



Mécanismes de rétention des métaux lourds par des apatites naturelles: exemple de la fluorapatite des phosphates de Bou-Craa (Maroc) (Heavy metals retention mechanisms by natural apatites: fluorapatite phosphates of Bou Craa, Morocco)

Abderrahmane Ibhi

Laboratoire Géopatrimoine & géomatériaux, Faculté des Sciences, B.P. 8106, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc.

Received 4 Oct 2013, Revised 2 Nov 2013, Accepted 2 Nov 2013

** Corresponding author. E mail: a.ibhi@uiz.ac.ma*

Abstract

Experimental research has been conducted to study the mechanism of retention of two heavy metals (Pb and Cd). Natural apatites (Moroccan phosphates of Bou-Craa) were brought into contact with a contaminated aqueous solution under specific conditions: static environment, ambient temperature and time of 120 hours. Natural fluorapatite Bou-Craa showed an affinity in relation to lead and cadmium, with a holding capacity of 14.1 and 11.9 mg.g⁻¹ respectively. Retention of lead appears to be primarily by precipitation fluoropyromorphite. The detention order is then estimated at 77.57%. Retention of Cd is faster and can be explained by diffusion of cationic Cd in the crystal structure of the fluorapatite. The detention order is estimated at 71.26%.

Keywords: Lead; Cadmium; Retention; cationic diffusion; Fluorapatite; Phosphate; Morocco.

Résumé

Des recherches expérimentales ont été menées afin d'étudier le mécanisme de la rétention de deux métaux lourds (Pb et Cd). Des apatites naturelles (phosphates marocains de Bou-Craa) ont été mises en contact avec une solution aqueuse contaminée dans des conditions précises : milieu statique, température ambiante et une durée de 120 heures. La fluorapatite naturelle de Bou-Craa a montré une affinité vis-à-vis au plomb et au cadmium, avec une capacité de rétention de 14,1 et 11,9 mg.g⁻¹ respectivement. La rétention du plomb semble se faire essentiellement par précipitation de la fluoropyromorphite. L'ordre de rétention est alors estimé à 77,57 %. La rétention du Cd est plus rapide et peut être expliquée par une diffusion cationique du Cd dans la structure du cristal de la fluorapatite. L'ordre de rétention est estimé à 71,26%.

Mots-clés: Plomb ; Cadmium ; Rétention ; Diffusion cationique ; Fluorapatite ; Phosphate ; Maroc.

1. Introduction

La pollution par les métaux lourds des environnements aquatiques est l'un des problèmes auxquels doit faire face la société actuelle. Ces métaux entrent dans les systèmes aquatiques par les effluents industriels et urbains. Ces métaux tendent à s'accumuler dans les sédiments et à se concentrer dans les chaînes alimentaires aquatiques. Leurs accumulations et leurs transferts constituent donc un risque pour la santé humaine, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble. Les sources de la contamination se classent en trois catégories : les activités urbaines, les déchets industriels et les fertilisants [1]. Pour faire face à ce problème, plusieurs techniques sont utilisées, à savoir : le traitement thermique, biologique et chimique [2]. Les deux premiers traitements restent inefficaces pour immobiliser les métaux lourds dans les sites contaminés tandis que le traitement chimique est très coûteux ; en contrepartie, Il est possible d'immobiliser ces polluants par différentes phases minérales (stockage minéralogique des métaux lourds) notamment: apatite [3, 4], calcite [5], argile [6] et phillipsite [7]. L'apatite est le minéral phosphaté le plus abondant sur Terre, montrant une grande stabilité thermo- dynamique [8]. En effet, dans un milieu naturel, tous les phosphates de calcium vont évoluer vers la structure apatitique. On les retrouve ainsi comme l'un des principaux constituants des os et des dents de tous les vertébrés. L'utilisation des apatites pour confiner les métaux lourds entre dans le cadre des recherches relatives au stockage minéralogique des déchets polluants. Des études ont révélées que certaines apatites naturelles ont la capacité

d'incorporer, sous forme d'éléments en traces dans leur structure prés, d'un tiers des éléments de la classification périodique [9].

Ces dernières années les apatites ont été largement utilisées grâce à leur grande capacité à immobiliser différents métaux lourds tels que Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ... [10], diverses molécules toxiques comme les colorants [11], les pesticides [12] et autres espèces nocives à l'environnement.

Ce travail porte sur l'étude expérimentale de la capacité du phosphate naturel marocain dans la rétention de deux métaux lourds afin d'une part de contribuer à la compréhension des processus de rétention de ces ions en solution aqueuse et d'autre part de valoriser les phosphates naturels marocains.

2. Matériel et méthodes

Les matériaux étudiés sont des apatites constituant 98% de phosphate de Bou-Craa (Maroc). Ces minéraux ont subi un traitement débutant par une étude granulométrique, afin d'obtenir des particules de taille bien définie ($160 < d < 200 \mu m$) et d'éviter ainsi toute variation de la surface spécifique lors des expériences. Le spectre de la diffractomètre des rayons X (Figure 2) montre que la phase majoritaire mise en évidence dans le phosphate naturel étudié est la fluorapatite. L'échantillon contient également des traces de faibles quantités de quartz et de calcite. Les analyses chimiques par la microsonde électronique de l'Université de Ferrara (Italie) du phosphate étudié (Tableau 2) montrent une forte teneur en Ca, P, et F indiquant ainsi, la présence du Fluorapatite $[Ca_{10}(PO_4)_6(F)_2]$ comme minéral majeur dans les phosphates de Bou-Craa.

Les études cinétiques en batch consistent en un mélange de 0,2 g de phosphate naturel ($160 < d < 200 \mu m$) et de 40 ml de la solution dimétallique (mélange de 20 ml de la solution métallique du Plomb et de 20 ml de la solution métallique du Cadmium) dans un erlenmeyer fermé de 100 ml. Au bout de chaque durée d'expérience, le contenu de batch est filtré à $0,25 \mu m$, récupéré et préparé en vue des analyses chimiques. Le résidu solide est séché à $80^\circ C$ en vue d'analyse minéralogique. L'analyse minéralogique des apatites étudiées a été réalisée par la spectrométrie de la diffractomètre des rayons X, le microscope électronique à balayage et la microsonde électronique sur deux types de sections : (i) sections sans polissage pour étudier la surface des minéraux traités ; (ii) sections polies pour étudier l'intérieur des minéraux.

3. Résultats et discussions

Le suivi de la sorption du Plomb et du Cadmium dans le phosphate de Bou-Craa, met en évidence la concentration en métaux solubles qui décroît pendant les 5 jours de l'expérience. Cette décroissance suit une cinétique en deux phases :

- une phase rapide de l'ordre de 4h durant laquelle la concentration du plomb dans le surnageant atteint $53,1 mg.l^{-1}$ et $24,56 mg.l^{-1}$ pour le Plomb et le Cadmium respectivement selon des concentrations initiales de $90,74 mg.l^{-1}$ et $83,68 mg.l^{-1}$ (Figure 1A).

- une phase lente durant laquelle les concentrations dans le surnageant ne cessent de décroître pour atteindre au bout des 5 jours d'expérience $20,35 mg.l^{-1}$ pour le plomb et $24,05 mg.l^{-1}$ pour le cadmium. On constate donc que la diminution des concentrations en plomb et en cadmium soluble ne suit pas la même cinétique, mais de manière générale, la disparition des métaux en deux phases se retrouve pour les deux métaux étudiés.

Le suivi de la rétention de ces deux métaux lourds met en évidence que le pourcentage en cadmium fixé augmente très rapidement que celui du plomb (70,12 % du Cd a été retenu au bout de 10 min et seulement 35,38 % du Pb qui a été immobilisé, Figure 1B). Cependant la concentration maximale du Pb retenue dans cette matrice au bout de 120h est supérieure à celle enregistré pour le Cd (Figure 1A). Le phosphate de Bou-Craa est efficace pour réduire la concentration du plomb de $90,74 mg.l^{-1}$ à $20,35 mg.l^{-1}$ et celle du cadmium de $83,68 mg.l^{-1}$ à $24,04 mg.l^{-1}$. Ce qui présente une rétention de 77,57 % pour le plomb et 71,26 % pour le cadmium (Tableau 1).

Tableau 1. Capacités et pourcentage de rétention des ions Cd et Pb après 120h de réaction

$$a = C_i - C_f \times R \quad \text{avec } R = V/M ; b = C_i - C_f / C_i \times 100$$

Métal	Concentration Initiale ($mg.l^{-1}$)	Après 120h de réaction avec le phosphate naturel		
		Concentration ($mg.l^{-1}$)	Capacité ($mg.g^{-1}$) ^a	Rétention (%) ^b
Pb	90,74	20,35	14,07	77,57
Cd	83,68	24,04	11,92	71,26

Cependant il a une capacité plus faible (14,07 mg de Pb/g) par rapport à celle de l'hydroxyapatite synthétique (125 mg/g) étudiée par Ma et al. [13, 14]. Cette différence est probablement due (aux différences) au niveau de la réactivité des différents types de phosphate (naturel ou synthétique), à la nature et à la concentration initiale de la solution métallique utilisée (mono, di ou polymétallique).

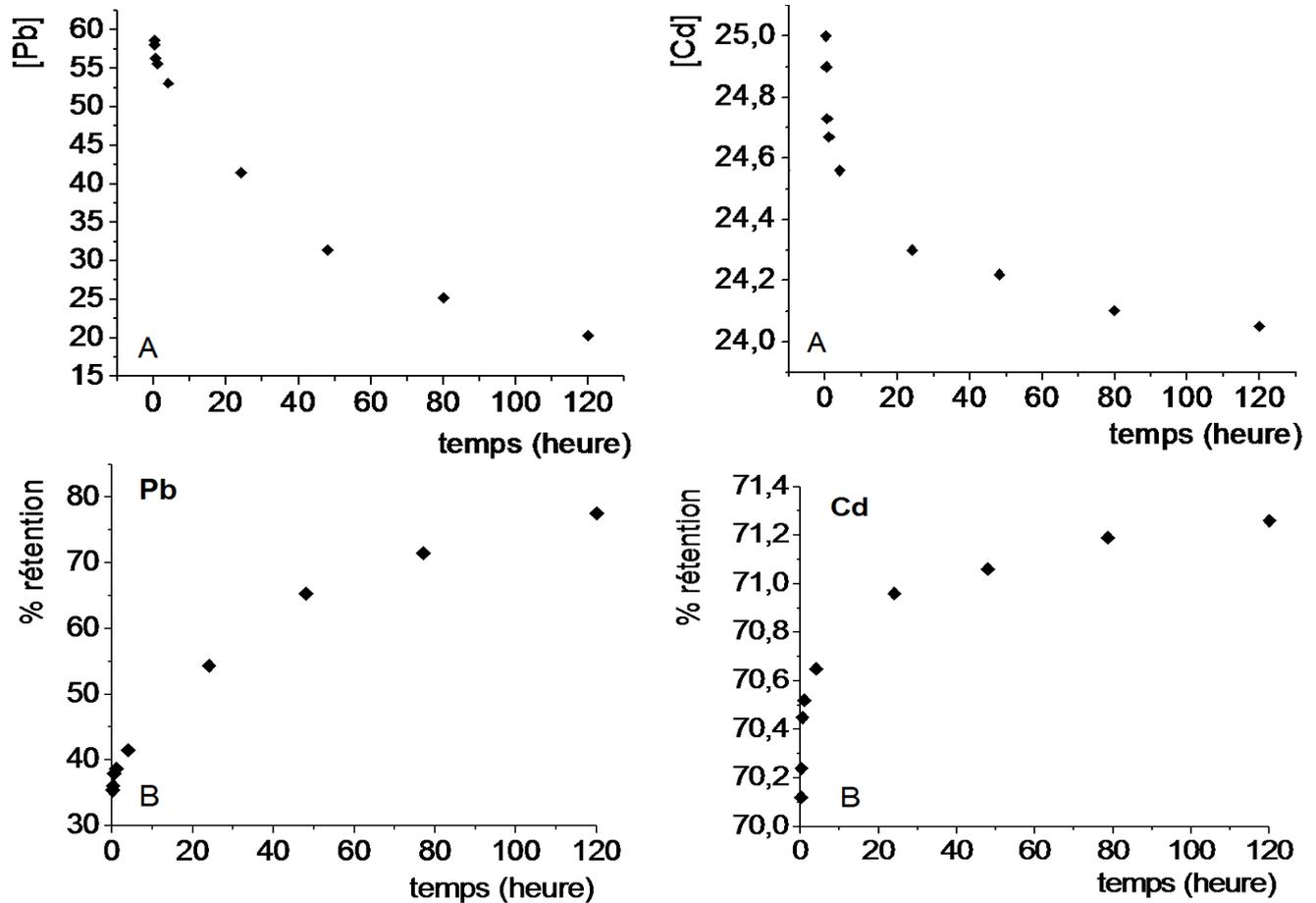


Figure 1: A. L'évolution des concentrations de Pb et de Cd dans la solution en fonction du temps.
 B. Pourcentages de Pb et de Cd immobilisés par le phosphate de Bou-Craa.

Le pH est un paramètre essentiel pour comprendre le mécanisme et l'efficacité de rétention des métaux lourds, dans une solution aqueuse, par la roche phosphatée [15, 16]. Durant les 5 jours d'expérience, la diminution de la concentration en métaux dans la solution s'accompagne d'une augmentation du pH. L'évolution qualitative de la solution des batchs peut s'interpréter par le fait que l'acidité initiale de la solution dimétallique entraîne une dissolution partielle du phosphate dont le corollaire est une hausse du pH (car elle consomme des protons) et une apparition en solution de calcium et de phosphore.

3.1. Mécanisme de rétention du plomb

La comparaison des spectres de diffraction de rayons X du phosphate non contaminé et celui du phosphate contaminé par la solution dimétallique (Cd-Pb) pendant 120 h (Figure 2), montre l'apparition d'un nouveau pic à la position $2\theta = 30,12^\circ$ et une diminution des intensités des pics. Ce changement spectral est attribué à la formation d'une nouvelle phase de phosphate de plomb. Il s'agit dans notre cas de la fluoropyromorphite $(Ca, Pb)_{10}(PO_4)_6F_2$.

Les images effectuées par le microscope électronique à balayage (figures 3a et 4b) avant et après la réaction montrent bien l'apparition de nouvelles phases minérales. Du fait de sa densité, les nouvelles phases présentent une couleur plus claire que les fluorapatites hôtes. Les phases néoformées sont des monocristaux hexagonaux qui présentent des faces bien développées. Leur taille atteint environ 6 μm .

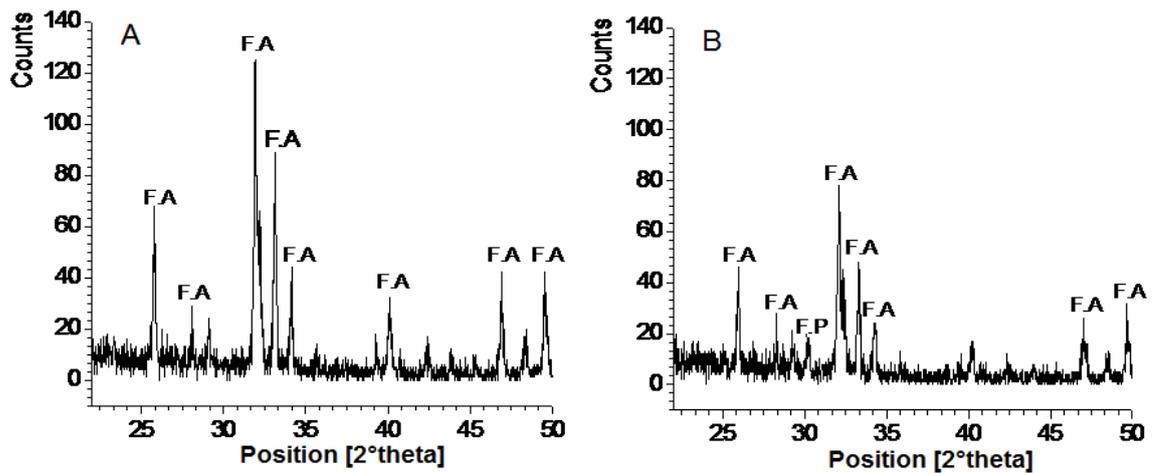


Figure 2: Spectre DRX du phosphate de Bou-Craa. A : avant contamination ; B : après 120h de réaction avec la solution dimétallique. (F.A : Fluorapatite ; F.P : Fluoropyromorphite).

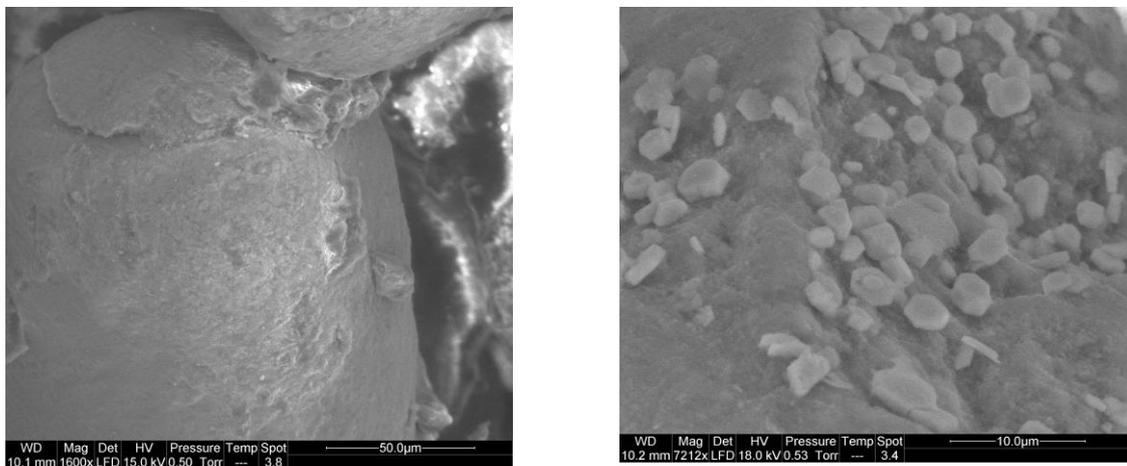


Figure 3 : A. Image MEB de la fluorapatite avant contamination par la solution dimétallique.
 B. Image MEB de la fluorapatite après contamination par la solution dimétallique.

Les analyses effectuées au microscope électronique à balayage, montrent que les phases néoformées sont constituées d'apatite avec des teneurs élevées en Pb (Figure 4A), comparée aux cristaux de la fluorapatite non contaminée de Bou-Craa (Figure 2). La composition chimique montre également que ce sont des phosphates de plomb de type fluoropyromorphite. La structure hexagonale (Figure 4B) et la composition chimique de ces minéraux confirment bien les résultats donnés par les spectres de la diffractomètre des rayons X.

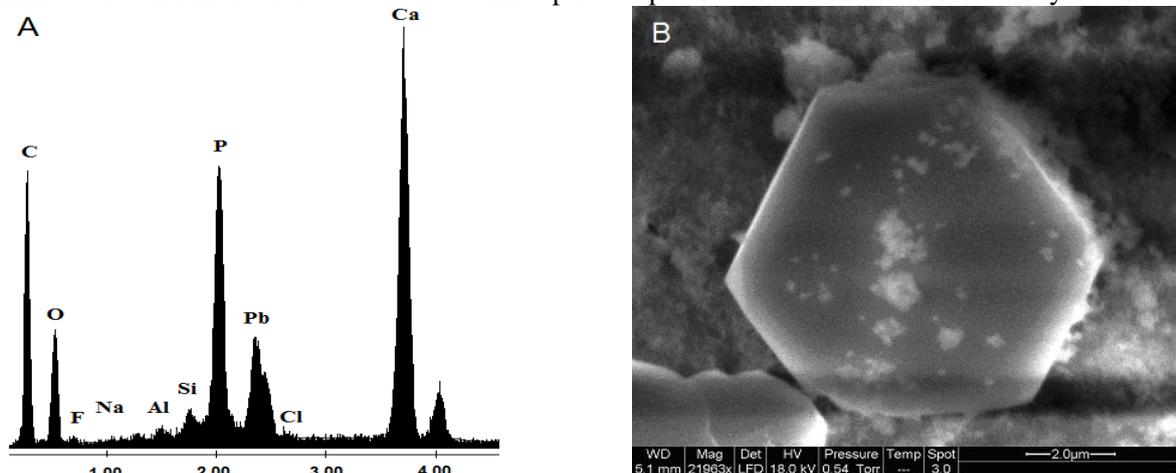


Figure 4: A. Image en MEB de la structure hexagonale des nouvelles phases.
 B. Spectre des éléments chimiques de la phase minérale néoformée (MEB)

Des études antérieures ont montré que l'immobilisation du plomb par l'apatite synthétique [13] en présence d'ions F⁻ se fait par la précipitation de la fluoropyromorphite [Pb₁₀(PO₄)₆F₂]. Dans notre cas la fixation du plomb s'expliquerait par le même mécanisme proposé par Ma et al. [13] et qui a engendré dans notre cas la formation des phosphates de plomb de type fluoropyromorphite de formule structurale (Ca, Pb)₁₀(PO₄)₆F₂. Plusieurs études ont montré que la plupart des espèces minérales de la famille de pyromorphite sont stables à différentes conditions du pH, grâce à leur faible solubilité, 10^{-76,8}, 10^{-71,8} et 10^{-84,4} pour l'hydroxy, fluoro et chloropyromorphite respectivement [17]. Les minéraux formés appartiennent bien à cette famille, donc ils peuvent montrer une grande stabilité dans l'environnement.

3.2. Mécanisme de rétention du cadmium

Les essais ont été réalisés selon trois hypothèses : (i) La rétention serait dominé par la dissolution partielle de l'apatite suivie de la précipitation d'une phase minérale néoformée riche en cadmium. (ii) L'immobilisation du Cd se ferait par une substitution cationique entre les cations Ca²⁺ et Cd²⁺. (iii) Ou par adsorption, par complexation de surface et/ou attraction électrostatique autour des surfaces chargées des apatites.

Cependant, le spectre de diffraction de rayons X (Figure 2B) ne montre aucune phase néoformée riche en cadmium responsable à la rétention de ce métal. Cette observation est confirmée par le microscope électronique à balayage. En effet, les analyses quantitatives (MEB) réalisées à la surface de l'échantillon étudié ne montrent aucune anomalie en Cd. L'ensemble de ces observations révèle que le cadmium ne se fixe pas à la surface du cristal et ne forme aucune phase néoformée. La rétention du cadmium ne serait donc pas dominée par le mécanisme de dissolution/précipitation comme dans le cas du Plomb. Ce pendant, une traversé effectuée par la microsonde électronique de l'Université de Ferrara (Italie) sur une section polie de la fluorapatite contaminé par la solution di-métallique (Figure 5) montre des teneurs élevées en cadmium, allant jusqu'à 1,6 % au cœur du minéral (Tableau 2).

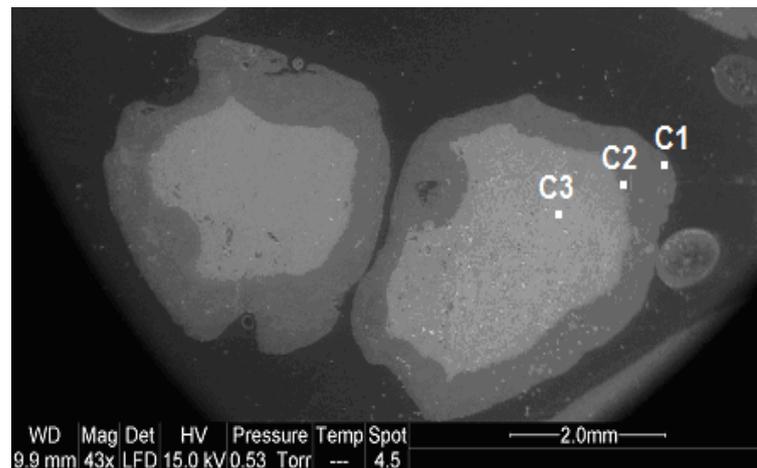


Figure 5: Traversé de la microsonde électronique sur une section polie de la fluorapatite contaminé

Tableau 2: Les analyses chimiques (%) au cœur de la fluoroapatite étudiée

Eléments	O	F	Na	Al	Si	P	S	Pb	Cl	Cd	Ca	Fe
C. 1	37,87	3,52	0,6	0,26	0,62	17,12	0,24	0,27	0,23	0,51	39,47	0,37
C. 2	35,11	3,56	0,15	0,05	0,21	15,51	0,22	0,10	0,24	0,99	38,25	0,15
C. 3	38,33	2,95	0,28	0,15	0,43	17,54	0,32	0,08	0,34	1,61	37,41	0,24

Cet enrichissement en cadmium ne peut être expliqué que par l'intervention de la diffusion cationique. Cette dernière est favorisée par la structure cristalline de la fluorapatite qui présente des canaux (tunnels) parallèles à l'axe C [18]. Ces canaux constituent un chemin permettant un transport plus rapide de Cd. Egalement la structure de ces tunnels permet aussi de gouverner l'échange de ce métal dans les sites de Ca. Les deux éléments chimiques ont la même charge ionique et des rayons ioniques très voisins (0,095 nm et 0,100 nm respectivement pour le Cd²⁺ et Ca²⁺). Alors que le rayon ionique du plomb est autour de 1,2 nm.

Conclusion

Dans le cadre des recherches relatives au stockage minéralogique des métaux lourds, le minéral apatite est envisagé en tant que constituant d'une barrière ouvragée de voisinage. Ce minéral présente une capacité de rétention élevée vis-à-vis des éléments métalliques dissous en solution aqueuse. Dans cette étude, nous avons menés des recherches expérimentales afin de décrire la rétention des cations du plomb et du cadmium par la fluoroapatite naturelle du phosphate de Bou-Craa (Maroc). Ce dernier est constitué de plus de 98 % de fluoroapatite.

Ce minéral a montré une affinité vis-à-vis au plomb et au cadmium, avec une capacité de rétention de 14,1 et 11,9 mg.g⁻¹ respectivement. La rétention du plomb semble se faire essentiellement par précipitation des phosphates de plomb de type fluoropyromorphite de formule structurale (Ca, Pb)₁₀(PO₄)₆F₂. L'ordre de rétention est alors estimé à 77,57 %.

La rétention du Cd est plus rapide que celle du Pb, mais elle ne peut, en revanche, s'expliquer par la formation d'espèces minérales phosphatées ou autres. En effet, ce métal a un comportement différent, toutefois, les teneurs élevées en Cd au cœur des cristaux de fluorapatite contaminés, montrent que ce métal pénètre dans la structure du cristal. Une incorporation assistée par la microstructure interne de la fluorapatite (tunnels) semblerait plus probable. Ces tunnels permettraient aussi l'échange entre le cadmium et le calcium dans les sites de la fluorapatite. En effet ces deux éléments chimiques ont la même charge ionique et presque le même rayon ionique.

Ce travail ne constitue qu'une étape vers la compréhension des mécanismes de la rétention du Cd par les phosphates naturels. Il paraît nécessaire d'étudier la désorption du Cd et du Pb pour vérifier la stabilité des phases néoformées et la rétention du Cd par le mécanisme de diffusion.

De nombreuses améliorations peuvent être apportées pour compléter les résultats expérimentaux obtenus. Il serait intéressant d'étudier le rôle de la température, le gradient de concentration, la direction cristallographique et le pH sur le mécanisme de la rétention des métaux lourds par les apatites naturelles.

Références

1. Chen, X., Wright, J.V., Concha, J.L., Peurrung, L.M., *Water Air soil Pollut.* 98 (1997) 57-66.
2. Holden, T., Newton, J., Sylverstri, P., Diaz, M., Baker, C., Herrmann, J.G., Guzman, D., *Noyes Data Corp Ed., Park Ridge*, (1989) 1-15.
3. Xu, Y., Schwartz, F.W., *J. Contam. Hydrol.* 15 (1994) 187-206.
4. Aydda A., Ibhi A., Benzakroum A., Sekkat O., *Covaphos III* 6 (2009) 107-113.
5. Zakaria, K., *Thèse Ecole Centrale de Lille, France*, (2012) 168 pages.
6. Singh, S.P., Ma, L.Q., Harris, W.G., *J. Environ. Qual.* 30 (2001) 1961-1968.
7. Chlopecka, A., Adriano, D.C., *Sci. Total Environ.* 207 (1997) 195-206.
8. Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F., Montiel, A., *Journal of Hazardous Materials*, 156 (2007) 412-420.
9. Ghouma, N., *Thèse Univ. Franche-comté, France*, (1995) 257 pages.
10. Chafki, L., Rifi, E.H., Ibn Ahmed, S., Lebkiri, A., Hatim, Z., *ScienceLib Editions Mersenne*, 3, N°110804 (2011) 1-9.
11. Barka, N., Nounah, A., Assabbane, A., Aït Ichou, Y., *Covaphos II* 4 (2006) 262-266.
12. Bouhaouss, A., Bensaoud, A., El Azzouzi, M., Perrin-Ganier, C., Schiavon, M., *Phys. Chem. News*, 1 (2001) 115-118.
13. Ma, Q.Y., Logan, T.J., Traina, S.J., *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1118-1130.
14. Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., Ryan, J.A., *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1219-1218.
15. Cao, X., Ma, L.Q., Chen, M., Singh, S.P., Harris, W.G., *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 5296-5304.
16. Chen, X., Wright, J.V., Concha, J.L., Peurrung, L.M., *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 624-631.
17. Nriagu, J.O., *Geochi. Cosmo. Acta*, 37 (1974) 887-898.
18. Bechade, E., *Thèse Univ. Limoges, France*, (2008) 256 pages.

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