوم في التربة . التجارب التي أجريت لأجل معالجة الفوسفات أظهرت بأن طريقة الحرق التقليدية للفوسفات تحت درجة حرارة 900 درجة مئوية تعطي نتائج مرضية ( 35%  $P_2O_5$  ، 10 مغ/كغ ) ، لكن هذه الطريقة بطيئة ، مكلفة و مردودها ضعيف نوعاً ما .

إستعمال تكنولوجيا ميكرو- موجات سمحت لنا بإستنتاج ثوابت ثنائي العزل الكهربائي للفوسفات  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  و هما على التوالي 3,6 و 0,36 و الحصول على نتائج مرضية، بحيث في وقت قدره 10 د ، إرتفعت نسبة الفوسفور إلى 36,82% و تركيز الكاديوم إنخفض إلى 12 مغ/كغ .

إن تجربة عملية التزويج بين الطريقتين أي الحرق التقليدي و إستعمال الميكرو- موجي بإستعمال تكنولوجيا التسخين المزدوج تحدث نقص و خسارة الفسفور و إنخفاض طفيف في تركيز الكاديوم .

## RESUME

L'étude des facteurs influençant l'accumulation du cadmium dans les sols et les plantes a permis de mettre en exergue que l'application des engrais phosphatés est une source majeure de la contamination des sols par le cadmium . En effet l'application du TSP à 35 ppm de Cd provoque une augmentation de la concentration du Cd de 0,230 ppm dans le sol, 0,112 dans la fève et 0,310 dans la laitue correspondant respectivement à 57,50 % , 43,75 % et 46,97 % . Il en ressort aussi que ; un pH élevé, un taux de matière organique important et une grande capacité d'échange cationique favorisent la rétention du Cd dans le sol .

Les expérimentations réalisées pour le traitement de phosphate ont mis en évidence que la calcination classique de phosphate dans des calcinateurs à lit fluidisé à 900°C aboutit à des résultats satisfaisants ( 35 %  $P_2O_5$  , 10 ppm Cd ) mais c'est un procédé lent , coûteux et son rendement est plus ou moins faible .

L'application de la technologie des micro-ondes nous a permis de déterminer les constantes diélectriques du phosphate  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  soient respectivement 3,6 et 0,36 et d'obtenir des résultats très prometteux .En effet , en un temps de chauffage inférieur à 10 mn le phosphate est enrichi à 36,82 % en  $P_2O_5$ , et le Cd est réduit à 12 ppm.

L'essai de conjugaison des deux procédés thermiques soient ; la calcination classique et les micro-ondes , par application d'une technologie innovante ; le chauffage mixte provoque des pertes en phosphore et présente une faible influence sur la réduction du taux de Cd.

## ABSTRACT

Commercial phosphate fertilizers contain small amounts of cadmium which may accumulate in soil and plants with repeated fertilizer applications . So, an application of TSP( 35 ppm Cd ) to a loam soil increases the concentration of Cd of 0,230 ppm in soil , 0,112 ppm in broad-bean and 0,310 ppm in lettuce corresponding to 57,506 % , 43,75 % and 46,97 % respectively.

Results of our study showed that Cd uptake in soil increased with increasing soil pH , organic matter and CEC .

According to processing phosphate experiments , the calcination in fluidized – bed calcinators increases  $P_2O_5$  to 35%, decreases the Cd concentration from 28 to 10 ppm but it have disadvantage as low yeild and high energy consumption.

The use of microwave energy for the phosphate rock treatment has allowed to, determine the dielectric constants of these phosphates over the frequency range from 2,4 GHz to 3,65 GHz, which were estimated to 3,6 and 0,36 respectively, and in second , to reduce the concentration of Cd to 12 ppm and increase the  $P_2O_5$  content to 36,82 % .

The combinaison of conventional heating and microwave for phosphate treatment leads to losses of phosphorus.

## NOTATIONS

**TSP** : Trisuperphosphate ou superphosphate tricalcique.

**DRX** : Diffraction de rayon X.

**FAAS** : Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme.

**SEFAAS** : Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme après complexation et extraction.

**APDC** : Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate .

**MIBK** : Méthyl isobuthylcétone .

**DTPA** : Acide diéthylentriaminepenta acétique.

**AN** : Nitrate d'ammonium

**Fap** : Fluorapatite.

**Dte** : Dolomite.

**Qz** : Quartz.

**Cte** : Calcite.

**Kte** : Kaolinite.

**Gp** :Gypse.

**Hte** : Hématite.

**Mte** : Magnétite.



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>CHAPITRE I : CONTAMINATION DES SOLS ET DES PLANTES</b>	
<b>PAR LE CADMIUM</b>	
<b>INTRODUCTION</b> .....	3
<b>I. 1 GENERALITES SUR LE CADMIUM</b> .....	3
I. 1. 1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES .....	4
I. 1. 2 DOMAINE D'UTILISATION.....	5
I. 1. 3 EFFETS BIOLOGIQUES.....	6
I. 1. 3. 1 effets biologiques sur la flore et la faune aquatique .....	6
I. 1. 3. 1. 1 effets biologiques sur les algues .....	6
I. 1. 3. 1. 2 effets biologiques sur les micro-organismes.....	7
I. 1. 3. 1. 3 effets biologiques sur les poissons.....	8
I. 1. 3. 2 effets biologiques sur l'homme.....	8
I. 1. 3. 2. 1 sources d'exposition .....	8
I. 1. 3. 2. 2 apport quotidien .....	10
I. 1. 3. 2. 3 effets toxiques.....	10
I. 1. 3. 2. 4 la maladie d'Itai-Itai.....	12
<b>I. 2 LE CADMIUM DANS LES SOLS</b> .....	13
I. 2. 1 PRINCIPALES SOURCES DE CONTAMINATION .....	13
I. 2. 2 LA SITUATION DANS LE MONDE .....	16
I. 2. 3 LA SITUATION EN ALGERIE.....	17
<b>I. 3 PARAMETRES FAVORISANT L'ACCUMULATION DU CADMIUM</b>	
<b>DANS LE SOL</b> .....	17
I. 3. 1 LES PHENOMENES D'ADSORPTION.....	17
I. 3. 1. 1 définition.....	17
I. 3. 1. 2 les types de liaison.....	18
I. 3. 1. 3 modèles phénoménologiques.....	19
I. 3. 2 INFLUENCE DE LA NATURE DU SOL.....	20
I. 3. 3 INFLUENCE DU pH.....	20

I. 3. 4 CONTRIBUTION DE LA TENEUR EN MATIERE ORGANIQUE DU SOL .....	21
I. 3. 5 CONTRIBUTION DE LA PRECIPITATION ATMOSPHERIQUE.....	22
I. 3. 5. 1 les raffineries de minerais.....	23
I. 3. 5. 2 trafic routier.....	23
I. 4 TRANSFERT DU CADMIUM DU SOL VERS LES PLANTES .....	23

## **CHAPITRE II : LES PHOSPHATES ET L'AGRICULTURE**

INTRODUCTION.....	25
II. 1 MINERALOGIE DES PHOSPHATES NATURELS.....	25
II. 2 TYPES DE PHOSPHATES.....	26
II. 2. 1 MINERAIS GUANO.....	26
II. 2. 2 MINERAIS SEDIMENTAIRES.....	26
II. 2. 3 MINERAIS D'ORIGINE IGNEE.....	27
II. 3 TRAITEMENT DES PHOSPHATES.....	27
II. 3. 1 CALCINATION.....	27
II. 3. 2 APPLICATION D'UNE NOUVELLE TECHNOLOGIE : LE CHAUFFAGE MICRO-ONDE.....	30
II. 3. 2. 1 mécanisme.....	31
II. 3. 2. 2 aspect technologique.....	33
II. 3. 2. 3 équation de chaleur.....	35
II. 3. 2. 4 avantages et inconvénients du chauffage micro-onde.....	37
II. 4 LES PHOSPHATES DANS L'ECONOMIE MONDIALE.....	38
II. 4. 1 PRODUCTION.....	38
II. 4. 2 CONSOMMATION.....	38
II. 4. 3 RESERVES.....	38
II. 5 LE CADMIUM DANS LES PHOSPHATES ET LES ENGRAIS.....	38
CONCLUSION.....	41

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE III : TECHNIQUES ANALYTIQUES**

INTRODUCTION.....	43
III. 1 DOSAGE DU CADMIUM, MAGNESIUM ET CALCIUM .....	43
III. 1. 1 METHODE D'ANALYSE.....	43

III. 1. 1. 1 méthode de dosage directe.....	43
III. 1. 1. 2 méthode de dosage après complexation et extraction.....	44
III. 1. 2 APPAREILLAGE.....	44
III. 1. 3 REACTIFS.....	45
III. 1. 4 CONTROLE DES CONTAMINATIONS.....	45
III. 1. 5 PREPARATION DES SOLUTIONS.....	45
III. 1. 5. 1 traitement des échantillons .....	45
III. 1. 5. 2 mise en solution des échantillons.....	46
III. 1. 5. 3 préparation des solutions d'étalonnage.....	46
III. 1. 6 METHODE DE CALCUL.....	46
III. 2 DOSAGE DES ORTHOPHOSPHATES.....	47
III. 2. 1 EXTRACTION DU POSPHORE.....	47
III. 2. 2 DOSAGE DU PHOSPHORE EXTRAIT.....	48
III. 2. 2. 1 préparation de réactifs.....	48
III. 2. 2. 2 prélèvement et précipitation .....	48
III. 2. 2. 3 méthode de calcul.....	49
III. 3 CARACTERISATION DES PHOSPHATES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	49

## **CHAPITRE IV : ETUDE DES FACTEURS FAVORISANT L'ACCUMULATION DU CADMIUM DANS LES SOLS ET LES PLANTES**

INTRODUCTION.....	51
IV. 1 INFLUENCE DE L'APPLICATION DE FERTILISANTS PHOSPHATES SUR L'ACCUMULATION DE CADMIUM DANS LE SOL ET SON TRANSFERT VERS LES PLANTES.....	51
IV. 1. 1 PROCEDURE.....	51
IV. 1. 2 ECHANTILLONNAGE.....	51
IV. 1. 3 RESULTATS ET DISCUSSION.....	51
IV. 2 INFLUENCE D'AUTRES FACTEURS.....	54
IV. 2. 1 LA NATURE DU SOL.....	54
IV. 2. 1. 1 formulation mathématique du problème.....	56
IV. 2. 1. 2 discussion des résultats d'adsorption.....	56
IV. 2. 1. 3 cinétique d'adsorption.....	57
IV. 2. 2 LE pH.....	60

IV. 2. 3 CONTRIBUTION DE LA TENEUR EN MATIERE ORGANIQUE DU SOL	61
CONCLUSION	63
<b>CHAPITRE V : TRAITEMENT DE PHOSPHATE</b>	
INTRODUCTION	64
V. 1 PREPARATION MECANIQUE ET ANALYSE CHIMIQUE DU PHOSPHATE	
TOUT-VENANT	64
V. 1. 1 PROCEDURE	64
V. 1. 2 DISCUSSION	66
V. 2 EFFET DE LA CALCINATION	68
V. 2. 1 DESCRIPTION DE L'ATELIER DE CALCINATION	68
V. 2. 2 RESULTATS ET DISCUSSION	70
V. 3 INFLUENCE DU CHAUFFAGE PAR RAYONNEMENT MICRO-ONDE	74
V. 3. 1 DETERMINATION DES CONSTANTES DIELECTRIQUES	74
V. 3. 1. 1 description du banc de mesure	74
V. 3. 1. 2 mesure des températures	75
V. 3. 1. 3 mesure de la permittivité du phosphate	77
V. 3. 1. 3. 1 procédure	77
V. 3. 1. 3. 2 résultats et discussion	78
V. 3. 2 TRAITEMENT DE PHOSPHATE PAR MICRO-ONDES	82
V. 4 ETUDE COMPARATIVE	86
V. 4. 1 CHAUFFAGE CLASSIQUE	86
V. 4. 2 CHAUFFAGE PAR RAYONNEMENT MICRO-ONDE	86
V. 4. 3 PROBLEMES LIES AU CHAUFFAGE MICRO-ONDE	86
V. 4. 4 PROPRIETES PERSONNELLES DE LA THERMIQUE MICRO-ONDE ET LA THERMIQUE CLASSIQUE	88
V. 5 LE CHAUFFAGE MIXTE	90
V. 5. 1 PRINCIPE	90
V. 5. 2 RESULTATS ET DISCUSSION	92
CONCLUSION	93
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	94
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	96
<b>ANNEXES</b>	99

# INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, la satisfaction des besoins alimentaires de la population mondiale liée au facteur démographique fait l'objet d'un développement constant du secteur agro-alimentaire. Pour satisfaire ces besoins, il faudrait développer l'agriculture, c'est à dire fournir aux plantes et dans leur environnement immédiat toutes les substances nutritives indispensables à leur croissance. Parmi ces substances, le phosphore joue un rôle fondamental au niveau du métabolisme des plantes. De ce fait, la fertilisation des sols par les engrais phosphatés absorbe à elle seule près de 80 à 90% de la production totale de phosphates. Cependant, des impuretés en traces présentes dans le phosphate naturel telles que: Cd, As, Hg, Pb , ... peuvent contaminer les engrais phosphatés et par leur intermédiaire les productions agricoles destinées à l'alimentation humaine et animale [1,2] .

Face à cette contamination, différents organismes publiques ou privés se sont investis dans la recherche d'un procédé d'enrichissement de phosphates pour la production d'engrais de bonne qualité. Les spécifications de qualité des concentrés portent sur la teneur minimale en  $P_2O_5$  (supérieure à 30%), la teneur maximale en MgO (0.4 à 0.8%) , la valeur maximale du rapport CaO /  $P_2O_5$  ( inférieure à 1,65 ) et la teneur en cadmium (inférieure à 20 ppm) [3].

La présence du MgO dans le phosphate naturel constitue un handicap majeur lors de la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique de voie humide . Ses aspects négatifs principaux peuvent se résumer par :

- ◆ Une augmentation de la viscosité de l'acide phosphorique accentuée par une présence de Fe et Al .
- ◆ Une précipitation sous forme de polyphosphates du type  $(Mg, FeH_2P_2O_7)$  et de fluorosilicates. Ces précipités renfermant aussi du gypse sont principalement à l'origine des entartrages dans les réacteurs , tuyauteries, évaporateurs..., et entraînent ainsi des pertes en phosphore .
- ◆ Du fait que les composés magnésiens sont solubles dans l'acide phosphorique , des difficultés apparaissent dans la fabrication et la formulation des engrais lors de la neutralisation et de la granulation , ce qui aura pour effet une augmentation du taux d'insolubilité de ces engrais dans l'eau et citrate liée à la formation de composés insolubles pénalisant d'autant la qualité de l'engrais marchand [ 4 ] .

Quant au rapport  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ , il est en relation directe avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la conversion du phosphate en acide phosphorique, il varie de 1,35 à 1,62 pour les principaux phosphates marchands correspondant à des consommations d'acide sulfurique à 100% de 2,40 à 2,90 tonnes par tonne de  $\text{P}_2\text{O}_5$  traitée [ 3 ].

Dans la pratique commerciale courante, ces teneurs (  $\text{MgO} \leq 0,8\%$ ,  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 \leq 1,65$ ,  $\text{Cd} \leq 20$  ppm,  $\text{P}_2\text{O}_5 > 30\%$  ) sont généralement considérées comme valeurs limites au delà desquelles le produit marchand est de plus en plus pénalisé allant jusqu'à la possibilité d'une mévente. Ainsi il apparaît plus évident d'accentuer les recherches en amont du problème pour une amélioration du concentré marchand.

L'objectif principal de notre travail est donc de définir un procédé de traitement d'un minerai de phosphate algérien provenant du gisement de Djebel -Onk ( Tébessa ) et l'étude de son influence sur la réduction du taux de Cd.

Avant d'entamer l'objectif fondamental de ce mémoire, une étude sur la contamination des sols et des plantes par le Cd provenant essentiellement des engrais phosphatés a été menée dans l'esprit d'une confirmation et de mise à nu de cette problématique existante. Cette étude consiste principalement à étudier l'influence de l'application d'engrais phosphatés ainsi que d'autres facteurs propres au sol soient, sa nature, son pH et son taux de matière organique, sur l'accumulation du Cd dans les sols et les plantes.

La deuxième partie de notre travail expérimental va être donc consacrée à l'étude de l'influence de traitement thermique sur l'enrichissement du minerai de phosphate et la réduction du taux de cadmium, et plus précisément à trois modes de chauffage soient ;

- La calcination des phosphates dans des lits fluidisés.
- Application des micro-ondes.
- Influence d'une nouvelle technologie : le chauffage mixte.

## **INTRODUCTION :**

La contamination des sols par les métaux lourds est un problème que l'on observe régulièrement dans de nombreux sites agricoles .

Les métaux existants dans les fertilisants phosphatés tels que ; Cd, As , Pb et Hg... sont considérés comme l'une des sources majeurs de cette contamination. Ces métaux sont capables d'interagir avec le sol par les phénomènes ; d'adsorption , de complexation ou de précipitation, d'être piégés dans les organismes vivants, si bien qu'ils participent à des équilibres de rétention et de relargage, en fonction des données du milieu. Leur action néfaste se manifeste par une toxicité c'est à dire qu'ils agissent directement sur les êtres vivants végétaux ou animaux en provoquant des troubles de comportement, de reproduction, de croissance pouvant entraîner leur mort. Parmi ces métaux , le cadmium semble être le plus dangereux . Par son effet cumulatif , le cadmium se concentre dans les produits agricoles destinés à la consommation humaine, ainsi l'homme est exposé directement et indirectement à un risque sanitaire provoqué par la présence constante du cadmium dans la chaîne alimentaire[1,2].

### **I. 1 / GENERALITES SUR LE CADMIUM :**

Le cadmium est un métal relativement rare que l'on rencontre dans la lithosphère presque toujours en association avec le zinc, mais aussi avec le plomb. La concentration moyenne de la croûte terrestre est de l'ordre de 0.15 mg/kg ce qui représente pour l'ensemble de la lithosphère continentale une contenance de 100 à 200 .10<sup>9</sup> tonnes de cadmium. Dans les océans, la concentration moyenne en Cd est de 1 µg/kg, ce qui représente pour le volume océanique mondial une contenance de 150.10<sup>6</sup> tonnes de cadmium[ 5 ].

La concentration en cadmium de la lithosphère est de 0,18 ppm. Les travaux de WINOGRADOW en URSS sur différents types de sol ont montré une concentration en cadmium relativement plus importante en surface (0.01-0.2ppm) qu'en profondeur (0.01-0.07 ppm)[5, 6 ].



Les réserves de cadmium étant particulièrement dispersées, seule une faible proportion de celles-ci est exploitable à l'heure actuelle. Il n'existe pas de minerai pur de cadmium. On ne connaît qu'un seul composé défini de ce métal contenant 76% de cadmium - métal, la greenockite qui est un sulfure de cadmium de couleur jaune. C'est un métal rare que l'on ne rencontre que dans des endroits bien localisés, en Ecosse, en Bohême et en Pennsylvanie[ 7 ].

Le cadmium se trouve naturellement sous forme de blende, de carbonate et d'oxyde, presque toujours en association avec la blende de zinc (0.1-0.2% Cd) et avec la calamine (0.5% Cd). La spharilite qui est aussi un sulfure de zinc, comme la blende, contient 0.1 à 1% en poids de cadmium et quelquefois même 5%. Il existe également des gisements de cadmium, importants au point de vue économique, associés à des minerais de plomb et de cuivre.

La production de cadmium (minerais et métal) est en relation directe avec la production de zinc. Les statistiques mondiales donnent la moyenne de 3,4 kg de cadmium par tonne de zinc élaboré . La production mondiale minière de cadmium était en 1973, supérieure à 14 milliers de tonnes, les U.S.A produisant 40% de la production totale. Les autres pays producteurs sont l'URSS, le Canada, le Japon , la Belgique, le Mexique et l'Australie. La production de cadmium métal au Etats Unis se situait ces dernières années à environ 5200 tonnes par an. La production de la France était plus de 450 tonnes[7,8].

En ce point , une parenthèse devrait être ouverte pour mettre en lumière l'impact sur l'environnement des énormes poussières de métal émises par ces raffineries dans l'atmosphère et déposées par la suite sur les sites agricoles en addition avec les quantités apportées par l'application excessive d'engrais phosphatés .

### **I. 1. 1 / PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CADMIUM:**

Le cadmium, est de masse atomique 112,41 g/mole. A l'état pur, il se présente comme un métal blanc, très mou, flexible, malléable et très ductile. Il fond à 321°C et bout à 766°C, sa densité est de 8.65 [9].

Les propriétés chimiques du cadmium et de ses composés sont très voisines de celles du zinc. Il n'est pas attaqué par les alcalins et l'eau salée, mais se dissout lentement dans les acides faibles.

Le cadmium possède des propriétés réductrices. Il se combine directement avec les halogènes, l'oxygène et le soufre. Il forme des alliages avec le cuivre, l'argent et d'autres métaux, ces alliages étant de bons conducteurs électriques.

Les chlorures, nitrates et sulfates de cadmium sont très solubles dans l'eau, tandis que les carbonates et hydroxydes sont insolubles ce qui entraîne une précipitation du cadmium lors d'une élévation de pH.

### **I. 1. 2 / DOMAINE D'UTILISATION :**

En raison de ses propriétés physico-chimiques, le cadmium est appliqué dans différents domaines industriels.

- ***Industrie de revêtements :***

le cadmium est utilisé depuis de nombreuses années dans l'industrie des revêtements, principalement sur acier et dans les applications électriques ou électroniques.

- ***Fabrication d'alliages :***

le cadmium entre dans la composition de nombreux alliages, tels que, les bâtons de soudure au cadmium, constitués de cadmium et de zinc, qui sont utilisés pour souder l'aluminium, ou encore les alliages cadmium-zinc-cuivre pour la fabrication de câbles électriques.

- ***Industrie des pigments :***

les sels de cadmium sont utilisés par les usines de fabrication de pigments car combinés à divers additifs, il couvrent une gamme de couleurs allant du jaune citron au marron foncé.

### **DIVERS :**

- Le cadmium est utilisé comme stabilisant dans l'industrie des matières plastiques, les mélanges de sels de cadmium et de baryum conférant aux PVC une stabilité thermique tant immédiate que de longue durée. Du fait de la toxicité des composés du cadmium, leur utilisation n'est pas autorisée pour les emballages plastiques de produits alimentaires.

- Caoutchouc, pneumatique : l'oxyde de cadmium est utilisé comme agent de vulcanisation du caoutchouc.

- Enfin, le cadmium, combiné au nickel est utilisé dans la fabrication des accumulateurs électriques.

### I. 1. 3/ EFFETS BIOLOGIQUES DU CADMIUM :

#### I.1. 3. 1 / Effets biologiques sur la flore et la faune aquatiques :

##### I.1. 3. 1. 1 / Effets biologiques sur les algues :

MOSHE et al., ont étudié l'influence de la présence d'ions métalliques sur la croissance des chlorelles en bassin d'oxydation. Comme le montre la figure (I.1), la concentration en ion métallique qui occasionne une réduction de la croissance des chlorelles de 50% après trois jours d'exposition est de 7 mg/l pour le zinc, 3 mg/l pour le cuivre, 2 mg/l pour le nickel, 1,5 mg/l pour le chrome, alors qu'elle n'est que 1 mg/l pour le cadmium. De ce fait, on constate qu'une faible quantité en cadmium peut perturber la croissance des algues[10].

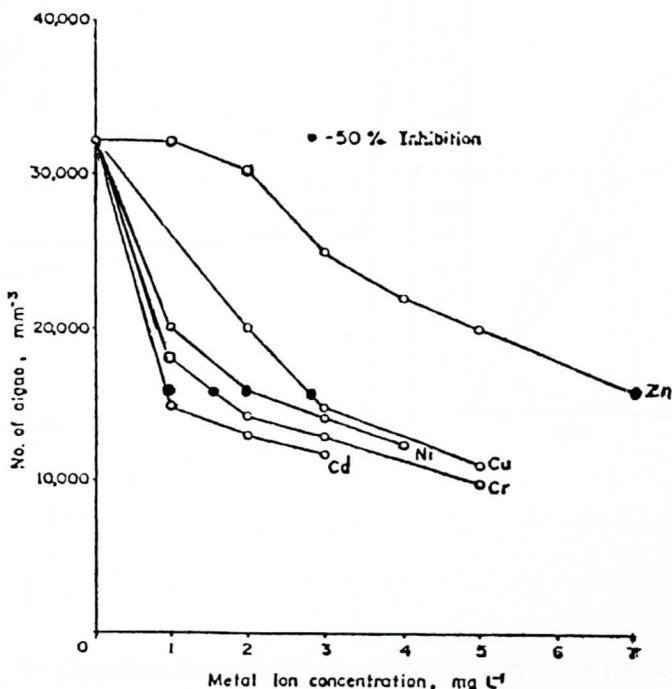


Figure I. 1 : Influence des ions métalliques sur la croissance des algues [10].

### I.1. 3.1.2/ Effets biologiques sur les micro-organismes :

Le cadmium présente un effet toxique vis-à-vis des protozoaires et des bactéries. Selon CARTER et CAMERON, le cadmium est bien plus toxique que d'autres métaux pour les protozoaires, car de tous les métaux testés vis-à-vis de ces organismes, l'ordre décroissant de toxicité est le suivant :  $Cd > Hg > Co > Zn > Pb$  [11].

D'après les courbes de toxicité reportées dans la figure (I.2), pour une concentration d'élément métallique de 6,67 mg/l, le temps nécessaire pour obtenir 50% de mortalité des organismes est de 72 heures pour le zinc alors qu'il n'est que  $\frac{3}{4}$  d'heure pour le cadmium. D'autre part, le cadmium à une concentration de 1,67 mg/l cause une mortalité de 50% en moins de 24 heures.

CENCI et MOROZZI ont étudié la toxicité des ions  $Cd^{2+}$  et  $Cd(CN)_4^{2-}$  vis-à-vis de la population microbienne des boues activées. Les deux ions testés ont un effet inhibiteur sur la croissance des organismes, l'ion  $Cd^{2+}$  étant significativement plus toxique que l'ion  $Cd(CN)_4^{2-}$  à concentrations égales [12].

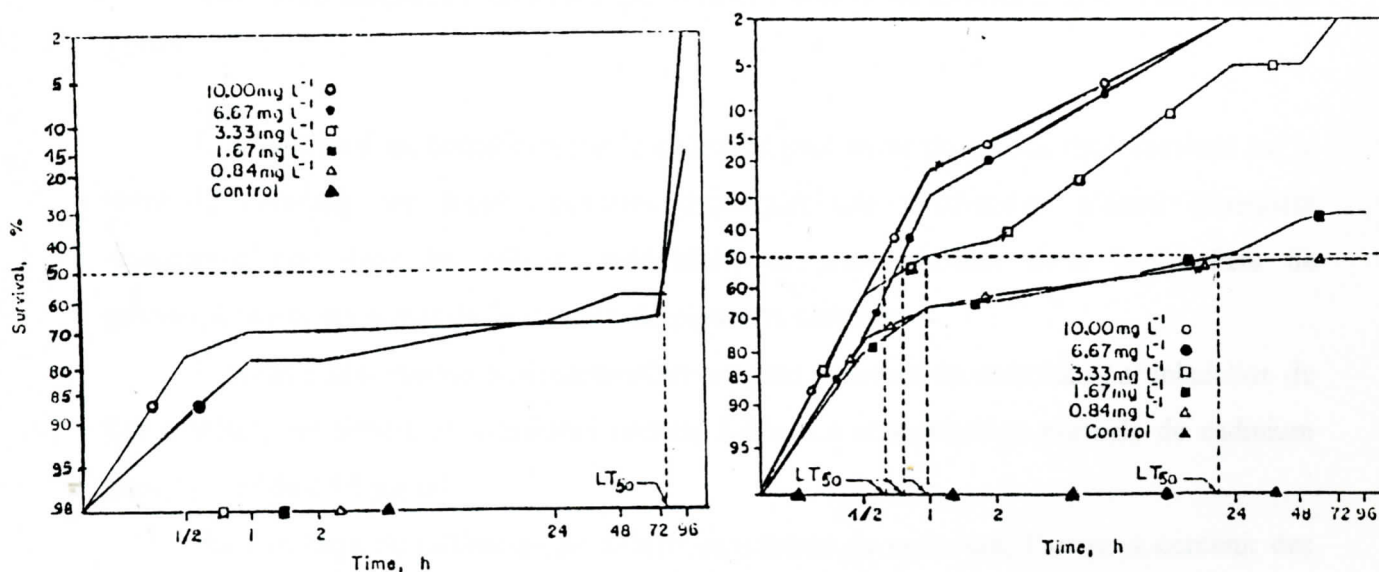


Figure I. 2 : Courbes de toxicité des micro-organismes par le cadmium et le zinc [11].  
( a ) : Zn, ( b ) : Cd.

### V.1. 3. 1. 3/ Effets biologiques sur les poissons :

Parmi tous les organismes aquatiques, ce sont certainement les poissons qui sont les plus sensibles au cadmium. La sensibilité des poissons varie selon l'espèce, l'âge et la condition de vie des organismes, ainsi des caractéristiques physico-chimiques de l'eau. Pour la plus part des poissons testés, la concentration létale du cadmium se situe entre 0.01 mg/l et 10 mg/l [13]

Le cadmium est plus toxique en eau douce qu'en eau dure. Pour une dureté de 12 mg/l de CaCO<sub>3</sub>, la concentration létale de 50% d'organismes en 48 heures pour la truite arc en ciel est de 0.06 mg/l de cadmium alors qu'elle est de 5 mg/l pour une dureté de 300 mg/l CaCO<sub>3</sub>[14].

### **I. 1. 3. 2 / Effets biologiques pour l'homme :**

Vis-à-vis de l'homme, le cadmium est considéré comme un élément non essentiel et présentant pour celui-ci des effets toxiques très sérieux à faible dose.

#### I. 1. 3. 2.1 / Sources d'exposition :

Les trois principales sources d'exposition de l'homme au cadmium sont : l'air, l'eau, les aliments.

#### Air :

L'inhalation d'air contaminé par le cadmium peut avoir de graves répercussions sur la santé de l'homme, les doses pouvant provoquer une intoxication n'étant cependant rencontrées que dans les milieux industriels, et principalement dans les ateliers de galvanoplastie et les usines de fabrication de pigments cadmiés.

L'homme non exposé professionnellement peut absorber du cadmium par inhalation de l'air ambiant, cet apport est considéré comme faible. La concentration normale de cadmium dans l'air est de 0,01 µg/m<sup>3</sup>.

Au voisinage de raffineries ou industries utilisant du cadmium, l'air peut contenir des quantités importantes de cadmium de l'ordre de 100 fois celles rencontrées dans une atmosphère non contaminée. C'est ainsi qu'au Japon, dans la ville d'Annaka, où se trouve la plus importante raffinerie de zinc, la concentration de cadmium dans l'air est plus de 0.166 µg/m<sup>3</sup> [ 15 ].

### Eau :

L'homme peut absorber également du cadmium en buvant de l'eau contaminée. La concentration admissible de cadmium dans l'eau potable est de  $1 \mu\text{g/l}$  [ 15 ].

### Aliments :

Ce sont les aliments qui constituent la principale source d'apport de cadmium à l'homme et notamment les mollusques et crustacés marins qui peuvent concentrer de 10.000 à 100.000 fois le cadmium présent dans l'eau de mer (Cd dans les huîtres  $\leq 3.7 \text{ mg/kg}$ ).

La viande contient généralement des quantités de cadmium de l'ordre de  $0,5 \text{ mg/kg}$ , cependant les reins et le foie des animaux peuvent présenter des teneurs particulièrement élevées, du fait que le cadmium se concentre principalement dans ces organes. En Finlande, par exemple, il a été détecté des concentrations de cadmium dans la viande d'élan, pour des animaux âgés de 2 à 3 ans, réparties comme suite :

- Chair :  $0.59 \text{ mg/kg}$  poids frais
- Foie :  $1.50 \text{ mg/kg}$  poids frais
- Reins :  $8.05 \text{ mg/kg}$  poids frais

Les céréales peuvent contenir également des quantités importantes de cadmium. Des études réalisées en RFA sur 13 céréales ont montré que la concentration moyenne de cadmium était de l'ordre de  $0.16 \text{ mg/kg}$ . Dans le riz et le blé cultivés dans des zones polluées, le cadmium peut s'accumuler en quantité supérieure à  $1 \text{ mg/kg}$  [ 16 ].

### Tabac :

Le tabac peut contenir également du cadmium, tels le tabac de Virginie ( $2,1 \mu\text{g/kg}$ ) et le tabac grec ( $0.89 \mu\text{g/kg}$ ). Plus de 70% du cadmium contenu dans une cigarette passeraient dans la fumée, ce qui représente une source non négligeable de contamination pour les personnes fumant une vingtaine de cigarettes par jours .

### Autres :

L'emploi de vaisselle en émail ou céramique, ou encore décorée avec des vernies et peintures au cadmium, peut dans certaines conditions, libérer du cadmium dans les aliments conservés ou cuits dans cette vaisselle.

### I. 1. 3. 2.2 / Apport quotidien :

L'apport quotidien de cadmium est délicat à quantifier en raison des variations importantes de l'exposition de l'homme à la contamination cadmique selon le site géographique, ainsi que le régime alimentaire.

A titre d'indication, nous avons établi un tableau (Tableau I.1) à partir de données recueillies dans la documentation étudiée, les chiffres exprimés en microgrammes n'étant valables que pour des personnes non exposées professionnellement.

Tableau I.1 : Apport quotidien de cadmium (en microgramme ) [16].

	Aliments	Air	Eau	Tabac	Total
BROWERS et LAUWERYS	100 à 300	0 à 1,5	0 à 20	14 (20 cigarettes)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Non fumeur : 100 à 321,5</li><li>• Fumeur : 100 à 335,5</li></ul>
PISCATOR et NORDBERG	m ~ 50	2 à 10 (quand Cd dans air 0,1 à 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	----	2 à 4 (20 cigarettes)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Non fumeur : 52 à 60</li><li>• Fumeur : 54 à 64</li></ul>
OCDE	40 à 70	0,02 à 0,06 (quand Cd dans air 0,001 à 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1 à 2,5 (quand Cd dans eau ~ 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ )	2 à 4 (20 cigarettes)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Non fumeur : 41 à 72,5</li><li>• Fumeur : 43 à 76,5</li></ul>

Comme nous pouvons le constater, l'estimation de l'apport quotidien de cadmium varie considérablement d'un auteur à l'autre. Mais d'après plusieurs auteurs, la concentration « normale » de cadmium absorbée quotidiennement par l'homme serait de l'ordre de 60  $\mu\text{g}$ , la majeure partie de cet apport provenant des aliments.

### I.1. 3. 2. 3 / Effets toxiques :

#### • *Effets biologiques :*

Le mécanisme exact de l'action du cadmium sur le métabolisme humain n'est pas encore élucidé, mais tous les auteurs pensent qu'il s'agit d'une inhibition de l'activité enzymatique.

#### • *Effets sur les reins :*

Les lésions rénales sont très courantes chez les travailleurs professionnellement exposés au cadmium. Elles se manifestent généralement par une protéinurie. L'apparition d'une protéinurie chez l'homme correspond à une teneur en cadmium dans le cortex rénal d'environ 200 mg/kg. L'apparition de calculs dans les reins est également associée à une intoxication cadmique, et on observe également une glycosurie de type rénal.

- *Effets sur les os :*

Le cadmium ne s'accumule pas en quantité importante dans le tissu osseux et de ce fait n'a pas d'action directe sur celui-ci. Cependant, il perturbe de manière significative la régulation de la balance calcique et phosphorique dans l'organisme ce qui entraîne des répercussions sur l'ossature du corps humain.

- *Effets sur les poumons :*

Une exposition aiguë à de fortes concentrations de cadmium (principalement fumée d'oxydes de Cd) entraîne une pneumonie et un œdème pulmonaire particulièrement graves qui peuvent entraîner la mort. Pour l'homme, la dose fatale de cadmium dans les fumées est de l'ordre de 5 mg/m<sup>3</sup> pour une exposition de 8 heures. Une concentration de 1 mg/m<sup>3</sup> durant une exposition de 8 heures est considérée comme immédiatement dangereuse.

- *Effets carcinogènes :*

Une certaine prédominance des cancers chez les ouvriers professionnellement exposés au cadmium, laisse supposer que celui-ci peut avoir un effet carcinogène, mais cet effet n'est pas encore démontré.

- *Effets mutagènes :*

L'analyse des leucocytes de japonais atteints de la maladie Itai-Itai ont mis en évidence une fréquence plus élevée d'anomalies chromosomiques, et principalement de cassures de chromatides, que celle rencontrée chez des sujets sains.

- *Autres effets :*

Parmi les différents symptômes qui apparaissent chez les personnes exposées au cadmium, les plus spécifiques sont : la « dent jaune cadmique » et l'anoxie des voies respiratoires supérieures. On observe en effet une coloration jaune au niveau des canines et des incisives.



L'anoxie des voies respiratoires conduit souvent à une atrophie et une ulcération de la muqueuse nasale.

### **I. 1. 3. 2. 4 / La maladie d'Itai-Itai :**

Cette maladie est apparue pour la première fois en 1955 au Japon, dans le bassin de la rivière Jintsu. Cette rivière charriait les rejets d'une mine de zinc, plomb et cadmium. Les habitants de cette région se nourrissant de riz et de poissons et absorbaient quotidiennement des quantités de cadmium nettement supérieures à la dose normale. L'apport quotidien de cadmium par la nourriture et la boisson était de l'ordre de 600 µg, soit dix fois plus que l'apport normal, considéré comme étant sans danger pour l'homme. D'autre part une déficience en calcium et protéines dans le régime alimentaire favorisait l'absorption gastro intestinale du cadmium ingéré.

Les personnes atteintes de la maladie étaient presque exclusivement des femmes d'âge mûr ou d'âge avancé ayant eu plusieurs grossesses dans leur vie, 223 cas ont été dénombrés, dont 56 ont eu une issue fatale imputée certainement à l'intoxication cadmique. Les malades présentaient une excrétion de cadmium dans les urines nettement supérieure à la normale. Les signes cliniques de l'intoxication étaient les suivants :

- Ostéomalcie sérieuse.
- Néphrite chronique.
- Protéinurie et glycosurie prononcées.
- Aminoacidurie.
- Elimination accrue de calcium.
- Augmentation des taux de phosphatase alcaline du sérum.
- Anémie; déficience de fer dans le sang.
- Gastrite chronique : problèmes intestinaux, réduction de la fonction pancréatique.

Les taux de cadmium dans les tissus des malades ont été déterminés dans certains cas.

- Foie : 63,3 à 118,1 mg/kg de poids frais.
- Cortex rénal : 31,8 à 41,1 mg/kg de poids frais.
- Pancréas : 45,1 à 64,7 mg/kg de poids frais.
- Intestin : 1,7 à 12,5 mg/kg de poids frais.

## **I. 2 / LE CADMIUM DANS LES SOLS :**

Face à la pollution des sols par le Cd, différents organismes, publics ou privés, se sont investis dans la recherche visant à étudier l'accumulation du cadmium dans les sols et son transfert vers les plantes ainsi que les facteurs favorisant sa rétention dans les milieux, pour arriver enfin à la mise en place de techniques de surveillance et de protection de qualité afin de réduire la pollution.

### **I.2. 1 / PRINCIPALES SOURCES DE CONTAMINATION :**

HANSEN et TJELL ont rapporté que, au Danemark, l'utilisation des fertilisants phosphatés en plus de la précipitation atmosphérique sont les sources responsables de l'accumulation du cadmium dans les sols (figure I.3). D'autres recherches menées par ALLOWAY, KONSHANG et al. ont confirmé ces résultats [17, 18,19 ]. HOVMEND, a trouvé que les fertilisants phosphatés et la précipitation atmosphérique sont les principales sources d'apport du cadmium dans l'agriculture Danoise [ 20 ].

Ces dernières années, une étude confirmative est venu prêter main forte aux expériences car elle consiste en une estimation de l'évolution de l'accumulation du cadmium dans le sol avec l'application des engrais phosphatés durant une période de 45 ans (1945-1990) dans le sud-est de la Norvège (Figures I.4 et I.5 ). Il apparaît clairement que plus l'application de fertilisants phosphatés est excessive et plus l'apport de cadmium aux sols est accru [ 21 ] .

En parallèle une recherche menée sur l'extraction du métal par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et le DTPA de deux plantes ( des graminées ) , a montré que le taux d'extraction est directement lié à la teneur du métal dans l'engrais phosphaté appliqué ( Figure I.6) [ 22 ] .

Pour réaliser ces expériences , les chercheurs ont utilisé cinq fertilisants phosphatés différents ; P<sub>1</sub> , P<sub>2</sub> ,P<sub>3</sub> , P<sub>4</sub> et P<sub>5</sub> dont les caractéristiques sont illustrées sur le tableau I.2

A travers la figure I.6 , on constate que le taux maximum du cadmium extrait provient des plantes cultivées dans le site agricole fertilisé par l'engrais P<sub>4</sub> qui est un fertilisant NPK à grande teneur en cadmium ( 27 ppm) .

A l'issu de ces expérimentations, il ressort que l'apport du cadmium par les fertilisants phosphatés est remarquable et son accumulation dans le sol est donc confirmée.

Tableau I . 2 : Caractéristiques des engrais phosphatés [22]

Engrais	Caractéristiques
P1	Concentré (64 ppm Cd , 15,9 % P )
P2	$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \text{H}_2\text{O} + \text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$
P3	NPK (6,5 ppm Cd ; 15,7% N ; 7,2 %P ; 13,2 % K )
P4	NPK (27 ppm Cd ; 14,8 N ; 6,5 % P ; 14,6 % K )
P5	Control $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \text{H}_2\text{O}$

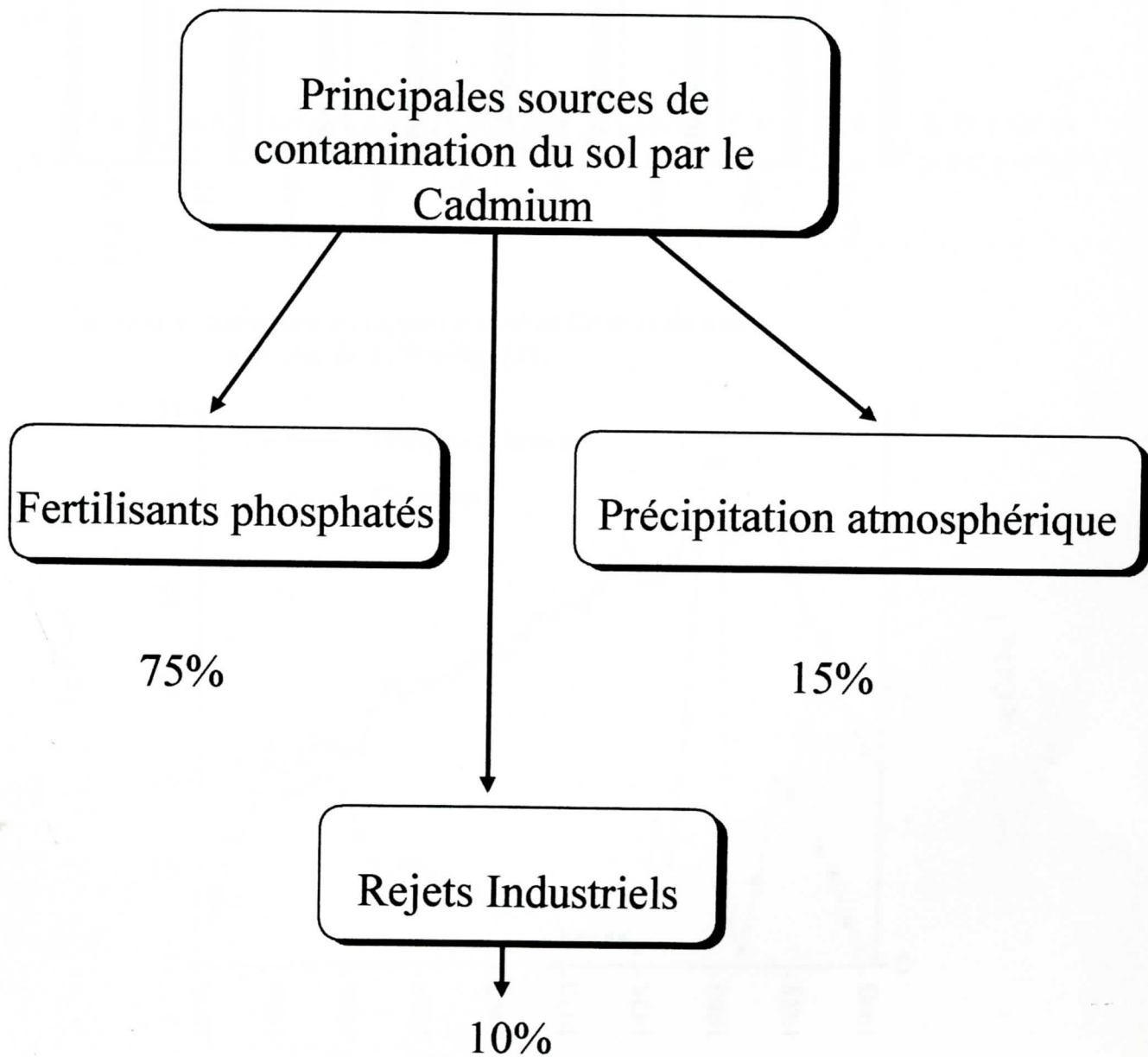
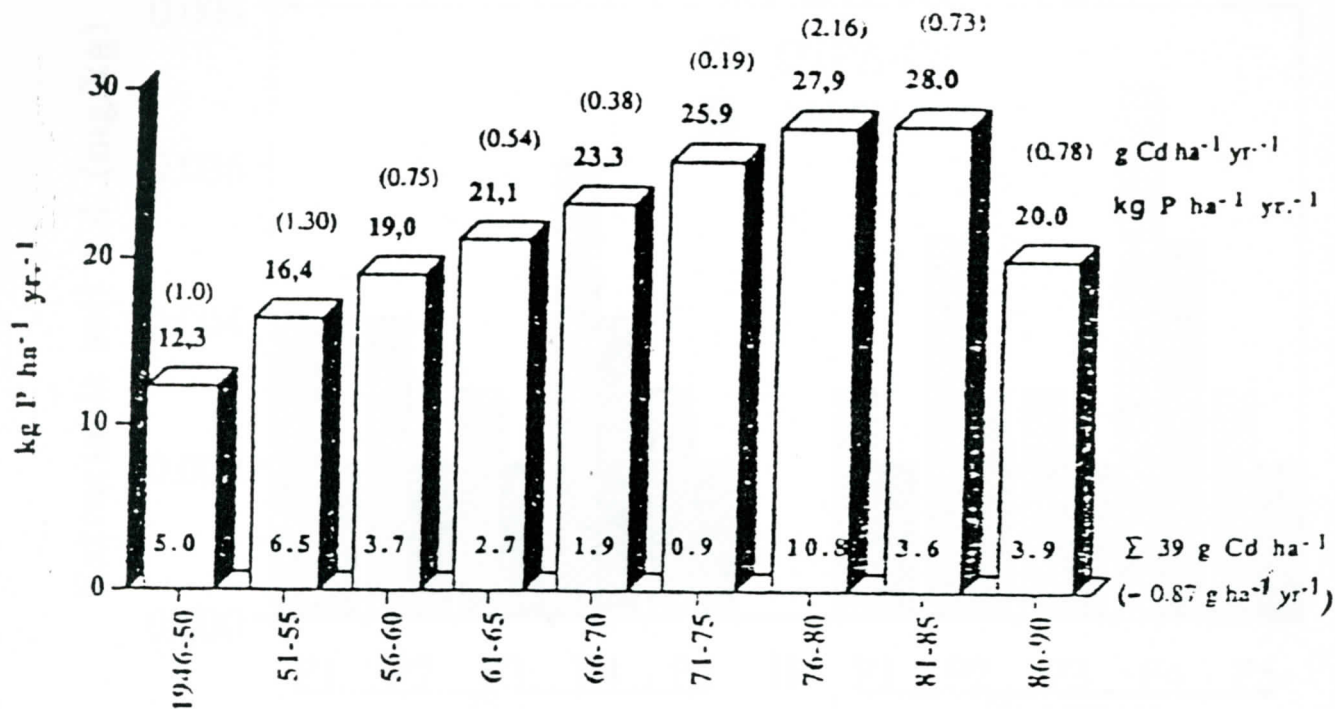
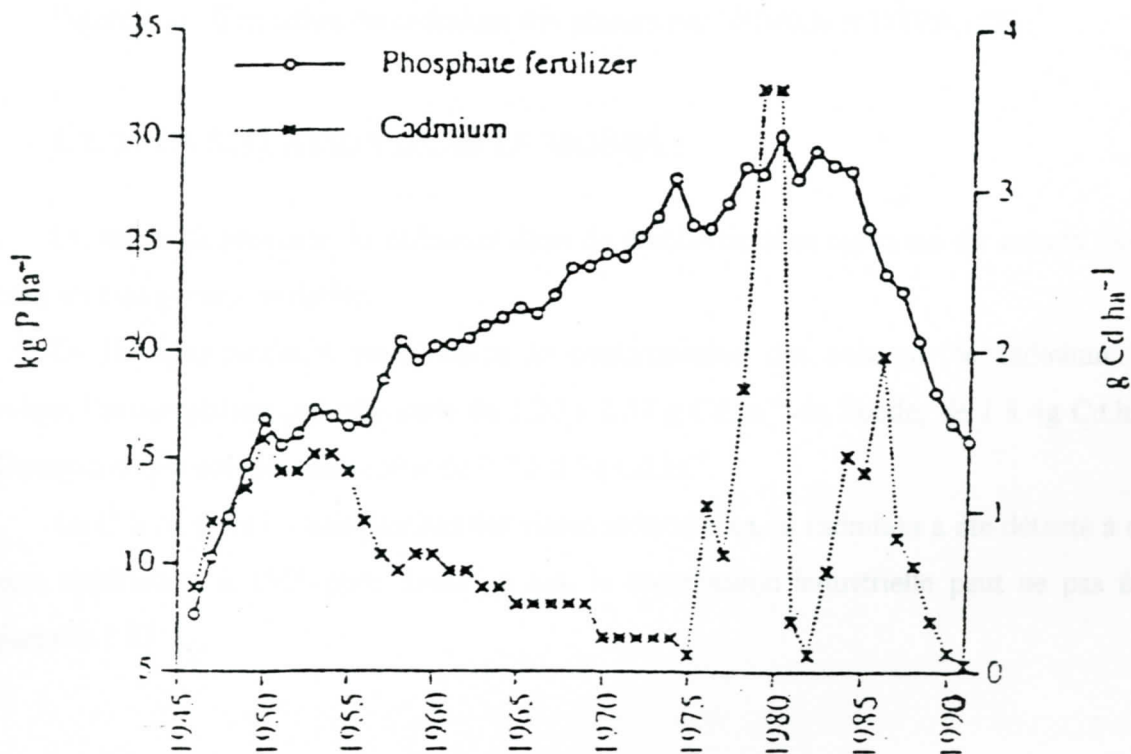


Figure I.3 :sources de contamination du sol par le cadmium.



FigureI.4: Estimation de l'apport annuel en Cd dans les sites agricoles de la Norvège [21].



FigureI.5 : Variation de la teneur en Cd dans les sols en fonction des quantités de fertilisants phosphatés appliqués dans l'agriculture Norvège [21].

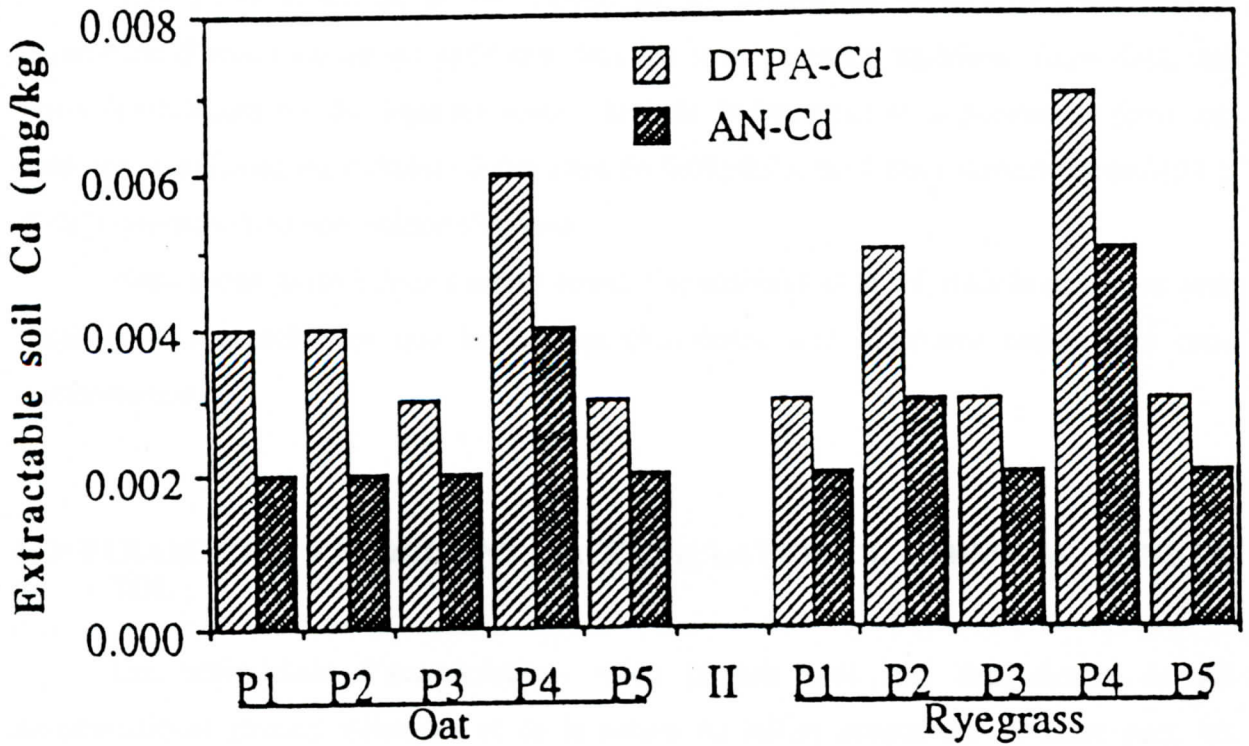


Figure I .6 : Extraction du cadmium des plantes par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et DTPA [22].

### I. 2. 2 / LA SITUATION DANS LE MONDE :

On relève la présence du cadmium dans de nombreux sites agricoles du monde où les teneurs sont en général variables.

En Europe, plusieurs pays notent la contamination des sols par le cadmium. En Norvège, l'accumulation annuelle varie de 1,20 à 2,57  $\text{g Cd}\cdot\text{ha}^{-1}$ , en Suède, de 1 à 4  $\text{g Cd}\cdot\text{ha}^{-1}$ , au Danemark, elle compte une teneur de 0.2 à 0.5  $\text{g Cd}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

Au U.S.A, dans les sols proches des zones industrielles, le cadmium a été détecté à des teneurs supérieures à 1500 ppm. Dans ce cas, la contribution industrielle peut ne pas être négligeable [ 23 ].

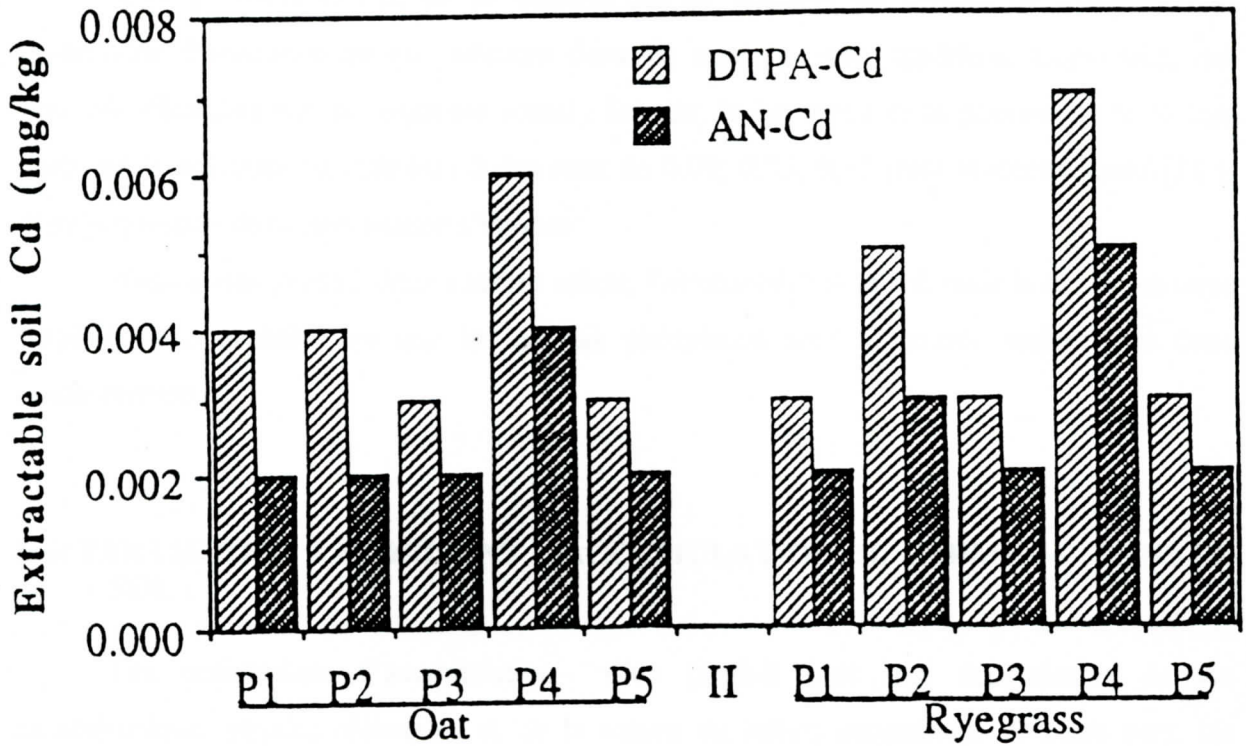


Figure I .6 : Extraction du cadmium des plantes par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et DTPA [22].

### I. 2. 2 / LA SITUATION DANS LE MONDE :

On relève la présence du cadmium dans de nombreux sites agricoles du monde où les teneurs sont en général variables.

En Europe, plusieurs pays notent la contamination des sols par le cadmium. En Norvège, l'accumulation annuelle varie de 1,20 à 2,57  $\text{g Cd}\cdot\text{ha}^{-1}$ , en Suède, de 1 à 4  $\text{g Cd}\cdot\text{ha}^{-1}$ , au Danemark, elle compte une teneur de 0.2 à 0.5  $\text{g Cd}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

Au U.S.A, dans les sols proches des zones industrielles, le cadmium a été détecté à des teneurs supérieures à 1500 ppm. Dans ce cas, la contribution industrielle peut ne pas être négligeable [ 23 ].

### **I. 2. 3 / LA SITUATION EN ALGERIE :**

Jusqu'à l'heure actuel, on ne dispose pas de données permettant de commenter le phénomène d'accumulation du cadmium dans les sites agricoles algériens. Cependant, des analyses effectuées sur des légumes soient : le maïs, la betterave et la pomme de terre, ont confirmé la présence du cadmium à des taux de 0,09; 0,25; 0,11 ppm respectivement [24 ], d'où la question de sa provenance s'impose.

Nous avons pensé à deux sources soient, l'atmosphère et le sol, mais la deuxième nous paraît la plus probable vu que les engrais phosphatés sont la source majeure de cette contamination.

### **I. 3/ PARAMETRES FAVORISANT L'ACCUMULATION DU CADMIUM DANS LE SOL :**

Les potentialités d'accumulation d'un produit sont très dépendantes de ses caractéristiques physico-chimiques et de la nature du milieu accumulant. D'autre part, les conditions du milieu peuvent considérablement influencer les mécanismes de réaction et corrélativement les quantités accumulées ainsi que les forces de liaison avec d'autres corps existants dans le milieu . Toutefois la rétention de cadmium dans les sols est influencée par plusieurs facteurs tels que ; les phénomènes d'adsorption et de désorption , le pH , la matière organique et la nature du sol ,et la précipitation atmosphérique .

#### **I. 3. 1 / LES PHENOMENES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION :**

##### **I . 3. 1. 1 / Définition :**

Considérons un corps solide comme le sol, plongé dans une solution contenant un soluté à une concentration donnée. Si cette concentration est modifiée au voisinage du solide , celui-ci est dit « adsorbant » et on parle « d'adsorption » . Ce terme n'est cependant pas opportun car les phénomènes mis en jeu entre le solide et le soluté ne correspondent pas forcément qu'à des phénomènes d'adsorption. En effet, au voisinage du solide, peuvent aussi se combiner des processus de dégradation, d'adsorption, de précipitation et de complexation. C'est pour cela qu'il serait plus juste de parler de phénomène de partage solide/solvant, au lieu d'adsorption proprement dite[25, 26 ].

### **I. 3. 1. 2 / Les types de liaisons mises en jeu dans l'adsorption :**

L'adsorption d'un produit sur un substrat, résulte d'une variété de forces d'attraction ou de répulsion de types distincts entre les molécules de soluté, de solvant et celles de l'adsorbant. Ces forces agissent en général de façon combinée, mais un type l'emporte sur les autres en étant prédominant dans la situation donnée du système.

Trois catégories de forces d'adsorption sont classiquement distinguées selon leur nature : physiques, électrostatiques, chimiques .

#### **I. 3. 1. 2. 1 / Les forces de nature physique :**

Les forces associées aux interactions entre les molécules de soluté et d'adsorbant polarisées sous forme de dipôles, sont communément qualifiées de forces physiques d'adsorption. Ce sont des liaisons du type VAN DER WAALS. Dans la plupart des cas, ces interactions sont de courte distance.

#### **I. 3. 1. 2. 2 / Les forces de nature électrostatique :**

Dans le cas où les molécules de soluté sont ionisées, apparaissent des forces d'attraction électrostatiques entre les charges localisées de soluté et d'adsorbant. Les liaisons sont donc de type ionique et se manifestent par des chaleurs de réaction bien supérieures à celle résultant d'une simple attraction physique.

#### **I. 3. 1. 2. 3 / Les forces de nature chimique :**

Les liaisons qui se créent entre les molécules de soluté et des groupements spécifiques de la surface d'adsorption ont les caractéristiques de véritables liaisons chimiques et libèrent une chaleur d'adsorption relativement élevée. Ces liaisons peuvent nécessiter une énergie d'activation et donc d'être favorisées par de plus hautes températures. Ce sont des liaisons de type liaison hydrogène ou des liaisons covalentes encore appelées liaison de coordination.



### I. 3. 1. 3 / Modèles phénoménologiques :

La distribution d'un soluté entre les phases solide et liquide d'un système environnemental donné, est souvent décrite par la mise en relation de la concentration du soluté adsorbé par unité de masse de solide et de la concentration de ce même soluté en solution à l'équilibre chimique du système.

La représentation graphique de cette relation pour une température donnée est ce que l'on appelle une isotherme d'adsorption.

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs a permis de reconnaître que les isothermes se divisent en cinq groupes présentés par la figure I. 7 [ 27 ] :

- L'isotherme de type I ( appelée souvent isotherme de Langmuir ) : représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement .
- Les isothermes de types II,III,IV et V impliquent la formation de couches polymoléculaires ,l'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique , mais les suivantes sont adsorbées physiquement [ 25, 26 ] .

En dernier lieu , on conçoit que pour l'élimination des polluants à l'état de traces , il est nécessaire de choisir des adsorbants tels que les isothermes de type I et II soient réalisées.

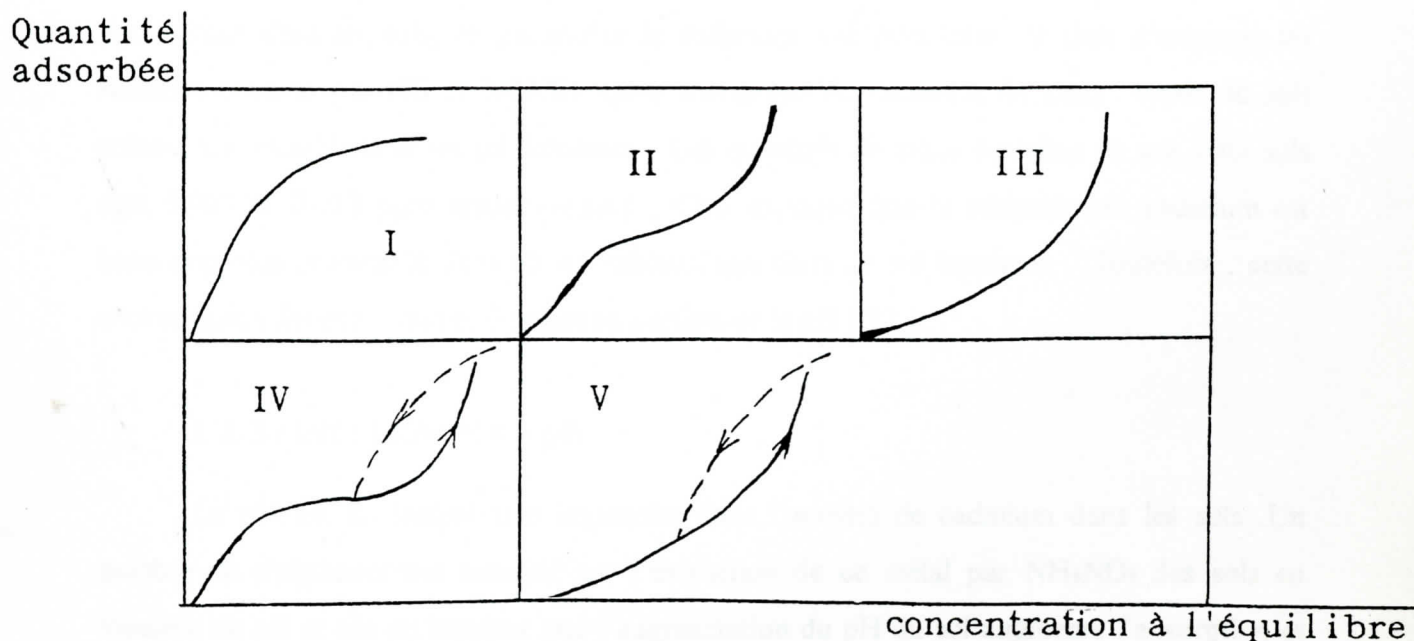


Figure I. 7 : Différents types d'isothermes.

Conjointement, un certain nombre de modèles conceptuels ou empiriques ont été développés pour décrire ces isothermes. Dans notre travail seul le modèle de FREUNDLICH est considéré du fait de sa simplicité et de sa fréquente utilisation dans le cas de solutions .

♦ **Modèle de FREUNDLICH :**

FREUNDLICH a proposé un modèle qui correspond à un ajustement sur des séries d'observations. C'est une fonction puissance exprimée par :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

$Q_e$ : quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$ : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

$K_f$ : coefficient de FREUNDLICH.

$1/n$ : constante indiquant la force de la relation.

### **I. 3. 2 / INFLUENCE DE LA NATURE DU SOL :**

Divers travaux ont été menés en laboratoire pour évaluer les propriétés d'accumulation des métaux dans les sols, en particulier le cadmium. On peut citer à titre d'exemple les résultats obtenus par HE et SINGH après extraction du cadmium de deux types de sols soient ; un sol sableux et un sol limoneux . Les quantités de métal extraites de ces deux sols sont 0,007 et 0,012 ppm respectivement . Ceci explique que la rétention du cadmium est beaucoup plus prononcée dans un sol sableux que dans un sol limoneux . Toutefois , cette accumulation dépend d'autres facteurs en particulier le pH [ 22 ].

### **I. 3. 3 / INFLUENCE DU pH :**

Le pH est un facteur très important dans l'activité de cadmium dans les sols .Un nombre de chercheurs ont travaillé sur l'extraction de ce métal par  $NH_4NO_3$  des sols en fonction du pH et ont pu montrer que l'augmentation du pH du sol augmente l'adsorption et diminue l'extraction ( Figure I.8 ). En effet les teneurs extraites d'un sol limoneux à des pH de ; 4,97 , 5,89 et 6,80 étaient de 0,022 , 0,01 et 0,002 respectivement [ 22, 28 ].

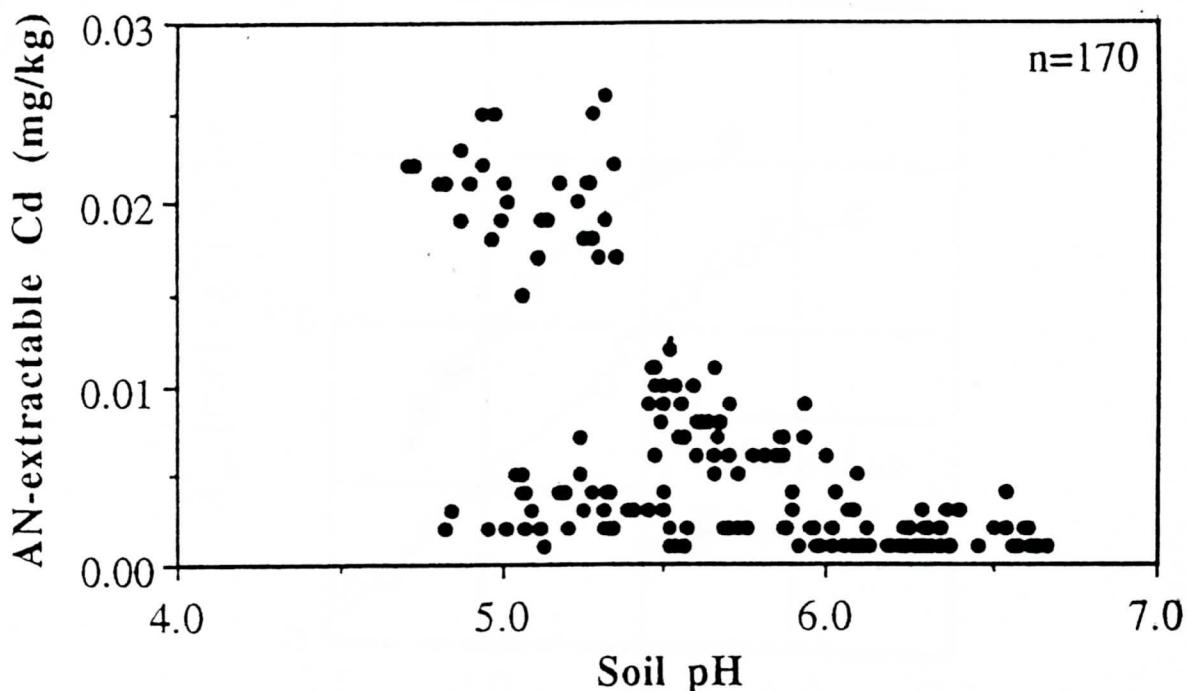


Figure I . 8 : Influence du pH sur l'extraction de cadmium d'un sol par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [22].

### I. 3. 4 / CONTRIBUTION DE LA TENEUR EN MATIERE ORGANIQUE DU SOL :

Le sol contient une diversité de substances minérales et organiques. Parmi les constituants de la matière organique du sol responsables de la rétention du cadmium, les substances humiques peuvent être un facteur principal, du fait de leurs groupements hydroxyles et carboxyles. Les caractéristiques acido-basiques de ces groupements fonctionnels contribuent à la formation de charges électriques, à la surface du sol, favorisant ainsi la rétention des métaux [ 29 ].

A ce niveau, SEKI et SUZUKI pensent qu'il est important de relativiser le rôle de la matière organique en particulier, les acides humiques, avec la rétention des métaux dans les sols du fait des résultats obtenus lors d'une adsorption en solution du cadmium et du plomb sur un acide humique à différents pH (Figure 1.9) [ 30, 31 ].

Cette étude montre donc que le cadmium forme des complexes avec des fractions acides des substances humiques à des pH normalement trouvés dans les milieux naturels.

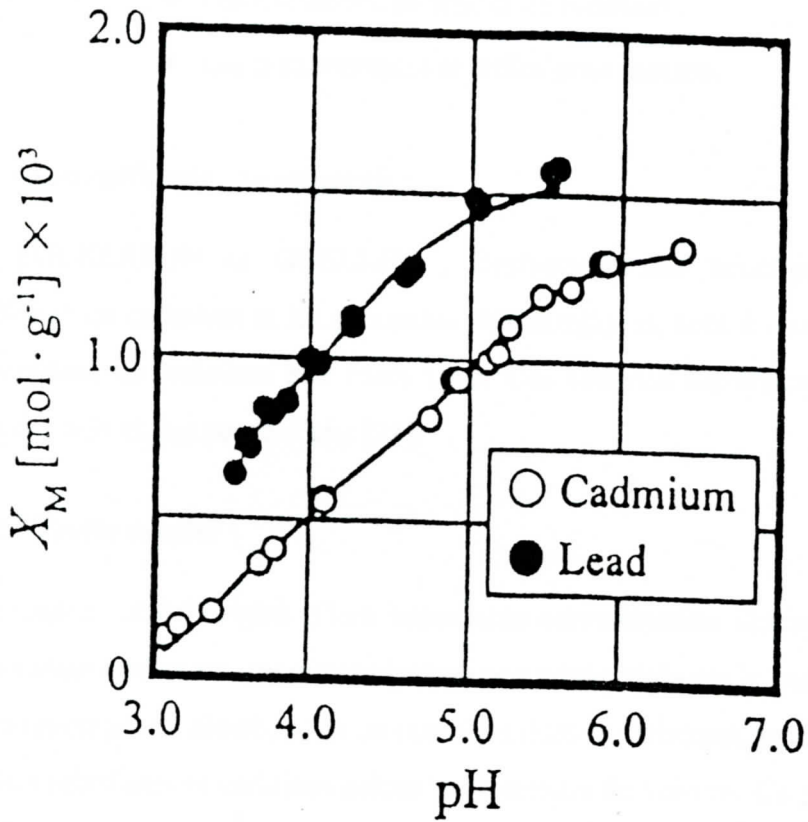


Figure I . 9 : Influence du pH sur la complexation du Cd et Pb par un acide humique [30].

### I. 3. 5 / CONTRIBUTION DE LA PRECIPITATION ATMOSPHERIQUE :

Toutes les émissions de cadmium dans l'atmosphère se trouvent à plus ou moins long terme, pour une certaine part, dans les sols.

SINGH et al., dans une étude sur l'apport du cadmium par l'atmosphère au centre et au sud de la Norvège, trouvent que la contribution de l'atmosphère dans la rétention du cadmium par les grains d'avoine et les racines de carottes est de 50 et 20%, respectivement. D'autre part, ils estiment que la déposition atmosphérique du Cd, en Norvège, compte une teneur d'environ  $1.5\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\text{an}^{-1}$  [ 21 ].

Les principales sources d'émission sont :

- Les mines de zinc et de plomb.
- Les raffineries de zinc et de cadmium.
- Les pneumatiques et huiles pour moteur.

#### **I. 3. 5. 1 / Les raffineries de minerais :**

D'après FULKERSON et GOELLER , l'extraction des minerais contenant du cadmium, le raffinage du cadmium et les processus métallurgiques, sont à l'origine de plus de la moitié des émissions de cadmium aux Etats Unis. Ces activités entraînent également une pollution directe des sols et des cours d'eau [21].

#### **I. 3. 5. 2 / Trafic routier :**

Le trafic routier est à l'origine d'une importante contamination atmosphérique par le plomb mais on constate également une contamination non négligeable par le cadmium. Le cadmium, contrairement au plomb, n'est pas contenu dans le carburant, mais dans les huiles de diesel, les huiles lubrifiants et certaines pièces des moteurs de voiture. Ce métal se dépose sur les routes et les sols agricoles proches et peut même être entraîné vers d'autres sols par les eaux de ruissellement [32, 33 ].

Enfin, d'une certaine manière, la précipitation atmosphérique est un contributeur important dans l'accumulation du cadmium dans les sol, les plantes et les eaux superficielles.

#### **I. 4 / TRANSFERT DU CADMIUM DU SOL VERS LES PLANTES :**

Un grand nombre d'études a été mené par plusieurs chercheurs afin d'interpréter les variations des teneurs en cadmium dans les sols et dans les plantes.

D'après MORTVEDT , un apport en cadmium de 0.3 à 1.2 g.ha<sup>-1</sup> par an, vers les sols à partir des engrais phosphatés n'augmente pas la concentration du cadmium dans les plantes. Ainsi, il a pu estimer que pour une application d'un fertilisant phosphaté contenant 10 ppm de cadmium, la rétention du cadmium par les plantes est négligeable [ 34 ]. Par ailleurs, SINGH a confirmé qu'une application d'un fertilisant NPK (40 ppm Cd) avec un apport de 30 mg P/kg

de sol (P : phosphore) n'augmente pas la teneur en cadmium dans l'avoine et le colza. D'autre part, le même fertilisant mais avec un apport de 90 mg P/kg de sol augmente la teneur en cadmium dans la totalité des plantes[ 35 ].

Une autre étude menée par HE et SINGH a montré que l'utilisation de fertilisants NPK avec des teneurs élevées en cadmium (417 mg Cd / kg P) entraîne une élévation remarquable de la concentration du cadmium dans l'avoine, les carottes et les laitues. Cette élévation est négligeable pour le même fertilisant avec une teneur plus faible en cadmium (100 mg Cd/kg P) [ 36 ].

Finalement, ces précisions mettent en lumière la difficulté que l'on rencontre à déterminer une norme pour le cadmium à exiger dans le marché international de fertilisants phosphatés. En dépit de cela, certains pays ont limité la teneur en cadmium dans leurs sites agricoles (Tableau I.3). Toutefois, récemment une norme internationale a été établie et elle est estimée à 2mg/ kg de sol, soit un équivalent de 6 kg.ha<sup>-1</sup>[ 37 ] .

Tableau I .3 : Valeurs limites du cadmium proposés dans le sol [ 38 ].

FRG	La concentration du « Cd » tolérable	3 mg Cd / kg sol
U.K	Sol non contaminé	0-1mg Cd / kg
	Sol légèrement contaminé	1-3 mg Cd / kg
	Sol contaminé	3-10 mg Cd / kg
	Sol plus contaminé	10-50 mg Cd / kg

FRG : Allemagne Fédérale.

U.K : Grande Bretagne.

# **CHAPITRE II**

## ***LES PHOSPHATES ET L'AGRICULTURE***

## INTRODUCTION

Pour satisfaire les besoins alimentaires des populations, il faudrait développer l'agriculture c'est à dire fournir aux plantes, et dans leur environnement immédiat toutes les substances nutritives indispensables à leur croissance. Parmi ces substances, le phosphore joue un rôle fondamental au niveau du métabolisme des plantes tout en améliorant l'état énergétique des cellules végétales.

### II.1 MINERALOGIE DES PHOSPHATES NATURELS :

Dans l'ordre d'abondance, le phosphore se situe au onzième rang des éléments de l'écorce terrestre. C'est un élément trace pour de nombreuses roches puisqu'il ne représente que 0,1% de la lithosphère. On trouve plus de deux cents minéraux phosphatés naturels bâtis à partir du radical  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , les cations combinés les plus fréquents étant indépendamment de H, OH ou  $\text{H}_2\text{O}$ , le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ), l'aluminium, le calcium et le manganèse.

- Les minéraux phosphatés les plus abondants appartiennent au groupe de l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ . Dans les roches ignées et métamorphiques, l'espèce minérale la plus commune est la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , dans les roches sédimentaires, c'est le carbonate fluorapatite dont la formule peut s'écrire :

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3\text{F})_x(\text{F}, \text{OH})_2$ , dans laquelle x est généralement voisin de 1 [ 39 ].

- Certaines apatites sédimentaires admettent une substitution assez marquée de  $\text{PO}_4$  par  $\text{SO}_4$ , apparemment associée à un remplacement de Ca par Na.

On peut noter aussi, pour les apatites, les substitutions suivantes :

- Ca par Sr, Mn Pb, Mg, Ba, Zn, ...
- $\text{PO}_4$  par  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{VO}_4$ ,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{BeO}_4$ , ...
- F par OH, Cl, Br, I et peut être O.

On peut donc s'attendre à rencontrer dans les phosphates naturels un éventail assez ouvert d'éléments traces.



## **II. 2 / TYPES DE PHOSPHATES :**

La majorité des phosphates naturels exploités sont des phosphates de calcium. La teneur du minerai brut ou des concentrés marchands est évalué en  $P_2O_5$  % ou selon une habitude encore bien ancrée, en équivalent en phosphate tricalcique  $Ca_3(PO_4)_2$  bien que les phosphates ne se présentent généralement pas sous cette forme, on parle alors de teneur BPL (Bone Phosphate of Lime) ou TPL (Tricalcium Phosphate of Lime) qui s'obtient en multipliant la teneur  $P_2O_5$  par 2,185 [39].

Devant une insuffisance en phosphore d'origine animale et végétale (guano, fumier), les gisements de phosphates minéraux constituent, à partir de la fin du 19<sup>ième</sup> siècle, la source complémentaire en  $P_2O_5$  pour devenir très rapidement, en fonction des besoins croissants, la source principale.

Dans les phosphates minéraux, il y a lieu de distinguer entre les phosphates d'origine sédimentaire et les phosphates d'origine ignée.

### **II. 2. 1 / MINERAIS D'ORIGINE GUANO :**

Ces minerais, qui sont issus de la réaction de déjections d'oiseaux et dans certains cas, de chauve-souris sur les roches réceptrices, ont une importance économique loin d'être négligeable, car ils sont très riches en phosphate et contiennent peu d'impuretés. De ce fait, le traitement est très simple et consiste en un criblage pour éliminer de gros blocs stériles, un concassage, des classements granulométriques et un séchage avant expédition. Les minerais principalement exploités sont à Nauru, île Océan, Curacao, île Christmas [3].

### **II. 2. 2 / MINERAIS SEDIMENTAIRES :**

Les phosphates sédimentaires présentent des aspects et des teintes très variées qui les rendent souvent difficiles à reconnaître macroscopiquement. Ils se présentent sous forme de grains de taille variée, de coprolithes, d'oolithes, de débris de dents ou d'os et de débris de fossiles divers. Ces minerais constituent environ 96% des ressources mondiales et fournissent environ 79% à 80% des concentrés marchands. Les principaux gisements exploités sont situés au Maroc, Tunisie, Jordanie, Togo, Algérie (Djebel-Onk), USA, URSS, etc .

### **II. 2. 3 / MINERAIS D'ORIGINE IGNEE :**

Ces minerais sont à gangue principalement silicatée ou carbonatée présentant une bonne aptitude à l'enrichissement par flottation car ils sont constitués d'apatite peu substituée et de minéraux de bonne cristallinité donnant après broyage des particules de surface spécifique et rugosité faibles.

Les principaux gisements actuellement exploités sont localisés en Russie (Khibiny), Afrique du sud (Palabora), Vietnam, Brésil (Jacupiranga), Chine, etc [3].

### **II. 3 / TRAITEMENT DES PHOSPHATES :**

Le traitement des minerais de phosphates a pour objectif principal, la production de concentrés utilisables dans l'industrie des engrais pour la fabrication d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés.

Les techniques de traitements sont adaptées au type de minerais à traiter, mais impliquent généralement des procédés tels que le broyage et la classification granulométrique, le débouillage, la flottation, le dépoussiérage et la calcination.

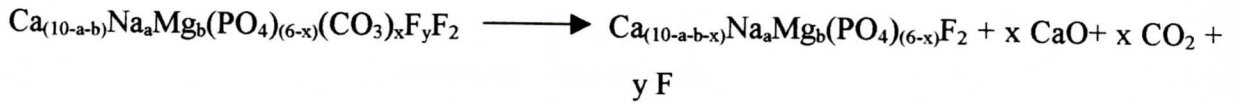
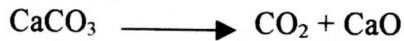
Dans cette étude, on s'est consacré aux traitements thermiques et plus précisément à la calcination classique et pour la première fois, le chauffage micro-onde.

#### **II. 3. 1 / CALCINATION :**

La calcination des phosphates sédimentaires comme technique d'élimination de la gangue carbonatée n'est employée que dans quelques pays : Djebel-Onk (Algérie), Akashat (Irak), Hamrawein (Egypte), etc.

C'est un procédé basé sur la dissociation par voie thermique des carbonates de l'exogangue et de l'endogangue, dans un domaine de température compris entre 700 et 1000 °C,

correspondant à la décarbonatation endothermique de la dolomite, puis de la calcite et à la conversion de la francolite en fluorapatite :



Ce procédé comporte généralement trois étapes :

- Prétraitement par voie humide pour éliminer les minéraux porteurs des oxydes clinkérisables,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .
- Calcination à la température nécessaire à la dissociation des carbonates de l'exo et de l'endogangue.
- Post traitement combinant ; hydratation de la chaux (extinction) par voie humide (en pulpe) ou par voie sèche (extinction par la vapeur d'eau), attrition et déshlammage.

Ce type de flowsheet, représenté sur la figure II-2, est appliquée à Bir-El-Ater (Tébessa, Algérie) sur le minerai de Djebel-Onk, depuis les années 60, l'usine utilise trois calcinateurs à lit fluidisé d'une capacité unitaire de 50 t/h, comportant chacun trois compartiments ; séchage- préchauffage, calcination, refroidissement.

Cette méthode d'enrichissement a connu ces dernières années une innovation technologique dans le domaine de l'appareillage thermique et du post traitement.

La société F.C.B (Orléans- France) a mis en œuvre un calcinateur flash, caractérisé par un faible temps de séjour du matériau à haute température (2 à 10 secondes, contre 15 à 30 minutes dans les zones chaudes des fours rotatifs et fours à lits fluidisés ) et d'une faible différence de température entre gaz et solide. Cette nouvelle technique aboutit à une décarbonatation complète des carbonates de granularité inférieure à 1 mm [ 3 ].

Dans le cadre d'un développement éventuel, la recherche de procédés plus appropriés que les procédés actuellement utilisés en Algérie (calcination et dépoussiérage) apparaît comme indispensable pour répondre qualitativement et quantitativement aux exigences du marché national et international.

Dans cette optique, on s'est tracé un axe de recherche visant à étudier la possibilité de l'application du chauffage micro-onde comme nouvelle technique d'enrichissement, d'une part, et procédé de réduction du cadmium, d'autre part.

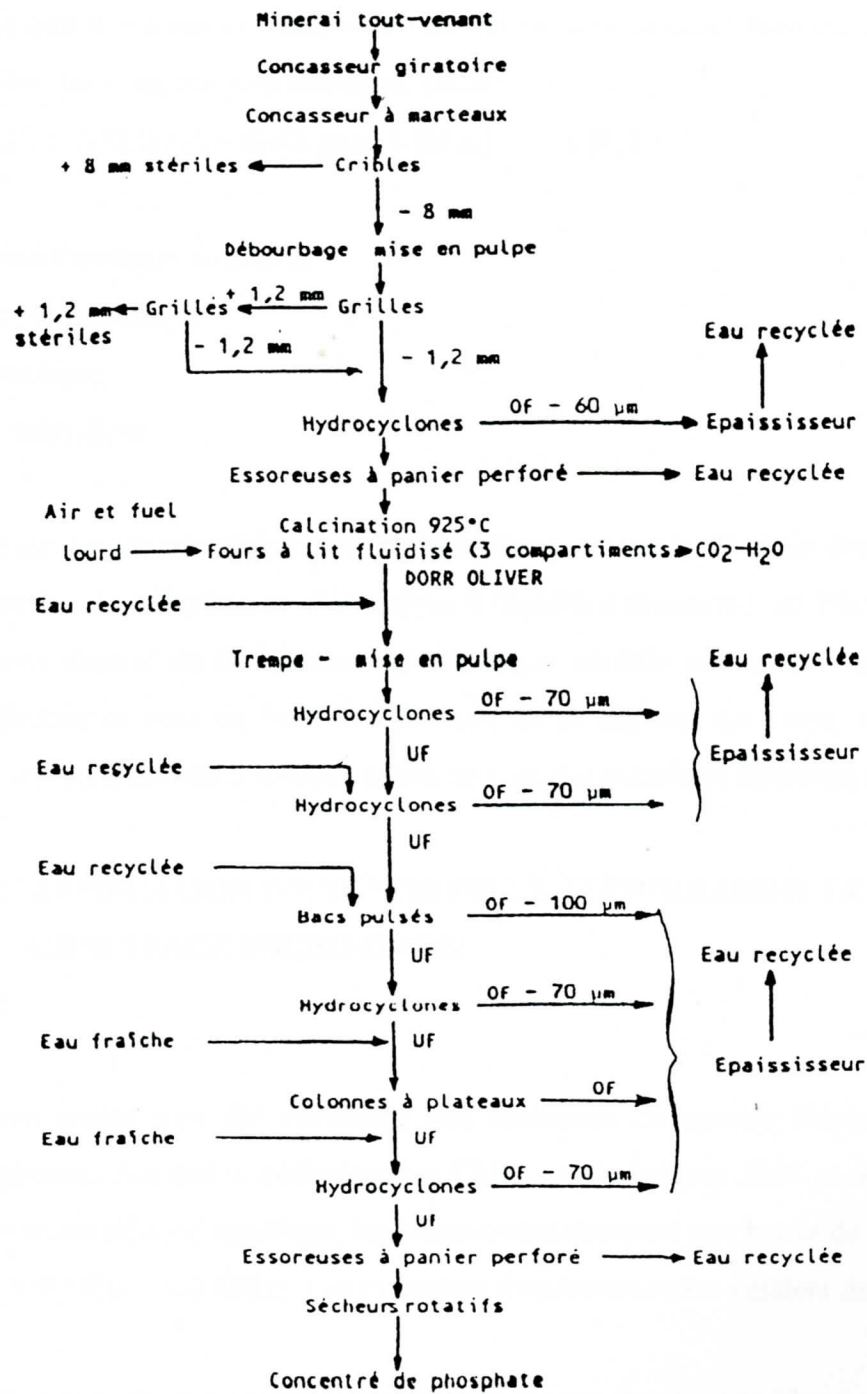


Figure II. 1 : Schéma de principe du traitement du minerai de phosphate de Djebel-Onk par calcination.

### **\*Equation de chaleur:**

A l'instant  $t$  et au point  $M$ , la température  $T(M,t)$  est solution de l'équation de chaleur, si on considère qu'il n'y a pas de courant de convection ni de sources dues par exemple à un changement d'état ou à une réaction chimique, s'écrit:

$$\rho.C_p \partial T(M,t) / \partial t = \text{div}[\lambda.\text{grad } T(M,t)] \quad (\text{II}, 1)$$

avec:

$\lambda$ : la conductivité thermique du milieu,

$T$ : la température du milieu,

$\rho$ : la densité massique,

$C_p$ : la capacité calorifique.

Les conditions aux limites sont définies par les conditions initiales ( $t=0$ ) et les conditions sur la surface du matériau. La température s'uniformise à l'équilibre thermique, au bout d'un certain temps. Ce temps dépend de la conductivité thermique (définie par la constante  $\lambda$ ). Les conducteurs électriques sont de bons conducteurs de la chaleur. Le verre, la terre et la porcelaine ont une conductivité thermique faible, ce sont des matériaux diélectriques.

## **II. 3. 2 / APPLICATION D'UNE NOUVELLE TECHNOLOGIE: LE CHAUFFAGE MICRO-ONDE:**

### **Introduction:**

Les micro-ondes sont des radiations non ionisantes du spectre électromagnétique, couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF et millimétriques EHF. Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande de fréquence de trois décades (300 MHz - 300 GHz). Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre[40].

La figure II.3 illustre la place des micro-ondes dans le spectre électromagnétique.

La nomenclature des fréquences, d'après le règlement des radiocommunications, est représentée dans le tableau II. 1[ 41 ].

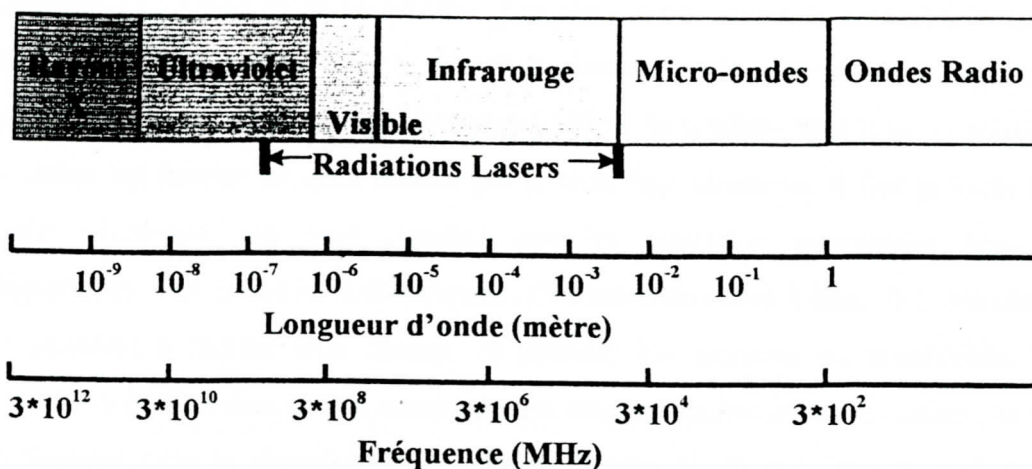


Figure II. 3 : Place des micro-ondes dans le spectre électromagnétique [40].

Tableau II . 1 : Nomenclature des fréquences d'après le règlement des radiocommunications [41].

	Désignation	Limites fréquences	Limites Longueurs d'onde
HYPERFREQUENCES	VLF ( very low frequency )	< 30 KHz	> 10 Km
	LF ( low frequency )	30 à 300 KHz	10 à 1 Km
	MF ( medium frequency )	300 KHz à 3 MHz	1 Km à 100 m
	HF ( high frequency )	3 MHz à 30MHz	100 à 10m
	VHF ( very high frequency )	30 à 300 MHz	10 à 1m
	UHF ( ultra high frequency )	300 MHz à 3 GHz	1 m à 10 cm
	SHF ( super high frequency )	3 à 30 GHz	10 à 1 cm
	EHF ( extremely high frequency )	30 à 300 GHz	1 cm à 1 mm

### II. 3. 2. 1 / Mécanisme :

Lorsque les propriétés électriques du milieu le permettent, la puissance micro-onde pénètre dans le volume du matériau et c'est directement à l'intérieur du produit que l'énergie électromagnétique est transformée en chaleur. Les sources de chaleur ne sont plus localisées à la périphérie du matériau comme dans le chauffage classique mais sont situées à l'intérieur. Le chauffage micro-onde est un chauffage de volume. Ainsi, le gradient créé dans le produit par les micro-ondes est inverse de celui obtenu par le chauffage classique. Il faut préciser que le rayonnement micro-onde ne peut chauffer que les matériaux perméables aux ondes électromagnétiques, c'est à dire les diélectriques. Ces matériaux sont à base de molécules plus ou moins sensibles à l'action d'un champ, et peuvent être polaires ou susceptibles d'être polarisables. Sous l'action d'un champ électrique qui change rapidement de direction, le dipôle essaie de s'aligner dans la direction de ce champ (Figure II. 4) qui fournit ainsi l'énergie nécessaire pour que la molécule tourne avec l'alignement du champ et ses changements de direction. Cette énergie est alors perdue et transformée en énergie cinétique et en chaleur, du fait des frottements, qui élèvent la température dans le milieu [ 42, 43 ].

En résumé, le chauffage micro-onde résulte des transformations d'énergie suivantes:

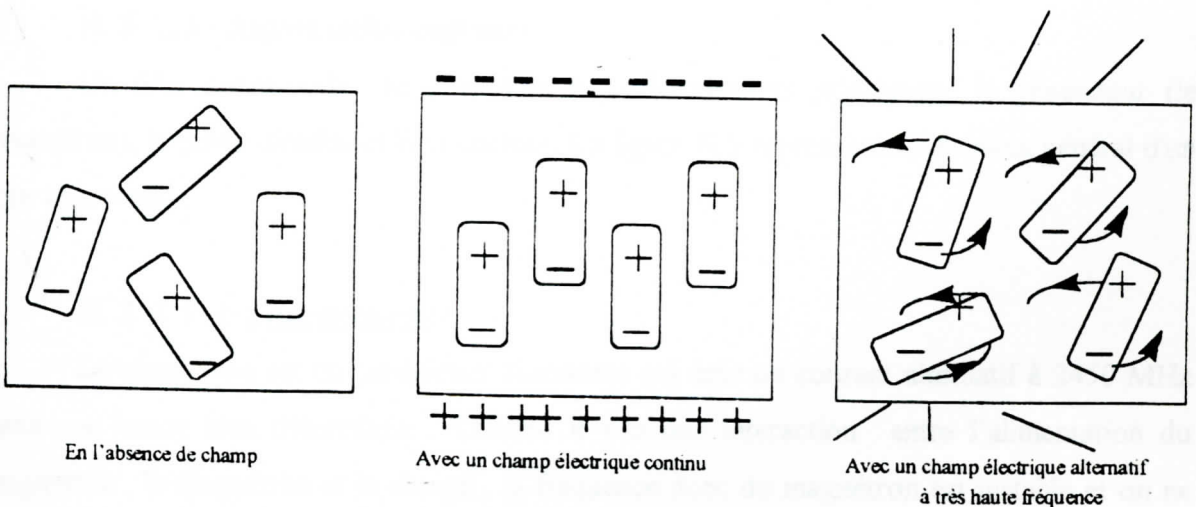
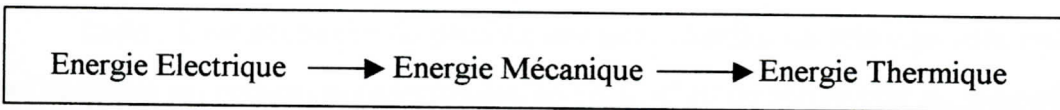


Figure II. 4 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-onde.

Il est à noter qu'un diélectrique est caractérisé par la permittivité qui exprime la polarisabilité c'est à dire la facilité avec laquelle une molécule se laisse polariser par un champ électrique [44]. La permittivité est exprimée le plus souvent par le rapport:

$$\epsilon'_r = \epsilon' / \epsilon_0 \quad (\text{II. 2})$$

$\epsilon'$ : permittivité (Farads / m)

$\epsilon_0$ : permittivité du vide ( $8,8854 \times 10^{-12}$  Farads/m)

$\epsilon'_r$ : permittivité relative du diélectrique ( $\epsilon'_r(\text{air}) = 1$ )

Dans le cas des diélectriques très dissipatifs, la permittivité est complexe:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (\text{II. 3})$$

$\epsilon''$ : pertes diélectriques.

On peut aussi écrire le facteur de dissipation (tangente de pertes diélectriques) comme suit:

$$\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \sigma / \omega \quad (\text{II. 4})$$

$\sigma$ : conductivité diélectrique

$\omega$ : fréquence angulaire ou pulsation du champ.

Enfin, il est nécessaire de préciser que pour chauffer un matériau sous micro-onde, il faut connaître ses constantes diélectriques, soient  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  et/ ou son facteur de dissipation  $\text{tg } \delta$ .

### **II. 3. 2. 2 / Aspect technologique:**

Un four micro-onde se constitue de trois éléments principaux: le générateur (le magnétron), le guide d'ondes et l'applicateur. La figure II.5 représente un schéma général d'un four micro-onde.

#### **II. 3. 2. 2.1/ Le générateur :**

Le magnétron est un générateur autonome qui crée un courant alternatif à 2450 MHz dans une bande bien déterminée. Comme il y a une interaction entre l'alimentation du magnétron, le magnétron et la charge, la fréquence donc du magnétron est instable et on ne peut ni la mesurer ni la fixer. Aussi le magnétron ne peut être utilisé comme générateur lorsque l'applicateur est une cavité résonnante à haute surtension. Il faut alors se servir d'un



générateur synthétiseur à fréquence variable et spectre identifiable. C'est cette solution que nous avons adopté pour la caractérisation du phosphate au moyen d'une cavité cylindrique.

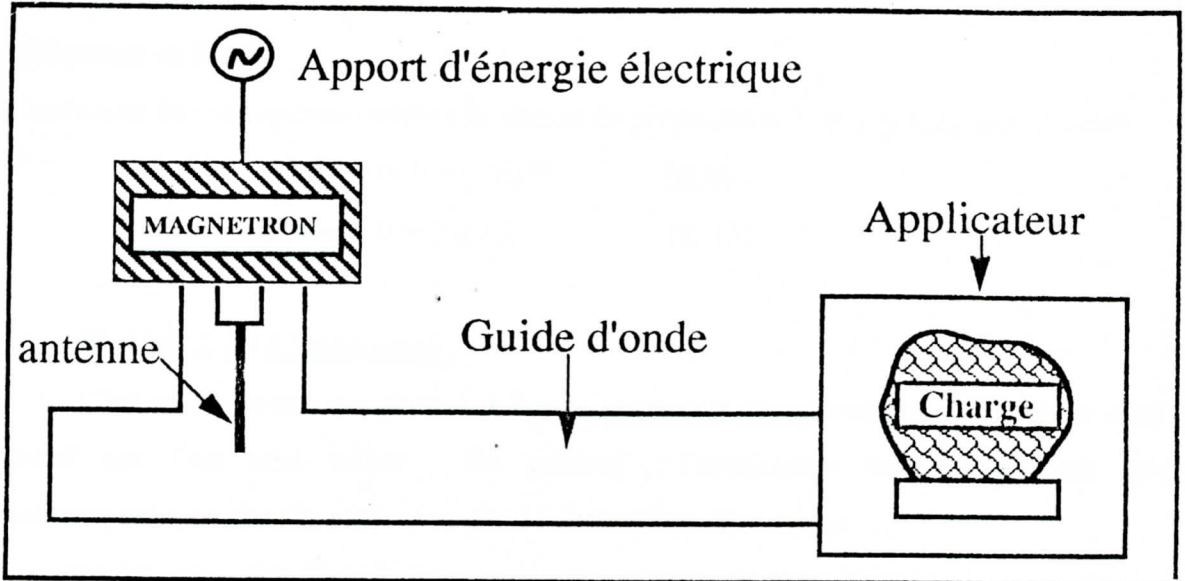


Figure II . 5 : Schéma général d'un four micro-onde [ 45 ]

### II. 3. 2. 2 / Les guides d'ondes :

Le guide d'onde permet le transport de l'énergie électromagnétique vers l'applicateur. La propagation de l'onde électromagnétique est décrite par les équations de Maxwell [ 46 ]. Dans un milieu diélectrique parfait et non limité, ces équations se traduisent par les variations spatiales et temporelles des vecteurs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  telles que:

$$\Delta \vec{E} - \epsilon \cdot \mu \cdot (\partial^2 \vec{E} / \partial t^2) = 0 \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta \vec{H} - \epsilon \cdot \mu \cdot (\partial^2 \vec{H} / \partial t^2) = 0 \quad (\text{II.6})$$

où E: le champ électrique ( $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ )

H: le champ magnétique ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\mu$ .: la perméabilité magnétique du milieu de propagation ( $\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\epsilon$ : la permittivité du milieu de propagation ( $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\Delta$ : l'opérateur Laplacien.

Les équations II.5 et II.6 peuvent s'écrire comme suit:

$$\Delta E + K^2 \cdot E = 0 \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta \vec{H} + K^2 \cdot \vec{H} = \vec{0} \quad (\text{II.8})$$

avec

$$K^2 = \omega^2 \cdot \epsilon \cdot \mu \quad \text{et} \quad \omega = 2\pi \cdot \nu$$

$\nu$ : fréquence de l'onde

K: constante de propagation (reliée à la vitesse de propagation V et à la longueur d'onde)

$$V = \lambda \cdot \nu = 1 / (\epsilon - \mu)^{-1/2} \quad (\text{II.9})$$

$$K = \omega / V = 2 \cdot \pi / \lambda \quad (\text{II.10})$$

### ***II. 3. 2. 2. 3 / L'applicateur:***

C'est un dispositif qui permet à l'onde provenant du générateur de pénétrer dans le produit que l'on veut traiter . En général , l'applicateur consiste en une cavité électromagnétique dans laquelle sera placé l'échantillon diélectrique.

Deux grandes catégories d'applicateurs existent : monomode et multimode.

#### ***II. 3. 2.2.3.1/ Applicateur monomode :***

Les dimensions géométriques de la cavité sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration du champ . L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois donnant lieu à des ondes stationnaires. L'applicateur monomode permet de contrôler avec précision le champ électrique mais il est réservé uniquement aux matériaux de volume relativement petit.

#### ***II. 3. 2. 2. 3. 2 / Applicateur multimode:***

La cavité est suffisamment grande pour qu'il existe plusieurs types de configuration du champ. Le champ électrique n'est pas stable comme dans une cavité monomode et sa distribution varie. Ce type d'applicateur est utilisé pour traiter des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu.

### **II. 3. 2. 3 / Equation de chaleur:**

Dans un matériau diélectrique, la puissance active micro-onde dissipée dans un matériau au point M et à l'instant t est de la forme:

$$P_a (M,t) = \omega \cdot \epsilon'' [E (M,t)]^2 \quad (\text{II. 11})$$

L'équation de chaleur qui exprime le transfert par conduction de l'énergie thermique à l'intérieur d'un volume chauffé par micro-onde s'écrit:

$$\text{Div} [-\lambda \text{ grad } T(M,t)] + \rho C_p \partial T(M,t) / \partial t = P_a(M,t) \quad (\text{II. 12})$$

- On considère qu'il n'y a pas de courant de convection.
- En chauffage micro-onde et à l'équilibre thermique, la température n'est pas constante à cause de l'hétérogénéité de la puissance micro-onde.

La résolution de l'équation de chaleur permet de calculer la distribution, à un instant donné, des températures dans un produit traité.

Lorsque  $\lambda$  est invariant dans le matériau, l'équation de chaleur devient:

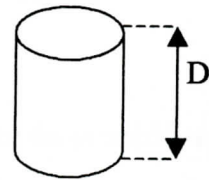
$$\Delta T(M,t) - (\rho C_p / \lambda) \cdot \partial T(M,t) / \partial t = P_a(M,t) / \lambda \quad (\text{II. 13})$$

- Cas d'un petit volume:

On considère que la répartition de la puissance micro-onde reçue par le produit est constante et qu'il n'y a pas de variations spatiales de la température dans ce volume ( $\Delta T=0$ )

$S = 2 \pi r D$  : Surface extérieure du cylindre

$V = \pi r^2 D$  : volume du cylindre.



Dans le cas d'un échantillon de petit volume, l'équation de chaleur simplifiée est la suivante:

$$m C_p dT = P dt - HS(T-T_a)dt$$

Le coefficient H caractérise le matériau et son état de surface.

Pour un échantillon cylindrique on a :

$$\rho \pi r^2 D C_p dT = P dt - 2 H \pi r D \cdot (T-T_a) dt$$

$$2 H T / \rho r C_p + dT / dt = 2 P / 2 \rho \pi r^2 D C_p + 2 H T_a / \rho r C_p$$

posons  $q = 2 / \rho r C_p$

$$dT/dt + qHT = qP/2\pi r D + qHT_a$$

Cette équation admet comme solution:  $T = K e^{-qHt} + T_\infty$

$T_\infty$  est la température à l'équilibre thermique et la constante K est calculée à partir des conditions aux limites.

Calcul de  $T_\infty$ :

Pour  $\partial T / \partial t = 0$ , l'équation de chaleur devient:

$$qH T_{\infty} = qP/ 2\pi r D H + qHT_a$$

D'où:

$$T_{\infty} = P/ 2\pi r D H + T_a \quad \text{avec } T_a : \text{température ambiante.}$$

Calcul de K:

$$\text{Pour } t = 0 \quad T = T_a$$

$$T(0) = K + P/ 2\pi r D H + T_a = T_a$$

D'où  $K = - P/ 2\pi r D H$  P étant la puissance absorbée.

La solution générale qui donne les variations de T en fonction du temps est:

$$T(t) = - P e^{-qHt} / 2\pi r D H + P/ 2\pi r D H + T_a$$

### II. 3. 2. 4 / Avantages et inconvénients du chauffage micro - onde :

Le chauffage micro-onde présente des intérêts incontestables :

Il s'agit d'un chauffage instantané, rapide et sélectif. L'originalité du procédé réside dans le fait que l'échauffement intervient directement au sein du produit en profondeur ; c'est un chauffage à cœur , on n'assiste pas à des problèmes de transfert thermique en paroi , ni de détérioration de la paroi par surchauffe .

Par ailleurs et d'un point de vue industriel , une installation micro-onde s'adapte facilement à des chaînes déjà existantes et peut se combiner à d'autres procédés classiques , continus ou non , et ce avec un encombrement tout à fait réduit .

Cependant, le chauffage micro-onde n'échappe pas à certains inconvénients tels que:

- Le coût d'investissement est élevé (le prix du Kilowatt installé est de 20.000FF), ainsi que le coût d'exploitation.
- Les effets thermiques peuvent provoquer chez l'homme une altération diffuse du système cardio-vasculaire. Aussi, l'exposition aux fréquences micro-ondes provoque des lésions du cristallin. De ce fait, des précautions spéciales de sécurité sont exigées afin d'éviter les fuites de radiations.

## **II . 4 / LES PHOSPHATES DANS L'ECONOMIE MONDIALE :**

### **II . 4 . 1 / PRODUCTION :**

La production mondiale de concentré de phosphate comptait une valeur de 143,2 millions de tonnes en 1988 . Cette production , en croissance constante a atteint ces dernières années environ 200 millions de tonnes et a connu un surplus de 2,6 millions de tonnes en 1994 mais il a diminué en 1998 pour atteindre 1,9 million de tonnes [ 47 ].

Les trois principaux pays producteurs dans le monde sont les USA , URSS et le MAROC . Leur production contribue de 70% dans la production mondiale [ 48 ].

### **II . 4 . 2 / CONSOMMATION :**

La consommation en  $P_2O_5$  était en 1988 de l'ordre de  $27 \cdot 10^6$  tonnes. Elle n'était que  $1 \cdot 10^6$  tonnes en 1903 et représentera 38 à  $40 \cdot 10^6$  tonnes en l'an 2000 [ 4 ].

La fertilisation des sols absorbe à elle seule près de 80 à 90 % de la production totale en  $P_2O_5$ , le reste est employé à des fins diverses ,soient :

- des additifs pour les détergents , des additifs pour le traitement des surfaces métalliques , etc. ( environ 10% ).
- des additifs pour le fourrage d'animaux ( environ 5% ).

### **II . 4 . 3 / RESERVES :**

Les récentes estimations font état d'un total connu avoisinant  $200 \cdot 10^9$  tonnes exploitables, toutes qualités confondues . La plus grande partie de ces réserves se trouve au Maroc . Les toutes dernières prospections attribueraient aux USA 50 milliards de tonnes susceptibles d'être exploités, l' URSS plus de 8 milliards de tonnes et 7 milliards en Algérie – Tunisie [ 4,49 ].

## **II . 6 / LE CADMIUM DANS LES PHOSPHATES ET LES ENGRAIS PHOSPHATES :**

Les teneurs en cadmium dans les concentrés de phosphate utilisés pour la fabrication , d'engrais phosphatés, varient selon le type de la roche, ainsi les phosphates d'origine volcanique comptent de faibles teneurs par rapport aux roches d'origine sédimentaire.

Le tableau II.2 représente les teneurs en cadmium dans les phosphates de différents pays. Les roches de Kola( URSS) et de sud Africain, sont d'origine volcanique et sont appréciées dans le marché de phosphates vue leurs faibles teneurs en cadmium soient ; 5 et 0,15 ppm respectivement [ 50 ].

Tableau II . 2 : Teneur en cadmium dans différents phosphates [ 50 ] .

Phosphate	Origine	Teneur en Cd ( ppm )
Khouribga BPL 70 / 72	Maroc	10 - 25
Khouribga BPL 75 / 77		10 - 20
Khouribga BPL 80 / 82		50 - 60
Youssoufia		30 - 40
Black youssoufia		20 - 60
Buoraa	Sahara occidental	25 - 40
Buoraa		25 - 35
Taiba	Sénégal	70 - 90
Togo	Togo	50 - 60
Phosphate de Gafsa	Tunisie	35 - 60
Phosphate de pebble BPL 72 / 74		15
Pebble BPL 76 / 77		15
Louis Gentile		35
Phosphate Christmast	Ile Christmast	31 - 56
Phosphate de Nauru	Ile Nauru	80 - 90
Phosphate de Florida BPL 72 / 73	USA	7 - 12
Florida BPL 75 / 77		12 - 17
Caroline de nord BPL 72		30 - 40
Idaho BPL 70 / 72		100 - 300
Palestine BPL 75	Palestine	6 - 28
Palestine BPL 70 / 72		20 - 30
Jordanie BPL 70 / 72	Jordanie	5 - 9
Jordanie BPL 73 / 75		3 - 5
Algérie BPL 75	Algérie	10
Syrie BPL 64 / 69	Syrie	35 - 60
Palfos	Afrique de sud	0,15
Phosphate Kola	Russie	0,15 - 1

Les importations de phosphate de la communauté européenne ( tableau II.3 ) ont atteint ces dernières années  $18,11 \times 10^6$  tonnes, l'équivalent de 470 tonnes de cadmium dont 80 % de ces importations vont à la fertilisation des sols .

Le tableau II. 4 fournit des informations sur les teneurs en cadmium dans des fertilisants utilisés dans différents pays. Ces teneurs sont variables en fonction du pays d'origine de la roche phosphatée.

Toutefois, plusieurs études ont montré que des fractions importantes de métaux lourds trouvés dans la roche phosphatée sont transférés dans les fertilisants lors du procédé de fabrication. En effet, il s'est avéré que le TSP( superphosphate tricalcique ) contient 60 à 70% du cadmium trouvé dans les roches phosphatées .De ce fait, une attention particulière a été dirigée vers la régularisation de la teneur maximale du cadmium permise dans les fertilisants. Celle-ci a été limitée en 1990, par les pays de la communauté Européenne à moins de 35 ppm Cd ( 15 mg Cd / Kg  $P_2O_5$  ) [ 37 ].

Tableau II . 3 : Importations de phosphates dans la communauté Européenne [ 50 ].

Origine	Importation ( $1 \times 10^6$ t)	Cd ( mg . kg <sup>-1</sup> )	Cd importé ( t )
Palestine	1,6	23	37
Kola	0,4	2	1
Maroc	6,8	22	150
Sénégal	0,8	75	60
Togo	1,6	55	88
Tunisie	0,4	30	12
USA	2,7	10	27
Autres	0,5	25	12
<b>Total :</b>			
CEE - 10	14,8	-	387
CEE - 12	18,1	-	469

Tableau II . 4 : Teneur en Cd dans différents fertilisants phosphatés utilisés dans différents pays ( mg Cd / kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) [ 50 ] .

Fertilisant	Hollande	Belgique	Suède	Espagne	USA	Australie
Superphosphate ( 18 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	39	22	112 ( 25 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	71	-	-
Superphosphate ( 45 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	61 - 100	-	-	59 - 93	21 - 44 111 - 444 191 - 253	84 - 106 -
Phosphate diammonical	-	-	-	55 - 99	67 - 111 16 - 346	-
Phosphate monoammonical	-	-	-	55 - 99	-	-
Acide phosphorique concentré	-	-	-	55 - 99	-	-
Fertilisants composés	39 - 143	3 - 31	12 - 122	-	-	-

### Conclusion :

En fin de cette synthèse bibliographique , il apparaît clairement que le cadmium cause actuellement de sérieux problèmes écologiques et sanitaires vu sa présence constante dans l'air l'eau et le sol . De ce fait la normalisation ainsi que la réflexion sur une solution immédiate s'imposent . Toutefois , il nous semble important de donner un tableau (tableau II-5 ) récapitulatif de normes pour le cadmium recueillies à partir de différents travaux de recherche.



Tableau II. 5 : Normes de cadmium dans différents milieux.

Milieu	Norme	Unité	Référence
Eau	05- 30,0	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	EPA – AFNOR – OMS (1963 )
Air	0,02	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	OCDE
Aliment	50	$\mu\text{g}/\text{jour}$	OCDE
Sol	6	kg/ha	[ 19 , 51 ]
Engrais	35	mg /kg P	[ 19 , 51 ]
Concentrés de Phosphate	20	ppm	BRGM
Rejets industriels	0 – 0,04	$\text{mg} / \text{dm}^3$	EPA (1973 )

# **CHAPITRE III**

## ***TECHNIQUES ANALYTIQUES***

## **INTRODUCTION :**

Le travail expérimental entrepris le long de cette étude a nécessité l'analyse continue du cadmium , magnésium , calcium et  $P_2O_5$  . De ce fait il nous semble préférable dans ce chapitre , de décrire toutes les méthodes d'analyse appropriées aux éléments à doser avant d'entamer l'objectif principal de notre thèse se résumant à exposer la problématique qui est la contamination des sols et des plantes par le cadmium provenant essentiellement des engrais phosphatés , et par la suite à présenter un remède qui est de réduire le taux du Cadmium des phosphates algériens ( de Djebel- Onk ) par traitements thermiques afin de produire des engrais de bonne qualité .

### **III . 1 / DOSAGE DU CADMIUM , MAGNESIUM ET CALCIUM :**

#### **III . 1 . 1 / METHODE D'ANALYSE :**

Dans notre étude , la méthode adoptée pour l'analyse de Cd , Mg et Ca est la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme ( FAAS ) .

Il est évident que les méthodes de dosage de ces éléments n'ont pas la même portée , le choix est à faire en fonction :

- De milieu analysé : plantes , sols , minerais ...
- De la nature de l'analyse : majeurs (Mg , Ca ) ou traces ( Cd ) .
- Leur concentration dans la solution .
- Des interactions .
- Des limites inférieures exigées des dosages .

Ceci nous a amené à utiliser deux méthodes de dosage :

#### **III . 1 . 1 . 1/ Méthode de dosage directe :**

La méthode de dosage directe par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme est applicable quand les concentrations des éléments à doser sont relativement élevées et lorsqu'il n'y a pas d'interférences notables .

Cette méthode a été choisie pour le dosage du Ca et Mg dans les échantillons du minéral phosphaté.

### III . 1 . 1 . 2 / Méthode de dosage après complexation et extraction (SEFAAS) :

La complexité des solutions ainsi que la limite de sensibilité des techniques spectrométriques exigent une séparation des éléments traces pour éviter les interférences et simplifier la solution d'analyse .

La séparation est surtout applicable pour la détermination d'éléments traces tels que ; Ag , Au , Be , Zn , Cd , Mo , Co , Ni... dans les roches , les sols et les minerais .

Cette méthode est basée sur la formation d'un complexe entre les métaux à analyser (Cd ) et l'agent chélatant utilisé soit l'Ammonium pyrrolidine dithiocorbamate (APDC), et extraction par un solvant non miscible à l'eau et compatible avec la combustion de la flamme ; la méthylisobutylcétone (MIBK ) [ 52 ].

Nous donnons en annexe A – 1 les modes opératoires des deux méthodes de dosage directe et indirecte en spectroscopie d'absorption atomique avec flamme.

### III . 1 . 2 / APPAREILLAGE :

Toutes les mesures de Cd , Mg et Ca ont été effectuées sur un spectromètre d'absorption atomique de type **Perkin Elmer** modèle AANALYST 100 équipé de lampes à cathode creuse appropriées aux éléments à doser , et d'un ensemble nébuliseur - brûleur à flamme acétylène - air dont les débits sont respectivement 2 et 4 l. mn<sup>-1</sup>. Les conditions de mesure sont données dans le tableau III- 1 [ 53 ].

Tableau III . 1 : Conditions de mesure en FAAS :

Eléments à Doser	Longueur d'onde (nm)	Bande passante (nm)	Domaine de dosage (µg /l )
Cd	228,8	0,7	1 - 100
Mg	285,2	2	0,1 - 20
Ca	422,7	2	0,05 - 5

### **III . 1 . 3 / REACTIFS :**

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique d'analyse très sensible ce qui nécessite l'emploi de produits et de réactifs de haute pureté .

Tous les produits chimiques utilisés au cours de notre étude sont des produits MERK FLUKA et PROLABO ..

### **III . 1 . 4 / CONTROLE DES CONTAMINATIONS :**

Etant donné que l'exploitation de l'absorption atomique exige des précautions particulières pour limiter les contaminations , toute la verrerie est soigneusement lavée à l'acide Nitrique (10%) puis rincée à l'eau distillée avant et après utilisation .

### **III . 1 . 5 / PREPARATION DES SOLUTIONS :**

La préparation des solutions avant le dosage du Cd , Mg et Ca dans des échantillons de plantes , sols , engrais et minerais phosphatés a comporté deux étapes soient ; le traitement et la mise en solution de ces échantillons .

#### **III . 1 . 5 . 1 / Traitement des échantillons :**

Les échantillons du sol, engrais et minerais ainsi que ceux des végétaux ( racines, tiges , feuilles , fruits ) sont séchés dans une étuve à une température de 110 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention d'un poids constant , puis finement broyés ( granulométrie  $< 40 \mu\text{m}$  ) dans un mortier en agate , et par la suite , conservés dans des tubes à essai en verre secs jusqu'à leur mise en solution ( minéralisation ) .

### **III . 1 . 5 . 2 / Mise en solution des échantillons :**

- Sol ,engrais et minéral :

0,5 g d'échantillon sec et broyé sont pesés dans un bécher de 50 ml , ou l'on ajoute 2ml de  $\text{HNO}_3$  (65% ) et 1 ml de  $\text{HClO}_4$  ( 70 % ) et on chauffe sur une plaque chauffante jusqu'à l'évaporation à sec . On répète l'attaque par ajout de 1 ml de  $\text{HNO}_3$  jusqu'à l'obtention d'une solution claire que l'on transvase dans une fiole jaugée de 100 ml , le volume est complété par de l'eau distillée . Cette solution subira un dosage par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme direct ou indirect , selon l'élément à déterminer .

Il est à noter que pour éviter toute contamination pendant la minéralisation , les expériences sont effectuées sous la hotte et le bécher contenant l'échantillon acidifié est recouvert d'un couvercle laissant une ouverture pour permettre le dégagement des vapeurs acides [ 54 ] .

- Végétaux :

5 g de végétal sec et broyé sont calcinés dans un four à moufle chauffé à 450 °C pendant 2 heures , jusqu'à l'obtention de cendres blanches .

On pèse 0,05 g de cendres dans un bécher de 50 ml et on ajoute 2 ml  $\text{HNO}_3$  (65 % ) et 1 ml de  $\text{HCl}$  (35 % ) , on chauffe également sur une plaque chauffante jusqu'à évaporation à sec . Le résidu est repris par un petit volume ( 1 à 2 ml ) de  $\text{HNO}_3$  ( 10 % ) dans une fiole jaugée de 100 ml . On complète le volume par de l'eau distillée [ 21, 22, 54 ] .

### **III . 1 . 5 . 3 / Préparation des solutions d'étalonnage :**

Les solutions standards de travail pour les trois éléments à doser soient ; Cd , Mg et Ca sont préparées par dilution des solutions mères à 1000 mg /l . Les concentrations retenues pour les standards sont en fonction du domaine de dosage de chaque élément .

### **III . 1 . 6 / METHODE DE CALCUL :**

Par référence à l'étalonnage automatique du spectromètre d'absorption atomique utilisé la concentration de chaque élément dosé est donnée directement sur le spectromètre en mg de l'élément par litre de solution . La conversion de cette concentration en mg d'élément par kg d'échantillon analysé (ppm ) est donnée par la formule suivante :

$$C = X \times (V/m) \times f$$

Où :

X : La concentration de l'élément dosé en mg/l

V : Volume , en litre , de la solution prélevée pour l'analyse

m : masse de l'échantillon en kg

f : facteur de dilution

### III . 2 / DOSAGE DES ORTHOPHOSPHATES :

Le dosage du  $P_2O_5$  est effectué par une méthode gravimétrique au phosphomolybdate de quinoléine . Cette technique exige une extraction préalable du phosphore de l'engrais ou du minéral par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique [ 55 ] .

#### III . 2. 1 / EXTRACTION DU PHOSPHORE :

On a réalisé l'extraction pour les échantillons de phosphate tout-venant et les concentrés phosphatés.

2,5 g de l'échantillon préparé sont pesés et introduits dans un matras de kjeldah d'une capacité de 250 ml . On ajoute 15 ml d'eau distillée , 20 ml de  $HNO_3$  ( 65 % ) et prudemment 30 ml  $H_2SO_4$  ( 76% ) . Une fois qu'une forte réaction éventuelle initiale a cessé , le contenu du matras est porté lentement à l'ébullition pendant 30 minutes .

Après refroidissement , 150 ml d'eau distillée sont ajoutés prudemment en agitant et portés à nouveau à l'ébullition durant 15 minutes .

Le liquide , complètement refroidi , et transvasé dans une fiole jaugée de 500 ml complété par de l'eau distillée . Après être bien mélangé , le liquide est enfin filtré sur un filtre plissé .

Le dosage du phosphore extrait est effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue après filtration .

### III . 2 . 2 / DOSAGE DU PHOSPHORE EXTRAIT :

Le mode opératoire adopté pour le dosage du phosphore extrait comporte trois étapes soient ; la préparation des réactifs , prélèvements et précipitation et enfin mesures et calcul .

#### III . 2 . 2 . 1 / Préparation du réactif à base de molybdate de sodium :

- **Solution A** : 70 g de molybdate de sodium ( bihydraté ) sont dissous dans 100 ml l'eau distillée .
- **Solution B** : 60 g d'acide citrique pur monohydraté (  $C_6H_8O_7$ ,  $H_2O$  ) sont dissous dans 100 ml d'eau distillée ; 85 ml d'acide nitrique concentré (  $HNO_3$  65 % ) sont ajoutés .
- **Solution C** : La solution A est ajoutée à la solution B , en agitant , pour obtenir la solution C.
- **Solution D** : à 50 ml d'eau distillée , sont ajoutés 35 ml d'acide nitrique ( 65 % ) et 5 ml de quinoléine pur fraîchement distillée (  $C_9H_7N$  ) . La solution obtenue est ajoutée à la solution C. Après une bonne homogénéisation , la solution finale est laissée reposer une nuit dans l'obscurité .

Ce délai passé , on complète à 500 ml avec de l'eau distillée , on homogénéise à nouveau et on filtre sur entonnoir filtrant à verre fritté de porosité  $< 20 \mu m$  . Ce réactif est conservé à l'obscurité dans un flacon en polyéthylène hermétique .

#### III. 2. 2. 2 / Prélèvements et précipitation :

50 ml de l'extrait de phosphate sont prélevés et introduits dans un erlenmeyer de 500 ml à col large . On ajoute 15 ml d'acide nitrique concentré ( 65 % ) et on dilue avec de l'eau distillée jusqu'à 100 ml environ. Enfin 25 ml du réactif à base de molybdate de sodium ( solution D ) sont ajoutés et le volume est complété à 500 ml avec de l'eau distillée .

Ainsi les ions orthophosphatés sont précipités en milieu acide sous forme de phosphomolybdate de quinoléine .



Après filtration sur entonnoir filtrant à verre filtré de porosité  $< 20 \mu\text{m}$  , le précipité est séché à  $250^\circ\text{C}$  , pendant 15 à 20 minutes , et pesé .

### III . 2 . 2 . 3 / Méthode de calcul :

Le pourcentage en  $\text{P}_2\text{O}_5$  est déterminé en multipliant le poids précipité ( phosphomolybdate de quinoléine ) par un coefficient de conversion  $F$  [ 55 ] .

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = m \times F$$

Avec  $m$  : masse de précipité .

$F$  : coefficient de conversion (  $F = 128,296$  ) .

### III . 3 / CARACTERISATION DES PHOSPHATES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X :

Le principe de la production des rayons X consiste à bombarder par des électrons une cible métallique ; cela nécessite un vide et une haute tension pour accélérer les électrons projectils [ 56 ] . Le cristal subit ainsi un mouvement de rotation autour d'un axe , il y aurait donc des positions de réflexion pour des orientations bien définies .

L'analyse mathématique aboutit à une loi dite de BRAGG [ 57 ] qui s'exprime par :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

$d$  : la distance interréticulaire .

$n$  : un nombre entier .

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement (  $\text{Å}$  ) .

$\theta$  : l'angle de diffraction exprimé en degré .

Dans notre étude , l'appareillage utilisé est un Philips modèle INV 7556 doté d'une anticathode de cuivre . Les conditions opératoires se résument en :

# **CHAPITRE IV**

## ***ETUDE DES FACTEURS FAVORISANT L'ACCUMULATION DU CADMIUM DANS LES SOLS ET LES PLANTES***

## **INTRODUCTION :**

Comme il a été observé au cours de notre étude bibliographique, la contamination des sols et des plantes par le cadmium prend une ampleur particulière. En effet, une analyse des travaux effectués dans ce domaine révèle une accumulation importante de cadmium dans les sols due essentiellement à l'application excessive d'engrais phosphatés. Toutefois, il nous semble particulièrement intéressant d'examiner cet effet sur les sols et les produits agricoles algériens. Pour ce faire, on a consacré cette partie du travail à l'étude de l'influence de l'application d'engrais phosphatés, ainsi que d'autres paramètres soient ; la nature, le pH et la matière organique du sol.

### **IV. 1 / INFLUENCE DE L'APPLICATION DE FERTILISANTS PHOSPHATES SUR L'ACCUMULATION DE CADMIUM DANS LE SOL ET SON TRANSFERT VERS LES PLANTES :**

#### **IV. 1. 1/ PROCEDURE :**

Nous avons réalisé des cultures de laitues et de fèves sur deux sites agricoles dont l'un a subi une fertilisation par les superphosphates (35 ppm de Cd). Les deux sites sont situés sur le même sol (un sol limoneux) loin du trafic routier. En parallèle, une analyse du métal dans les sols ; fertilisé et non fertilisé, a été effectuée en profondeur et en surface (au delà de la surface cultivée) pour mettre en lumière le sens de la mobilité de Cd dans le sol. Les sites cultivés sont des parcelles de 1 m<sup>2</sup> de surface et la quantité d'engrais appliquée aux parcelles destinées à la fertilisation est de 0,1 kg .m<sup>-2</sup> [58].

#### **IV. 1. 2 / ECHANTILLONNAGE :**

A la fin du cycle végétatif de chaque plante (2 mois pour la laitue et 3 mois pour les fèves), des échantillons de végétaux (racines, tiges, feuilles, fruits) sont prélevés directement, traités, mis en solution et analysés selon les modes opératoires décrits en chapitre III.

#### **IV. 1. 3 / RESULTATS ET DISCUSSION :**

D'après les résultats d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme des échantillons de sols et de plantes, représentés dans le tableau IV. 1, on constate

clairement la différence en quantité de Cd transféré vers les plantes à travers le sol sans et avec ajout des superphosphates.

La fertilisation induit donc à une augmentation de la teneur en Cd du sol, celle-ci est remarquable en surface et devient négligeable en allant en profondeur du sol car à 50 cm de profondeur, on ne détecte que quelques ppb. L'analyse des différentes parties des deux plantes nous permet de noter que l'accumulation du Cd varie en fonction de l'espèce et du tissu distributeur de la plante. En effet, on remarque nettement que la teneur moyenne dans la fève est de 0,256 ppm, tandis que celle de la laitue est de 0,660 ppm, par ailleurs il apparaît que les feuilles de la fève retiennent environ 0,20 ppm, par contre celles de la laitue retiennent le double soit 0,40 ppm.

A l'issue de ces expérimentations, nous avons essayé d'établir un bilan de matière afin de déterminer les quantités du métal accumulées dans le sol et les plantes. Etant donné que nous n'avons pas travaillé dans des pots, il nous a été difficile d'estimer les quantités de sol dans les parcelles cultivées ce qui nous a empêché de réaliser le bilan suivant :

**- Bilan :**

Quantité de Cd apportée par l'engrais = quantité accumulée dans le sol ( $Q_s$ )  
 +  
 quantité accumulée dans les plantes ( $Q_p$ )

$$Q = Q_s + Q_p$$

Avec :  $Q_s = C_s \cdot m_s$

$Q_p = Q_f + Q_l = C_f \cdot m_f + C_l \cdot m_l$

$C_s, C_f, C_l$  : teneurs moyennes du Cd dans ; le sol, la fève et la laitue respectivement.

$m_s$  : masse du sol cultivé,  $m_f$  : masse de la plante de fève,  $m_l$  : masse de la laitue.

- Teneur moyenne de Cd dans le sol :

Etant donné que les racines des deux plantes ne sont pas profondes dans le sol, on ne prendra en considération qu'une profondeur de 20 cm.

Soient :  $C_0$  : la teneur moyenne de Cd dans le sol non fertilisé  $\longrightarrow C_0 = 0,17$  ppm

$C_F$  : la teneur moyenne de Cd dans le sol fertilisé  $\longrightarrow C_F = 0,40$  ppm

l'augmentation moyenne de Cd due à l'ajout de l'engrais au sol = 0,23 ppm (57,50%).

Tableau IV.1: teneur en Cd dans les sols et les plantes sans et avec fertilisants.

Echantillon			Teneur en cadmium ( $\mu\text{g/g}$ )		
			-P	+P	Augmentation due à P
sol	Profondeur (cm)	0 - 5	0.20	0.60	0.40
		5 - 20	0.14	0.20	0.06
		20 - 40	0.10	0.10	0
		40 - 50	0	0	0
		> 50	0	0	0
	Surface ( $\text{cm}^2$ )	20	0.2	0.4	0.2
		40	0.2	0.35	0.15
		60	0.2	0.25	0.05
Plantes	Fèves	Fruits	0.26	0.32	0.06
		Feuilles de haut	0.06	0.16	0.10
		Feuilles de bas	0.04	0.22	0.18
		Tiges	0.16	0.24	0.08
		Racines	0.20	0.34	0.14
	laitue	Racines	0.44	0.92	0.48
		Feuilles	0.26	0.40	0.14

-P: sans application du superphosphate

+P: avec application du superphosphate

- Teneurs moyennes de Cd dans les plantes :

1- dans la fève :

$$C_f (-P) = 0,144 \text{ ppm}$$

$$C_f (+P) = 0,256 \text{ ppm}$$

$$L'augmentation = 0,112 \text{ ppm (43,75\%)}$$

2- dans la laitue :

$$C_l (-P) = 0,350 \text{ ppm}$$

$$C_l (+P) = 0,660 \text{ ppm}$$

$$L'augmentation = 0,310 \text{ ppm (46,97\%)}$$

D'une façon générale , l'application des engrais phosphatés est l'une des sources majeures favorisant l'accumulation du Cd dans le sol et les plantes , car si le sol a retenu 0,23 ppm en trois mois il retiendra 0,92 ppm en une année et 9,2 ppm en 10 ans ...

#### IV. 2 / INFLUENCE D'AUTRES FACTEURS :

Il est difficile d'estimer la quantité du Cd accumulée dans les sols à cause des différents paramètres contribuant à cette accumulation . Dans cette étude , on s'est limité à trois paramètres soient ; la nature , le pH et la matière organique du sol .

##### IV. 2. 1 / LA NATURE DU SOL :

Pour étudier l'influence de la nature du sol, on a réalisé des isothermes d'adsorption sur quatre types de sols dont les caractéristiques sont données sur le tableau IV. 2.

Tableau IV. 2: caractéristiques des sols étudiés

caractéristiques	Sol noir	Sol argileux	Sol sableux	bentonite
pH	6.2	6.38	9.3	8.5
matière organique (%)	8.66	4.0	0.33	6.66
Teneur en eau (%)	9.66	3.0	0.33	12.66

Les manipulations sont effectués à température ambiante et à pH égal à 6.0, elles permettent de déterminer la relation existant entre la quantité du cadmium restant dans la solution et celle qui est adsorbée sur le sol lorsque l'équilibre est atteint.

L'équation exploitée pour les calculs est la suivante:

$$Q_e = V (C_0 - C_e) / m_a$$

Avec :

$Q_e$  (mg/g): quantité du Cd dans l'adsorbant (sol) à l'équilibre

$C_e$  (mg/l): concentration du Cd dans la phase liquide à l'équilibre.

$C_0$  (mg/l): concentration initiale du Cd dans la phase liquide.

$m_a$  (g): masse de l'adsorbant.(sol)

$V(l)$ : volume de la solution

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée  $Q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  dans la phase liquide:  $Q_e = f(C_e)$ . Les résultats sont représentés sur la figure ( IV. 1).

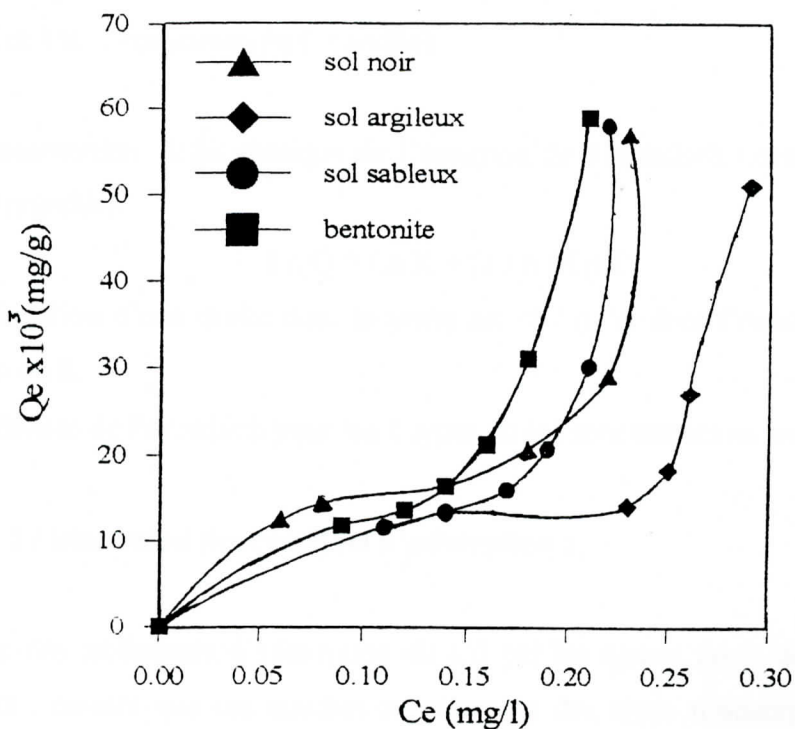


Figure IV. 1 : Isothermes d'adsorption du Cd par quatre types de sols.

#### IV . 2. 1. 1 / Formulation mathématique du problème :

Il est impératif de vérifier si certains modèles mathématiques de la littérature scientifique permettent une meilleure description et apportent plus de précisions concernant les mécanismes de fixation de métaux sur les différents adsorbants utilisés . L'étude expérimentale de l'adsorption du Cd sur différents types de sols nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Freundlich : c'est ce modèle qui est couramment utilisé dans le cas de solutions .

- Modèle de Freundlich : Ce modèle est traduit par l'équation suivante :

$$Q = K \times C^{1/n}$$

Où : Q (mg / g) : concentration du soluté dans l'adsorbant .

C ( mg / l ) : concentration de la phase liquide .

K et 1/n : constantes de Freundlich .

Une représentation logarithmique de l'équation de Freundlich permet le calcul des constantes de Freundlich :

$$\text{Ln } Q = \text{Ln } K + (1 / n ) \text{Ln } C$$

C'est l'équation d'une droite dont la pente est 1 / n et dont l'ordonnée à l'origine permet le calcul de K.

- Les droites de Freundlich pour les 4 types de sol sont tracées en annexe A - 2.

#### IV . 2. 1. 2 / Discussion des résultats d'adsorption :

L'examen des isothermes d'adsorption du Cd par les quatre types de sol , après 10 jours de contact , montre que ces courbes représentent des types d'adsorption favorables (type II ou en S ) [ 25, 26 ] .

Dans ce cas , l'attraction par le sol est supérieure aux attractions mutuelles entre molécules . Cet examen permet aussi de dire que les capacités d'adsorption de Cd par les sols sont différentes. En effet la bentonite présente un pouvoir adsorbant plus élevé que les autres types de sols . Ceci est dû aux propriétés essentielles de la montmorillonite qui proviennent de la capacité d'échange cationique et son aptitude au gonflement en présence de divers liquides en particulier l'eau .



Le sol sableux n'est pas un sol agricole , son pouvoir adsorbant est aussi remarquable . Dans ce cas , il nous semble préférable de parler du pouvoir accumulant du fait de l'existence du vide entre les grains de sable où peut être piégé le soluté ( Cd ) .

La différence d'adsorption entre le sol noir et le sol argileux peut être attribuée au taux de matière organique qui selon plusieurs chercheurs joue un rôle primordial dans la rétention du Cd dans le sol , en particulier les acides humiques du fait de leur groupements hydroxyles et carboxyles favorisant les réactions de complexation de surface [ 21, 22 ] .

Les constantes de Freundlich calculées pour les quatre cas sont rassemblées dans le tableau IV . 3 .

Tableau IV. 3 : Constantes de Freundlich pour quatre types de sol .

Echantillon	K	1 / n
Bentonite	1,65	2,12
Sol sableux	1,49	2,10
Sol limoneux ( noir )	1,10	2,54
Sol argileux ( marron )	1,05	2,77

Ces résultats illustrent nettement une différence d'adsorbabilité en fonction du type de sol , ainsi l'adsorption du Cd sur la bentonite est favorisée ( valeur de K plus élevée ) . De ce fait , le pouvoir adsorbant des quatre sols étudiés peut être classé comme suit :

Bentonite > sol sableux > sol noir > sol argileux .

Enfin , il convient de dire que l'accumulation du Cd dans le sol dépend de sa texture

#### IV . 2. 1. 3 / Cinétique d'adsorption :

Ces manipulations consistent à suivre les variations de la concentration de Cd en fonction du temps .

on dispose de quatre séries ( 4 sols ) de 8 flacons de 50 ml chacune, munis de bouchons et protégés contre les rayons lumineux. Dans chaque flacon, sont versés une quantité de sol, judicieusement choisie en fonction des résultats de l'isotherme, et 25 ml de la solution du Cd , tamponnée à pH= 6 .

Les conditions d'agitation et de filtration sont les mêmes que pour les isothermes , les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps différents .

Les isothermes d'adsorption obéissant à la loi de Freundlich nous ont permis de calculer à partir des constantes K et  $1/n$  la masse du sol nécessaire pour que la concentration restant dans la phase aqueuse à l'équilibre ( $C_e$ ) soit égale à 20 % de la concentration initiale ( $C_0 = 0,8 \text{ mg Cd} \cdot \text{l}^{-1}$ ) [ 58 ] .

Sachant que :  $Q_e = (C_0 - C_e) \times V / m_a$

et  $Q_e = K \times C_e^{1/n}$  ( modèle de Freundlich )

Ceci permet d'écrire l'égalité suivante :  $(C_0 - C_e) \times V / m_a = K \times C_e^{1/n}$

donc  $m_a = (C_0 - C_e) \times V / K \times C_e^{1/n}$

Les valeurs des masses du sol calculées en fonction des constantes de Freundlich sont dressées sur le tableau IV. 4 .

Tableau IV . 4 : Variation des masses du sol en fonction des constantes de Freundlich

Type de sol	K	1 / n	$m_a$ (g)
Bentonite	1,65	2,12	0,47
Sol sableux	1,49	2,10	0,50
Sol limoneux ( noir )	1,10	1,54	1,53
Sol argileux (marron )	1,05	2,77	2,40

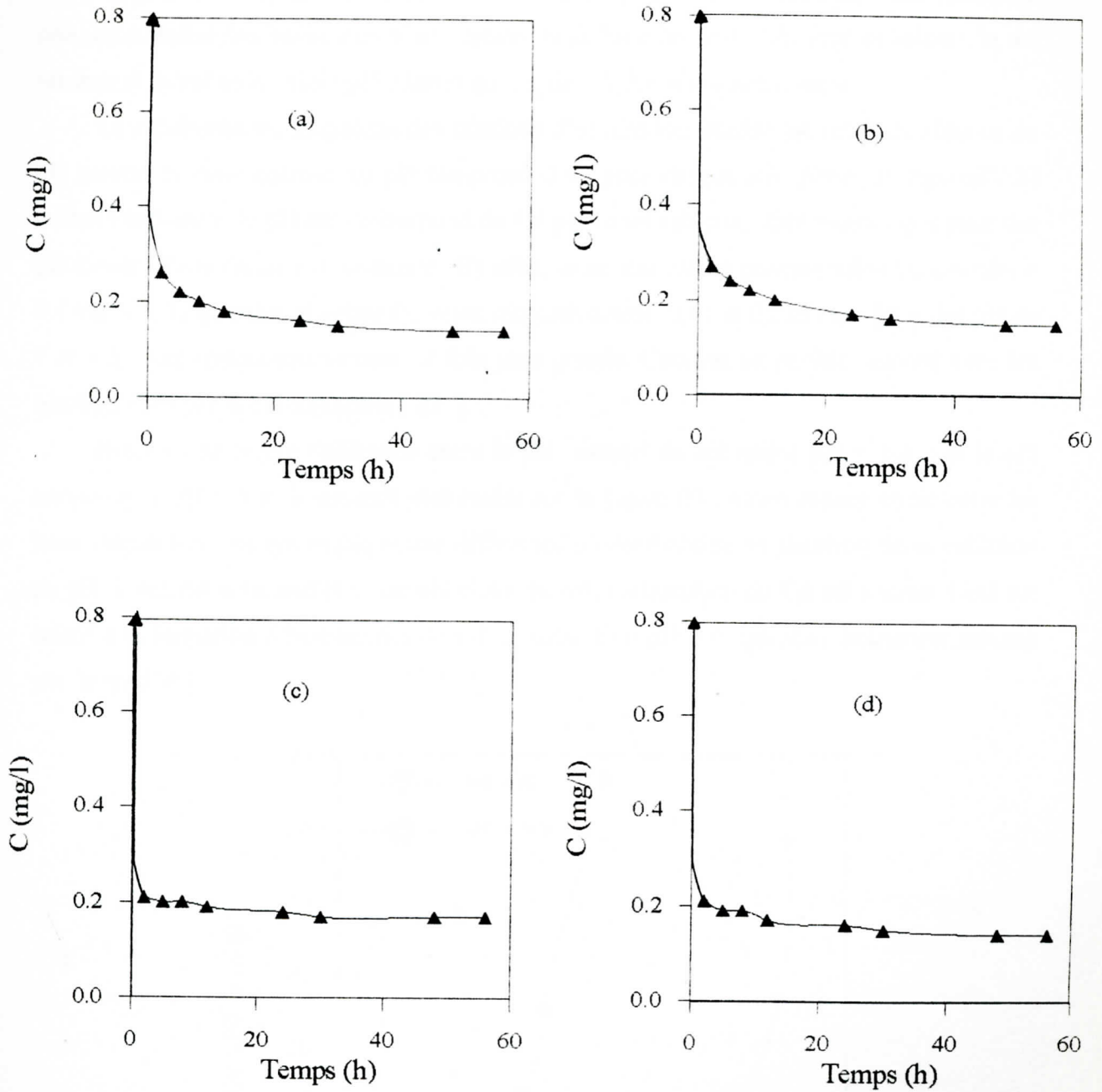
• **Résultats et discussion :**

L'étude de l'évolution de la concentration en produit dans la phase aqueuse en fonction du temps , s'impose afin de connaître le temps nécessaire à la saturation qui se traduit toujours par une concentration en produit constante dans le temps .

Dans le cadre de cette étude , les courbes cinétiques  $C = f(t)$  , représentant la variation de la concentration du Cd en fonction du temps pour une quantité connue du sol , à un pH de 6 et à température ambiante , sont illustrées par la figure ( IV. 2 ) . Les résultats expérimentaux obtenus indiquent que des temps d'agitation de 48 à 56 heures ( environ deux jours et demi ) sont suffisants pour atteindre l'équilibre .

Il apparaît aussi que l'adsorption du Cd est importante au début du cycle , ceci est traduit par une chute au niveau de la courbe de cinétique de chaque type de sol au cours des

premières 10 heures , mais au delà de 10 heures, l'adsorption devient très lente jusqu'à devenir constante ; c'est à dire qu'on atteint le temps de saturation du sol .



**Figure IV-2 : Cinétique d'adsorption du Cd par quatre types de sols ;**

- ( a ) sol noir
- ( b ) sol argileux ( marron )
- ( c ) sol sableux
- ( d ) bentonite

#### IV. 2. 2 / LE pH :

Le pH est un facteur très important dans l'activité du Cd dans les sols. Pour confirmer cela, on a réalisé des isothermes d'adsorption pour les deux sols déjà étudiés soient ; le sol sableux et le sol noir, à leur pH naturel qui est de 9,3 et 6,4 respectivement.

La représentation graphique des résultats d'adsorption illustre les résultats obtenus au pH naturel et ceux obtenus au pH tamponné à 6, pour chaque sol. Ainsi, la figure(IV.3) traduit l'influence du pH sur l'adsorption du Cd par le sol sableux . Elle montre que pour des pH élevés , l'adsorption est meilleure . En effet, pour une même concentration  $C_e$  estimée à  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  , la quantité adsorbée  $Q_e$  étant respectivement  $0,01$  et  $0,035 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  à des pH de 6 et 9,3 , soit approximativement 3 fois plus grande. Ceci est en parfait accord avec les résultats cités par la bibliographie [ 22 ] .

Hormis une légère différence entre le pH naturel du sol noir ( pH = 6,4 ) et le pH tamponné ( pH = 6 ) , il apparaît clairement sur la figure (IV. 4) un espace étroit entre les deux isothermes , ce qui explique une différence d'adsorbabilité en fonction de la variation du pH. Il ressort ainsi que pour un pH élevé du sol, l'adsorption du Cd est accrue. Ceci est relatif à la formation d'hydroxydes de Cd, à partir d'un pH > 6, qui sont facilement retenus par le sol [28 ] .

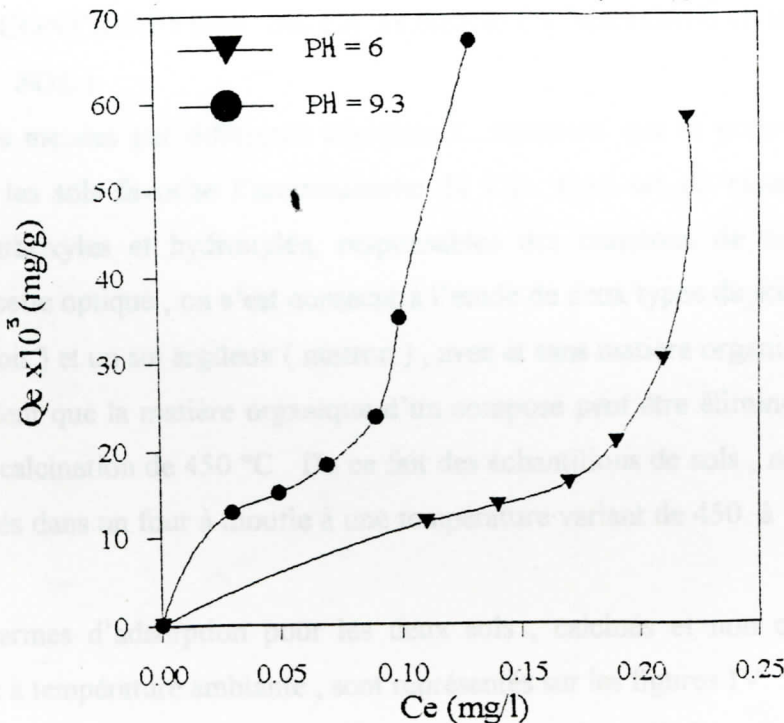


Figure IV. 3 : Influence du pH sur l'adsorption du Cd par un sol sableux .

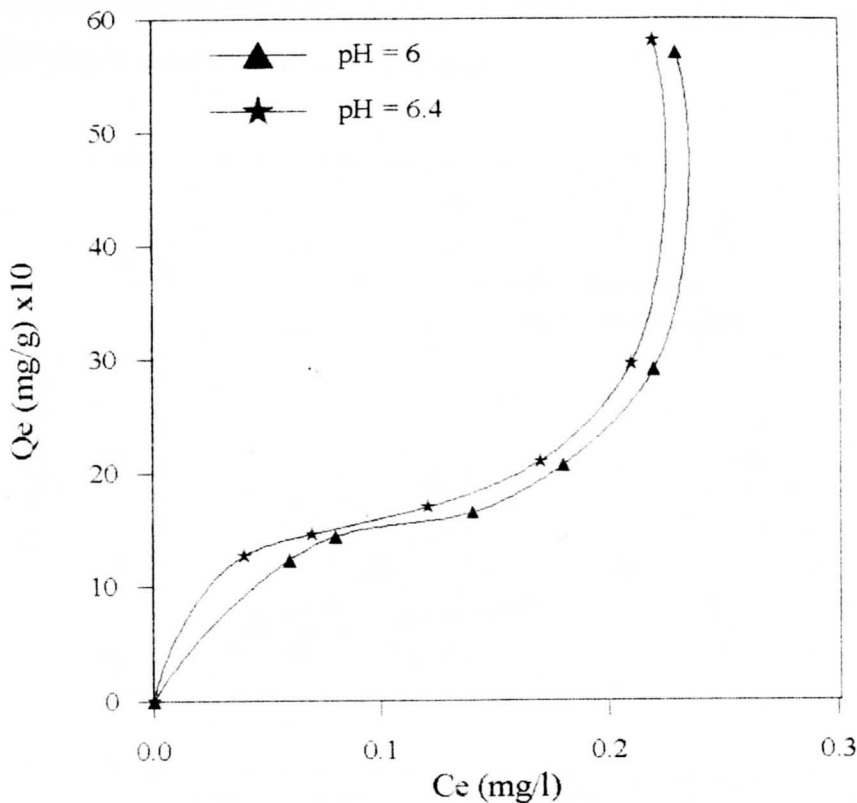


Figure IV. 4 : Influence du pH sur l'adsorption du Cd par un sol noir .

#### IV . 2. 3 / CONTRIBUTION DE LA TENEUR EN MATIERE ORGANIQUE DU SOL :

Des études menées par différents chercheurs montrent que la présence de matière organique dans les sols favorise l'accumulation du Cd . Ceci est dû essentiellement aux groupements carboxyles et hydroxyles, responsables des réactions de complexation de surface . Dans cette optique , on s'est consacré à l'étude de deux types de sols agricoles ; un sol limoneux (noir ) et un sol argileux ( marron ) , avec et sans matière organique .

Il est évident que la matière organique d'un composé peut être éliminé à partir d'une température de calcination de 450 °C . De ce fait des échantillons de sols , noir et argileux , secs sont calcinés dans un four à moufle à une température variant de 450 à 500 °C pendant deux heures.

Les isothermes d'adsorption pour les deux sols , calcinés et non calcinés , à pH tamponné à 6 et à température ambiante , sont représentés sur les figures IV. 5 et IV. 6.

D'après les résultats obtenus , il est clairement observé que l'adsorption du Cd par un sol riche en matière organique est importante . En effet , pour une masse de sol de 0,25 g et

$C_0 = 0,8 \text{ mg Cd} \cdot \text{l}^{-1}$ , les quantités du Cd à l'équilibre adsorbées par les sols, noir et argileux non calcinés, sont de 0,057 et 0,051 mg/g respectivement, alors qu'elles ne sont que de 0,032 et 0,024 mg/g pour les deux sols calcinés.

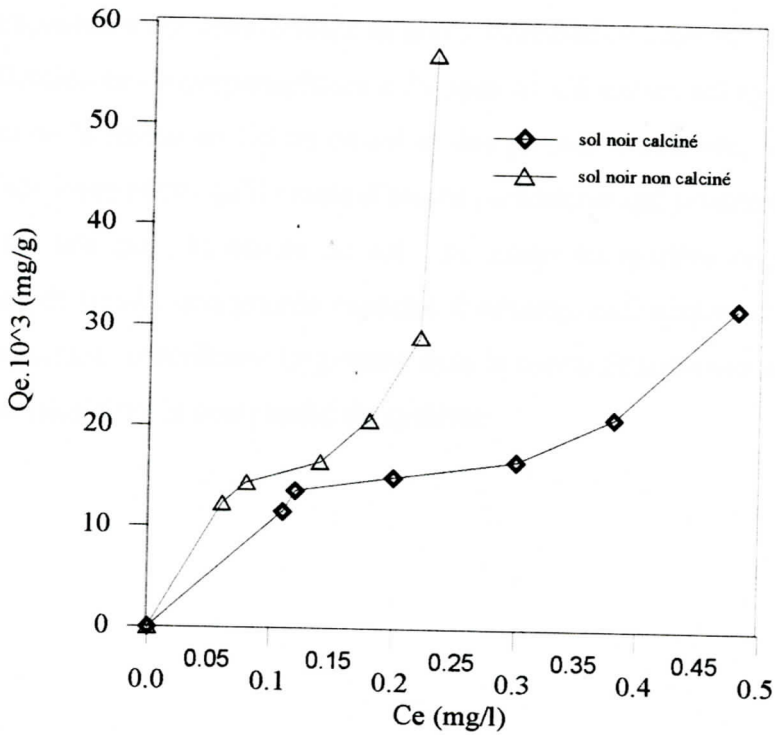


Figure : Influence de la matière organique sur l'adsorption du Cd sur un sol noir.

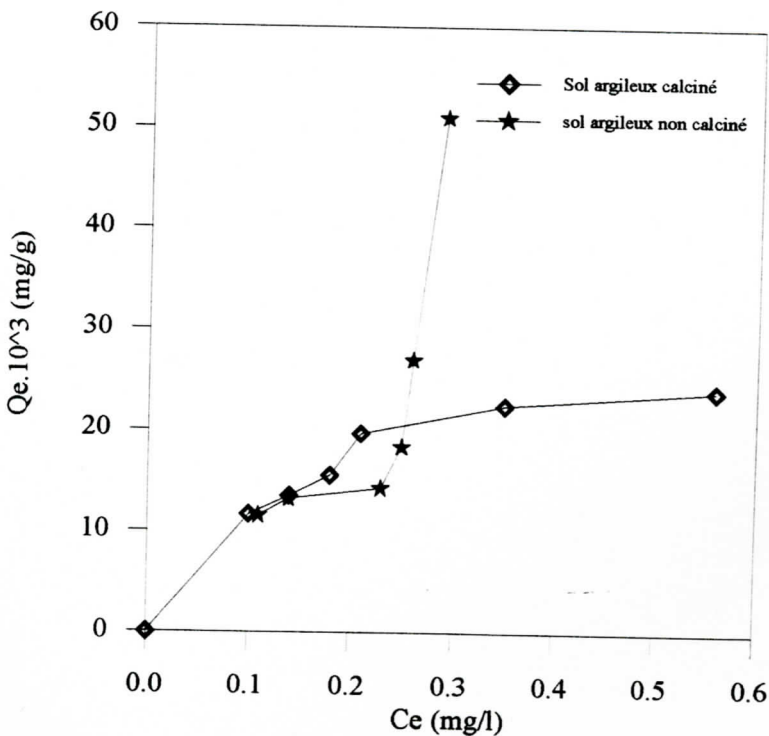


Figure : Influence de la matière organique sur l'adsorption du Cd sur un sol argileux.

## **CONCLUSION :**

Les résultats obtenus lors de nos expérimentations révèlent que l'apport du Cd par les fertilisants phosphatés est remarquable et son accumulation dans le sol est confirmée . En effet , l'application des superphosphates à 35 ppm du Cd sur un sol agricole a conduit à une augmentation de la teneur en Cd de ce sol et des plantes y cultivées soient les fèves et les laitues . Il s'est avéré aussi qu'il existe d'autres paramètres qui favorisent l'accumulation du Cd dans le sol tels que ; la nature du sol , sa teneur en matière organique et son pH . toutefois , un pH élevé , une grande capacité d'échange cationique et un taux en matière organique important , contribuent largement dans la contamination des sols et des plantes par le Cd et permettent ainsi la complexité du système .

# CHAPITRE V

## *TRAITEMENT DE PHOSPHATE*



## **INTRODUCTION**

Face à la contamination des sols par le Cd, les chercheurs axent leurs recherches en amont du problème afin d'optimiser un procédé de traitement de phosphate naturel aboutissant à la fabrication d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés de bonne qualité. Les techniques de traitement sont adaptées au type de minerai à traiter ( guano, sédimentaire, igné... ), mais impliquent généralement des procédés tels que ; broyage, classification granulométrique, débouage, flottation, dépoussiérage et calcination [ 3, 39 ].

Dans cette deuxième partie de notre travail expérimental, on s'est consacré aux traitements thermiques et plus précisément à la calcination classique , au chauffage micro-onde et enfin à une innovation technologique: le chauffage mixte. Avant d'entamer les traitements, une préparation mécanique suivie d'une analyse chimique ont été effectuées sur le phosphate tout-venant.

### **V.1/ PREPARATION MECANIQUE ET ANALYSE CHIMIQUE DU PHOSPHATE TOUT-VENANT :**

#### **V. 1. 1/ PROCEDURE :**

Le phosphate étudié est un phosphate sédimentaire à gangue argilo- siliceuse et dolomitique provenant du gisement de Djebel-Onk ( Tébessa-Algérie ). Sa préparation mécanique au niveau du complexe minier de Djebel – Onk est un ensemble d'opérations comprenant le concassage , le broyage et le criblage à 15 mm . Ces opérations visent à séparer les nodules oolithiques phosphatés des éléments constituant la gangue [4 ].

Au niveau de notre laboratoire , des échantillons de phosphate criblé à 15mm sont prélevés et séchés à 105 °C pendant 2 heures . Après un quartage , un échantillon représentatif ayant subi une analyse chimique au préalable( tableau V.1) est soumis à un classement granulométrique par tamisage comprenant un intervalle de tranches variant de 1,25 à 0,036 mm . Par la suite , une analyse de  $P_2O_5$  et de Cd a été effectuée sur chaque fraction ( tableau V.2 ) avant de réaliser les coupures de tranches pauvres en  $P_2O_5$  soient les particules grossières ayant un diamètre  $> 1,25$  mm et les particules fines , dites schlamms , ayant un diamètre  $< 0,063$  mm .

On obtient ainsi l'échantillon de phosphate à traiter .

L'ensemble des opérations de la préparation mécanique du phosphate est résumé dans l'organigramme représenté par la figure (V. 1) .Il est à noter qu'une analyse chimique ( %  $P_2O_5$  , Cd ) des grains d'apatite isolés de cet échantillon sous microscope de type CARLZEISS , ainsi qu'une caractérisation minéralogique par diffraction de RX ( figure V. 2 ), ont été effectuées.

Tableau V. 1 : Analyse chimique du phosphate tout-venant.

Eléments	% en poids
% $P_2O_5$	25,70
% CaO	46,50
% MgO	2,74
% $Fe_2O_3$	0,50
% $Al_2O_3$	0,85
% $SiO_2$	4,40
% $Na_2O$	1,30
% $K_2O$	0,28
% $SO_3$	2,67
% $Cl^-$	0,012
% $F^-$	3,25
% $CO_2$	9,83
% C organique	0,32
Teneur en humidité	5,30
MnO	48 ppm
Cd	28 ppm
As	10 ppm
Pb	60 ppm
Cr	170 ppm
U	38 ppm
Zn	154 ppm

Tableau V. 2: Classement granulométrique du minerai de phosphate tout-venant et analyse du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Cd .

Tranches granulométriques ( mm )	% différentiel	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( % )	Cd ( ppm )
+1.25	24.239	22.860	22.750
-1.25 +1	08.057	25.500	28.500
-1 +0.4	27.058	27.900	28.250
-0.4 +0.25	03.289	26.976	23.500
-0.25 +0.16	28.237	26.900	20.000
-0.16 +0.063	07.928.	24.183	19.500
-0.063 +0.036	0.868	17.500	12.250
-0.036	0.185	17.500	11.750

### V. 1. 2 / DISCUSSION :

L'examen des résultats d'analyse tabulés (tableau V.1 ) montre bien que le phosphate étudié n'est pas riche en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> =25,70 ), le pourcentage en MgO est de 2,74 ( 3 fois supérieur à la demande du marché qui est de 0,8 ) et le rapport CaO / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estimé à 1,8 est supérieur aussi à sa valeur de qualité ( (CaO / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) < 1,6). D'autre part ( tableau V. 2 ), il apparaît que l'ensemble des tranches granulométriques riches en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne dépasse pas 68% , cependant ces mêmes tranches sont impures vis-à-vis du Cd qui a atteint une valeur moyenne de 25,06 ppm, une valeur qui ne répond pas aux exigences du marché ( Cd < 20 ppm ).

Par ailleurs , l'analyse des grains d'apatite isolés révèle une teneur en Cd de l'ordre de 54 à 55 ppm , celle-ci existe probablement sous forme d'élément de substitution pour l'élément calcium dans la maille de l'apatite , qui selon le diffractogramme représenté par la figure (V. 2), est une fluorapatite à gangue argilo-siliceuse et dolomitique.

Tous ces résultats obtenus mettent en évidence la difficulté à laquelle on peut être confronté dans le choix d'un procédé de traitement adéquat d'une part , à l'enrichissement du minerai en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , et d'autre part , à l'élimination du Cd avant toute transformation et commercialisation .

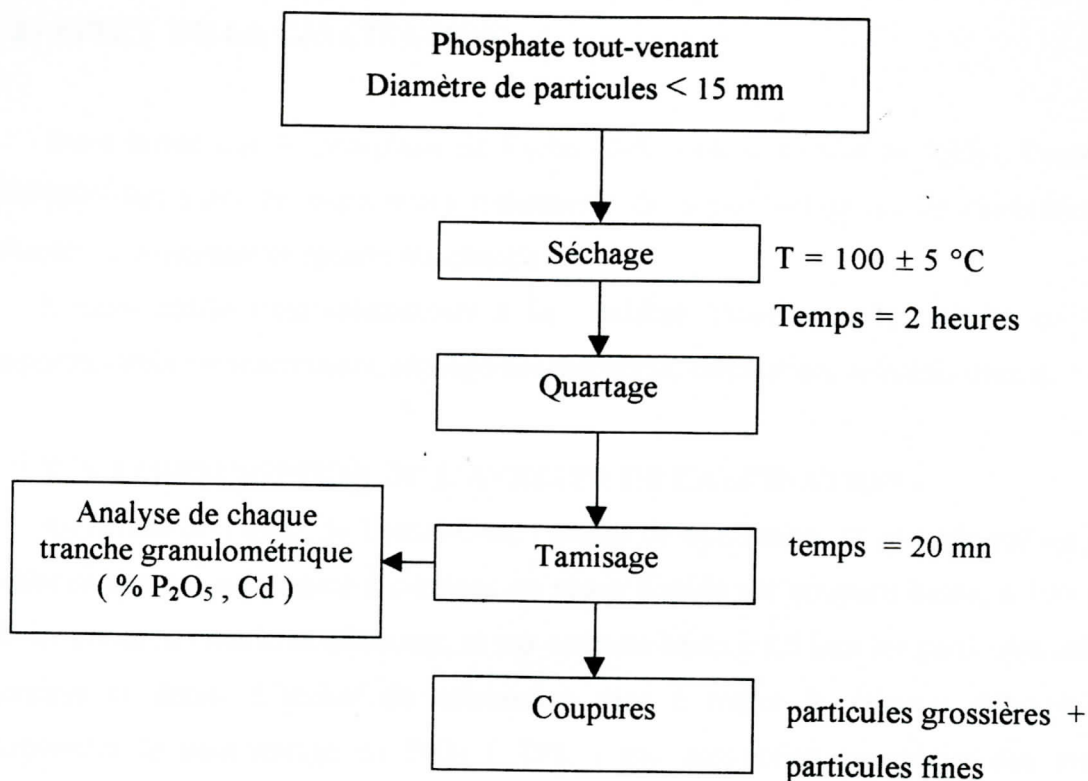


Figure V. 1 : Organigramme de la préparation mécanique du phosphate tout-venant

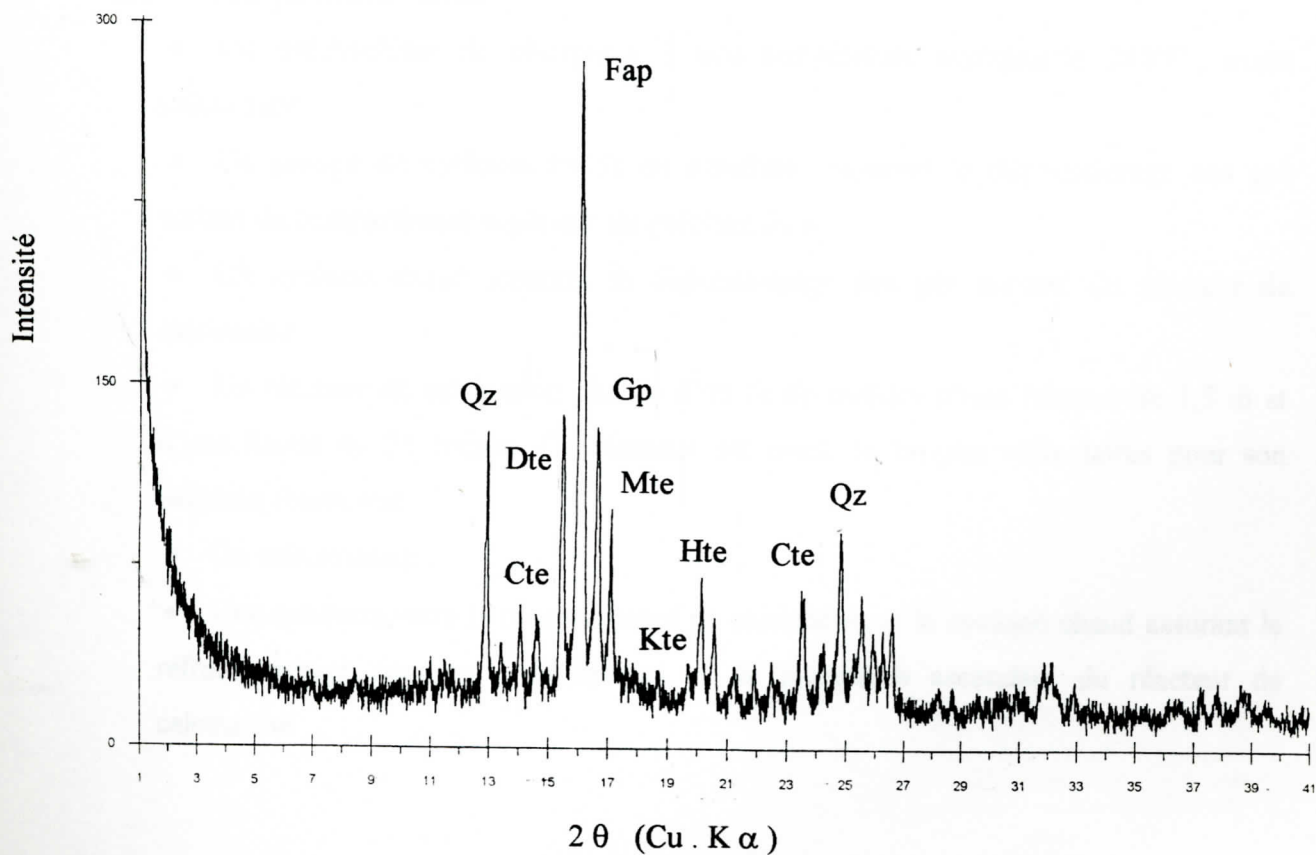


Figure V. 2 : Spectre DRX du phosphate tout-venant

## **V. 2 / EFFET DE LA CALCINATION :**

Etant donné que le phosphate de Djebel-Onk n'est pas riche en  $P_2O_5$ , l'entreprise FERPHOS fait subir au minerai les traitements de dépoussiérage et de calcination afin d'obtenir un concentré de qualité marchande.

L'usine utilise trois calcinateurs à lit fluidisé d'une capacité unitaire de 50 t/h comportant trois compartiments; séchage-préchauffage, calcination, refroidissement.

### **V. 2. 1 / DESCRIPTION DE L'ATELIER DE CALCINATION :**

Au niveau de l'usine de Djebel-Onk, l'atelier de calcination est précédé par un atelier de débouillage qui est destiné à éliminer en phase liquide par coupure basse, à 100  $\mu\text{m}$  la majeure partie des matières siliceuses, et par coupure haute à 1,5 mm les particules calcaires grossières et dures. L'atelier de calcination vise à traiter le minerai débouillé afin d'augmenter le pourcentage en  $P_2O_5$  ( TPL ) par destruction thermique des matières organiques et des carbonates dans un domaine de température compris entre 600 et 1000°C. Le schéma synoptique de cet atelier est représenté sur la figure ( V. 3 ) duquel nous déduisons les parties suivantes :

- Un préchauffeur de phosphate à une température avoisinante 280°C, avant calcination.
- Un groupe de cyclones froids en parallèle assurant le dépoussiérage des gaz sortant du compartiment supérieur du préchauffeur.
- Un cyclone chaud assurant le dépoussiérage des gaz sortant du réacteur de calcination.
- Un réacteur de calcination chargé d'un lit de matière d'une hauteur de 1,5 m et d'une masse de 24 tonnes. Ce réacteur est muni de briques réfractaires pour son isolation thermique.
- Un refroidisseur.
- Une conduite entre le compartiment de calcination et le cyclone chaud assurant le refroidissement des gaz, de fumées et de poussières ascendant du réacteur de calcination.

Dans cette partie expérimentale, il nous semble important de signaler que afin d'étudier l'effet de la calcination sur l'enrichissement du phosphate en  $P_2O_5$  et la réduction du taux de Cd, des échantillons calcinés à 600, 700, 800 et 900 °C ont été prélevés et étudiés.

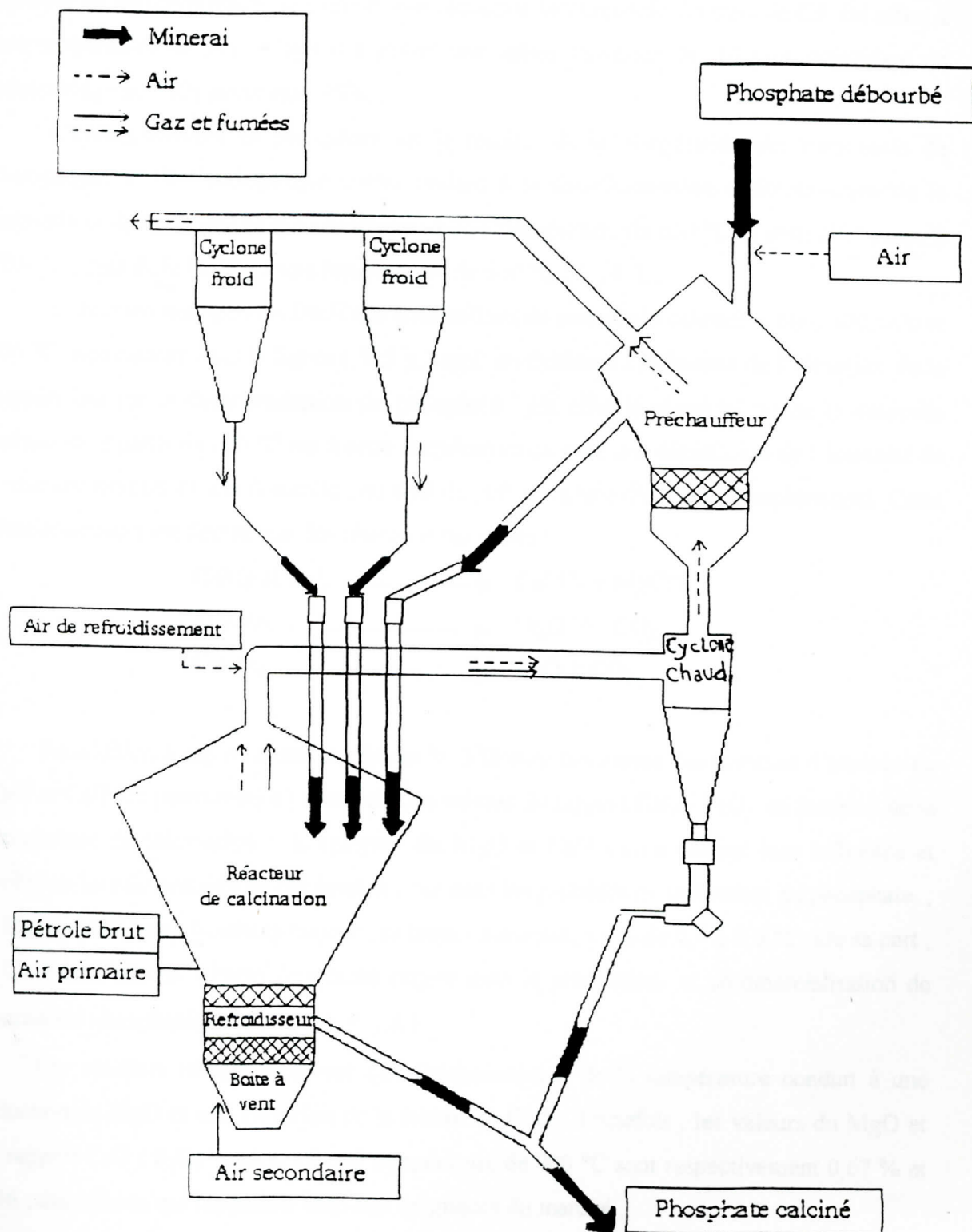


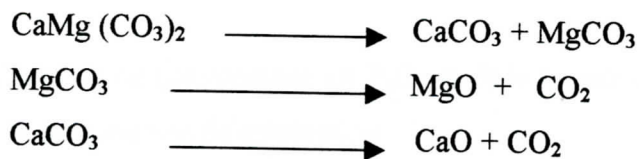
Figure V. 3 : Schéma synoptique de l'atelier de calcination du phosphate de Djebel-Onk.

## V. 2. 2 / RESULTATS ET DISCUSSION :

Les résultats d'analyse représentés par la figure ( V. 4 ), traduisent la variation du pourcentage en  $P_2O_5$  et la teneur en Cd en fonction de la température de calcination. Ils révèlent un enrichissement en  $P_2O_5$  et une réduction remarquable du taux de Cd. En effet, à une température de 900 °C le Cd a atteint une valeur moyenne de 10 ppm coïncidant un pourcentage en  $P_2O_5$  avoisinant 35%.

L'enrichissement en phosphore est le résultat de la dissociation des carbonates de l'exogangue et de l'endogangue correspondant à la décarbonatation endothermique de la dolomite et de la magnésite qui commence à une température de 650 °C et peut aller jusqu'à 800 °C , puis de la calcite à une température de 900 °C [ 3 , 4 ].

L'examen des spectres DRX des échantillons de phosphate calcinés à 600, 700, 800 et 900 °C, représentés dans la figure ( V.5 ), met en évidence l'influence de l'élévation de la température sur la décarbonatation du phosphate . En effet la dissociation de la dolomite commence à partir de 600 °C car à cette température on note une diminution de l'intensité de la raie correspondant à la dolomite , au delà de 700 °C la raie disparaît complètement. Cette décarbonatation est décrite par les réactions suivantes :



En addition à ces résultats, le tableau V. 3 illustre également des résultats d'analyse du MgO et CaO (en pourcentage ) ainsi que les valeurs du rapport  $\text{CaO} / P_2O_5$  en fonction de la température de calcination . L'analyse du MgO et CaO vise à étudier leur influence et évolution lors du procédé de calcination , car dans les procédés de traitement de phosphate , le MgO constitue un handicap majeur , sa teneur maximale varie de 0,4 à 0,8 % . De sa part , le CaO est l'un des critères de qualité exigée dans la production et commercialisation de concentrés phosphatés (  $\text{CaO} / P_2O_5 < 1,6$  ).

Les résultats tabulés montrent que l'augmentation de la température conduit à une réduction de MgO et une élévation de la teneur en CaO . Toutefois , les valeurs du MgO et du rapport  $\text{CaO} / P_2O_5$  atteintes à une température de 900 °C sont respectivement 0,67 % et 1,56 ; des valeurs qui répondent bien aux exigences du marché .

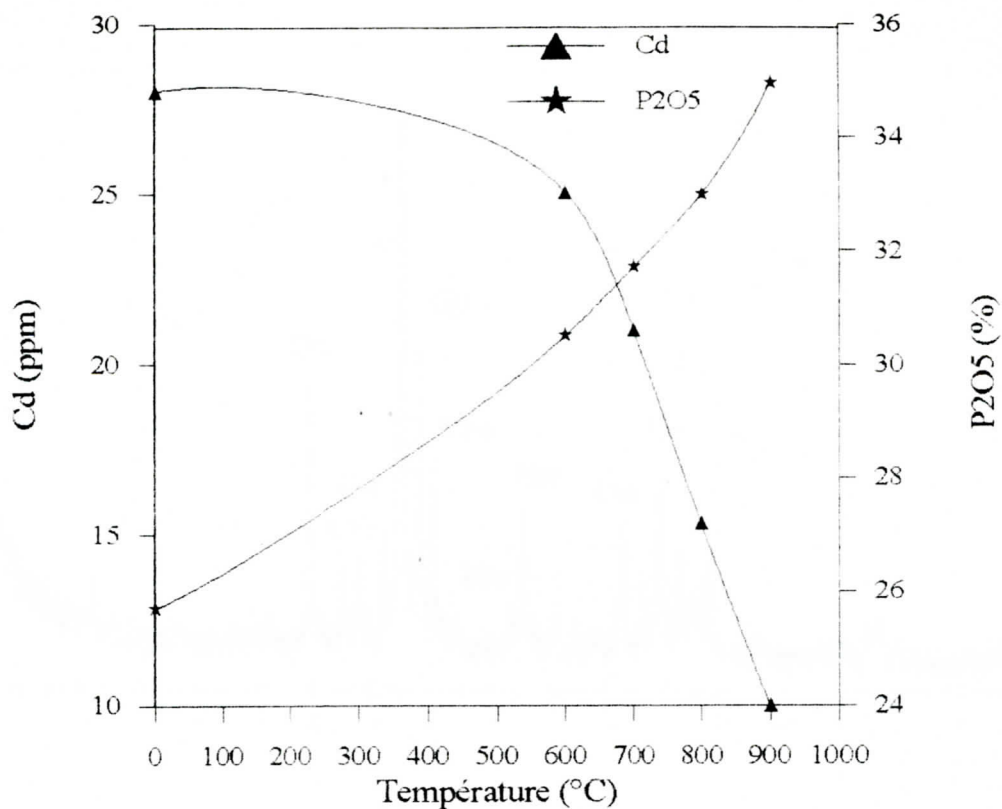


Figure V . 4 : Variation du pourcentage en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de la teneur en Cd , en fonction de la température de calcination .

Tableau V. 3 : Résultats d'analyse des concentrés de phosphates calcinés à 600, 700, 800 et 900°C.

T°(C)	Cd (ppm)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	TPL (%)	MgO (%)	CaO (%)	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0	28.00	25.70	54.62	2.740	46.50	1.80
600	25.06	30.50	66.64	0.760	51.75	1.69
700	21.00	31.70	69.26	0.760	52.85	1.67
800	15.35	33.00	72.10	0.674	53.78	1.62
900	10.00	34.95	76.36	0.674	54.57	1.56



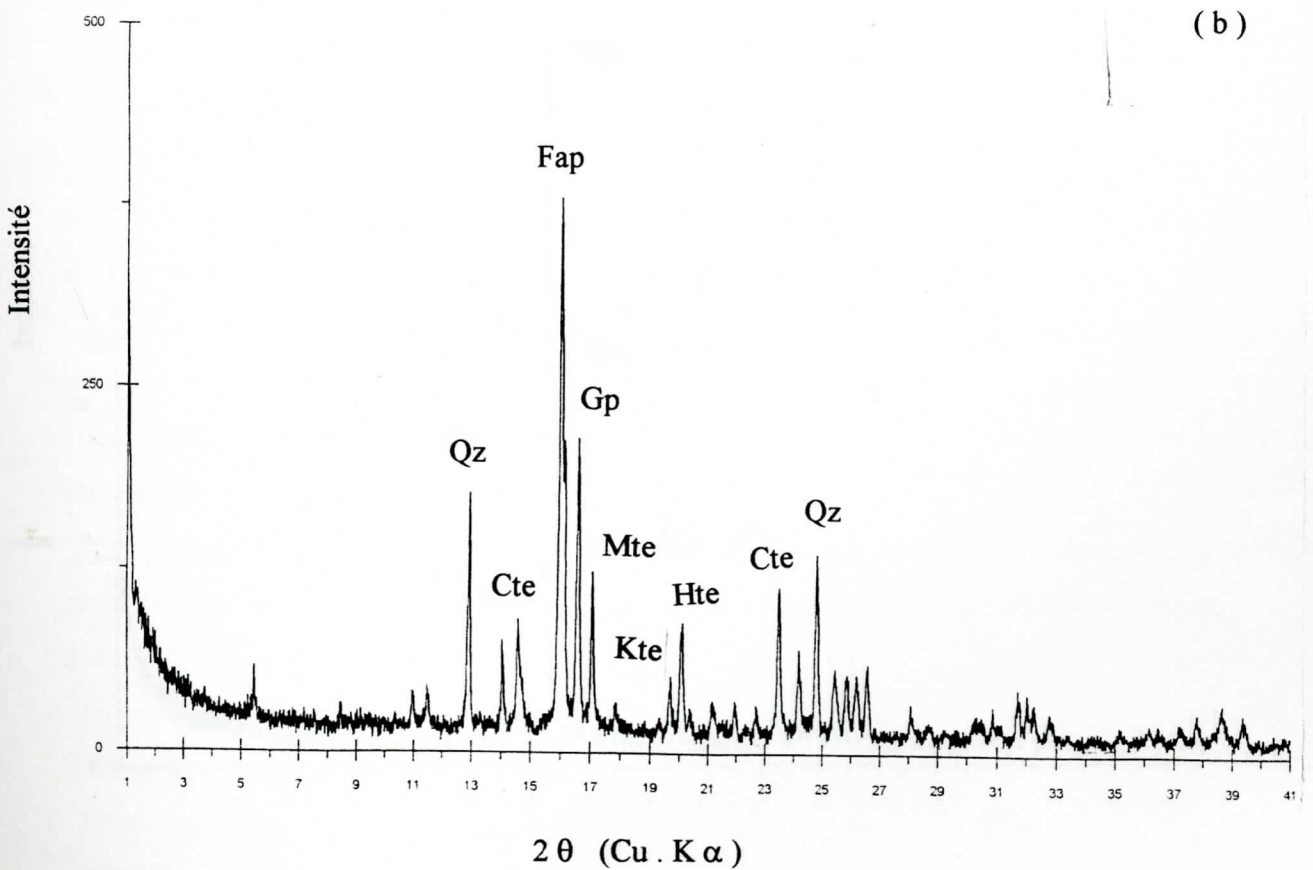
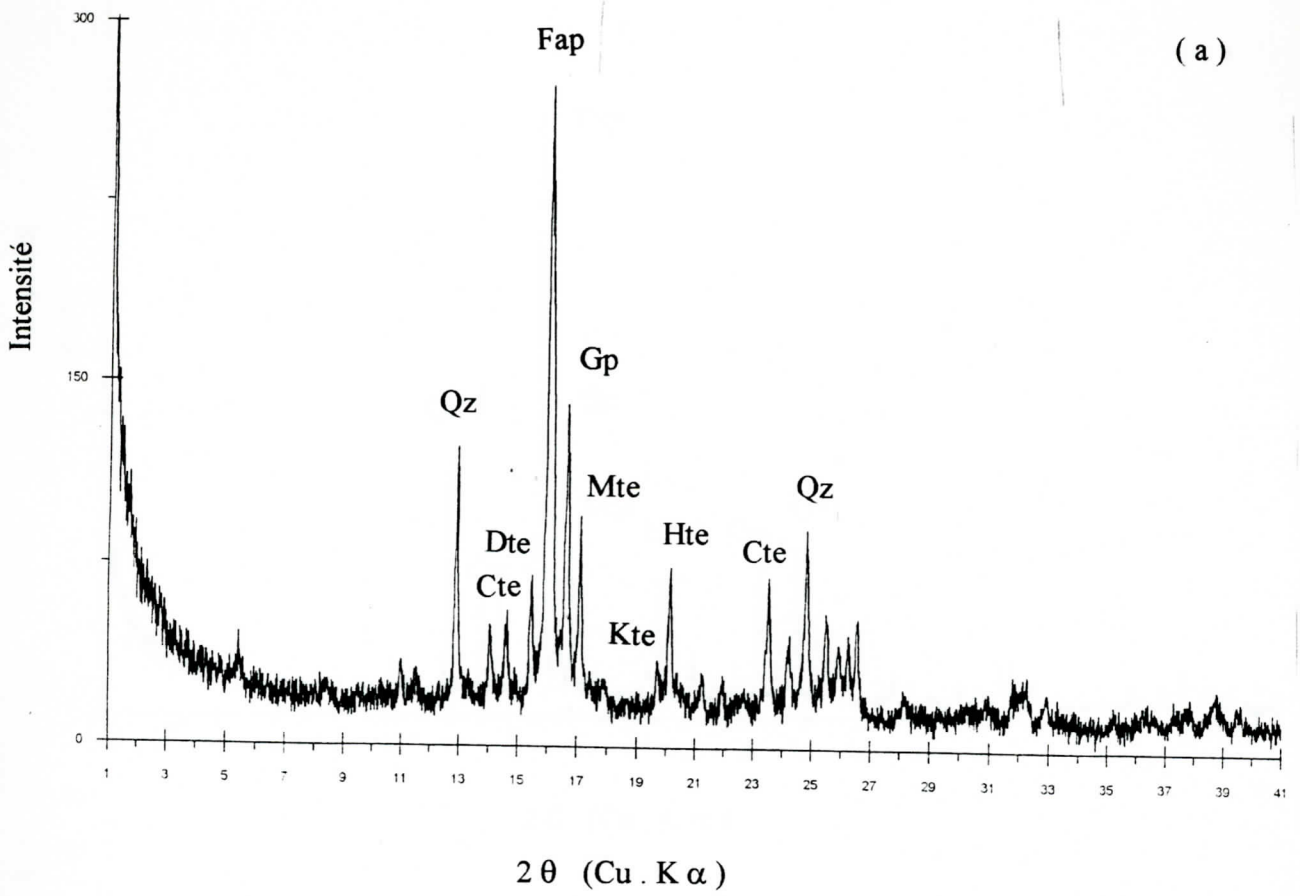


Figure V. 5 : spectres DRX des échantillons de phosphate calciné; (a) à 600 °C, (b) à 700°C

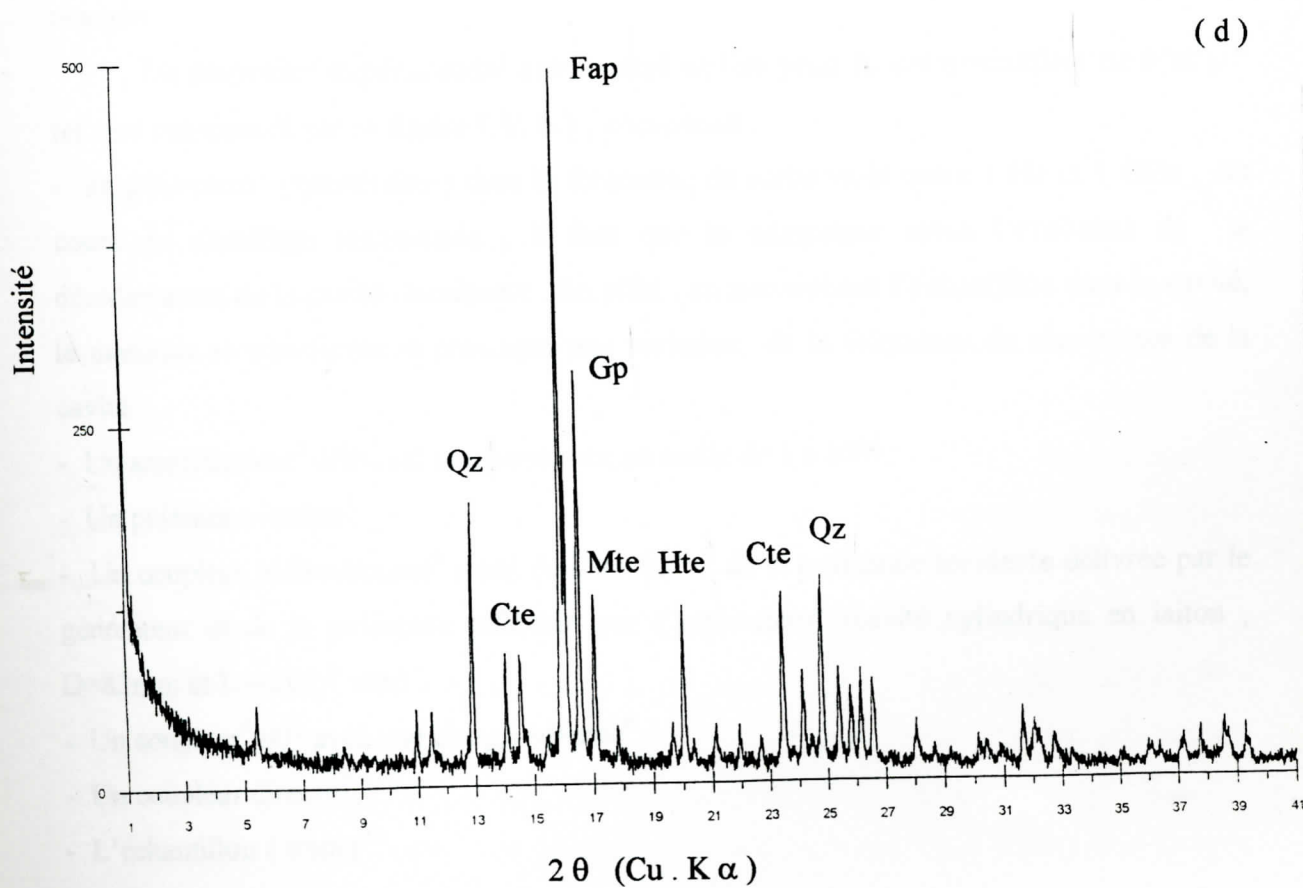
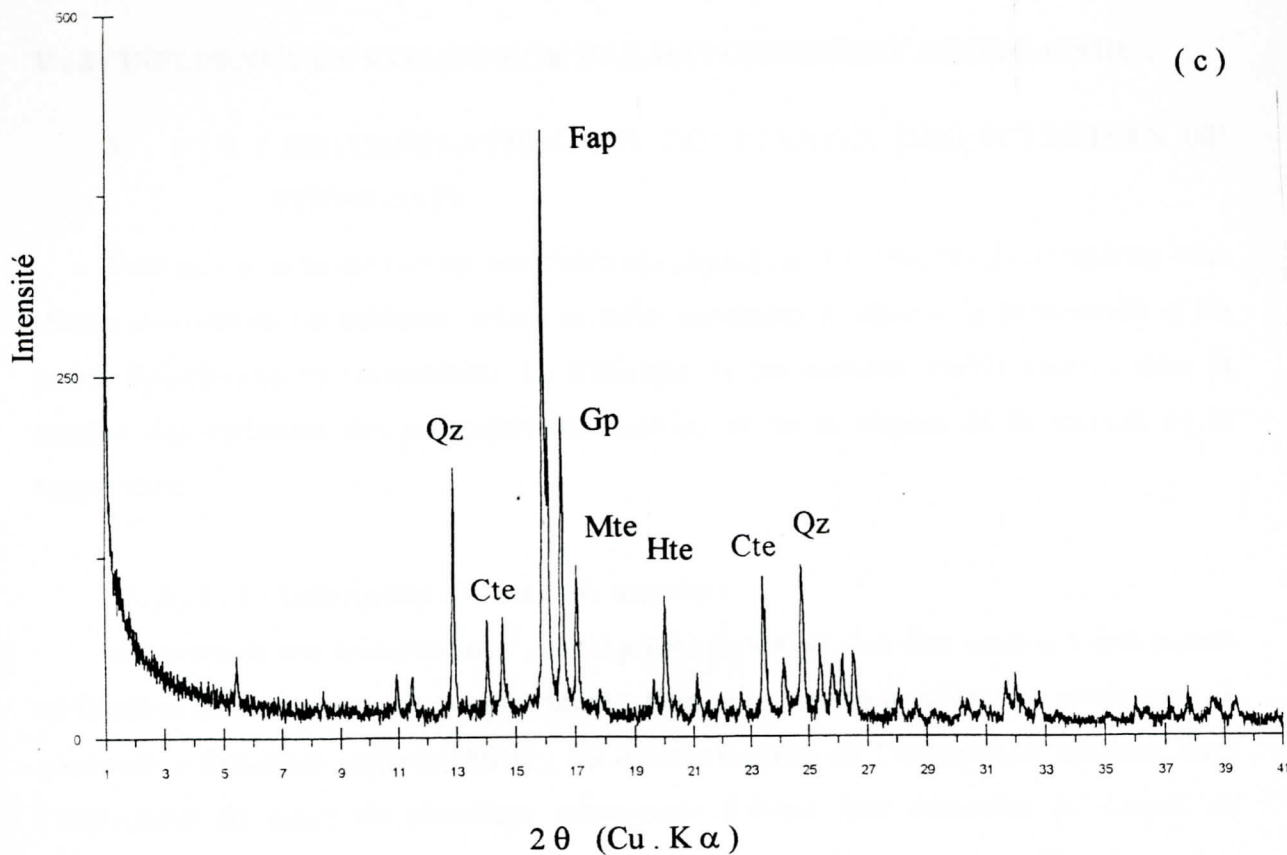


Figure V. 5 : spectres DRX des échantillons de phosphate calciné; (c) à 800°C, (d) à 900°C

## V . 3 / INFLUENCE DU CHAUFFAGE PAR RAYONNEMENT MICRO-ONDE :

### V . 3 . 1 / DETERMINATION DES CONSTANTES DIELECTRIQUES DU PHOSPHATE :

Pour suivre en temps réel les modifications physiques et chimiques d'un matériau sous champ micro-onde, les méthodes mises au point consistent à mesurer la permittivité et les pertes diélectriques de ce matériau. La difficulté de ces mesures réside souvent dans la rapidité des variations des propriétés du matériau et de la vitesse de la montée de la température.

#### V . 3 . 1 . 1 / Description du banc de mesure :

Au cours de nos manipulations , la fréquence de travail doit être ajustée à tout instant en fonction de l'évolution du produit traité . Ceci nous amène à utiliser un générateur de puissance à fréquence variable. Aussi , les transformations de l'échantillon introduit dans l'applicateur au cours du chauffage micro-onde doivent être détectées au moyen de dispositifs expérimentaux adaptés aux mesures du coefficient de réflexion . Les transformations de l'échantillon seront alors détectées au moyen des propriétés de la cavité chargée .

Le dispositif expérimental automatisé utilisé pour la détermination de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  tel que représenté sur la figure ( V. 6 ) , comprend :

- un générateur<sup>1</sup> (synthétiseur) dont la fréquence de sortie varie entre 1 Hz et 1 GHz . Au cours du chauffage micro-onde , il faut que le générateur suive l'évolution de la désadaptation de la cavité résonnante . En effet , en introduisant l'échantillon dans la cavité, le matériau se transforme et provoque une variation de la fréquence de résonance de la cavité .
- Un amplificateur<sup>2</sup> délivrant une puissance de sortie de 1 à 10W.
- Un puissance -mètre<sup>3</sup>.
- Un coupleur bidirectionnel<sup>4</sup> muni de détecteurs<sup>8</sup> de la puissance incidente délivrée par le générateur et de la puissance réfléchie par l'applicateur<sup>9</sup> (cavité cylindrique en laiton , D=83mm et L = 203,7 mm) .
- Un coupleur<sup>5</sup> 90° avec une charge adaptée<sup>6</sup>.
- Un coupleur directif<sup>7</sup>
- L'échantillon à traiter<sup>10</sup> .

- Un PC<sup>11</sup> qui commande la puissance de sortie et la fréquence du générateur en fonction des informations reçues par les détecteurs .

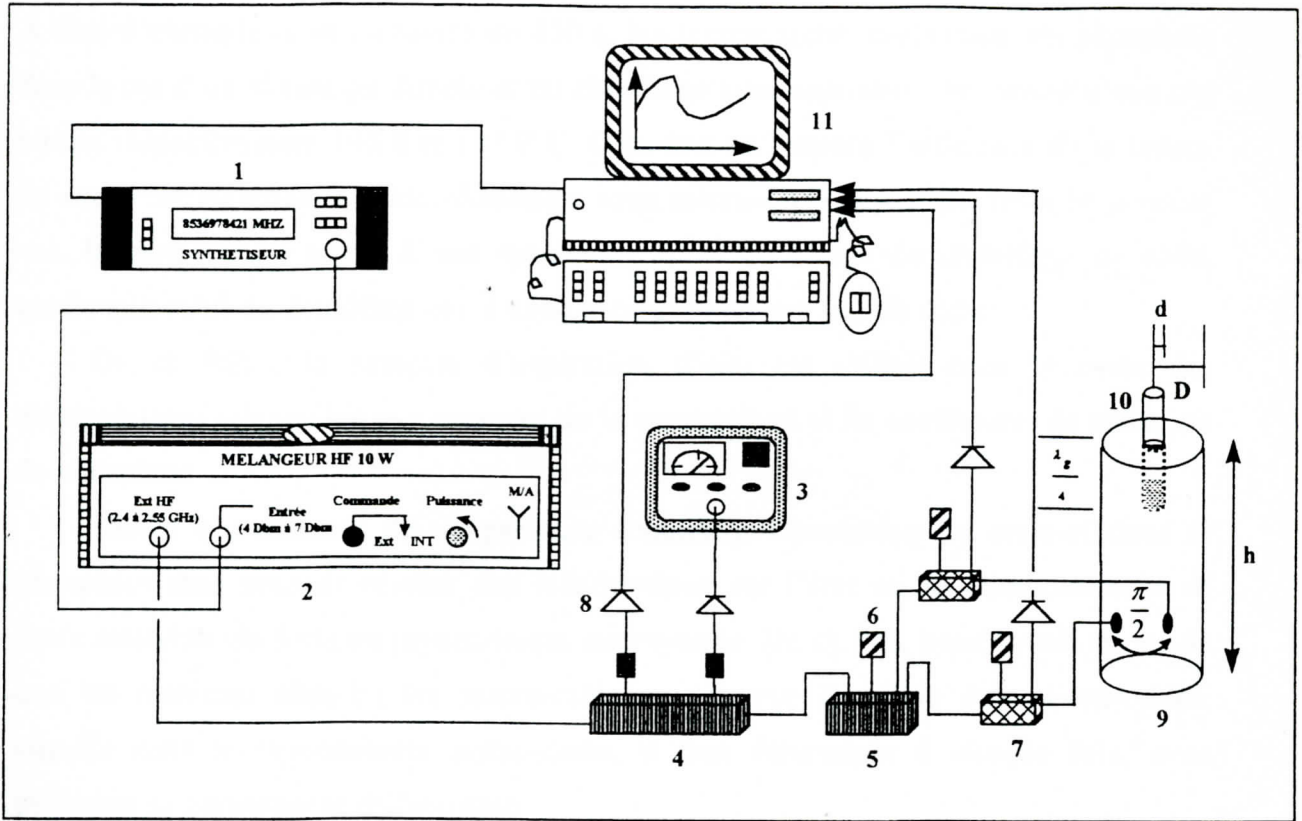


Figure V . 6 : Banc de mesure

### V. 3. 1. 2 / Mesure des températures :

Pour la mesure des températures en fonction du temps de chauffage micro-onde, nous avons utilisé des thermocouples très fins (fils Alumel-Chromel de diamètre  $d = 0.1 \text{ mm}$ ). Ces thermocouples sont connectés à une centrale de mesure "SAM 60" qui permet de mesurer la température jusqu'à 60 points (figure V-7). On introduit le thermocouple dans le tube en contact de l'échantillon, la température sera mesurée en même temps que l'on chauffe l'échantillon.

Au cours de ces manipulations, on a essayé d'étudier l'influence de l'humidité du matériau sur l'élévation de la température dans celui-ci. Pour se faire, on a placé un système d'aspiration muni d'un tube qu'on a introduit dans le porte échantillon afin d'aspirer les gouttelettes d'eau lors du chauffage micro-onde.

Les courbes de montée en température dans les deux cas, c'est à dire sans et avec aspiration de vapeurs d'eau sont illustrées sur la figure (V-8). On constate pour les

deux cas, qu'il s'agit d'une cinétique rapide car le palier de température est atteint en un temps inférieur à 10 mn, pour une puissance de 8 Watt (faible) délivrée par un générateur.

A titre d'exemple et en un temps de 450 s, les températures moyennes du phosphate dans le cas d'un chauffage direct et un chauffage avec aspiration de vapeur d'eau ont atteint respectivement 145.8 et 187.9°C. Ceci met en lumière l'influence de la teneur en eau d'un matériau sur son chauffage sous micro-onde. En effet, dans le premier cas, la température arrive à son maximum après un temps de chauffage de 630s, tandis que celui du deuxième cas ( avec aspiration) n'est que de 450s.

De ce fait , le système d'aspiration d'eau est utilisé dans le reste des manipulations consacrées aux mesures de la permittivité et de coefficient de réflexion de phosphate .

Toutes ces mesures de température traduisent l'évolution de celle-ci dans le phosphate sans pouvoir révéler des informations sur l'état ou le comportement de notre matériau vis à vis du rayonnement micro-onde. De ce fait, pour savoir si oui ou non un matériau absorbe les micro-ondes, concentre l'énergie des micro-ondes, chauffe sous le rayonnement micro-onde, il faut déterminer à chaque fois, avec précision sa permittivité diélectrique.

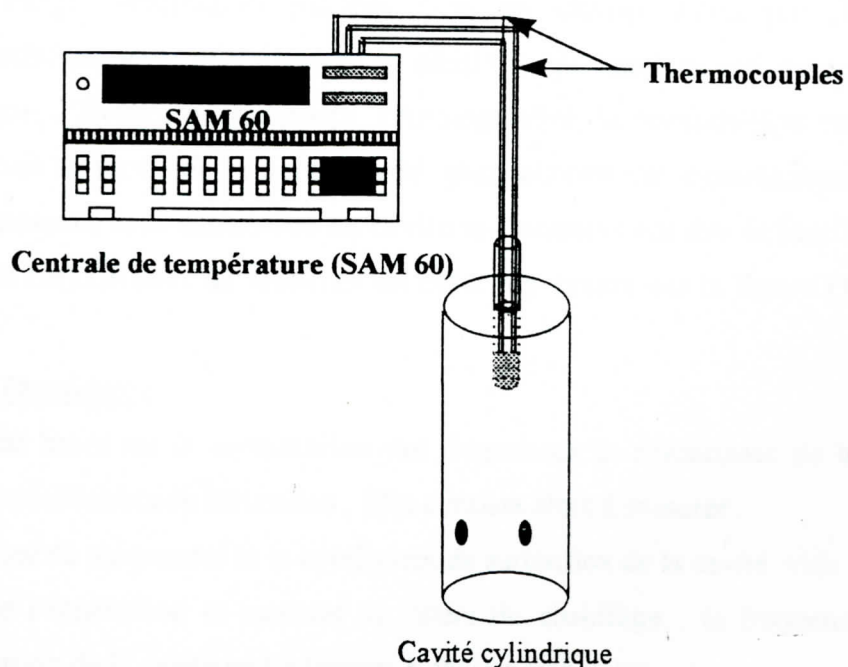


Figure V. 7 : Dispositif de mesure de températures .

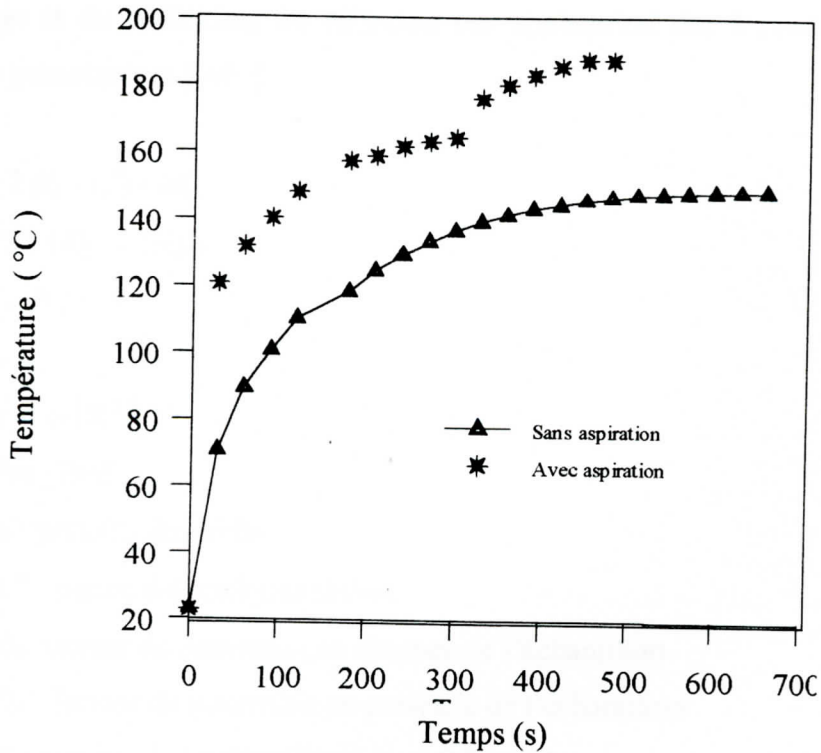


Figure V. 8 : Evolution de la température en fonction du temps de chauffage micro-onde

### V. 3. 1. 3 / Mesure de la permittivité du phosphate:

La permittivité d'un matériau est une mesure de la polarisation d'une distribution de charges électriques placées dans un champ électrique. Dans le domaine des hyperfréquences, elle dépend de plusieurs paramètres qui caractérisent ce matériau tels que; l'humidité, la densité, l'homogénéité, la composition chimique, ... etc. On peut donc se servir de la permittivité pour obtenir des renseignements sur ce matériau. Les mesures sont effectuées en cavité résonnantes sur des échantillons de petits volumes (0,8 cm). Le banc de mesures est celui représenté sur la figure (V.6)

#### V. 3. 1. 3. 1 / Procédure :

La méthode est basée sur la comparaison des fréquences de résonance de la cavité vide et pleine et des coefficients de surtension . Elle consiste alors à mesurer :

- 1 – La fréquence de résonance et le coefficient de surtension de la cavité vide .
- 2 – Introduire l'échantillon et mesurer au cours du chauffage , la fréquence et le coefficient de surtension de la cavité en l'adoptant à chaque fois. Cette adaptation est ajustée au moyen du PC . Après cet ajustement , nous déduisons les valeurs des constantes

diélectriques et du coefficient de réflexion par application des formules données par la théorie des perturbations [ 40 ]

$$\epsilon_r' = 1 + 2 (f_0 - f_0') / Nf_0'$$

$$\epsilon_r'' = 1/N( 1/Q_0' - 1/Q_0)$$

$$N = 4 V_e / V_c$$

$$\Delta F = f_0 - f_0'$$

$$P_{abs}/P_{in} = 1 - |R|^2$$

$$P_{abs} = P_{in} - P_{ref}$$

avec:  $\epsilon_r'$ : permittivité réelle.

$\epsilon_r''$ : pertes diélectriques réelles

$Q_0$ : facteur de surtension en absence de l'échantillon

$Q_0'$ : facteur de surtension en présence de l'échantillon

$V_e$ : volume de l'échantillon (  $V_e = 0,8 \text{ cm}^3$  )

$V_c$ : volume de la cavité (  $D = 8,3 \text{ cm}$ ,  $L_c = 20,37 \text{ cm}$  ).

$f_0'$ : fréquence de la cavité chargée .

$f_0$ : fréquence de la cavité vide (  $f_0 = 2.54 \text{ GHz}$  )

$N$ : coefficient de remplissage.

$P_{abs}$ : puissance absorbée par le produit (  $W$  ).

$P_{ref}$ : puissance réfléchiée par l'applicateur (  $W$  ).

$P_{in}$ : puissance incidente ( émise par le générateur ), (  $P_{in} = 8 \text{ W}$  ).

$R$ : coefficient de réflexion

Données:

$Q$ : facteur de qualité de la cavité :  $Q = 10000$ .  $Q_0 = 2Q$

L'organigramme exploité pour la mesure de la permittivité est tracé sur la figure ( V. 9 ).

### V. 3. 1. 3. 2 / Résultats et discussion :

Les résultats après calcul sont tracés sur les figures V-10 et V-11. Ils résument la variation de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction du temps. On constate donc une augmentation de la permittivité accompagnée d'une élévation des pertes diélectriques durant un temps de chauffage estimé à 300 s. En effet ,en ce point  $\epsilon_r'$  et  $\epsilon_r''$  ont atteint des valeurs de 3,6 et 0,3 respectivement .

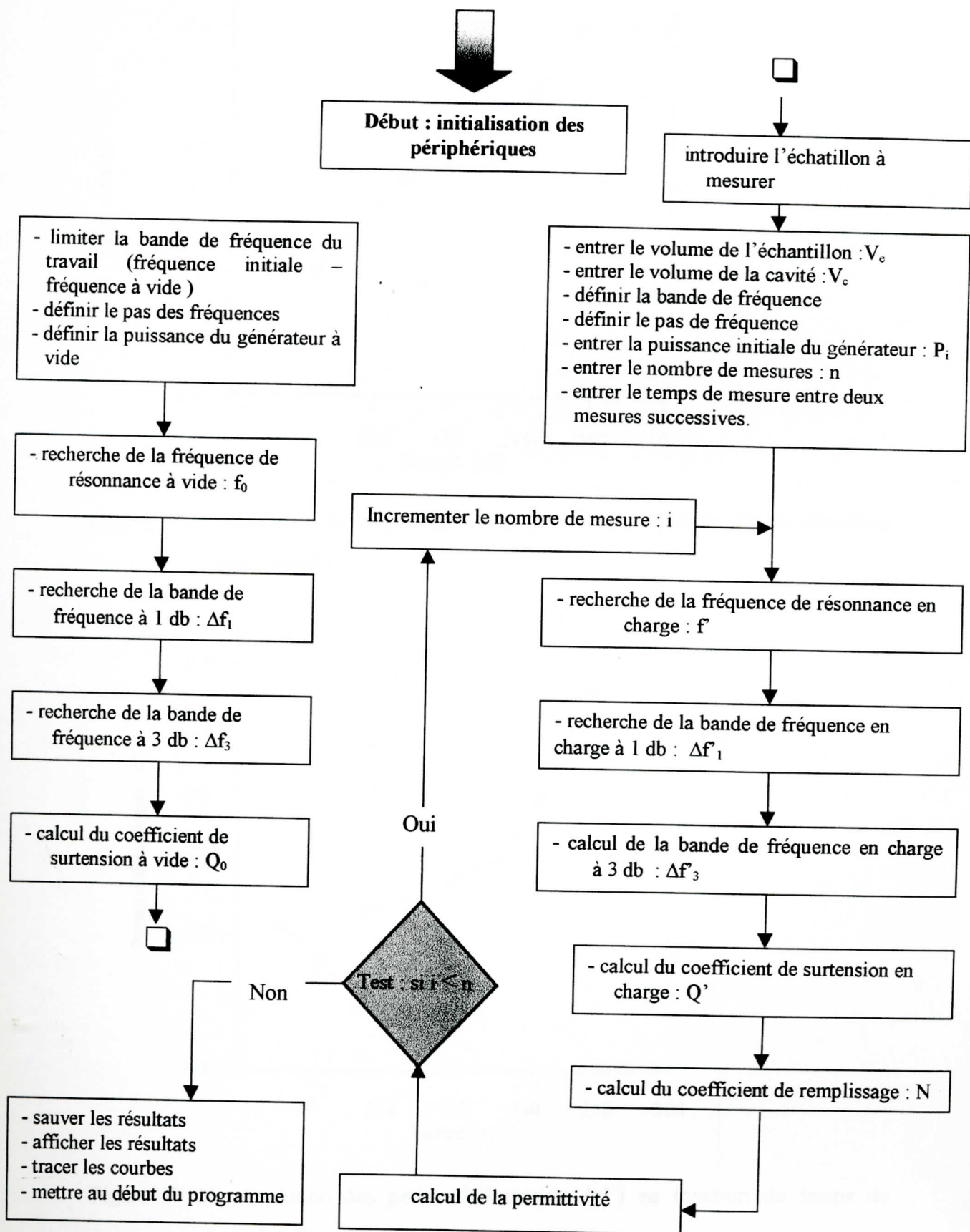


Figure V. 8 : Organigramme pour la mesure de la permittivité



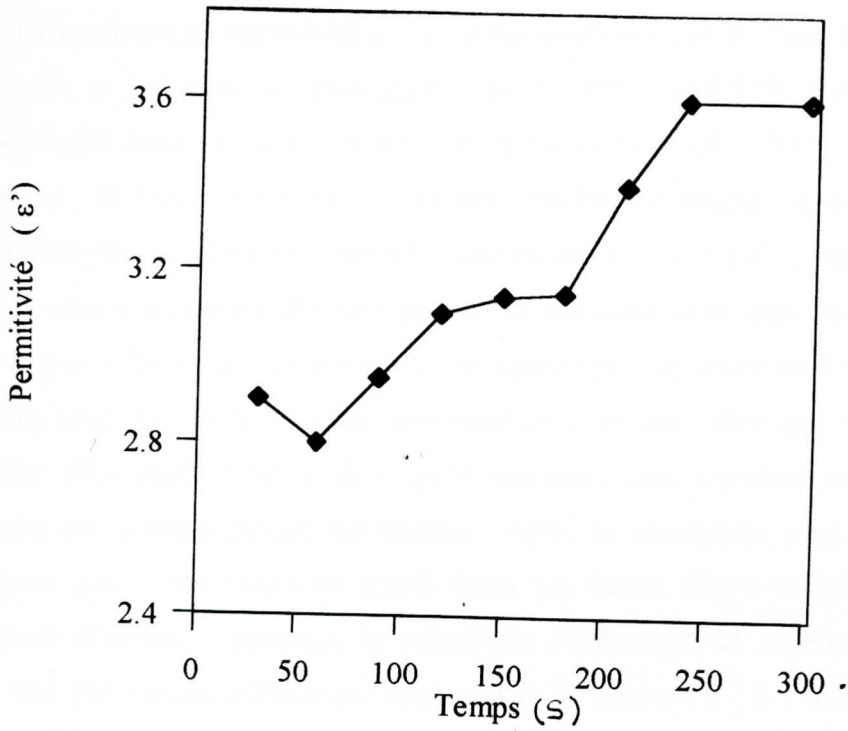


Figure V.10 : Evolution de la permittivité ( $\epsilon'$ ) en fonction du temps de chauffage micro-onde.

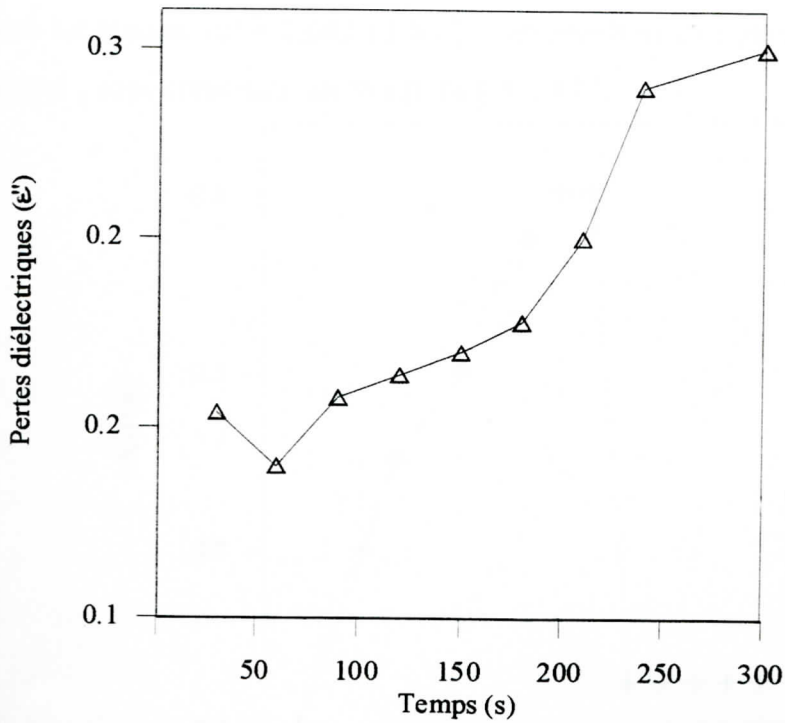


Figure V. 11 : Evolution des pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ) en fonction du temps de chauffage micro-onde.

Ces valeurs se rapprochent de celles trouvées par J . Van Der Berg et al[ 59 ] soient 4,0 et 0,4 pour un phosphate 80 % BPL (36,5 %  $P_2O_5$  , 52,0 % CaO , 1,5 % MgO) dans la même gamme de fréquences (2,4 à 3,65 GHz ) . D'après la littérature , la permittivité des matériaux solides est estimée à quelques unités , elle est légèrement supérieure à 1 pour les gaz et varie de 1 à 100 pour les liquides [ 40 ] .

Lorsque les pertes diélectriques d'un composé sont importantes on parlera d'un diélectrique à fortes pertes qui est un composé polaire pouvant être liquide ou solide très dissipatif. De ce fait, selon nos résultats, on peut dire que le phosphate est un matériau dissipatif, c'est à dire qu'il présente une certaine capacité à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur. Ainsi le phosphate peut être exposé à une puissance plus importante et traité dans les fours micro-ondes sans craindre les réflexions d'ondes. Toutefois, le calcul du coefficient de réflexion du phosphate à partir des puissances réfléchies, illustré sur la figure (V-12 ) montre qu'il s'agit de valeurs faibles, car si les propriétés dissipatives du milieu augmentent, la puissance réfléchie diminue et inversement.

Afin de valider les mesures , d'autres mesures ont été effectuées pour la détermination des constantes diélectriques d'échantillon de Téflon dont la permittivité est connue ( $\epsilon' = 2,087$  ) [ 60 ] . Les résultats , en parfait accord avec ceux de Von hippel , sont présentés sur la figure ( V . 13 ).

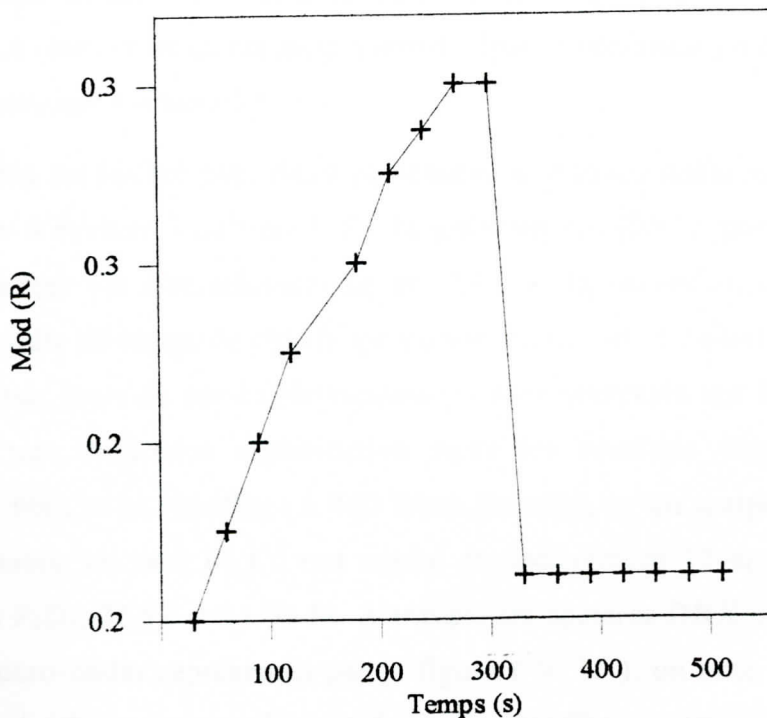


Figure V. 12 : Variation du coefficient de réflexion du phosphate en fonction du temps de chauffage micro-onde.

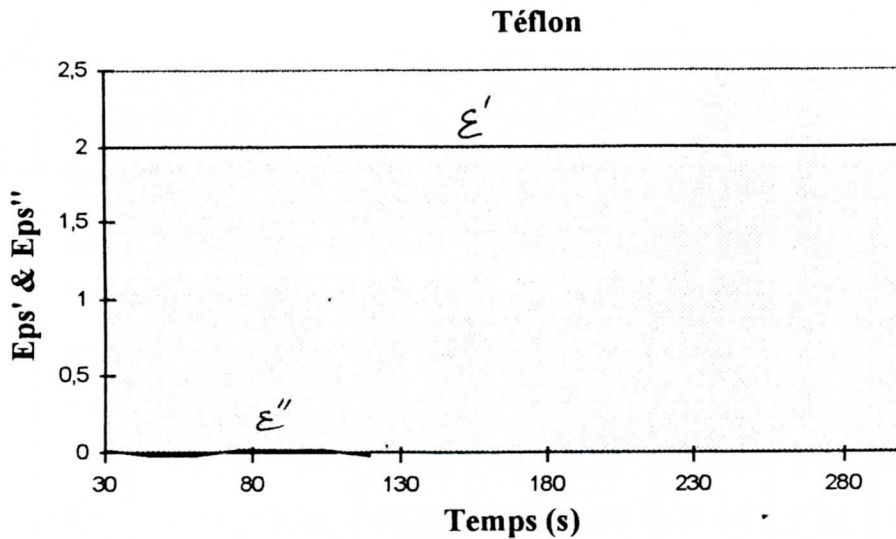


Figure V. 13 : Variation des constantes diélectriques du Téflon en fonction du temps.

### V. 3. 2 / TRAITEMENT DE PHOSPHATES PAR MICRO-ONDES:

Ces manipulations sont effectuées dans un four micro-onde à réacteur fermé ( figure V. 14 ). Le réacteur est en céramique non dissipative contenant un creuset du même matériau où est introduit l'échantillon .

Le traitement est réalisé pour deux puissances moyennes différentes, soient 800 et 400Watt afin d'évaluer l'influence de la puissance délivrée par le magnétron (générateur d'ondes) sur l'enrichissement en  $P_2O_5$  et la réduction du taux de Cd pendant un intervalle de temps de chauffage variant entre 1 et 10 minutes.

Les résultats issus de ces expérimentations sont présentés sur le tableau V. 4. Ils traduisent une différence significative entre les résultats obtenus après un chauffage à 800 Watt et un chauffage à 400 Watt. En effet, en un temps de chauffage estimé à 10 minutes, les taux de Cd ont atteint respectivement 12 et 16 ppm, et les pourcentages en  $P_2O_5$ ; 36,82 et 31.04 %. A travers les spectres DRX des échantillons chauffés sous micro-ondes représentés par la figure ( V. 15 ), on note la dissociation de la dolomite qui débute après seulement 4 mn de chauffage, celle ci est traduite par une diminution remarquable de l'intensité de la raie correspondante.

Tableau V. 4 : Résultats d'analyse de phosphate après un chauffage micro-onde.

Temps de chauffage (mn)	P = 800W					P = 400W				
	Cd	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	$\frac{CaO}{P_2O_5}$	Cd	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	$\frac{CaO}{P_2O_5}$
0	28	25.70	2.74	46.5	1.81	28	25.70	2.74	46.5	1.81
1	26	28.22	0.71	48.00	1.70	28	26.50	0.44	55.0	2.07
2	21	32.09	0.76	48.00	1.49	26	27.70	0.41	52.5	1.89
3	19	32.07	0.68	53.10	1.65	24	28.05	0.35	51.0	1.80
4	14	33.35	0.55	52.00	1.56	19	29.00	0.29	50.04	1.72
6	12	36.05	0.31	54.00	1.49	17	30.75	0.25	49.25	1.60
10	12	36.82	0.28	59.00	1.60	16	31.04	0.21	49.05	1.58

Ces valeurs révèlent clairement l'importance et l'influence des micro-ondes, qui selon nos valeurs aboutissent à des résultats satisfaisants. Ainsi en un temps de chauffage de 10 minutes et une puissance de 800 Watt on arrive à éliminer 57,2% du Cd sans nuire à la qualité de notre échantillon qui compte un pourcentage en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 36,82 ; en MgO de 0,28 et un rapport CaO / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 1,6.

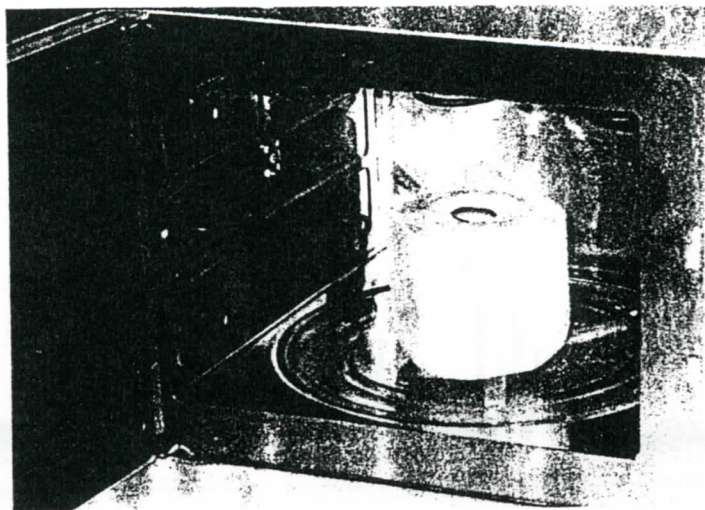


Figure V. 14 : Four micro-onde.

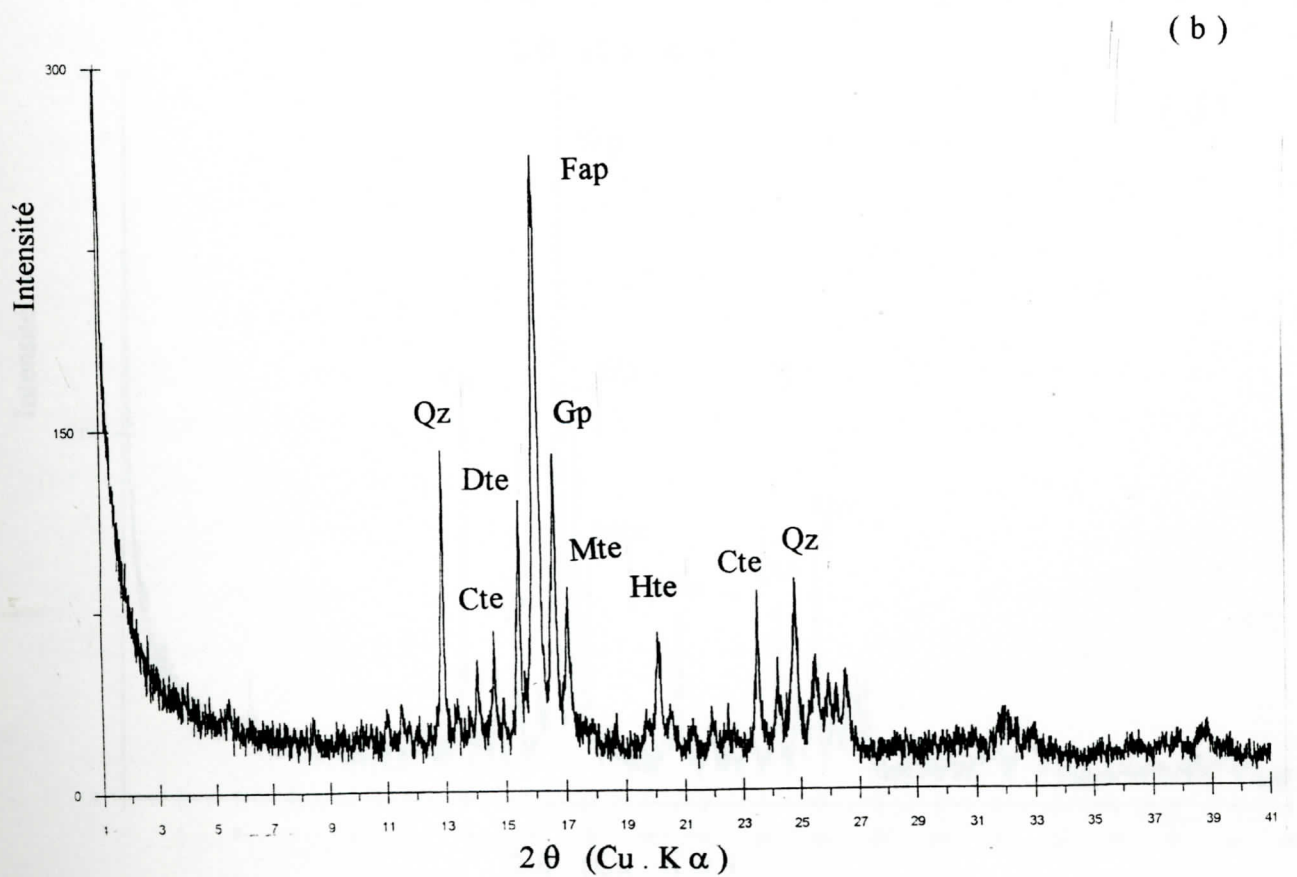
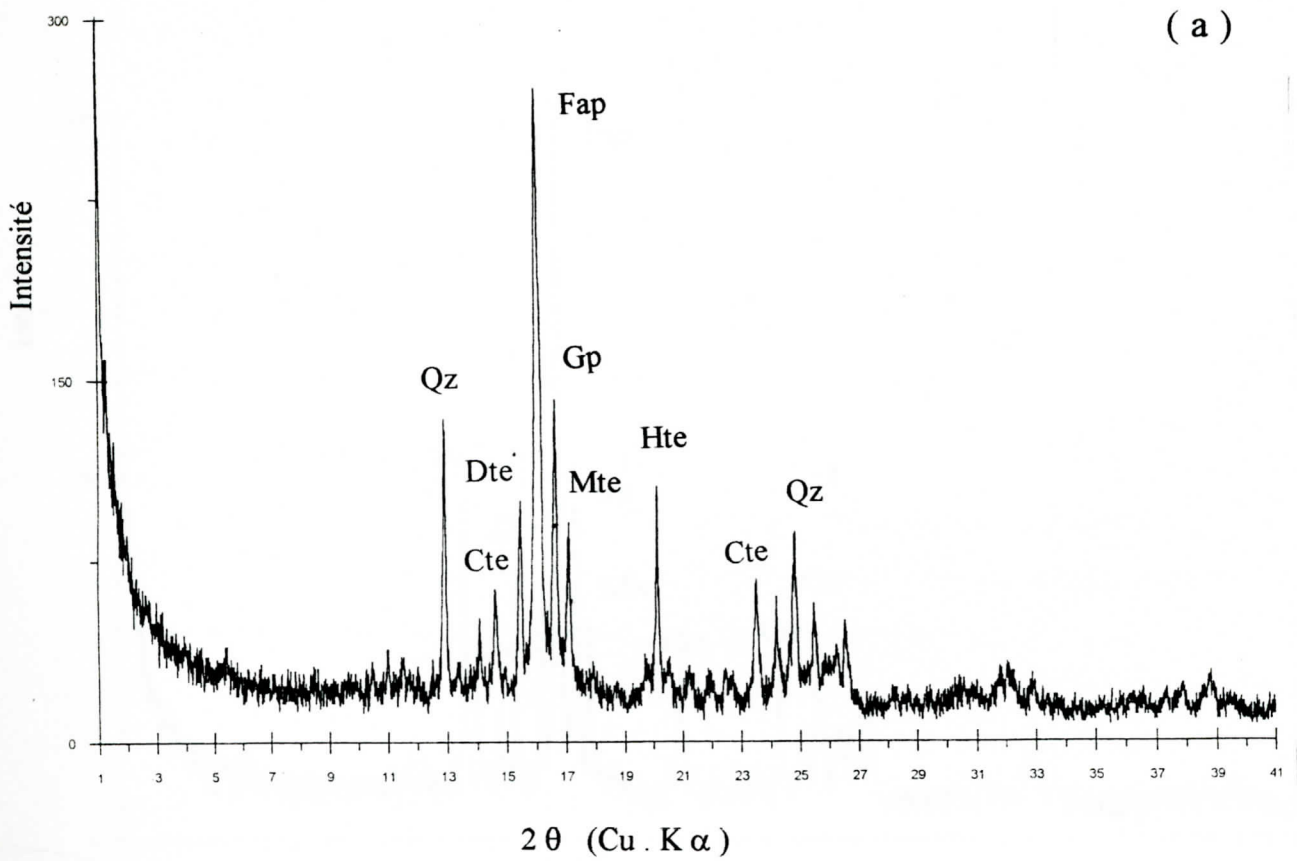
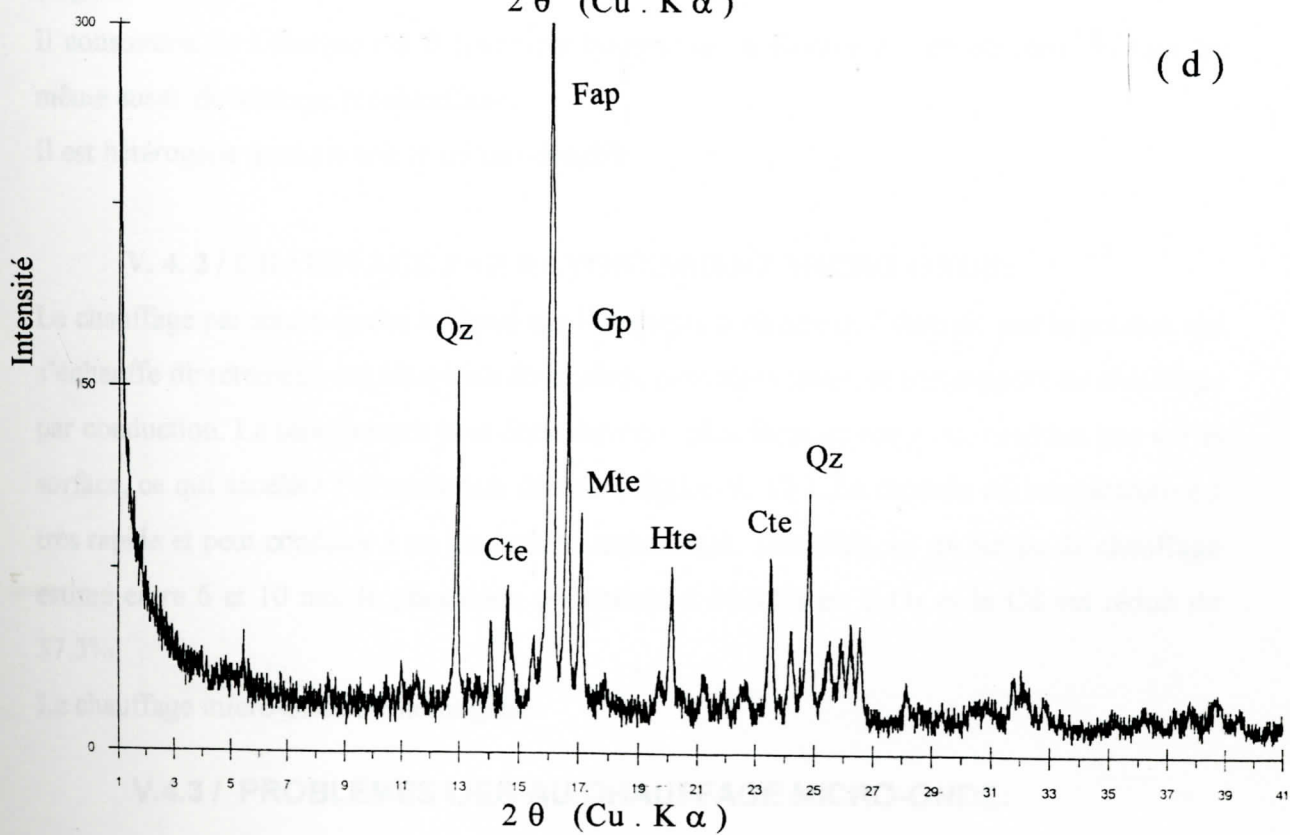
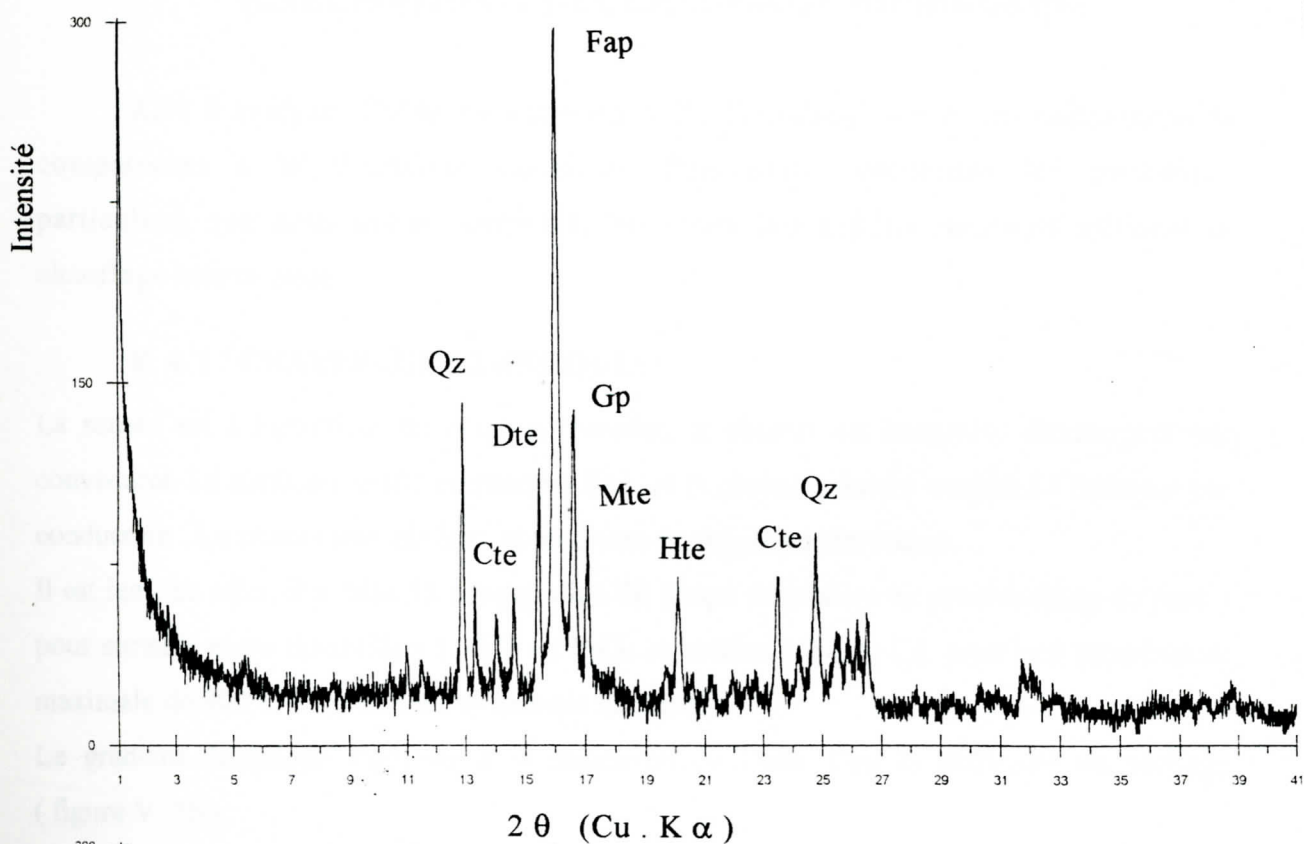


Figure V. 15 : Spectres DRX des échantillons de phosphate chauffés sous micro-ondes à 800 W ; (a) t = 1 mn, (b) t = 2 mn

( c )



( d )

Figure V. 15 : spectres DRX des échantillons de phosphate chauffés sous micro-ondes à 800 W; © t = 3 mn, (d) t = 4 mn.

## **V. 4 / ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE CHAUFFAGE CLASSIQUE (CALCINATION) ET LE CHAUFFAGE MICRO-ONDE:**

Afin d'analyser l'effet de cette nouvelle thermique, les micro-ondes nous la comparerons à la thermique classique. Puis nous aborderons les problèmes particuliers que nous avons rencontrés au cours des expérimentations utilisant le chauffage micro-onde.

### **V. 4. 1 / CHAUFFAGE CLASSIQUE:**

La source est à l'extérieur du corps à chauffer, la chaleur est transmise directement par convection. La surface chauffe en premier lieu et la chaleur pénètre ensuite à l'intérieur par conduction. Le phénomène est lent, et tend vers un équilibre thermique.

Il est lent; en effet, il a fallu 35 mn (en plus du temps nécessaire au préchauffage du four) pour enrichir notre échantillon à 35% en  $P_2O_5$  et réduire 64% de Cd, pour une température maximale de  $900^{\circ}C$  c'est à dire une énergie maximale.

Le gradient thermique s'oppose à la migration de l'eau d'où la difficulté du séchage (figure V. 16).

Il consomme de l'énergie car il faut tenir compte de la montée en température du four lui même aussi du séchage préchauffage.

Il est hétérogène quelque soit le milieu chauffé.

### **V. 4. 2 / CHAUFFAGE PAR RAYONNEMENT MICRO-ONDE:**

Le chauffage par micro-ondes est basé sur l'absorption directe de l'énergie par le produit qui s'échauffe directement; les transferts de chaleur sont alors inversés par rapport au chauffage par conduction. La température peut donc devenir plus forte au cœur du matériau que sur la surface, ce qui accélère l'évaporation interne (figure V. 17). La montée en température est très rapide et peut conduire à un rendement satisfaisant. Toutefois, en un temps de chauffage estimé entre 6 et 10 mn, le phosphate est enrichi à 36.82% en  $P_2O_5$  et le Cd est réduit de 57.3%.

Le chauffage micro-onde est homogène.

### **V.4.3 / PROBLEMES LIES AU CHAUFFAGE MICRO-ONDE:**

Au cours de nos manipulations utilisant le four micro-onde, nous avons constaté deux effets négatifs se résumant dans:

## **V. 4 / ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE CHAUFFAGE CLASSIQUE (CALCINATION) ET LE CHAUFFAGE MICRO-ONDE:**

Afin d'analyser l'effet de cette nouvelle thermique, les micro-ondes nous la comparerons à la thermique classique. Puis nous aborderons les problèmes particuliers que nous avons rencontrés au cours des expérimentations utilisant le chauffage micro-onde.

### **V. 4. 1 / CHAUFFAGE CLASSIQUE:**

La source est à l'extérieur du corps à chauffer, la chaleur est transmise directement par convection. La surface chauffe en premier lieu et la chaleur pénètre ensuite à l'intérieur par conduction. Le phénomène est lent, et tend vers un équilibre thermique.

Il est lent; en effet, il a fallu 35 mn (en plus du temps nécessaire au préchauffage du four) pour enrichir notre échantillon à 35% en  $P_2O_5$  et réduire 64% de Cd, pour une température maximale de  $900^{\circ}C$  c'est à dire une énergie maximale.

Le gradient thermique s'oppose à la migration de l'eau d'où la difficulté du séchage (figure V. 16).

Il consomme de l'énergie car il faut tenir compte de la montée en température du four lui même aussi du séchage préchauffage.

Il est hétérogène quelque soit le milieu chauffé.

### **V. 4. 2 / CHAUFFAGE PAR RAYONNEMENT MICRO-ONDE:**

Le chauffage par micro-ondes est basé sur l'absorption directe de l'énergie par le produit qui s'échauffe directement; les transferts de chaleur sont alors inversés par rapport au chauffage par conduction. La température peut donc devenir plus forte au cœur du matériau que sur la surface, ce qui accélère l'évaporation interne (figure V. 17). La montée en température est très rapide et peut conduire à un rendement satisfaisant. Toutefois, en un temps de chauffage estimé entre 6 et 10 mn, le phosphate est enrichi à 36.82% en  $P_2O_5$  et le Cd est réduit de 57.3%.

Le chauffage micro-onde est homogène.

### **V.4.3 / PROBLEMES LIES AU CHAUFFAGE MICRO-ONDE:**

Au cours de nos manipulations utilisant le four micro-onde, nous avons constaté deux effets négatifs se résumant dans:



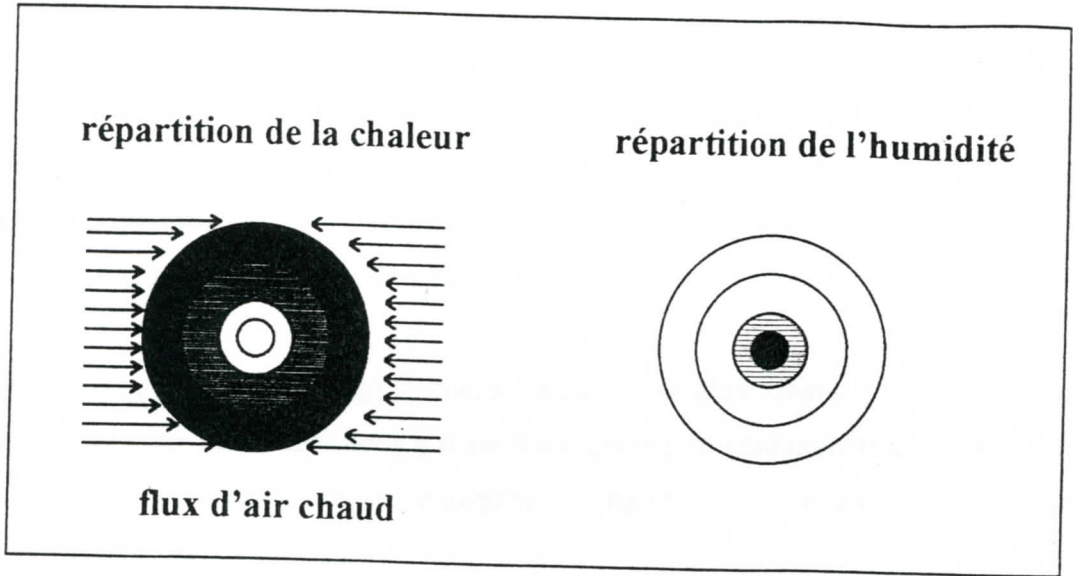


Figure V. 16 : Représentation schématique du chauffage classique.

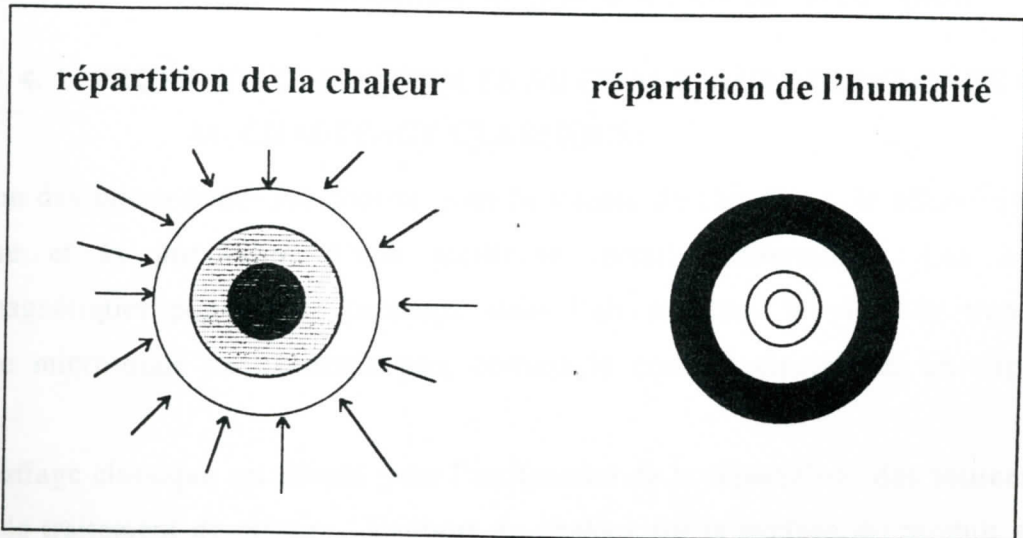


Figure V. 17 : représentation schématique du chauffage micro-onde.

l'impossibilité de suivre l'évolution de la température de l'échantillon dans le four : En effet vu la conception des fours micro-onde ( black box ) et la répartition des champs à l'intérieur il est impossible de placer des thermocouples ( matériaux métalliques qui réfléchissent les micro-ondes ).

En reprenant nos résultats et les deux spectres DRX correspondants , l'un à l'échantillon calciné à 600 °C et l'autre à celui chauffé sous micro-onde pendant 4 mn ( figure V.18 ), il ressort que dans les deux cas on note la dissociation de la dolomite celle-ci est traduite par une diminution importante de l'intensité de la raie correspondante , ceci nous laisse supposer que à 4 mn de chauffage micro-onde on a déjà atteint 600 °C .

Absence d'un système de récupération de métaux volatilisés : étant donné que le traitement était réalisé en réacteur fermé ceci nous a évité toute crainte de contamination du four (par fuites ). Seulement , sachant que les phosphates représentent une source d'éléments potentiellement valorisables tels que ; F, Cd, ... il aurait été préférable de les récupérer . Nous proposons pour cela un système de récupération du même matériau que notre réacteur de traitement et placé en continu avec celui-ci , là les éléments volatilisés seront piégés dans un liquide non ou très peu dissipatif tels que ; le benzène ou le tétrachlorure de carbone [ 40 ], (l'eau est très dissipative donc il y a un risque d'évaporation totale ) .

Cette proposition fera objet d'une éventuelle recherche basée sur l'étude de deux facteurs principaux soient ; la conception du système lui même et le choix du milieu capteur .

#### **V. 4. 4 / PROPRIETES SPECIFIQUES AU CHAUFFAGE MICRO-ONDE ET AU CHAUFFAGE CLASSIQUE:**

. L'option des micro-ondes est choisie pour la vitesse de chauffage, la sélectivité, la flexibilité et la possibilité d'une meilleure isolation thermique. Les ondes électromagnétiques pouvant se propager dans l'air ou dans le vide, le transfert d'énergie micro-onde ne nécessite pas, comme le courant électrique, un support matériel.

. Le chauffage classique est adopté pour l'uniformité de la répartition des sources de chaleur, le traitement de métaux , l'apport de chaleur sur la surface du produit et la stabilité au cours du procédé.

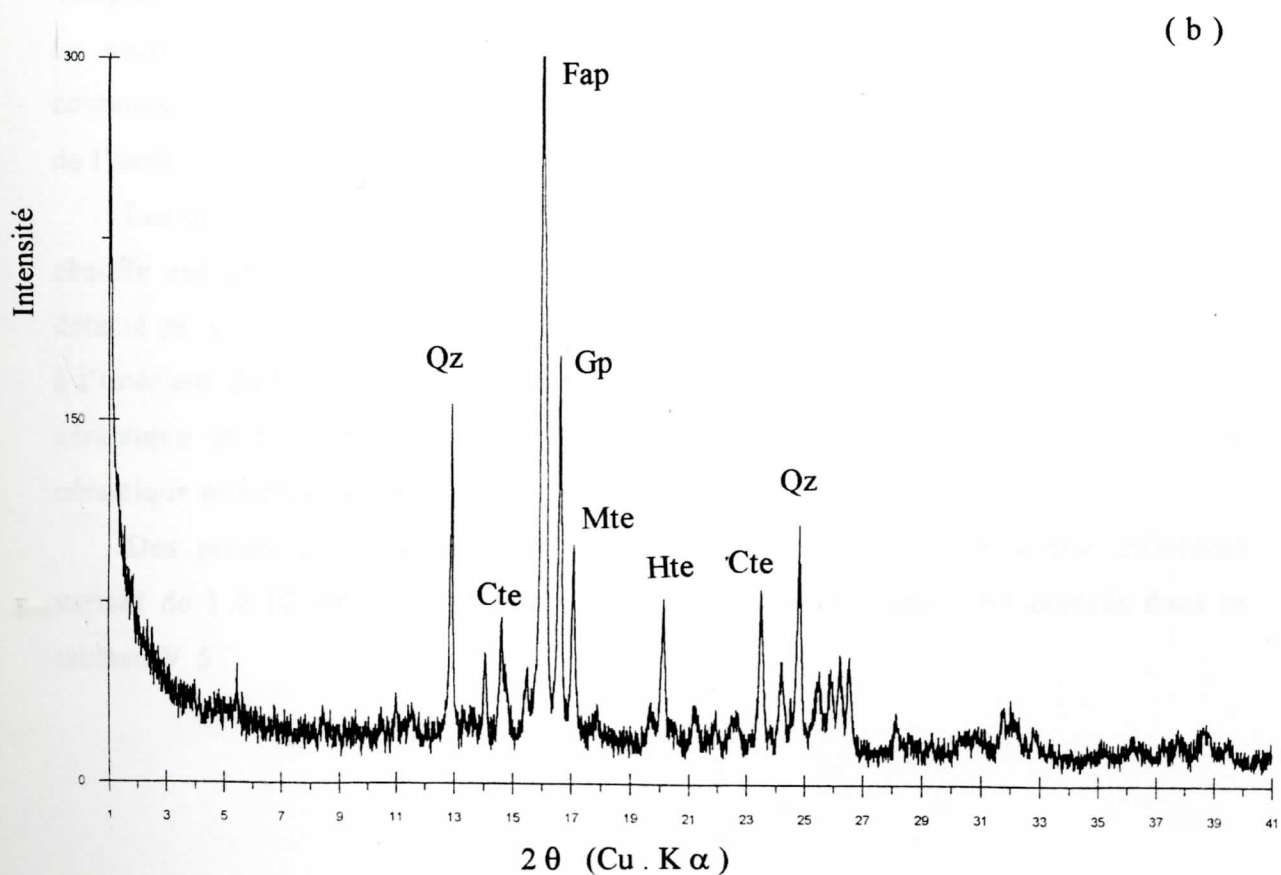
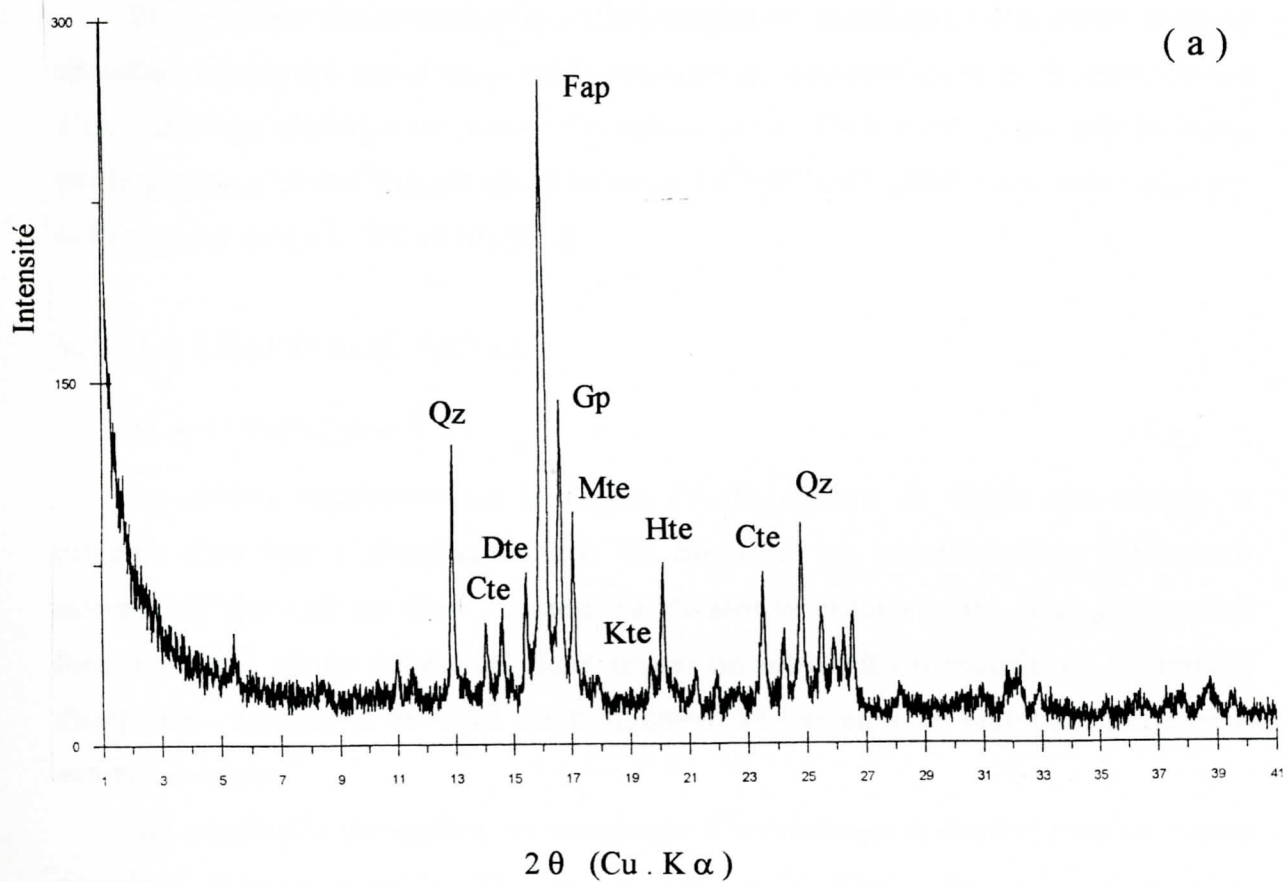


Figure V. 18 : Spectres DRX des échantillons de phosphate ;

(a) calciné à 600 °C, (b) chauffé sous micro-onde (t = 4 mn).

Pour profiter des avantages des deux modes de chauffage, nous avons testé un chauffage mixte, il s'agit d'un procédé innovant qui consiste en la production directe d'un chauffage classique au moyen des micro-ondes. Ce procédé a été mis au point par le groupe d'électrothermie micro-onde de l'ENSEEIH (INP Toulouse) dirigé par le Professeur Serge LEFEUVRE [61] .

## **V. 5 / LE CHAUFFAGE MIXTE :**

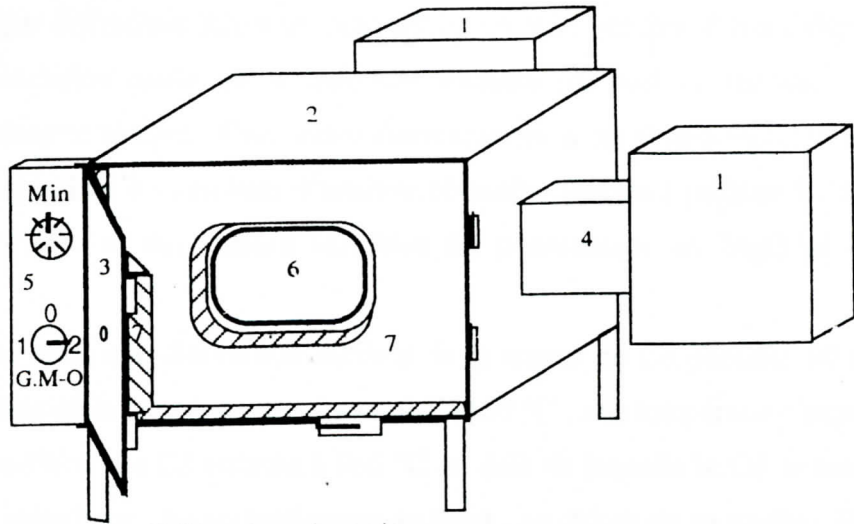
### **V. 4. 1 / PRINCIPE:**

Le schéma représenté sur la figure (V-19) illustre de façon très simple le principe d'un four à chauffage mixte. Le dispositif est constitué d'un applicateur micro-onde alimenté par deux magnétrons, de 800 W chacun et les deux générateurs fonctionnent à pleine puissance, dans lequel on introduit un moufle en céramique dissipative . Le moufle est isolé thermiquement au moyen d'un matériau transparent aux micro-ondes.

La céramique dissipative est composée d'un mélange d'oxydes plus ou moins complexe et de terres argileuses. Elle possède une très bonne tenue à la température. Le seuil thermique qui limite la température est celui de la fusion des oxydes contenus dans la céramique, de l'ordre de 2400 à 2500°C et de la stabilité thermique de l'isolant.

Les ondes électromagnétiques de l'applicateur sont captées par la céramique qui chauffe rapidement et qui émet un rayonnement infrarouge. Ce rayonnement est détecté par un lecteur infrarouge où nous lisons directement la température du produit à l'intérieur du four. Ainsi une partie de la puissance dissipée traverse le support en céramique et chauffe le produit. Le produit est introduit dans une coupelle en céramique non dissipative.

Des prises d'échantillon sont réalisées à des temps de chauffage différents variant de 1 à 10 mn . Les résultats d'analyse correspondants sont dressés dans le tableau V. 5 .



- (1) Générateur microonde
- (2) Applicateur (cavité métallique)
- (3) Porte et contacteur de sécurité
- (4) portion de guide
- (5) tableau de commande
- (6) Enceinte du four (en céramique dissipative)
- (7) Isolant thermique.

Figure V. 19: Schéma général d'un four à chauffage mixte

Tableau V-5: Résultats d'analyse après un chauffage mixte.

Temps de chauffage (mn)	Tempér. du produit (°C)	Cd (ppm)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	$\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$
0	23	28.00	25.70	2.74	46.50	1.80
2	400	26.00	26.52	0.96	54.00	2.03
3	520	25.00	28.03	0.91	54.41	1.94
4	600	25.60	29.00	0.86	55.28	1.90
5	780	24.00	28.65	0.89	55.00	1.91
8	900	20.00	25.41	1.25	53.17	2.09
10	1150	19.70	24.10	1.80	51.70	2.14

## V. 5. 2 / RESULTATS ET DISCUSSION:

L'analyse par diffraction RX d'un échantillon chauffé pendant 8 mn ( figure V. 20 ) montre une dissociation totale de la dolomite traduite par une disparition de la raie correspondante dans le spectre . Ceci induit normalement à un enrichissement en  $P_2O_5$  de notre produit , cependant les résultats d'analyse chimique tabulés ( tableau V. 5 ) révèlent des pertes en  $P_2O_5$  et des valeurs variables du pourcentage en MgO et du rapport  $CaO / P_2O_5$  .

On constate aussi une diminution minimale de la teneur en Cd pendant 10 mn hormis une élévation rapide de la température qui a atteint  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  ; une température supérieure à la température d'ébullition de Cd estimée à  $766\text{ }^\circ\text{C}$  au delà de laquelle le Cd se trouvera sous forme de vapeur métallique , lié probablement au fluor , au chlore ou au soufre . Il en ressort que le pourcentage de réduction de Cd n'est que de 30 % tandis qu'il a atteint en chauffage micro-onde 60 % approximativement pour le même temps de chauffage .

Etant donné que nous avons travaillé en réacteur ouvert et que le four n'est pas équipé également d'un système de récupération de produit volatilisé , alors les oxydes et les gaz libérés restent dans l'environnement proche et peuvent réagir avec les oxydes composant la céramique dissipative ou même masquer l'apatite , d'où la diminution du pourcentage en  $P_2O_5$  ainsi que les teneurs en Cd puisqu'il est trouvé dans la maille de l'apatite .

Ces résultats peuvent varier ou même contredits si on avait travaillé en réacteur fermé mais un tel équipement adapté la cavité du four mixte n'était pas à notre disposition . De ce fait , on peut dire que le problème peut être attribué soit au dépôt progressif des produits volatilisés qui viennent masquer l'apatite et gêner l'enrichissement , soit à la composition de la céramique dissipative elle même .

Enfin , il nous semble important de signaler que nos résultats ne minimisent pas les avantages de cette nouvelle technologie, d'autant qu'une demande grandissante d'utilisation des fours mixtes à très hautes températures se fait jour actuellement, du fait des résultats très satisfaisants obtenus en quelques minutes, pour le frittage des céramiques, production des émaux, incinération des détritres et fusion de métaux tels que bronze, cuivre, aluminium, etc.

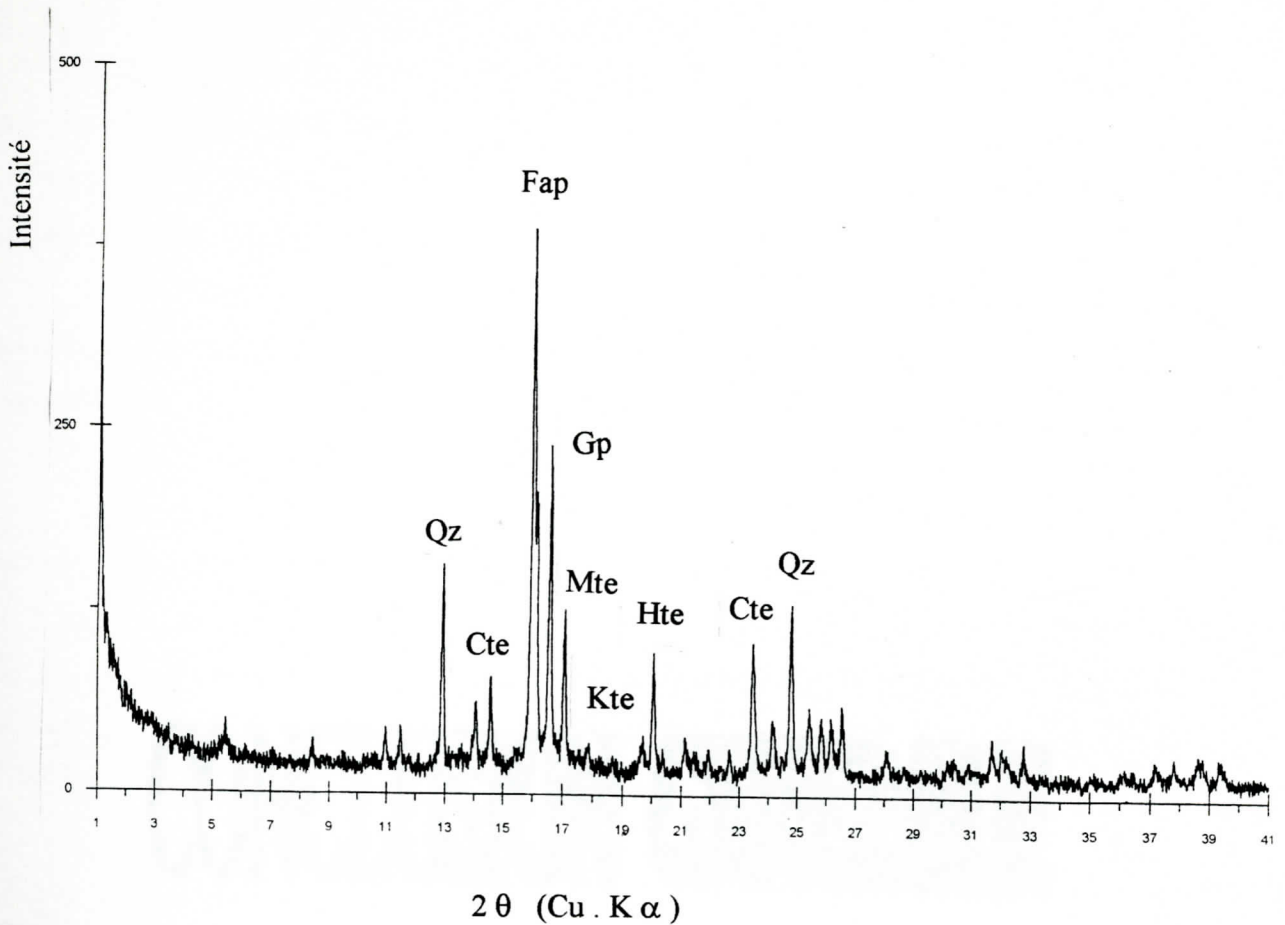


Figure V. 20 : Spectre DRX d'un échantillon de phosphate chauffé dans un four mixte pendant 8 mn.

## CONCLUSION

A l'issue des expérimentations entrepris dans cette seconde partie de notre travail consacré aux traitements thermiques de phosphate pour son enrichissement et la réduction de taux de Cd , il ressort que ;

- La calcination classique est un procédé lent et onéreux (consommation importante d'énergie) mais ceci n'empêche qu'il aboutit à des résultats très satisfaisant (%  $P_2O_5$  = 35 et 10 ppm en Cd)
- Les micro-ondes est une technologie avec une cinétique très grande ( la montée en température est très rapide). En un temps  $6 < t < 10$  , le phosphate est enrichi à 36.82% en  $P_2O_5$  et le Cd est réduit de 57.3% (12 ppm) sans préchauffage-séchage.

★La conjugaison des deux procédés thermiques précédents provoque des pertes en phosphore, ceci peut être attribué soit au dépôt progressif des produits volatilisés qui viennent masquer l'apatite, soit à la composition de la céramique dissipative elle même.

# CONCLUSION GENERALE



Cette étude permet de dégager plusieurs conclusions relatives à la présence du cadmium dans les sols et les produits agricoles et à l'applicabilité de trois procédés de traitement thermique de phosphate visant à produire un engrais phosphaté de bonne qualité afin de minimiser les risques de contamination des sols.

Notre intérêt particulier pour le cadmium est motivé par le comportement même de cet élément, car par son effet cumulatif il est très toxique pour les êtres vivants à de faibles concentrations.

La première partie de cette étude nous a permis d'évaluer l'influence de certains facteurs sur l'accumulation du cadmium dans les sols et les plantes:

- L'application excessive d'engrais phosphatés est une source majeure de la contamination des sols par le cadmium. En effet, l'application d'un engrais phosphaté soit le TSP (trisuperphosphate) à 35 ppm de Cd entraîne une augmentation moyenne de Cd de 0,230 ppm dans le sol, 0,112 ppm dans la fève et 0,310 ppm dans la laitue correspondant respectivement à 57,50 %, 43,75 % et 46,97 %.
- Les caractéristiques du sol soient; un pH élevé, un taux de matière organique important et une grande capacité d'échange cationique favorise la rétention du Cd et rendent ainsi le système plus complexe.

La deuxième partie du travail a été consacrée à l'étude de l'influence de traitements thermiques sur l'enrichissement des phosphates et la réduction du Cd. Les résultats expérimentaux ont montré que :

- La calcination classique du phosphate dans des calcinateurs à lit fluidisé aboutit à des résultats très satisfaisants ; qui répondent bien aux exigences du marché ( 35 %  $P_2O_5$  et 10 ppm en Cd). Cependant un ensemble de facteurs importants tels que un prix de revient excessif, un rendement faible, une récupération globale de l'ordre de 50 % en  $P_2O_5$  par rapport au tout venant, la complexité et la lenteur du procédé, laisse orienter les réflexions vers le choix d'autres procédés.
- Les micro-ondes : c' est une technologie avec une cinétique très grande ( la montée en température est très rapide) et aboutit à des résultats très prometteuses. En un temps  $6 < t < 10$  , le phosphate est enrichi à 36.82% en  $P_2O_5$  et le Cd est réduit de 57.3% (12 ppm) sans préchauffage-séchage.

L'application industrielle des micro-ondes pour le traitement de phosphate semble être impossible actuellement ; il y aurait donc , ici , un champ de recherche à aborder , dans le domaine de méthodologie , afin de mettre en œuvre des essais de laboratoire ( pilote ) qui permettront de se rapprocher des conditions de terrain .

- Le chauffage mixte qui est la conjugaison des deux procédés thermiques précédents provoque des pertes en phosphore, dues probablement au dépôt progressif des produits volatilisés qui viennent masquer l'apatite, ou à la composition de la céramique dissipative elle même.

Ce travail laisse cependant , en suspens de nombreuses questions ,en effet :

- 1 – Une étude détaillée sur la possibilité d'existence d'un procédé naturel de décontamination des sols est à envisager , en cultivant par exemple des plantes épuratrices, ayant l'avantage d'être fixatrices de métaux lourds.
- 2 – Une mise au point d'un dispositif de récupération de poussières et de gaz échappant du réacteur micro-onde est nécessaire pour éviter tout risque de contamination du four et mieux contrôler le procédé .
- 3 – Des bilans énergétiques et exergétiques du four micro-onde lors du traitement de phosphate doivent être établis.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] ...

[2] ...

[3] ...

[4] ...

[5] ...

[6] ...

[7] ...

[8] ...

[9] ...

[10] ...

[11] ...

[12] ...

[13] ...

[14] ...

[15] ...

[16] ...

[17] ...

[18] ...

[19] ...

[20] ...

[21] ...

[22] ...

[23] ...

[24] ...

- [1] G.J.Wagner ,Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health . Advences in agronomy. Volume 51 , 1993 .
- [2] H.J. Hapke , J. Fertilisers and environment , 431 - 436 , 1996 .
- [3] G. Baudet , J. Chon. Rech. Min. p. p 67 – 97 , 1988 .
- [4] Laroussi, Thèse de l'université d'Orléan , 1989 .
- [5] C.L. Nobbs, D.W. Pearce, I.J Environmental studies , vol.8, p.245 – 255 , 1976 .
- [6] Rapport de la troisième réunion technique sur la présence et l'importance des composés chimiques de l'environnement .OCDE – Paris , 75 pages , 1972 .
- [7] C. courqueux , les nuisances dûes au cadmium , IRCHA – 1974 .
- [8] L. Fishbein, metals , gazcous and industrial pollutants ,vol 2 . Elsevier scientific publishing company , 1973 .
- [9] A. D.Clifford, S.S Chen and C. Resnik, Waste management, Vol. 13, pp. 467- 479, 1993
- [10] M. Moshe , N.Betzer, Y. Kott , Water research, vol. 6,n° 10, p. 1165 – 1171, 1972 .
- [11] J.V. Carter ,I.L.Cameron, water research, vol 7, n°7 p.951 – 961, 1973 .
- [12] G . Cenci , G.Morozzi, the science of the total environment, vol 7, n°2 , p.131 – 143, 1977.
- [13] W.J.Birge, J.J.Just, University of Kentucky Water Resources Research Institute, n°71 et 84 ,1974 - 1975
- [14] J.F.Solb, water research, vol 8, p. 389 – 391 , 1974 .
- [15] Technical documents ou Arsenic, cadmium , lead, Manganese and Mercury , OMS , 1972
- [16] Le Cadmium et l'environnement, toxicité, économie, contrôle , OCDE, 1975 .
- [17] J.A.Hansen, J.C. Tjell, Sludge application to land overview of the cadmium problem . Ed RD Davis , G.Huker and P.L Hermite.p 91 –112 . D Reidel pub . Co. Holland , 1982
- [18] B.J Alloway , Heavy metals in soils . John Wiley and sons , Inc New York . pp 100 – 124, 1990.
- [19] G.Kkonshang O.C.Bockman and O. Kaazstad, In chemical climatology and Geomedical Problems.Ed. J. Lag . pp 185-216. International symposium, The Norvegian Academy of science and letters, Oslo, 1992.
- [20] M. F. Hovmed, D. Reidel Publ ,pp 166- 185 ,Co, Holland, 1983.
- [21] A. S. Jeng and B. R . Singh, , J. plant and soil 175 ; 67 – 74 , 1995.
- [22] Q.B. He and B. R. Singh, J. Water ,Air and Soil pollution 74 (II) , 267 – 280 , 1994.
- [23] T.C. Chen, E. Macauley and A. Hong . Can. J. Civ. Eng. 22 : 1185 – 1197 , 1995.
- [24] O. Bouchher, A. Imessaoudène , PFE , ICI université de Blida , 1997.

- [25] C. E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Vol.2 ENP Alger, 1992.
- [26] J. Tarradellas, Adsorption, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Institut de génie de l'environnement, publication N° 2 , 1976.
- [27] K. Wilmanski, K. Lipinski, J. Environmental Engineering . vol. 115,N° 1 , paper 23150 , 1989.
- [28] P. Arnfalk, S. A. Wasay and Tokumaga, J. Water, Air and soil pollution 87 : 131 – 148 1996.
- [29] K. A. Bolton, S. Sjöberg and L-J. Evans, J. Soil Scien. Soc. Am. 60 ; 1064 – 1072 , 1996.
- [30] H. Seki and A. Suzuki , J. colloïd and Interface Science , 171 ; 490 – 494, 1995.
- [31] A. Chlopecka, J. R. Bacon , M. J. Wilson and J. Kay, J. Environ. Qual. 25 ; 69 –79, 1996.
- [32] J. Ponsti, G. Martin and J. P. Durbeuil , TSM, l'Eau, p. 179 – 181, 1976.
- [33] R. E. Pitt and G. Amy , Toxic materials analysis of street surface contaminants , EPA. R 2 –73 – 283 , 1987.
- [34] J. J. Mortvedt , J. Environ. Qual. 16, 137 – 142 , 1987.
- [35] B. R. Singh, J. Agric. Sci. 4, 239 – 249 , 1990.
- [36] Q. B. He and B. R. Singh , J. Water , Air Soil pollution . 74 (I) , 251 – 265 , 1994.
- [37] J. J. Mortvedt, J. Fertilizers and Environment , p. 5 – 11 , 1996.
- [38] P. A. Maxson et G. H. Vonkeman , Les métaux lourds dans les phosphates , 1992.
- [39] M. Slansky, Disponibilité et besoins futures en minerais phosphatés compte tenu de la lutte anti-pollution et de nouvelles applications possibles , BRGM , 1977.
- [40] A. EL Harrous , Thèse de l'INPT , 1998.
- [41] Federal communications commission , Frequency allocations and radio treaty matters ; general rules and regulations , Rules and regulations , Vol . 2, Part. 2, 7-84 Washington D.C. , 1972.
- [42] J. Thuéry , Les Micro-ondes et leurs effets sur la matière , Technique et documentation Lavoisier , Paris , 1989.
- [43] R. Laurent , Thèse de l'UPS , 1994 .
- [44] F. Chemat , Thèse de l'INPT , 1994.
- [45] H. M. Kingston et L. B. Jassie , Introduction to microwave sample preparation , Ed Am . Chem. Soc ., Washington , 1988.
- [46] M. A. Peaudecerf , Thermique micro-onde , ENSEEIHT , INPT , 1997.
- [47] K. F. Isherwood , J. Fertilizers and Environment , 13 – 18 , 1996.

- [48] Environmental Phosphorus Handbook , Ed. John Wiley and Sons, 1973.
- [49] R. Gervy, Les phosphates et l'agriculture, Dunod ,1980.
- [50] J. S. Soler and J. S. Rovira , J. Fertilizers and Environment , 541 – 545 , 1996.
- [51] A. Fink, Dünger und Düngung (2 nd Ed ), pp 389 – 395. VCH , Verlags gesellschaft mbH , Weinheim , Germany.
- [52] AFNOR, FDT 90 – 112 , 1996.
- [53] M. Pinta, Spectrométrie d'Adsorption Atomique , Tome 1 et 2 , Masson 1980 .
- [54] Recueil de Normes Françaises , Qualité des sols , 1994.
- [55] Journal Officiel des Communautés Européennes n° L 213 / 62 , 1997 .
- [56] R. OUAHAS , Eléments de radiocristallographie Ed. OPU , p. 70 – 80 Alger 1980.
- [57] S. Caillere, S. Henin et Matureau ; « Les argiles » , Ed. Sepmma p. 38 – 39, Paris 1989
- [58] A. A. Popova , Scripta Technica , Inc. Agrokhimiya , No. 3 : 62 – 67 , 1991
- [59] J. Van der Berg, P. Swart and B. Lacquet, J. Microwave Power and Electromagnetic Energie, Vol. 27 N° 3, 1992 .
- [60] A. R. Von Hippel , Dielectric Materials and Applications MIT Press. Cambridge ,MA 1954.
- [61] M. A. Peaudecerf , Une technologie innovante des micro-ondes ; le four thermique à hautes températures INPT, 1992.

# ANNEXES

## ANNEXE 1

### **Dosage de Ca , Mg et Cd par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme**

#### **I / Dosage de Ca et Mg :**

**I . 1 / Principe :** la méthode de dosage exploitée nécessite une extraction préalable des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  de l'échantillon par agitation en présence d'une solution à  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  d'acétate d'ammonium ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) à pH 7.

Les résultats sont conventionnellement exprimés en grammes d'oxydes pour 1000 g d'échantillon [54 ].

#### **I . 2 / Mode opératoire :**

##### **I . 2 . 1 / Préparation des solutions d'étalonnage :**

###### **I . 2 . 1 . 1 / Solutions mères étalons :**

A / Solution de calcium :  $C(\text{CaO}) = 1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

1,785 g de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) sont pesés et introduits dans une fiole de 1 l où on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique ( $C(\text{HCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) jusqu'à dissolution complète . Le volume est complété avec de l'eau distillée .

B / Solution de magnésium :  $C(\text{MgO}) = 1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

0,603 g de magnésium sont pesés et introduits dans une fiole de 1 l . On ajoute progressivement de HCl ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) jusqu'à dissolution complète . Le volume est complété avec de l'eau distillée .

###### **I . 2 . 1 . 2 / Solutions étalons :**

Les solutions sont obtenues par dilution des solutions mères . Les gammes d'étalonnages varient , pour le calcium de 0 à  $400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  en oxyde ( $\text{CaO}$ ) et pour le magnésium de 0 à  $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  en oxyde ( $\text{MgO}$ ).

##### **I . 2 . 2 / Préparation de la solution d'extraction :**

On dissout 77,0 g de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  dans 900 ml d'eau distillée . On ajuste le pH à  $7 \pm 0,05$  au moyen d'une solution d'acide acétique ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) . Le volume est transféré dans une fiole jaugée de 1 l et ajusté avec de l'eau distillée .

##### **I . 2 . 3 / Extraction et dosage :**

2,5 g d'échantillon ( phosphate ) sont pesés et introduits dans un récipient d'agitation de 100 ml où on ajoute 50 ml de solution d'extraction . La suspension est placée sur agitateur à une température de  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h et filtrée aussitôt l'agitation terminée . Le filtrat clair est recueilli dans un flacon propre et sec fermé hermétiquement .



On présente ainsi successivement les solutions d'étalonnage, les solutions d'essai et la solution d'essai à blanc ( extraction réalisée en absence d'échantillon ).

### **I . 3 / Expression des résultats :**

La teneur T en oxyde de l'échantillon s'exprime en grammes d'oxyde pour 1000 g d'échantillon et elle est donnée par la formule suivante :

$$T = A \times f \times 0,02$$

Où :

A : est la concentration en oxyde de la solution d'essai , exprimée en  $\text{mg.l}^{-1}$  .

f : est le facteur de dilution .

## **II / Dosage du Cd après complexation et extraction ( préconcentration ) [52] .**

### **II. 1 / Prise d'essai :**

Dans une fiole jaugée de 100 ml , on introduit une prise d'essai de l'échantillon acidifié ( chapitre III ) de façon à obtenir une solution d'essai dont la concentration se situe dans le domaine de dosage de Cd ( 0,5 à 50  $\mu\text{g.l}^{-1}$  ).

### **II. 2 / Complexation et extraction :**

On introduit la prise d'essai et 100 ml de chacune des solutions d'étalonnage dans une série d'ampoules à décanter de 250 ml équipées d'un robinet en polytétrafluoroéthylène ( PTFE ) . On ajoute dans chaque ampoule 3 gouttes d'indicateur au bleu de bromophénoll puis de NaOH ( 2,5  $\text{mol.l}^{-1}$  ) jusqu'à persistance de la coloration bleue . On ajoute goutte à goutte de HCl ( 0,3  $\text{mol.l}^{-1}$  ) , en agitant jusqu'à disparition de la coloration bleue . Le pH est ajusté pour être de l'ordre de 2,3 à 2,5 .

On ajoute 5 ml d'APDC , en mélangeant , puis 10 ml de MIBK . On agite vigoureusement pendant 2 min . Le pH est encore ajusté jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 2,8 .

Le mélange est laissé décanter pendant 2 h , à l'abri de la lumière et de la chaleur dans l'ampoule bouchée . Aussitôt le temps de décantation écoulé, la phase organique est recueillie et soumise aux mesures spectrométriques . Le zéro instrumental est ajusté avec de la MIBK .



## ANNEXE 2

### I- Résultats d'adsorption : ( pH=6, température ambiante )

Sols	$m_i$ (g)	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
Bentonite	Ce (mg/l)	0,21	0,18	0,16	0,14	0,12	0,09
	Qe (mg/g)	0,059	0,031	0,021	0,016	0,013	0,012
	- Ln Ce	1,56	1,71	1,83	1,96	2,12	2,40
	- Ln Qe	2,83	3,47	3,86	4,13	4,34	4,42
Sol sableux	Ce (mg/l)	0,22	0,21	0,19	0,17	0,14	0,11
	Qe (mg/g)	0,058	0,030	0,020	0,016	0,013	0,011
	- Ln Ce	1,51	1,56	1,66	1,77	1,96	2,20
	- Ln Qe	2,84	3,50	3,91	4,13	4,34	4,50
Sol noir	Ce (mg/l)	0,23	0,22	0,18	0,14	0,08	0,06
	Qe (mg/g)	0,057	0,029	0,020	0,016	0,014	0,012
	- Ln Ce	1,46	1,51	1,71	1,96	2,52	2,81
	- Ln Qe	2,86	3,54	3,91	4,13	4,26	4,42
Sol argileux	Ce (mg/l)	0,29	0,26	0,25	0,23	0,14	0,11
	Qe (mg/g)	0,051	0,027	0,018	0,014	0,013	0,011
	- Ln Ce	1,23	1,34	1,38	1,47	1,96	2,20
	- Ln Qe	2,97	3,61	4,01	4,26	4,34	4,50

### II - Résultats d'adsorption à pH naturel :

Sol sableux pH = 9,3	Ce (mg/l)	0,13	0,10	0,09	0,07	0,05	0,03
	Qe (mg/g)	0,067	0,035	0,023	0,018	0,015	0,013
Sol noir pH = 6,4	Ce (mg/l)	0,22	0,21	0,17	0,12	0,07	0,04
	Qe (mg/g)	0,058	0,029	0,021	0,017	0,014	0,012

### III – Isothermes de Freundlich :

