



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



UNIVERSITE DE BADJI MOKHTAR
ANNABA

جامعة باجي مختار
عنابة

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

*Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat en sciences*

THEME

**Réduction de la teneur du cadmium dans les
phosphates naturels par lixiviation. Influence du
champ électrique sur l'extraction du cadmium**

Option : Chimie physique

Par : M^{elle} Zahia BENREDJEM

Directeur de thèse : M^r. Rachid DELIMI Professeur U. B. M. Annaba

Devant le jury

Président : M^r. Mohamed F. GHORAB Maître de Conférences U. B. M. Annaba

Examineurs : M^r. Tahar SEHILI Professeur U. M. Constantine

M^r. Mostéfa KAMECHE Professeur U. M. B. Oran

M^r. Hamid SATHA Professeur U. H.M.1945 Guelma

M^r. Sabir HAZOURLI Professeur U. B. M. Annaba

Année : 2013

ملخص

الفوسفات الطبيعي هو مصدر حيوي وغير متجدد، وغير قابل للتدوير لاستخدامها في الزراعة. تحتوي معظم صخور الفوسفات على عناصر غير مرغوب فيها (الكاديوم، الرصاص، الزرنيخ، المغنيسيوم، الاسترونشيوم...) بنسب متغيرة. إذا لم يتم إزالة هذه العناصر يمكن العثور عليها في الأسمدة، وبالتالي تدخل في السلسلة الغذائية للإنسان. لا سيما في حالة الكاديوم السام. إن الاتجاه الحالي يحث على تخفيض نسبة الكاديوم إلى مستوى الحد المسموح به.

الهدف من هذا العمل هو تطوير طريقة ايسط و اقل تكلفة لإزالة الكاديوم من الفوسفات. لهذا الغرض تمت دراسة مختلف المحاليل النوعية لإزالته. من بين المحاليل المدروسة HCl، Na₂EDTA، CH₃COOH أعطى نسبة استخراج للكاديوم % 36.8, 26.24, 70.65 على التوالي.

وقد سمحت دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للخام بالتعرف عليه. تم تطبيق و دراسة الاستخراج المتتابع للكاديوم لتحديد توزيعه في مختلف كسور الفوسفات الخام. دراسة تأثير بعض العوامل بينت إن استخراج الكاديوم يزداد مع زيادة تركيز المحلول، وسرعة الخلط، ودرجة الحرارة، بينما تتناقص بانخفاض في L/P و بارتفاع درجة الحموضة. وأظهرت الدراسة الحركية بان الانتشار هو المتحكم في حركية استخراج الكاديوم.

الجمع بين النض و الموجات الدقيقة يحسن بشكل كبير معدل استخراج الكاديوم. في الواقع، في وجود الموجات الدقيقة معدلات استخراج الكاديوم مع حمض الهيدروكلوريك، CH₃COOH و Na₂EDTA تزيد إلى 97، 58.24 و 40 % على التوالي.

تطبيق الكهرواستخلاص يعني استخراج الكاديوم ب HCl CH₃COOH Na₂EDTA في وجود حقل كهربائي يسمح بزيادة نسبة استخراج الكاديوم إلى 97، 86.22، 67.6 % . أظهرت دراسة مقارنة لمختلف المحاليل مختلف تقنيات استخراج الكاديوم أن حمض الهيدروكلوريك يعطي أعلى معدل استخراج الكاديوم. ولكن للأسف، فإنه يحث على استخراج أعلى P₂O₅ و انحلال الخام. ومع ذلك، فإن حمض الخليك CH₃COOH يعطي أفضل حل توفيق بين معدل استخراج الكاديوم ومعدل انحلال P₂O₅. جميع التقنيات الثلاث المدروسة : النض المتكرر، الموجات الدقيقة ، الكهرواستخلاص ، خفضت محتوى الكاديوم إلى قيم أقل من المعايير المطلوبة.

كلمات البحث: الكاديوم، البيئة، معالجة الفوسفات، النض، المعالجة الكهروغشائية

Abstract

The phosphate rock are a vital source and non-renewable, is a non replaceable and non recyclable for the use in agriculture. Most phosphate rocks contain undesirable elements (cadmium, lead, arsenic, magnesium, strontium...) at levels variables. If these elements are not removed, they may be found in the phosphate fertilizer and be absorbed by plants and therefore enter human food chain. This is the case of cadmium, particularly toxic, with the current trend is to sharply reduce the levels permitted limits.

The objective of this work is to develop a simpler method and less costly to remove cadmium from phosphate rock. For this purpose we are looking for chemical reagents that can specifically an efficiently extract cadmium phosphates.

The study of the physico-chemical characterization of the ore has allowed us to identify it. The application of sequential extraction was used to determine the distribution of cadmium in the different fractions of the material studied. Simple leaching ore with HCl, CH₃COOH and Na₂EDTA gave cadmium extraction rate equal to 70.61, 26.24, and 38.1 %, respectively. The study of the influence of certain factors on the leaching showed that the extraction efficiency of cadmium increases with the increase of the extractant concentration, the stirring speed, and the temperature, the number of cycles, and decreases with decrease of the L / P ratio and elevation of pH. The kinetic study showed that the kinetics of extraction of cadmium is controlled by diffusion.

The combination of microwave leaching significantly improves the rate of extraction of cadmium. Indeed, in the presence of micro-wave extraction rates of cadmium with HCl, CH₃COOH and Na₂EDTA increased to 97, 58.24 and 40% respectively.

However, the association of the electric field leaching (the electroleaching) gave the rate of extraction of cadmium highest 97, 86.22, 67.6% respectively.

The comparative study of different extraction agents and different techniques showed that the HCl agent gives the higher extraction rate of cadmium. Unfortunately, it induces the extraction of the highest P₂O₅ and high dissolving the ore. However, the CH₃COOH agent gives the best compromise between the extraction rate of cadmium and dissolution rate of P₂O₅. All three techniques repeated leaching, leaching-microwave, electroleaching, reduce the cadmium content to values below the required standards.

Keywords : Cadmium, environment, phosphate treatment, leaching, electrolytic remediation.

Résumé

Les phosphates naturels représentent une source vitale et non renouvelable; C'est un produit non remplaçable et non recyclable pour l'utilisation en agriculture. La plupart des phosphates naturels contiennent des éléments indésirables (cadmium, plomb, arsenic magnésium, strontium...) à des teneurs variables. Si ces éléments ne sont pas éliminés, ils peuvent se retrouver dans les engrais phosphatés et être absorbés par les plantes et par conséquent entrer dans la chaîne alimentaire humaine. C'est le cas du cadmium, particulièrement toxique, dont la tendance actuelle est d'abaisser très fortement les teneurs limites admises.

L'objectif de ce travail est d'élaborer une méthode simple et moins coûteuse permettant d'éliminer le cadmium du phosphate naturel. Pour ce but nous recherchons des réactifs chimiques qui permettent d'extraire spécifiquement et efficacement le cadmium des phosphates.

L'étude de la caractérisation physico-chimique du minerai nous a permis de l'identifier. L'application de l'extraction séquentielle a permis de déterminer la distribution du cadmium dans les différentes fractions du matériau étudié. La lixiviation simple du minerai avec HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA a donné des taux d'extraction du cadmium égaux à 70.61, 26.24, et 36.4 % respectivement. L'étude de l'influence de certains facteurs sur la lixiviation a montré que l'efficacité d'extraction du cadmium augmente avec l'augmentation de la concentration de l'agent d'extraction, de la vitesse d'agitation, de la température, du nombre de cycle et diminue avec la diminution du rapport L/P et l'élévation du pH. L'étude cinétique a montré que la cinétique d'extraction du cadmium est contrôlée par la diffusion du produit de la réaction.

L'association des micro-ondes à la lixiviation a permis d'améliorer nettement les taux d'extraction du cadmium. En effet en présence des micro-ondes les taux d'extraction de cadmium par HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA augmentent jusqu'à 97, 58.24 et 40 % respectivement. Cependant, l'association du champ électrique à la lixiviation (l'électrolixiviation) a donné, avec les mêmes réactifs, les taux d'extraction du cadmium les plus élevés 97, 86.22, 67.6 % respectivement.

L'étude comparative des différents agents d'extraction et différentes techniques a fait ressortir que l'agent HCl donne le taux d'extraction du cadmium le plus élevé. Malheureusement, il induit l'extraction de P₂O₅ la plus élevée et une forte dissolution du minerai. Cependant, l'agent CH₃COOH donne le meilleur compromis entre le taux d'extraction du cadmium et le taux de dissolution de P₂O₅. Toutes les trois techniques, lixiviation répétée, lixiviation-micro-onde, électrolixiviation, permettent de réduire la teneur en cadmium à des valeurs inférieures aux normes requises.

Mots clés : Cadmium, environnement, traitement de phosphate, lixiviation, remédiation électrodialytique.

Remerciements

*Tout d'abord, je remercie **dieu** tout puissant qui nous a préservé les causes d'être, de savoir et de réussir.*

*Je tiens à remercier avant tous **mes parents**, pour m'avoir ouvert ce chemin de sciences et donné beaucoup d'eux-mêmes en volonté, en persévérance et en espérance pour pouvoir exister et résister face aux états de siège... Je les remercie pour tous les sacrifices de tout genre qu'ils ont faits avec conviction pour mon présent et mon avenir.*

*Ce travail de thèse a été réalisé au **laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels** de l'université de Badji Mokhtar- Annaba, sous la direction du professeur **Rachid DELIMI**.*

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que pour m'avoir formée à la recherche et à ce métier passionnant. Il a dirigé cette thèse avec rigueur et passion pour le sujet. Il a su transmettre avec compétence et pédagogie son enthousiasme pour la recherche. Ses qualités scientifiques mais également humaines ont été pour moi un exemple tout au long de cette thèse. Sa disponibilité (y compris les week-ends !) et sa confiance sont pour beaucoup dans la réussite de ce travail. Il a fait preuve à la fois d'une grande patience, gentillesse, et d'un esprit responsable, critiques et rigoureux. Qu'il trouve ici dans ces quelques mots (ça ne sera pas suffisant) un témoignage de mon respect et ma grande reconnaissance.

*Je remercie vivement Monsieur **Mohamed Fouzi GHORAB**, maître de Conférences à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.*

*Je suis très reconnaissante à Mr **Mostéfa KAMECHE**, professeur à l'université de Mohamed Boudiaf-Oran, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.*

*C'est avec un grand plaisir que je remercie Mr **Tahar SEHILI** professeur à l'université Mentouri - Constantine d'avoir accepté de critiquer ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr **Hamid SATHA**, professeur à l'université de 08 mai 1945- Guelma, pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Mr **Sabir HAZOURLI**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba d'avoir accepté l'examen de cette thèse, de ses conseils précieux et de sa constante disponibilité. Je le remercie également pour ces orientations judicieuses et pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.*

*J'adresse mes chaleureux remerciements à messieurs **Rabeh LAOUAR** et **Mohamed Fouzi GHORAB** pour m'avoir apportée leurs aides dans la rédaction de l'article en anglais.*

Je remercie également tous les membres du laboratoire L.T.E.V.D.I. de s'être montrés très gentils et courtois à mon égard.

Enfin, Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE	1
<u>partie théorique</u>	
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PHOSPHATES NATURELS	
I.1. Introduction	5
I.2. Généralités sur Les phosphates	5
I.3. Classification et nomenclature	6
I.4. Composition des phosphates	7
I.5. Origine de l'apatite	8
I.6. Les phosphate dans le monde	8
I.6.1. Economie du phosphate	8
I.6.2. Production mondiale de phosphate	9
I.6.3. Réserves et ressources mondiale de phosphates	12
I.6.4. Les tendances futures de la production mondiale de phosphate	14
I.7. Domaines d'utilisation des phosphates	15
I.7.1. L'acide phosphorique et sa production industrielle	17
I.8. Traitement des phosphates	18
I.8.1. Critères de qualités des concentrés phosphatés	18
I.8.2. Techniques de traitement des minerais de phosphate	19
CHAPITRE II : LE CADMIUM ET LA MOBILITE DES POLLUANTS METALLIQUES DANS LES SOLS	
II.1. Le cadmium	21
II. 1. 1 Origine géogène	21
II. 1.2 Le cadmium dans le sol	22
II. 1.3 Comportement du cadmium dans le sol : spéciation et mobilité.	22
II. 1.4 Biodisponibilité du Cd	23
II. 1.5 Toxicité du Cd	23
II.1.6 La chimie du cadmium	24
II.2 Mobilité des polluants métalliques dans les sols	25
II.2.1 Introduction	25
II.2.2 Constituants des sols impliqués dans la mobilité des polluants métalliques	26
II.2.3 Les minéraux primaires	26

II.2.4 Les minéraux secondaires	27
II.2.4.1 Les argiles	27
II.2.4.2 Les oxydes et hydroxydes	28
II.2.4.3 Les carbonates, phosphates, sulfates, sulfures et chlorures	29
II.2.4. 4 La matière organique	29
II. 3 Phénomène de sorption des éléments métalliques dans les sols	30
II.3.1 La physisorption : une adsorption non spécifique	30
II.3.2 La chimisorption : une adsorption spécifique	31
II.3.3 Facteurs modifiant la mobilité des éléments métalliques	31
II.3.3.1 Le pH	31
II.3.3.2 Le potentiel redox	32
II.3.3.3 La température	33
II.3.3.4 L'activité biologique	33
II. 4 Méthodes d'étude de spéciation des polluants métalliques dans les sols	35
II. 4.1 Extractions chimiques	35
II. 4.2 Avantages et inconvénients	37
II. 4.3 Protocole expérimental	37
II. 4.3.1 La fraction échangeable	38
II. 4. 3. 2 La fraction carbonatée	38
II. 4. 3. 3 La fraction réductible	38
II. 4. 3. 4 La fraction oxydable	39
II. 4. 3. 5 La fraction résiduelle	39

CHAPITRE III : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES TECHNIQUES DE PURIFICATION DE MINERAI DE PHOSPHATE ET D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS

III.1 Introduction	41
III.2 Travaux de recherche sur les phosphates apatitiques	41
III.3 Extraction séquentielle et spéciation des métaux lourds	48
III.4. Les techniques d'élimination du cadmium et métaux lourds des phosphates naturels et des solides	51
III.4.1. Calcination	51
III.4.2. L'extraction chimique	53
III.4.2.1. l'influence des paramètres opérationnels étudiés	55

III. 4.3 Techniques d'extraction des métaux sous champ électrique	55
III.4.4. Travaux sur l'élimination des métaux lourds en utilisant les micro-ondes	68
III. 5. Conclusion	72

CHAPITRE IV: GENERALITES SUR LES TECHNIQUES DE DEPOLLUTION ETUDIEES

IV.1. Introduction	76
IV.2. La lixiviation	76
IV.2.1. Facteurs agissants sur la lixiviation	76
IV.3. Les micro ondes	78
IV.3.1 Historique	78
IV.3.2. Techniques et mise en œuvre des micro-ondes	79
IV.3.2.1 Les ondes électromagnétiques	79
IV.3.2.2 Description et fonctionnement du four à micro-ondes	80
IV.3.2.3. Transfert de chaleur	82
IV.3.3. Avantages spécifiques des micro-ondes	84
IV.4. L'electlixiviation (électrocinétique, remédiation électrodialytique)	85
IV.4.1. Electrocinétique	85
IV.4.1.1. Les phénomènes physico-chimiques indépendants du champ électrique	86
IV.4.1.2. Les phénomènes physico-chimiques dépendants du champ électrique	87
IV.4.2. La remédiation électrodialytique	89

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

V.1 Réactifs et appareillages	91
V.1.2 Produits chimiques utilisés	91
V.2 Caractérisation physico-chimique du phosphate étudié	91
V.2.1 Distribution granulométrique	91
V.2.2. Détermination du pH de minerai	92
V.2.3 Détermination de la conductivité électrique	92
V.2.4 Détermination de la matière organique totale	92
V.2.5 Détermination de la teneur du carbone organique	92
V.2.6 Détermination de la capacité d'échange cationique	93
V.2.7 Composition minéralogique	93

V.2.8 Infrarouge	93
V. 2.9 Teneurs initiales en éléments traces métalliques	94
V. 3. Répartition géochimique du cadmium dans le minerai de phosphate	94
V. 4. Extraction du cadmium par lixiviation	95
V.4.1 Procédure et dispositif expérimental de lixiviation (extraction simple)	95
V.4.2. Conditions expérimentales de lixiviation (extraction simple)	96
V.5. Extraction du cadmium par couplage lixiviation-micro-onde	97
V. 6. Extraction du cadmium par électrolixiviation	97
V.6. 1 Procédure et dispositif expérimental de l'électrolixiviation	97
V.6. 2. Présentation des membranes	100
V.7. Expression des résultats	101
V.7.1 Calcul du taux d'extraction du cadmium	101
V.7.2 Calcul du taux de dissolution du P ₂ O ₅	101

CHAPITRE VI. CARACTÉRISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE DE KEF ESSNOUNE

VI. 1. Introduction	102
VI.2. Préparation des échantillons de minerai de phosphates pour l'analyse	102
VI.3. La distribution granulométrique	103
VI.4. Détermination du taux d'humidité du minerai de phosphate	105
VI.5. Détermination de l'humidité résiduelle	105
VI.6. Détermination du pH du minerai de phosphate	105
VI.7. Détermination de la conductivité électrique	106
VI.8. Détermination de la matière organique totale	107
VI.9. Détermination du carbone organique totale	107
VI.10. Détermination de la capacité d'échange cationique	108
VI.11. Composition minéralogique	108
VI.12. Examen par spectroscopie infrarouge	109
VI.13. Teneurs initiales en éléments traces métalliques	110
VI.14. Teneur du cadmium en fonction de la granulométrie de minerai de phosphate	112
VI.15. Répartition géochimique des éléments métalliques dans le minerai de phosphate	113
VI.16. Conclusion du chapitre VI	118

CHAPITRE VII. EXTRACTION DU CADMIUM DE MINERAI DE PHOSPHATE DE KEF ESSNOUNE PAR LIXIVIATION

VII.1. Introduction	121
VII.2. Choix de l'agent d'extraction	121
VII.2. 1. Extraction du cadmium par HCl et CH ₃ COOH	123
VII.2. 2. Extraction du cadmium par Na ₂ EDTA	123
VII. 3. Cinétique d'extraction du cadmium	125
VII.4. Influence du rapport volume liquide/masse du minerai de phosphate (L/P)	127
VII. 5. Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'extraction du cadmium par lixiviation	130
VII.5.1. Influence de la concentration de l'agent d'extraction	130
VII. 5.2. Influence du pH sur l'extraction du cadmium	132
VII. 5.3. Influence de la taille des grains de minerai de phosphate sur l'extraction du cadmium	134
VII. 5.4. Influence de la température sur l'extraction du cadmium	135
VII. 5.5. Influence de la vitesse d'agitation	137
VII. 6. Analyse cinétique	139
VII. 6. 1. Modèle de cinétique contrôlée par la diffusion de l'agent d'extraction	140
VII.6. 2. Modèle de cinétique contrôlée par la réaction chimique	140
VII. 6. 3. Modèle cinétique contrôlée par la diffusion du produit de la réaction	140
VII. 6. 4. Détermination de l'énergie d'activation	144
VII.7. Influence du nombre de cycle de lixiviation	147
VII.8. Evolution de la répartition géochimique des éléments après lixiviation	149
VII.9. Conclusions du chapitre VII	154

CHAPITRE VIII. INFLUENCE DES MICRO-ONDES ET DU CHAMP ÉLECTRIQUE SUR L'EXTRACTION DU CADMIUM PAR LIXIVIATION

VIII.1. Influence des micro-ondes sur l'extraction du cadmium. Couplage de l'irradiation des micro-ondes à la lixiviation	156
VIII. 1.1 Efficacité de la lixiviation en présence des micro-ondes	156
VIII. 1. 2. Influence de la puissance d'irradiation sur l'extraction du cadmium	157
VIII.1.3. Influence du temps d'exposition aux irradiations	159
VIII.2. Influence du champ électrique sur l'extraction du cadmium. Couplage du	160

champ électrique et de la lixiviation	
VIII.2.1. Principe d'extraction du cadmium par électrolixiviation	160
VIII. 2.2. Efficacité de la lixiviation en présence du champ électrique	161
VIII.2.3. Influence de la densité du courant	162
VIII.2.4. Evolution de la tension de la cellule pendant le traitement	164
VIII.2.5. Evolution du pH pendant le traitement	165
VIII.3. Conclusion du chapitre VIII	166

CHAPITRE IX. COMPARAISON DES TECHNIQUES D'EXTRACTION DU CADMIUM DU MINERAL DE PHOSPHATE DE KEF ESSNOUNE

IX. 1 Comparaison entre les techniques et les agents d'extraction	167
IX. 2 Choix de l'agent d'extraction et de la technique	168
IX. 2.1 Choix de l'agent d'extraction	168
IX. 2.1 Choix de la technique	168
CONCLUSION	170
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	173
ANNEXES	187

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique,

ATD : Analyse thermodifférentielle

A₁, A₂, A₃ : Modèles de cinétiques

AMX : Code d'une membrane anionique

A : Facteur exponentiel.

BPL : Bone phosphate of lime

Cd : Cadmium

C E C : Capacité d'échange cationique

CAN : Citrate d'ammonium neutre

COT : Carbone organique total

C_j : Concentration molaire de l'espèce j

CMX : Un code d'une membrane Cationique

C_E : Capacité d'échange de membrane (meq g⁻¹)

C_i : Concentration de cadmium dans la solution de lixiviation au temps t

C_e : Concentration de cadmium dans la solution d'extraction à l'équilibre.

D.O : Densité optique

DRX : Diffraction des rayons X

D : Coefficient de diffusion (m² . s⁻¹)

D₀ : Coefficient de diffusion à T= 298 K

D_j : Coefficient de diffusion en solution à dilution infinie (m² . s⁻¹).

D_j* : Coefficient de diffusion

d_{hkl} : Indices de Miller

Eh, E° : Potentiel redox

EDTA : Acide éthylène diamine tétraacétique

e : Epaisseur de membrane

E_a : Energie d'activation de la réaction exprimée en (KJ/mol).

F_1, F_2, F_3, F_4 : Fractions géochimiques

FX : Fluorescence X

F : Constante de Faraday

H_T : Humidité totale

H_{40} : Humidité à 40°C

Hr : Humidité résiduelle

i : Densité du courant (mA cm^{-2})

I, I_0 : Intensités incidente et transmise x l'épaisseur traversée et μ le coefficient d'absorption.

Inc CR67-HMR 412 : Un code d'une membrane ionique (cationique)

Inc AR204 SXZR 386 : Un code d'une membrane ionique (anionique)

IR : Infrarouge

K_a : Constante d'acidité

K_e : Coefficient de perméabilité ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

k_1, k_2, k_3 : Constante de vitesse de réaction (min^{-1})

L / P : Rapport du volume de solution d'extraction liquide (solution) au masse du minerai de phosphate.

l : Epaisseur de la solution traversée

MEC : Membranes échangeuses de cations

MEA : Membranes échangeuses d'anions

NTA : Acide nitrilotriacétique

Na_2EDTA : Sel éthylène diamine tétraacétique

N : Nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$)

n : Ordre de diffraction.

η : Facteur de porosité

P_2O_5 : Anhydride phosphorique

PNAD : Phosphate naturel pour une application directe

Q_f : Quantité du cadmium extraite déterminée à la fin de l'expérience.

Q_t : Quantité totale du cadmium existante initialement dans le minerai de phosphate.

Q_f : Quantité du P_2O_5 extraite déterminée à la fin de l'expérience.

Q_i : Quantité totale du P_2O_5 existante initialement dans le minerai de phosphate.

RIETVELD : Méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X et de neutrons sur poudre

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R: Résistance électrique de membrane

r: Rayon des grains (m)

TCP : Phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

TPL : Triphosphate of lime

T : Température en K

Tg: Taux de gonflement

t: Nombre de transport du contre ion.

T_E : Taux d'extraction du cadmium

T_d : Taux de dissociation de P_2O_5

T_1 : Teneur limite de l'élément dans les sols.

t : Temps de lixiviation (min)

μ : Viscosité (Pa.s)

ζ : Facteur de tortuosité

μ_j^* : Mobilité ionique effective ($\text{m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)

$V \varnothing$: Gradient du potentiel électrique ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)

μ_j : Mobilité ionique en solution infiniment diluée ($\text{m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$),

z_j : Valence de l'ion j,

ζ : Facteur de tortuosité,

$(z_j/|z_j|)$: Flux d'électromigration suivant la charge de l'ion

$V\varnothing$: Gradient du potentiel électrique ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$),

x : Fraction extraite.

θ : Angle de diffraction

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident,

ε : Coefficient d'absorption molaire

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Titre de tableau	page
I.1	Production mondiale de phosphate dans l'année 1999.	10
I.2	Consommation mondiale de phosphate.	12
I.3	dix principaux pays producteurs et de leurs réserves de base	13
II.1	Caractérisation physico-chimique du Cd	21
II.2	Bio-disponibilité des métaux dans les sédiments d'après (US Environmental Protection Agency 1991)	34
II.3	Devenir des métaux potentiellement bio-disponibles lors du changement des conditions chimiques des sédiments d'après (US Environmental Protection Agency 1991)	35
III.1	Présentation de différentes études comparant l'utilisation de colonnes et de batch pour étudier l'influence du rapport L/S sur la mobilité des éléments métalliques.	58
III.2	Présentation de différentes études imposant un milieu réducteur par ajout d'un agent réducteur	63
V.1	Schéma d'extraction séquentielle de Tessier et al. (1979) pour 1 g d'échantillon.	95
V.2	Propriétés essentielles des membranes CMX et AMX	100
VI.1	Répartition granulométrique des particules en pourcentage.	104
VI.2	Humidité à 40 % et résiduelle du minerai de phosphate	105
VI.3	pH du minerai de phosphate	106
VI.4	Conductivité du minerai de phosphate	107
VI.5	Pourcentage massique de la matière organique dans le minerai de phosphate	107
VI.6	Teneur du carbone organique dans le minerai de phosphate	108
VI.7	Capacité d'échange cationique du minerai de phosphate	108
VI.8	Concentration d'éléments majeurs en % et mineurs dans le minerai en mg/kg de matière sèche.	112
VI.9	Valeurs guides en matière de pollution des sols pour 15 éléments (mg kg ⁻¹ de matière sèche)	112

VI.10	Concentration du cadmium dans les différentes fractions géochimiques. Extractions séquentielles initiales (avant lixiviation)	116
VI.11	Taux d'extraction du cadmium dans les différentes fractions géochimiques. Extractions séquentielles initiales (avant lixiviation).	116
VI.12	Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques du minerai de phosphate de Kef Essnoue	120
VII.1	Teneur de cadmium extrait et taux de dissolution de phosphate extraits du minerai par lixiviation.	123
VII.2	Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M HCl, 400 tr min ⁻¹ , 25 ° C, 2 h).	129
VII.3	Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M CH ₃ COOH, 400 tr min ⁻¹ , 25 ° C, 2 h).	129
VII.4	Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.125 M Na ₂ EDTA, 400 tr min ⁻¹ , 25 ° C, 2 h).	129
VII.5	Valeurs k_1 , k_2 , k_3 et R^2 des modèles A ₁ , A ₂ et A ₃ modèles à la température 25 °C. Lixiviation par HCl, CH ₃ COOH et Na ₂ EDTA	141
VII.6	Valeurs de k_1 , k_2 , k_3 et R^2 des modèles A ₁ , A ₂ et A ₃ à différentes températures. de lixiviation par HCl, CH ₃ COOH, Na ₂ EDTA	144
VII.7	Quantité de cadmium extrait en fonction du nombre de cycle de lixiviation	147
VII.8	Taux de dissolution du P ₂ O ₅ après chaque cycle de lixiviation.	149
VII.9	Evolution de la répartition géochimique des éléments après lixiviation par CH ₃ COOH	151
VII.10	Evolution de la répartition géochimique des éléments après lixiviation par Na ₂ EDTA	152
IX.1	Quantité extraite et restante dans le minerai obtenus avec les procédés étudiés.	169
A.1	Préparation des solutions étalon pour établir la courbe d'étalonnage.	189
A.2	Résultats de mesure des absorbances du Cadmium.	190
A.3	Résultats de mesure des absorbances du P ₂ O ₅ .	191

LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre de figure	page
I.1	Gisements économiques et potentiellement économiques de phosphates du monde.	13
I.2	Histoire de la découverte des ressources mondiales de phosphate	14
I.3	Domaines d'utilisation des phosphates	16
II.1	Schéma du protocole des extractions séquentielles	39
III.1	Classification du comportement à la lixiviation des éléments en fonction du rapport L/S.	59
III.2	Evolution des quantités lixiviées des différentes espèces potentiellement relarguée en fonction du pH.	61
IV.1	Spectre électromagnétique	79
IV.2	Les ondes électromagnétiques	80
IV.3	Comportements de la matière vis à vis d'une onde électromagnétique	81
IV.4	Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes	82
IV.5	Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage	83
IV.6	mécanisme de transport dans la décontamination électrocinétique	86
IV.7	Principe général de la remédiation électrodialytique	90
V.1	Dispositif expérimental de lixiviation	96
V.2	Photo et Schéma de la cellule d'électrolixiviation.	98
V.3	Description du dispositif expérimental de l'électroextraction	99
V.4	Image photo du montage expérimental	100
VI.1	Le minerai de phosphate	102
VI.2	Histogramme granulométrique du minerai. Pourcentage massique en fonction du diamètre.	103
VI.3	La texture du minerai de phosphate de Kef Essnoue.	104
VI.4	Spectres DRX du minerai de phosphate de Kef Essnoue.	109
VI.5	Spectres IR du minerai de phosphate de Kef Essnoue.	110
VI.6	Teneur de cadmium dans différentes fractions granulaires du minerai de phosphate de Kef Essnoue.	113

VI.7	Distribution du cadmium dans les différentes fractions géochimiques du minerai de phosphate	115
VII.1	Efficacité de l'extraction du cadmium avec différents types d'agents d'extraction. (0,5 M, L / P = 25, 400 t min ⁻¹ , 25 ° C, 24 h).	122
VII.2	Cinétique d'extraction du cadmium avec HCl.	125
VII.3	Cinétique d'extraction du cadmium avec CH ₃ COOH.	126
VII.4	Cinétique d'extraction du cadmium avec Na ₂ EDTA.	126
VII.5	Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (HCl)	127
VII.6	Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (CH ₃ COOH)	128
VII.7	Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (Na ₂ EDTA)	128
VII.8	Effet de la concentration sur l'efficacité d'extraction du cadmium par HCl	131
VII.9	Effet de la concentration sur l'efficacité d'extraction du cadmium par CH ₃ COOH.	131
VII.10	Effet de la concentration sur l'efficacité d'extraction du cadmium par Na ₂ EDTA.	132
VII.11	Effet du pH de la solution d'extraction sur le rendement d'extraction du cadmium	133
VII.12	Effet du pH dans la solution d'extraction sur le rendement d'extraction du cadmium	133
VII.13	Effet de la taille des grains de phosphate sur la quantité extraite du cadmium	134
VII.14	Effet de la taille des grains de phosphate sur le rendement d'extraction du cadmium	135
VII.15	Effet de la température sur l'efficacité d'extraction du cadmium (HCl)	136
VII.16	Effet de la température sur l'efficacité d'extraction du cadmium (CH ₃ COOH)	136
VII.17	Effet de la température sur l'efficacité d'extraction du cadmium (Na ₂ EDTA)	137
VII.18	Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'extraction du cadmium (HCl)	138

VII.19	Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'extraction du cadmium (CH ₃ COOH)	138
VII.20	Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'extraction du cadmium (Na ₂ EDTA)	139
VII.21	Variation de A ₁ , A ₂ et A ₃ avec le temps à la température 25°C	142
VII.22	Variation de $[1-3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ avec le temps à différentes températures	143
VII.23	Détermination de l'énergie d'activation (lixiviation par HCl)	146
VII.24	Détermination de l'énergie d'activation (lixiviation par CH ₃ COOH)	146
VII.25	Détermination de l'énergie d'activation (lixiviation par Na ₂ EDTA).	146
VII.26	Taux total d'extraction en fonction du nombre de cycles de lixiviation (lixiviation par CH ₃ COOH)	148
VII.27	Taux total d'extraction en fonction du nombre de cycles de lixiviation(lixiviation par Na ₂ EDTA).	148
VII.28	Distribution du cadmium dans les différentes fractions du minerai brut, et après traitement avec Na ₂ EDTA et CH ₃ COOH.	150
VIII.1	Effet de la présence d'irradiation de micro-onde sur l'extraction du Cd du minerai de phosphate.	157
VIII.2	Effet de la puissance des micro-ondes sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate.	157
VIII.3	Effet de la puissance des micro-ondes sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate.	158
VIII.4	Effet de la puissance des micro-ondes sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate.	158
VIII.5	Effet du temps d'exposition aux irradiation sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate.	159
VIII.6	Effet du temps d'exposition aux irradiations sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate. (0.5M CH ₃ COOH, L/P =25, 5 min, 400W).	159
VIII.7	Principe de l'extraction du cadmium du minerai de phosphate par électrolixiviation.	161
VIII.8	Effet du champ électrique sur l'efficacité d'extraction du cadmium par électrolixiviation.	162

VIII.9	Variation de l'efficacité d'extraction du cadmium par électrolixiviation avec le temps à différentes densités de courant	163
VIII.10	Effet de la densité du courant appliquée sur l'efficacité d'extraction du cadmium par électrolixiviation.	164
VIII.11	Variation de la tension de la cellule avec le temps	164
VIII.12	Variation du pH dans les compartiments central et receveur en fonction du temps	165
A.1	Courbe d'étalonnage (Analyse du cadmium).	190
A.2	Courbe d'étalonnage pour (Analyse du P ₂ O ₅).	192
A.3	Determination de la texture du minerai de phosphate	193

Introduction

Les phosphates naturels représentent une source vitale et non renouvelable. C'est un produit non remplaçable et non recyclable pour l'utilisation en agriculture. La production annuelle mondiale est estimée à 40 millions de tonnes d'engrais exprimé en P_2O_5 nécessitant vers 650 millions tonnes de minerai tout venant. Il est certain que les engrais minéraux phosphatés continueront à jouer un rôle décisif dans l'amélioration de la production agricole. Grace aux engrais on peut améliorer la fertilité des sols pauvres qui ne cessent de se dégrader sous l'effet d'une surexploitation.

De part leur composition chimique, les minerais de phosphates (dans tous les pays au monde qui exploitent des gisements de phosphates naturels) renferment toujours de nombreux éléments métalliques tels que U, Cd, Zn, Pb, As, Ni, Cr, Se, Hg, V, Rb, etc nuisibles à la santé humaine et qui passent lors de la transformation de ces phosphates, dans l'acide phosphorique, principale matière intermédiaire entre la roche et les engrais phosphatés. Parmi ces métaux, c'est le cadmium qui est particulièrement toxique et paraît être le plus prohibé. Si cet élément n'est pas éliminé, il peut se trouver dans les engrais phosphatés et être absorbé par les plantes et par conséquent entrer dans la chaîne alimentaire humaine.

Chez l'homme, le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang et s'accumule essentiellement dans les reins. Sa présence à certaines doses dans le corps peut avoir les conséquences suivantes : Dysfonctionnement des reins, diarrhée, douleurs de l'estomac et vomissement important, fracture des os, stérilité, problèmes au niveau du système nerveux central, problèmes au niveau du système immunitaire, désordres psychologiques, désordres de la pression artérielle et cancer du poumon.

Dans les phosphates naturels, le cadmium est généralement localisé dans l'apatite, en substitution au calcium (BAUDET., 1988)¹. Sa teneur varie d'un minerai à l'autre, de 5 à 200 ppm, mais dans certains phosphates, elle peut atteindre 380 ppm. Ces quantités seront partiellement présentes dans les produits de transformation des phosphates. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les

¹ Baudet G. Le traitement des minerais de phosphates. Chron. Rech. Min. Édition spéciale. Contribution au PICG n°156, 67-97, 1988.

terres agricoles, et sera transmise aux plantes, et le reste se retrouvera dans les eaux de surface quand les résidus provenant de la transformation sont rejetés dans le milieu naturel sans traitements préalables. Des études ont démontré que le passage du cadmium vers la plante dépend des caractéristiques physico-chimiques du phosphate naturel : réactivité et teneur en cadmium. L'augmentation des deux paramètres favorise le transfert du cadmium vers la plante. Cette absorption dépend aussi des propriétés des sols (particulièrement le pH) et de la culture (*Kabata-Pendi, 1992*)².

Néanmoins, il faut que ces phosphates, ou leurs dérivés, soient dans un état de pureté convenable, débarrassés des éléments nuisibles qui peuvent les accompagner. Donc l'élimination du cadmium est un souci majeur pour les producteurs et les utilisateurs de l'acide phosphorique et par conséquent des engrais dont la tendance actuelle est d'abaisser très fortement les teneurs limites admises. La directive européenne n° 2005/87/CE de la commission du 5 décembre 2005³, concernant les substances indésirables dans les aliments pour animaux (Plomb, Fluor, Cadmium), a fixé la teneur maximale du cadmium dans les phosphates à 10 mg/Kg.

Sachant que l'élimination du cadmium des sols, des eaux et des plantes contaminés par les engrais est une tâche complexe et difficile, il serait donc judicieux de l'éliminer en amont c'est-à-dire du minerai brut.

L'élimination du cadmium par calcination à partir des concentrés de phosphates naturels s'est avérée difficile à mettre en œuvre, et très coûteuse. Cependant, son élimination des produits de transformation tel que l'acide phosphorique posent certains problèmes notamment la filtration (*Davister, 1992*⁴, *Syers, 2001*⁵). L'extraction chimique basée sur les propriétés spécifiques de certains réactifs chimiques, semble une possibilité pour réduire la teneur du cadmium des phosphates naturels.

Le choix du cadmium entre dans le cadre d'un intérêt économique et environnemental. En effet, les phosphates qui contiennent du cadmium à une certaines

² **Kabata-Pendi** A. et al. Trace elements in soils and plants. 2nd Edition, CRC press Boca Raton, FL 365p.1992.

³ **European commission** - directive n° 2005/87/Ce. Official journal of European Union, L318/19-L318/24. 2005.

⁴ **Davister** A. Synthesis Report for the EU Commission and IMPHOS, 1992.

⁵ **Syers** K. J. Conference fertilizer in focus. 28-29. 2001.

teneurs sont refusés dans certains marchés internationaux ou difficilement commercialisés.

Dans le but de trouver des solutions à ce minerai de phosphate et de répondre aux exigences du développement durable, nous avons entamé un travail de recherche original, dont **l'objectif principal** est d'élaborer une méthode simple et économique permettant d'éliminer ou réduire au maximum la teneur du cadmium du phosphate naturel.

Ce travail reposera sur des études qui visent plusieurs objectifs spécifiques à savoir :

- La connaissance du matériau étudié, par la récolte de beaucoup d'informations à l'aide d'une étude de caractérisation plus ou moins complète.
- La possibilité de mettre au point une méthode (la lixiviation) simple, économique et efficace permettant l'élimination ou la réduction de la teneur du cadmium.
- L'amélioration de l'efficacité de l'élimination du cadmium par l'association de d'autres facteurs tels que le champ électrique et les micro-ondes.

C'est autour de ces objectifs qu'est structuré le plan de notre thèse qui comprend les parties et les chapitres suivants:

La partie théorique se compose de 4 chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les phosphates naturels. Dans **le second chapitre** nous développerons des notions sur le cadmium et ses composés de point de vue présence, sources de contamination et toxicité. **Le troisième chapitre** sera consacré à une synthèse bibliographique sur les travaux de recherche effectués sur les phosphates et l'élimination des métaux. Dans le **quatrième chapitre** on donne les principes des techniques de décontamination des sols, utilisées dans ce travail.

la partie expérimentale se compose de 4 chapitres

Dans **le cinquième chapitre**, nous rappellerons les techniques de caractérisation et électrocinétiques de séparation. Les techniques expérimentales, les méthodes de dosage et les modes opératoires utilisés seront décrits.

Les **sixième, septième, huitième et neuvième chapitres** seront consacrés à la présentation des résultats et leurs discussions.

Enfin, tous les résultats sont récapitulés et leurs interprétations synthétisées dans une conclusion générale.

Certaines informations utiles sont données dans l'annexe.

I. GENERALITES SUR LES PHOSPHATES NATURELS

I.1 Introduction

Le phosphore est depuis des siècles le symbole d'un corps lié de façon étroite à la double notion de vie et de lumière. Selon un manuscrit du XII^{ème} siècle, c'est un alchimiste arabe du nom de Rachid El BECHIL qui a été le premier à réussir d'extraire cet élément des urines, mais c'est à partir de la deuxième moitié du XVII^{ème} siècle, suite aux progrès dans la connaissance de la chimie, qu'il a connu son essor (Dumon., 1980)⁶. Avant d'avoir isolé le phosphore, il était bien connu que toute vie est intimement liée à la présence de phosphate. Les parties les plus nobles, les plus indispensables de l'homme et des animaux : le cerveau, les os, les muscles...contenaient des quantités importantes de phosphate.

Le Phosphate est un terme général qui décrit les assemblages minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux phosphatés. Le terme se rapporte aussi bien aux minerais phosphatés non enrichis qu'aux produits concentrés. Les gisements sédimentaires ont fourni environ 80 à 90 pour cent de la production mondiale des dix dernières années. Les phosphates se trouvent dans des formations d'âge géologique très différent. Ils se présentent sur une gamme très large de compositions chimiques et de formes physiques. Ils se trouvent souvent en couches épaisses relativement horizontales, et peuvent être à la base de terrains de recouvrement peu profonds. Les gisements qui représentent la majeure partie de la production mondiale de phosphate sont en Afrique, aux Etats-Unis, au Proche Orient et en Chine. La plupart des gisements sédimentaires contiennent de la fluographie carbonatée appelée francolite. Les francolites ayant une importante substitution carbonate sur phosphate sont les plus fortement réactives et sont les plus appropriées pour l'application directe comme engrais ou amendement. Le phosphate est le composant de ces roches ayant un intérêt agronomique. Plus le contenu en phosphate (P_2O_5) sous forme d'apatite est élevé, plus le potentiel économique du minerai est grand.

I.2. Généralités sur les phosphates

L'intérêt des phosphates pour l'agriculture apparaît dès la fin du 18^{ème} siècle. L'existence et les possibilités d'utilisation des phosphates naturels ont été reconnues vers le début du 19^{ème} siècle, mais n'ont commencé à être employés systématiquement

⁶ Dumon R. Edition MASSON, Paris. 1980.

que vers 1850.

L'industrie des phosphates est l'une des plus importantes et des plus grandes parties de l'industrie de l'extraction. Les réserves en minerais de phosphate sont évaluées à 103 milliards de tonnes. 90 % de la production mondiale des phosphates est destinée à l'agriculture et 10 % pour d'autres usages : industrie chimique et industrie pharmaceutique.

Les phosphates naturels comprennent plus de 200 espèces minéralogiques (Fisher et al., 1973)⁷, mais les plus abondamment répandues appartiennent à la famille de l'apatite (Raguin., 1961)⁸. Des concentrations importantes sont connues dans des contextes intrusifs, mais le minéral apatite est tout aussi présent dans les roches éruptives et métamorphiques. Le milieu sédimentaire reste, toutefois et de très loin, le domaine des grandes concentrations phosphatées, qui sont connues dans les sédiments de presque toutes les périodes géologiques (Nicolini., 1990)⁹, depuis le Précambrien jusqu'au Cénozoïque.

Les phosphates qui ont un intérêt pratique primordial, sont ceux existant dans les sédiments cénozoïques. Ils constituent 75 % des réserves mondiales connues. Par contre, les phosphates paléozoïques ne renferment que 14,5 % et ceux mésozoïques moins de 8 %. Les plus importants gisements cénozoïques de phosphate se trouvent en Afrique du Nord et aux USA.

I.3. Classification et nomenclature

Dans une optique d'utilisation internationale, la classification des phosphates a tenu compte des définitions du "Glossary of Geology" publié en 1974 par « American Geological Institute » pour retenir l'emploi des termes "phosphorite" et "phosphatite" avec les significations suivantes:

- Phosphorite : roche sédimentaire composée en majorité de minéraux phosphatés pouvant être indifféremment des phosphates de Ca, d'Al, et de Fe;
- Phosphatite: roche sédimentaire composée en majorité de minéraux de la série de l'apatite.

Compte tenu de la variété de teneurs en P₂O₅ dans les roches, une teneur de 18 % a

⁷ Fisher A.G. et al. Handbook, John Wiley and Sons. New-York, London, Sydney, Toronto. 1973.

⁸ Raguin E. Edition Masson et Cie. 1961

⁹ Nicolini P. Edition Tec&doc, Lavoisier. 1990

été choisie arbitrairement comme limite entre les roches considérées comme minerais de phosphate ou roche stérile. Dans ces conditions, on ne peut utiliser les termes **phosphorite** ou **phosphatite** que pour les roches à teneur en P_2O_5 supérieure ou égale à 18 %. Si la teneur est inférieure à 8 % P_2O_5 , la nomenclature pétrographique à utiliser en premier lieu est celle qui concerne la fraction non phosphatée.

I.4. Composition des phosphates

Les phosphates représentent une des familles de minéraux les plus diversifiées avec plus de 370 espèces minérales naturelles et de très nombreuses espèces de synthèse. L'apatite est de très loin le phosphate le plus ubiquiste et le plus abondant sur la terre et aussi la phase minérale principale des vertébrés en tant que composant principal de leur squelette et de leurs dents.

L'apatite (couleur : blanche, verte, bleu violacé ou incolore ; éclat : vitreux à résineux), appartenant au système hexagonal, à clivages imparfaits, de formule générale $M_{10}(YO_4)_6X_2$ constitue un important groupe de minéraux.

- $M = Ca^{2+}$ substitutions possibles par Na^+ , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sc^{2+} ,
- $Y = P$ substitutions possibles par CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} ,
- $X = F^-$, OH^- , Cl^-

Différentes variantes sont connues parmi lesquelles la fluorapatite (la plus courante), la carbonato-hydroxyapatite, la carbonato-fluorapatite, l'hydroxyapatite. L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$. Les phosphates des dépôts sédimentaires sont cryptocristallins (Slansky, 1980)¹⁰. Les minéraux correspondant sont également voisins de la fluorapatite (Betkhetine, 1968)¹¹. La substitution la plus marquée dans les apatites sédimentaires est celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . L'introduction d'ion F^- supplémentaire contribue à préserver la neutralité électrique du cristal (Slansky., 1980)¹⁰. Le minéral le plus fréquent est ainsi la carbonate-fluorapatite ou francolite, dont la formule structurale simplifiée est : $Ca_{10} [(PO_4)_x(CO_3F)_x]F_2$ et qui cristallise dans le système hexagonal. L'importance possible des substitutions par Na, Mg et OH conduit Lehr et al., (1967)¹² à proposer, pour les apatites sédimentaires, la formule structurale générale suivante :

¹⁰ Slansky M. Géologie des phosphates sédimentaires. Mém. B.R.G.M. n°114, France, 92p. 1980.

¹¹ Betkhetine A. Manuel de minéralogie descriptive. Edition Mir. 460. 1968.

¹² Lehr J.R. et al. Colloque international sur les phosphates minéraux solides. Paris, 1967.



I.5. Origine de l'apatite

Les apatites peuvent être d'origine :

- **Sédimentaire** : Ce sont des roches exogènes (formées à la surface du globe) et qui représentent 5 % en volume de la croûte terrestre et en couvrent 75 % de la surface. Elles sont très variées car leur genèse dépend de nombreux facteurs : nature initiale des matériaux désagrégés et altérés, types d'altération, mode de transport, zone de dépôt, modalités de la diagénèse. Elles constituent le plus souvent des dépôts stratifiés en lits successifs.
- **Magmatique (ou ignée ou éruptive)** : Ce sont alors des roches résultant de la cristallisation d'un magma. Elles forment l'essentiel des croûtes continentales et océaniques. Elles sont endogènes (formées à l'intérieur du globe) et représentées fondamentalement par les granites d'une part, les basaltes de l'autre, auxquels s'ajoutent des roches très variées mais moins fréquentes.

Le minerai typique de phosphore est un concentré calcio-phosphaté avec environ 35 à 38 % de P_2O_5 et 3 à 4 % de F, les principales impuretés étant :

- la silice, généralement sous la forme de grains de quartz ;
- les argiles ;
- les phosphates d'aluminium ;
- les oxydes et les hydroxydes de fer (Bourgier., 2007) ¹³.

I.6. Les phosphates dans le monde

I.6.1 Economie du phosphate ¹⁴

Les phosphates sont classés 11^{ème} sur les 53 autres substances naturelles commercialisées dans le monde, ce qui représente une valeur de 3 à 4 milliards de dollars par an.

Les phosphates intéressent de très près les économies agricoles d'une large majorité de pays, produits vitaux pour l'agriculture. Ces faits s'expliquent ainsi, à la sortie de la deuxième guerre mondiale, les économies occidentales, dont les agro-industries connaissent une période d'expansion soutenue. L'Europe voulait être autosuffisante sur le plan alimentaire, puis exportateur de produits agricoles. Les rendements agricoles

¹³ **Bourgier V.** Thèse de Doctorat, Saint-Etienne. 2007.

¹⁴ **Dass Amieur M.** Mémoire de magister. Université de Badji Mokhtar. annaba. 2006.

explosent. Durant cette même période, les économies des pays émergents décollent lentement. Ce sont donc les pays riches qui sont les plus importants utilisateurs de phosphates.

Les concentrés marchands produits dans le monde sont essentiellement des phosphates de calcium, c'est-à-dire des phosphatites. La teneur des minerais ou des concentrés est évaluée en P_2O_5 % ou en équivalent en phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ (TCP) et que l'on appelle aussi TPL (Triphosphate of lime) ou BPL (Bone phosphate of lime). La conversion P_2O_5 -TPL-P est donnée ci-dessous :

$$P_2O_5 \times 2,1852 = TPL$$

$$P \times 2,2914 = P_2O_5$$

Les phosphates vendus ne titrent guère moins de 65 % TPL. Les concentrés standard commercialisables font en moyenne 70-72 % TPL (type concentré de Khouribga au Maroc). Il y a quelques types de concentrés de phosphates sédimentaires très riches : Sénégal (Taïba) et Togo; 78-79 % TPL. Les concentrés de phosphates magmatiques, qui s'enrichissent bien, atteignent un titre élevé qui dépasse 80 % TPL.

I.6.2 Production mondiale de phosphate

Le tableau suivant (tableau I.1) donne la production mondiale des phosphates en 1999. Les quatre principaux producteurs sont : Etats-Unis, Chine, Maroc, et Fédération de Russie qui produisent environ 72 % du total mondial. Les 12 principaux producteurs représentent plus de 93 % du total mondial. Vingt autres pays produisent les 6 à 7 % restants (*Zapata et al., 2004*)¹⁵.

¹⁵ **Zapata** F. et al. Archives des documents de la FAO (ONU). Rome, Italie. 2004.

Tableau I.1: Production mondiale de phosphate dans l'année 1999. (Mew, 2000)¹⁶.

	Production (1 000 tonnes)	Total mondial %
Chine	30 754	21.1
Etats-Unis	40 867	28.1
Fédération de Russie	11 219	7.7
Maroc	21 986	15.1
Sous-total des 4 principaux	104 826	72.0
Afrique du Sud	2 941	2.0
Brésil	4 301	2.9
Jordanie	6 014	4.1
République Arabe Syrienne	2 084	1.4
Sénégal	1 879	1.3
Togo	1 715	1.2
Tunisie	8 006	5.5
Sous-total des 12 principaux	135 894	93.4
Algérie	1 093	0.8
Australie	145	0.1
Canada	350	0.3
Christmas Island	683	0.5
Colombie	4	< 0.1
Egypte	1 018	0.7
Finlande	734	0.5
Inde	1 623	1.1
Irak	415	0.3
Kazakhstan	900	0.6
Mexique	955	0.7
Nauru	604	0.4
Ouzbékistan	139	< 0.1
Pérou	15	< 0.1
République populaire démocratique de Corée	70	< 0.1
Sri Lanka	30	< 0.1
Venezuela	366	0.3
Zimbabwe	124	< 0.1
Total mondial	145 472	100.0

¹⁶ Mew M. In Metals and mineral annual review. London, The Mining Journal Ltd. 2000.

Le tableau I.2 donne une évaluation de la consommation mondiale de 1975 à 1998 indique une baisse de 5,6 à 1,4 % de la consommation de P_2O_5 total, équivalent à environ 1,5 million de tonnes de produit avec une moyenne d'environ 30 % de P_2O_5 . Une autre source (*Maene., 2003*)¹⁷ indique une baisse de la consommation de 1,66 million de tonnes de P_2O_5 en 1980 à 0,57 million de tonnes de P_2O_5 en 1998, équivalant à une consommation en 1998 d'environ 1,9 million de tonnes de produit à 30 % de P_2O_5 . Bien qu'il soit difficile de déterminer la quantité exacte consommée, il s'avère que la consommation mondiale est inférieure à 2 millions de tonnes de produit par an. Dans l'ex-Union Soviétique, la consommation a diminué de près de 900 000 tonnes de P_2O_5 à environ 350 000 tonnes en 1991; son utilisation avait précédemment été imposée par le gouvernement sur les exploitations agricoles collectives. En Chine, la consommation a baissé d'environ 300 milles tonnes de P_2O_5 au milieu des années 80 à moins de 30 000 tonnes en 1995 (*Rong., 1995*)¹⁸.

Les phosphates de l'Algérie, Tunisie, Chine, Iles Christmas, Egypte, Jordanie, Maroc et Pérou continuent à être produits et utilisés pour l'application directe. La Colombie, l'Inde, le Sri Lanka et le Venezuela produisent également des phosphates. Les ventes de Caroline du Nord étaient par le passé approximativement de 250 000 à 300 000 tonnes par an; cependant, ces ventes ont été suspendues et le phosphate de Caroline du Nord n'est plus disponible actuellement pour l'application directe¹⁹.

¹⁷ **Maene** L.M. Proceeding . Int. Meeting, Kuala Lumpur, 16-20 July 2001. Muscle Shoals, USA, IFDC. 2003.

¹⁸ **Rong** M. Kandy, Sri Lanka, Institute of Fundamental Studies, and Muscle Shoals, USA, IFDC. 1995.

¹⁹ **FAO**. Archive de documents de la FAO. 2004.

Tableau I.2: Consommation mondiale de phosphate. (Van Kauwenbergh, 2003)²⁰

	Pourcentage de la consommation mondiale de phosphate	Tonnage approximatif (millions de tonnes à 30 % de P ₂ O ₅)
1975	5.6	4.8
1980	4.9	5.2
1985	4.0	4.5
1990	3.0	3.6
1991	1.7	2.0
1995	1.5	1.5
1998	1.4	1.5

1.6.3 Réserves et ressources mondiales de phosphates.

Il n'y a aucun système mondial admis pour classer les réserves et les ressources en PN. Un système développé aux Etats-Unis (US Bureau of mines & US Geological Survey., 1981, US Geological Survey., 1982) définit les réserves en tant que «ressources identifiées en minerai qui peut être extrait de manière profitable au moyen de la technologie existante et dans les conditions économiques actuelles» (Brobst et al, 1973)²¹.

La figure I.1 présente une carte des gisements de phosphates naturels actuellement en exploitation, ceux qui ont été exploités dans un passé récent, et ceux qui se sont avérés potentiellement économiques.

Une compilation (tableau.I.3) des dix principaux pays producteurs et de leurs réserves de base montre que ces pays possèdent environ 90 pour cent des réserves mondiales de phosphate. En se basant sur les taux d'extraction actuels et les conditions économiques des années 90, plus de la moitié de ces pays aura dépassé la durée de leurs réserves dans moins de 20 ans.

²⁰ Van Kauwenbergh S.J. Meeting, Kuala Lumpur, 16-20 July 2001. Muscle Shoals, USA, IFDC. 2003.

²¹ Brobst, D.A. et al. *United States mineral resources*. U.S. Geological Survey Professional Paper . 1973.



Figure I.1 : Gisements économiques et potentiellement économiques de phosphates du monde.

Tableau I.3 : Dix principaux pays producteurs et de leurs réserves de base

	Réserves ^a	Réserves de base ^b
	(x 1 000 tonnes)	
Afrique du Sud	1 500 000	2 500 000
Chine	500 000	1 200 000
Etats-Unis	1 000 000	4 000 000
Fédération de Russie	150 000	1 000 000
Algérie	168 000	149 000
Jordanie	900 000	1 700 000
Maroc et Sahara occidental	5 700 000	21 000 000
Sénégal	150 000	1 000 000
Togo	30 000	60 000
Tunisie	100 000	600 000
Autres pays	1 200 000	4 000 000
Total mondial	12 000 000	37 000 000

a. Coût inférieur à 40\$EU/tonne. Le coût inclut: capital, dépenses de fonctionnement, impôts, redevances, et un retour de 15 % sur l'investissement f.o.b. mine. b. Critères pour les réserves de base établie par un groupe de travail commun Bureau des mines US et Bureau d'enquête géologique US. Source: US Bureau of mines, 2001.

Sheldon, (1987)^{22,18} a classé les réserves et les ressources de phosphates selon les continents et les régions (Tableau I.3). A première vue, chaque continent ou région importante a des réserves suffisantes en phosphate, sauf éventuellement l'Océanie (391 millions de tonnes). Cependant, au niveau d'une région, quelques pays - voire même un seul pays - peuvent être dominants. En Amérique du Nord, les Etats-Unis possèdent 84 pour cent des réserves. En Europe, les pays de l'ex-Union Soviétique possèdent 99 pour cent des réserves. En Afrique, le Maroc, l'Afrique du Sud, l'Algérie, le Sénégal et la Tunisie possèdent 98 % des réserves. Les réserves sud-américaines se situent principalement au Brésil et au Pérou (97 %). En Asie, 88 % des réserves se trouvent en Irak, en Jordanie et en Chine. L'Australie possède 87 % des réserves de l'Océanie.

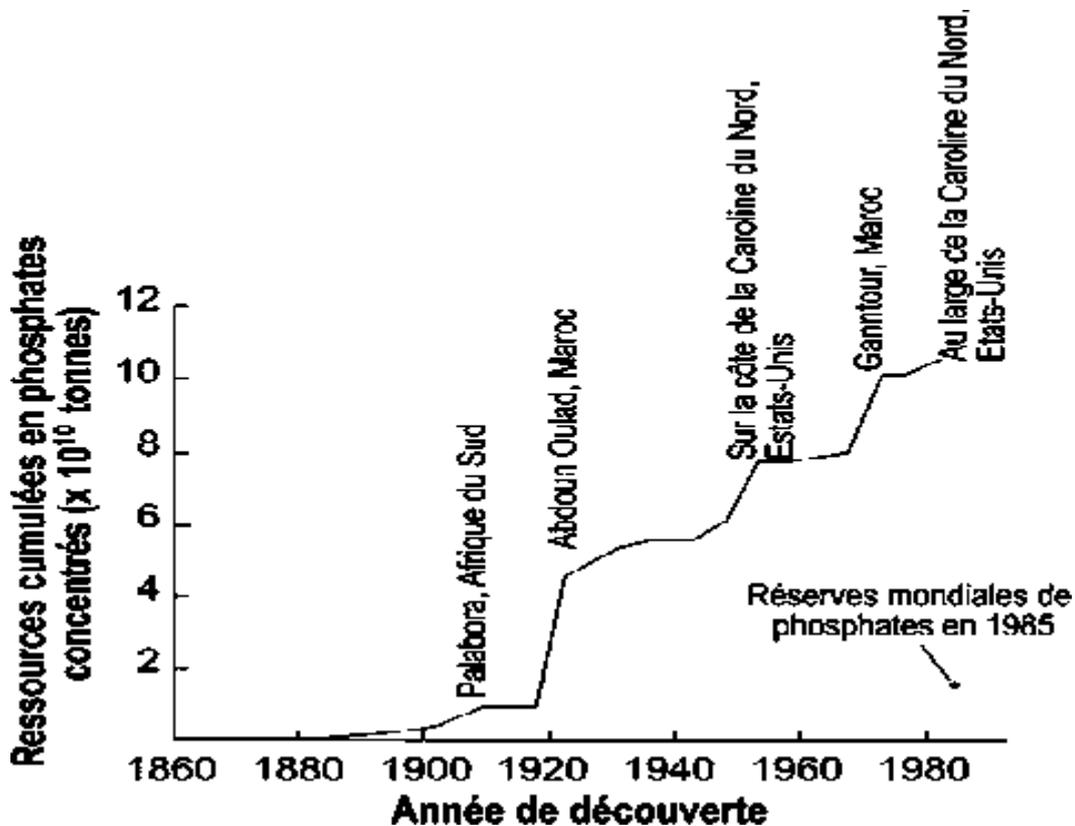


Figure I.2 : Histoire de la découverte des ressources mondiales de phosphate¹⁴

²² Sheldon R.P. Eds. Resources and world development, New York, John Wiley & Son Limited. 1987.

1.6.4 Les tendances futures de la production mondiale de phosphate.

Parmi les quatre principaux pays producteurs actuels de phosphates naturels, le Maroc est dans la position la plus avantageuse et pourrait posséder plus de la moitié des réserves mondiales de phosphates. Pendant les 12 dernières années, la Chine a approximativement doublé sa production, et la Tunisie a augmenté la sienne d'environ 2 millions de tonnes. En 1999, deux nouvelles mines de phosphates se sont ouvertes au Canada et en Australie. Une future augmentation de production pourrait également venir d'Australie, de Jordanie, d'Irak et d'Afrique du Sud.

En 1999, la production des pays de l'ex-Union Soviétique était approximativement d'un tiers de celle de 1988. La récupération après les changements politiques et l'effondrement économique des pays de l'ex Union Soviétique a été lente et peut continuer ainsi dans l'avenir. Une production au niveau actuel ou en baisse est prévue pour la Tunisie, le Togo, l'Algérie, l'Inde, le Sénégal, la République arabe de Syrie, le Brésil et Nauru. La production pourrait provenir de nouvelles mines du Pérou, d'Arabie Saoudite, de Mauritanie et de Guinée-Bissau.

Il y a également des possibilités de découvrir de nouveaux gisements. Au cours des 100 dernières années, les découvertes de phosphates (figure 2) ont été supérieures aux augmentations de consommation (*Sheldon, 1987*)²².

Une future source de phosphates est l'exploitation des gisements en mer. Les gisements de ce type se trouvent le long de la côte sud-est des Etats-Unis, sur le plateau continental du Pérou Chili, au large de la côte de Namibie, sur le Chatham Rise au large de la Nouvelle-Zélande, au large de la côte de Baja Californie, Mexique, et au large du delta du fleuve Congo. Aucun de ces gisements en mer n'est exploité, et ils ne seront probablement pas mis en exploitation tant que des réserves suffisantes existent sur terre.

1.7 Domaines d'utilisation des phosphates

L'utilisation des phosphates a été initialement associée au développement de l'agriculture qui est la grande consommatrice d'engrais phosphatés. En dehors du rôle fondamental du phosphore dans la production agricole, les 15% des phosphates d'usage non agricole sont utilisés dans la métallurgie (alliage), l'industrie chimique (pesticides, détergents), pétrolière (lubrifiant), alimentaire et pharmaceutique. La répartition des utilisations des concentrés marchands est la suivante :

- 77 % pour les engrais obtenus par attaque acide;
- 04 % pour les engrais d'application directe;
- 08 % pour le phosphore et l'acide phosphorique thermique.
- 05 % pour l'alimentation du bétail;
- 05 % pour les polyphosphates.

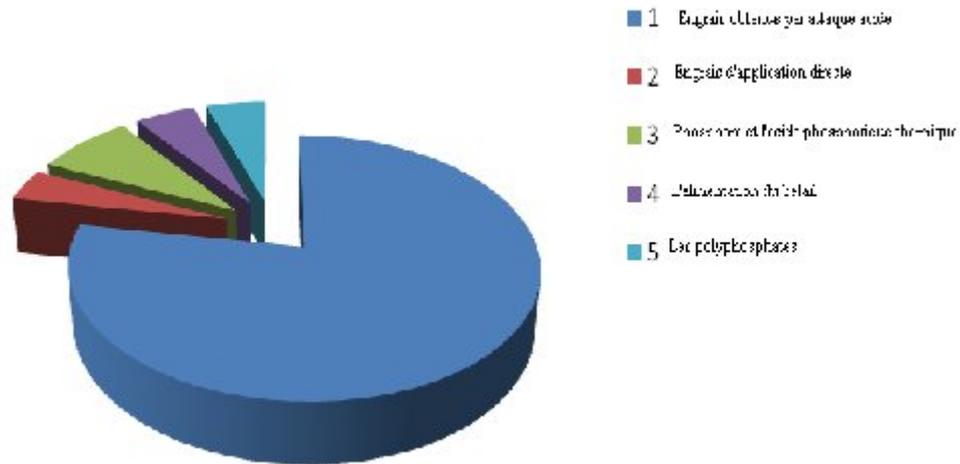


Figure I.3 : Domaines d'utilisation des phosphates

Par ailleurs les phosphates bruts renferment, outre du phosphore, raison de leur exploitation, différents éléments chimiques. Parmi ceux-ci, l'uranium qui accompagne la plupart du temps les phosphates sédimentaires quelle que soit leur localisation géographique. Bien qu'étant présent à faible dose, quelques centaines de ppm (partie par million), l'uranium des phosphates peut être récupéré à l'occasion de la fabrication d'acide phosphorique (H_3PO_4). Cette récupération est apparue économiquement rentable depuis une vingtaine d'années. Ainsi, en 1980, 12% de l'uranium utilisé dans le monde provenait du traitement des phosphates (Dass Amiour, 2006) ¹⁴.

L'industrie des engrais consomme environ 90 pour cent de la production mondiale de phosphate naturel. L'acide sulfurique et le phosphate sont les matières premières utilisées dans la production du superphosphate simple (SSP) et de l'acide phosphorique. L'acide phosphorique est un produit intermédiaire important employé pour préparer le superphosphate triple (TSP) et les phosphates d'ammonium. Les formulations complexes

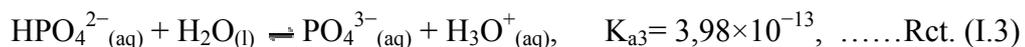
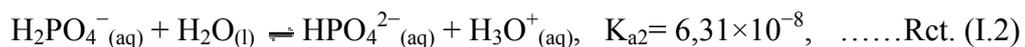
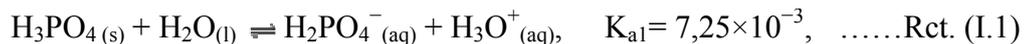
NPK fortement concentrées forment maintenant la principale production de l'industrie mondiale des engrais (Engelstad et al. 1993²³, UNIDO et IFDC. 1998²⁴).

Le phosphate est également utilisé à des fins industrielles et pour la production de compléments alimentaires pour animaux et de produits alimentaires. Une autre utilisation importante est la fabrication de phosphore élémentaire et de ses dérivés, en particulier le tripolyphosphate de sodium, un composant important des détergents puissants de blanchisserie (Hammond et Day, 1992)²⁵.

1.7.1 L'acide phosphorique et sa production industrielle

L'acide phosphorique est un composé chimique de formule H_3PO_4 . C'est un oxoacide trifonctionnel (triacide) important en chimie inorganique et fondamental en biochimie. Il s'agit d'un acide minéral obtenu par traitement de roches phosphatées ou par combustion du phosphore. À température ambiante, l'acide phosphorique est un solide cristallin de densité 1,83, qui fond à 42,35 °C. Il constitue la matière première de base pour la production de des sels phosphatés (les engrais).

Il s'agit d'un triacide minéral capable de céder trois protons en formant successivement trois bases conjuguées : dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$, hydrogénophosphate HPO_4^{2-} , et orthophosphate PO_4^{3-} , avec les constantes d'équilibres suivantes :



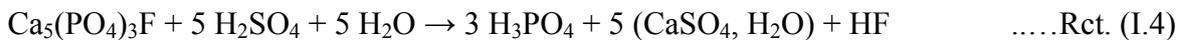
L'acide phosphorique est généralement obtenu par l'attaque dans un réacteur du minerai de fluoroapatite (la roche du phosphate) par de l'acide sulfurique H_2SO_4 , après un certain temps de séjour dans le réacteur (variable selon le type de réacteur utilisé et le minerai traité) il est procédé à une opération de filtration de la bouillie résultante (le liquide et le

²³ Engelstad O.P. et al. A literature review. IFDC Paper Series p17. Muscle Shoals, USA, IFDC. 1993.

²⁴ United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) & IFDC. Kluwer Academic Publishers. P 615, 1998.

²⁵ Hammond L.L. et al. Proceedings of a workshop. Kuala Lumpur, Society of Soil Science. 1992.

solide) afin de séparer l'acide phosphorique ainsi fabriqué des cristaux de sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou semi-hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) appelé phosphogypse.



On peut également le préparer par calcination de la vapeur de phosphore, puis par traitement de l'oxyde résultant avec de la vapeur d'eau.

1.8. Traitement des phosphates ¹⁴

Comme tout minerai, les phosphates doivent subir des traitements avant d'être utilisés, traitements physiques (broyage, calcination, lavage, séchage) et chimiques (attaque du minerai par l'acide sulfurique) qui nécessitent des investissements importants et une maîtrise de ces technologies. Il en résulte différents produits : phosphates de calcium, acide phosphorique, anhydride phosphorique et toute une gamme d'engrais phosphatés répondant aux normes et besoins de l'agro-industrie.

1.8.1 Critères de qualités des concentrés phosphatés

Les impuretés principales que l'on rencontre dans les minerais de phosphates sont les suivantes :

- **Le carbonate de chaux**, qui augmente la consommation d'acides lors de l'attaque des concentrés de phosphates; on demande en général un rapport $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 \leq 1,6$ environ;
- **La matière organique**, qui stabilise les mousses formées lors de l'acidulation et empêche d'obtenir un acide phosphorique clair;
- **Les sulfures**, qui entraînent des dégagements d' H_2S lors de l'acidulation et augmentent l'action corrosive de l'acide phosphorique;
- **Le carbonate de magnésium**, qui rend difficile la filtration de l'acide phosphorique; en réclame en général moins de 0,5 à 0,8 % MgO dans un concentré selon le type d'acide phosphorique ou d'engrais à produire;
- **Le fluor**, agent corrosif qui se combine avec la dose de silice réactive appropriée (partie de la silice totale) pour donner un acide fluo-silicique.

- **Les oxydes d'aluminium et de fer** gênent pour la fabrication d'acide phosphorique en accroissant sa viscosité.
- **Le chlore**, qui entraîne des phénomènes de corrosion lors de la fabrication ; on demande pour cet usage moins de 250 à 1000 ppm Cl⁻ selon le type de matériau de construction du réacteur et de ses annexes;
- **Le cadmium**, dont la toxicité en matière agricole fait néanmoins l'objet de controverses;
- **Les alcalins**, qui sont à l'origine d'entartrage dans les réacteurs de fabrication d'acide phosphorique et leurs annexes.

1.8.2. Techniques de traitement des minerais de phosphate

L'enrichissement consiste, en utilisant les procédés les moins onéreux possibles, à libérer les constituants minéraux, puis à séparer au maximum les impuretés libres par voie physique et ainsi concentrer les éléments phosphatés.

Pour les minerais d'origine ignée non altérés, le problème de l'enrichissement est généralement résolu par réduction granulométrique suivi de flottation, alors que l'enrichissement des minerais sédimentaires nécessite des solutions plus originales et souvent assez complexes. Du plus simple traitement au plus compliqué, on peut distinguer :

- **Simple séchage de minerai riche:** élimination de l'eau; comme le cas du gisement de Khouribga - Sidi Daoui au Maroc;
- **L'enrichissement par voie sèche:** utilisé dans le cas d'un minerai peu consolidé (matériau à aspect sableux et ayant été séché), où la libération des éléments phosphatés s'effectue par divers procédés d'attrition. Si le matériau est compact ou contient une certaine proportion de morceaux compacts, le traitement débutera par une ou plusieurs étapes de concassage et/ou de broyage qui est parfois sélectif;
- **L'enrichissement par voie humide:** si le matériau est argileux ou a un compartiment plastique, la libération des divers minéraux

s'effectuera en voie humide par mise en pulpe mettant en œuvre diverses phases de malaxage et d'attrition;

➤ **L'enrichissement par flottation:** cette technique permet de séparer aisément le quartz et les éléments phosphatés. Elle est utilisée également dans le cas des minerais d'origine ignée pour séparer l'apatite et la néphéline ainsi que l'apatite et le carbonate. Par contre la séparation des éléments phosphatés et des carbonates dans les minerais sédimentaires, si elle a donné lieu, ces dernières années, à de nombreuses recherches, elle n'est pas encore véritablement utilisée au stade industriel à cause de la difficulté de séparation, car les propriétés physiques des phosphates et des carbonates sont très proches.

➤ **L'enrichissement par calcination :** le procédé thermique qui est la calcination a des effets multiples sur le phosphate: destruction des matières organiques, décomposition des carbonates, modification plus ou moins importante de l'état cristallin se traduisant par une diminution de la porosité et finalement de la réactivité à l'égard des acides. Les phosphates calcinés se rapprochent, par leur caractéristique, des phosphates d'origine ignée.

II. LE CADMIUM ET LA MOBILITE DES POLLUANTS METALLIQUES DANS LES SOLS

II.1. Le cadmium

Le cadmium est un métal bleuté, mou et malléable de couleur argentée avec des teintes de bleu, lustré. Il ternit au contact de l'air et réagit avec les acides et les bases. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes qui sont toxiques et dangereuses pour la santé. Le cadmium appartient au sous-groupe IIb (qui comprend également le zinc et le mercure) dans la série de transition du tableau périodique des éléments.

L'état le plus stable dans la nature est le Cd (2+) qui permet une grande solubilité des lipides, une importante bio accumulation et par conséquent un fort degré de toxicité qui résulte essentiellement de la ressemblance du métabolisme du Cd avec celui du Zn : le Cd remplace le Zn dans de nombreuses réactions enzymatiques.

Tableau II.1: *Caractéristiques physico-chimiques du Cd*

	Cadmium
Symbole chimique	Cd
Masse atomique	112
Masse volumique	8.6 g/cm ³
Température de fusion	320.9°
Température d'ébullition	765°

II. 1. 1. Origine géogène ²⁶

Le cadmium est peu abondant dans les roches ignées et sédimentaires, où il ne dépasse pas les 0.3 ppm. Il se concentre préférentiellement dans les roches argileuses et schisteuses et il est plus abondant dans les sédiments riches en carbones, sulfures et phosphates. Les calcaires jurassiques, biodétritiques (contenant de nombreux débris fossilisés) et récifaux sont nettement plus riches en Cd que les autres calcaires (Baize, 1997) ²⁷.

La géochimie du Cd est étroitement liée à celle du zinc, mais elle diffère toutefois puisque le cadmium présente une grande affinité pour le soufre.

²⁶ Kadem Dhaou E. Thèse de doctorat. Université Mentouri. constantine. 2005.

II. 1.2 Le cadmium dans le sol

Sa teneur est principalement déterminée par la teneur de la roche mère. Les concentrations moyennes dans le sol se situent entre 0.06 et 1.1 ppm (Coullery., 1997)²⁸.

Ces teneurs naturelles sont sujettes à des augmentations suite à différents types d'apports anthropogènes :

- les retombées atmosphériques lointaines : contamination générale diffuse ;
- les retombées atmosphériques locales : contamination locale ;
- les apports directs gérés à la parcelle : contamination agricole résultant de trois groupes d'activité :
- les épandages et amendements agricoles (le Cd est assez abondant dans les engrais phosphatés) ;
- les sources industrielles : le Cd est un sous produit du raffinage du zinc. Il peut être libéré dans l'atmosphère lors de la métallurgie du fer et de l'acier, lors de l'affinage du plomb ;
- enfin de nombreuses activités urbaines et le trafic routier libèrent le Cd dans l'environnement : incinération des déchets domestiques, combustion des carburants fossiles (pétrole, charbons, tourbes) ; boues des stations d'épuration ; etc.

II. 1.3 Comportement du cadmium dans le sol : spéciation et mobilité.

Le Cd est fortement adsorbé par les argiles, les matières organiques, les boues et les acides humiques avec lesquels il forme des complexes. Sa rétention par la phase solide croît exponentiellement avec le pH croissant (Alloway, 1995)²⁹.

En d'autres termes la mobilité du Cd dépendrait largement du pH et du Eh, mais Baize (1997)²⁷, au cours de ses divers travaux, a pu constater plusieurs exemples de migrations en profondeur même en sols à pH neutre ou alcalin.

Le Cd est rapidement libéré des roches par altération. Il donne en solution des ions Cd^{2+} mais aussi des ions complexes comme CdCl^+ ; CdOH^+ ; CdHCO_3^+ ; CdCl_3^- ; $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ de même que les chélates organiques (Coullery, 1997)²⁸. En conditions de forte oxydation, le Cd forme des oxydes ou des carbonates (CdO , CdCO_3). Il peut

²⁸ Coullery. P. Thèse de doctorat en science. Université de Lausanne. France. 1997.

²⁹ Alloway B. J. (ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional 1995.

également s'accumuler dans des phosphates ou des phytocytos (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). Le Cd est plus mobile dans le sol que Cu et Pb, donc plus disponible pour les plantes; $Cd > Cu > Pb$, de plus l'absorption du Cd peut être inhibée par Cu et Pb.

II. 1.4 Biodisponibilité du Cd

En règle générale, l'absorption du Cd est contrôlée par le pH et le potentiel rédox (Bourg et Loch, 1995) ³⁰. Dès que le pH du sol baisse, la mobilité, le transfert et l'accumulation du Cd qui en résultent sont favorisés, de même qu'ils le sont lorsque le sol est léger, riche en sable, pauvre en argile et matière organique. Lorsque le pH augmente la mobilité du Cd peut s'accroître au travers de la formation de complexes ou chélates mobiles. Sous ces conditions particulières, on démontre que l'absorption du Cd devient indépendante du pH (Babich et al., 1978) ³¹.

Toutes les espèces cadmiées de la solution du sol sont, à priori, absorbables par les plantes. L'absorption du Cd est plus ou moins importante suivant le genre ou la variété considérée. L'absorption racinaire met ainsi en effet des processus d'absorption passive et conjointement d'absorption active (Kabata-Pendias and Pendias, 1992) ².

En règle générale, les plus hautes concentrations se trouvent dans les racines et les plus basses dans les organes de réserve (graines, fruits, tubercules) avec des séquences suivantes (Dieserens, 1996) ³²:

$$[Cd]_{\text{racines}} > [Cd]_{\text{tige}} > [Cd]_{\text{feuilles}} > [Cd]_{\text{graine}}$$

Généralement les racines contiennent 10 fois plus de Cd que les tiges. Les racines jouent en sorte le rôle de barrière (Jarvis et al., 1976) ³³.

II. 1.5 Toxicité du Cd

Malgré ses faibles teneurs dans le sol, cet élément métallique est le plus redouté car très toxique. Considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible, il

³⁰ Bourg A.C.M., et al. in Springer Verlag (eds.). Berlin. p. 87-102. 1995.

³¹ Babich H. Et al. Appl. Environ. Microbiol. 23,55-117.1978.

³² Dieserens E. Document Environnement Nr 58, Office Fédéral de l'Environnement des Forêts et du Paysage, OFEFP, Bern. 1996.

³³ Jarvis S.C. et al. Plant and soil. 44, 179-191, 1976.

risquerait soit de passer dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques.

Les aliments (légumes, viande, lait) et le tabac constitueraient la principale source d'absorption du Cd pour l'homme. Le plus grand danger reste cependant l'ingestion directe de poussières contaminées dans certaines zones de loisirs comme les terrains de jeux ou les terrains de sport. Dans les régions fortement exposées (à proximité d'industries métallurgiques) on constate dans les populations des lésions rénales très importantes.

Les symptômes de toxicité chez l'homme se manifestent par des troubles respiratoires, atteinte hépato-digestives avec vomissement, douleurs abdominales et diarrhées. Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang et s'accumule essentiellement dans les reins. Sa présence à certaines doses dans le corps peut avoir les conséquences suivantes :

- Dysfonctionnement des reins
- Diarrhée, douleurs de l'estomac et vomissement important
- Fracture des os
- Stérilité
- Problèmes au niveau du système nerveux central
- Problèmes au niveau du système immunitaire
- Désordres psychologiques
- Désordres de la pression artérielle
- Cancer du poumon

II.1.6 La chimie du cadmium

Le cadmium est un élément chalcophile, associé généralement au zinc. Les deux éléments ayant des structures ioniques et une électronégativité proches. Le cadmium peut se présenter sous forme de sulfures de zinc ($ZnS(s)$) (sphalérite ou blende et wurtzite) et de carbonates tel que la smithsonite ($ZnCO_3$). Il peut également se trouver dans des gisements de sulfures où il est présent sous la forme de greenockite ($CdS(s)$).

Le cadmium peut être adsorbé à la surface de la plupart des minéraux argileux, des carbonates ou des hydroxydes de fer ou de manganèse. Dans les eaux souterraines, selon la composition de l'eau il peut aussi précipiter en tant que carbonate de cadmium ($CdCO_3$) ou d'hydroxyde de cadmium.

Des études ont montré que les mécanismes d'adsorption peuvent être considérés comme le plus important processus de rétention du cadmium dans les sols (Dudley et al., 1988, 1991)^{34, 35}.

Comme pour tous les métaux cationiques, le comportement du cadmium dans le sol est fortement contrôlé par le pH. Dans des conditions acides, la solubilité du cadmium augmente et une légère adsorption de ce métal par des colloïdes du sol, des hydroxydes ou de la matière organique peut se produire. A des pH supérieurs à 6, le cadmium est adsorbé par la phase solide ou précipite et les concentrations en solution du cadmium sont fortement diminuées.

L'hydrolyse du cadmium commence à des pH élevés. La concentration de cet élément dans un milieu aqueux est limitée par différentes phases solides stables en fonction du pH, du potentiel rédox et de la composition de l'eau.

Dans des conditions oxydantes, la phase solide prédominante la plus stable est :

- l'otavite ($\text{CdCO}_3(\text{s})$) à des pH neutres ;
- une phase mixte de sulfate/hydroxyde à des pH plus alcalins ;
- un hydroxyde à des pH plus élevés.

Dans des conditions réductrices, $\text{CdS}(\text{s})$ est la phase la plus stable contrôlant la solubilité de ce métal. La formation de cette phase solide dans des conditions réductrices est néanmoins limitée par la présence de bactéries sulfato-réductrices. Si la réduction de sulfates en sulfures ne se produit pas, la concentration en cadmium correspond alors à la concentration en Cd^{2+} libre pour des pH neutres et est limitée par la phase solide hydroxyde à des pH alcalins.

II.2 Mobilité des polluants métalliques dans les sols

II.2.1 Introduction

De nombreuses recherches, dans le domaine de l'écotoxicité des métaux lourds, s'accordent sur le fait que le risque résulte non pas des concentrations totales relevées dans les sols pollués, mais de leur fraction biodisponible (ADEME, 2001³⁶; Scheifler et

³⁴ Dudley L. M. et al. Soil Sci. 145, 207- 214, 1988.

³⁵ Dudley L. M. et al. Soil Sci. 151, 121-135, 1991.

³⁶ ADEME. Les pratiques de gestion des sites pollués en France. Angers. 2001.

al., 2003³⁷ ; Adriano, 2001³⁸ ; Janssen et al., 2003³⁹ ; Mc Laughlin et al., 2000⁴⁰ ; Van Straalen, 2002⁴¹ ; Hamel et al., 1999⁴²). La mobilité des espèces chimiques métalliques peut être définie par leur aptitude à être transférées vers des compartiments du sol où elles sont moins énergiquement retenues, le compartiment ultime étant la phase liquide représentée par la solution du sol. C'est cette dernière qui constitue le réservoir principal d'alimentation pour les plantes (Kabata-Pendias and Pendias, 2001⁴³ ; McLaughlin et al., 2000⁴⁰). Les processus de transferts entre la phase solide et la phase liquide sont multiples ; ils dépendent fortement de la nature de la liaison entre les métaux et la phase solide, appelée également phase porteuse ou phase de rétention, ainsi que des conditions physico-chimiques régnant dans le sol. Il convient alors de traiter séparément ces aspects pour expliquer la mobilité des métaux lourds.

II.2.2 Constituants des sols impliqués dans la mobilité des polluants métalliques

Les minéraux des sols sont hérités de la roche mère sous-jacente. On distingue les minéraux primaires, hérités sans modification de la roche mère et les minéraux secondaires, issus de la pédogénèse par des phénomènes d'altération physico-chimiques, mais aussi biologiques. Aux constituants vient s'ajouter une fraction organique héritée de l'activité des organismes vivants. L'ensemble de ces éléments forme la phase de rétention des métaux, en équilibre dynamique avec l'eau du sol (Remon., 2006)⁴⁴

II.2.3 Les minéraux primaires

Les minéraux primaires des sols sont hérités de la roche mère, d'une part grâce aux processus de désagrégation mécanique, souvent d'origine climatique comme par exemple la succession gel/dégel, d'autre part en raison de leur résistance aux processus d'altération chimique en vigueur dans les conditions environnantes. La structure de la plupart de ces minéraux et leur taille importante ne leur confèrent que de très faibles propriétés réactives

³⁷ Scheifler R. et al. Environmental Science & Technology 37,81-86, 2003.

³⁸ Adriano D.C. 2nd Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg. 2001.

³⁹ Janssen C.R. et al. Environment International 28, 793-800, 2003.

⁴⁰ McLaughlin M.J et al. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 31, 1661-1700, 2000.

⁴¹ Van Straalen N.M. Biodegradation 13, 41-52, 2002.

⁴² Hamel S.C. et al. The Science of the Total Environment 243/244, 273-283, 1999.

⁴³ Kabata-Pendias A. et al. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C. 2001

⁴⁴ Esteban R. Thèse de doctorat de l'université de Jean Monnet. Saint Etienne Cedex 02. 2006

vis-à-vis des métaux lourds (*Kabata-Pendias et al, 2001*⁴³ ; *Lespagnol, 2003*⁴⁵). Lorsque les processus d'altération se poursuivent, ils peuvent être la source des minéraux secondaires (*Duchaufour, 1995*)⁴⁶.

II.2.4 Les minéraux secondaires

Les minéraux créés durant la pédogénèse sont essentiellement des argiles, des (hydr)oxydes de fer (Fe), d'aluminium (Al) et de manganèse (Mn), des carbonates, des sulfates et des phosphates. Issus directement ou indirectement des minéraux primaires de la roche mère, ils sont de très petite taille et considérés comme les principaux constituants minéralogiques des sols ayant un rôle dans la rétention des éléments métalliques (*Remon., 2006*)⁴⁴.

II.2.4.1 Les argiles

Les argiles présentent surtout deux caractéristiques essentielles qui en font des minéraux diversement réactifs :

D'une part, les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets (phyllosilicate) qui leur confère une surface spécifique interne très variée (de 0 m².g⁻¹ pour la kaolinite à 750 m².g⁻¹ pour des vermiculites ou des smectites). Cette surface interne vient s'ajouter à une surface externe importante liée à leur très petite taille et à leur morphologie (de moins de 1 m².g⁻¹ pour les vermiculites à 50 m².g⁻¹ pour les smectites).

D'autre part, les argiles se caractérisent par une surface électrique non neutre, qui détermine leurs capacités d'échanges ioniques. Ces minéraux portent en fait deux types de charge. La première, de signe négatif, est structurelle et non modifiable. Elle est liée aux substitutions Al³⁺-Si⁴⁺ ou Mg²⁺, Fe²⁺-Al³⁺ dans les feuillets de l'argile. La seconde, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux, est une charge de surface variable en fonction du pH du milieu. Pour un pH bas, les ions H⁺ majoritaires se lient à l'argile plus que les OH⁻. Il en résulte une charge globalement positive et l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique. Pour un pH élevé, les ions OH⁻ dominants conduisent au phénomène inverse, et l'argile développe une capacité d'échange cationique (CEC). A l'équilibre, point isoélectrique, la capacité d'échange de l'argile devient nulle. La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à

⁴⁵ **Lespagnol**, G. Thèse. Université Jean Monnet. 2003.

⁴⁶ **Duchaufour**, PH., Pédologie : sol, végétation, environnement. Masson, Paris, 1995.

échanger des cations. Elle varie de 10 meq/100g à 200 meq/100g respectivement pour les chlorites et les vermiculites (Peaver et al, 1988⁴⁷; Kabata-Pendias et al, 2001⁴³).

Dans la grande majorité des cas, la charge globalement négative associée à une surface de contact importante confèrent aux argiles une forte réactivité vis-à-vis des métaux.

II.2.4.2 Les oxydes et hydroxydes

Les (hydr)oxydes de fer et d'aluminium, sous forme amorphe ou cristalline, sont des constituants communs dans les sols naturels. Les (hydr)oxydes de fer sont les plus abondants (Fe_2O_3 : hématite et maghémite ; FeOOH : goethite et lepidocrocite et $\text{Fe}_2\text{O}_3,9\text{H}_2\text{O}$: ferrihydrite).

Les (hydr)oxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$: gibbsite ; AlOOH : boehmite) sont relativement moins fréquents. Enfin, les (hydr)oxydes de manganèse, relativement mal définis car de structure minérale complexe, sont généralement minoritaires dans les sols naturels. Comme les argiles, la réactivité des (hydr)oxydes de fer et d'aluminium provient de leur importante surface spécifique et de la charge de surface, variable avec le pH du milieu (Kabata-Pendias et al, 2001)⁴³. En effet, suivant les conditions physico-chimiques, ils présentent des charges de surface variables permettant d'adsorber les anions et les cations par des liaisons de haut niveau d'énergie. Le point isoélectrique des (hydr)oxydes de fer et d'aluminium se situe entre pH 7 et pH 9 selon les espèces. Les (hydr)oxydes de manganèse possèdent des propriétés différentes des oxydes de fer et d'aluminium (Sigg et al., 2000)⁴⁸. Contrairement aux autres (hydr)oxydes, leur point isoélectrique se situe entre pH 5 et pH 7, ce qui fait d'eux des fixateurs des métaux dans les sols naturels. Ils jouent en conséquence un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques (Blanchard, 2000)⁴⁹. En outre, les (hydr)oxydes peuvent précipiter en piégeant les métaux à l'intérieur des mailles cristallines, permettant ainsi la fixation de métaux en quantité supérieure à leur CEC. Cette cristallisation peut avoir lieu sous l'influence de microorganismes de genres différents tels que Thiobacillium ou encore Metallogenium (Kabata-Pendias et al, 2001)⁴³.

⁴⁷ Peaver D. Economic Geology. 84, 2, 464-465, 1988.

⁴⁸ Sigg L. et al. 3ème édition, Dunod, Paris. 2000.

⁴⁹ Blanchard C. Thèse de doctorat. Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. 2000

II.2.4.3 Les carbonates, phosphates, sulfates, sulfures et chlorures

La forme prédominante des carbonates ($R^{2+}CO_3^{2-}$; R= Ca, Mg, Fe mais aussi beaucoup de métaux divalents présents dans les sols pollués tels que Pb, Zn, Cu, etc.) dans la plupart des sols est la calcite ($CaCO_3$). Assez soluble, cette espèce a une influence majeure sur le pH des sols, et par conséquent sur les phénomènes de sorption des métaux. En outre, les réactions de dissolution/précipitation des carbonates favorisent le piégeage des ions métalliques au sein des cristaux formés (Blanchard, 2000) ⁴⁹.

Les phosphates (groupement PO_4^{3-}) sont des minéraux peu abondants dans les sols, mais susceptibles, comme les carbonates, de substitution du calcium par des éléments métalliques divalents (ex. Pb, Zn, Cu), en particulier dans des sols à tendance basique (Kabata-Pendias and Pendias, 2001) ⁴³. Les sulfates (généralement de la forme $R^{2+}SO_4^{2-}$) et les arseniates (minéraux d'arsenic As^{5+} comprenant le groupement AsO_4^{3-}), les sulfures (souvent $R^{2+}S^{2-}$), les arseniures (minéraux d' As^{3+}) et les chlorures (principalement $R^{2+}Cl^{2-}$) sont des espèces présentes en quantité généralement négligeable dans la plupart des sols, mais qui peuvent être abondantes en contexte industriel ou minier. Les couples sulfate-sulfure et arseniate-arseniure sont très sensibles aux conditions d'oxydo-réduction du milieu, et les microorganismes peuvent jouer un rôle essentiel à cet égard. En condition anoxique, la réduction du sulfate en sulfure est fréquente, et inversement, l'oxydation de certains sulfures est rapide lorsque la saturation en oxygène est atteinte. Les solubilités des formes réduites et oxydées d'un élément chimique donné lorsqu'elles existent peuvent être très différentes, rendant les cations métalliques plus ou moins disponibles. Or ceux-ci sont facilement assimilables par les plantes, et ils représentent une voie privilégiée de contamination de la chaîne alimentaire.

La spéciation des éléments chimiques dans les phases solide et liquide du sol est donc un critère déterminant de leur disponibilité pour les plantes.

II.2.4. 4 La matière organique

La matière organique désigne différents types de composés carbonés et azotés. Elle est principalement issue de l'activité biologique des végétaux et des animaux et de leurs produits de décomposition, mais peut également avoir une origine anthropique : composts, boues, pesticides, hydrocarbures. Elle se compose de deux fractions :

- La fraction vivante (micro-organismes, faune épilithique, rhizosphère des végétaux supérieurs, animaux fouisseurs). Son influence sur la fixation des éléments trace

est importante, et elle participe largement aux modifications de certains facteurs pédologiques comme le potentiel redox ou le pH (*Kabata-Pendias and Pendias, 2001*)⁴³.

- La fraction morte (débris végétaux et animaux plus ou moins décomposés en humus, carbone rapporté) est représentée par diverses molécules plus complexes et moins bien définies, de masses moléculaires très différentes. Ainsi, on retrouve les cires, les lipides, les protéines, les peptides, les acides organiques, les acides aminés ou encore les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)... (*Kabata-Pendias and Pendias, 2001*)⁴³. Ces composés s'associent entre eux pour former les substances humiques (humine, acides humiques, acides fulviques) piégeant différents éléments. La matière organique est donc un facteur clef des échanges ioniques et des cycles géochimiques des éléments métalliques. Les réactions mises en œuvre sont diverses et font appel à différents aspects physico-chimiques que nous allons développer maintenant.

II. 3 Phénomène de sorption des éléments métalliques dans les sols

L'ensemble des constituants du sol forme le « complexe absorbant » (*Blanchard, 2000*)⁴⁹. Ce complexe est capable de réaliser des échanges entre la phase liquide et la matrice solide du sol, qui dépendent des mécanismes de sorption. Deux types principaux d'interaction matrice solide-phase liquide sont impliqués dans la rétention des métaux lourds : la physisorption et la chimisorption.

II.3.1 La physisorption : une adsorption non spécifique

L'adsorption non spécifique résulte des forces électrostatiques entre atomes portant des charges de signe différent. L'énergie de liaison est alors relativement faible. Par conséquent, les éléments métalliques adsorbés sont facilement mobilisables en cas de changements physico-chimiques du milieu.

La matrice du sol, globalement chargée négativement, attire les cations en solution. Ce sont les minéraux argileux et la matière organique, souvent réunis pour former le complexe argilo-humique, qui participent le plus à la charge négative du sol (*Chaignon, 2001*)⁵⁰. La présence des charges de surface peut provenir soit de substitutions isomorphiques dans le

⁵⁰ **Chaignon**, V. Thèse de doctorat. Université d'Aix-Marseille. 2001.

réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un divalent), soit de réactions chimiques de surface dues aux variations de pH (Delmas-Gadras, 2000)⁵¹.

Pour l'adsorption non spécifique, les atomes de métal ne sont pas directement en contact avec la surface des particules du sol, mais ils sont présents au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules du sol, appelées couche d'hydratation. On nomme ce type d'interaction « complexe de sphère externe ».

II.3.2 La chimisorption : une adsorption spécifique

Contrairement à l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique fait intervenir une liaison chimique forte, sans molécule d'eau interposée entre le groupe fonctionnel et la surface de l'ion adsorbé. Les éléments métalliques ainsi chimisorbés seront ainsi beaucoup moins susceptibles d'être mobilisés. On parle dans ce cas de « complexe de sphère interne ». Trois types de liaison chimique sont à l'origine de la spécificité de la chimisorption entre l'ion et la matrice : les liaisons ionique, covalente et de coordination (Blanchard, 2000)⁴⁹. Elles peuvent se produire entre un ion métallique et un ligand organique ou inorganique. On appelle ligand un groupe fonctionnel, un atome ou un ion lié à un groupe central d'atomes ou d'ions. On parle alors de complexation ou de chélation. Les complexes formés peuvent parfois précipiter (Blanchard, 2000)⁴⁹. En outre, après avoir été adsorbés en surface, les éléments peuvent diffuser à l'intérieur des particules minérales ; c'est le phénomène d'absorption. Tous ces processus de sorption sont réversibles. La réversibilité est due aux conditions physicochimiques du sol, pH, potentiel redox... que nous allons maintenant aborder.

II.3.3 Facteurs modifiant la mobilité des éléments métalliques

II.3.3.1 Le pH

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution (McLaughlin et al. 2000)⁴⁰. Les protons proviennent majoritairement de la respiration végétale et microbienne, ainsi que de l'oxydation des sulfures. A l'inverse, ils sont consommés par l'hydrolyse des minéraux altérables. D'une façon générale, lorsque le pH augmente, les cations sont moins solubles et les anions sont plus solubles (Blanchard, 2000)⁴⁹.

⁵¹ Delmas-Gadras, C. Thèse de doctorat. Université de Pau et des pays de l'Adour.

De plus, l'augmentation de pH induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques (Deneux-Mustin et al. 2003)⁵². Cependant, elle entraîne également la dissolution de matières organiques et la formation consécutive de complexes organo-métalliques plus solubles (Chaignon, 2001)⁵⁰. Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds, en particulier en présence de ligands organiques et inorganiques.

II.3.3.2 Le potentiel redox

Le potentiel redox (Eh) permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les formes oxydées prédominent pour un potentiel redox élevé, alors que les faibles valeurs favorisent l'apparition d'espèces réduites. Les valeurs les plus courantes du potentiel redox dans les sols naturels sont comprises entre -200 et 400 mV, domaine de potentiel qui recouvre des degrés d'oxydation variés de nombreuses espèces en solution, influant ainsi directement ou indirectement sur la mobilité des métaux qui constituent ces espèces minérales. Le Cr³⁺ peut ainsi subir une oxydation directe en Cr⁶⁺, plus mobile et plus toxique.

De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds. En conditions réductrices, les sulfates sont réduits en sulfures qui piègent volontiers les éléments chalcophiles tels que Fe, Zn, Pb, Cd (Deneux-Mustin et al. 2003)⁵². D'autre part, la dissolution des (hydro)oxydes est favorisée entraînant de manière opposée la solubilisation des métaux associés (Chaignon, 2001)⁵⁰.

Bien que l'influence des conditions oxydoréductrices du sol semble très importante au regard de la mobilité des éléments métalliques, il n'en demeure pas moins que ce facteur apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. En effet, pour un sol donné l'Eh varie en fonction inverse du pH, il augmente quand le pH diminue (Deneux-Mustin et al. 2003)⁵², en conséquence de quoi l'influence des conditions oxydoréductrices apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. De plus, il est relativement difficile d'interpréter les valeurs obtenues. En raison du nombre important des couples redox et de

⁵² Deneux-Mustin, S. et al. TEC & DOC, Paris. 2003.

la cinétique des réactions (Lespagnol, 2003)⁴⁵, l'influence du potentiel redox est souvent difficile à comprendre.

II.3.3.3 La température

La température du sol dépend en premier lieu de la météorologie, et donc du climat, mais elle est également liée à l'activité biologique et influence rétroactivement la formation de complexes avec des ligands inorganiques, en modifiant l'activité de l'élément en solution (Deneux-Mustin et al., 2003)⁵². La température a un impact direct sur la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution - précipitation et co-précipitation, et un impact indirect, en modifiant la teneur en eau du sol, le pH ou l'Eh.

II.3.3.4 L'activité biologique

La compréhension globale des phénomènes biologiques jouant sur la solubilité des métaux lourds dans les sols est rendue difficile par la multiplicité des actions et interactions à tous les niveaux. Les végétaux supérieurs étant au centre de notre étude, et les microorganismes ayant une influence sur l'ensemble du milieu aux échelles de temps et d'espace considérées, nous nous attacherons à développer principalement l'action des microorganismes et des plantes.

Parmi les microorganismes on retrouve de nombreuses populations bactériennes et fongiques dont les activités métaboliques influencent la mobilité des métaux lourds. Cependant, beaucoup de ces phénomènes sont également communs aux plantes.

Tableau II.2 : *Bio-disponibilité des métaux dans les sédiments d'après (US Environmental Protection Agency 1991)*

A. Formes bio-disponibles :	- métaux dissous - métaux échangeables
	- les carbonates métalliques - les oxydes et hydroxydes métalliques
B. Formes potentiellement bio-disponibles :	- métaux absorbés sur ou emprisonnés dans les oxydes de fer - métaux fortement absorbés sur ou chélatés aux substances humiques
C. Formes non bio-disponibles :	- métaux emprisonnés dans la structure cristalline des argiles

Selon les changements physico-chimiques auxquels les sédiments peuvent être soumis, les métaux peuvent être sous forme mobile ou non mobile. Les conditions susceptibles de modifier la spéciation des métaux potentiellement bio disponibles dans les sédiments sont données par le Tableau II.3.

Tableau II.3 : *Devenir des métaux potentiellement bio-disponibles lors du changement des conditions chimiques des sédiments d'après (US Environmental Protection Agency 1991)*

Type de métal	Condition initiale	Changement Environnemental	Résultat
Carbonates, oxydes et hydroxydes	Sels dans les sédiments	Baisse du pH	Libération des métaux avec la dissolution des oxydes
Métaux absorbés sur les oxydes de fer	Absorbés dans les sédiment	Etablissement de conditions réductrices ou acides	Les oxydes de fer deviennent instables et libèrent les métaux
Métaux chélatés aux substances humiques	Chélatés dans les sédiments	Les métaux sont fortement immobilisés quelles que soient les conditions d'oxydo-réduction.	
Métaux liés aux sulfures	Précipités très insolubles	Etablissement de conditions oxydantes	Les sulfures deviennent instables, s'oxydent en sulfates et libèrent les métaux

II. 4 Méthodes d'étude de spéciation des polluants métalliques dans les sols

II. 4.1 Extractions chimiques

Les extractions chimiques consistent en l'application d'attaques ciblées sur un échantillon solide par un réactif spécifique de la phase visée afin de mettre en solution les métaux lourds qui lui sont associés (Tessier et al., 1982)⁵³. Le nombre d'extractions sélectives sera donc déterminé par le nombre de phases étudiées et l'ordre de ces attaques se fera par

⁵³ Tessier, A. et al. Journal of Geochemical Exploration. 16, 77-104, 1982.

ordre d'agressivité croissante des réactifs afin de mobiliser des éléments de moins en moins solubles. Idéalement, on sépare les différentes espèces contenant l'élément étudié en utilisant des extractants spécifiques, mais dans la pratique, elles ne fournissent pas une évaluation directe de la spéciation des métaux, mais plutôt une estimation de la quantité de métal associé à différentes phases ou fractions et donc le degré de mobilité des métaux associés.

Bien que les premiers schémas d'extractions aient été mis au point pour l'étude de la spéciation des métaux dans les sols et les sédiments (Tessier et al., 1979)⁵³, plusieurs études ont adapté cette procédure sur des sols pollués (Song et al., 1999⁵⁴, Wasay et al., 1998⁵⁵), des cendres d'incinérateur (Buchholz et al., 1995⁵⁶, Guerin., 2000⁵⁷), des poussières urbaines (Jervis et al., 1995⁵⁸, Fernandez et al., 2002⁵⁹).

Les fractions couramment utilisées sont :

- la fraction soluble,
- la fraction réductible,
- la fraction oxydable,
- la fraction résiduelle.

Deux sortes d'extractions chimiques sont possibles :

- **les extractions séquentielles** consistant en une succession d'attaques ciblées sur un échantillon solide par des réactifs spécifiques de la phase visée et d'agressivité croissante. Cette technique couramment utilisée a le grand avantage de ne nécessiter que peu de quantité d'échantillon, mais tend à générer une accumulation d'incertitudes augmentant ainsi l'imprécision des extractions successives.
- **Les extractions parallèles** où les attaques spécifiques sont effectuées parallèlement sur plusieurs répliques d'échantillon. Cette technique nécessite une masse plus importante puisqu'il faut autant de répliques qu'il y a de fractions. En revanche, l'erreur effectuée sur les prises de masse est plus faible que pour les extractions séquentielles.

⁵⁴ Song, Y. et al.. Applied geochemistry, 14, 621-633, 1999.

⁵⁵ Wasay, S. A. et al. Journal of Soil contamination, 7, 103-119. 1998.

⁵⁶ Buchholz, B. A. et al. Journal of Air & Waste Management Association, 45, 579-590, 1995.

⁵⁷ Guerin, L. Thèse de doctorat. Université de Toulon et du Var. Toulon, 2000.

⁵⁸ Jervis, R. E. et al. Analyst, 120, 651-657, 1995.

⁵⁹ Fernandez E. et al. Atmospheric Environment, 36, 773-780, 2002.

II. 4.2 Avantages et inconvénients ⁶⁰

Les techniques d'extractions chimiques sélectives sont l'objet de nombreuses critiques :

- Le manque de sélectivité des extractants : les réactifs peuvent dissoudre plusieurs phases en même temps. Inversement, la solubilisation d'une certaine espèce chimique peut être incomplète, traduisant un manque d'efficacité de l'extractant ;
- La ré-adsorption des espèces solubilisées sur d'autres phases solides de la matrice qui entraîne une sous estimation de la fraction recherchée ;
- Les effets de matrice : les espèces visées sont non accessibles à l'extractant (on parle par exemple de «coating» autour d'une espèce minérale) et sont donc solubilisées moins facilement.

Cependant, les extractions chimiques sont très utilisées car elles permettent d'avoir rapidement une idée globale sur l'association des métaux avec les différentes phases de la matrice. De plus, cette méthode permet, contrairement aux autres méthodes physiques, d'atteindre des limites de détection très faibles pour certains éléments (de l'ordre de 10 µm/L).

La spéciation des métaux par des extractions chimiques sélectives n'est cependant pas suffisante et doit être utilisée avec précaution. Il est nécessaire de compléter cette analyse par des techniques physiques afin d'avoir une idée plus précise sur l'association des éléments chimiques et les interactions entre les métaux et la matrice.

II. 4.3 Protocole expérimental ⁵⁶

Dans cette étude, nous nous sommes inspirés de plusieurs schémas d'extractions afin d'optimiser notre protocole dans le choix des réactifs, en fonction des échantillons traités et de leur composition globale. Vu les faibles quantités dont nous disposons pour les poussières d'émissions, nous avons choisi d'effectuer ces extractions chimiques par mode séquentiel.

Ainsi, les cinq fractions retenues sont :

- la fraction échangeable
- la fraction carbonatée,
- la fraction réductible,
- la fraction oxydable,
- la fraction résiduelle.

⁶⁰ **Sammut** M. Thèse de doctorat. Université de Paul Cézanne Aix-Marseille III France. 2007.

II. 4. 3.1 La fraction échangeable

Cette fraction met en évidence la proportion de métal présent sous forme rapidement soluble en solution aqueuse, c'est-à-dire principalement sous forme de sels (chlorures et sulfates).

Trois types d'extractants sont fréquemment utilisés : l'eau pure, l'acide acétique et le chlorure de magnésium. L'utilisation de l'acide acétique et du chlorure de magnésium provient des schémas appliqués aux sols et aux sédiments. Ils ont pour but d'extraire les métaux par solubilisation à pH modéré (visant les carbonates) ou par échange ionique (métaux fixés sur la capacité d'échange des minéraux).

II. 4. 3. 2 La fraction carbonatée

Cette fraction acido-soluble correspond aux constituants d'un échantillon soluble en milieu acide. Il s'agit essentiellement des constituants carbonatés. Les métaux présents peuvent être associés avec les carbonates et sont susceptibles d'être relargués lorsque les conditions physico-chimiques du milieu évoluent (acidification). Ainsi, l'extractant doit être une solution sélective de la dissolution des carbonates. Cette dissolution s'effectue en milieu légèrement acide (pH de 6 à 5). En effet, des pH trop acides pourraient dissoudre d'autres phases telles que les oxydes de Fe ou de Mn. L'acétate de sodium additionné d'acide acétique pour acidifier le milieu est couramment employé. Ce mélange tamponné extrait plus de 99% du calcium lié au carbonate de calcium (Gommy., 1997) ⁶¹. Il extrait aussi bien les métaux liés aux carbonates, en particulier, (par ordre de mise en solution du plus abondant au moins abondant), le Cd, le Pb, le Zn, le Mn et le Cu.

II. 4. 3. 3 La fraction réductible

Cette fraction met en évidence la proportion de métal présent sous une forme oxydée, c'est-à-dire principalement sous forme d'oxyde. Le plus souvent, l'extractant est l'hydroxylamine. Ce réactif est utilisé pour sa propriété réductrice selon la réaction suivante :



La valeur du potentiel d'oxydo-réduction montre que ce réactif est très réducteur.

Ainsi, par exemple, un oxyde de manganèse tel que MnO_2 est mis en solution par la réaction suivante combinant un réactif réducteur :

⁶¹ Gommy, C. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Compiègne. :



II. 4. 3. 4 La fraction oxydable

Cette fraction met en évidence la proportion de métal présent sous forme réduite, c'est-à-dire principalement sous forme de sulfures. Cette extraction comporte deux étapes :

- une attaque par le peroxyde d'hydrogène ;
- une reprise par l'acétate d'ammonium.

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé car il possède un fort pouvoir oxydant :



L'acétate d'ammonium est, quant à lui, utilisé pour son pouvoir complexant important.

II. 4. 3. 5 La fraction résiduelle

Elle met en solution les espèces qui n'ont pas été dissoutes par les attaques précédentes.

Ainsi, on utilise de nouveau un mélange d'acide concentré dans les mêmes proportions que pour la minéralisation.

Les différentes étapes de l'extraction séquentielle sont schématisées dans la figure II.1

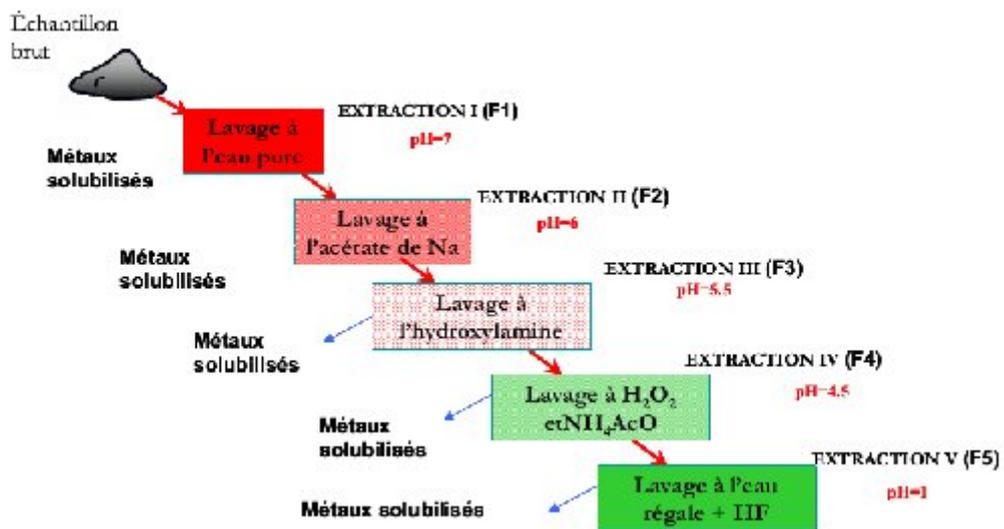


Figure II.1 : Schéma du protocole des extractions séquentielles ⁶⁰

Nous appliquerons l'extraction séquentielle à l'échantillon de phosphate étudié pour déterminer la distribution du cadmium dans les différentes phases et d'autre part obtenir

une évaluation sur sa mobilité ou biodisponibilité. Nous utiliserons l'extraction séquentielle pour déterminer l'efficacité d'extraction simple ou répétitive des réactifs chimiques (étudiés agents d'extraction) sur les différentes fractions.

III. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES TECHNIQUES DE PURIFICATION DE MINERAI DE PHOSPHATE ET D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS

III.1 Introduction

Dans cette partie on développe les travaux relatifs à l'étude des structures du cadmium dans le phosphate notamment dans les différentes apatites. Les techniques qui permettent de déterminer la distribution des métaux dans les différentes fractions du sol sont également décrites. En l'absence de travaux de recherche sur l'extraction des métaux lourds des phosphates naturels, différents travaux sur l'extraction des métaux notamment le cadmium des sols et des déchets industriels sont analysés.

III.2 Travaux de recherche sur les phosphates apatitiques

L'étude de la substitution du calcium par le cadmium dans les apatites a fait l'objet de nombreux travaux. *Baran et Appella (1980)*⁶² ont étudié par spectroscopie Infrarouge les variations des modes de vibration et les déplacements des bandes dans les apatites mixtes de cadmium et de cations alcalino-terreux.

Un autre travail⁶³ a porté sur l'étude de la solubilité à différents pH d'apatites calco-cadmie hydroxylées synthétiques. Récemment, au moyen de la méthode de Rietveld, *Nounah et al. (1992)*⁶⁴ se sont intéressés aux modifications structurales provoquées par l'introduction du cadmium dans le réseau apatitique.

Sur le plan thermodynamique plusieurs travaux ont porté sur la détermination de grandeurs thermodynamiques d'apatites à base de cations alcalino-terreux. Dans le travail de *Ben Cherifa et al. (1991)*⁶⁵ on s'est intéressé aux apatites et le cadmium. Une série de solutions solides de fluorapatites calco-cadmiées de formule générale $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ a été synthétisée par la méthode de double décomposition. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et analyse chimique. La limite de substitution correspond à $x = 0.6$.

⁶² **Baran** E.J et al. Journal of Molecular Structure. 61, 203, 1980.

⁶³ **Mahapatra** P.P. et al. proceedings of the national academy of sciences of India. 54 (A) 407, 1984.

⁶⁴ **Nounah** A. et al. Journal of Alloys and Compounds 188, 141, 1992.

⁶⁵ **Ben Cherifa** A. et al. Journal of Chim. Phys. 88, 1893, 1991.

Les solutions solides fluorapatites Calcium-strontium, répondant à la formule générale $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, ont été étudiées par *Khattech et al. (1997)*⁶⁶. Ces solutions sont préparées et caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et analyse chimique. En utilisant un calorimètre isopéribolique, les enthalpies de dissolution de ces produits dans une solution d'acide nitrique 9 % ont été mesurés. L'enthalpie standard de formation de ces apatites et l'enthalpie de mélange de produits membres d'extrémité ont été déduites. La variation de toutes ces quantités en fonction de la composition a montré une nette évolution au $\text{Sr} / (\text{Sr} + \text{Ca})$ proche de 0.6. Ce résultat a été relié à l'occupation préférentielle de la position de métaux sextuplés par le strontium dans le réseau.

Les phosphates naturels d'origine apatitique sont très connus pour leur insolubilité en milieu peu acide^{67, 68}. C'est pourquoi, dans l'optique de la transformation de ces matériaux en général et de leur utilisation pour la fertilisation des sols (à cause de leur teneur en phosphore, un des éléments essentiels pour le développement des plantes), plusieurs travaux portant sur l'étude de la dissolution de certains de ces phosphates naturels ont été réalisés.

*Koriko et al. (2007)*⁶⁹ ont réalisé une étude sur la dissolution des phosphates naturels de Hahotoé - Kpogamé (Togo) par des acides conventionnels (minéraux et organiques) et des substances humiques naturelles. Ils ont étudié la réactivité de ce phosphate avec les solutions de quelques acides organiques et minéraux conventionnels, en fonction de la durée d'attaque, du pH de la solution et de la nature des acides. L'évaluation de l'importance de la dissolution du minerai a été effectuée par le dosage de l'anhydride phosphorique dans les filtrats recueillis après le processus réactionnel. Ces résultats ont permis de conclure qu'en milieux acides, les solutions des acides organiques et minéraux ont un effet de dissolution élevé dû en grande partie à l'attaque du matériau par les ions hydronium.

⁶⁶ **Khattech** I., Jemal M. *Thermochimica Acta.* 298, 23-30, 1997.

⁶⁷ **Hedley** M.J. et al. *Proceedings of a symposium*, 6-10 March, p 125-142, 1989.

⁶⁸ **Hinsinger** P. *Plant Soil.* 237, 173. 2001.

⁶⁹ **Koriko** M. et al. *Comptes Rendus de Chimie.* 10, 529-534, 2007.

L'étude de *Heydarpoura et al. (2011)*⁷⁰ a été faite sur le processus de lixiviation afin de réduire la teneur en carbonate dans des roches de phosphate calcaire avec de l'acide lactique. Les constituants des échantillons minéralogiques étaient l'apatite, la calcite, le quartz et la dolomite. Dans cette étude, l'effet des variables importantes telles que le temps de réaction, la concentration d'acide, le rapport liquide / solide, la taille des particules et la température à l'échelle du laboratoire a été optimisé. Il a été constaté que le taux de lessivage de matériau de carbonate augmente avec la concentration en acide, la température, temps de réaction et en diminuant rapport solide / liquide et la taille des particules. Les données expérimentales ont été testées par des méthodes graphiques et statistiques et un rétrécissement du noyau modèle cinétique a été présenté pour décrire la dissolution et analyser les données. L'énergie d'activation pour la lixiviation a été évaluée à 43.58 kJ / mol.

Le produit de solubilité apparent de la fluorapatite (Fap), frittée à 890°C pendant une heure sous atmosphère d'argon, a été déterminé par *Ben ayed et al. (2001)*⁷¹ à 25, 30, 37 et 50°C, dans des solutions diluées d'acide phosphorique de concentration variant de 5.10^{-3} à 50.10^{-3} mol/L. Les résultats obtenus montrent que la Fap frittée présente une solubilité rétrograde. L'analyse par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X du solide en équilibre avec la solution montre que celui-ci ne subit pas d'évolution significative jusqu'à la concentration en H_3PO_4 de 20.10^{-3} mol/L. Pour la concentration de 50.10^{-3} mol/L, on note une modification de la phase apatitique avec formation de fluorine et d'une phase phosphatée amorphe $CaHPO_4$. L'examen par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence un grossissement des grains en fonction de la température. L'évolution de l'apatite a été attribuée à des réactions secondaires faisant intervenir les entités chimiques en solution, et à l'effet de surface des particules solides.

Selon *Hammond et al. (1989)*⁷² la solubilité de l'apatite est étudiée en utilisant les trois solutions généralement employées pour mesurer la solubilité (réactivité) d'un phosphate naturel pour une application directe (PNAD) sont le citrate d'ammonium

⁷⁰ **Heydarpoura** T. et al. chemical engineering research and design. 89, 2153–2158, 2011.

⁷¹ **Ben Ayed** F. et al. Annales de Chimie Science des Matériaux. 26, 75–86, 2001.

⁷² **Hammond** L.L. et al. Fertilizer. Research., 19, 93-98, 1989.

neutre (CAN), l'acide citrique à 2 % (AC), et l'acide formique à 2 % (AF). Les méthodes employées pour mesurer la solubilité du phosphate naturel proviennent des procédures utilisées pour analyser les engrais phosphatés conventionnels solubles dans l'eau et le citrate. A moins d'observer strictement les étapes de la procédure standard, les données de solubilités obtenues par différents expérimentateurs employant les mêmes méthodes sur les mêmes phosphates naturels peuvent montrer des divergences considérables.

*Bezzi et al. (2001)*⁷³ ont étudié la caractérisation des gisements de Djebel Onk, situés à l'Est de l'Algérie, qui dispose de réserves importantes en phosphates. Une caractérisation du minerai a été réalisée pour déterminer les caractéristiques minéralogiques, chimiques et la dimension des principaux minéraux. Les études physico-chimiques qui ont été entreprises par différentes méthodes d'analyses qualitative et quantitative (DRX, FX, IR, ATG...etc) doivent permettre d'une part, de mieux définir un plan d'exploitation du gisement, de manière à obtenir des mélanges de matières premières qui doivent satisfaire le plus possible aux indices de qualité exigés par l'industrie et, d'autre part, de proposer des méthodes de traitement appropriées qui ont pour but l'enrichissement du minerai de phosphate par élimination des matières indésirables.

*Bezzi et al. (2012)*⁷⁴ ont aussi effectué la caractérisation du phosphate Kef Essnoun qui a permis de :

- (i) Définir les mailles optimales pour la libération des éléments phosphatés,
- (ii) Identifier les minéraux de l'apatite et de la gangue,
- (iii) Suivre l'évolution de la composition chimique des éléments majeurs et traces selon la taille des grains,
- (iv) d'étudier le comportement thermique et enfin
- (iv) Evaluer la surface spécifique selon divers modes de traitement minéralurgique.

Les analyses chimiques effectuées sur le minerai brut a mis en évidence la présence de deux groupes d'éléments tout à fait distinctes par leurs teneurs: les principaux éléments (phosphore, calcium, de magnésium et de silicium) et des oligo-éléments essentiellement constitué de terres rares (lanthane, cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium,

⁷³ **Bezzi** N. et al. Annales de Chimie Science des Matériaux. 26, 5–23, 2001.

⁷⁴ **Bezzi** N. et al. Procedia Engineering. 42, 1915 – 1927, 2012.

l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, le thulium, l'ytterbium, holmium, l'erbium et le lutécium) et des métaux de transition (vanadium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel, zinc, ...). Ces éléments sont répartis entre plusieurs phases minéralogiques, en particulier l'apatite (Calcium, phosphore, du strontium, du sodium, du chrome, baryum) et silicates (aluminium, silicium, molybdène, strontium, le sodium, le nickel, le zinc et le cuivre). En général, la concentration en oligo-éléments considérablement influe sur les différentes formes de particules (fines, moyennes et grosses) et les modes de traitement utilisés (Calcination, de lavage et de flottation). Parmi les modes de traitement proposés, presque tous les oligo-éléments étudiés sont enrichis par le processus de flottaison (FC). Le procédé d'épuration n'a pas apporté de grands changements dans le traitement, en raison de sa faible proportion de particules fines, riches en argiles, les silices et dolomies, associés à un grand nombre d'oligo-éléments.

Dans leur étude sur le cadmium associé aux dépôts phosphatés *Beji Sassi et al., (1999)*⁷⁵ ont trouvé des taux de Cd variant de quelques ppm à quelques dizaines (relevés dans les phosphorites de l'Eocène inférieur de Tunisie). La fraction de densité > 3.1 ($< 2\%$), a la teneur en Cd plus élevée. La DRX de la sphalérite indique un paramètre cristallographique de 5.4492 \AA . Une analyse linéaire de 10 points à travers un grain a donné une composition de S (48.47-49.80 %), Zn (44.39 - 46.19 %), Cd (4.85-7.16 %) et Fe (0.02-0.19 %). Ces valeurs élevées de Cd n'ont jamais été signalées dans les sphalérites naturelles. Le zinc et le cadmium sont présents dans un sédiment anormalement riche en matière organique exclusivement planctonique et capable de les concentrer spécifiquement.

la géochimie du cadmium, zinc, calcium, phosphore, et carbone organique dans des matériaux riches en phosphate ou/et en matière organique, d'âge Campanien-Eocène moyen, des bassins d'Oulad- Abdoun et Timahdit (Maroc) a été étudiée par *Nathan et al. (1996)*⁷⁶. Comme pour d'autres phosphorites et sédiments riches en matière organique, leur teneur en cadmium est très élevée par rapport aux valeurs 'moyennes' dans les 'shales'. Les concentrations en cadmium ne sont pas corrélées avec celles du phosphore et ont été seulement corrélées médiocrement avec le carbone

⁷⁵ **Beji Sassi A.** et al. Journal of African Earth Sciences. 29, 3, 501-513, 1999.

⁷⁶ **Nathan y.** et al. Journal Of African Earth Science. 22, 1, 17-27.1996.

organique. Il est probable que dans les apatites sédimentaires primaires, comme dans les apatites magmatiques, le cadmium ne remplace pas le calcium.

Une autre étude sur l'influence du séchage sur la composition de phosphates de calcium carbonatés (analogues osseux) a été réalisée par *Dabbarh et al.(2000)*⁷⁷. Des échantillons de phosphate de calcium carbonatés ont été préparés à 37 °C, par co-précipitation, en milieu partiellement aqueux (constante diélectrique réduite), puis séchés par lyophilisation ou à l'étuve à 40, 60 ou 80 °C. L'étude de ces échantillons par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR montre que leur cristallisation en apatite dépend d'une part de leur composition, et d'autre part de la température à laquelle ils ont été séchés. L'état de cristallisation se dégrade lorsque la température de séchage diminue, ou lorsque la teneur en carbonate dans ces composés augmente: les composés sont alors amorphes. Par ailleurs, l'analyse chimique révèle que leur taux de carbonatation, exprimé par le rapport atomique CO_3/PO_4 , diminue quand la température de séchage croît.

*El-dahhar (1987)*⁷⁸ a trouvé que la conservation de la matière carbonée abondante mélangée intimement avec les phosphates naturels suppose la domination de la réduction des conditions nécessaires à la formation de sulfure. Les framboïdes ont été, très probablement, formé comme une conséquence de l'activité biogénique qui a commencé peu de temps après le dépôt des phosphates avec l'action des bactéries sur les sédiments organiques doux. Une telle action bactérienne conduit à la formation de concentrations locales de sulfure d'hydrogène. Réaction de ce dernier avec Fe^{2+} en présence de matière organique donne lieu à la formation d'un gel hydrophobe sulfuré. LA Précipitation du sulfure autour des bactéries dans le gel de cristallisation et de la pyrite a donné lieu à l'élaboration des framboïdes.

Les observations faites par *Destainville (2005)*⁷⁹ à la synthèse par voie aqueuse du phosphate tricalcique apatitique $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_6(OH)$, qui conduit au phosphate tricalcique anhydre $Ca_3(PO_4)_2$ après calcination à une température supérieure à 700°C, a été étudiée par la méthode des plans d'expériences. Sous couvert d'un contrôle précis

⁷⁷ **Dabbarh** F. et al. Annales de Chimie Science des Matériaux. 25, 5, 339-348, 2000.

⁷⁸ **El-Dahhar** M. A. Journal of African Earth Sciences. 6, 6, 807-811, 1987.

⁷⁹ **Destainville** A. Thèse de doctorat. Université De Limoges. France. 2005.

de la température et du pH, les conditions de stabilité permettant d'envisager la synthèse reproductible de phosphate tricalcique apatitique sont réunies pour une température de 30°C, un pH compris entre 6.5 et 7.0 et une durée de maturation minimale de 10 h. La validation de ce protocole a nécessité la mise en place de méthodes de caractérisation par ATD et DRX.

*Khattech et al. (1985)*⁸⁰ ont réalisé une étude sur une série de fluorapatites carbonatées de composition variable, préparées par la méthode de précipitation en utilisant des solutions contenant du phosphate diammonique, du fluorure d'ammonium et du carbonate d'ammonium. La thermogravimétrie couplée à l'analyse chromatographique des gaz émis, a montré que ces apatites se décomposent au cours du chauffage en formant de l'eau, de l'anhydride carbonique et de l'azote. Ce dernier est détecté au delà de 500°C. L'étude par spectroscopie I.R réalisée sur des échantillons recuits révèle la présence entre 400 et 500 °C des ions cyanate (CNO⁻). Ces deniers sont vraisemblablement le résultat de l'évolution thermique des ions NH₄⁺ signalés par d'autres auteurs. La décarbonatation de ces apatites se fait en trois étapes dont la première est attribuable à l'ion carbamate.

La décomposition thermique de fluorapatites carbonatées de type B "inverses" a été étudiée par *Khattech et al. (1987)*⁸¹. Donc une série de fluorapatites carbonatées "inverses" de composition variable a été préparée par la méthode de précipitation. La thermogravimétrie couplée à l'analyse chromatographique des gaz émis a montré que ces apatites se décomposent au cours du chauffage comme leurs homologues "directes" en deux étapes; une déshydratation et une décarbonatation. La décarbonatation de ces apatites se fait en deux étapes, la première étape présente une cinétique maximale aux environs de 700 °C, celle correspondant à la deuxième étape a lieu aux alentours de 800° C. Compte tenu des résultats déjà obtenus pour les fluorapatites carbonatées "directes", nous avons pu attribuer la première décarbonatation à la décomposition de l'ion carbonate associé à une lacune (CO₃²⁻, lacune), quant à la seconde étape elle a été attribuée à la décomposition de l'ion carbonate associé à un ion fluorure (CO₃²⁻, F⁻).

⁸⁰ **Khattech** I. et al. *Thermochimica Acta*. 95, 119-128, 1985.

⁸¹ **Khattech** I. et al. *Thermochimica acta*, 118, 267-275, 1987.

III.3 Extraction séquentielle et spéciation des métaux lourds

*Leleyter et al. (2005)*⁸² ont comparé la quantité de métaux présents dans des sédiments fluviaux de la Vire (Normandie), mobilisés par différentes extractions chimiques, simples ($Mg(NO_3)_2$, HCl et EDTA) ou séquentielle. Le lessivage par $Mg(NO_3)_2$ sous-évalue la mobilité, tandis que l'extraction séquentielle est la plus agressive des méthodes utilisées (sauf pour le calcium et le plomb), sans qu'il soit possible de déterminer de façon satisfaisante et univoque à quelle(s) fraction(s) du sédiment correspondent les quantités mobilisées par les lessivages simples, de grandes variabilités apparaissant suivant l'élément considéré. Enfin, on note un enrichissement en polluants métalliques (Cd, Pb et Zn) des sédiments étudiés.

Le but de travail de *Legret et al. (1987)*⁸³ est de déterminer la distribution des métaux lourds dans les différentes phases constitutives des boues de station d'épuration, prélevées à différents stades de leur traitement, et d'étudier la mobilité du cadmium et du nickel, ainsi que la possibilité d'extraire ces métaux qui limitent l'utilisation en agriculture des boues.

Les boues étudiées se caractérisent par une forte pollution en cadmium et en nickel. Ils ont étudié les boues mixtes fraîches, les boues digérées anaérobies, les boues autoclavées et les boues deshydratées sur filtre-pressé. Ils ont réalisé au laboratoire la stabilisation aérobie des boues mixtes fraîches afin de comparer le comportement des métaux en milieu aérobie et anaérobie. La détermination des métaux lourds dissous dans l'eau interstitielle montre que le nickel est le métal le plus soluble, le cadmium et le plomb étant entièrement associés à la phase solide des boues. On a déterminé la distribution des métaux lourds dans la phase solide à l'aide d'une procédure d'extractions sélectives permettant de fractionner les échantillons en cinq phases: échangeable, oxydable (matières organiques), acido-soluble (carbonates), réductible (oxydes et hydroxydes et Fe et Mn) et résiduelle.

Au cours du traitement ils constatent que les métaux deviennent de moins en moins mobilisables, ils ont tendance à s'associer aux phases réductible et résiduelle. Néanmoins il apparaît que, dans les boues deshydratées qui dans le cas de la station d'épuration étudiée sont celles susceptibles d'être rejetées dans le milieu naturel, mis à

⁸² **Leleyter** L. et al. Comptes Rendus Geoscience. 337, 571–579, 2005.

⁸³ **Legret** M. et al. Water Research. 21, 5, 541-547, 1987.

part le plomb, tous les métaux lourds sont potentiellement relargables, le cadmium et surtout le nickel étant les plus mobiles.

Ils ont étudié la mobilité et l'extraction du cadmium et du nickel par action des acides (acides sulfurique et acétique) et de solutions salines (chlorure de calcium et acétate d'ammonium). Le nickel est plus facile à extraire des boues que le cadmium, l'acide acétique étant le réactif qui donne les meilleurs rendements d'extraction. Enfin, les métaux sont plus facilement extraits des boues stabilisées aérobies que des boues issues des autres traitements.

Le travail de *Chakraborty et al. (2012)*⁸⁴ a porté sur la spéciation chimique du plomb (Pb) et du cadmium (Cd) dans les sédiments côtiers et estuariens de la côte centre-est de l'Inde qui a été étudiée en appliquant des méthodes d'extraction séquentielle et cinétique. Les résultats de cette étude suggèrent que les concentrations de complexes non résiduels et dynamique (qui sont de bons indicateurs de la bio-disponibilité) de ces métaux toxiques augmentent progressivement avec l'augmentation la charge totale en métaux dans les sédiments. L'augmentation de la biodisponibilité de ces métaux toxiques avec l'augmentation des concentrations totales de métaux dans les sédiments peut être une menace potentielle pour les organismes benthiques et le biote aquatique dans le système. Cette étude montre que le carbone organique total (COT) est l'un des principaux facteurs qui jouent un rôle crucial dans le contrôle de la spéciation de ces métaux toxiques dans les sédiments.

Une tentative a été faite pour identifier les principaux facteurs qui contrôlent la spéciation de ces métaux toxiques dans le système naturel et permet une meilleure compréhension de revoir et maîtriser la pollution du plomb et du cadmium dans les sédiments côtiers et estuariens. Selon *Xia et al. (2009)*⁸⁵ l'EDTA est un agent d'extraction efficace en raison de sa forte capacité de chélation pour les différents métaux lourds. Le pourcentage d'extraction de métal suit la séquence suivante Cd > Zn > Pb > Cu. Après une extraction avec de l'EDTA, le pourcentage d'extraction de Pb, Cd et Cu diminue avec l'augmentation de la profondeur de la colonne de sol, en particulier pour le Cu, alors que dans le cas de Zn, il n'y avait pas de différence significative

⁸⁴ **Chakraborty** P. et al. *Chemical Geology*. 294-295, 217–225, 2012.

⁸⁵ **Xia** W. et al. *Journal of Hazardous Materials*. 164, 936–940, 2009.

entre la profondeur de la colonne de sol et de l'efficacité d'extraction par EDTA, ce qui suggère que la quantité extraite du Zn peut être réabsorbée par les particules du sol. Les quatre fractions de métal peuvent être extraites par l'EDTA et les proportions de Pb, Zn, Cu et Cd dans les quatre fractions varient largement, après une extraction avec EDTA. L'efficacité de l'extraction de l'EDTA de la fraction acido-soluble était significative dans la colonne de sols peu profonds, tandis que les métaux lourds chélatés par l'EDTA ont été les plus facilement désorbés par les particules du sol avec la profondeur croissante de colonnes de sol. Dans la colonne plus profonde du sol, la diminution des rendements d'extraction de la fraction réductible, la fraction oxydable et la fraction résiduelle peut être liée à la diminution de la concentration en EDTA.

III.4. Les techniques d'élimination du cadmium et métaux lourds naturels et des solides

III.4.1. Calcination

Des procédés d'élimination du cadmium de la roche des phosphates se sont développés. Certains concernent la calcination des phosphates à une température de 1150°C (Hutton, 1983)⁸⁶. Ce procédé a été appliqué aux phosphates de « Nauru Island » et permet à la fois d'accroître la réactivité de ces phosphates et d'abaisser leur teneur en cadmium de 80 à 20ppm. Cependant, des essais effectués sur les phosphates de l'ouest des Etats-Unis qui ont des teneurs fortes en alumine, silice et en oxyde de fer, ont échoué (Boussen, 2007)⁸⁷.

En 1984 en Allemagne, un traitement des phosphates avec des gaz à 700 – 1600°C pour un temps inférieur à soixante secondes a réduit la quantité de cadmium de 122 g/t P₂O₅ à 44.5 g/t P₂O₅ (Yehuda, 1984)⁸⁸.

Un brevet de Philippe (1989)⁸⁹ Procédé pour réduire la teneur en cadmium des minerais de phosphate consistant à porter le minerai à une température d'environ 1000 °C à 1100 °C en un temps très court en le mettant en suspension dans un courant de gaz produit par la combustion d'air et d'un combustible dans un four statique, à maintenir le minerai à une température sensiblement constante, en atmosphère neutre ou légèrement réductrice pendant

⁸⁶ Hutton M. Phosphorus and potassium, 123, 33, 1983.

⁸⁷ Boussen R. These de doctorat d'état. Université Mohamed V. rabat. Maroc. 2007.

⁸⁸ Yehuda K. et al. Brevet C01B 25/01. 1984.

⁸⁹ Philippe N. Brevet. FR2625223 (A1). 1989.

10 à 30 minutes, puis à refroidir le minerai au moyen d'un courant d'air. Pour éliminer les inconvénients liés à l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé pour le maintien en température du minerai calciné, on effectue cette opération dans un four tubulaire rotatif où circule un gaz neutre ou légèrement réducteur.

*Nounah (1992)*⁶⁴ dans sa thèse de doctorat s'intéresse à l'étude de l'élimination directe du cadmium des minerais phosphates. En effet, le cadmium est un élément toxique qui provoque des troubles de formation de l'os. Il doit donc être éliminé des engrais et de l'acide phosphorique. Dans une première partie sont décrites la préparation et la caractérisation physico-chimique des apatites cadmiées. On montre que le cadmium peut s'introduire dans des composés apatitiques de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{OH}$), analogues par leur composition et leur structure aux minerais phosphates et à la partie minérale des tissus osseux. La substitution du calcium par le cadmium est limitée dans les fluorapatites mais totale dans les hydroxyapatites. La stabilité thermique de ces apatites est plus grande pour les fluorapatites que pour les hydroxyapatites et diminue lorsque la teneur en cadmium augmente. Dans une seconde partie, la méthode de RIETVELD est utilisée sur poudre pour déterminer la localisation du cadmium dans le réseau: celui-ci se situe préférentiellement en site I dans les fluorapatites et en site II dans les hydroxyapatites. Lors de la fluoruration des hydroxyapatites il se produit une migration partielle du cadmium des sites II vers les sites I. La troisième partie traite de l'extraction pyrométallurgique du cadmium. Un traitement de chloruration par NH_4Cl , CaCl_2 ou NaCl permet d'extraire plus de 90%. Les conditions expérimentales et des mécanismes sont proposés. On doit noter que la température d'extraction est basse (800°C) comparée à celle actuellement proposée (1100°C).

Dans ce brevet de *Angevine et al. (1981)*⁹⁰ ont étudié la possibilité d'extraire le cadmium des phosphates. Le phosphate est calciné dans des conditions calculées pour oxyder complètement le carbone et le soufre dans la roche. La calcination est également effectuée à température élevée pour éliminer le cadmium. Un système à lit fluidisé pour éliminer le cadmium métal dans la calcination du phosphate comprend un système à deux récipients dans lesquels un récipient indépendant pour l'élimination du cadmium desservie par un courant d'air de fluidisation

⁹⁰ Angevine P. A. et al. Brevet C01B2516 . 1981.

séparé réalise la volatilisation du cadmium, alors que le préchauffage, précalcination et le refroidissement est effectué dans un autre multi-réacteur à lit qui est desservi par un courant d'air de fluidisation séparé.

Dans un autre brevet de *Hundebol (1986)*⁹¹ a présenté aussi un procédé d'élimination du cadmium à partir de matière première de phosphate dans un appareil comprenant une section de préchauffage, d'une section de réacteur, une section refroidisseur et une section de sortie de gaz de nettoyage ayant un condenseur de cadmium, où les réacteurs de travail en série sont formés comme un réacteur de suspension et un réacteur à lit fluidisé, où le phosphate brut traité dans le premier réacteur ayant un court temps de rétention est mis en suspension dans un mélange gaz / carburant et par le biais d'un processus de flash chauffé à une température de réaction de 750 - 1050°C. par la suite dans une atmosphère réductrice ou neutre dans le second réacteur qui présente une alimentation en gaz fortement réduite par laquelle la teneur en cadmium est sensiblement expulsé du phosphate brut et emporté par le gaz provenant du second réacteur, tandis que le phosphate est nettoyée.

III.4.2. L'extraction chimique

Plusieurs travaux mettant en jeu divers agents d'extraction de métaux lourds adsorbés dans différents sols ont été réalisés.

*Aitang et Häni (1983)*⁹² extraient du zinc, du cuivre et du nickel de sols pollués avec des solutions de HNO₃ 2 mol/L et HCl 3 mol/L, les taux d'extraction obtenus sont de 89%, 59%, 69% respectivement. *Vogel et al. (1992)*⁹³ et *Soto et al. (1994)*⁹⁴ utilisent des solutions d'acide nitrique à 2 mol/L et à 60 % pour extraire respectivement plusieurs métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Zn) et l'arsenic.

*Baghdady et Sippla (1984)*⁹⁵ testent également l'acide nitrique mais aussi l'EDTA comme agents d'extraction de métaux lourds dans des sols. Les taux d'épuration

⁹¹ **Hundebil S.** et al. Brevet C01B2526. 1986.

⁹² **Aitang H.** et al. 146, 481-493, 1983.

⁹³ **Vogel H.** et al. int. J. Environ. Anl. Chem. 46, 3-11, 1992.

⁹⁴ **Soto E G** et al. Sci. Total environ. 141, 87-91, 1994.

⁹⁵ **Baghdady N. H.** et al. J. Acta Agr. 34, 345-348, 1984.

obtenus sont 64 %, 0.3 %, 4.5 %, 34 % pour Cd, Cr, Ni, Pb respectivement. La capacité d'extraction de l'EDTA, du NTA, de PO_4^{3-} , est mesurée par *Samanidou et Fytianos (1990)*⁹⁶ afin d'évaluer la mobilisation potentielle de métaux lourds par des agents complexant susceptibles d'être présents dans certains détergents. Ils montrent que le cuivre est le plus mobilisé Cu 40 %, (Pb, Cd, Mn) 11 %, Cr 4 % et que pour l'ensemble des métaux étudiés la désorption augmente avec la concentration en réactif.

La soude permet d'extraire les métaux liés à la matière organique. *Sharma et Forster (1993)*⁹⁷ étudient la désorption de chrome hexavalent présent dans la tourbe, par ce réactif. Leurs résultats mettent en évidence que les liaisons Cr(VI)/tourbe sont fortes, la soude 1mol/L ne permet d'extraire que la moitié du chrome adsorbé.

Un brevet belge de *Josis (1988)*⁹⁸ a également été déposé, il concerne la décontamination par extraction de sols en utilisant comme agent d'extraction de l'eau à des pH bien spécifiques. Des extractions avec l'EDTA semblent possibles, en particulier pour des sols fortement contaminés en plomb. Pour les milieux acides et ceux utilisant l'EDTA, les pourcentages d'extraction augmentent avec la concentration en réactifs et la diminution du pH.

*Tin et Tels (1988)*⁹⁹ montrent que les rendements d'extraction diminuent lorsque les concentrations de polluants dans un sol sont de moins en moins élevées. Par ailleurs, les sols dopés sont plus faciles à décontaminer que des sols industriels pollués par des métaux lourds depuis des années. Les métaux se comportent différemment dans chaque sol qui lui-même est un cas particulier ce qui rend très difficile le traitement d'un matériau contenant plusieurs polluants.

⁹⁶ **Samanidou V.** et al. water Air Soil pollutant. 52, 3, 217-225, 1990 b.

⁹⁷ **Sharma D. C.** et al. water Res. 27,1201-1208, 1993.

⁹⁸ **Josis C.** Brevet Belge n° 08800144, 1988.

⁹⁹ **Tin B. J. W.** et al. Astruc M et Laser J.N.eds. Selpes Ud. London, 23, 51-58, 1988

Selon Assink (1986)¹⁰⁰ l'extraction est le moyen le mieux adapté pour nettoyer des sols sableux, les sols argileux, mais les sols contenant beaucoup de matières organiques sont plus difficiles à traiter.

Tuin et al. (1990)¹⁰¹ ont étudié l'efficacité d'élimination de six métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) dans les sols argileux contaminés par des extractions en discontinu. Entre 80 et 90.54 % de Cd, Cu, Pb et Zn pourrait être extrait par traitement avec l'acide chlorhydrique (HCl) (extractions répétées avec 0,1N ou en une seule fois avec 2N). Le pourcentage d'extraction varie entre 45 et 80.54. Une concentration supérieure à 0,1 N de HCl sera nécessaire pour nettoyer les sols argileux contaminés avec des teneurs maximales tolérables en métal. Cela entraînera de graves dommages à la structure du sol d'origine. Une extraction réussie avec de l'EDTA a besoin d'un pH de la suspension en dessous de 4. Seulement Cd et Pb ont été extraits à des niveaux comparables à ceux des traitements avec HCl. Le chrome peut difficilement être extrait par HCl ou l'EDTA. Le traitement avec une solution d'hypochlorite chaud 0.46 M de sodium à pH = 8.5 a donné la plus grande libération de chrome par rapport aux autres extractant testés (70-85.54 % de Cr).

Parce que l'économie des procédés d'extraction du sol dépend de la conservation et la réutilisation des agents chélateurs coûteux. La capacité des différents électrolytes extractant le Pb à partir d'un sol fortement contaminé ($Pb_T = 21\%$) a été étudiée en utilisant des expériences d'équilibration en batch (Brown et al. 1992)¹⁰². L'extraction avec 0.04 M d'EDTA pendant 5 heures a conduit à un taux d'extraction de 65% de Pb. En présence des sels de Na^+ , Li^+ , et NH_4ClO_4 à 0,5M la désorption du Pb a augmenté à environ de 80%, probablement due à la solubilité des phases contenant du Pb^{2+} à force ionique plus élevée. Parce que aussi les sels de Cl^- et ClO_4^- sont aussi efficaces pour former des chlorocomplexes. Sous des conditions légèrement acides, $Ca(ClO_4)_2$ et $Mg(ClO_4)_2$ à 0.167 M causeraient à peu près à le même niveau que la récupération Pb 0,5 M avec des électrolytes monovalents. Toutefois, avec un pH plus élevé progressivement, Ca, Mg et à un degré moindre, la solubilisation du Pb est

¹⁰⁰ Assink J. W et al. eds. Kluwer academic publishers Netherlands, Dordrecht, 655-667, 1986.

¹⁰¹ Tuin B. J. W. et al. Environ. Technol. 11, 1039-1052, 1990c.

¹⁰² Brown G. A. Et al. Water, Air, and Soil Pollution. 62, 157-165, 1992.

supprimée par la compétition du chélation de l'EDTA. La récupération du Pb des sols lavé par EDTA pourrait être améliorée par l'addition de sels de calcium à un pH de 4 à 6. L'élévation du pH ultérieur en présence de Ca favoriserait la décomposition des complexes de Pb-EDTA et la séparation du plomb sous forme de précipité d'hydroxyde.

III.4.2.1. l'influence des paramètres opérationnels étudiés

a) Temps de contact

*Kosson et al. (2002)*¹⁰³ ont montré qu'un temps de contact de 48 h et une taille de particule < 2 mm semblaient être suffisants pour approcher l'état d'équilibre pour une majorité de matériaux. Cependant, lorsque la diffusion des espèces chimiques semble être le mécanisme contrôlant le relargage, une étude plus approfondie doit être menée pour déterminer les conditions pour lesquelles l'équilibre sera atteint. Par exemple, le temps de contact fixé (18 h) ne semble pas toujours permettre l'établissement de l'équilibre. En effet, *Janusa et al. (1998)*¹⁰⁴ ont étudié l'effet du temps de contact sur la mobilisation du Pb à partir d'un déchet solidifié/stabilisé, et ont montré que celle-ci augmentait et l'équilibre est atteint au-delà des 18 h requises. L'étude de *Halim et al. (2003)*¹⁰⁵ a abouti à la même conclusion lors d'une étude similaire sur la mobilité du Pb à partir de déchets cimentaires. Dans le cas contraire, une étude cinétique devrait être réalisée de manière à s'assurer que l'équilibre soit atteint pour une meilleure estimation de la mobilité des espèces étudiées (*Townsend et al. 2003*)¹⁰⁶.

*Paschke et al. (1999)*¹⁰⁷ ont étudié l'influence du temps de contact lors d'expérimentation de pH-stat (pH 4). Ils ont montré la sous-estimation de la capacité de la neutralisation acide ainsi que celle de la mobilisation des éléments métalliques à partir de différents échantillons (sédiments, sols et déchets miniers) lors d'une procédure de 24 h. Leurs travaux illustrent l'influence de la nature du matériau sur le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre.

¹⁰³ **Kosson** D.S. et al. Environmental Engineering Science. 19, 159-204, 2002.

¹⁰⁴ **Janusa** M.A. et al. Microchemical Journal, 59, 326-332, 1998.

¹⁰⁵ **Halim** C.E. et al. Journal of Hazardous Materials, B103. 103, 125-140, 2003.

¹⁰⁶ **Townsend** T. et al. A guide to the use of leaching tests in solid waste management decision making. 2003.

¹⁰⁷ **Paschke** A. et al. Acta Hydrochimica & Hydrobiologica, 27, 223-229, 1999.

Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de la taille des particules et de leur distribution dans le matériau considéré. La réduction de la taille des particules est quasiment toujours préconisée lors des essais de lixiviation. La problématique majeure liée à la taille des particules préconisée dans les tests de lixiviation réside dans le manque de précision sur la classe granulométrique considérée. *Zandi et al. (2007)*¹⁰⁸ ont d'ailleurs montré que la classification d'un laitier de la métallurgie du plomb conformément à la législation européenne est différente selon la prise en compte, ou non, de la fraction fine. *Halim et al. (2003)*¹⁰⁵ soulignent l'importance du choix de la granulométrie pour l'estimation du relargage des éléments métalliques : la réduction de la taille des particules pouvant impliquer une surestimation du relargage. Le choix doit donc être fait en fonction de la future utilisation du matériau, notamment la granulométrie concernée selon *Haudrechy et al. (2006)*¹⁰⁹.

b) Taille des particules

Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de la taille des particules et de leur distribution dans le matériau considéré. La réduction de la taille des particules est quasiment toujours préconisée lors des essais de lixiviation.

La diminution de la taille des particules permet de diminuer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre (ex. *Wahlström, 1996*¹¹⁰; *Kosson et al. 2002*¹⁰³), ce qui s'avère utile pour des essais de lixiviation utilisés en routine. Cependant, dans le cas de certains matériaux, tels que les laitiers et scories, la réduction de la taille des particules peut engendrer la formation de surfaces plus réactives (*Wahlström, 1996*¹¹⁰; *Haudrechy et al. 2006*¹⁰⁹).

c) Rapport liquide/solide (L/S)

L'étude de l'influence du rapport liquide/solide (L/S) est indispensable lors de la caractérisation du comportement du matériau solide à la lixiviation ce qu'ont trouvé *Kosson et al. 2002*¹⁰³; et *Van der Sloot et al. (2003)*¹¹¹. Cette étude peut être réalisée soit

¹⁰⁸ **Zandi** M. et al. Environmental Monitoring & Assessment, 131, 509-526, 2007.

¹⁰⁹ **Haudrechy** P. Thiry M. Madé B. Lixiviation des laitiers, CTPL, 89/90, 20-27. 2006.

¹¹⁰ **Wahlström** M. Science of the Total Environment, 178, 95-102. 1996.

¹¹¹ **Van der Sloot** H.A. et al. Conference proceedings, Dundee. 769-790, 2003.

en batch, soit en colonne (Kosson et al. 2002¹⁰³). La comparaison des deux méthodes a fait l'objet de différentes études menées sur plusieurs types de déchets solides (tableau III.1¹¹²). Ces études montrent que les informations apportées par les deux méthodes sont différentes. D'un point de vue général, la comparaison des deux méthodes montre une sous-estimation du relargage des éléments métalliques lors des essais en batch. De plus, l'influence du rapport L/S pour de faibles valeurs n'est accessible qu'avec de l'utilisation de colonnes (Fällman et Aurell, 1996¹¹³ ; Sloot et al. 2001¹¹⁴ ; Meza et al., 2008¹¹⁵).

¹¹² Priscilla P. Thèse de doctorat. Université de limoges. 2009.

¹¹³ Fällman A.M. et al. Science of the Total Environment. 178, 71-84, 1996.

¹¹⁴ Sloot V. D. H.A. et al. Waste Management. 21, 221-228. 2001a.

¹¹⁵ Meza S.L. et al. Waste Management. 28, 1853-1867, 2008.

Zandi et Russell (2007)¹⁰⁸ présentent une classification des éléments en deux groupes (Figure III.1) : le Type I correspond aux éléments dont la quantité lixiviée ne dépend pas du rapport L/S (disponibilité : dissolution/précipitation) et le Type II correspond aux éléments dont la mobilité est fonction du rapport L/S (solubilité). De manière générale, la quantité lixiviée devient indépendante du rapport L/S lorsque celui-ci est supérieur à 50.

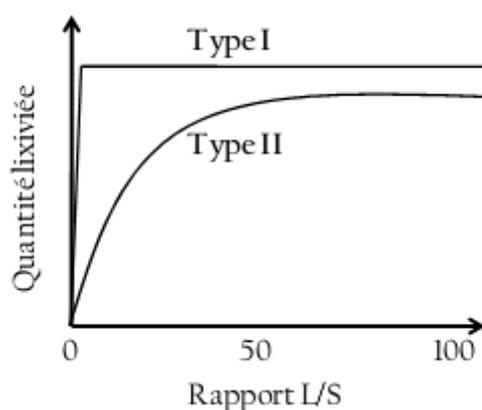


Figure III.1 : Classification du comportement à la lixiviation des éléments en fonction du rapport L/S.¹⁰⁸

Zandi et Russell (2007)¹⁰⁸ ont comparé les quantités lixiviées de plusieurs éléments (B, Be, Ca, Cr, K, Mo, Na, Sr et Zn) à partir de cendres volantes. Lorsque les résultats sont présentés en concentration ($\mu\text{g/L}$), la mobilité de Cr, K, Mo et Sr ne dépendent pas du rapport L/S tandis que si les résultats sont exprimés en quantités mobilisées ($\mu\text{g/kg}$), le rapport L/S influence le résultat. Ils ont conclu que la mobilité est contrôlée par la disponibilité de ces éléments. De la même manière, la mobilité de B, Be, Ca, Na et Zn dépend du rapport L/S lorsque les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/kg}$ tandis qu'elle semble ne pas en dépendre lorsque les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/L}$. Ils concluent alors à une mobilisation de ces éléments contrôlée par leur solubilité.

On peut conclure par le biais de cette étude que les résultats obtenus lors des tests de lixiviation peuvent être exprimés par rapport à la concentration de l'espèce dans le lixiviat (mg/L) ou par rapport à la quantité relarguée à partir du matériau (mg/kg). Le choix est établi en fonction des informations recherchées : l'expression en mg/L permet la comparaison de la solubilité des différents éléments tandis que l'expression en mg/kg permet la détermination de la disponibilité de l'espèce.

d) Le pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants contrôlant le relargage des éléments métalliques. De ce fait, son influence sur le comportement à la lixiviation des déchets et co-produits a été largement étudiée (ex. *Fällman et Aurell, 1996*¹¹³; *Sloot et al. 1996*¹¹⁶; *Fällman (1997)*¹¹⁷; *Al-Abed et al.(2006)*¹¹⁸; *Ganne et al. (2006)*¹¹⁹; *Sloot et al., (2007)*¹²⁰; *Cappuyens et Swennen (2008)*¹²¹; *Vítková et al. (2009)*¹²²).

Par exemple, *Vítková et al. (2009)* ont étudié les caractéristiques de lixiviation des scories et cendres volantes provenant de la fonte de cuivre et de cobalt dans la Copperbelt en Zambie. Le rejet de contaminants métalliques en fonction du pH et de l'influence des particules fines et / ou le temps de lixiviation ont été étudiés. Trois types d'échantillons de laitier ont été préparés afin d'évaluer l'effet des paramètres étudiés sur la lixiviation des métaux. Les cendres volantes ont été soumises à 48 h et 168 h d'expériences. Les plus fortes concentrations de contaminants sont généralement libérées dans la région de pH acide. La présence de particules fines a augmenté les concentrations de métaux dans les lixiviats des scories (par exemple, 655 mg Cu kg⁻¹ à 1100 mg Cu kg⁻¹ à pH 4). Une libération importante de métaux à partir des cendres volantes a été observée à un pH de 5 à 12, présentant une tendance caractéristique sous forme de U. De différences légères sont produites entre 48-168h de lixiviation de Co, Cu, Pb et Zn, en indiquant les conditions quasi-équilibre au sein du système.

L'étude de *Zou et al. (2009)*¹²³ porte également sur les conditions d'élimination des métaux des sols à l'aide d'EDTA, y compris le type de l'EDTA, le temps de réaction, le pH, la dose, la température, l'agitation, l'ultrason et le nombre d'extractions. Pour As, Cd, Cu, Pb et Zn, l'ordre d'efficacité d'élimination est le suivant: H₄-EDTA > Na₂EDTA > (NH₄)₂EDTA. A des concentrations faibles en EDTA l'élimination augmente

¹¹⁶ **Sloot** V. D. H.A. et al. Science of the Total Environment. 178, 111-126, 1996.

¹¹⁷ **Fällman** A.M. Environmental Science & Technology. 31, 735-744, 1997.

¹¹⁸ **Al-Abed** S. R. et al. Science of the Total Environment. 364, 14-23, 2006.

¹¹⁹ **Ganne** P. et al. Science of the Total Environment. 356, 69-85, 2006.

¹²⁰ **Sloot** V. D. H.A. et al. Journal of Hazardous Materials. 141, 354-369, 2007.

¹²¹ **Cappuyens** V. et al. Journal of Hazardous Materials. 158, 185-195, 2008b.

¹²² **Vítková** M. et al. J. Journal of Hazardous Materials. 167, 427-433, 2009.

¹²³ **Zou**, Z. et al. Environ. Pollut. 157, 229-236, 2009.

progressivement avec l'augmentation de la dose tandis qu'au-dessus de 0.4 mmol / g seulement une petite augmentation de l'efficacité d'extraction a été observée. L'EDTA induit un processus en deux étapes comprenant une désorption rapide dans la première heure, et une libération progressive dans les heures suivantes. L'efficacité de l'extraction de métaux diminue avec l'augmentation du pH dans l'intervalle de 2-10. Les extractions consécutives en utilisant de faibles concentrations étaient plus efficaces qu'une simple extraction avec de l'acide EDTA même si la dose d'EDTA est élevée.

De manière générale, les éléments considérés vont présenter un comportement différent selon leur spéciation chimique (Figure III.2). En effet, l'influence du pH diffère selon s'il s'agit d'une espèce cationique, anionique ou amphotère. La spéciation des EM dépend également des réactions de dissolution/précipitation et de complexation susceptibles d'intervenir.

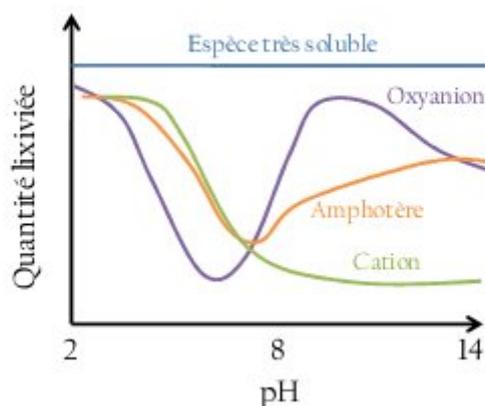


Figure III.2 : Evolution des quantités lixiviées des différentes espèces potentiellement relarguée en fonction du pH. ¹⁰⁵

e) Potentiel rédox

Pratt et al. (2007) ¹²⁴ ont mené une étude sur l'optimisation des filtres contenant des laitiers pour adsorber le fer et le phosphore des eaux usées. L'utilisation de dithionite de sodium en tant qu'agent réducteur leur a permis d'étudier l'influence du potentiel d'oxydoréduction sur l'efficacité de ces filtres. Des conditions acides et réductrices (pH = 4.5 et Eh = -156 mV référence Pt/Ag-AgCl) entraînent la mobilisation de 95 % de P et 25 % de Fe. Cette étude souligne l'importance du potentiel redox dans les mécanismes de rétention/relargage des éléments métalliques à partir de laitiers. D'un point de vue plus

¹²⁴ Pratt Q et al. Environmental Science and Technology, 41, 6585-6590, 2007.

général, différentes études, menées essentiellement sur des sols et sédiments, ont montré que le potentiel rédox influençait de manière non négligeable la mobilité des éléments métalliques (Tableaux III.2)¹¹².

Certains micro-organismes sont susceptibles de créer des conditions anoxiques. *Quantin et al. (2001)*¹²⁵ ont montré que la dissolution des (oxy)hydroxydes de fer et de manganèse pouvait être provoquée par une activité bactérienne (respiration anaérobie ou fermentation), entraînant la mobilisation des éléments métalliques associés. *Desjardin et al. (2002)*¹²⁶ ont utilisé une souche de bactéries isolée d'un sol contaminé. L'activité bactérienne permet alors de réduire la mobilité et la toxicité du Cr (VI).

Les procédés biologiques étant plus difficiles à mettre en œuvre.

Le Tableau (III.2)¹¹² présente différents travaux où l'influence du potentiel d'oxydoréduction (imposé par ajout d'un agent réducteur ou par insufflation de gaz) sur la mobilité des éléments métalliques a été étudiée. Les résultats de ces différentes études aboutissent à une même conclusion : la mobilité des éléments métalliques augmente en milieu réducteur et ce d'autant plus que le pH est acide. En effet, ces conditions favorisent la dissolution des phases porteuses des éléments métalliques conduisant à leur mobilisation.

¹²⁷ Orsat S. Diplôme de recherche appliquée de l'université de franche-comté. 1995.

¹²⁵ Quantin C. et al. Biogeochemistry, 53, 323-340, 2001.

¹²⁶ Desjardin V. et al. Waste management, 22, 195-200, 2002.

¹²⁷ Orsat S. Diplôme de recherche appliquée de l'université de franche-comté. 1995.

III. 4.3 Techniques d'extraction des métaux sous champ électrique

Le sol est un milieu complexe qui contient essentiellement une phase aqueuse et une phase solide. D'après *Orsat (1995)*¹²⁷, l'application d'un champ électrique à la décontamination des sols est envisageable si la phase solide est conductrice comme dans le cas des argiles grâce à leurs propriétés d'échange d'ions.

Le sol peut contenir en plus des argiles, des substances organiques qui lui confèrent des propriétés complexantes. Parmi ces dernières, on trouve en petite quantité des substances humiques, polymères qui comportent des groupements phénoliques et carboxyliques.

a) L'électrocinétique¹²⁸

L'électrocinétique est un procédé considéré comme adapté au traitement des pollutions minérales, bien qu'il soit aussi applicable à certains polluants organiques, de par leur solubilité dans l'eau ou leur caractère polaire (comme le phénol). Son réel développement (il est en effet déjà utilisé aux Pays-Bas et aux USA) nécessite d'importants efforts de recherche permettant non seulement une optimisation énergétique (sans doute un des points clés de l'essor du procédé), mais d'une manière générale une modélisation capable d'aider à l'optimisation de l'ensemble du procédé (utilisation des réactifs, temps de traitement ...).

Durant les années 30, l'intérêt de l'utilisation du potentiel électrique pour les sols fut clairement établi. *Puri et Anand* en 1936 ont testé la faisabilité de l'application d'un potentiel électrique à travers un sol pour l'élimination des ions sodium dans le but d'améliorer la qualité du sol (*Bruch et Lewis, 1973*)¹²⁹.

*Casagrande, (1949)*¹³⁰ était le pionnier de la découverte de l'effet de l'électrosmose sur l'assèchement des sols à pores de faibles tailles. Il a utilisé cette technique pour la stabilisation des masses des polluants dans le sol au moment où les procédés classiques ont

¹²⁸ **Benhadji** A. Mémoire de Magister. Université de M'hamed Bougara. Boumerdes. 2008.

¹²⁹ **Bruch** J.C. et al. Journal of Environment, Planning and pollution Control. 4, 50-56, 1973.

¹³⁰ **Casagrande** L. Geotechnique. 1, 159-177, 1949.

échoués.

Quelques années plus tard, *Bruch et Lewis (1973)*¹²⁹ avaient proposé d'élargir les privilèges des phénomènes électrocinétiques au contrôle des sols pollués à faible perméabilité hydraulique, en se basant sur des considérations théoriques.

En 1980, le déplacement des espèces métalliques dans le sol sous l'action du champ électrique a été présenté pour la première fois par *Segall et al. (1980)*¹³¹ qui a testé l'assèchement des sols in situ afin d'évaluer la capacité de la technique et dans ces eaux éliminées par assèchement, existaient plusieurs métaux lourds. La majorité des travaux de recherches scientifiques sur la technique fut publiée après les années 80, tels que les travaux de *Dutch compagnie géotechnique*¹³² après ceux de *State Université de Lousiana*¹³³, *Lehigh University*¹³¹ et les travaux appartenant à *Massachusetts Institute of technology*¹³⁴.

Le nombre de travaux de recherches sur la technique électrochimique appliquée aux sols pollués fut inférieur à 20 articles dans les années 80. Mais durant les années 90 plus de 400 publications ont apparu dans les différentes revues¹²⁸.

Concernant les échantillons de boues traitées par cette nouvelle technique, nous citons les travaux de *Kim et al. (2002)*¹³⁵ qui ont étudié une boue issue d'une digestion anaérobie prise à partir d'une station urbaine de traitement d'eaux usées à « Kwangju » en Koré; pour l'élimination de quelques éléments métalliques comme le cadmium, chrome, cuivre et le plomb. L'expérience a été menée dans une cellule à trois compartiments sous un courant électrique continu de 2 A pendant 120 heures. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité de la récupération des métaux lourds dépend de la nature de la fraction où chaque métal existe ; les fractions à liaisons fortes

¹³¹ **Segall** B.A. et al. J. Geotech. Engrg.Div., ASCE. 106, 1148-1152, 1980.

¹³² **Lageman** R. et al. Theory and Practis of Electro-remediation. NATO/CCMS Study. Denmark, 95-102, 1989.

¹³³ **Acar** Y.B. et al. J. Environ. Sci. Health. A 25, 687-714. 1990.

¹³⁴ **Probstein** R.F et al. Science. 260, 498-503, 1993.

¹³⁵ **Kim** S-O et al. Water Research. 36, 4765-4774, 2002.

telles que la fraction organique et résiduelle ont un faible rendement pour la récupération des métaux.

Wang *et al.* (2004)¹³⁶ ont également testé la méthode électrocinétique pour le traitement d'une boue déshydratée issue d'une digestion anaérobie à partir d'une station d'épuration d'eaux usées industrielles concentrées en métaux lourds suivants : zinc, cuivre, chrome, nickel, arsenic et le plomb. Le processus électrocinétique qu'a subit cette boue (acidifiée avec de l'acide nitrique pendant 24 heures) a duré sept jours sous un gradient électrique de 1.25 V.cm^{-1} . Le rendement de récupération est de l'ordre suivant : $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Pb}$ avec 67.8 % de rendement de récupération du chrome.

Des études réalisées par Yuan *et al.* (2006)¹³⁷ ont traité une boue issue d'une station d'épuration d'eaux usées industrielles en Taiwan par le procédé électrocinétique utilisant un gradient de potentiel constant de 1.25 V.cm^{-1} pendant cinq jours pour la récupération du chrome, cuivre, fer, nickel, plomb et le zinc utilisant l'eau, dodecylsulfate de sodium (SDS) et l'acide citrique en tant qu'agents lixivants. Le rendement de récupération des métaux avec les lixivants cités auparavant est respectivement 11-60 %, 37-77 % et 43-78%. Le rendement le plus élevé pour la récupération des métaux est celui utilisant l'acide citrique selon l'ordre suivant : $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cr}$; avec un rendement de 53 % pour le chrome. Il a été remarqué que le pH du réservoir cathodique n'a pas été affecté par la production des hydroxydes (OH^-) à cause de l'acidité de l'acide citrique.

L'extraction électrocinétique a été testée pour l'élimination du plomb à partir d'un sol algérien contaminé par S. Amrate et D.E. Akretche (2005)¹³⁸. À cet effet, un réactif chélateur (EDTA, 0.1 M) a été injecté dans le catholyte. Cette procédure devrait permettre d'améliorer le processus de désorption du contaminant et la formation de nouvelles espèces mobiles chargées négativement. Un modèle mathématique basé sur la théorie de Nernst-Planck a également été développé pour prédire l'évolution de la distribution de plomb dans le sol comme une fonction du temps. Les résultats de

¹³⁶ Wang J.Y et al. Water Science and Technology. 50, 205-211, 2004.

¹³⁷ Yuan C et al.. Chemosphere. 65, 88-96, 2006.

¹³⁸ Amrate S. et al. Chemosphere. 60, 1376-1383, 2005.

plusieurs expériences menées sur différentes durées (10, 20 et 40 jours) ont montré l'importance l'efficacité du traitement de la pollution de l'âge et de la spéciation des contaminants tels que déterminés par extraction chimique séquentielle.

b) la remédiation électrodialytique

*Jensen et al. (1994)*¹³⁹ ont mené une étude sur un sol pollué par les produits d'une usine de renouvellement d'accumulateurs dans la république Tchèque. Ils ont utilisé une cellule d'électrodialyse à trois compartiments. Une membrane échangeuse d'anions de type Ionics (Inc 204-SXZR-386) sépare le compartiment anodique du compartiment sol, et une membrane échangeuse de cations de type Ionics (Inc 61 CZL 386) sépare le compartiment sol du compartiment cathodique. Les compartiments anodique et cathodique sont reliés entre eux et 1L d'une solution de nitrate de sodium à 0.01 M y circule. Le pH y est maintenu constant à une valeur inférieure à 2. Le volume du compartiment sol est de 12.6 cm³ et la taille des particules du sol varie de 0.25 à

1 mm. L'intensité de courant appliquée aux bornes du pilote est de 5 mA sur un temps de 120 à 130 h. Les taux d'extraction des éléments étudiés sont de 71- 99 % pour le zinc, 1 à 44 % pour le cuivre, de 2 à 44 % pour le fer en fonction des conditions opératoires (pH = 1.6 ou 2 ou 2.2). Les ions calcium et magnésium sont transférés dès le début de l'expérience. Alors que la charge transportée par le fer, le zinc et le cuivre ne dépasse pas les 7 % dans chacune des expériences, celle du cadmium est de l'ordre de 50 % et celle du magnésium de 10 %. En outre, une augmentation du pH à 2.2 de la solution électrolytique favorise le transfert du cuivre.

*Li et al. (1996)*¹⁴⁰ ont réalisé une étude, dans laquelle ils ont utilisé un modèle de sol (un sable fourni par Kebo Lab. AB, stockholm) dopé en cuivre à une teneur de 300 mg kg⁻¹. Une masse de sable de 435 g à l'état sec est introduite dans un tube en verre d'une longueur de 30 cm et de 35 mm de diamètre connecté à l'anode d'un côté et à une colonne remplie d'une solution de nitrate de potassium à 0.01 M à pH 6.9 de l'autre côté. Une membrane échangeuse de cations de type CMV est placée entre la colonne remplie de la solution conductrice et le compartiment cathode contenant la même solution et à 7 cm de la cathode. Six essais ont été effectués dans les mêmes

¹³⁹ Jensen J.B. et al. Environ. Technol. 15, 1077-1082, 1994.

¹⁴⁰ Li Z. et al. Journal of contaminant hydrology. 22, 241-253, 1996.

conditions opératoires sauf spécification. Une tension constante de 30 V a été appliquée sur 180 heures d'expérience. Une seconde membrane échangeuse d'ions du type CMV a été placée pour l'essai 6 à l'interface solution conductrice – sable. Au cours de ces essais un taux d'extraction de cuivre de 90 % a été atteint.

*Hansen et al. (1997)*¹⁴¹ ont étudié la possibilité de dépolluer un sol contaminé par les produits de traitement du bois contenant les éléments suivants : Cu, Cr, As. Le sol étudié présente une teneur initiale en cuivre de 1400 mg kg⁻¹ et un taux d'humidité de 17 %. Dans cette étude on a réalisé deux séries d'essai avec une cellule d'électrodialyse constituée de cinq compartiments. La première a été réalisée en plaçant le sol entre deux membranes en papier filtre (les compartiments électrodes sont séparés des compartiments adjacents au sol par une membrane échangeuse de cations côté anodique et une membrane échangeuse d'anions coté cathodique). La deuxième série d'essais a été réalisée en plaçant le sol entre deux membranes échangeuse d'ions (une membrane échangeuse d'anions côté anodique et une membrane échangeuse de cations côté cathodique). Les compartiments de la cellule d'électrodialyse sont alimentés avec 1L de solution à 0.01 M (NaNO₃ + HNO₃) de pH inférieur à 2. La masse totale de sol introduite est de 125 g et le type de membranes utilisées est l'Ionics, Inc CR67-HMR 412 pour la membrane échangeuse de cations et l'Ionics, Inc AR204 SXZR 386 pour la membrane échangeuse d'anions. L'intensité de courant appliqué est de 1.5 mA soit 0.12 mA.cm⁻² en densité de courant sur 12 et 32 jours d'expérience. Après chaque expérience, le sol est découpé en quatre parties de 1.5 cm de long et est analysé. Les premiers essais révèlent un taux d'extraction du cuivre de 80 % sur 12 jours (un palier d'extraction du cuivre est obtenu sur 9 à 10 jours d'expériences dans le compartiment receveur cathodique). Le même taux d'extraction est obtenu en 32 jours tandis que pour la seconde série d'essais, un taux d'extraction de 95 % est obtenu dans la première partie anodique du sol sur 12 jours d'expérience et une accumulation de cuivre a été observée dans la région cathodique. Cette accumulation de cuivre se poursuivant sur 32 jours d'expérience a induit une épuration de 95 % en cuivre dans la partie 3 et 4 du sol. Ainsi, il apparaît au travers de ces résultats que la technique électromembranaire est également efficace pour la décontamination de ce sol en comparaison avec la technique classique.

¹⁴¹ Hansen H.k. et al. Separation Science and Technology. 32, 15, 2425-2444,

En 1997, *Hansen et al.*¹⁴² ont aussi testé la remédiation électrodialytique pour différents types de sol. En effet, ils ont étudié à la fois un sol provenant d'une aire de stockage de conservation de bois (Cu : 1400 mg kg⁻¹, Cr : 330 mg kg⁻¹), un autre échantillon prélevé d'un site industriel contenant spécialement du Hg : 6815 mg Kg⁻¹, et un échantillon provenant d'un site à proximité d'une usine de transformation des métaux (Cu:3200, Pb : 830, Zn: 2400 mg kg⁻¹).

En traitant un sol pollué par le cuivre (1360 mg kg⁻¹) par la méthode électromembranaire, *Ottosen et al.*¹⁴³ en 1997 ont montré qu'avec des densités de courant comprises entre 0.1 et 0.2 mA.cm⁻², le taux de récupération de ce métal augmentait avec les valeurs croissantes du courant. Au bout de 72 jours de traitement, la teneur résiduelle du cuivre était inférieure à 100 mg.kg⁻¹. Cependant, le courant électrique produit également la dissociation de l'eau aux interfaces des membranes, selon l'étude effectuée par *Ottosen et al. (1997)*¹⁴³.

En effet, un profil acide est remarqué à l'interface anodique permettant ainsi une dissolution et la mobilisation des métaux, tandis qu'à l'interface cathodique, le milieu est alcalin induisant la formation des hydroxydes qui peuvent s'adsorber sur les membranes et provoquer l'élévation de la résistance électrique du système (*Puppala et al. (1997)*)¹⁴⁴.

La réussite de la technique a incité l'équipe danoise par *Ottosen et al. (2000)*¹⁴⁵ à généraliser le procédé à différents types de solides. Ce travail a concerné les déchets municipaux d'incinération composés de quelques métaux lourds (Cd, Zn, Pb, Cu, et Cr) et leurs traitements avec une solution constituée de 1.25 % d'ammoniaque et de 0.25 M de citrate d'ammonium avec un rapport liquide/solide égal à 7.5. Au bout de deux semaines de remédiation électrodialytique, l'élimination des métaux concernés n'était pas uniforme

¹⁴² **Hansen** H.K. et al. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 70,67-73, 1997.

¹⁴³ **Ottosen** L.M. et al. Environmental Science and Technology. 6, 1711-1715, 1997.

¹⁴⁴ **Puppala** S.K. et al. Journal of Hazardous Materials. 55, 203-220, 1997.

¹⁴⁵ **Ottosen** L.M. et al. Journal of Applied Electrochemistry. 30, 1199- 1207, 2000

(Pedersen, 2002 ; Ferreira et al. 2005) ^{146,147} .

Sabba et Akretche (2006) ¹⁴⁸ ont examiné une nouvelle méthode d'extraction de cuivre de son minerai. La technique envisagée de remédiation du sol, basée sur des processus électrocinétiques, consiste en la dissolution du cuivre par une solution d'ammoniaque à l'aide d'un champ électrique. Le minerai est mélangé à une solution de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et il est inséré dans un compartiment cellulaire entre deux membranes échangeuses d'ions. Puis le système se comporte comme un électrodialyseur où le minerai et la solution sont déminéralisés. En outre, l'ammonium traverse la membrane à partir d'un compartiment adjacent pour augmenter la dissolution donnant lieu à 98% de rendement d'extraction après 400 h. Le rôle du courant et les mécanismes de transport ont été examinés par ce procédé intéressant qui réduit le nombre d'unités d'opération et permet d'économiser de l'énergie par le fait qu'il ne nécessite pas de pression d'oxygène pour un lessivage alcalin.

Dans un autre travail de Sabba et Akretche ¹⁴⁹, on a montré qu'un champ électrique peut remplacer le rôle d'un oxydant dans un procédé de lixiviation. Des gradients qui apparaissent lors de l'électrolixiviation (electroleaching), à savoir du pH et de la conductivité, améliorant le transport d'ions dans le processus, ce qui a donné lieu à de bons rendements d'extraction. L'utilisation des membranes permet un processus de sélection lorsque deux unités d'exploitation sont combinées en une seule étape.

La technique électrodialytique de traitement des déchets solides, a aussi été appliquée à des cendres de bois par Pedersen (2003) ¹⁵⁰. Tous ces travaux ont indiqué que le taux d'élimination dépend de la densité de courant imposée et la quantité d'agent de dissolution introduit dans le compartiment central. Cette dernière quantité s'exprime en rapport liquide/ solide.

¹⁴⁶ Pedersen A.J. Journal of Hazardous Materials. 95, 185-198, 2002.

¹⁴⁷ Ferreira C. et al. Engineering Geology. 77, 339-347, 2005.

¹⁴⁸ Sabba N. et al. Selective Minerals Engineering. 19, 123-129, 2006.

¹⁴⁹ Sabba N. et al. Desalination. 193, 422-425, 2006.

¹⁵⁰ Pedersen A.J. Biomass and Biotechnology. 25, 447-458, 2003.

III.4.4. Travaux sur l'élimination des métaux lourds en utilisant les micro-ondes

La lixiviation en batch est devenue une méthode largement utilisée pour extraire les métaux des minerais de qualité faible. La simplicité du processus de lixiviation et les faibles coûts d'investissement et d'exploitation sont les principaux moteurs. Cependant, en général les inconvénients de la lixiviation sont les faibles taux de récupération et les longues durées d'extraction. À cet égard, la perméabilité des roches est une condition essentielle pour que cette technologie soit fiable. Le but de l'étude de *Schmuhl et al. (2011)*¹⁵¹ est de déterminer si l'efficacité de lixiviation en batch peut être améliorée par l'introduction de micro fractures et les fissures dans le minerai par l'application d'énergie micro-ondes à haute puissance, ce qui a déjà été montré pour améliorer la fragmentation. Cet article présente l'effet des micro-ondes sur l'extraction du cuivre lors de la lixiviation. L'étude montre que pour un minerai à faible teneur contenant des phases de sulfures finement disséminés, le prétraitement des particules de minerai dans un champ de micro-ondes à haute intensité augmente l'extraction de cuivre plus que dans le cas de minerai non traité. Il a été suggéré que les micro-ondes appliquées avant le traitement augmente la surface interne des particules de minerai en créant des fractures le long des joints de grains, de manière à exposer les phases minérales cuprifère verrouillés de la solution à la lixiviation. Il est proposé que le lessivage des phases minérales exposées permette d'améliorer l'extraction du cuivre par rapport au lessivage des particules de minerai non traitées. En outre, l'addition d'agents mouillants augmente l'extraction du cuivre, par rapport à des échantillons de particules à micro-ondes de minerai prétraitées et lessivées sans agents mouillants. L'influence des prétraitement aux micro-ondes sur la récupération sur le temps de séjour de lixiviation en batch d'un minerai à faible teneur, avec des phases de sulfures finement disséminés, a été aussi discutée.

Le catalyseur de platine / rhénium bimétallique est largement utilisé dans les processus de reformage pour la production de carburants à indice d'octane élevé. Ce catalyseur usé contient 0.2 % de Pt, Re et 0.43 % d'autres impuretés. Le travail de *Jafarifar et al. (2005)*¹⁵² ont étudié deux méthodes alternatives de lixiviation pour l'échantillon de catalyseur usé. Dans la première méthode de l'échantillon a été chauffé

¹⁵¹ **Schmuhl R** et al. Hydrometallurgy. 108, 157–164, 2011.

¹⁵² **Jafarifar D.** et al. Hydrometallurgy. 78, 166–171, 2005.

à reflux avec de l'eau régale un rapport liquide / solide de 5 à 2.5 h. Dans le second cas, le rayonnement des micro-ondes a été utilisé avec une puissance de 150 W à l'eau régale à un rapport liquide / solide de 2 à 5 min. Après le lessivage, le platine a été séparé du rhénium et récupéré sous forme exachloroplatinate diammonium avec des récupérations de 96.5 % et 98.3 %. Le rhénium a été récupéré comme perrehenate de potassium par récupération de 94.2 % et 98.9 %, respectivement, dans ces méthodes.

Deux méthodes de lixiviation ont été utilisées par *Bayca (2013)*¹⁵³ pour étudier les réactions de lixiviation colémanite. Tout d'abord, le procédé de lixiviation acide classique a été effectué en utilisant un réacteur en verre à la pression atmosphérique, le lessivage dans un bain d'eau. Deuxièmement, la lixiviation acide à micro-ondes a été réalisée en utilisant le réacteur en verre dans un four à micro-ondes modifié. La caractérisation du sol colémanite a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par fluorescence X (FRX) et l'analyse chimique. Une étude a été faite sur l'influence du rapport solide / liquide, la vitesse d'agitation, la concentration en acide, la puissance micro-ondes, le temps de réaction et la température de réaction sur la récupération de lixiviation de l'oxyde de bore. Les résultats de la lixiviation acide classique méthode ont été comparés à la lixiviation à micro-ondes méthode. La cristallisation du gypse a été étudiée en ce qui concerne l'obtention d'acide borique à haute pureté à des concentrations différentes en utilisant la lixiviation acide à micro-ondes, dans laquelle la totalité des ions calcium dans la phase liquide ont été incorporés dans les cristaux de gypse. L'efficacité optimale de lixiviation pour les méthodes sans micro-onde et avec micro-onde était de 99.82 % et 99.9 % respectivement.

Le travail de *Krishnan et al. (2007)*¹⁵⁴ rapporte l'effet de l'irradiation des micro-ondes sur l'extraction du zinc dans un sphalérite (ZnS) / pyrrotine (FeS) concentré produit par flottation des résidus provenant des mines de plomb-zinc (Rampura Agucha en Inde). Ce matériau ne pourrait pas être traité économiquement par hydrométallurgie classique ou des méthodes pyrométallurgiques en raison de la faible concentration en zinc. Par conséquent, le lessivage assisté par les micro-ondes a été testé. Le lessivage du zinc dans l'acide sulfurique a été rapide avec une dissolution ≥ 90 % après 6 min. En

¹⁵³ Bayca S. U. Separation and Purification Technology. 105, 24–32, 2013.

¹⁵⁴ Krishnan K. H. et al. Hydrometallurgy. 89, 332–336, 2007.

présence de l'irradiation micro-onde la dissolution du zinc a augmenté à 96% après 16 min. La dissolution du fer a augmenté jusqu'à 12 min d'irradiation, puis a diminué en raison des précipitations. La consommation d'énergie pour la récupération Zn à 90 % environ était de 0.36 kWh / kg de concentré. La solution de lixiviation contient 50-55 g / L zinc et 18-20 g / L de fer qui pourrait être réduite à 0.54 g / L par précipitation de la jarosite.

*Al-Harashsheha et al. (2008)*¹⁵⁵ présentent une étude de la cinétique de lixiviation acide de purs cristaux de sphalérite dans le chlorure ferrique dans des conditions conventionnelles et sous micro-onde. Les effets de la vitesse d'agitation, la taille des particules, la concentration de chlorure ferrique et de la température ont été étudiés. L'analyse cinétique a montré que le processus est contrôlé par une réaction chimique avec une énergie d'activation de 44.8 kJ / mol. L'ordre de la réaction par rapport à la concentration en chlorure ferrique a été jugé à 0,62. L'effet des micro-ondes sur la lixiviation acide de sphalérite dans le chlorure ferrique a également été étudié. Une amélioration de la récupération du zinc a été observée ce qui était plus net à des conditions stagnantes (plutôt qu'agitée) par rapport à la lixiviation conventionnelle. Il a été suggéré que cette amélioration est due à des vitesses de chauffage plus élevées dans la solution de lixiviation sur les parois de la cuve de lixiviation.

Le rayonnement micro-onde a été utilisé pour l'intensification de la séparation magnétique et la lixiviation du minerai de Cu par *Lova's et al. (2003)*¹⁵⁶. La décomposition thermique due à l'interaction entre le rayonnement micro-onde et les minéraux sulfurés rend possible la séparation magnétique de la chalcopirite et faiblement magnétique tétraédrite. L'influence de l'énergie micro-onde sur l'extraction des composants du concentré dans la lixiviation de la chalcopirite a été étudiée .

¹⁵⁵ **Al-Harashsheha** M. et al. Chemical Engineering and Processing. 47, 1246–1251, 2008.

¹⁵⁶ **Lova's** M. et al. Separation and Purification Technology. 31, 291- 299, 2003.

¹⁵⁷ **Tekin** T. et al. Ultrasonics Sonochemistry. 8, 373–377, 2001.

¹⁵⁸ **Bilali** L. et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 73, 1–15, 2005.

L'ultrason est connu pour améliorer les réactions solide / liquide. Tekin et al. (2001)¹⁵⁷ traitent dans leur article la dissolution de la roche phosphatée dans l'acide nitrique, en l'absence et en présence d'ultrasons. Dans les deux cas, la réaction est du premier ordre par rapport à H^+ et l'énergie d'activation est égale à 16 kJ / mol. L'effet des ultrasons est présent dans un facteur exponentiel. Une relation empirique est proposée, qui se rapporte à la puissance constante de vitesse ultrason.

La pyrolyse par micro-onde de phosphate de roche a été étudiée par Bilali et al. (2005)¹⁵⁸. Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le chauffage à micro-ondes et de la décomposition de la roche phosphatée, les résultats obtenus par diverses techniques d'analyse sont présentés et comparés. Les courbes de pyrolyse ont montré que seulement le séchage de l'échantillon a lieu à des puissances de micro-ondes de moins de 400 W à la suite des pertes de relaxation des molécules d'eau. Pour des puissances proches de 700 W, les températures atteintes ont permis de décomposer deux matières organiques et minérales. Le rendement en huile est de l'ordre de celle obtenue par pyrolyse classique. La chromatographie en phase gazeuse ainsi que les spectroscopies IR et RMN ont montré que les huiles obtenues par pyrolyse à micro-ondes sont plus paraffinées que celles obtenues par chauffage conventionnel.

III. 5. Conclusion

Cette analyse bibliographique nous a permis d'apprendre plus sur les phosphates notamment les composés de cadmium dans les phosphates. Cette synthèse bibliographique a fait ressortir que les métaux sont éliminés du sol, des matériaux miniers et des déchets industriels par différentes méthodes. La calcination des roches de phosphate à environ 1100 °C permet de réduire fortement la teneur du cadmium. Cependant ce procédé est très coûteux. La teneur des métaux peut être réduite également par lixiviation. Plusieurs réactifs chimiques ont été testés tels que l'EDTA, NH₄Cl, CaCl₂, NaCl, HCl, HNO₃, l'acide citrique,...etc.

On a montré que l'extraction des métaux est influencée par différents paramètres tels que le temps de contact, la taille des particules, le pH, le rapport liquide/solide et la nature du réactif chimique utilisé pour l'extraction.

La méthode électrocinétique a aussi prouvé son efficacité pour dépolluer les sols ou les boues issues des stations d'épuration des eaux usées contaminés par les métaux lourds.

Les études réalisées jusqu'à présent ne traitent pas l'élimination des métaux lourds, particulièrement le cadmium, du minerai de phosphate naturel. A la différence des sols contaminés par les rejets industriels, le cadmium dans les phosphates existe dans des composés difficilement solubles par conséquent difficile à extraire. De plus, lors de l'extraction on doit surveiller la dissolution des phosphates (P₂O₅) qui ne doit pas être importante. Cette synthèse bibliographique nous a conduit à envisager la réalisation des études suivantes :

- 1) déterminer les proportions du cadmium dans les différentes phases du minerai de phosphate.
- 2) étudier l'extraction du cadmium du minerai de phosphate par lixiviation. dans le but d'éliminer le cadmium en profitant des avantages de cette technique.
- 3) étude de l'extraction du cadmium par une technique combinant les avantages de la lixiviation, de l'électrodialyse et l'électrocinétique.
- 4) étude de l'extraction du cadmium par une technique associant les micro-ondes à la lixiviation.

IV. GENERALITES SUR LES TECHNIQUES DE DEPOLLUTION ETUDIEES

IV.1. Introduction

On donne dans ce chapitre une description, et le principe général de la lixiviation, de l'extraction par micro-onde, de l'électrocinétique, et de la remédiation électrodialytique.

IV.2. La lixiviation

La lixiviation consiste en à la mise en contact d'une phase solide (minerais, concentré, sol, boue, etc.) et une phase liquide (réactifs). Selon la solution lixivante nous distinguons plusieurs types de lixiviations (lixiviation acide, lixiviation basique, lixiviation avec un agent complexant..). Le choix des agents lixiviant dépend de plusieurs facteurs dont la nature, la forme chimique dans laquelle se trouve le métal, la physico-chimie des matériaux, le coût des réactifs, etc (Benhdji, 2008)¹²⁸.

IV.2.1. Facteurs agissants sur la lixiviation

Le but de la lixiviation est la mise en solution des éléments métalliques. Pour y parvenir, plusieurs facteurs doivent être considérés. Les principaux paramètres qui ont une influence sur la solubilisation des métaux sont :

- Concentration de l'agent lixiviant,
- Température du milieu,
- Temps de contact entre les particules constituant la charge et le solvant,
- Vitesse d'agitation,
- Granulométrie,
- Concentration de l'agent oxydant ou réducteur,
- Densité de la matrice solide.

a) Influence du temps de contact

Le temps de contact a une influence sensible sur la mise en solution d'un élément métallique. Il doit satisfaire le rendement de récupération des métaux valorisables. En général le temps de contact nécessaire à l'obtention d'un équilibre est tributaire de la cinétique de lixiviation.

¹²⁸ Benhadji A. Mémoire de Magister. L'université de M'hamed Bougara Boumerdes. 2008.

b) Influence de la température

La température joue un rôle important dans les réactions hétérogènes. En effet, quel que soit le phénomène élémentaire contrôlant la vitesse, celle-ci augmente avec la température (sauf de rares cas où les conditions thermodynamiques deviennent défavorables). L'influence de la température sur la vitesse d'une réaction sera plus ou moins marquée suivant la nature du phénomène élémentaire qui contrôle cette vitesse. C'est ainsi que pour la diffusion interne dans un solide, la température est proportionnelle au coefficient de diffusion, et la relation entre eux est donnée par Stokes-Einstein :

$$D = \frac{RT}{6,28 N r \mu} \quad \text{Eq. (IV.1)}$$

Avec

D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),

T : température en K,

N : nombre d' Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$),

r: le rayon des grains (m),

μ : viscosité (Pa.s).

Pour une diffusion externe dans un film liquide, le coefficient de diffusion est exponentiel à la température :

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad \text{Eq. (IV.2)}$$

D_0 : coefficient de diffusion à $T = 298 \text{ K}$

E : énergie d'activation (J)

Le choix de la température doit être tel qu'on évite la formation des substances susceptibles de compromettre le bon déroulement de l'opération tel que la désorption du mélange gazeux qui modifie le caractère réducteur du mélange (Diggle (1973)¹⁵⁹, Jones et al. (1989)¹⁶⁰).

¹⁵⁹ Diggle J.W. Ed. Marcel Dekker Inc. New York, 1973.

¹⁶⁰ Jones D.A, Paul A.J.P. Hydrometallurgical reactor design and kinetics. 293- 306 1989

c) Cinétique de lixiviation

La lixiviation est un des types de réaction solide-liquide qui a fait l'objet de plusieurs travaux. Cependant, la multiplicité des systèmes réactionnels et les très abondants cas particuliers rendent difficile l'établissement d'une règle générale.

La réaction globale solide-liquide peut être décomposée en cinq étapes principales, lors qu'il n'y a pas intervention de gaz (*Barret (1973)*¹⁶¹, *Taylor (1995)*¹⁶²)

- Le transport des réactants de la masse de la solution à la surface du solide,
- L'adsorption du réactant à la surface du solide,
- Réaction chimique proprement dite à l'interface,
- La désorption du ou des produits de la réaction,
- Transport du ou des produits vers la masse de la solution.

L'une ou l'autre de ces étapes, peut contrôler la vitesse globale de la réaction, et la distinction est faite en se basant sur la valeur des énergies d'activation.

IV.3. Les micro ondes

IV.3.1 Historique

La découverte du phénomène d'échauffement par le rayonnement micro-onde date des années 1950. Elle a donné lieu à de très nombreuses applications industrielles (agroalimentaires et médicales).

Le chauffage par rayonnement micro-ondes constitue désormais un phénomène bien connu, c'est une technique qui s'est répandue plus rapidement dans le secteur des produits grand public que dans les milieux de l'industrie et de la recherche.

L'activation des synthèses chimiques par exposition aux micro-ondes se traduit par des réactions très rapides et des puretés accrues de produits par apport au chauffage traditionnel. En particulier, le couplage micro-ondes et réactions sans solvant s'avère être spécialement efficace en matière d'amélioration et de simplification des procédés (*Bram et al. (1992)*¹⁶³, *Mickel et al. (1991)*¹⁶⁴).

¹⁶¹ **Barret P.** Cinétique hétérogène. Paris, 1973.

¹⁶² **Taylor A.** Alta Metallurgical Services, Brisbane, Australia, 1995.

¹⁶³ **Bram G.** et al. Edit. K. Smith, F. Harwood and P. Hall, Chichester, England, 1992.

¹⁶⁴ **Mickel D.** et al. Chem. Soc. Rev.20, 1-47, 1991.

IV.3.2. Techniques et mise en œuvre des micro-ondes

IV.3.2.1 Les ondes électromagnétiques

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques qui couvrent, dans le spectre électromagnétique, la gamme des ondes allant de 1 mm jusqu'à 1 m avec des fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz, elles sont placées entre les ondes radios (10^8 Hz) et l'infrarouge (10^{12} Hz) (figure III.1).

La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz qui correspond à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm.

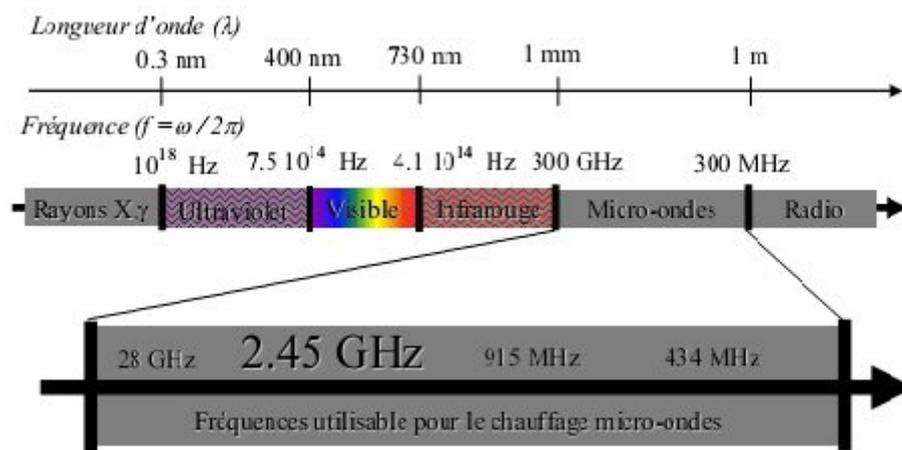


Figure IV.1: Spectre électromagnétique

Les ondes électromagnétiques résultent de la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique, se propageant dans l'espace et variant dans le temps (figure IV.2). La propagation de cette onde obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell. Elles sont le plus souvent générées par l'intermédiaire d'un magnétron (Loupy 1993) ¹⁶⁵.

¹⁶⁵ Loupy A. Spectra Analyse. 33,175-177, 1993.

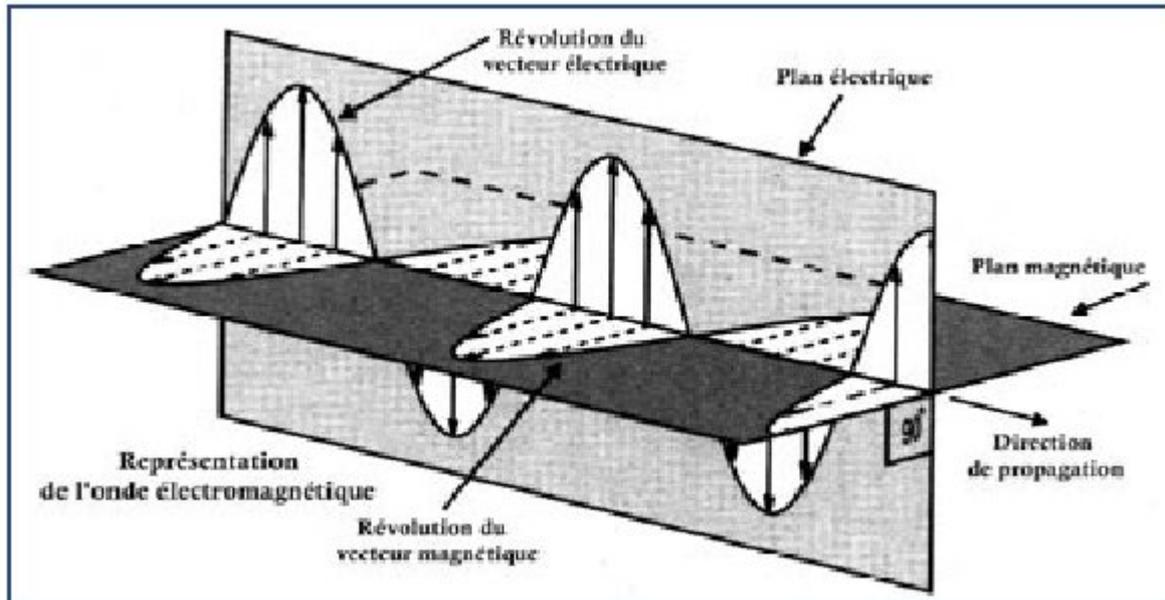


Figure IV.2. Les ondes électromagnétiques

IV.3.2.2 Description et fonctionnement du four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux : le générateur micro-ondes, le guide d'onde et la cavité micro-ondes (figure IV.3). Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide. Le plus habituel est le magnétron : c'est une diode thermoïonique composée d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ électrique continu. Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé.

Le guide d'onde permet de convoier et de guider les ondes émises par le magnétron. C'est un tube métallique ou conducteur cylindrique dont la section droite est limitée par un contour fermé pouvant contenir d'autres contours. Sa génératrice sera choisie comme axe de propagation. Deux modes de propagation peuvent exister : le mode TM (transverse magnétique), ou bien, le mode TE (transverse électrique).

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert au matériau à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Deux grandes catégories d'applicateurs existent : monomode et multimode. Un applicateur est dit monomode lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ.

L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois et donne lieu à des ondes stationnaires. L'applicateur monomode permet le contrôle précis du champ électrique. Il est réservé aux matériaux de petit volume. L'applicateur multimode est une cavité suffisamment grande pour qu'il existe plusieurs types de configurations de champ. Le champ électrique n'est pas stable, comme dans une cavité monomode, et sa distribution varie. Ce type d'applicateur permet de traiter dans des volumes importants, des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu.

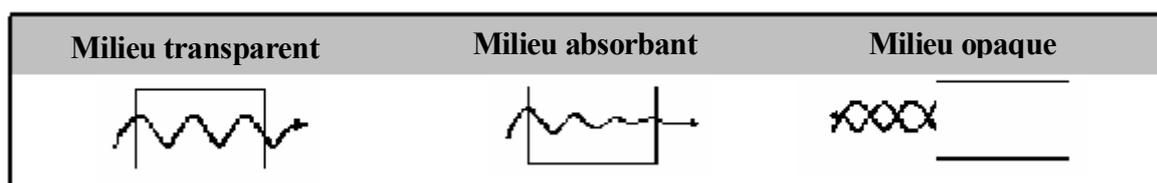


Figure IV.3. Comportements de la matière vis à vis d'une onde électromagnétique

L'origine de ces différents comportements est liée à la nature de la matière qui est constituée de charges mobiles et par des charges fixes pouvant s'orienter plus ou moins sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique.

Au niveau moléculaire, les matériaux polaires se présentent comme des entités globalement neutres en charge électrique, mais avec une répartition dissymétrique de leurs charges ioniques partielles. Ces molécules ont des extrémités négatives et positives, elles forment donc des dipôles électriques.

A l'état normal, ces molécules sont dans le désordre, mais lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique continu, les pôles négatifs des molécules ont tendance à s'orienter dans le sens du champ électrique. Mais si les molécules sont soumises à un champ électrique alternatif comme c'est le cas pour les irradiations micro-ondes, les molécules polaires s'orientent successivement dans un sens puis dans l'autre : les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire qui se produit tous les $4,9.10^9$ fois par seconde.

Par la rotation des dipôles, l'énergie électrique est convertie en énergie cinétique. Lorsque la molécule polaire essaie de s'aligner avec le champ électrique, les forces qui assurent la cohésion de la matière s'opposent à l'action de ce champ électrique et la composante électrique de l'anode change à une vitesse si rapide que la molécule ne se réaligne pas et commence à vibrer, ce qui produit des frictions entraînant a

hystérésis diélectrique. Une chaleur thermique est alors dégagée (Figure IV.4).

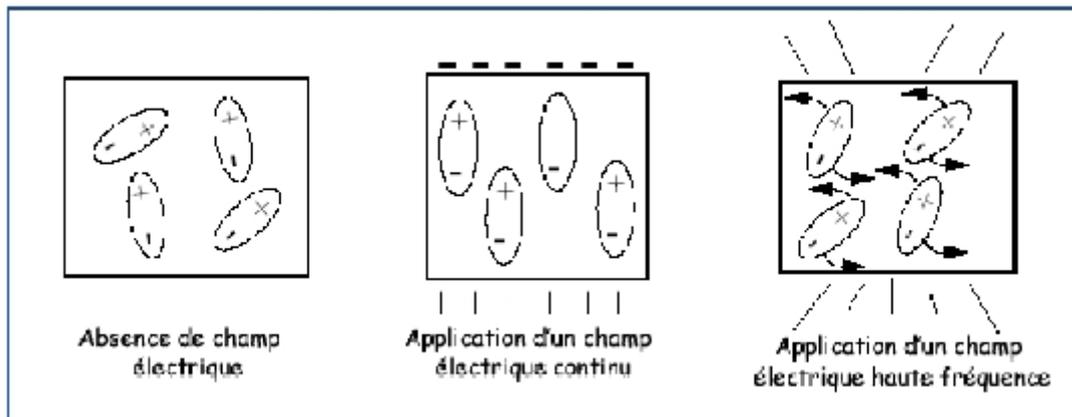


Figure IV. 4: Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes

IV.3.2.3. Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes est complètement inversé par rapport au chauffage conventionnel. Le transfert de chaleur classique se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient. Sous chauffage micro-onde, le volume traité devient lui même source de chaleur. On parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur dans le cas du chauffage micro-onde, et inversement pour le cas du chauffage conventionnel par double enveloppe, plaque chauffante et flamme. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface. Les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Des surchauffes locales peuvent également se produire (figure IV.5) (Thuery 1989)¹⁶⁶.

¹⁶⁶ Thuery J. Les micro-ondes et leurs effets sur la matière. Thec. Et Doc. l'avoisier. Paris, 1989.

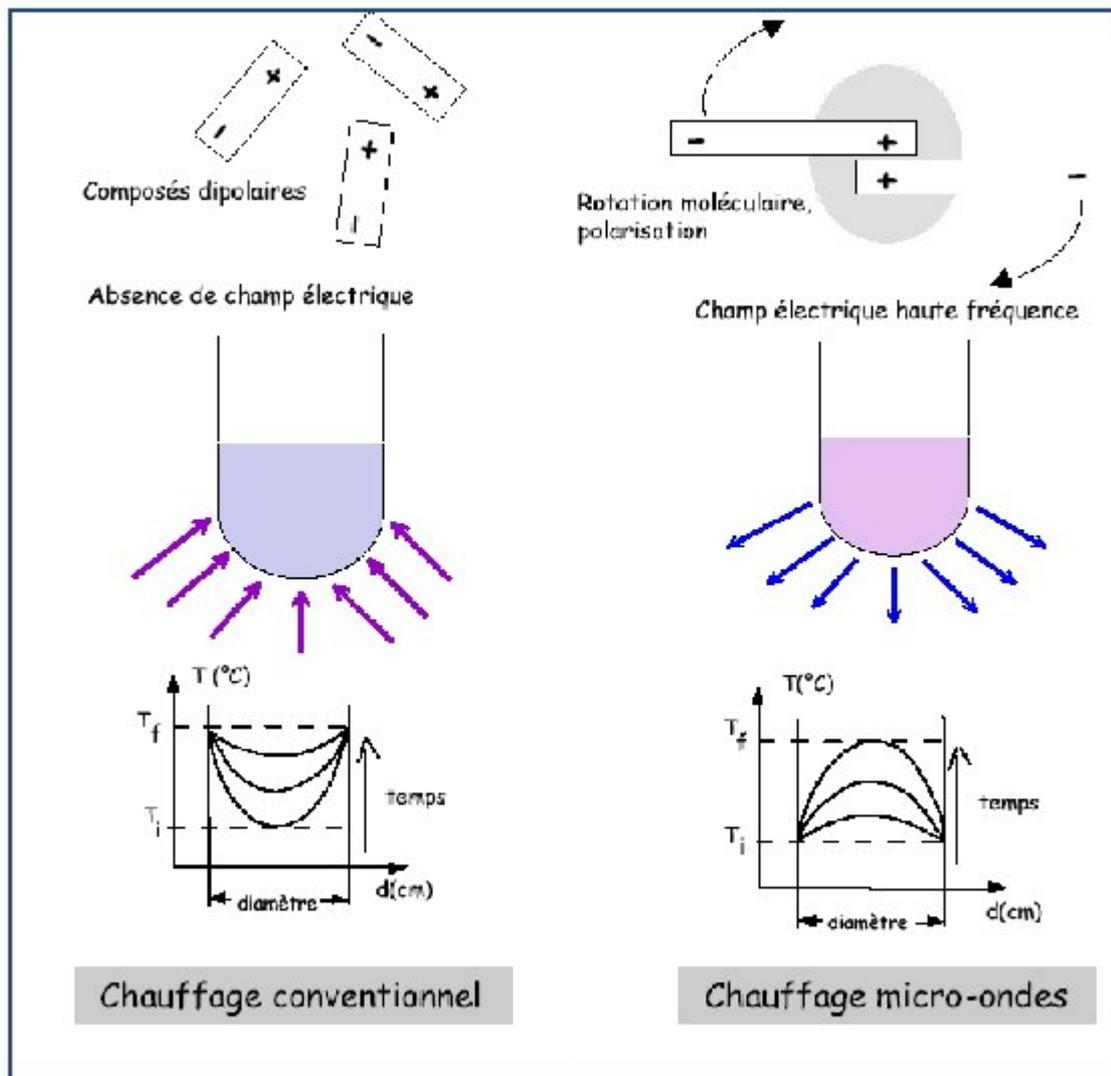


Figure IV.5: Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage

Les produits possédant de fortes pertes diélectriques sont essentiellement des composés polaires. Le dégagement de chaleur par chauffage micro-ondes dépend de plusieurs paramètres, les un sont liés au matériau chauffé comme la capacité de la molécule à être polarisée dans le champ électrique et celle de transformer l'énergie électromagnétique en énergie thermique. Les autres paramètres sont liés à l'appareillage utilisé et aux paramètres d'irradiation, comme la puissance, dont l'augmentation engendre un dégagement de chaleur de plus en plus important. Les micro-ondes ont une pénétration dans la matière qui est le plus souvent du même ordre que la longueur d'onde du rayonnement ($= 2450 \text{ MHz}$; $= 12,2 \text{ cm}$). Au delà de la profondeur de pénétration, l'onde est totalement atténuée et les transferts de chaleur s'y opèrent par simple conduction.

IV.3.3. Avantages spécifiques des micro-ondes

L'activation des réactions chimiques par micro-ondes est une technique relativement récente qui s'ajoute à d'autres méthodes déjà existantes comme l'activation thermique proprement dite, la catalyse et l'activation par les rayonnements ultraviolets et visibles. Les avantages spécifiques à l'utilisation des micro-ondes dans l'activation de réactions chimiques sont :

- Les temps de réactions sont le plus souvent de quelques minutes.
- Une vitesse de montée en température accrue même là où les modes de chauffage traditionnels sont peu efficaces, notamment avec les mauvais conducteurs de chaleur.
- Un chauffage à cœur sans gradient de température (homogène) avec un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse sans surchauffe superficielle.
- La pureté de produit est accrue, cela résulte du moindre séjour à haute température des produits d'où l'absence de décomposition locale, par exemple, la régénération facile des catalyseurs (alumine, silice, argile) même après plusieurs cycles d'utilisation.
- Facilité d'utilisation : régulation de puissance aisée, arrêts et mise en route instantanés.

IV.4. L'électolixiviation (électrocinétique, remédiation électrodialytique)¹²⁸

IV.4.1. Electrocinétique

La contamination des sols dans les pays industrialisés représente une sérieuse menace pour l'environnement. Ainsi, depuis une vingtaine d'années, des techniques de traitement des sols ont été utilisées pour remettre en état, des sites contaminés aussi bien en Europe qu'aux U.S.A. et au Canada. Les techniques appliquées en pratique, sont les techniques d'extractions/classification et les techniques de réhabilitation par voie biologique (Rulkens et al., 1993)¹⁶⁷. Cependant, dans le cas des contaminations par des composés inorganiques, seules les techniques thermiques (mal adaptées à l'élimination des métaux lourds à l'exception du mercure) et l'excavation sont utilisées. Il y a donc, une nécessité et un défi technologique d'améliorer ces techniques et de développer des processus alternatifs pour l'élimination des métaux lourds.

L'utilisation directe d'un courant électrique, s'est avéré donc une technologie novatrice pour la restauration *in situ* et également *ex-situ* des sols pollués, à la fois d'éléments organiques et inorganiques.

Le processus est conduit par un courant continu appliqué entre deux électrodes implantées dans le site, ce qui induit le mouvement des contaminants vers les extrémités. Bien que l'idée de décontamination des sites pollués faisant appel au champ électrique soit relativement originale, elle puise son concept dans le travail précurseur de Casagrande (1949)¹³⁰, qui a appliqué la procédure d'électro-osmose à la déshydratation des sols en Allemagne vers les années 30. Les applications sont restées limitées car elles heurtent à beaucoup de difficultés selon (Segall et al. 1980)¹³¹.

Les mécanismes de transport qui gouvernent cette technique dite électrocinétique ou processus électrochimique, sont l'électromigration, l'électrophorèse et l'électroosmose (figure IV.6) couplés à l'électrolyse et les réactions géochimiques (Acar et al., 1993)¹⁶⁸.

¹⁶⁷ Rulkens W. H et al. Contaminated soils. Kluwer Academic Publisher. 1007-1018, 1993.

¹⁶⁸ Acar Y. B et al. Environmental Science and Technology. 13, 2638-2646, 1993.

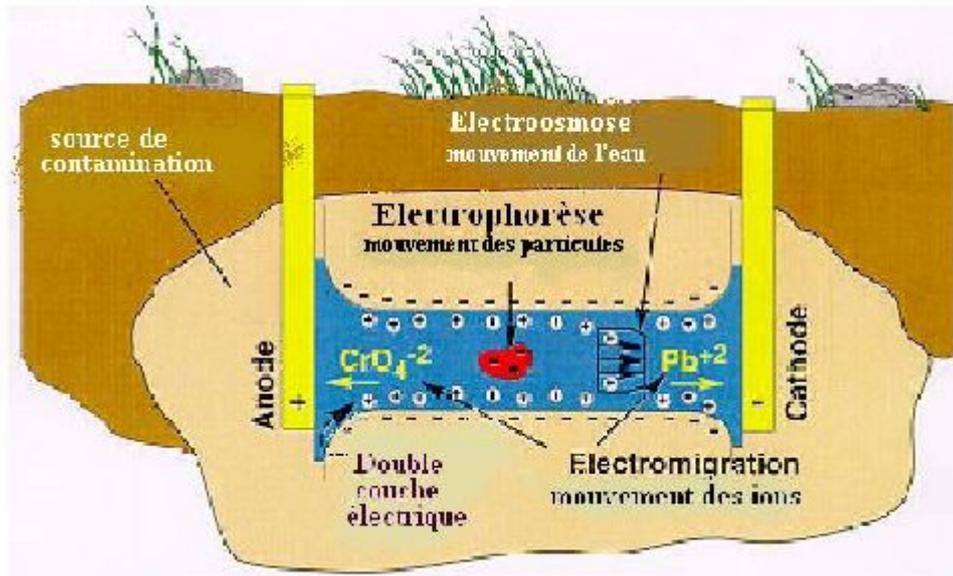


Figure IV.6 : mécanisme de transport dans la décontamination électrocinétique ¹⁶⁸

Parmi l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui apparaissent au cours de l'électrocinétique d'un milieu, il faut distinguer ceux qui dépendent ou non du champ électrique. En effet, certains phénomènes sont directement provoqués par le champ électrique imposé aux bornes du milieu poreux alors que d'autres en sont totalement indépendants.

IV.4.1.1. Les phénomènes physico-chimiques indépendants du champ électrique

a) Diffusion

La diffusion peut jouer un rôle significatif au cours du transport des métaux. Elle augmente considérablement pendant l'évolution du traitement. Ceci provient du développement des gradients de concentration et de la diminution des quantités des espèces métalliques impliquées dans le transport (Acar et al. (1993) ¹⁶⁸, Probstein et al. (1993) ¹⁶⁹).

La densité du flux massique de diffusion sous un gradient de concentration de la $j^{\text{ème}}$ espèce, J_j^d (mol. m⁻² .s⁻¹), peut être exprimée par la première loi de Fick :

$$J_j^d = -D_j^* \nabla c_j \quad \text{Eq. (IV.3)}$$

Où c_j est la concentration molaire de l'espèce j , D_j^* désigne le coefficient de diffusion

¹⁶⁹ Probstein R.F et al. Science. 260, 498-503, 1993.

effective de l'espèce ($m^2.s^{-1}$) exprimé par :

$$D_j^* = D_j \zeta \eta \quad \text{Eq. (IV.4)}$$

ζ : facteur de tortuosité,

η : facteur de porosité,

D_j : coefficient de diffusion en solution à dilution infinie ($m^2.s^{-1}$).

b) Les réactions chimiques

Lors de la dépollution d'un milieu poreux, un grand nombre de réactions chimiques peuvent éventuellement se produire suivant la nature de la phase solide, les espèces chimiques en présence dans la phase liquide, et les conditions physico-chimiques du système telles que le pH et la température. Il peut s'agir de réactions de précipitation/dissolution, d'adsorption/désorption, de complexation, ou encore de réactions d'oxydoréduction par exemple.

Au cours d'une électrodécontamination, les ions H^+ générés à l'anode vont assister et aider la désorption des entités métalliques et la dissolution de la plupart des précipités habituellement rencontrés. En effet, les phénomènes électrocinétiques, qui seront détaillés par la suite, provoquent le mouvement des espèces chimiques mais n'agissent que sur les espèces en phase liquide (Pomés, 2000)¹⁷⁰.

IV.4.1.2. Les phénomènes physico-chimiques dépendants du champ électrique (Les phénomènes électrocinétiques)

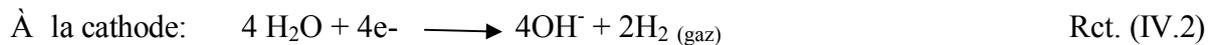
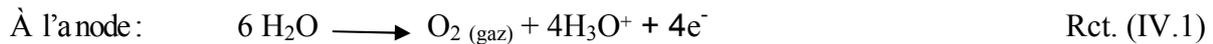
Les phénomènes électrocinétiques sont provoqués par un champ électrique imposé à un milieu poreux et comprennent à la fois des réactions électrochimiques aux électrodes (électrolyse) et des mécanismes de transport (électro migration, électro-osmose et électrophorèse).

a) Électrolyse

Les réactions d'électrolyse sont dominantes au voisinage des électrodes. En effet ; l'application du courant électrique donne lieu à des réactions d'oxydation à l'anode générant ainsi un front acide. Inversement, des réactions de réduction au voisinage de la cathode

¹⁷⁰ Pomés V. Thèse de Doctorat, 2000.

propagent un front basique (Pamukcu et al. 1992)¹⁷¹.



b) Électromigration

L'électromigration est le déplacement des ions de la solution interstitielle d'un milieu poreux, provoqué par une différence de potentiel imposée entre deux électrodes. Les ions se dirigent vers l'électrode de signe opposé à leur charge, les cations vers la cathode et les anions vers l'anode, parallèlement au champ électrique imposé (Acar et al. (1993)¹⁶⁸, Probst et al. (1993)¹⁶⁹, Acar et al. (1990)¹³³).

Le flux massique de migration d'une espèce j chargée est exprimé par :

$$J_j^{\text{ème}} = - (z_i/|z_i|) \mu_j^* c_j \nabla \phi \quad \text{Eq.(IV.5)}$$

Où μ_j^* désigne la mobilité ionique effective ($\text{m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), et $\nabla \phi$ gradient du potentiel électrique ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$) imposé aux bornes du milieu poreux. Le terme $(z_i/|z_i|)$ permet de tenir en compte du sens du flux d'électromigration suivant la charge de l'ion. Il n'existe pas de méthode rigoureuse pour mesurer la mobilité ionique effective.

Toutefois, on peut estimer le flux massique d'électromigration, $J_j^{\text{ème}}$, en supposant la relation de Nernst-Townsend-Einstein reliant D_j et μ_j valable pour les ions dans le fluide du pore. Il s'en suit :

$$\mu_j^* = \mu_j \zeta \eta = D_j^* z_j F / (RT) \quad \text{Eq.(IV.6)}$$

Où:

μ_j : mobilité ionique en solution infiniment diluée ($\text{m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$),

z_j : valence de l'ion j ,

F : constante de Faraday,

R : constante des gaz parfaits ($8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),

T : température absolue (K),

ζ : facteur de tortuosité,

η : facteur de porosité.

¹⁷¹ Pamukcu S et al. Environmental Progress. 11, 241-250, 1992.

c) *Électroosmose*

Lorsqu'un champ électrique est imposé entre deux électrodes situées de part et d'autre d'un milieu poreux, saturé par une solution ionisable, on observe le déplacement du liquide, en l'absence de tout gradient de pression appliqué au milieu. *Casagrande, (1949)*¹³⁰ a observé au cours de ses travaux (portant sur l'électroosmose dans les sols naturels) que le flux électroosmotique macroscopique obéit à une loi simple. En effet, il a montré que le flux électroosmotique, q_{eo} , ($m^3 \cdot s^{-1}$) est proportionnel au gradient de potentiel électrique appliqué au milieu poreux de longueur L (m). Ainsi qu'à la section totale S (m^2) du milieu poreux perpendiculaire au flux, et à un coefficient de perméabilité électroosmotique k_e :

$$q_{eo} = K_e(V\varnothing/L)/S \quad \text{Eq.(IV.7)}$$

avec

$V\varnothing$: gradient du potentiel électrique ($V \cdot m^{-1}$),

K_e : coefficient de perméabilité ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$).

d) *Electrophorèse*

L'électrophorèse est le déplacement, induit par un gradient de potentiel, de particules chargées (colloïdes, protéines) dans une solution. Lors de l'étude du procédé d'électro-décontamination, l'électrophorèse est un phénomène généralement négligé car dans les milieux poreux considérés, le mouvement des particules solides est très restreint (*Pamukcu., 1992*)¹⁷¹.

IV.4.2. La remédiation électrodialytique

La remédiation électrodialytique, représentée sur la figure (IV.7), est basée sur le principe de l'électrodialyse. Ce procédé de séparation et de concentration combine le caractère permselectif des membranes échangeuses d'ions avec la force d'entraînement fournie par une différence de potentiel appliquée à deux électrodes séparées alternativement par des membranes échangeuses de cations (MEC) et des membranes échangeuses d'anions (MEA) (*Sabba., 2006*)¹⁷². La solution circulant dans le compartiment de dilution s'appauvrit en ions : c'est le diluat, tandis que les deux compartiments contigus, ou compartiments de concentration, voient augmenter la teneur en ions de leur solution (le concentrat). La solution (diluat) est remplacée par la matrice solide qui peut être un sol, sédiment, ou autre. Ainsi la

¹⁷² Sabba N. Thèse de Doctorat.USTHB, 2006.

disposition des membranes échangeuses d'ions favorise la chimie du spécimen et empêche le passage des ions, en provenance des compartiments électrolytiques vers le solide. Les cations des métaux lourds sont transférés et confinés dans le compartiment cathodique.

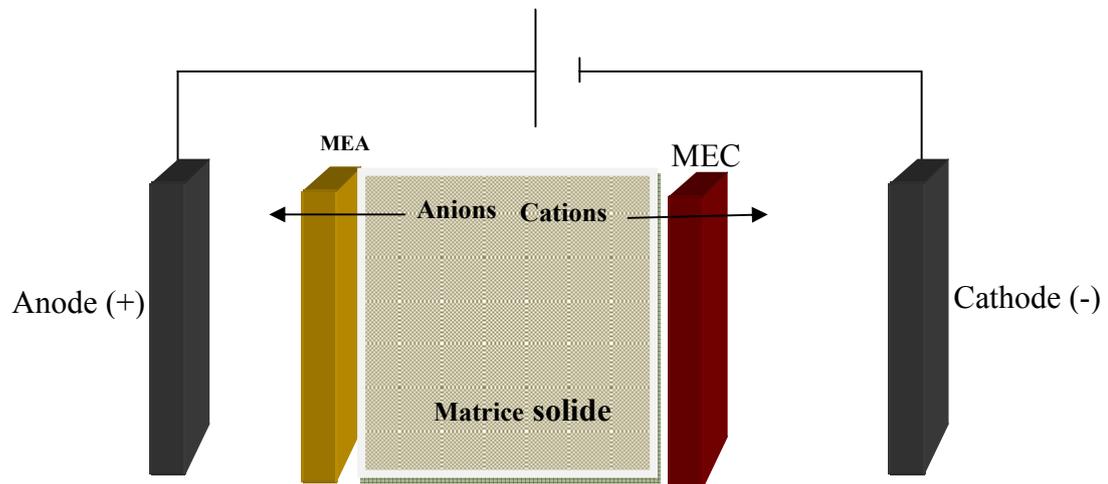


Figure IV.7 : *Principe général de la remédiation électrodialytique*

V. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

V.1 Réactifs et appareillages

Tous les produits chimiques utilisés sont de haute pureté destinés pour analyse de qualité analytique reconnue. L'eau bidistillée (de conductivité 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) est produite par un bidistillateur de marque Aquatron. La verrerie et les équipements en contact avec les échantillons, comme les postes de filtration par exemple, sont nettoyés avec des solutions d'acide chlorhydrique à 10 % puis rincés à l'eau bidistillée. Les essais sont réalisés en triplicat. Le dosage des métaux en solution est effectué à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique de marque Shimadzu 6200 AA en mode d'atomisation de flamme (Annexe IV). Les pesées sont effectuées avec une balance de précision (10^{-4} g) de marque KERN 770.

V.1.1 Produits chimiques utilisés

- ❖ CaCl_2 Chlorure de calcium. BIOCHEM
- ❖ HCl Acide chlorhydrique 37%. BIOCHIM
- ❖ H_2SO_4 Acide sulfurique 98%
- ❖ HNO_3 Acide nitrique à 68%. CHEMINOVA.
- ❖ CH_3COOH Acide Acétique 100%
- ❖ HClO_4 Acide perchlorique 70 %. BIOCHEM
- ❖ NaNO_3 Nitrate de sodium. BIOCHEM
- ❖ NaCl Chlorure de sodium. BIOCHEM
- ❖ NaOH Hydroxide de sodium. MERCK.
- ❖ Na_2EDTA Sel disodique de l'EDTA. MERCK
- ❖ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Acide oxalique. MERCK
- ❖ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Acide tartrique. REACHIM
- ❖ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Acetate d'ammonium. REACHIM
- ❖ NH_4OH Hydroxide d'ammonium. BIOCHIM

V.2 Caractérisation physico-chimique du phosphate étudié

V.2.1 Distribution granulométrique

La détermination de la distribution de la taille des particules, ou composition granulométrique du minerai, est appelée analyse granulométrique.

Le minerai avec lequel nous travaillons semble avoir une large distribution granulométrique, La séparation des particules par groupes de taille est réalisée par

tamissage, au travers de tamis en inox normalisés pour les particules de diamètre supérieur et inférieur à 500 μm .

V.2.2. Détermination du pH de minerai

L'utilisation du minerai lors de l'extraction simple suppose une mesure préalable de son pH. Les échantillons de 10 g sont introduits dans un bêcher, on y ajoute 25 mL d'eau distillée, on agite ensuite à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 60 minutes à la température ambiante. Cela permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et d'obtenir ainsi un équilibre entre la phase solide et la phase liquide. La suspension est ensuite laissée au repos pendant 2 heures à l'abri de l'air. On mesure ensuite le pH de la solution décantée. Les mesures du pH sont effectuées avec un pH-mètre Hanna (HI 9024).

V.2.3 Détermination de la conductivité électrique

On pèse 10g de l'échantillon du minerai de phosphate préparé pour l'essai qu'on transvase dans un flacon en polyéthylène, on y ajoute 50 mL d'eau distillée, on ferme le flacon et on le met en agitation pendant 30 minutes. Après filtration, on mesure la conductivité de la solution obtenue. La conductivité du minerai de phosphate a été également mesurée. L'analyse est faite dans une enceinte où la température est contrôlée et maintenue à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Le conductimètre utilisé est un EXTECH EC500.

V.2.4 Détermination de la matière organique totale

On pèse 0.25 g d'échantillon préparé pour essai dans une capsule. On place cette dernière dans un four (de marque Nabertherm 30-3000°C) puis on calcine à 450°C pendant 3h. On retire ensuite la capsule et on la laisse refroidir. Le pourcentage de perte de masse engendrée par la calcination représente le pourcentage en matière organique.

V.2.5 Détermination de la teneur du carbone organique

On mesure la teneur en carbone, dans le matériau, pouvant être oxydé. Par addition à la prise à analyser du mélange bichromate de potassium / acide sulfurique, il y a décomposition des combinaisons organiques accompagnée d'un fort dégagement de chaleur. Le bichromate non transformé est titré en retour par du sulfate de fer selon la méthode de Walkley and Black .

V.2.6 Détermination de la capacité d'échange cationique

Il existe plusieurs méthodes normalisées de mesure de la CEC, mais la plus courante, mise en œuvre par le LANO (Laboratoire Agronomique de Normandie), est la méthode Metson (Annexe VI). Elle est décrite dans la norme AFNOR NF X31-130¹⁷³. Cette méthode consiste à déplacer tous les cations adsorbés sur les sites d'échanges de la CEC, puis de saturer ces sites par un cation unique, qui est l'ammonium (NH_4^+). L'ammonium est à son tour déplacé, puis dosé par spectrophotocolorimétrie. Le nombre de site d'échange de la CEC correspond exactement au nombre d'ions ammonium dosés. Le résultat est exprimé en nombre de charges pour 100g de sol (milliéquivalents pour 100g ou méq/100g).

V.2.7 Composition minéralogique

En complément de la caractérisation physico-chimique, une étude minéralogique permet de compléter la description du minerai de phosphate. Afin d'identifier les principaux minéraux présents dans le minerai étudié, l'échantillon a été soumis aux investigations prévues pour l'analyse minéralogique à savoir l'analyse diffractométrique des rayons X, Cette dernière est réalisée avec un diffractomètre de marque X'Pert Philips (Annexe I). Le spectre obtenu présenté dans le chapitre VI permet de déterminer de façon qualitative la composition de l'échantillon. Cependant, l'identification n'est pas exhaustive en raison de l'incapacité de la diffraction des rayons X à détecter les structures non cristallines. Les phases amorphes comme les oxydes de fer, de manganèse ou d'aluminium ayant une très grande réactivité ne sont pas détectées. L'analyse du minerai par diffractométrie des rayons X a été faite sur un échantillon finement broyé.

V.2.8 Infrarouge

L'appareil utilisé, dans cette étude, est un spectromètre de marque Shimadzu. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Une masse de 2 mg de minerai de phosphate préalablement broyée dans un mortier en agate est mélangé avec 300 mg de KBr. Ce mélange est pressé sous forme de pastille dans une matrice en acier (Annexe II).

¹⁷³ AFNOR, Qualité des sols. Edition AFNOR, p. 566. 1999

V. 2.9 Teneurs initiales en éléments traces métalliques

Pour déterminer la teneur en métaux dans le minerai de phosphate, une digestion acide ($\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$) a été réalisée sur 1 g d'échantillon, la suspension est ensuite centrifugée à 1000 tr min^{-1} pendant 15 minutes dans une centrifugeuse de marque EBA 20 Hettich (*Sun et al. 2001*)¹⁷⁴. Le surnageant est filtré à l'aide d'un papier filtre Whatman ($45 \mu\text{m}$), puis analysé par FAAS (spectrométrie d'absorption atomique de flamme (Annexe III)). Le spectrophotomètre utilisé est de marque Shimadzu AA-6200.

V. 3. Répartition géochimique du cadmium dans le minerai de phosphate

La connaissance de la spéciation peut permettre de prévoir les conditions de mobilité actuelle ou future des éléments métalliques. Par exemple, si les éléments métalliques sont inclus dans la structure de silicates ou de phosphates très insolubles, leur mobilité à long terme sera faible. Par contre, s'ils sont sorbés à la surface de constituants organiques ou minéraux, leur mobilité à court ou moyen terme dépendra étroitement des conditions physico-chimiques du milieu.

Dans son principe, l'étude de la spéciation chimique à l'aide d'extractions séquentielles des métaux lourds contenus dans les sols, repose sur l'utilisation de réactifs chimiques qui, selon leurs propriétés, extraient une partie plus ou moins importante des métaux. Cette extraction est suivie de la quantification dans la solution de la concentration en métaux extraits. Cette démarche offre l'avantage, comparée aux méthodes physiques d'étude de spéciation, d'atteindre des seuils de détection très faibles.

Dans notre cas la spéciation des éléments métalliques, est obtenue grâce aux extractions séquentielles réalisées en triplicat selon le protocole décrit par *Tessier et al. (1979)*¹⁷⁵ (Tableau V.1). L'objectif de ces spéciations est d'identifier les phases porteuses du cadmium avant de procéder à l'étude de la réduction de la teneur du cadmium.

¹⁷⁴ Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., McGrath, S.P., 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution* 113, 111–120.

¹⁷⁵ Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979). Sequ-ential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*51, 844–851.

Tableau V. 1: Schéma d'extraction séquentielle de Tessier et al. (1979) pour 1 g d'échantillon.

Fraction	Extractant	Volume (mL)	Temps (h)
F ₁ : Echangeable	1 M MgCl ₂ , pH 7, 20°C agitation continue	8	1
F ₂ : Acido-soluble	1 M NaOAc + HOAc, pH 5, 20°C agitation continue	8	5
F ₃ : Réductible	0.04 M NH ₂ OH, HCl + 25% HOAc, 95°C agitation intermittente	20	6
	30% H ₂ O ₂ ,	5	2
F ₄ : Oxydable	0.02 M HNO ₃ pH 2, 85°C agitation intermittente	3	
	3.2 M NH ₄ OAc + 20% HNO ₃ (dilué à 20 mL)	5	0,5
F ₅ : Résiduelle	HF - HClO ₄		

V. 4. Extraction du cadmium par lixiviation

V.4.1 Procédure et dispositif expérimental de lixiviation (extraction simple)

Les essais de lixiviation ont été effectués dans un réacteur de 250 mL (Figure V.1). Un agitateur magnétique et un bain thermostaté ont été utilisés pour maintenir le milieu réactionnel en agitation à température constante. La procédure d'extraction consiste à rajouter 50 mL de la solution d'agent d'extraction à une quantité bien déterminée de l'échantillon (2g de minerai de phosphate sec de granulométrie inférieure à 2mm) présente dans le réacteur. Ensuite le mélange est mis en agitation. Après des durées de temps bien déterminé des prélèvements de 5mL de la phase liquide sont effectués. Les volumes prélevés sont compensés par des rajouts de 5mL de la solution de l'extraction. A la fin de l'expérience, le mélange est centrifugé, le surnageant est filtré à travers du papier filtre Whatman (45 µ m) puis analysé. Le dosage du cadmium et de l'anhydride phosphorique (P₂O₅) permet de suivre la cinétique d'extraction.

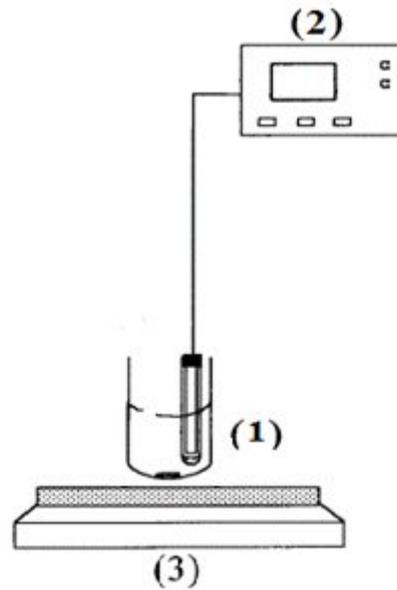


Figure V. 1: Dispositif expérimental de lixiviation: (1) Réacteur; (2) pH-mètre; (3) agitateur magnétique.

V.4. 2. Conditions expérimentales de lixiviation (extraction simple)

L'influence de quelques paramètres sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate a été étudiée en effectuant des changements progressifs de paramètres pour aboutir à leur exploitation optimale :

(1) changer l'agent d'extraction ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2EDTA , NH_4Cl , NH_4OH , CaCl_2 ...) en fixant d'autres conditions (vitesse d'agitation: 400 tr min^{-1} , le rapport $L / P = 25$, le temps de prélèvement: 24 h) et mesurer la concentration de cadmium dans la solution d'extraction, **(2)** changer la concentration de la solution d'extraction (0.01 ; 0.05 ; 0.125 ; 0.25 M) en fixant d'autres conditions (agent d'extraction, vitesse d'agitation: 400 tr min^{-1} , le rapport $L / P = 25$, le temps de prélèvement: 24 h) et on mesure la concentration de cadmium, **(3)** changer le rapport L / P (200 ; 100 ; 50 ; 25 ; 10 ; 5 ; 2,5) et appliquer l'agent d'extraction sélectionné et la concentration optimale de l'étape (1) et (2) respectivement, la vitesse d'agitation: 400 tr min^{-1} , le temps de prélèvement: 24 h, la température 25°C et on mesure la concentration de cadmium, **(4)** changer la température (25, 35, 45, 55°C) et appliquer l'agent d'extraction sélectionné, la concentration et le rapport (L / P) optimaux, la vitesse d'agitation: 400 tr min^{-1} , le temps de prélèvement: 24 h et on mesure la concentration du cadmium, **(5)** changer la vitesse (100, 200, 400, 800 tr min^{-1}) et appliquer l'agent d'extraction sélectionné, la concentration, le rapport (L / P) et la température optimaux, le temps de prélèvement: 2 h, et on mesure la concentration du

cadmium, (6) changer le pH (4, 7, 9, 13) et appliquer l'agent d'extraction sélectionné, la concentration et le rapport (L / P) et la vitesse d'agitation optimaux, le temps de prélèvement: 2 h et on mesure la concentration du cadmium. De cette façon, les paramètres assurant les conditions optimales d'extraction de Cd pourraient être déterminés. Tous les résultats obtenus expriment une moyenne de trois répétitions.

V.5. Extraction du cadmium par couplage lixiviation-micro-onde

Le mélange, de minerai de phosphate et de la solution de l'agent de lixiviation, a été également soumis par irradiation de micro-ondes dans un bac à micro-onde de marque Samsung. L'influence de la puissance des micro-ondes et le temps d'irradiation micro-ondes sur l'extraction du cadmium a été étudiée.

V. 6. Extraction du cadmium par électrolixiviation

V.6. 1 Procédure et dispositif expérimental de l'électrolixiviation

Toutes les expériences d'électrolixiviation (électroextraction) ont été réalisées dans une cellule en plexiglass (figure V.2) à quatre compartiments séparés par des membranes échangeuses de cations et échangeuses d'anions alternées dont la surface effective de chacune est de 7.36 cm². Les dimensions de chaque compartiment sont les suivantes: Longueur = 3.2 cm, largeur = 2.3 cm, épaisseur = 0.6 cm, volume = 7.36 mL. Aux extrémités des compartiments extrêmes sont placées des électrodes en titane platiné. Dans les compartiments électrode (E₁, E₂) circulent une solution de rinçage HNO₃. La solution d'agent d'extraction circule en continu et en circuit fermé dans le circuit du compartiment central (C) contenant l'échantillon de minerai de phosphate. Le compartiment receveur des cations métalliques (R), adjacent au compartiment central côté du compartiment cathodique, contient également de l'acide nitrique. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par des joints et un système de serrage. Durant les expériences d'électroextraction des prélèvements sont effectués et la concentration du cadmium dans les solutions, des deux compartiments central et receveur, est déterminée.

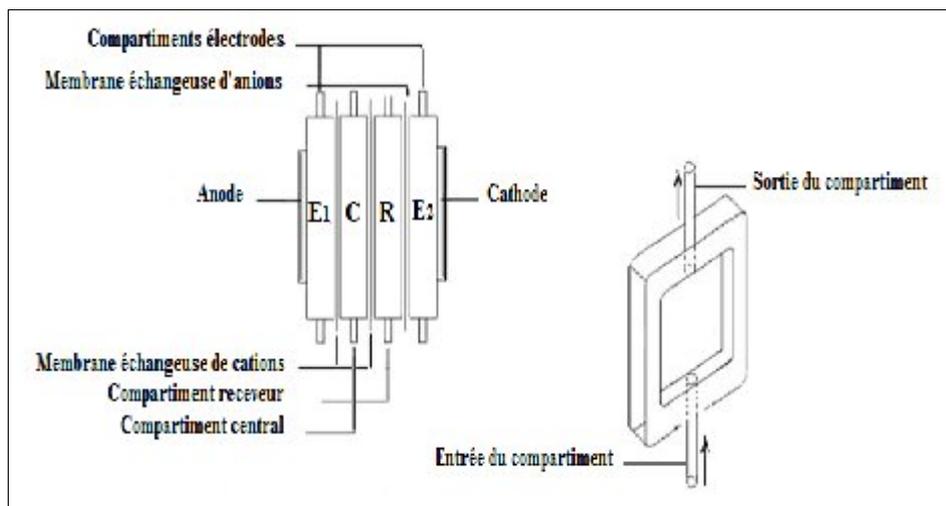
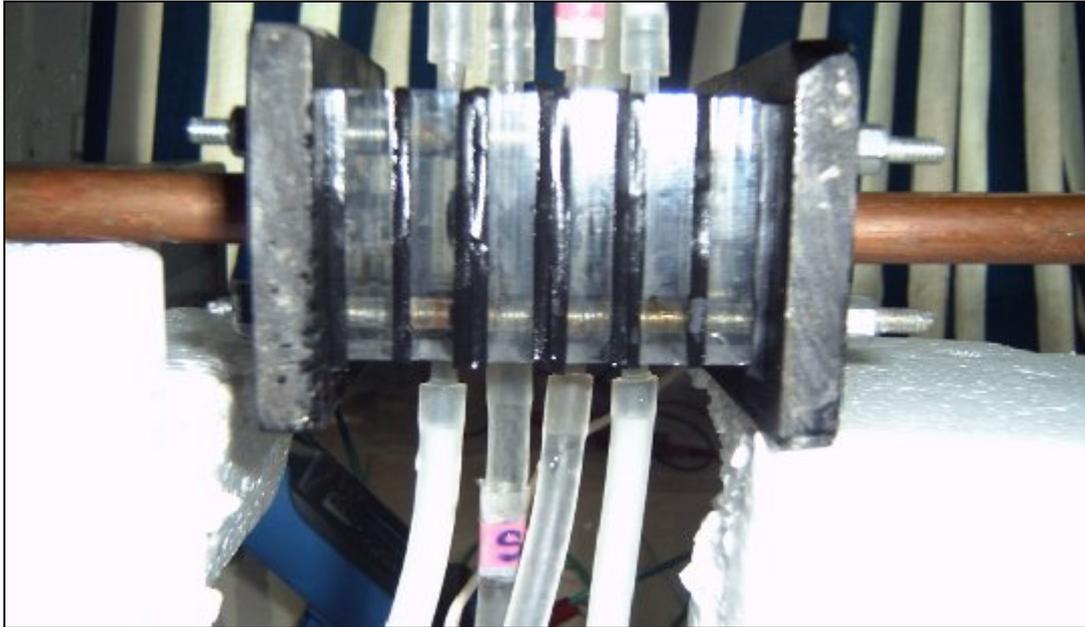


Figure V. 2 : Photo et Schéma de la cellule d'électrolixiviation.

L'installation d'électrolixiviation est composée des éléments suivants (Figure V.3):

- Une cellule à quatre compartiments séparés par des membranes échangeuses d'anions et de cations (figure V.3).
- Des pompes péristaltiques de type Masterflex modèle 7518-10 assurent l'alimentation en solutions des différents compartiments à partir des réservoirs. Le débit est réglable et est différent pour les différents circuits.

- Une alimentation de courant, de type MATRIX AX 321 IEC 61010, reliée au deux électrodes de la cellule, permet d'obtenir un courant constant entre 0 à 2,5A et un potentiel de 0 à 30 V.
- Un ampèremètre de marque METRIX MX 24B est monté en série avec l'alimentation et la cellule.
- Des béchers gradués pour recevoir les solutions des compartiments électrodes.
- Des agitateurs magnétiques, de type KIKA LABORTECHNIK, assurent l'agitation des solutions dans les réservoirs.

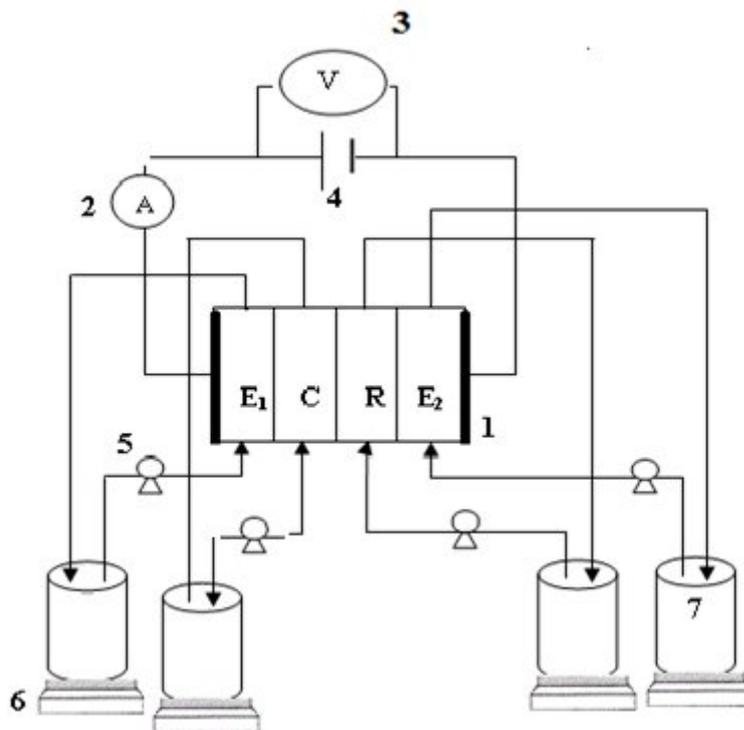


Figure V.3 : Description du dispositif expérimental de l'électroextraction : (1) Cellule à quatre compartiments ; (2) Ampèremètre ; (3) Voltmètre ; (4) Alimentation de courant ; (5) Pompes péristaltiques ; (6) Agitateurs magnétiques ; (7) Réservoirs contenant les solutions.

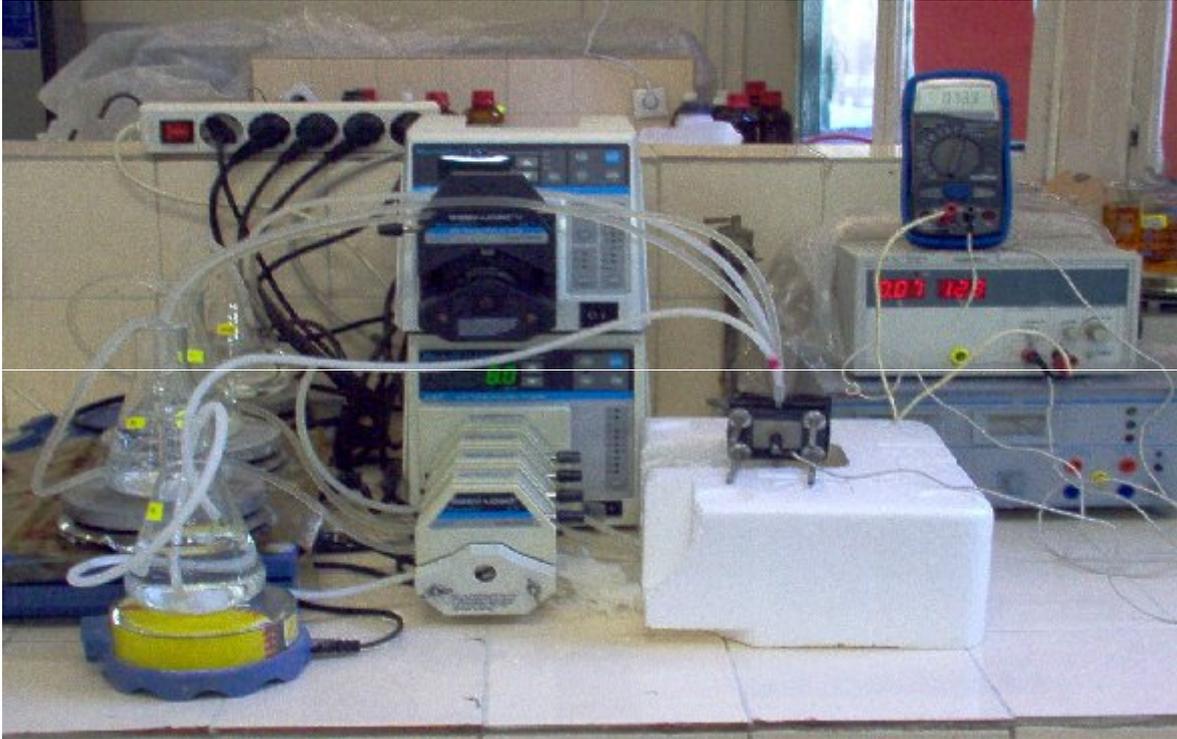


Figure V.4 : Image photo du montage expérimental

V.6. 2. Présentation des membranes

Les membranes utilisées dans la lixiviation du cadmium sous champ électrique (électrolixiviation) sont des membranes échangeuses de cations CMX et des membranes échangeuses d'anions AMX. Avant chaque expérience, les membranes sont équilibrées dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures puis dans une solution de NaCl. Les principales caractéristiques de ces membranes sont présentées dans le tableau V.2:

Tableau V. 2: Propriétés essentielles des membranes CMX et AMX

Nom	Fabriquant	Type	C_E (meq g ⁻¹)	e (mm)	T _g (%)	R (Ω cm ⁻²)	t
CMX	Tokuyama	Cationique fort	1.5 – 1.8	0.17 – 0.19	25 - 30	2.5-3.5 forme Na ⁺	0.98
AMX	Tokuyama	Anionique fort	1.4 – 1.7	0.16 – 0.18	25 - 30	2.5-3.5 forme Cl ⁻	0.98

C_E : la capacité d'échange, e: l'épaisseur de la membrane, T_g: le taux de gonflement, R: la résistance électrique de la membrane, t: le nombre de transport du contre ion.

V.7. Expression des résultats

V.7.1 Calcul du taux d'extraction du cadmium

Le taux d'extraction du cadmium correspond au rapport de la quantité de cadmium extraite à la quantité totale initiale de cadmium dans le minerai de phosphate. On l'exprime en pourcentage.

$$T_E = \frac{Q_f}{Q_t} \times 100 \quad \text{Eq. (V.1)}$$

Q_f : quantité du cadmium extraite déterminée à la fin de l'expérience.

Q_t : quantité totale du cadmium existante initialement dans le minerai de phosphate.

V.7.2 Calcul du taux de dissolution du P_2O_5

Le taux de dissociation de P_2O_5 correspond au rapport de la quantité de P_2O_5 extraite à la quantité totale initiale de P_2O_5 dans le minerai de phosphate. On l'exprime en pourcentage

$$T_d = \frac{Q_f}{Q_i} \times 100 \quad \text{Eq. (V.2)}$$

Q_f : quantité du P_2O_5 extraite déterminée à la fin de l'expérience.

Q_i : quantité totale du P_2O_5 existante initialement dans le minerai de phosphate.

VI. CARACTÉRISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE DE KEF ESSNOUNE

VI. 1. Introduction

L'étude expérimentale a été réalisée sur un minerai réel de phosphate provenant de la mine de Djebel El Onk (Kef Essnoue). La première étape du travail réalisé consiste en une caractérisation physico-chimique plus ou moins complète du minerai étudié. L'objectif est d'arriver à une connaissance approfondie du milieu (pH, teneur en espèces métalliques, la CEC, teneur en matière organique, carbone organique, granulométrie, ...), afin d'identifier les paramètres utiles pour le traitement par lixiviation, lixiviation-micro-onde et électrolixiviation. Une caractérisation systématique permettra également une bonne compréhension et une analyse pertinente des résultats.

VI.2. Préparation des échantillons de minerai de phosphates pour l'analyse

Les échantillons fournis par la société d'exploitation du minerai de phosphate (Ferphos) ont un diamètre inférieur à 2 mm dans des sacs en papier soigneusement fermés, afin d'éviter tout contact avec l'air (figure VI.1). Pour la plupart des analyses physico-chimiques, les normes AFNOR sur la « Qualité des sols » (AFNOR 1999)¹⁷³ ont été appliquées.



Figure VI.1 : Le minerai de phosphate

VI.3. La distribution granulométrique

L'analyse granulométrique permet de caractériser la distribution de taille des particules d'un solide. Elle permet, également, d'identifier les différentes familles granulométriques (sable, limon, argile) afin de les associer à une texture. Certaines caractéristiques d'un minerai qui peuvent avoir une influence sur la spéciation des métaux sont dépendantes de la taille des grains qui le compose (réactivité, surface spécifique...). Concernant notre minerai un bilan massique des différentes fractions obtenues permet de définir la courbe granulométrique (figure VI.2). La proportion de particules fines est une information importante, car elle gouverne certaines propriétés physiques du minerai comme la perméabilité ou la sensibilité à des entraînements mécaniques (Conil et al. 1999)¹⁷⁶.

La répartition granulométrique en fonction des classes texturales est présentée dans le tableau VI.1.

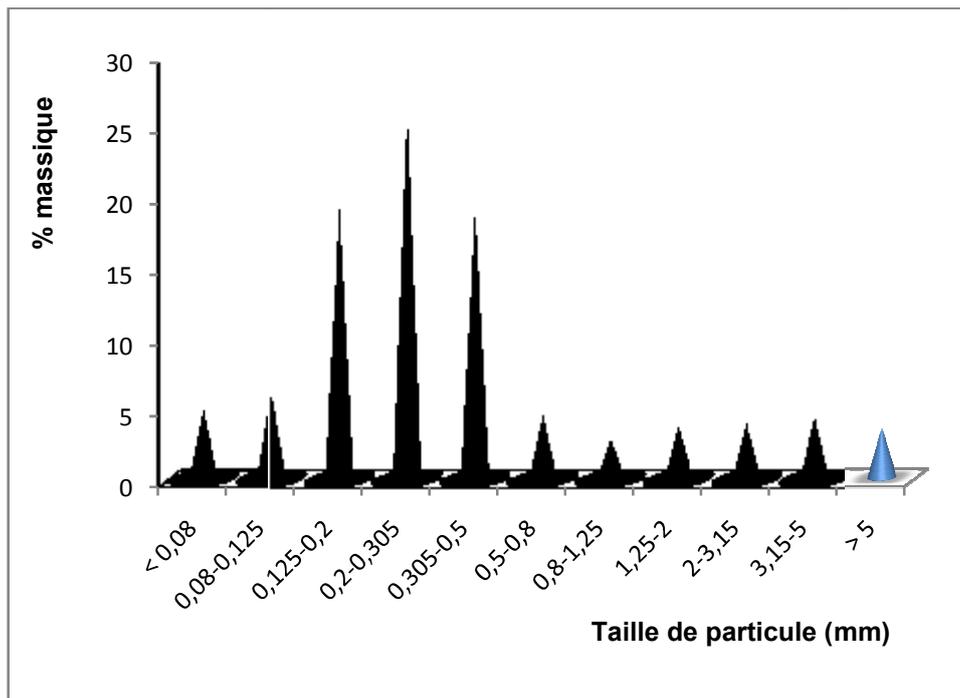


Figure VI.2 : Histogramme granulométrique du minerai. Pourcentage massique en fonction du diamètre.

¹⁷⁶ Conil P. et al. In Spéciation des métaux dans le sol. Edition Les cahiers des

Tableau VI.1: Répartition granulométrique des particules en pourcentage.

	Diamètre des particules (µm)	%
Sables	50-2000	54.20
Limons	2 - 50	44.30
Argiles	< 2	1.50

La répartition granulométrique en fonction des classes texturales présentée tableau VI.1, souligne le caractère fin du minerai.

En reportant les pourcentages de sables, limons et argiles dans le triangle de texture (figure VI.3), ce triangle est proposé par le Ministère de l'Agriculture des Etats-Unis (USDA) (Bonneau et al. (1979)¹⁷⁷, le minerai de phosphate de Kef Essnoune a une texture d'un limono- sableux (voir l'annexe V).

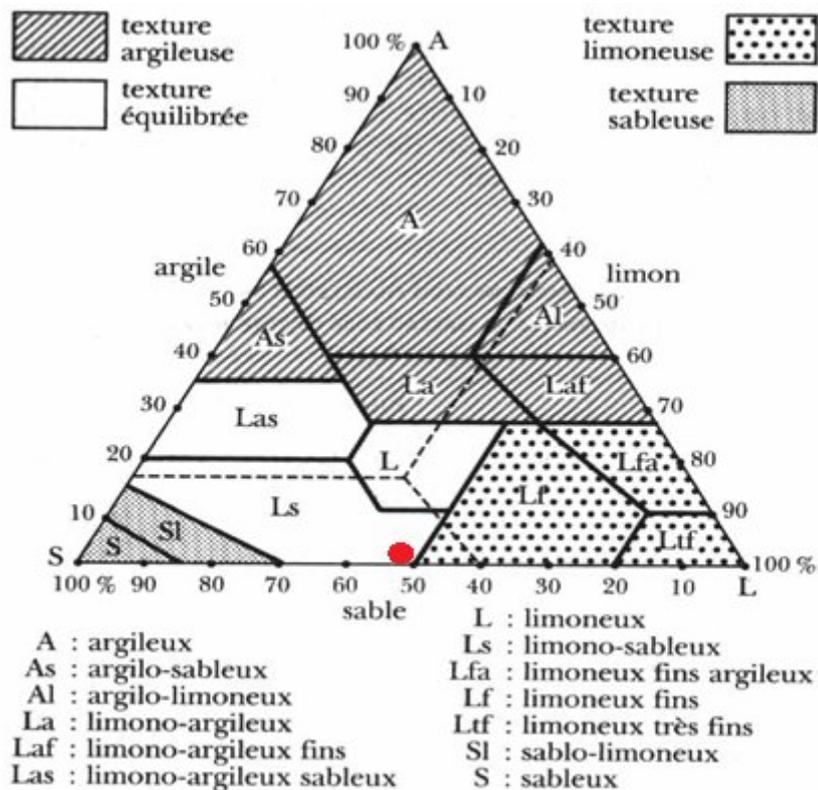


Figure VI.3: La texture du minerai de phosphate de Kef Essnoune.

¹⁷⁷ Bonneau M. et al. Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol. Paris. M.

VI.4. Détermination du taux d'humidité du minerai de phosphate

La teneur en humidité, notée H_{40} , a été obtenue après un séchage à 40°C. Elle est exprimée en pourcentage selon la relation suivante :

$$H_{40} = (m_0 - m_1 / m_0) * 100$$

Avec m_0 , la masse de l'échantillon (en gramme) avant séchage et m_1 , la masse de l'échantillon après séchage (en gramme). Le taux d'humidité à 40°C est estimé à 0.14 % pour le minerai de Kef Essnoure (Tableau VI.2).

VI.5. Détermination de l'humidité résiduelle

Cette mesure permet de calculer la masse sèche utilisée lors des différentes expériences. La méthode de détermination est définie par la norme NF X31-102¹⁷³. Le principe consiste en le séchage d'une masse d'échantillon dans une étuve à 103 ± 2°C jusqu'à ce que la masse soit constante. L'humidité résiduelle (H_r) est calculée de la même manière que l'humidité à 40°C (H_{40}).

Les résultats présentés dans le tableau VI.2 montrent que le minerai brut a une humidité résiduelle de 0.009 % . Ainsi l'humidité totale (H_T), qui est la somme de l'humidité à 40°C (H_{40}) et de l'humidité résiduelle (H_r) du minerai, est estimée à environ 0.15 % pour ce minerai. On remarque bien que le minerai de phosphate de kef Essnoure ne contient pas d'humidité.

Tableau VI.2 : Humidité à 40 % et résiduelle du minerai de phosphate

	Humidité à 40°C (% massique)	H_r (% massique)	H_T (%)
Minerai de phosphate	0.14	0.009	0.149

VI.6. Détermination du pH du minerai de phosphate

Le pH du minerai est une donnée essentielle car l'existence d'une phase minérale, sa spéciation et sa toxicité sont autant de paramètres liés au pH du milieu. La mesure du pH se fait le plus fréquemment dans une suspension aqueuse, le rapport de la masse du sol au

volume d'eau varie suivant les méthodes ou suivant la texture du milieu. Le rapport le plus souvent rencontré est de 1/2,5 (Guevara-Riba et al. 2004¹⁷⁸; Cappuyns et al. 2004¹⁷⁹) et 1/5 (Tack 1996¹⁸⁰; Vandecasteele 2002¹⁸¹).

Les valeurs du pH obtenues par cette méthode de mesure sont considérées comme les plus proches du pH du milieu considéré. Elles expriment l'acidité réelle et prennent en compte les ions H_3O^+ libres dans la phase liquide. Cette mesure est décrite par la norme NF X 31-103¹⁷³. Le principe de la méthode consiste en la mise en équilibre ionique d'une certaine masse de solide avec un volume donné d'eau déminéralisée. Le rapport de la masse de sol ou sédiment au volume d'eau étant fixé à 1/2,5. La mesure de la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence s'effectue dans la suspension aqueuse à l'équilibre.

Le tableau VI.3 montre que le pH du minerai de phosphate est basique, cette basicité peut être attribuée à la présence des carbonates et des oxydes et hydroxydes des métaux.

Tableau VI.3 : pH du minerai de phosphate

Minerai	pH
Minerai de phosphate	11.51

VI.7. Détermination de la conductivité électrique

La conductivité électrique est une mesure qui donne une approximation de la concentration des sels solubles présents dans l'échantillon.

La méthode utilisée est normalisée (NF X 31-113)¹⁷³, elle est basée sur l'extraction des sels d'un échantillon, solubles dans l'eau, dans des conditions bien définies et dans un rapport solide sec/eau égal à 1/5. Le résultat présenté dans le tableau VI.4 fait apparaître que le minerai de phosphate de Kef Essnoute est salin.

¹⁷⁸ Guevara R A. et al. Science of the Total Environment. 321, 241-255. 2004,

¹⁷⁹ Cappuyns V. et al. Science of the Total Environment. 333, 233-247, 2004.

¹⁸⁰ Tack F. M. et al. Environmental Pollution, 2, 199-208, 1996.

¹⁸¹ Vandecasteele B. et al. The Science of the Total Environment. 290, 1-14, 2002.

Tableau VI. 4 : Conductivité du minerai de phosphate

Minerai	Conductivité mS cm ⁻¹
minerai de phosphate	2.96

VI.8. Détermination de la matière organique totale

L'analyse élémentaire permet de donner le taux de carbone organique mais ne permet pas de donner le pourcentage exact de matière organique dans les sols et les sédiments. Pour cela une méthode est souvent utilisée pour le dosage de la matière organique dans les sédiments, elle consiste à calciner l'échantillon à 450°C pendant 3 heures, la perte de masse observée est attribuée à la matière organique et représente donc le pourcentage massique de matière organique (XP P 94-047)¹⁸². Le résultat obtenu est présenté dans le tableau VI.5 qui montre que l'échantillon du minerai de phosphate contient une très faible quantité de matière organique.

Tableau VI. 5 : Pourcentage massique de la matière organique dans le minerai de phosphate

Minerai	matière organique (%)
minerai de phosphate	0.031

VI.9. Détermination du carbone organique totale

D'après l'analyse du carbone organique. Le tableau VI.6 montre que la quantité en carbone organique totale est très faible ce qui confirme bien que l'échantillon de minerai de phosphate est pauvre en matière organique.

¹⁸² XP P 94-047. Sols : Reconnaissance et Essais. 1998.

Tableau VI. 6 : Teneur du carbone organique dans le minerai de phosphate

Minerai	Carbone organique (%)
minerai de phosphate	0.43

VI.10. Détermination de la capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est également une caractéristique importante d'une matrice solide. Elle correspond à la quantité de cations saturants fixés par le matériau (sol) dans un milieu tamponné.

Connaître la valeur de la CEC est indispensable à une bonne interprétation des teneurs en éléments cationiques échangeables (K, Ca, Mg, Na). La répartition des différents cations sur la CEC et le taux de saturation (somme des cations échangeables /CEC) donne de précieuses indications sur le fonctionnement du sol. Vu le résultat de la capacité d'échange cationique (CEC) donné dans le tableau (VI.7), le minerai de phosphate de Kef Essnoune possède une capacité d'échange très élevée.

Tableau VI. 7 : Capacité d'échange cationique du minerai de phosphate

Minerai	Capacité d'échange (meqg/100g)
minerai de phosphate	35

VI.11. Composition minéralogique

La caractérisation aux rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallisées contenues dans l'échantillon du minerai de phosphate. L'échantillon préparé pour essai est fixé sur un support cylindrique en PVC (Polychlorure de vinyl) avec une surface la plus lisse possible. Ils sont placés entre une source de rayon X et un détecteur. Les analyses ont été réalisées par un diffractomètre X'Pert Philips (Annexe I) avec une source de rayonnement du Cu K α (1.543 Å).

Dans cette étude, l'analyse par diffraction des rayons X (Figure VI.4) montre que le minerai du phosphate étudié renferme essentiellement les composés minéralogiques suivants : les

carbonate fluorapatite (2θ : 32.173 ; 33.280 ; 49.786 ; 64.179 ; 40.227 ; 34.331 ; 25.879), le quartz SiO_2 (2θ : 26.587 ; 67.861 ; 50.079 ; 20.885), et les carbonates sous la forme de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (2θ : 30.917; 67.861 ; 50.674; 41.187) et de la calcite CaCO_3 (2θ : 45.790 ; 26.189 ; 48.376 ; 33.153 ; 38.101 ; 36.041 ; 27.081 ; 52.553). La variation du nombre des raies (2θ) citées est due à la complexité du phosphate. On constate d'après cette analyse que les métaux lourds ne sont pas détectables directement par le biais de cette méthode pour une raison que leur présence sous des formes amorphes.

D'autre part la dolomite et la calcite contribueraient à basifier le minerai c'est pourquoi la basicité de cet échantillon du minerai est importante (voir détermination du pH).

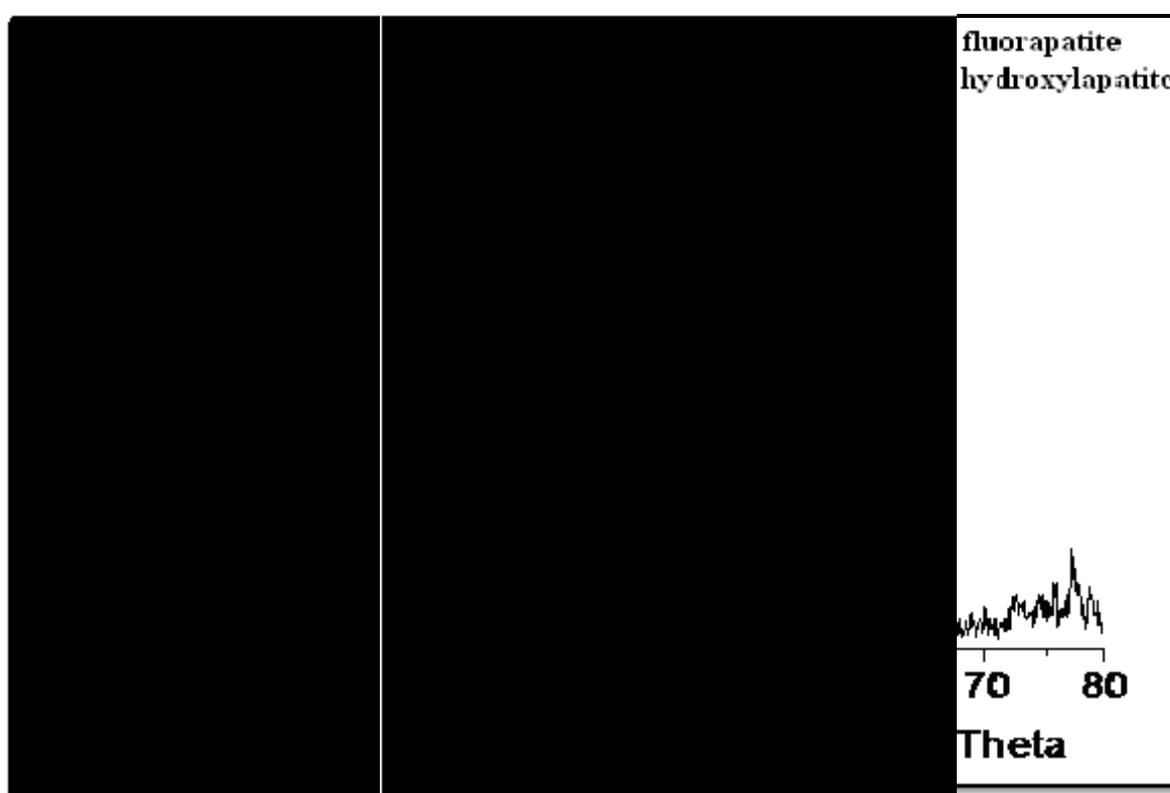


Figure.VI.4 : Spectres DRX du minerai de phosphate de Kef Essnoure.

VI.12. Examen par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie IR met en évidence plusieurs bandes en particulier celles attribuables aux ions PO_4^{3-} (Figure VI.5). Les bandes d'absorption symétrique et antisymétrique des groupements PO_4^{3-} se situent dans le domaine compris entre 1100 et 950 cm^{-1} et celles de déformation entre 571 et 601 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption caractéristiques des carbonates à 1458, 1430 et 872 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption caractéristique des ions hydroxyles OH^- à 3560 et 630 cm^{-1} . les bandes dans le domaine 780-800 cm^{-1} pourraient être attribuées à la vibration des groupements silicates.

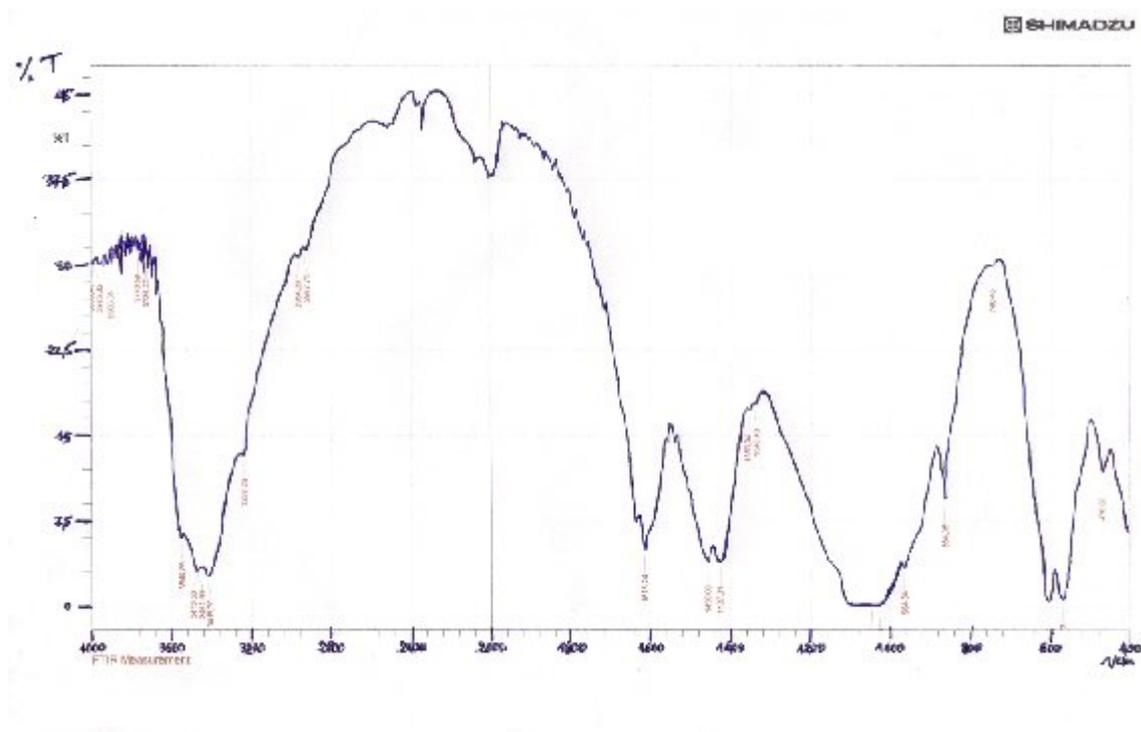


Figure.VI.5 : Spectres IR du minerai de phosphate de Kef Essnoune.

VI.13. Teneurs initiales en éléments traces métalliques

Le but de cette analyse est de déterminer la concentration globale des éléments considérés comme polluants tels que le Pb, Zn, Co, Cd, As, Cr, Cu, ainsi que d'autres constituants de l'échantillon tels que le Fe, P, Al. Ces données permettent de déterminer les quantités initiales de ces éléments dans le minerai.

La norme NF X 31-151¹⁷³ est utilisée pour décrire la mise en solution des éléments métalliques traces, par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (communément dite méthode de l'eau régale) ou par attaque à l'acide fluorhydrique ou par l'acide perchlorique. Ces méthodes conduisent à l'obtention d'une solution destinée à des dosages par spectrométrie d'absorption atomique.

La première méthode, celle à l'eau régale, a pour principe la mise en solution de

l'échantillon dans un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique par ébullition sous réfrigérant à reflux. L'inconvénient c'est qu'elle ne permet pas la mise en solution des métaux liés à la structure silicatée. La méthode à l'acide fluorhydrique et à l'acide perchlorique par contre, permet de dissoudre les composés silicatés. Cette méthode nécessite une calcination préalable à 450°C (afin de détruire la matière organique), suivie d'une mise en solution dans de l'acide fluorhydrique concentré en présence d'acide perchlorique (l'acide perchlorique concentré en présence de l'acide nitrique). Après élimination des acides fluorhydrique et perchlorique par évaporation, le résidu est attaqué par les acides chlorhydrique et nitrique. L'inconvénient de cette méthode est l'éventuelle perte d'éléments sous forme de composés volatils tels que le Hg ou le plomb tétraéthyle lors de la calcination ainsi que l'évaporation de la silice sous forme de SiF_4 . La méthode qui a été choisie pour cette étude est celle de l'acide perchlorique (HClO_4) et l'acide nitrique (HNO_3) (Sun et al. 2001¹⁷⁴) Les concentrations en mg/kg de matière sèche des éléments analysés sont présentées dans le tableau VI.7.

On remarque que le fer et le zinc sont des éléments majeurs dans le minerai de phosphate. Le cuivre présente la plus faible teneur et le chrome présente la plus élevée teneur. La teneur du cadmium est de $16,5 \text{ mg kg}^{-1}$, cette valeur est légèrement supérieure aux normes en vigueur. On remarque aussi que la concentration du chrome est 8,8 fois plus grande que celle du cadmium, et 4,8 fois que la teneur du plomb. La teneur du plomb est presque deux fois la teneur en cadmium.

La comparaison des résultats présentés dans le tableau VI.7 avec les teneurs limites dans les sols données dans le tableau VI.8 (présentés également dans le chapitre II) fait apparaître que parmi les éléments analysés, seuls le cadmium et le chrome dépassent les teneurs limites dans le sol. Il faut signaler que la teneur du cadmium dans le minerai de phosphate dépasse légèrement la norme exigée par la directive européenne³ qui a fixé la teneur maximale du cadmium dans les phosphates à 10 mg kg^{-1} .

Pour faciliter l'exportation et la commercialisation du phosphate de Kef Essnourne notamment en Europe, où les exigences sur les normes sont sévères, il faut réduire la teneur du cadmium à une valeur égale ou inférieure à 10 mg kg^{-1} . Pour ce but, on se propose d'étudier la possibilité de réduire la teneur du cadmium dans le minerai de phosphate du Kef Essnourne par un traitement chimique ou électrochimique.

Tableau VI. 8: Concentration d'éléments majeurs en % et mineurs dans le minerai en mg/kg de matière sèche.

	Espèce	Teneur
Concentration des oxydes, déterminée par FRX (%)		
	P ₂ O ₅	31.6-32.5
	SiO ₂	1.5-1.8
	CaO	52.0-53.5
	MgO	0.81-1.6
	Al ₂ O ₃	0.41-0.47
	Fe ₂ O ₃	1.79
Teneur en élément, déterminée par SAA (mg/kg)		
	Cd	16.5 ± 0.12
	Pb	37.0 ± 0.28
	Zn	170.0 ± 0.11
	Cu	09.0 ± 0.09
	Cr	146,0 ± 0.10

Tableau VI. 9 : Valeurs guides en matière de pollution des sols pour 15 éléments (mg kg⁻¹ de matière sèche)¹⁸³

Elément	T ₁	Elément	T ₁	Elément	T ₁
As (pH > 7)	19	Cr total	65	Pb	200
Ba	312	Cu	95	Sb	50
Be	250	Hg	3.5	Tl	5
Cd	10	Mo	100	V	280
Co	120	Ni	70	Zn	4500

T₁ : Teneur limite de l'élément dans les sols.

VI.14. Teneur du cadmium en fonction de la granulométrie de minerai de phosphate

Dans le but de déterminer la fraction granulaire riche en cadmium. La concentration du cadmium dans les différentes tailles de grain du minerai de phosphate de Kef Essnoune est déterminée. Chaque fraction granulaire est minéralisée avec le mélange acide (HClO₄+HNO₃) et ensuite filtrée. Le cadmium est analysé par absorption atomique dans le filtrat.

¹⁸³ BRGM. Gestion des sites (potentiellement) pollués. BRGM Éditions, version 2 édition, mars 2000.

Les résultats sont illustrés dans la figure VI.6.

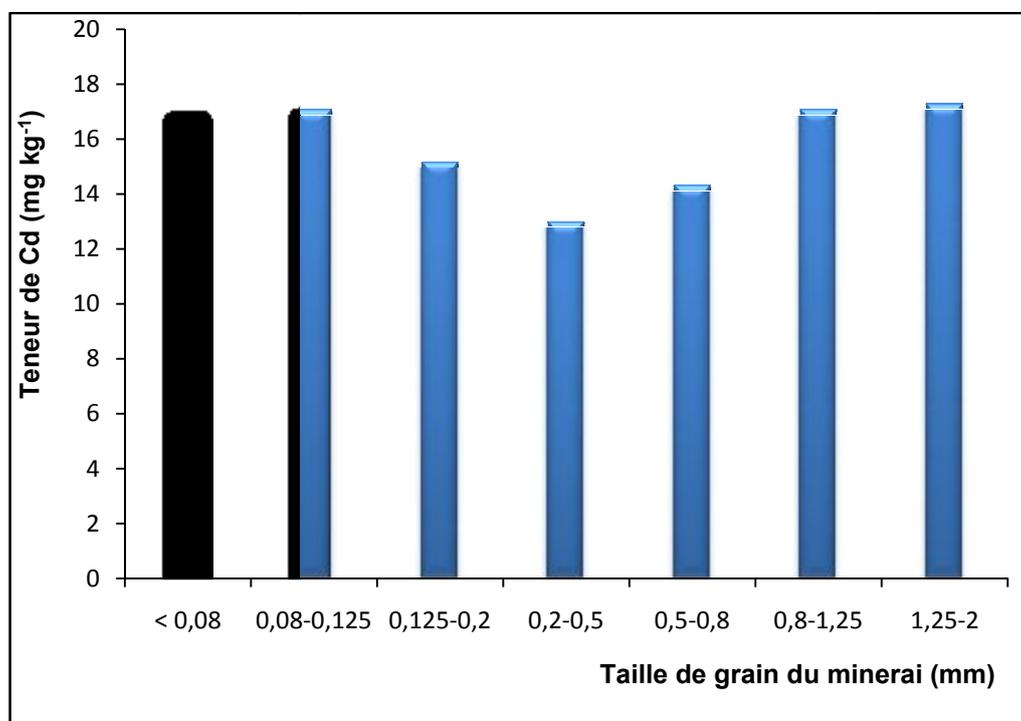


Figure VI.6 : Teneur de cadmium dans différentes fractions granulaires du minerai de phosphate de Kef Essnoune.

Les résultats obtenus montrent que le cadmium se trouve dans les différentes fractions granulaires du minerai (fraction fine, fraction moyenne, fraction grossière). L'histogramme (figure VI.6) montre que la teneur du cadmium diminue tout d'abord lorsque la taille des grains augmente de 0.08 à 0.2 mm ensuite après le minimum observé pour la plage 0.2 – 0.5 la teneur augmente avec la taille des grains.

La teneur la plus élevée du cadmium est observée dans les fractions fines du minerai (<0.08mm : 17 ppm, 0.08-0.125mm : 17,1 ppm) et grossières (0.8-1.25 mm : 17.1ppm, 1.25-2mm : 17.3 ppm). La teneur la plus faible se trouve dans la fraction moyenne (0.2-0.5 mm : 15.17 ppm, 0.5-0.8 mm : 13.00 ppm, 0.8-1.25 mm : 14.33 ppm).

VI.15. Répartition géochimique des éléments métalliques dans le minerai de phosphate

L'application de l'extraction séquentielle à notre échantillon de phosphate nous permet de

déterminer la distribution du cadmium dans les différentes phases du minerai. Nous avons déterminé la distribution géochimique, sous forme de pourcentage massique, de cet élément dans le minerai de phosphate de Kef Essnourne (Figure VI.7). Rappelons que :

F₁ représente les éléments échangeables. F₂ représente les éléments liés aux carbonates. F₃ représente les éléments liés aux oxydes de fer et de manganèse (appelée également fraction réductible). F₄ représente les éléments liés à la matière organique et aux sulfures (appelée également fraction oxydable). F₅ représente les éléments résiduels.

Nous avons également présenté dans le même tableau VI.10 la somme des quatre fractions non résiduelles (F₁+F₂+F₃+F₄), c'est la fraction dite labile.

La détermination de la répartition géochimique permet également d'évaluer la fraction de métaux lourds potentiellement mobilisables. Il est reconnu que les quatre premières fractions sont plus mobilisables que la fraction résiduelle (Ma et al. 1999¹⁸⁴, Melamed et al. 2003¹⁸⁵). En effet, les métaux adsorbés, échangés et liés aux carbonates sont faiblement liés aux sédiments ou sols et peuvent facilement s'équilibrer en phase aqueuse et devenir plus biodisponibles (Salomons et al. 1980¹⁸⁶, Pardo et al. 1990¹⁸⁷). Par contre les métaux incorporés dans la phase minérale (F₅) sont fortement liés aux sédiments ou sols et sont donc très stables (Salomons et al. 1980¹⁸⁶; Abd El-Azim et al. 2004¹⁸⁸). Ils sont jugés comme étant chimiquement stables et biologiquement inactifs. La mobilité des métaux liés aux oxydes de Fe-Mn et à la matière organique, est sensible aux changements de potentiel redox et de pH (Modak et al. 1992)¹⁸⁹. Outre l'estimation des teneurs totales en éléments traces dans les sols, leur répartition géochimique sur les différentes fractions constituant le sol est une caractéristique déterminante de la pollution. Elle peut être évaluée à l'aide d'un protocole de spéciation qui préconise l'emploi de réactifs d'extraction dans un ordre bien défini pour déterminer les phases auxquelles sont liés les éléments.

Le protocole issu des travaux de (Tessier et al. 1979)¹⁷⁵ comprend cinq étapes

¹⁸⁴ Ma L. Q. et al. Water, Air, and Soil Pollution. 110, 1-16, 1999.

¹⁸⁵ Melamed R. et al. The science of the Total Environment. 305, 117-127, 2003.

¹⁸⁶ Salomons W. et al. Environ. Technol. Lett. 1, 506-517, 1980.

¹⁸⁷ Pardo R. et al. Water Res. 24, 373-379, 1990.

¹⁸⁸ Abd El Azim H. et al. Journal of Marine Systems. 56, 363-374, 2004.

¹⁸⁹ Modak D.P. et al. Water Res. 26, 1541-1548, 1992.

correspondant aux fractions susceptibles d'être affectées par des variations de conditions environnementales (Gleyzes et al. 1999)¹⁹⁰.

Le tableau V.10 expose le protocole opératoire. Après chaque extraction les culots de centrifugation sont lavés avec 10 mL d'eau bidistillée, et les eaux de rinçages sont ajoutées au surnageant pour l'analyse des teneurs en éléments dans chaque phase par spectrométrie d'absorption atomique. Les schémas d'extraction séquentielle peuvent être appliqués à l'échantillon brut ou à résidu issu d'une filtration effectuée après une expérience de solubilisation.

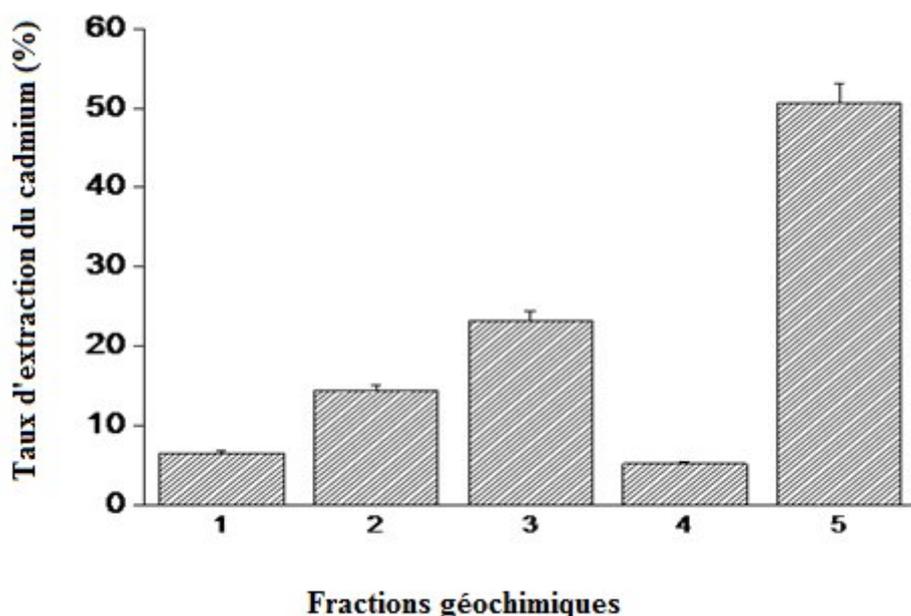


Figure VI. 7: Distribution du cadmium dans les différentes fractions géochimiques du minerai de phosphate (1: échangeable, 2: acido soluble, 3: lié aux oxydes de Fe-Mn, 4: lié à la matière organique, 5: résiduelle).

¹⁹⁰ Gleyzes C. et al. Trends in analytical chemistry. 21, 451-467, 2002.

Tableau VI. 10: Concentration du cadmium dans les différentes fractions géochimiques. Extractions séquentielles initiales (avant lixiviation)

Fractions	Concentration des éléments métalliques (mg/kg)				
	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn
F1	1.08	0.74	1.41	1.08	3.09
F2	2.37	2.72	1.93	0.04	7.012
F3	3.84	6.49	25.46	0.07	29.46
F4	0.75	3.02	6.57	0.41	9.58
F5	8.34	17.5	111.15	5.75	43.49
Total	16.46	30.47	146.52	7.35	92.63
F ₁ +F ₂ +F ₃ +F ₄	8.08	12.97	35.37	1.60	49.14

Tableau VI.11 : Taux d'extraction du cadmium dans les différentes fractions géochimiques. Extractions séquentielles initiales (avant lixiviation).

Fractions	Taux d'extraction des métaux (%)				
	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn
F1	6.56	2.43	0.96	14.69	3.34
F2	14.40	8.93	1.32	0.54	7.57
F3	23.33	21.30	17.38	0.93	31.80
F4	4.57	9.91	4.48	5.58	10.34
F5	50.70	57.43	75.86	78.23	46.95
Total	99.56	100	100	99.97	100

Le cadmium: l'application du modèle de Tessier fait ressortir que seuls 6.55 % de la teneur de Cd sont facilement échangeables et environ 14.4% sont liés à la fraction acido soluble (figure VI.7). Plus de 23,33% de la concentration totale est présent dans la fraction Fe-Mn. En outre, 50.55% du Cd initial dans cet échantillon sont présents dans la fraction résiduelle, ce qui pourrait être difficile à enlever. Selon la classification donnée dans le tableau II.2 (chapitre II), la teneur 8 mg kg⁻¹ (égale à la somme des fractions F₁, F₂, F₃ et F₄) correspondant à 50 % du cadmium total, représente la quantité du cadmium bio-disponible.

Le plomb, le chrome, et le zinc: ces éléments sont majoritairement présents dans les phases résiduelle et réductible. Leur présence dans les phases échangeable, acido-soluble et oxydable est faible (Tableau VI.11).

Le cuivre: est principalement présent dans la fraction résiduelle (tableau VI.10 et tableau VI.11), et est présenté avec de très faibles quantités dans les autres fractions (échangeable, acido-soluble, réductible, et oxydable).

Tous ces métaux devront par conséquent, être mobilisés par une diminution de pH ou de potentiel redox mais pas par une augmentation de force ionique. Cette constatation est en accord avec les nombreuses études présentes dans la littérature qui associent préférentiellement ces métaux à la fraction réductible (*Dong et al. 2000*¹⁹¹), puis à la fraction acido-soluble, et dans lesquelles ces métaux apparaissent peu présents dans la phase échangeable (*Lee et al. 1997*¹⁹², *Lin et al. 1998*¹⁹³, *Gleyze et al. 1999*¹⁹⁰).

¹⁹¹ **Dong D.**, Nelson Y. M., Lion L. W., Shuler M. L., Ghiorse W. C. *Water Research.* 34, 427-436, 2000.

¹⁹² **Lee P. K.**, Touray J. C. *Hydrogéologie.*1, 3-11. 1997,

¹⁹³ **Lin J. G.**, Chen S. Y. *Environment international.* 24, 345-352. 1998

VI.16. Conclusion du chapitre VI

La caractérisation physico-chimique du minerai est une étape importante. Elle permet d'identifier le minerai. Cette étape permet de connaître la composition et les caractéristiques propres du minerai à traiter. A partir de ces données, des conditions de traitement pertinentes peuvent être définies. Les données obtenues lors de la caractérisation permettent en outre une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et la compréhension des phénomènes associés.

Dans le cadre de cette thèse, le minerai de phosphate de Kef Essnoune va subir un traitement chimique qui vise à réduire la teneur du cadmium dans le minerai du phosphate. Pour mieux comprendre les processus de transformation qui seront observés lors de ces traitements, différentes caractéristiques chimiques et physiques ont été déterminées puis récapitulées dans le Tableau VI.12.

L'étude de la caractérisation nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- Les échantillons de phosphate utilisés dans cette étude provenant de la mine de phosphate (FERPHOS) de Djebel El Onk, situé au nord-est de l'Algérie, ont une granulométrie inférieure à 2 mm.
- Le minerai est riche en anhydride phosphorique P_2O_5 (30%).
- Le pH du minerai de phosphate de Kef Essnoune est basique et possède une faible teneur en matière organique et en carbone organique.
- Le minerai de phosphate contient beaucoup de métaux lourds à des teneurs plus en moins élevées particulièrement le cadmium qui présente une teneur supérieure aux normes exigées.
- L'étude minéralogique a révélé que le minerai du phosphate étudié renferme essentiellement les composés minéralogiques suivants : La fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$, le quartz (SiO_2), les carbonates sous la forme de dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et de la calcite ($CaCO_3$).
- La spéciation géochimique du cadmium montre qu'il est plus présent dans la fraction

résiduelle (50.70%) ensuite dans la fraction réductible (23,33%) et enfin dans la fraction acido-soluble (14,4%). Sur la lumière de la littérature sur cet élément et sa spéciation géochimique dans les sols, le cadmium doit être mobilisé par une diminution de pH ou de potentiel redox.

- La teneur 8 mg kg^{-1} (égale à la somme des fractions F_1 , F_2 , F_3 et F_4) correspondant à 50 % du cadmium total, représente la quantité du cadmium mobilisable ou bio-disponible.

Tableau VI. 12: Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques du minerai de phosphate de Kef Essnoune

Caractérisation chimique	
Caractéristique	Minerai de phosphate de Kef Essnoune
pH	11.51
Humidité (%)	0.14
Matière organique (%)	0.031
Carbone organique total (%)	0.43
Capacité d'échange (CEC) (meqg/100g)	35
Dosage des éléments (en mg/kg de matière sèche)	Cd: 16.5 ± 0.12 Pb: 37.0 ± 0.28 Zn: 170.0 ± 0.11 Cu: 09.0 ± 0.09 Cr: 146.0 ± 0.10 P ₂ O ₅ : 31.6-32.5 SiO ₂ : 1.5-1.8 CaO :52.0-53.5 MgO:0.81-1.6 Al ₂ O ₃ : 0.41-0.47 Fe ₂ O ₃ :1.79
Caractérisation physique	
La granulométrie (%)	Sables : 54.20 Limon : 44.30 Argile : 1.50
Texture	limono- sableux

VII. EXTRACTION DU CADMIUM DE MINERAI DE PHOSPHATE DE KEF ESSNOUNE PAR LIXIVIATION

VII.1. Introduction

L'étude réalisée consiste à effectuer des attaques partielles du minerai par des solutions de réactifs différents. L'importance de l'extraction est vérifiée par le dosage du cadmium dans le filtrat par spectrophotométrie d'absorption atomique. En parallèle, on contrôle le taux de dissolution des phosphates. Ce dernier ne doit pas être important afin d'éviter de grande perte de phosphate.

Le but de cette étude est d'élaborer une méthode simple et efficace qui permet de réduire la teneur du cadmium dans le minerai de phosphate à des niveaux faibles.

Notre étude portera sur la comparaison de la capacité des différents agents chimiques à extraire le cadmium du minerai de phosphates et de déterminer des conditions optimales d'extraction. L'influence de certains paramètres tels que le temps de réaction, la nature et la concentration de l'agent d'extraction, le rapport de volume de la solution d'extraction à la masse du minerai (L / P), le pH et la température a été étudiée. L'analyse des résultats a été faite par rapport à l'efficacité d'extraction.

VII.2. Choix de l'agent d'extraction

Le but de cette étude préliminaire est d'identifier un agent qui pourrait extraire efficacement le maximum de cadmium avec le plus faible taux de dissolution possible des phosphates. Treize réactifs chimiques ont été testés en tant qu'agents d'extraction du cadmium du minerai de phosphate. Le tableau VII.1 et la figure VII.1 montrent que, parmi les agents d'extraction étudiés, les trois acides forts (l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique), l'acide acétique et Na₂EDTA présentent les efficacités les plus élevées pour extraire le cadmium du minerai de phosphate de Kef Essnoune. Les trois acides forts étudiés se sont distingués des autres réactifs par des teneurs d'extraction de cadmium plus élevées. Malheureusement ils présentent aussi les taux de dissolution de P₂O₅ les plus élevés. L'efficacité d'extraction de ces trois acides est probablement due à la forte acidité engendrée par ces acides.

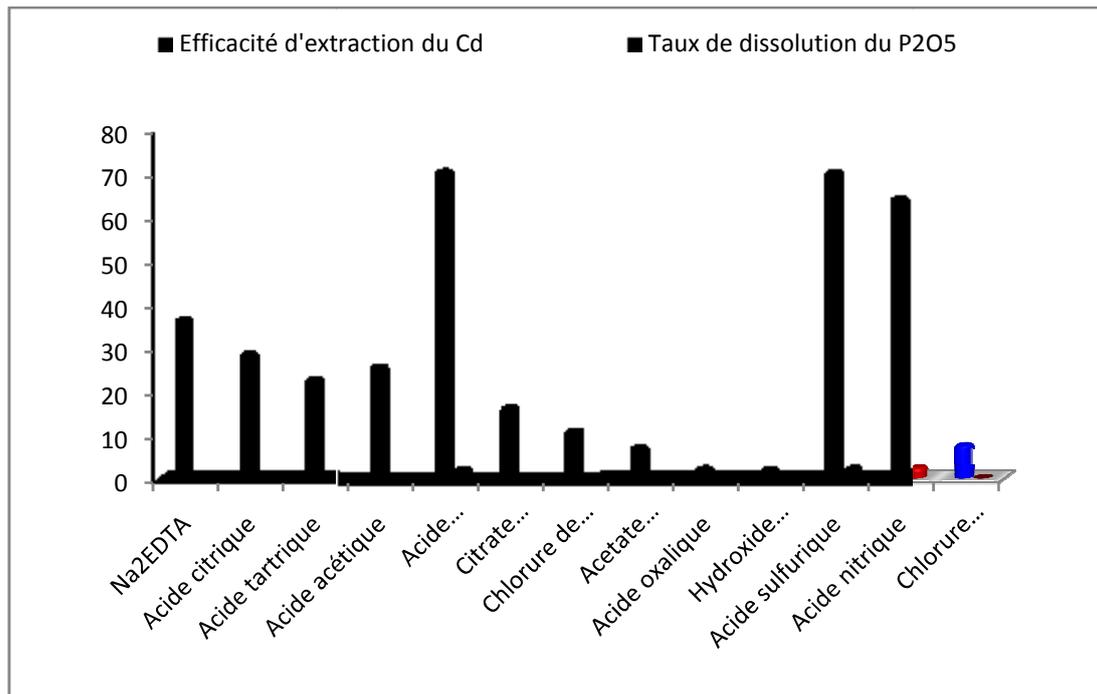


Figure VII.1: Efficacité de l'extraction du cadmium avec différents types d'agents d'extraction. (0.5 M, L / P = 25, 400 t min⁻¹, 25 ° C, 24 h).

Les résultats d'efficacité d'extraction du cadmium sont représentés par la séquence suivante: Acide chlorhydrique ≈ acide sulfurique > acide nitrique > Na₂EDTA > acide citrique > acide acétique > acide tartrique > citrate d'ammonium > chlorure de calcium > acétate d'ammonium > chlorure d'ammonium > acide oxalique > hydroxyde d'ammonium.

Le taux de dissolution de phosphate P₂O₅ est obtenu selon la séquence suivante:

Acide chlorhydrique ≈ acide sulfurique ≈ acide nitrique > acide tartrique > Na₂EDTA > acide citrique > acide oxalique > acide acétique > citrate d'ammonium > chlorure d'ammonium > acétate d'ammonium > hydroxyde d'ammonium > chlorure de calcium.

Pour la suite de l'étude de l'extraction du cadmium les trois acides forts seront représentés par l'acide chlorhydrique. Nous testerons également dans l'étude d'extraction, l'acide acétique et le sel disodique éthylène diamine tetra acétique qui ont donné des teneurs d'extraction du cadmium satisfaisants avec des pertes faibles de phosphates

Tableau VII.1: Teneur de cadmium extrait et taux de dissolution de phosphate extraits du minerai par lixiviation.

Réactif	Cd (mg Kg ⁻¹)	P ₂ O ₅ (%)
CaCl ₂	1.89	0
Acide oxalique	0.46	0.16
Acide tartrique	3.79	1.44
Na ₂ EDTA	6.04	1.33
CH ₃ COONH ₄	<1.25	0.0054
HCl	11.65	2.48
NH ₄ Cl	<1.25	0.0056
H ₂ SO ₄	11.63	2.85
HNO ₃	10.63	2.47
NH ₄ OH	0.43	0.003
CH ₃ COOH	4.63	0.024
Citrate ammonium	2.75	0.013
Acide citrique	4.76	0.36

VII.2. 1. Extraction du cadmium par HCl et CH₃COOH

L'acide chlorhydrique est un acide minéral fort, il a donné une teneur de cadmium extrait la plus élevée (11.65 ppm). Cette teneur correspond à un taux d'extraction égal à 71%. Cependant, il entraîne un taux de dissolution des phosphates relativement élevé (2.48 %) légèrement supérieur à celui de Na₂EDTA. Par contre, l'acide acétique est un acide organique faible, il a donné une teneur de cadmium extrait égale à 4.63 ppm avec un taux de dissolution de phosphate le plus faible (0.024%).

L'ajout de l'acide au minerai provoque une diminution du pH qui conduit donc à la solubilisation d'éléments métalliques tels que le cadmium.

VII.2. 2. Extraction du cadmium par Na₂EDTA

Parmi les agents d'extractions étudiés le sel (Na₂EDTA) présente un bon compromis entre la quantité extraite du cadmium (6.04 ppm, 36.6%) et le taux de dissolution des phosphates (1.33%).

Les capacités d'extraction du sel dissodique de l'EDTA vis-à-vis des cations métalliques peuvent être attribuées à son aptitude à former des complexes très stables. Le mécanisme d'extraction peut être schématisé comme suit :



Supposons qu'initialement on a quelques cations de cadmium en solution en équilibre avec la phase solide. La présence de Na₂EDTA conduit à la fixation des cations Cd²⁺ en solution en un complexe très stable, ainsi pour rétablir l'équilibre (1) des quantités de cations Cd²⁺ doivent passer de la phase solide à la phase liquide et ainsi de suite le passage de cadmium de la phase solide à la phase liquide se poursuit.

Selon la littérature (*Elliott et al. (1999)*¹⁹⁴, *Wasay et al. (2001)*¹⁹⁵, *Lim et al. (2005)*¹⁹⁶), l'efficacité de l'extraction du cadmium par l'Na₂EDTA dépend fortement des caractéristiques du sol, le fractionnement du cadmium et la concentration des cations compétitifs dans la solution de lavage, tels que le Fe (III) et Ca (II). En fait, la concentration de Fe (III) dans la solution de lessivage est un paramètre crucial pour la stabilité du complexes metal-Na₂EDTA parce que le Fe (III) peut former des complexes plus stables avec Na₂EDTA (log k = 26.5) par rapport à la plupart des métaux lourds tels que Cu (log k = 19.7), Ca (log k = 10.7), Pb (log k = 19.5), Zn (log k = 17.5), Cd (log k = 17.4) (*Dermont et al. (2008)*¹⁹⁷, *Ehsan et al. (2006)*¹⁹⁸, *Dipalma et al. (2007)*¹⁹⁹). Les concentrations élevées, de Fe et de Ca dans la solution de lessivage, obtenues dans notre cas sont 783 et 250 mg kg⁻¹ respectivement, expliquent pourquoi le taux d'extraction de Cd par Na₂EDTA n'est pas très élevé.

¹⁹⁴ Elliott H.A. et al. *Water Air Soil Pollut.* 110, p. 335. 1999.

¹⁹⁵ Wasay S.A. et al. *Can. J. Civil Eng.* 28, p349. 2001.

¹⁹⁶ Lim T.T. et al. *Chemosphere.* 58, p 1031, 2005.

¹⁹⁷ Dermont, G. et al. *J. hazard. Materials.* 152, 1–31, 2008.

¹⁹⁸ Ehsan S. et al. *J. Environ. Qual.* 35, 2084-2091. 2006.

¹⁹⁹ Dipalma L. et al. *J. hazard. Materials,* 147, p 768. 2007.

Pour la suite des études de lixiviation, notamment l'optimisation d'autres paramètres, nous avons retenu HCl, CH₃COOH, Na₂EDTA comme agent d'extraction à étudier.

VII. 3. Cinétique d'extraction du cadmium

L'étude de la cinétique d'extraction de cadmium à partir du minerai de phosphate est un paramètre important pour déterminer d'une part la durée de temps nécessaire à l'opération du cadmium et d'autre part la nature du phénomène d'extraction.

Afin d'apprendre plus sur le processus de lessivage et de déterminer le temps de contact optimal pour l'extraction du cadmium, une étude cinétique de la lixiviation du minerai de phosphate, avec les agents HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA, a été entreprise.

Les résultats de l'étude cinétique exprimés par les figures II.2, VII.3 et VII.4 indiquent que HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA induisent un processus d'extraction en deux étapes: une première étape rapide obtenue pendant les premières heures qui est suivie d'une seconde étape relativement lente dans laquelle on atteint un équilibre après environ 47 heures de traitement. Effectivement, la majeure partie (80 %) du Cd est extraite dans la première heure. La quantité de cadmium extraite après 2 heures de temps d'extraction représente par rapport à la quantité obtenue à l'équilibre, 96 % pour HCl, 95 % pour CH₃COOH et 88 % pour Na₂EDTA. Par conséquent, un temps d'extraction de 2 h a été choisi pour l'étude de l'influence de d'autres paramètres physico-chimiques.

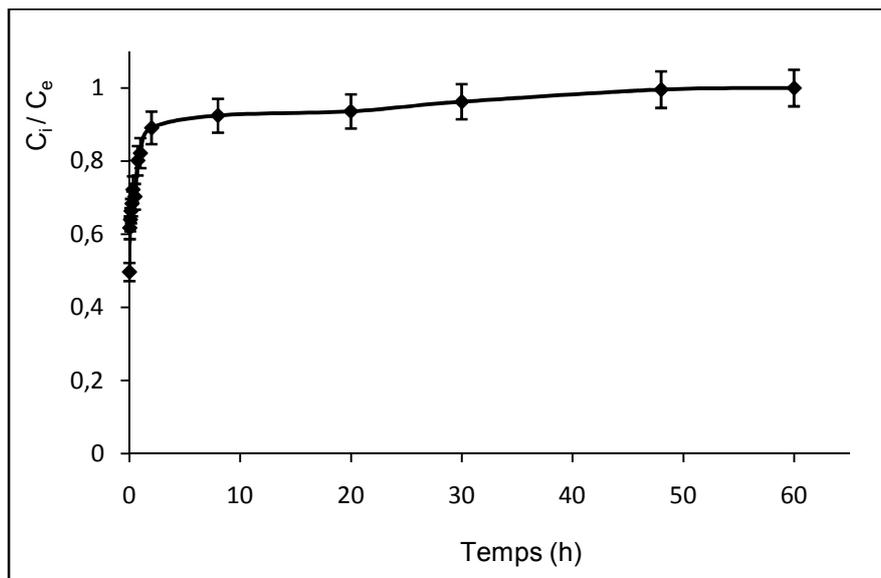


Figure VII.2: Cinétique d'extraction du cadmium avec HCl. C_t: concentration de cadmium dans la solution de lixiviation au temps t, C_e: concentration de cadmium dans la solution d'extraction à l'équilibre. (L / P = 25, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 60 h)

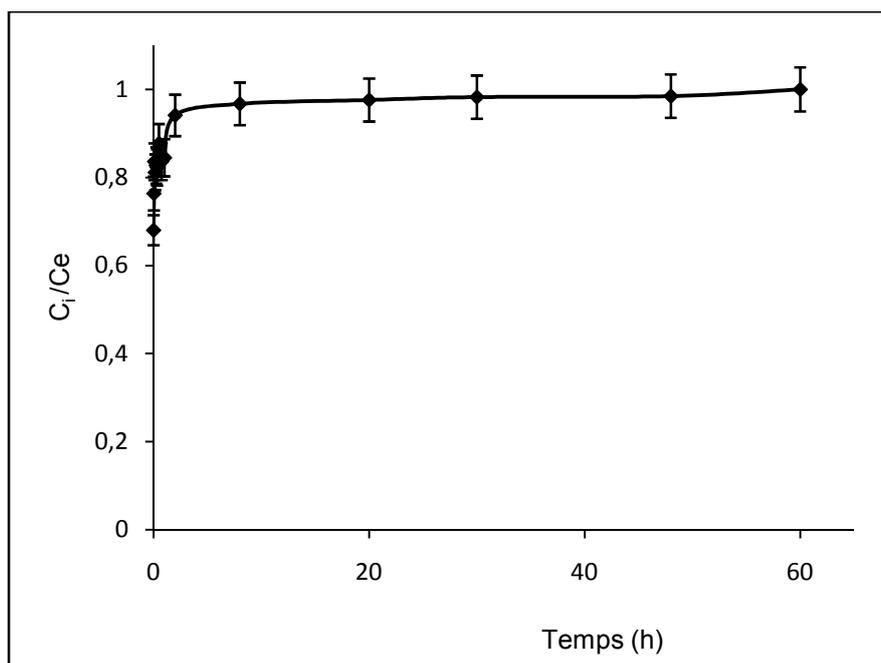


Figure VII. 3: Cinétique d'extraction du cadmium avec CH_3COOH . C_t : concentration de cadmium dans la solution de lixiviation au temps t , C_e : concentration de cadmium dans la solution d'extraction à l'équilibre. ($L / P = 25$, 400 tr min^{-1} , 25°C , 60 h).

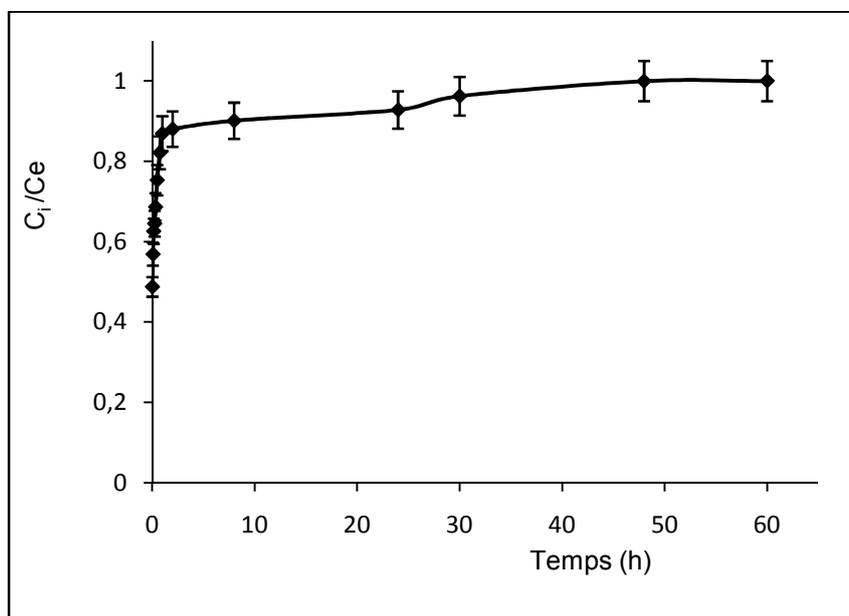


Figure VII.4 : Cinétique d'extraction du cadmium avec Na_2EDTA . C_t : concentration de cadmium dans la solution de lixiviation au temps t , C_e : concentration de cadmium dans la solution d'extraction à l'équilibre. ($L / P = 25$, 400 tr min^{-1} , 25°C , 60 h).

VII.4. Influence du rapport volume liquide/masse du minerai de phosphate (L/P)

Afin d'étudier l'effet du rapport L / P sur l'extraction du cadmium, une série d'extractions a été réalisée en maintenant la concentration des agents de lixiviation à une concentration donnée et on varie le rapport L / P.

A 50 mL de la solution d'agent d'extraction on rajoute une masse bien déterminée du minerai de phosphate. Les différentes masses étudiées sont 0.25; 0.5; 1; 2; 5; 10 et 20 g et correspondant aux rapports L/P: 200; 100; 50; 25; 10; 5 et 2.5. Les taux d'extraction obtenus pour ces différents rapports sont donnés dans les tableaux VII.2, VII.3 et VII.4 et les figures VII.5, VI.6 et VII.7. La figure VII.5 exprime la variation de l'efficacité d'extraction du cadmium avec HCl en fonction du rapport L/P. On constate que tout d'abord l'efficacité d'extraction augmente pour atteindre un maximum ensuite elle diminue avec l'augmentation du L/P. Cependant pour les deux autres agents d'extraction (CH_3COOH et Na_2EDTA) on remarque que plus le rapport L/P est grand plus l'efficacité d'extraction est grande (figs VII.6 et VII.7).

Il faut souligner qu'étant donné que le volume d'extraction est constant (50 mL), un rapport (L/P) faible signifie qu'une grande quantité de phosphate est traitée. Sachant que le volume d'extraction est constant, le choix de ce rapport tiendra compte de la nécessité d'éliminer le maximum possible du cadmium du minerai et aussi de la nécessité de traiter la plus grande quantité possible du minerai. Les résultats obtenus (tableau VII.2, VII.3, VII.4) montrent que les deux tendances discutées précédemment sont opposées, c'est-à-dire plus le taux d'élimination du cadmium est élevé plus la quantité du minerai traité est faible et vice versa..

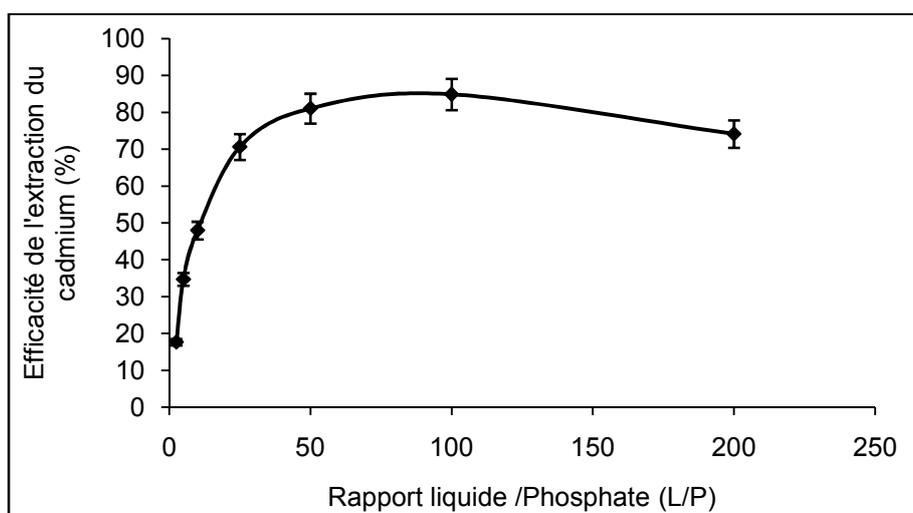


Figure VII.5 : Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M HCl, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h).

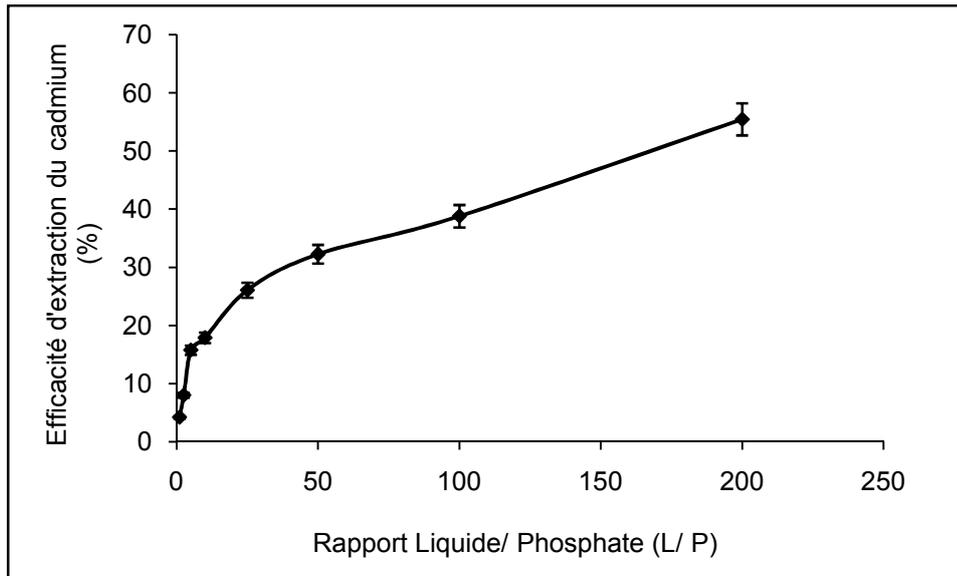


Figure. VII.6 : Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M CH_3COOH , 400 tr min^{-1} , 25 ° C, 2 h).

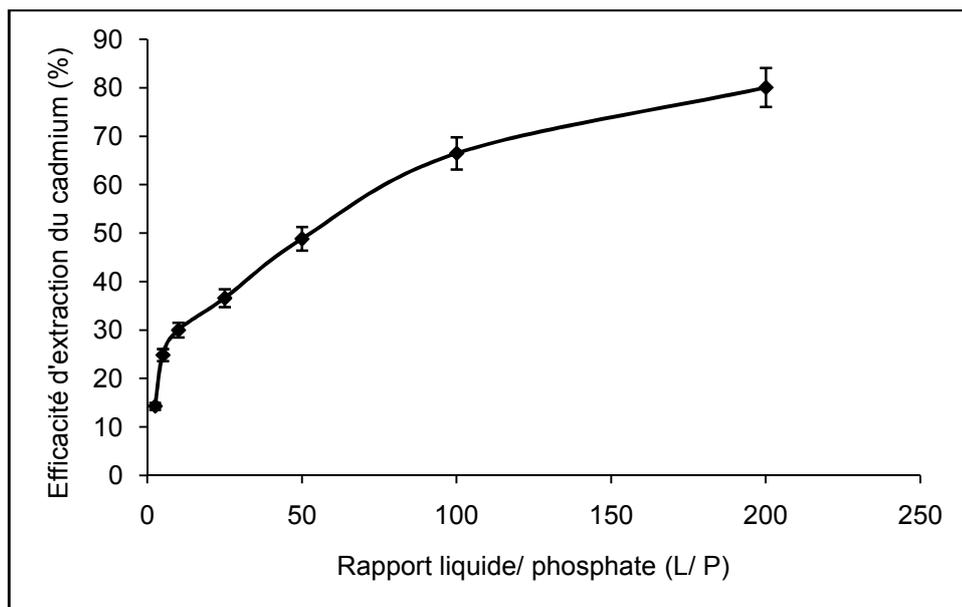


Figure. VII.7: Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.125 M Na_2EDTA , 400 tr min^{-1} , 25 ° C, 2 h).

Les résultats illustrés par les figures VII.5 montrent que l'augmentation du rapport L/P, c'est-à-dire la diminution de la quantité du minerai, a un effet positif sur l'extraction de cadmium et au contraire lorsque le rapport L/P diminue, le taux d'extraction diminue. Ceci pourrait être attribué au fait que le volume de solution correspondant à chaque particule diminue avec l'augmentation de la quantité de particule de minerai en solution.

Tableau VII.2: Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M HCl, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h).

Masse du minerai de phosphate (g)	0.25	0.5	1	2	5	10	20
Volume de solution d'extraction (mL)	50	50	50	50	50	50	50
Rapport liquide/ phosphate	200	100	50	25	10	5	2,5
Quantité extraite de Cd (mg kg ⁻¹)	14.00	13.37	12.23	11.65	7.91	5.72	2.91
Quantité restante de Cd dans le minerai (mg kg ⁻¹)	2.5	3.13	4.27	4.85	8.59	10.78	13.59
Taux d'extraction (%)	84.85	81.03	74.12	70.60	47.94	34.66	17.63

Tableau VII.3: Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M CH₃COOH, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h).

Masse du minerai de phosphate (g)	0,25	0,5	1	2	5	10	20
Volume de solution d'extraction (mL)	50	50	50	50	50	50	50
Rapport liquide /phosphate	200	100	50	25	10	5	2,5
Quantité extraite de Cd (mg kg ⁻¹)	12.87	10.62	5.33	4.45	2.47	1.81	1.30
Quantité restante de Cd dans le minerai (mg kg ⁻¹)	3.63	5.88	11.17	12.05	14.03	14.69	15.2
Taux d'extraction (%)	78	64.33	32.30	27.00	14.96	11.10	7.88

Tableau VII.4: Effet du rapport L/P sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.125 M Na₂EDTA, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h).

Masse du minerai de phosphate (g)	0.25	0.5	1	2	5	10	20
Volume de solution d'extraction (mL)	50	50	50	50	50	50	50
Rapport liquide/ phosphate	200	100	50	25	10	5	2,5
Quantité extraite de Cd (mg kg ⁻¹)	13.21	10.97	8.06	6.02	5.99	4.10	2.36
Quantité restante dans de Cd le minerai (mg kg ⁻¹)	3.29	5.53	8.44	10.16	10.51	12.4	14.14
Taux d'extraction (%)	80.06	66.48	48.84	36.48	36.30	24.85	14.30

Pour des raisons économiques, il serait souhaitable de traiter la plus grande quantité possible de minerai de phosphate pour un volume et une concentration de HCl, CH₃COOH ou Na₂EDTA donnés, mais la directive de la Commission européenne du 5 Décembre 2005 limite la teneur en cadmium dans le phosphate à 10 mg kg⁻¹ de phosphate¹⁷⁴.

Le maximum de quantité de phosphate qu'on peut traiter tout en respectant les directives de la commission européenne correspond au rapport L/P = 10 avec une teneur finale de Cd dans le phosphate 8.59 mg kg⁻¹ pour HCl ; L/P = 25 avec une teneur finale 10.2 mg kg⁻¹ pour Na₂EDTA et L/P = 100 avec une teneur finale 5.88 mg kg⁻¹ pour CH₃COOH.

Afin qu'on puisse comparer les efficacités des trois agents étudiés en fonction de d'autres paramètres, nous choisissons le rapport L/P = 25 correspondant à 2 g de phosphate et 50 mL de la solution de l'agent d'extraction. L'optimisation des paramètres opératoires pouvant améliorer l'efficacité d'extraction, ainsi dans le cas de l'agent d'extraction HCl nous atteignons la quantité du Cd qui répond aux directives de la commission européenne.

VII. 5. Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'extraction du cadmium par lixiviation

VII.5.1. Influence de la concentration de l'agent d'extraction

L'étude de l'effet de la concentration sur l'efficacité de l'extraction du cadmium a été réalisée pour des concentrations allant de 0.01 à 0.25 M pour l'extraction avec Na₂EDTA et de 0.1 à 2M pour l'extraction avec HCl et CH₃COOH. La prise d'essai du minerai est égale à 2 grammes. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures VII.8.

Les courbes de variation comprennent tout d'abord une augmentation de la teneur extraite, lorsque la concentration augmente dans l'intervalle étudié ensuite un ralentissement de l'extraction pour devenir constante.

Nous constatons que dans le cas de HCl lorsque la concentration augmente l'efficacité d'extraction augmente pour atteindre un pallier à 0.5N. Avec l'acide acétique, l'efficacité d'extraction augmente également en fonction de la concentration. Au-delà de la concentration 0.5 N l'efficacité d'extraction devient moins sensible à la concentration. Ces résultats nous conduisent à choisir 0.5 N comme concentration optimale pour HCl et CH₃COOH.

Dans le cas de l'agent Na₂EDTA l'extraction du cadmium augmente avec l'augmentation de la concentration et atteint un pallier à 0.125 M correspondant à une extraction de 36.60 % (figure VII.10). Nous considérons que 0.125 M en Na₂EDTA est une concentration optimale.

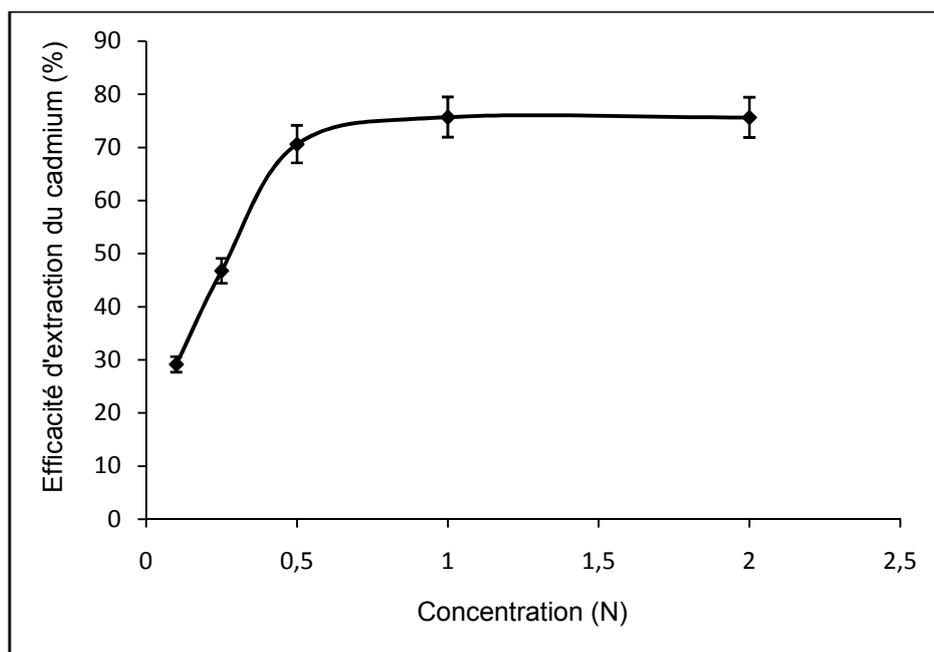


Figure VII.8: Effet de la concentration sur l'efficacité d'extraction du cadmium par HCl (L / P = 25, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h)

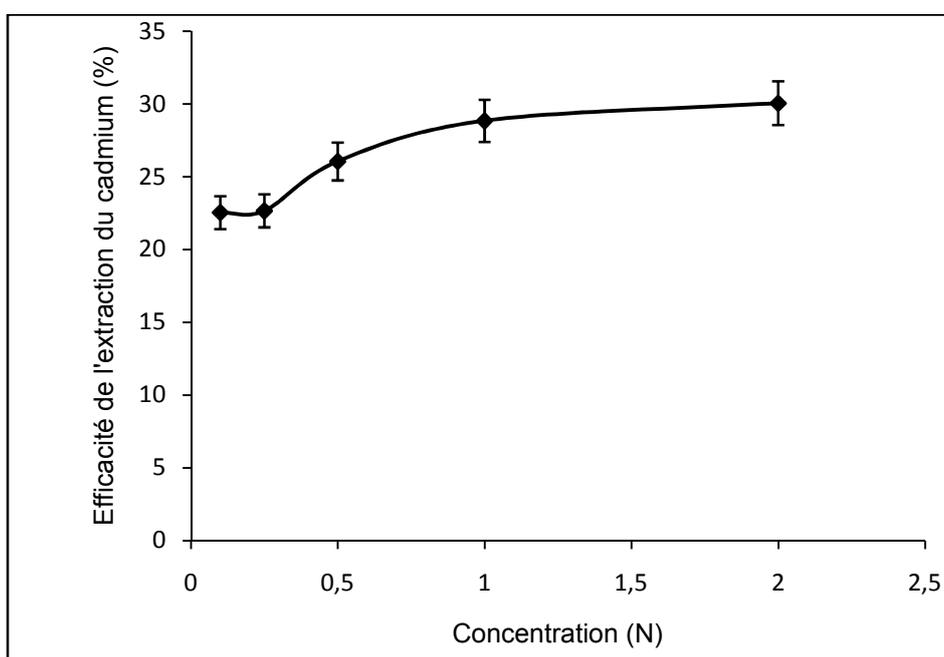


Figure VII.9: Effet de la concentration sur l'efficacité d'extraction du cadmium par CH₃COOH. (L / P = 25, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h).

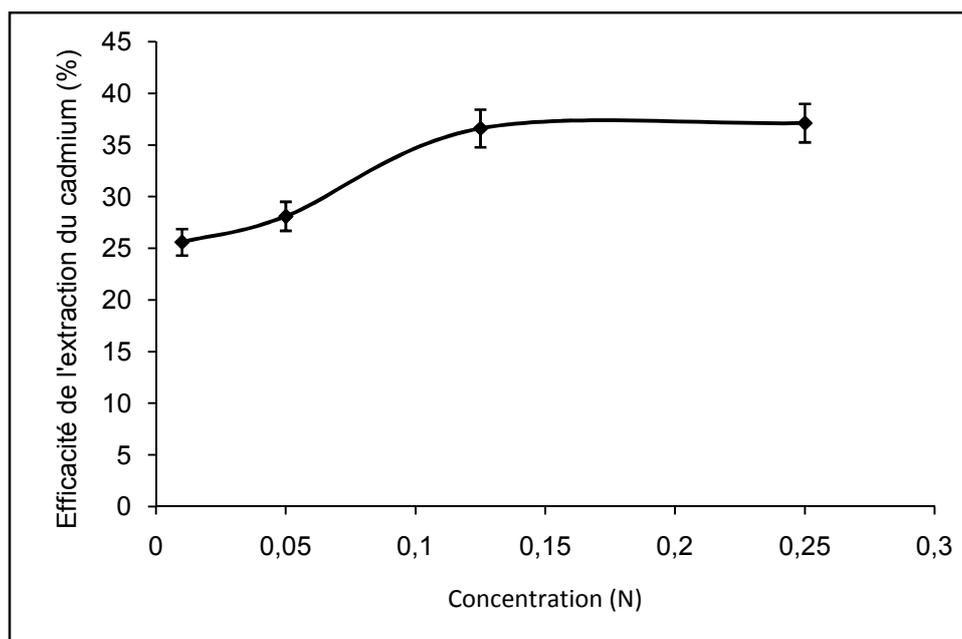


Figure VII.10: Effet de la concentration sur l'efficacité d'extraction du cadmium par Na₂EDTA. (L / P = 25, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h).

VII. 5.2. Influence du pH sur l'extraction du cadmium

Le pH de la solution est un facteur important qui détermine l'efficacité d'extraction, car il peut influencer la rétention des métaux par adsorption sur les sols et la capacité des agents chélateurs à extraire les métaux du sol (Finžgar et al. (2007)²⁰⁰, Peter (1999)²⁰¹).

Pour ce but des expériences de lixiviation ont été réalisées avec les agents d'extraction choisis Na₂EDTA et CH₃COOH dans la gamme 4.5 – 13. Le pH initial de la solution de l'agent d'extraction est 4.5. A l'aide d'une solution de NaOH, les solutions des agents d'extraction sont ajustées aux pH suivants : 4, 7, 9, 12 et 13.

Les résultats de l'étude de l'influence du pH exprimés dans la figure VII.10 montrent que, pour la solution d'extraction d'acide acétique, lorsqu'on augmente le pH de 4 à 7, l'efficacité d'extraction diminue brutalement. Cependant, l'augmentation du pH dans la gamme 7 – 13 est sans effet sur l'efficacité d'extraction. L'efficacité la plus élevée est observée à un pH = 4.5. Dans le cas de la solution de Na₂EDTA l'augmentation du pH de 4 à 12 entraîne diminution presque linéaire de l'efficacité d'extraction (figure VII.11).

Les métaux liés aux oxydes du sol hydrique peuvent souvent être récupérés

²⁰⁰ Finžgar N. et al. Chemosphere. 66, 824-832, 2007.

²⁰¹ Peters R.W. J. hazard. Materials. 66. P 151. 1999.

simplement en abaissant le pH parce que les protons peuvent favoriser la dissolution des oxydes. Comme la concentration d'ions H^+ augmente, la surface de la particule devient généralement plus protonée et acquiert une charge positive, favorisant ainsi l'extraction des métaux. Cela peut expliquer pourquoi l'extraction à pH faible est plus élevée que celle à pH élevé.

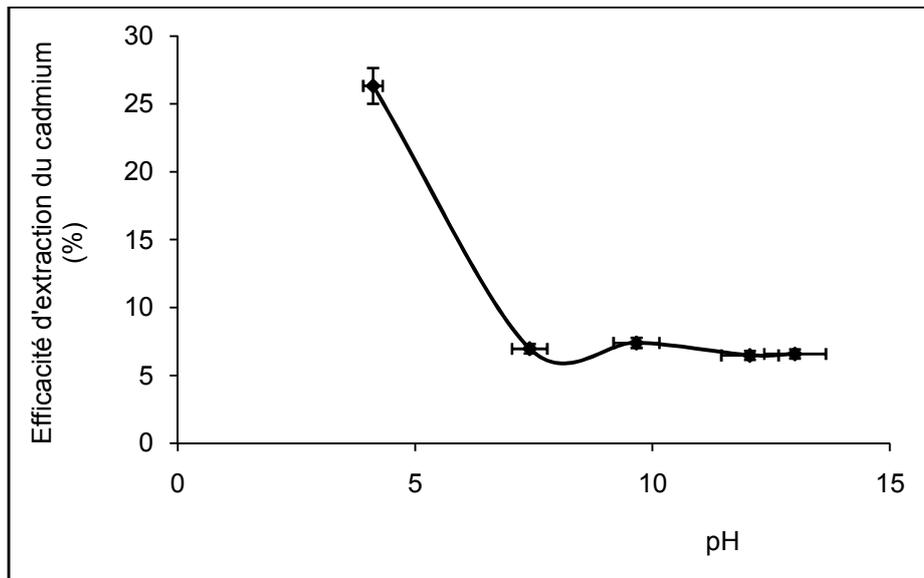


Figure VII.11 : Effet du pH de la solution d'extraction sur le rendement d'extraction du cadmium (0.5 M CH_3COOH , L / P = 25, 400 $tr\ min^{-1}$, 25 ° C, 2 h).

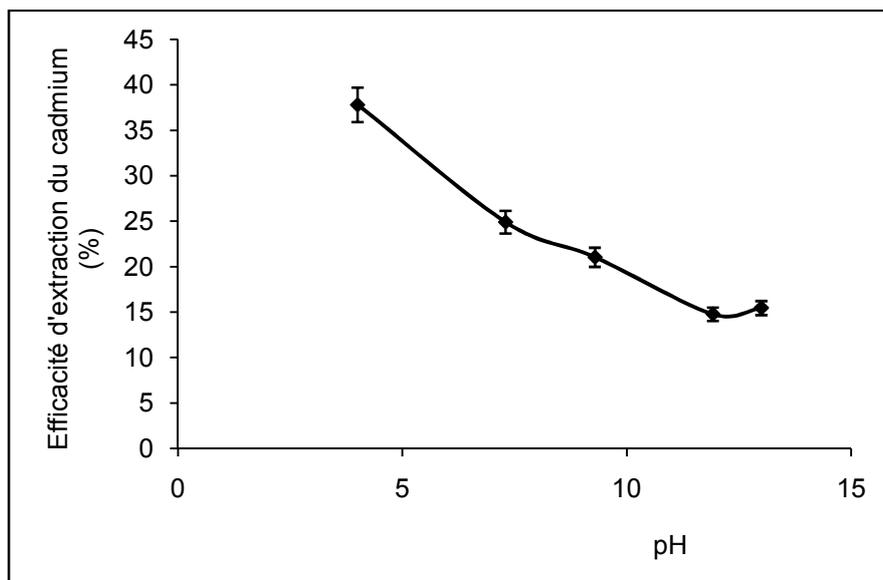


Figure VII.12: Effet du pH dans la solution d'extraction sur le rendement d'extraction du cadmium (0.125 M Na_2EDTA , L / P = 25, 400 $tr\ min^{-1}$, 25 ° C, 2 h).

VII. 5.3. Influence de la taille des grains de minerai de phosphate sur l'extraction du cadmium

Les résultats de l'étude de l'influence de la taille des particules sur l'efficacité d'extraction (figures VII.12) montrent que la quantité de cadmium extraite diminue lorsqu'on passe de la fraction fine (0.08, 0.08-0.125 mm) à la fraction moyenne (0.125-0.2, 0.2-0.5 mm), ensuite elle augmente légèrement dans la fraction grosse (0.5-0.8, 0.8-1.25, 1.25-2 mm).

Cette variation est dépendante de la quantité de cadmium dans les différentes fractions granulaires de minerai brut. L'allure de la variation de la teneur de cadmium extrait et celle de la variation cadmium dans le minerai brut en fonction de la taille des particules sont identiques. En général on observe que le taux de lixiviation augmente avec la diminution de la taille des particules. Ceci peut être attribué au fait que lorsque la taille des particules diminue, l'aire de surface des particules augmente, ce qui augmente la surface de contact des particules avec la solution d'agent d'extraction.

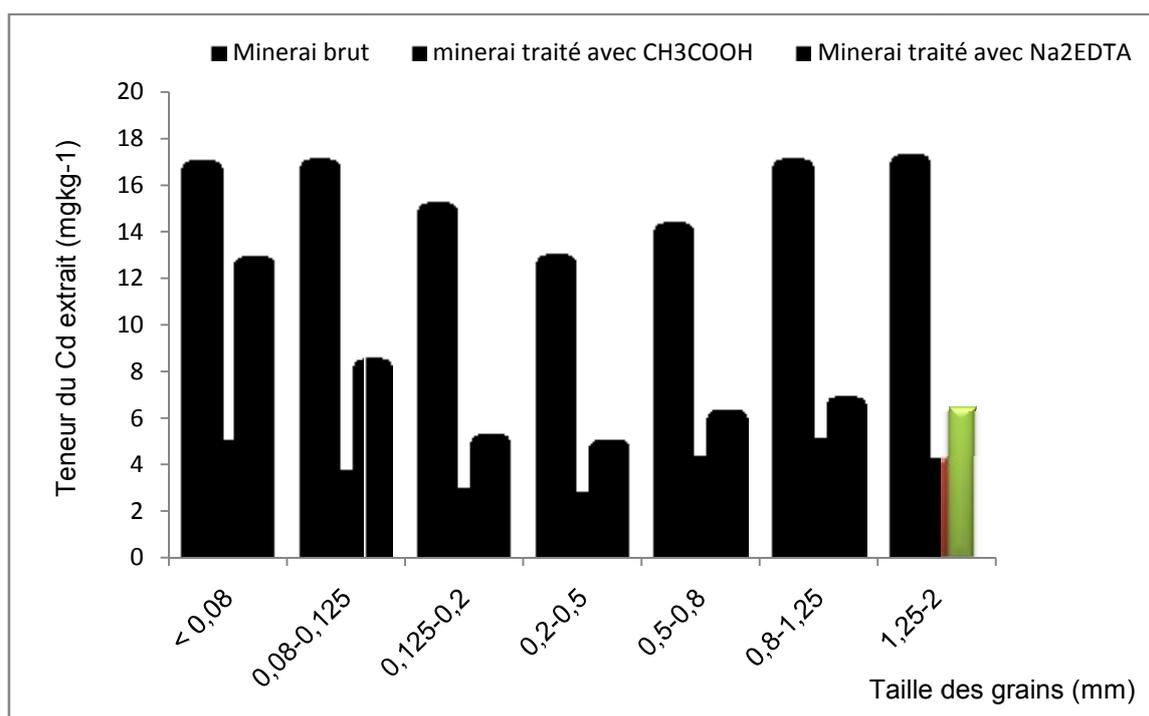


Figure VII.13 : Effet de la taille des grains de phosphate sur la quantité extraite du cadmium (0.125 M Na₂EDTA, 0.5 M CH₃COOH, L/ P = 25, 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h).

D'une autre part, la lixiviation avec Na_2EDTA est plus efficace que celle avec CH_3COOH (figure VII.13).

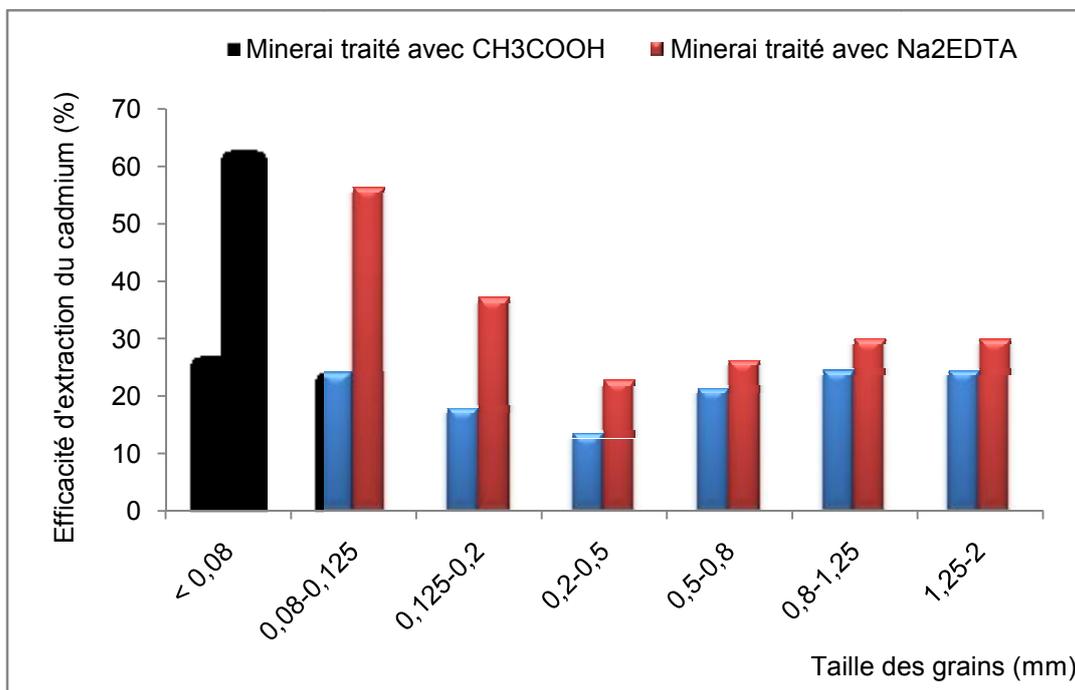


Figure VII.14: Effet de la taille des grains de phosphate sur le rendement d'extraction du cadmium (0.125 M Na_2EDTA , 0.5 M CH_3COOH , L / P = 25, 400 tr min^{-1} , 25 ° C, 2 h).

VII. 5.4. Influence de la température sur l'extraction du cadmium

L'effet de la température sur l'extraction du cadmium a été étudié dans l'intervalle: 25 - 55 ° C. La concentration du cadmium extrait est mesurée après 2 h de contact du minerai de phosphate avec les solutions de HCl, CH_3COOH et Na_2EDTA . Les figures VII.14, VII.15 et VII.16 montrent que, pour les trois solutions étudiées, l'augmentation de la température de 25 à 55 ° C conduit à une légère augmentation de l'efficacité d'extraction du cadmium. L'effet de la température sur l'efficacité d'extraction du cadmium est peu plus prononcé dans le cas de HCl que ceux des deux autres agents d'extraction étudiés.

Nous concluons que l'influence de la température sur l'extraction du cadmium est faible. Par conséquent, nous choisissons de réaliser les expériences ultérieures à la température ambiante (20-25 °C).

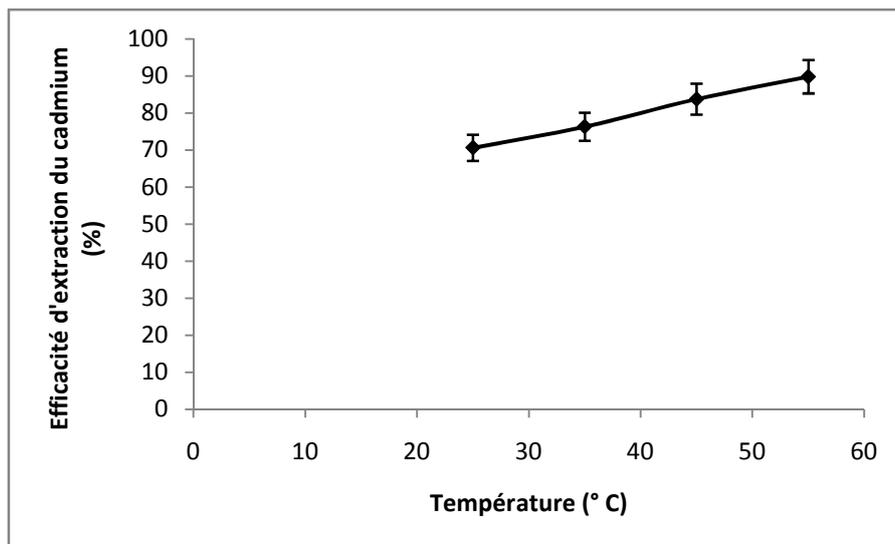


Figure VII.15: Effet de la température sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M HCl, L / P = 25, 400 tr min⁻¹, 2 h).

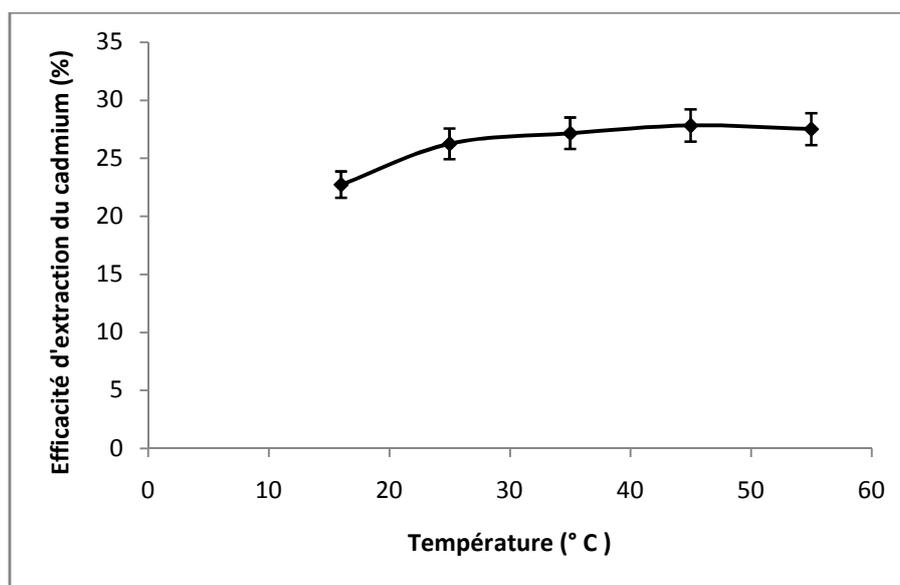


Figure VII.16: Effet de la température sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M CH₃COOH, L / P = 25, 400 tr min⁻¹, 2 h).

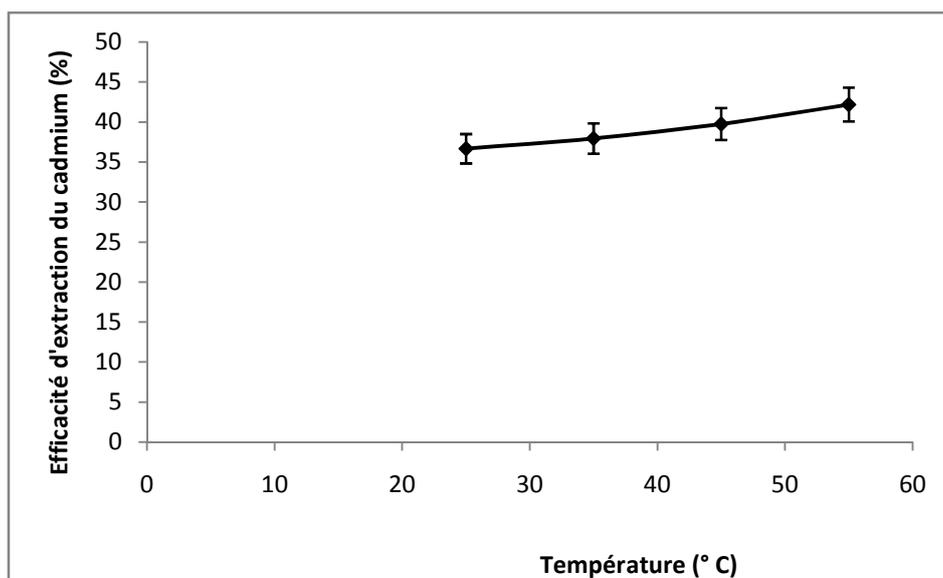


Figure VII.17: Effet de la température sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.125 M Na₂EDTA, L / P = 25, 400 tr min⁻¹, 2 h).

VII. 5.5. Influence de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'extraction a été étudié dans la gamme de vitesse de 100 à 800 tr min⁻¹. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'extraction augmente avec la vitesse d'agitation (figures VII.17, VII.18 et VII.19).

Lorsqu'on augmente la vitesse d'agitation de 100 à 800 tr min⁻¹ le taux d'extraction passe de 48.48 à 77.87 % pour l'extraction par HCl (fig. VII.17), de 25.45 à 27.93 % pour l'extraction par CH₃COOH (figure VII.18) et de 31.39 à 39.21 % pour l'extraction par Na₂EDTA (figure VII.19). L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction est plus prononcé avec HCl qu'avec les autres agents d'extraction. L'élévation de la vitesse d'agitation de 400 à 800 tr min⁻¹ n'entraîne pas une augmentation importante du taux d'extraction. De plus la vitesse 800 tr min⁻¹ est une vitesse d'agitation très forte qui est, sur le plan de consommation d'énergie électrique, moins économique que les autres vitesses étudiées, par conséquent nous choisissons pour la suite de l'étude la vitesse 400 tr min⁻¹.

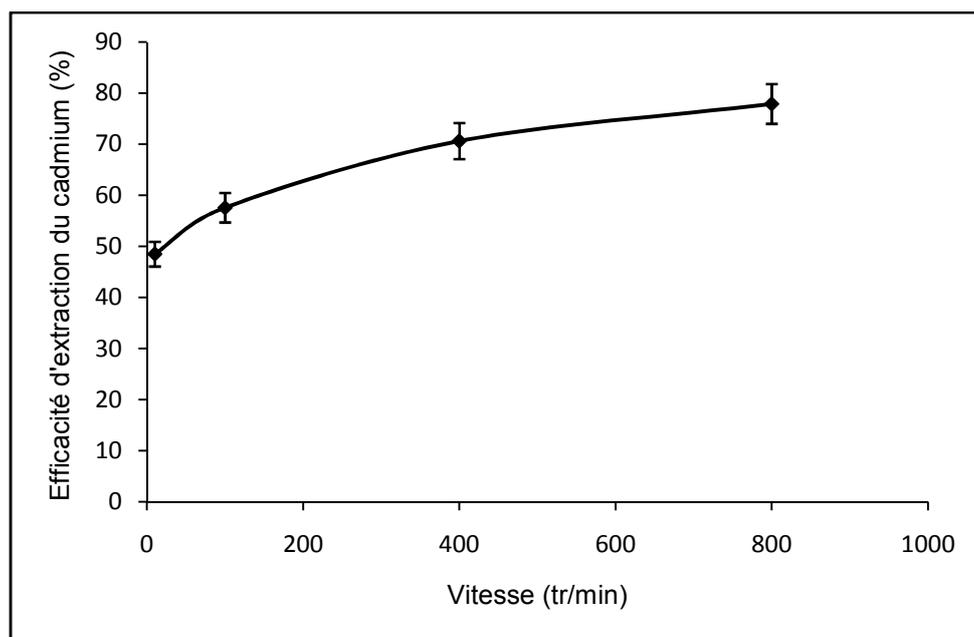


Figure VII.18: Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M HCl, L / P = 25, 25 ° C, 2 h).

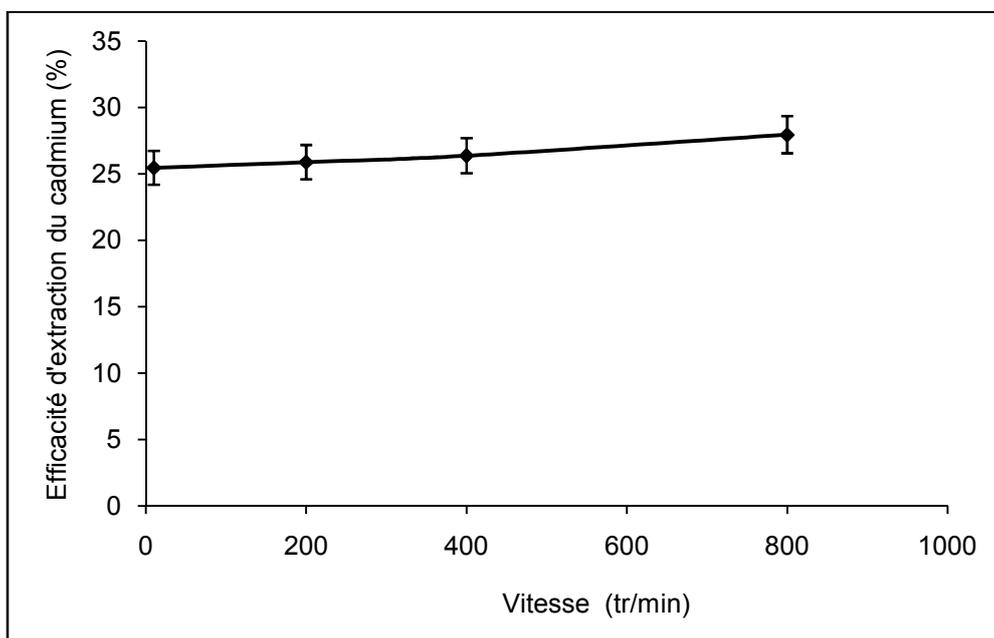


Figure VII.19: Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.5 M CH₃COOH, L / P = 25, 25 ° C, 2 h).

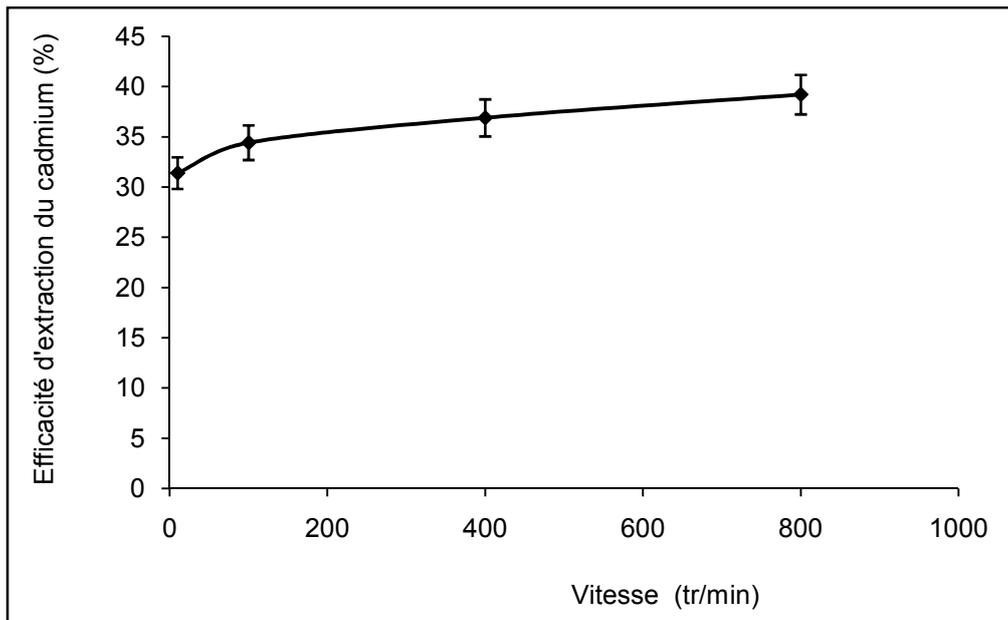


Figure VII.20: Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'extraction du cadmium (0.125 M Na₂EDTA, L / P = 25, 25 ° C, 2 h).

En général le phénomène d'extraction comprend trois étapes: la première correspond à l'apport, par diffusion, de molécules de l'agent d'extraction du sein de la solution à la surface du minerai et la seconde étape consiste en la réaction de dissolution (lixiviation) elle même entre la molécule de l'agent d'extraction et l'élément à extraire et la troisième c'est le déplacement du l'élément extrait au sein de la solution. Le processus global d'extraction est contrôlé par l'une de ces étapes. Dans la partie analyse cinétique nous essayerons de déterminer l'étape qui limite le processus d'extraction du cadmium à partir du minerai de phosphate.

VII. 6. Analyse cinétique

La vitesse de la réaction entre un solide et la solution peut être exprimée en fonction de modèles de réactions hétérogènes²⁰². Le taux peut être contrôlé par

- (a) modèle de la cinétique contrôlée par la diffusion de l'agent d'extraction,
- (b) modèle de la cinétique contrôlée par la réaction chimique ou
- (c) modèle de la cinétique contrôlée par la diffusion du produit de la réaction.

En appliquant les modèles ci-dessus pour les données expérimentales obtenues par cette étude

²⁰² Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, 3rd eds. Wiley, J., and Sons.

on détermine le mécanisme cinétique contrôlant le processus de lixiviation. Le temps de réaction t , est donné en fonction de la lixiviation pour les trois modèles cités ci- dessus.

VII. 6. 1. Modèle de cinétique contrôlée par la diffusion de l'agent d'extraction

Le modèle de cinétique contrôlée par la diffusion de l'agent d'extraction dans la couche de diffusion (A_1) est donné par l'équation suivante²⁰²:

$$k_1 t = [x] \quad \text{Eq. (VII.1)}$$

Où k_1 est la constante de vitesse de réaction (min^{-1}), t le temps de lixiviation (min) et x est la fraction extraite. Les taux de lixiviation ont été calculés à différentes températures. Les résultats sont présentés dans le tableau.VII.5. Les valeurs de x sont déterminées et les résultats ont également été analysés en utilisant ce modèle donné dans l'équation (VII. 1). Le tracé de x en fonction du temps t à 25°C présenté dans la figure VII.20 ne produit pas une ligne droite. Les résultats sont ensuite analysés par le deuxième modèle celui contrôlé par la réaction chimique.

VII.6. 2. Modèle de cinétique contrôlée par la réaction chimique

Le modèle de cinétique contrôlée par la réaction chimique (A_2) est donné par l'équation suivante²⁰²:

$$k_2 t = [1 - (1 - x)^{1/3}] \quad \text{Eq. (VII.2)}$$

Où k_2 est la constante de vitesse (min^{-1}), t the time (min), x est la fraction extraite. Les valeurs de $[1 - (1 - x)^{1/3}]$ ont été calculées et les résultats sont analysés en utilisant le modèle contrôlé par la réaction chimique (Eq. VII. 2). Le tracé de $[1 - (1 - x)^{1/3}]$ en fonction du temps t à 25°C présenté dans la figure VII.20. (a, b, c) ne donne pas une ligne droite. Les résultats sont ensuite analysés selon le modèle contrôlé par la diffusion du produit de la réaction.

VII. 6. 3. Modèle de cinétique contrôlée par la diffusion du produit de la réaction

Le modèle de cinétique contrôlée par la diffusion du produit de la réaction (A_3) est donné par l'équation suivante²⁰²:

$$k_3 t = [1 - 3(1 - x)^{1/3} + 2(1 - x)] \quad \text{Eq. (VII.3)}$$

Les valeurs de $[1 - 3(1 - x)^{1/3} + 2(1 - x)]$ ont été calculées et les résultats sont analysés selon le

modèle contrôlé par la diffusion du produit de la réaction décrit par l'équation VII.3. Le tracé de $[1-3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ en fonction du temps t à 25°C présenté sur la figure.VII.20 donne une ligne droite. Par conséquent, cette analyse cinétique montre que le processus étudié correspond mieux au modèle de la cinétique contrôlée par la diffusion du produit de la réaction.

Tableau VII.5 : Valeurs k_1 , k_2 , k_3 et R^2 des modèles A₁, A₂ et A₃ modèles à la température 25°C . Lixiviation par HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA

	Temperature (K)	A ₁		A ₂		A ₃	
		k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_2 (min ⁻¹)	R^2	k_3 (min ⁻¹)	R^2
HCl	298	0.003	0.938	0.005	0.974	0.006	0.989
CH ₃ COOH		0.0001	0.925	0.0001	0.953	0.0001	0.955
Na ₂ EDTA		0.005	0.844	0.002	0.868	0.002	0.974

Les coefficients de régression (R^2) ont été calculés pour les trois modèles. Pour les trois agents étudiés le coefficient de régression le plus élevé a été observé avec le modèle contrôlé par la diffusion du produit de la réaction. Par conséquent, les résultats obtenus suggèrent mathématiquement que la cinétique du processus de lixiviation est limitée par la diffusion du produit de la réaction.

Le modèle de la cinétique contrôlée par la diffusion du produit de la réaction à différentes températures est présenté dans la figure VII. 21. Cette dernière montre que les constantes de vitesse augmentent avec la température.

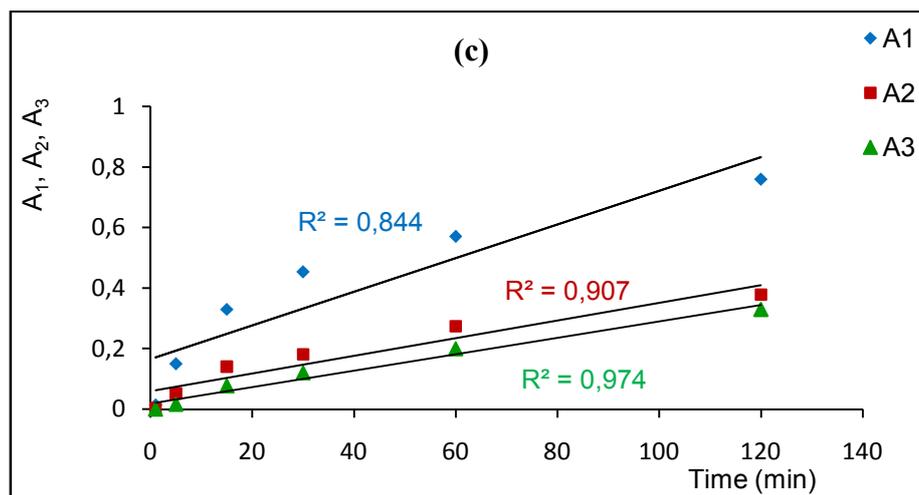
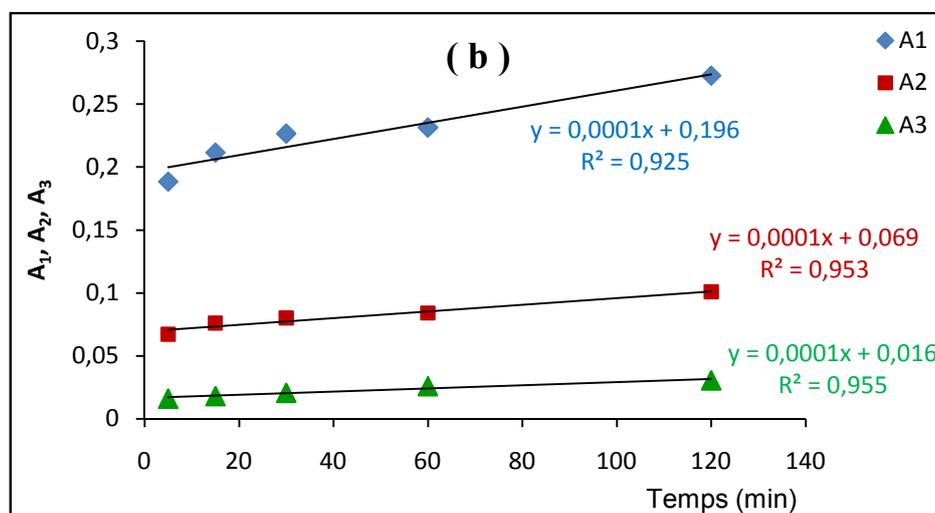
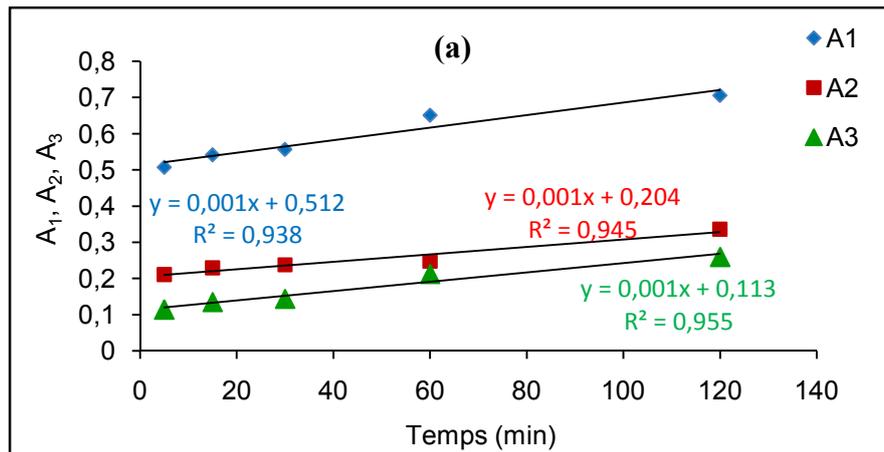


Figure VII.21: Variation de A_1 , A_2 et A_3 avec le temps à la température 25°C

($A_1 = x$. $A_2 = 1 - (1-x)^{1/3}$. $A_3 = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$). (a) Lixiviation par HCl, (b) Lixiviation par CH_3COOH , (c) Lixiviation par Na_2EDTA .

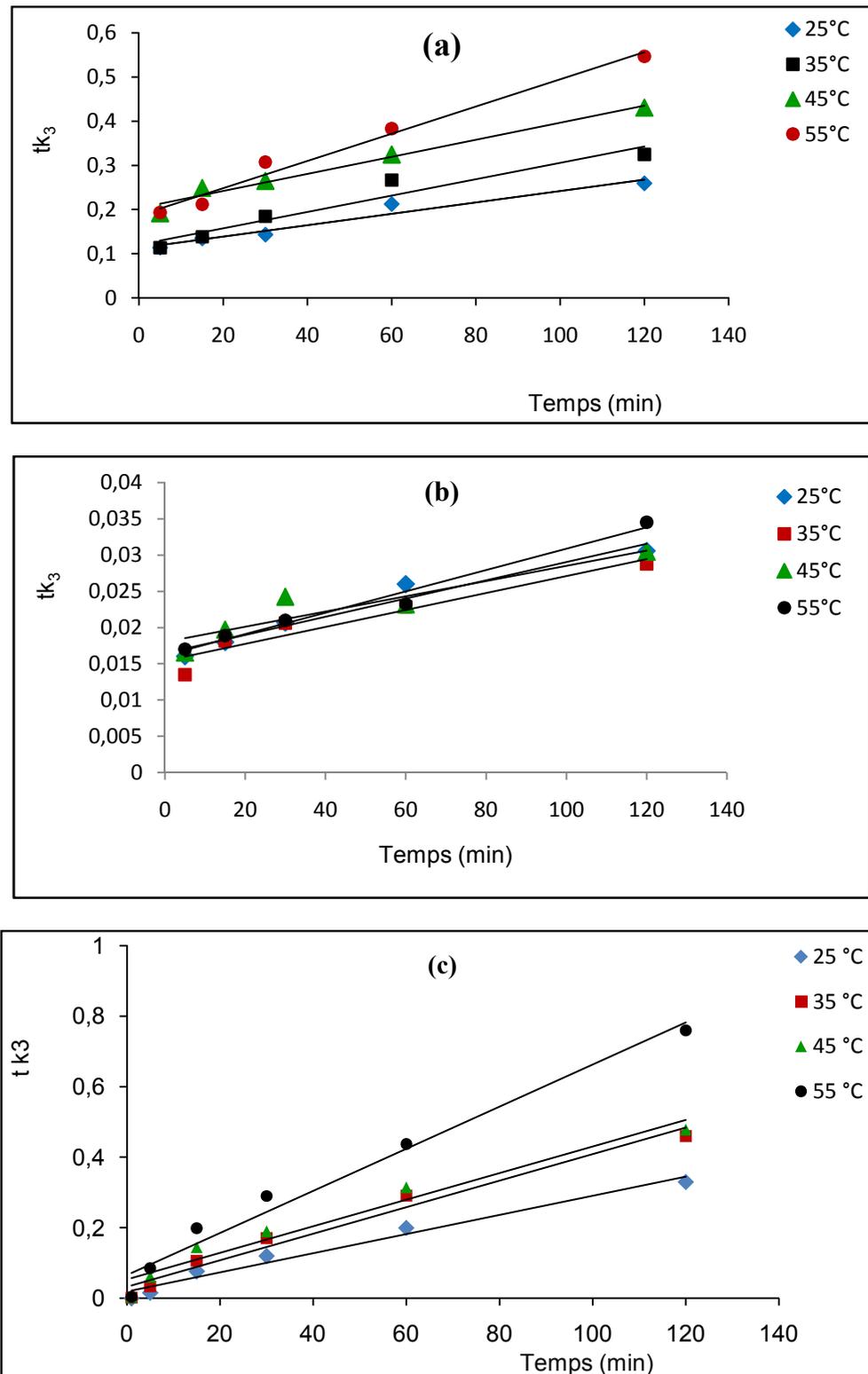


Figure VII.22: Variation de $[1-3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)]$ avec le temps à différentes températures
 (a): lixiviation par HCl, (b): lixiviation par CH₃COOH, (c): lixiviation par Na₂EDTA

Les constantes de vitesse k_1 , k_2 et k_3 et les coefficients de corrélation (R_2) pour les trois modèles ont été calculés à différentes températures des équations (VII.1) - (VII.3). Les

résultats sont donnés dans le tableau VII.6.

Tableau VII.6 : Valeurs de k_1 , k_2 , k_3 et R^2 des modèles A_1 , A_2 et A_3 à différentes températures. de lixiviation par HCl, CH_3COOH , Na_2EDTA

Agent d'extraction	Temperature (K)	A_1		A_2		A_3	
		k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 (min^{-1})	R^2	k_3 (min^{-1})	R^2
HCl	298	0.001	0.938	0.001	0.945	0.001	0.955
	308	0.002	0.889	0.001	0.916	0.001	0.937
	313	0.001	0.928	0.002	0.674	0.001	0.975
	323	0.002	0.925	0.002	0.974	0.003	0.981
CH_3COOH	298	0.0001	0.925	0.0001	0.953	0.0001	0.955
	308	0.0001	0.918	0.0001	0.911	0.0001	0.916
	313	0.0001	0.913	0.0001	0.910	0.0001	0.970
	323	0.0001	0.911	0.0001	0.916	0.0001	0.979
Na_2EDTA	298	0.005	0.844	0.002	0.868	0.003	0.974
	308	0.005	0.637	0.003	0.784	0.003	0.955
	313	0.004	0.628	0.003	0.788	0.002	0.972
	323	0.004	0.456	0.003	0.610	0.002	0.975

VII. 6.4. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique le plus souvent une réaction. En effet pour démarrer un processus on doit souvent faire face à une barrière énergétique (c'est-à-dire apporter un minimum d'énergie pour le démarrage) cette quantité est exprimée selon le système international d'unités en KJ/mol de réactif. Cette énergie cinétique constitue l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de l'équation Arrhenius²⁰³:

$$k = Ae^{-E_a / RT} \tag{Eq. (VII.4)}$$

où

E_a : énergie d'activation de la réaction exprimée en (KJ/mol).

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

A : facteur exponentiel.

203 : Labuza, T. P. & Riboh, D. (1982). Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. Food Technology, October, 66-74.

k : constante de vitesse de la réaction à une température donnée.

Pour calculer l'énergie d'activation nous avons réécrit l'équation comme:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \text{Eq. (VII.5)}$$

Le traçage de $\ln k$ en fonction de $1/T$ donne une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées correspond à $\ln A$ et la pente est égale à E_a/R (figure VII.21, VII.22, VII.23).

Lixiviation par HCl: $E_a = 3184 \times 8,314 = 26471.776 \text{ J mol}^{-1} = 26.47 \text{ KJ mol}^{-1}$

Lixiviation par CH_3COOH : $2 \times 10^{-10} \times 8.314 = 1.66 \cdot 10^{-9} \approx 0 \text{ KJ mol}^{-1}$

Lixiviation de Na_2EDTA : $E_a = 3499 \times 8.314 = 29090 = 29.09 \text{ KJ mol}^{-1}$

Toutes les valeurs de l'énergie d'activation sont inférieures à 40 KJ mol^{-1} , et selon la littérature, ce résultat confirme bien que c'est la diffusion qui contrôle la cinétique du processus de lixiviation (Heydarpour et al. 2011)²⁰⁴.

²⁰⁴ Heydarpour T. et al. Chemical Engineering Research and Design. 89, 2153-2158, 2011.

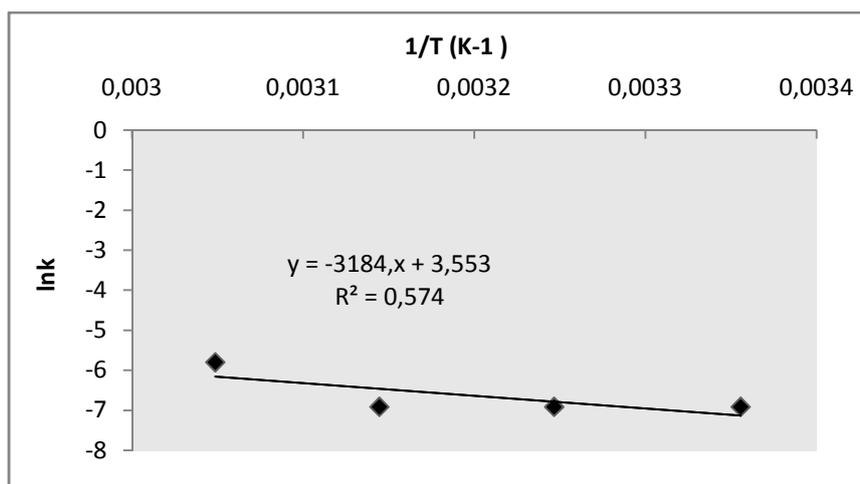


Figure VII.23: Détermination de l'énergie d'activation (lixiviation par HCl)

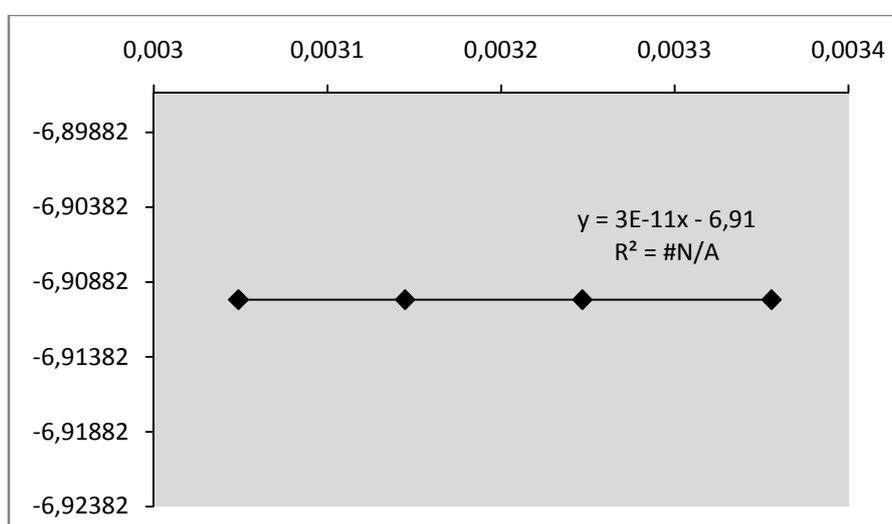


Figure VII.24: Détermination de l'énergie d'activation (lixiviation par CH₃COOH)

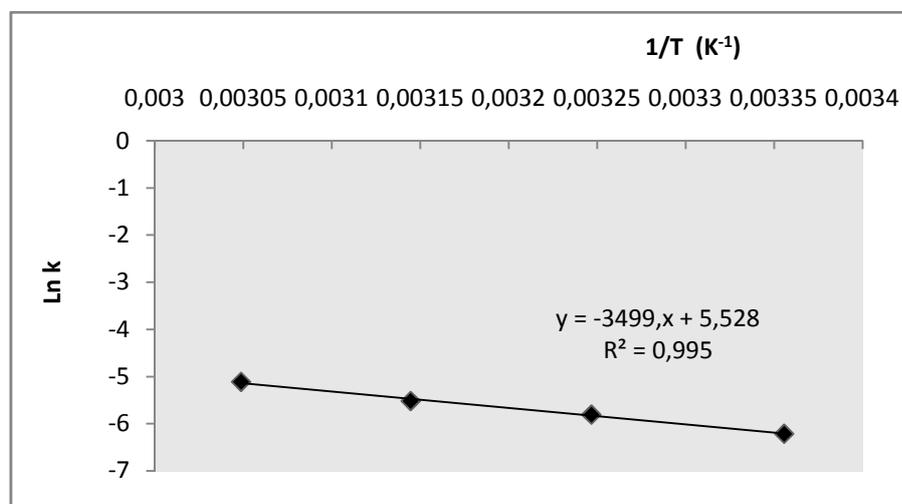


Figure VII.25: Détermination de l'énergie d'activation (lixiviation par Na₂EDTA).

VII.7. Influence du nombre de cycle de lixiviation

Afin de voir si le retraitement du minerai traité avec le même agent d'extraction pourrait extraire davantage de cadmium nous avons étudié l'influence du nombre de répétitions de lixiviation sur l'extraction du cadmium. Les essais de cette étude sont effectués sous les conditions optimales qu'on a obtenues lors de l'optimisation des conditions opératoires. Dans cette étude on a testé seulement deux agents d'extraction qui sont l'acide acétique et l'EDTA. L'acide chlorhydrique est un produit chimique moins cher que les autres agents, mais il engendre un taux de dissolution de phosphate important. La teneur en de P_2O_5 est une caractéristique importante du minerai de phosphate. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII.7.

Tableau VII.7 : Quantité de cadmium extrait en fonction du nombre de cycle de lixiviation

Nombre de cycle	Agent d'extraction	Cd extrait (mg/Kg)	Taux d'extraction (%)
Après 1 ^{ère} lixiviation	Na ₂ EDTA	6.42	38.9
	CH ₃ COOH	4.35	26.36
	HCl	/	/
Après 2 ^{ème} lixiviation	Na ₂ EDTA	0.28	1.70
	CH ₃ COOH	4.34	26.30
	HCl	/	/
Après 3 ^{ème} lixiviation	Na ₂ EDTA	2.53	15.33
	CH ₃ COOH	4.33	26.24
	HCl	/	/
Après 2 cycles	Na ₂ EDTA	6.70	40.63
	CH ₃ COOH	8.69	52.66
	HCl	/	/
Après 3 cycles	Na ₂ EDTA	9.22	55.93
	CH ₃ COOH	13.02	78.90
	HCl	/	/

Les résultats obtenus montrent bien que le renouvellement de la solution d'extraction (Na₂EDTA, CH₃COOH) augmente la quantité du cadmium extraite, et par conséquent le rendement de l'extraction augmente. Ceci est expliqué par le fait que lors de la 1^{ère} lixiviation, la solution d'extraction se sature en Cd et atteint un équilibre. Le renouvellement de la solution d'extraction pourrait extraire davantage du cadmium. Ainsi la quantité totale de cadmium extrait est plus importante que celle obtenue avec une seule lixiviation.

Le tableau VII.7 montre qu'après 3 cycles de lixiviation, l'agent d'extraction CH_3COOH s'avère plus efficace que l' Na_2EDTA

Pour apprécier cette technique il faut vérifier la perte de phosphate, pour cela on a analysé la teneur en P_2O_5 dans la solution d'extraction après chaque expérience de lixiviation, les taux de dissolution de P_2O_5 sont donnés dans le tableau (VII.8).

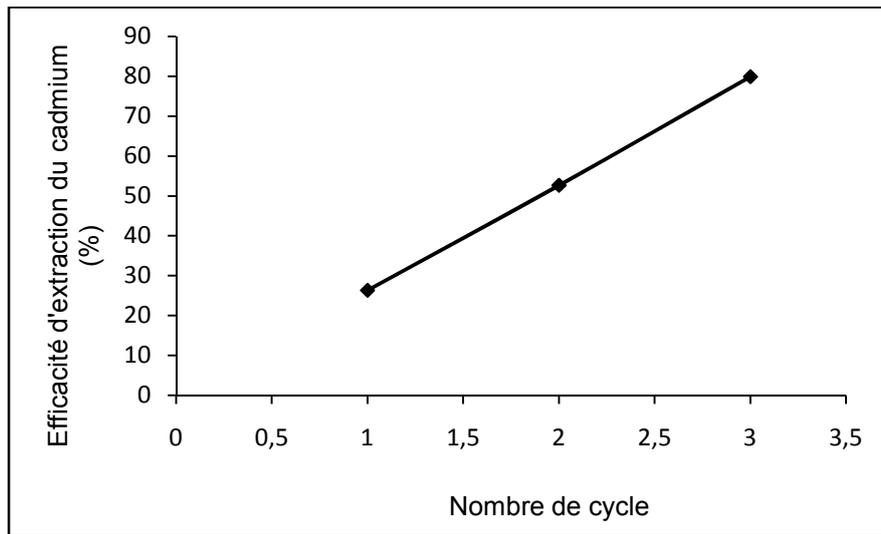


Figure VII. 26: Taux total d'extraction en fonction du nombre de cycles de lixiviation (0.25 M de CH_3COOH , L / P = 25, 2h).

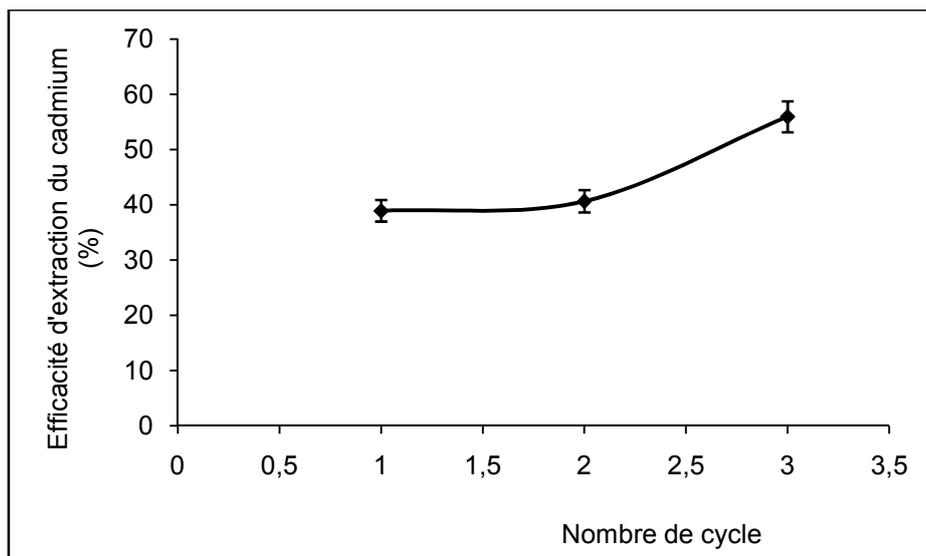


Figure VII. 27: Taux total d'extraction en fonction du nombre de cycles de lixiviation (0.25 M de Na_2EDTA , L / P = 25, 2h).

Tableau VII.8 : Taux de dissolution du P₂O₅ après chaque cycle de lixiviation.

	Type de l'agent	Après 3 ^{ème} lixiviation
Taux de dissolution P ₂ O ₅ (%)	CH ₃ COOH 0.5 M, L / P = 25, 2h	0.14
	Na ₂ EDTA 0.25 M, L / P = 25, 2h	2.61
	HCl 0.5 M, L / P = 25, 2h	/

On remarque que la lixiviation avec CH₃COOH répétée trois fois et à chaque fois avec une nouvelle solution d'extraction n'entraîne qu'un taux de dissolution faible (0,14%).

Malgré ces taux remarquables de dissolution de P₂O₅ et d'extraction des métaux, cette technique n'est pas applicable à l'échelle industrielle car elle n'est pas économique, à cause de la consommation importante des réactifs chimiques.

Cette technique sera économiquement intéressante si on a recycler la solution d'extraction, d'ailleurs, c'est l'objectif qu'on essaiera d'atteindre en appliquant le champ électrique (chapitre VIII)

VII.8. Evolution de la répartition géochimique des éléments après lixiviation

La détermination de la distribution du cadmium dans le minerai brut permet une caractérisation du Potentiel polluant avant traitement. Cette étude pourrait contribuer à l'explication des résultats de l'influence du nombre de cycles sur l'extraction du cadmium. Cette étude comprend deux parties. Dans la première, nous déterminons tout d'abord, à l'aide de l'extraction séquentielle, la distribution du cadmium dans les différentes phases du minerai brut, ensuite pour déterminer l'action d'un agent d'extraction sur les différentes phases du minerai nous effectuerons l'extraction séquentielle sur le minerai lixivié. Les résultats obtenus sont exprimés par l'histogramme présenté dans la figure VII.28 qui montre que la teneur du Cd dans toutes les phases diminue après lixiviation avec un agent d'extraction. Ce résultat prouve que l'agent extrait du Cd de toutes les phases.

Les résultats obtenus montrent que l'action des deux agents étudiés (Na_2EDTA et CH_3COOH) sur les phases soluble et échangeable est forte. En effet, plus de 50 % de cadmium est extrait de ces deux phases. Cependant, l'action de l' Na_2EDTA sur la phase réductible est plus forte que celle de CH_3COOH . Nous constatons que l'efficacité d'extraction du cadmium lié à la phase organique est faible, notamment dans le cas de l'acide CH_3COOH . Nous remarquons également que le cadmium présent dans la phase résiduelle est le plus difficile à extraire.

Dans la seconde partie nous étudions la possibilité des agents d'extraction à extraire du cadmium d'une phase ou de quelques phases en absence du cadmium d'une phase ou de quelques phases. Donc, cette étude consiste tout d'abord à enlever toute la quantité de cadmium contenue dans une fraction du minerai (par exemple, F_1), ensuite effectuer une lixiviation avec l'agent d'extraction et voir l'effet de l'attaque de ce dernier sur l'extraction de cadmium des autres fractions (par exemple, F_2 , F_3 , F_4 et F_5)

La lixiviation du minerai conduit à une nouvelle distribution du cadmium dans les différentes fractions. Les résultats obtenus représentent la moyenne de trois expériences menées sur le minerai. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux VII.9 et VII.10.

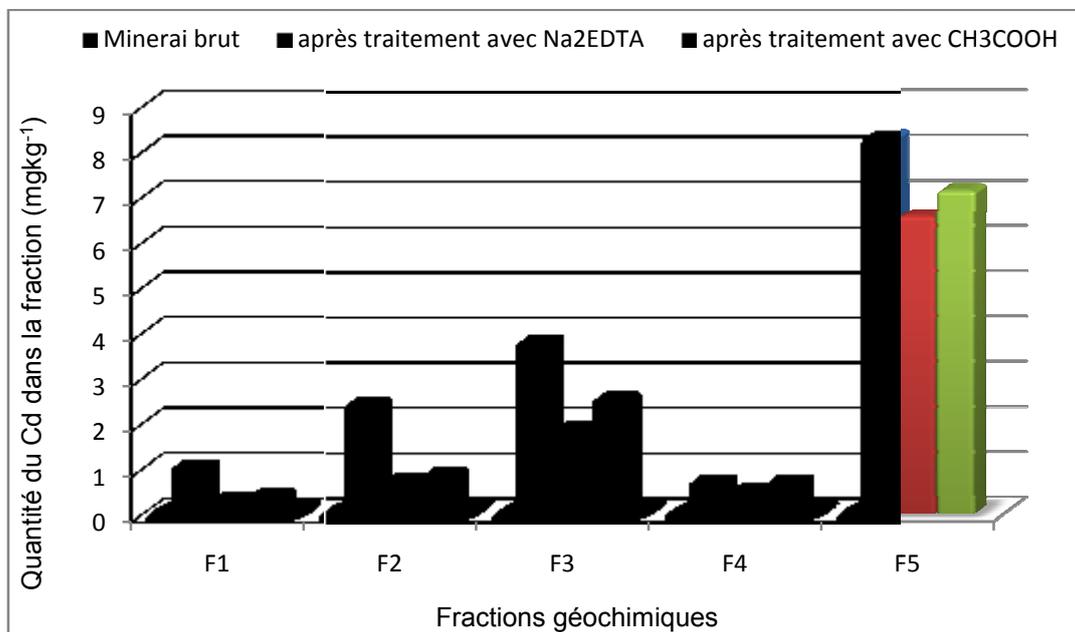


Figure VII. 28 : Distribution du cadmium dans les différentes fractions du minerai brut, et après traitement avec Na_2EDTA et CH_3COOH .

Tableau VII.9: Evolution de la répartition géochimique des éléments après lixiviation par CH₃COOH

Extraction séquentielle seule						
	/	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Q	/	1.08	2.54	3.84	0.75	8.34
T ^E	/	/	/	/	/	/
Extraction séquentielle après lixiviation par CH₃COOH						
	Lixiviation	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Q	4.36	0.446	0.90	2.59	0.68	7.14
T ^E	/	58.70	64.56	32.55	9.33	14.39
Lixiviation par CH₃COOH après F₁						
	F ₁	Lixiviation	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Q	1.08	4.28	0.76	2.52	0.70	7.09
T ^E	/	/	70.08	34.38	6.66	14.99
Lixiviation par CH₃COOH après F₂						
	F ₁	F ₂	Lixiviation	F ₃	F ₄	F ₅
Q	1.08	2.45	3.27	1.95	0.70	7.04
T ^E	/	/	/	49.22	6.67	15.59
Lixiviation par CH₃COOH après F₃						
	F ₁	F ₂	F ₃	Lixiviation	F ₄	F ₅
Q	1.08	2.45	3.84	1.41	0.62	7.02
T ^E	/	/	/	/	17.33	15.83
Lixiviation par CH₃COOH après F₄						
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	Lixiviation	F ₅
Q	1.08	2.45	3.84	0.75	1.08	6.55
T ^E	/	/	/	/	/	21.46

Q: quantité extraite du cadmium (mg kg⁻¹). T^E : taux d'extraction du cadmium par apport à chaque fraction (%).

Tableau VII.10: Evolution de la répartition géochimique des éléments après lixiviation par Na₂EDTA

Extraction séquentielle seule						
	/	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Q	/	1.08	2.54	3.84	0.75	8.34
T ^E	/	/	/	/	/	/
Extraction séquentielle après lixiviation par Na₂EDTA						
	Lixiviation	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Q	6.30	0.35	0.79	1.94	0.54	6.56
T ^E	/	67.59	68.89	49.48	28	21.34
Lixiviation par Na₂EDTA après F₁						
	F ₁	Lixiviation	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Q	1.08	5.70	0.75	1.90	0.60	6.40
T ^E	/	/	66.93	50.52	20	23.26
Lixiviation par Na₂EDTA après F₂						
	F ₁	F ₂	Lixiviation	F ₃	F ₄	F ₅
Q	1.08	2.54	4.75	1.25	0.55	6.39
T ^E	/	/	/	67.45	26.66	23.38
Lixiviation par Na₂EDTA après F₃						
	F ₁	F ₂	F ₃	Lixiviation	F ₄	F ₅
Q	1.08	2.54	3.84	2.40	0.43	6.32
T ^E	/	/	/	/	42.67	24.22
Lixiviation par Na₂EDTA après F₄						
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	Lixiviation	F ₅
Q	1.08	2.54	3.84	0.75	2.24	6.13
T ^E	/	/	/	/	/	26.50

Les résultats obtenus (tableau VII.9) montrent que la quantité de cadmium extrait par l'agent d'extraction (lixiviation avec CH₃COOH) diminue avec le nombre de phases éliminées préalablement par l'extraction séquentielle, par exemple, la lixiviation, effectuée après l'élimination du cadmium des phases F₁, F₂, F₃ et F₄ à l'aide de l'extraction séquentielle, diminue de 4.36 à 1.08 %.

On constate que lorsqu'on enlève le cadmium d'une phase, l'agent d'extraction puise davantage dans les autres phases, par exemple, après l'enlèvement du cadmium de la phase échangeable (F_1) le taux d'extraction de la phase F_2 passe de 68.56 à 70.08 %, celui de la phase F_3 de 32.55 à 34.38 % et celui de la phase F_5 de 14.39 à 14.99 %. Ceci est également observé lorsqu'on enlève le cadmium des phases F_1 et F_2 puis on effectue une lixiviation avec CH_3COOH : le taux d'extraction de cadmium de la phase F_3 passe de 32.55 à 49.22% et de la phase F_5 de 14.39 à 15.59 %. Quand on enlève le cadmium des phases F_1, F_2 et F_3 par extraction séquentielle et on effectue une lixiviation avec CH_3COOH , le taux d'extraction du cadmium de la phase F_5 passe de 14.39 à 15.83%.

Ce résultat explique les résultats obtenus dans l'étude de l'influence du nombre de cycle de lixiviation sur l'efficacité d'extraction du cadmium. En effet, après une première opération de lixiviation où le cadmium des phases F_1 et F_2 est extrait à plus de 50 % et lors de la seconde lixiviation, l'agent d'extraction s'attaque non seulement au cadmium restant dans les F_1 et F_2 mais aussi à celui des phases F_3 et F_5 .

La même étude réalisée avec l'agent d'extraction Na_2EDTA donne des résultats (tableau VIII.10) semblables à ceux obtenus avec CH_3COOH , mais avec des taux d'extraction légèrement plus prononcés notamment pour la phase F_4 .

VII.9. Conclusions du chapitre VII

L'étude a porté sur l'élimination du cadmium du minerai de phosphate de Kef Essnoune par lixiviation (extraction chimique). Les résultats obtenus ont montré que:

- L'étude de certains réactifs chimiques en tant qu'agent d'extraction du cadmium du minerai de phosphate nous a permis de dresser leur classement vis-à-vis de l'efficacité d'extraction:

acide chlorhydrique \approx acide sulfurique > acide nitrique > Na₂EDTA > acide citrique > acide acétique > acide tartrique > citrate d'ammonium > chlorure de calcium > acétate d'ammonium > chlorure d'ammonium > acide oxalique > hydroxyde d'ammonium. Parmi les agents étudiés nous avons retenu trois (HCl, Na₂EDTA, CH₃COOH) qui présentent les meilleurs compromis entre le taux d'extraction du cadmium et le taux de dissolution des phosphate.

- L'étude cinétique effectuée a montré que le processus d'extraction du cadmium est relativement rapide. Le pseudo-équilibre d'extraction est atteint après deux heures de traitement environ. Les agents étudiés HCl, Na₂EDTA et CH₃COOH ont induit un processus d'extraction en deux étapes. Dans la première heure, le processus d'extraction est rapide, ensuite durant les heures suivantes, il devient très lent.

- La concentration de Na₂EDTA, le rapport L / P et la vitesse d'agitation ont été optimisés à 0.125 M, 25, et 400 tr min⁻¹ respectivement. Pour HCl et CH₃COOH, la concentration, le rapport L / P et la vitesse d'agitation ont été optimisés à 0.5 M, 25 et 400 tr min⁻¹ respectivement.

- L'influence de la température sur l'extraction du cadmium est faible. Néanmoins, il y a eu une faible augmentation du taux d'extraction avec l'élévation de la température.

- L'influence du pH sur l'extraction du cadmium est importante. L'efficacité de l'extraction du cadmium diminue avec l'augmentation du pH de 4.0 à 13.

- La cinétique du processus de lixiviation en utilisant les agents HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA est limitée par la diffusion du produit de la réaction.

- L'extraction répétée améliore l'extraction du cadmium.

L'augmentation du nombre de cycle de lixiviation augmente la quantité totale de cadmium extrait.

- L'étude de l'extraction séquentielle nous a permis de déterminer la distribution géochimique du cadmium dans les différentes phases.

La combinaison entre l'extraction séquentielle et la lixiviation nous a montré qu'en absence du cadmium lié à une certaine phase l'agent d'extraction extrait davantage du cadmium lié aux autres phases.

VIII. INFLUENCE DES MICRO-ONDES ET DU CHAMP ÉLECTRIQUE SUR L'EXTRACTION DU CADMIUM PAR LIXIVIATION

VIII. 1. Influence des micro-ondes sur l'extraction du cadmium. Couplage de l'irradiation des micro-ondes à la lixiviation

Dans notre travail nous avons associé les micro-ondes à la lixiviation, c'est à dire l'échantillon du minerai de phosphate en contact de la solution contenant l'agent d'extraction est soumis en même temps aux radiations micro-ondes.

VIII. 1.1 Efficacité de la lixiviation en présence des micro-ondes

Afin de voir l'effet des micro-ondes sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate par lixiviation, nous avons soumis le système composé de l'échantillon de minerai au contact de la solution de l'agent d'extraction aux irradiations de micro-ondes. Les résultats de la lixiviation avec l'agent d'extraction étudié pendant 2 heures de temps et ceux de la lixiviation associée aux micro-ondes avec le même agent d'extraction pendant 5 minutes sont comparés dans la figure VIII.1.

Les résultats obtenus exprimés par les histogrammes (figure VIII.1) montrent que l'association des micro-ondes à la lixiviation conduit à l'amélioration de l'efficacité d'extraction. En effet, en absence d'irradiation et après deux heures de lixiviation, l'efficacité d'extraction du cadmium dans le cas de HCl, CH₃COOH, Na₂EDTA est égale 71.65, 26.6 et 38.1 % respectivement. Cependant, en présence d'irradiation pendant une durée seulement de 5 minutes, l'efficacité d'extraction des agents HCl, CH₃COOH, Na₂EDTA augmente jusqu'à 97, 58.24 et 40 % respectivement. On constate que l'influence de la présence des micro-ondes sur l'efficacité d'extraction est moins prononcée dans le cas de l'agent Na₂EDTA.

Dans le cas de l'agent d'extraction HCl on a remarqué que sous l'effet des micro-ondes le minerai de phosphate se dissout.

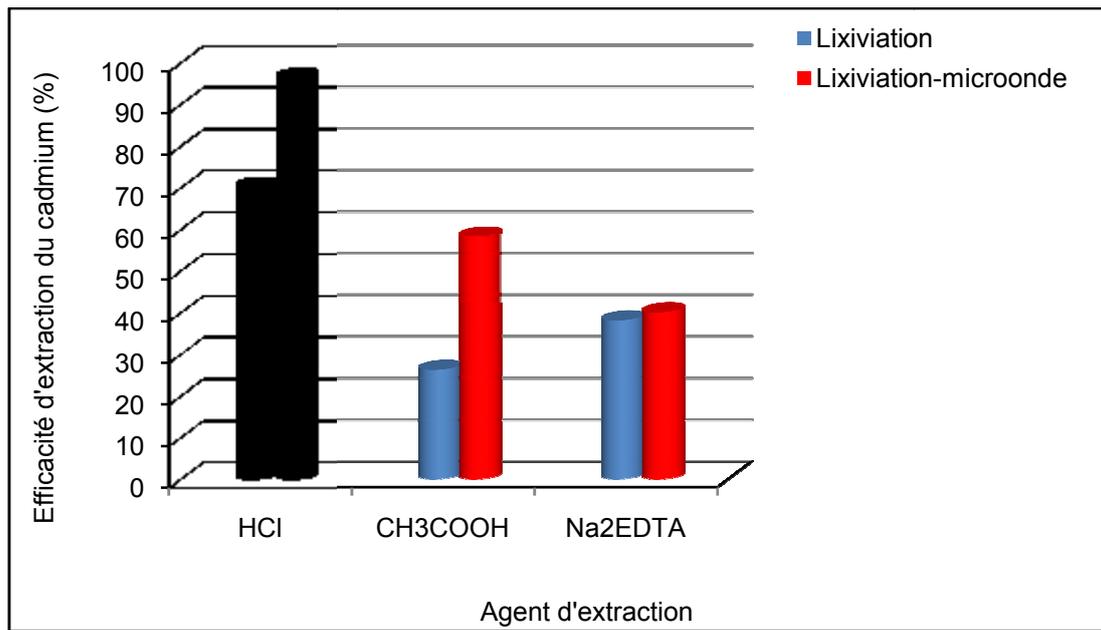


Figure VIII.1 : Effet de la présence d'irradiation de micro-onde sur l'extraction du Cd du minerai de phosphate. (0.5M CH₃COOH, 0.5M HCl, 0,25M Na₂EDTA, 400W, L/P =25, 5min).

VIII. 1. 2. Influence de la puissance d'irradiation sur l'extraction du cadmium

L'extraction du cadmium a été étudiée dans une gamme des puissances d'irradiation de micro-ondes variant de 100 à 400 W. Les résultats sont illustrés par les figures VIII.2, VIII.3 et VIII.4.

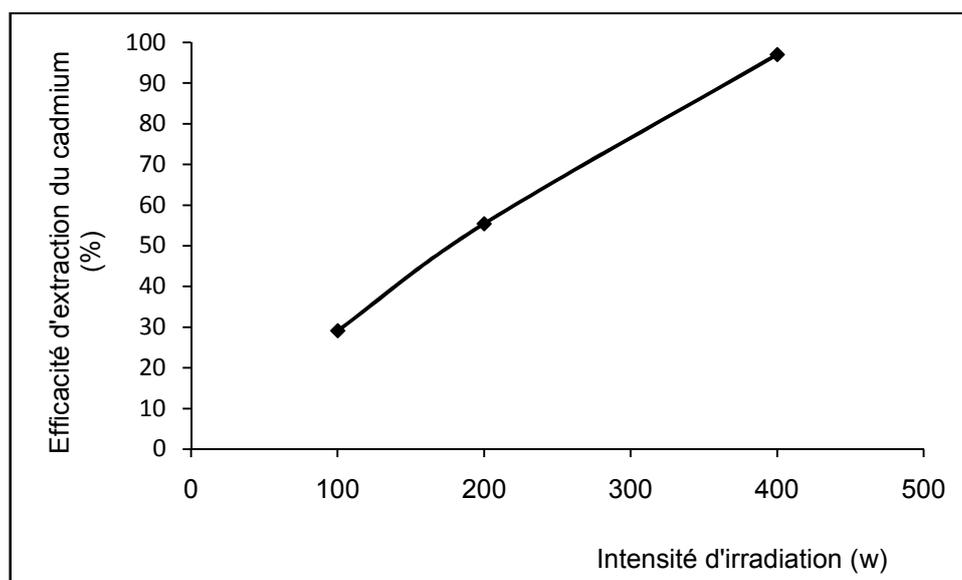


Figure VIII.2: Effet de la puissance des micro-ondes sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate. (0.5M HCl, L/P =25, 5 min)

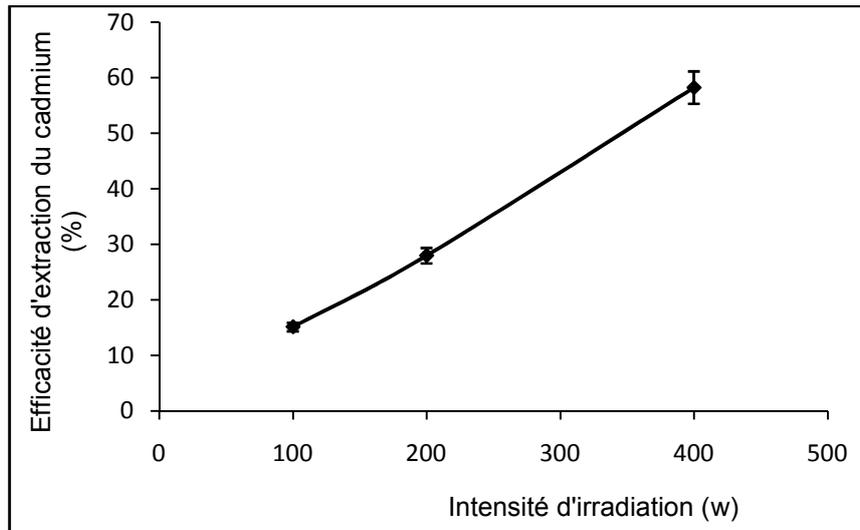


Figure VIII.3: Effet de la puissance des micro-ondes sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate. (0.5M CH₃COOH, L/P =25, 5 min).

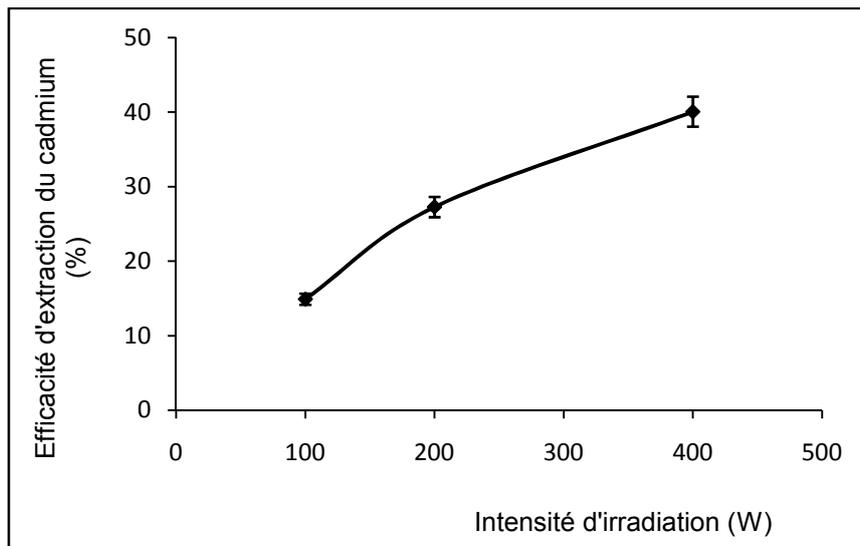


Figure VIII.4: Effet de la puissance des micro-ondes sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate.(0.25M Na₂EDTA, L/P =25, 5 min).

D'après les figures VIII.2, VIII.3 et VIII.4 nous remarquons d'une part que plus la puissance d'irradiations est élevée plus l'efficacité d'extraction du cadmium du minerai de phosphate est grande et que d'autre part la variation de l'efficacité d'extraction avec la puissance d'irradiation, obtenue pour HCl et CH₃COOH, est quasi linéaire figures VIII.3 et VIII.4.

VIII.1.3. Influence du temps d'exposition aux irradiations

Les résultats de l'étude de l'influence du temps d'exposition aux micro-ondes exprimés par les figures VIII.5 et VIII.6 montrent que l'augmentation de la durée de traitement sous micro-ondes améliore l'efficacité d'extraction, mais on ne peut pas être catégorique sur la proportionnalité linéaire entre efficacité d'extraction et la durée de traitement. La lixiviation du minerai par HCl sous irradiation micro-onde de puissance égale à 200 w pendant 5 et 10 min d'exposition a donné des taux d'extraction 55.39 et 97 % respectivement. Cependant le minerai traité pendant 10 min est totalement dissout.

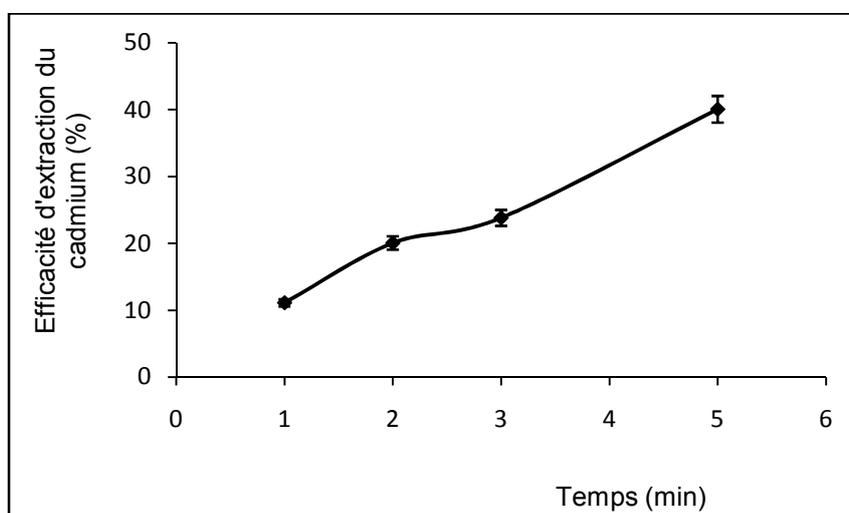


Figure VIII.5: Effet du temps d'exposition aux irradiation sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate. (0.25M Na₂EDTA, L/P =25, 5 min, 400W).

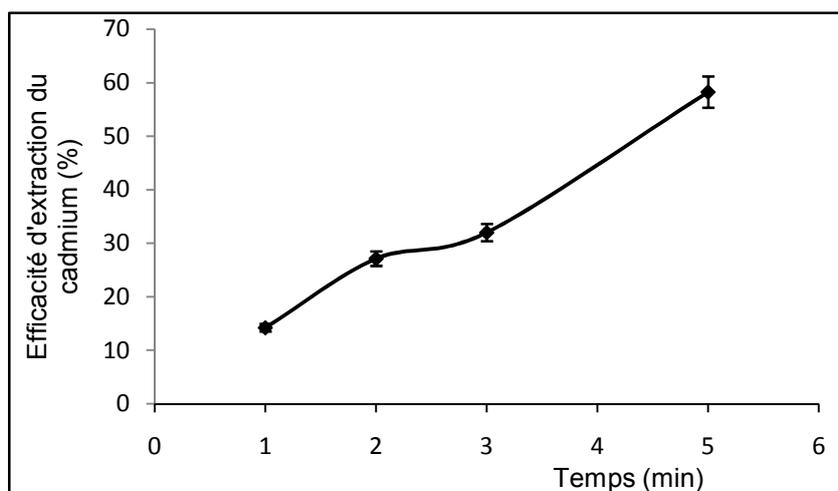


Figure VIII.6: Effet du temps d'exposition aux irradiations sur l'extraction du cadmium du minerai de phosphate. (0.5M CH₃COOH, L/P =25, 5 min, 400W).

VIII.2. Influence du champ électrique sur l'extraction du cadmium. Couplage du champ électrique et de la lixiviation

VIII.2.1 Principe d'extraction du cadmium par électrolixiviation

Basée sur le principe des techniques électrocinétiques classiques, une nouvelle technique de remédiation du minerai chargé par des métaux lourds a été testée: l'électrolixiviation des ions polluants sur cellule d'électrodialyse modifiée (figure VIII.7). Dans cette technique le minerai est percolé par la solution de l'agent d'extraction. L'utilisation d'une membrane échangeuse de cations séparant le minerai du compartiment cathodique, le compartiment receveur facilite le transfert des ions cadmium de la phase solide du minerai à la solution où ils seront concentrés. Du côté anodique la phase solide du minerai est également séparée de l'anode par membrane pour éviter des réactions susceptibles de se produire entre des espèces contenues dans le minerai et l'anode.

Dans cette partie de travail, l'étude de la décadmiation de minerai de phosphate provenant de Kef Essnoute (Djebel El-Onk) a été réalisée.

Dans cette technique, une masse de minerai de phosphate solide est placée dans le compartiment central de la cellule. Le volume du minerai est délimité par deux membranes échangeuses d'ions et est soumis à un champ électrique (figure VIII.7).

La solution de CH_3COOH (ou Na_2EDTA) traverse le compartiment central contenant le minerai et produit une extraction des cations et ces derniers sous l'effet du champ électrique sont transférés dans le compartiment voisin (compartiment receveur). La solution de l'agent d'extraction circule en circuit fermé.

Les conditions opératoires appliquées dans cette étude sont les suivantes:

L'intensité de courant appliquée aux bornes de la cellule est de 5 mA cm^{-2} et la durée de l'expérience est de 24 heures. A la fin de l'expérience la concentration du cadmium est analysée dans les solutions du compartiment central et du compartiment receveur. La teneur du cadmium restant dans le minerai est également analysée.

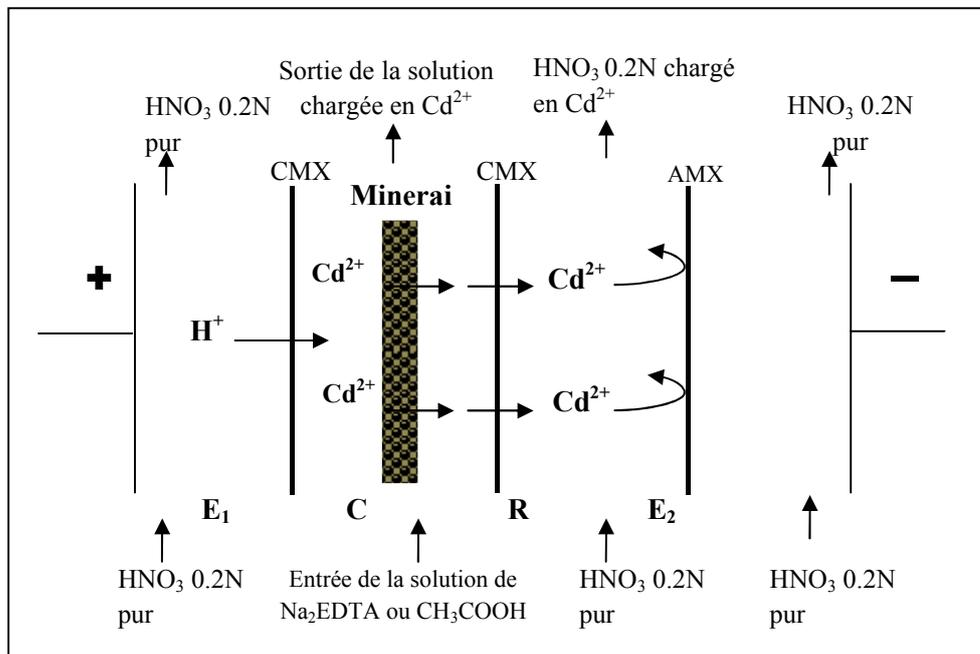


Figure VIII.7: Principe de l'extraction du cadmium du minerai de phosphate par électrolixiviation. AMX et CMX : membranes échangeuses d'anions et de cations respectivement.

VIII. 2.2 Efficacité de la lixiviation en présence du champ électrique

Les résultats obtenus présentés dans la figure VIII.8 montrent que l'électrolixiviation donne des taux d'extraction du cadmium nettement plus élevés que ceux obtenus avec la lixiviation. En effet, les taux d'extraction obtenus avec HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA augmentent de 70.6, 26.24, et 38.1 % à 97, 86.22, et 67.64 % respectivement. On peut donc dire que la présence du champ électrique améliore nettement le taux d'extraction du cadmium. Au cours de l'expérimentation de l'étude d'élimination du cadmium par électrolixiviation on a relevé deux observations :

- 1) Pendant l'électrolixiviation du cadmium du minerai de phosphate en utilisant HCl, on a remarqué que le phosphate se dissout totalement.
- 2) Pendant l'électrolixiviation du cadmium de minerai du phosphate en utilisant Na₂EDTA, nous avons observé qu'après 2 heures de traitement se forme un précipité blanc dans le compartiment receveur et sur la membrane échangeuse des cations. Nous interprétons ce phénomène par la précipitation de l'acide Na₂EDTA due à la diminution du pH rendant le milieu très acide. La diminution du pH est due au transfert, sous champ électrique, des protons du compartiment électrode (anode) au compartiment central.

Ces inconvénients de dissolution avec HCl et de précipitation avec Na₂EDTA nous ont conduits à poursuivre l'étude d'optimisation des paramètres d'électrolixiviation avec CH₃COOH.

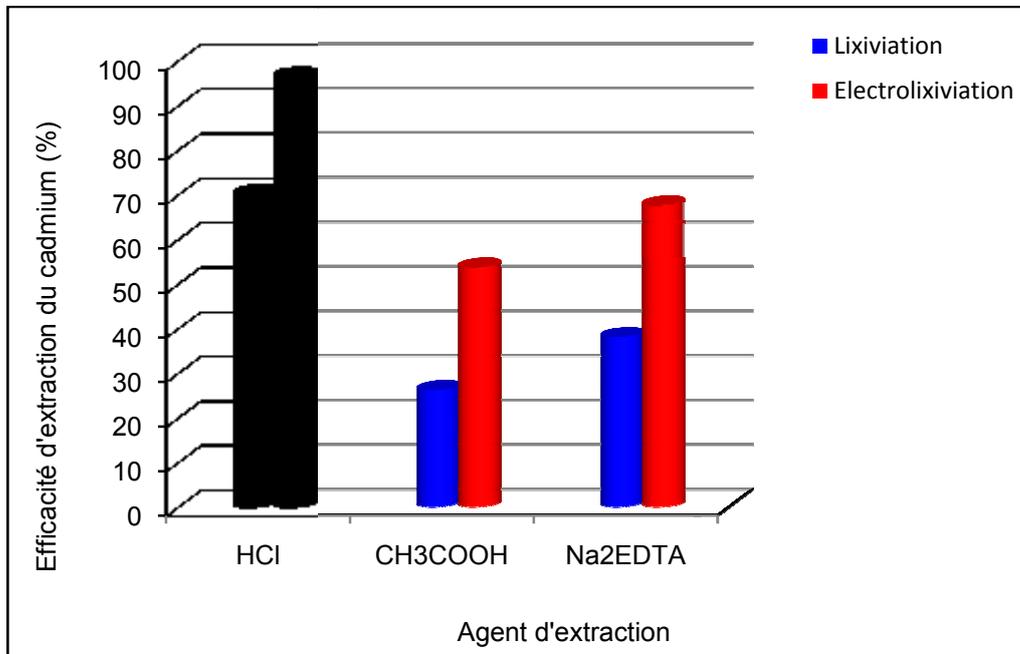


Figure VIII.8: Effet du champ électrique sur l'efficacité d'extraction du cadmium par électrolixiviation. (0.5M HCl, 0.5M CH₃COOH, 0.25M Na₂EDTA, L / P = 25, $i=10 \text{ mAcm}^{-1}$ 400 tr min⁻¹, 25 ° C, 2 h).

VIII.2.3 Influence de la densité du courant

Pour étudier l'influence de la densité de courant appliquée sur l'extraction du cadmium, nous avons effectué des expériences d'électroextraction du cadmium du minerai de phosphate à différentes densités de courant ($i = 1 ; 2.5 ; 5 ; 10$ et 20 mA.cm^{-2}). La durée de fonctionnement à une densité de courant bien déterminée est égale à 24 h.

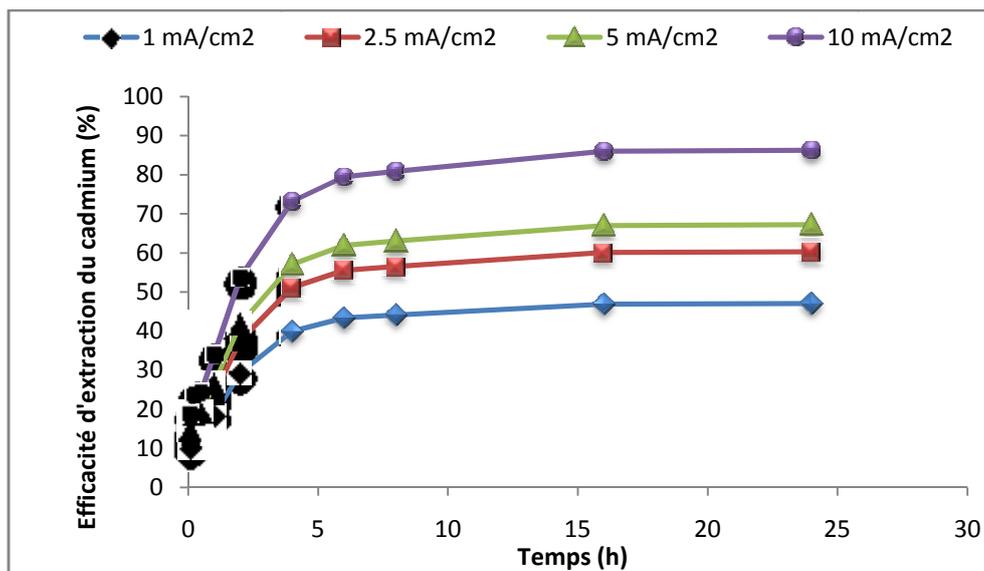


Figure VIII.9: Variation de l'efficacité d'extraction du cadmium par électrolixiviation avec le temps à différentes densités de courant (CH_3COOH , L / P = 25, 25 ° C, 24 h).

Les résultats exprimés sous forme de courbes de dépendance (figure VIII.9) montrent que l'efficacité augmente avec la durée de traitement. Après environ 7 heures de traitement on atteint un palier.

Les résultats exprimés dans la Figure VIII.9 montrent que dans l'intervalle 1-10 mA.cm⁻² l'efficacité d'extraction augmente avec la densité de courant.

L'augmentation davantage de la densité de courant de 10 à 20 mA.cm⁻² conduit à une légère diminution de l'efficacité d'extraction du cadmium.

En général aux densités de courant élevées, se produit la dissociation de l'eau à la surface de membrane qui pourrait conduire à la précipitation des hydroxydes des métaux diminuant aussi la concentration du cadmium dans la solution.

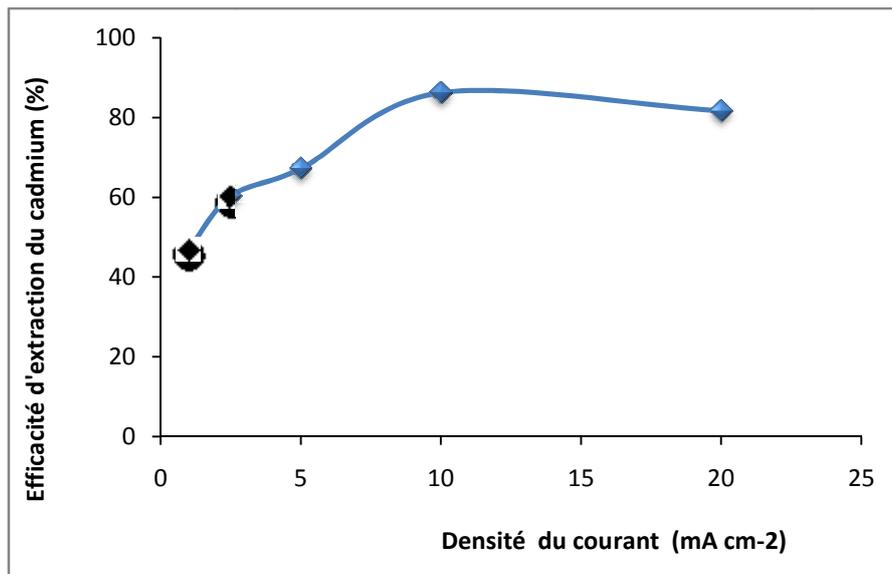


Figure VIII.10: Effet de la densité du courant appliquée sur l'efficacité d'extraction du cadmium par électrolixiviation. (L / P = 25, 25 ° C, 2 h)

VIII.2.4 Evolution de la tension de la cellule pendant le traitement

L'évolution de la tension aux bornes de la cellule durant le processus de traitement est présentée sur la figure VIII.11.

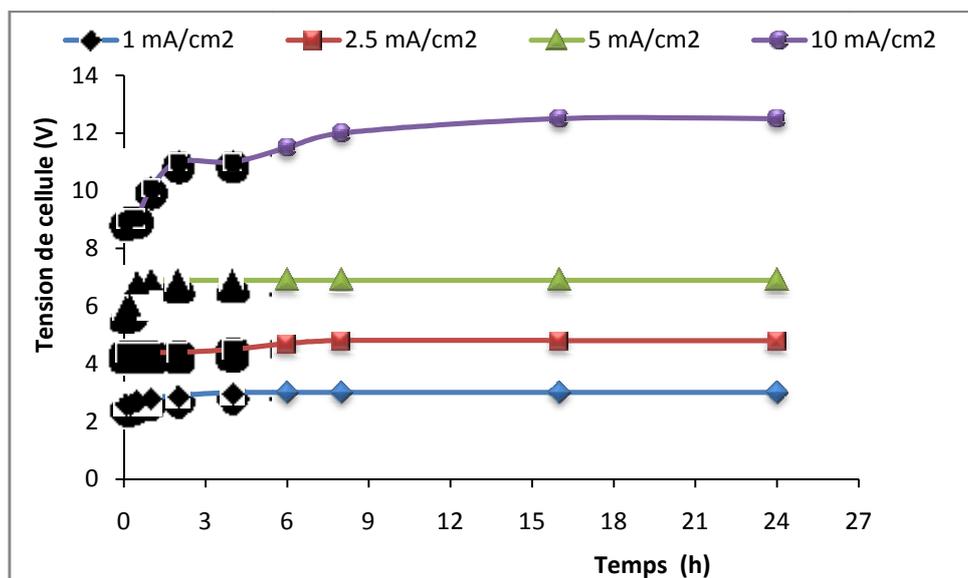


Figure VIII.11: Variation de la tension de la cellule avec le temps (CH₃COOH, L / P = 25, 25 ° C, 24 h)

On constate qu'au début de l'expérience la tension est faible, puis elle augmente rapidement et après quelques minutes de fonctionnement, elle demeure constante jusqu'à la fin de l'expérience. L'augmentation de la tension est probablement due à l'augmentation de la résistance électrique du solide.

VIII.2.5 Evolution du pH pendant le traitement

Le suivi du pH à la sortie du compartiment central et dans le compartiment receveur lors de l'électrolixiviation est exprimé sur la figure (VIII.12).

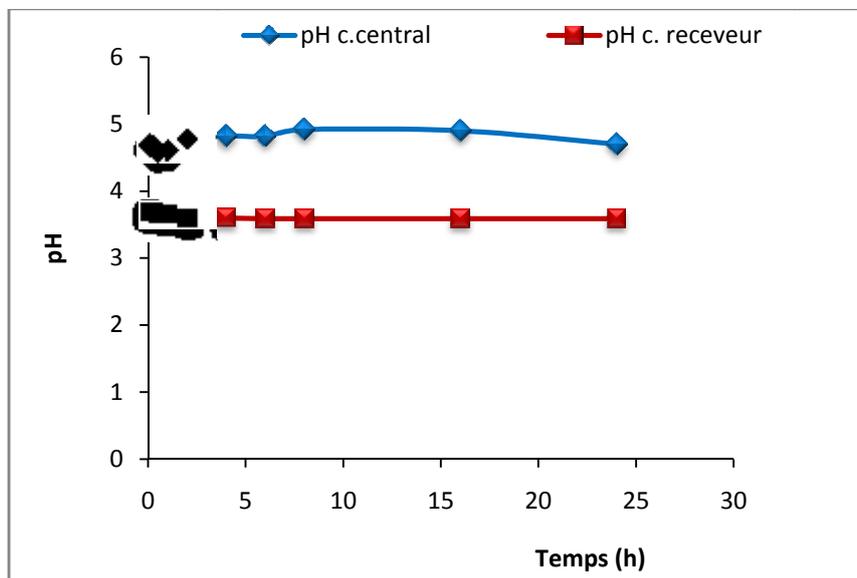


Figure VIII.12: Variation du pH dans les compartiments central et receveur en fonction du temps (CH_3COOH , L / P = 25, 25 ° C, 24 h, $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$).

Le pH est stable durant toute l'expérience. Le maintien du pH à une valeur relativement constante assure aux espèces introduites dans les solutions initiales une certaine stabilité des formes.

VIII.3. Conclusion du chapitre VIII

Cette étude a montré qu'on peut améliorer l'efficacité de l'extraction chimique par l'association des micro-ondes ou du champ électrique à la lixiviation. Les résultats peuvent être résumés comme suit :

- L'association des micro-ondes ou du champ électrique à la lixiviation a permis d'améliorer l'efficacité d'extraction. L'application des irradiations micro-ondes sur un mélange en lixiviation a permis d'améliorer l'efficacité d'extraction des agents HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA jusqu'à 97, 58.24 et 40 % respectivement. Cependant, dans le cas de HCl la présence des micro-ondes favorise sensiblement la dissolution du minerai par rapport à la lixiviation simple. L'étude de l'influence de la puissance d'irradiation a montré que plus celle-ci est élevée plus l'efficacité d'extraction du cadmium du minerai de phosphate est grande et que d'autre part la variation de l'efficacité d'extraction avec la puissance d'irradiation, obtenue pour HCl et CH₃COOH, est quasi linéaire.
- L'association du champ électrique à la lixiviation donne des taux d'extraction du cadmium nettement plus élevés que ceux obtenus avec la lixiviation. En effet, les taux d'extraction obtenus avec HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA augmentent de 70.6, 26.24, et 38.1 % à 97, 86.22, et 67.64 % respectivement. On peut donc dire que la présence du champ électrique améliore nettement le taux d'extraction.

IX. COMPARAISON DES TECHNIQUES D'EXTRACTION DU CADMIUM DU MINÉRAI DE PHOSPHATE DE KEF ESSNOUNE

IX. 1 Comparaison entre les techniques et les agents d'extraction

Le tableau IX.1 rassemble tous les résultats obtenus par les différentes techniques étudiées.

On remarque que la lixiviation simple sous les conditions optimales peut réduire le cadmium aux normes demandées ($\leq 10 \text{ mg kg}^{-1}$) en utilisant comme agent d'extraction HCl ou Na₂EDTA. Malheureusement, l'attaque par HCl conduit à la dissolution du minéral. Par contre la lixiviation avec CH₃COOH ne permet de diminuer la teneur du cadmium à des valeurs inférieures aux normes requises.

L'application de lixiviation répétée en renouvelant à chaque fois la solution de l'agent d'extraction a permis d'améliorer l'efficacité d'extraction. Dans le cas de trois répétitions consécutives les taux d'extraction sont passés de 26.36 à 78.90 % pour lixiviation par CH₃COOH, et de 38.1 à 55.93 % pour lixiviation par Na₂EDTA. Dans le cas de la lixiviation répétée, l'agent d'extraction CH₃COOH s'avère plus intéressant avec le taux d'extraction du cadmium le plus élevé et le taux de dissolution de phosphate le plus faible. Cependant, il est nécessaire à chaque répétition de renouveler la solution de l'agent d'extraction.

L'association des micro-ondes ou du champ électrique à la lixiviation a un effet positif sur l'amélioration de l'efficacité d'extraction. L'application des irradiations micro-ondes sur un mélange en lixiviation a permis d'augmenter l'efficacité d'extraction par les agents HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA jusqu'à 97, 58.24 et 40 % respectivement. Cependant, dans le cas de HCl la présence des micro-ondes favorise sensiblement la dissolution du minéral par rapport à la lixiviation simple. Le tableau IX.1 montre que la technique de lixiviation répétée trois fois est plus efficace que la lixiviation-micro-onde.

L'association du champ électrique à la lixiviation (l'électrolixiviation) a donné les taux d'extraction du cadmium les plus élevés. Cette efficacité est probablement due à la régénération partielle de la solution d'agent d'extraction par le transfert des ions cadmium dans le compartiment receveur sous l'effet du champ électrique.

L'électrolixiviation peut être appliquée comme technique pour réduire la teneur du cadmium dans les phosphates, parceque le traitement d'un minerai par cette technique permet d'abaisser la teneur en cadmium de 16.5 à 5.34, 2.27, et 0.5 mg kg⁻¹ en utilisant Na₂EDTA, CH₃COOH, et HCl respectivement.

Pareil à la technique utilisant les micro-ondes, l'électrolixiviation pose aussi le problème de la dissolution du minerai de phosphate lorsqu'on utilise HCl comme agent d'extraction.

IX. 2 Choix de l'agent d'extraction et de la technique

IX. 2.1 Choix de l'agent d'extraction

Parmi les trois agents d'extraction testés et dans toutes les techniques étudiées, l'acide HCl à 0,5 M donne les taux d'extraction de cadmium les plus élevés. Cependant, il ne peut être choisi parcequ'il provoque une dissolution presque totale du minerai.

Lors de l'application de la lixiviation répétée, la lixiviation associée aux micro-ondes et l'électrolixiviation pour l'extraction du cadmium, l'acide CH₃COOH s'est avéré plus efficace que Na₂EDTA. De plus, le réactif CH₃COOH est plus économique que Na₂EDTA. Sur la base de ces critères (efficacité et prix) nous proposons pour l'extraction du cadmium du minerai de phosphate l'acide CH₃COOH.

IX. 2.1 Choix de la technique

La lixiviation simple avec CH₃COOH ne permet pas de diminuer fortement la teneur de cadmium. Cependant, avec l'acide CH₃COOH, les trois techniques (lixiviation répétée, la lixiviation-micro-onde et l'électrolixiviation) permettent de réduire le cadmium dans le minerai jusqu'à des valeurs inférieures aux normes requises. L'efficacité de la technique lixiviation-micro-onde est inférieure à celles des deux autres techniques. Le choix d'une technique est tributaire des résultats d'une étude technico-économique.

Il faut signaler que la lixiviation répétée est une technique qui nécessite un appareillage simple. Cependant, il faut tenir compte du coût du renouvellement de la solution d'agent d'extraction.

En ce qui concerne les techniques qui associent les micro-ondes ou le champ électrique on utilise un appareillage spécifique et en plus il faut tenir compte du coût de l'énergie électrique.

Le choix de la technique pourrait se faire selon le cas spécifique, par exemple certains phosphates étrangers dont la teneur en cadmium dépasse 50 mg kg⁻¹ nécessitent des techniques plus efficaces mêmes si elles sont moins économiques que les autres techniques.

Tableau IX.1: Quantité extraite et restante dans le minerai obtenus avec les procédés étudiés.

Agent d'extraction	Technique utilisée	[Cd] extrait (mg kg ⁻¹)	[Cd] restante (mg kg ⁻¹)	Taux d'extraction (%)	Observation
EDTA	lixiviation	6.29	10.21	38.1	
	Lixiviation répétée	9.22	7.28	53.93	
	Lixiviation-micro-onde	6.61	9.89	40.06	
	Electrolixiviation	11.16	5.34	67.63	
CH ₃ COOH	lixiviation	4.33	12.17	26.24	
	Lixiviation répétée	13,02	3.48	78.90	
	Lixiviation-micro-onde	9,60	6.89	58.18	
	Electrolixiviation	13,94	2.27	86.22	
HCl	lixiviation	11.65	4.85	70.61	Dissolution totale du minerai
	Lixiviation répétée	/	/	/	/
	Lixiviation-micro-onde	15,99	0.51	96.91	Dissolution totale du minerai
	Electrolixiviation	16	0.50	96.97	Dissolution totale du minerai

Conclusion générale

L'étude a porté sur deux points essentiels : La caractérisation physico-chimique du minerai et la mise au point de techniques efficaces pour extraire le cadmium du minerai de phosphate.

❖ **L'étude de la caractérisation physico-chimique du minerai nous a permis de l'identifier.**

- On a déterminé la composition du minerai. En effet le minerai est riche en anhydride phosphorique P_2O_5 (30%), il contient beaucoup de métaux lourds à des teneurs plus en moins élevées notamment le cadmium qui présente une teneur supérieure aux normes exigées. La teneur en matière organique est faible.
- L'étude minéralogique par DRX a révélé que le minerai du phosphate étudié renferme essentiellement les composés minéralogiques suivants : La fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$, le quartz (SiO_2), les carbonates sous la forme de dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et de la calcite ($CaCO_3$).
- La spéciation géochimique du cadmium montre qu'il est plus présent dans la fraction résiduelle (50.70%) ensuite dans la fraction réductible (23.33%) et enfin dans la fraction acido-soluble (14.4%). Cette étude a permis de savoir que le cadmium est réparti d'une façon équivalente entre la phase mobilisable et la phase non mobilisable.
- L'analyse granulométrique basée sur la distribution de taille des particules d'un solide a permis d'identifier la famille granulométrique à laquelle appartient. L'étude de la distribution du cadmium en fonction de la taille des grains a montré que la plus faible teneur en cadmium se trouve dans la gamme des grains 0.2 – 0.5 mm.
- La recherche de réactifs capables d'extraire efficacement le cadmium du minerai de phosphate par lixiviation avec des teneurs faibles de dissolution de phosphate nous a permis de choisir trois agents d'extraction: HCl, CH_3COOH et Na_2EDTA .

- La cinétique d'extraction est relativement rapide, après deux heures de traitement entre 90 et 96 % de cadmium sont extraits.
- L'étude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques nous a permis d'optimiser la concentration de l'agent d'extraction, le rapport L / P et la vitesse d'agitation. L'influence de la température sur l'extraction du cadmium est faible. Néanmoins, il y a eu une petite augmentation du taux d'extraction avec l'élévation de la température. Par contre l'influence du pH sur l'extraction du cadmium est importante. L'efficacité de l'extraction du cadmium diminue avec l'augmentation du pH de 4,0 à 13.
- L'étude des différents modèles a fait ressortir que la cinétique du processus de lixiviation en utilisant les agents HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA est limitée par la diffusion du produit de la réaction vers la masse de la solution.
- L'extraction répétée améliore l'extraction du cadmium. L'augmentation du nombre de cycle de lixiviation augmente la quantité totale de cadmium extrait.
- L'étude de l'extraction séquentielle nous a permis de déterminer la distribution géochimique du cadmium dans les différentes phases. La combinaison entre l'extraction séquentielle et la lixiviation nous a montré :
 - Que les agents d'extraction étudiés extraient du cadmium de toutes les phases constituant le minerai avec des proportions différentes.
 - Qu'en absence du cadmium lié à une certaine phase, l'agent d'extraction extrait davantage du cadmium lié aux autres phases.

❖ L'étude de l'influence des micro-ondes et du champ électrique sur l'extraction du cadmium par lixiviation

- L'association des micro-ondes à la lixiviation améliore nettement les taux d'extraction du cadmium. En effet en présence des micro-ondes les taux d'extraction de cadmium avec HCl, CH₃COOH et Na₂EDTA passent de 70.61, 26.6 et 38.1 % à 97, 58.24 et 40 % respectivement. Cependant, dans le cas de HCl, la présence des micro-ondes favorise sensiblement la dissolution du minerai.

- L'association du champ électrique à la lixiviation (**l'électrolixiviation**) a donné les taux d'extraction du cadmium les plus élevés. Cette efficacité est probablement due à la régénération partielle de la solution d'agent d'extraction par le transfert des ions cadmium dans le compartiment receveur sous l'effet du champ électrique. Dans le cas de l'agent d'extraction Na_2EDTA on a observé un précipité blanc sur la membrane.

❖ **L'étude comparative des différents agents d'extraction et différentes technique**

- Cette étude a fait ressortir que l'acide acétique donne le meilleur compromis entre le taux d'extraction de cadmium et taux de dissolution de phosphate. Toutes les trois techniques, lixiviation répétée, lixiviation-micro-onde, électrolixiviation, permettent de réduire la teneur en cadmium à des valeurs inférieures aux normes requises.

L'aspect économique ou l'aspect spécifique du phosphate à traiter pourrait conduire au choix entre la lixiviation répétée et l'électrolixiviation.

- ❖ **Comme perspectives :** nous projetons de construire, en collaboration avec l'entreprise FERPHOS, un pilote pré-industriel permettant d'appliquer les techniques mises au point par notre laboratoire au traitement du minerai de phosphate de Kef Essnoune et autres. Ces applications s'accompagneront d'études technico-économiques.

Références

1. **Baudet G.** Le traitement des minerais de phosphates. Chron. Rech. Min. Édition spéciale. Contribution au PICG n°156, 67-97, 1988.
2. **Kabata-Pendias, A., Pendias, H.** Trace elements in soils and plants. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C. 2001.
3. **European commission** - directive n° 2005/87/Ce of commission of December, Official journal of European Union, L318/19-L318/24. **2005**.
4. **Davister A.** Inventaire des études et d'élimination du cadmium dans l'acide phosphorique. Synthesis Report for the EU Commission and IMPHOS, 1992.
5. **Syers K . J.** progress in the development of decadmiation of phosphorus fertilizers. Fertilizer Industry Federation of Australia, *Inc.* Conference fertilizer in focus, 28-29, 2001.
6. **Dumon R.** Le phosphore et les composés phosphatés, Edition MASSON, Paris. 1980.
7. **Fisher A.G. & Jérôme D.** Geochemistry of minerals containing phosphorus, in Environmental Phosphorus Handbook, p 141. John Wiley and Sons. New-York, London, Sydney, Toronto. 1973.
8. **Raguin E.** Géologie des gîtes minéraux. Edition Masson et Cie. 1961
9. **Nicolini P.** Gîtologie et exploitation minière. Edition Tec&doc, Lavoisier. 1990
10. **Slansky M.** Géologie des phosphates sédimentaires. Mém. B.R.G.M. n°114, France, p 92, 1980.
11. **Betkhetine A.** Manuel de minéralogie descriptive. Edition Mir, 460p. 1968.
12. **Lehr J.R. & Mc Clellan G.H. & Smith J.P. & Frazier A.W.** Characterization of apatites. in commercial phosphate rocks. In Colloque international sur les phosphates minéraux solides. Toulouse, 16-20 février, 29-44, 1967.
13. **Bourgier V.;** Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypse et la réactivité des phosphoplatres, Thèse de Doctorat, Saint-Etienne, 2007.
14. **Dass Amieur M.** Evaluation de la quantité du produit marchand à l'aide de méthodes géostatistiques dans les blocs d'exploitation du gisement de phosphate de Kef Es-Sennoun (Algérie Orientale). Mémoire de magister. Université de Badji Mokhtar.annaba, 2006.
15. **Zapata F. et Roy R.N.** Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable : Archives des documents de la FAO (ONU).Rome, Italie, 2004.

16. **Mew, M.** Phosphate rock. In *Metals and mineral annual review*. London, The Mining Journal Ltd. 110-122. 2000.
17. **Maene, L.M.** Direct application of phosphate rock: a global perspective of the past, present, and future. In S.S.S. Rajan & S.H. Chien, eds. *Direct application of phosphate rock and related technology: latest developments and practical experiences*. Proc. Int. Meeting, Kuala Lumpur, 16-20 July 2001. Muscle Shoals, USA, IFDC. 441 p. 2003.
18. **Rong, M.** Phosphate rocks and fertilizers in China. In K. Dahanayake, S.J. Van Kauwenbergh & D.T. Hellums, eds. *Direct application of phosphate rock and appropriate technology fertilizers in Asia - what hinders acceptance and growth*, 187-189. Kandy, Sri Lanka, Institute of Fundamental Studies, and Muscle Shoals, USA, IFDC. 1995.
19. **FAO.** Archive de documents de la FAO. Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable, 2004.
20. **Van Kauwenbergh, S.J.** Overview of world phosphate rock production. In S.S.S. Rajan & S.H. Chien, eds. *Direct application of phosphate rock and related technology: latest developments and practical experiences*. Proc. Int. Meeting, Kuala Lumpur, 16-20 July 2001. Muscle Shoals, USA, IFDC, 441 p, 2003.
21. **Brobst, D.A. & Pratt, W.P.** *United States mineral resources*. U.S. Geological Survey Professional Paper, 820, 1973.
22. **Sheldon, R.P.** Industrial minerals, with emphasis on phosphate rock. In D.J. McLaren & B.J. Skinner, eds. *Resources and world development*, 347-361. New York, USA, John Wiley & Son Limited, 1987.
23. **Engelstad, O.P. & Hellums, D.T.** *Water solubility of phosphate fertilizers: agronomic aspects - a literature review*. IFDC Paper Series P-17. Muscle Shoals, USA, IFDC, 1993.
24. **United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) & IFDC.** *Fertilizer manual. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers*. 615 p, 1998.
25. **Hammond, L.L. & Day, D.P.** Phosphate rock standardization and product quality. In A.T. Bachik & A. Bidin, eds. *Proceedings of a workshop on phosphate sources for acid soils in the humid tropics of Asia*, 73-89. Kuala Lumpur, Malaysian Society of Soil Science. 1992.
26. **Kadem Dhaou E.** Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (el-hadjar Annaba. est algérien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Thèse de doctorat. Université de Constantine, 2005.
27. **Baize, D.** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions, Paris, 410 p, 1997.
28. **Coullery, P.** Thèse de doctorat en science. Université de Lausanne, France, 1997.
29. **Alloway B. J. (ed.)**. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professionals, 368 p, 1995.

- 30. Bourg A.C.M., Loch J.P.** Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions, in Springer Verlag (eds.), Biogedynamics of pollutants in soils and sediments: Risk Assessment of delayed and non-linear response, Salomons, W., Stigliani, B., Berlin, 87-102. 1995.
- 31. Babich, H. and Stotzky, G.** Effect of cadmium on the biota: Influence of environmental factors. *Appl. Environ. Microbiol.* 23, 55-117, 1978.
- 32. Dieserens E.** Document Environnement Nr 58, Office Fédéral de l'Environnement des Forêts et du Paysage, OFEFP, Bern, 1996.
- 33. Jarvis S.C. Jones L. H. P. Hoper M. J.** Cadmium uptake from solution by plants and its transport from roots to shoots. *Plant and soil*, 44, 179-191, 1976
- 34. Dudley, L. M., J. E. McLean, R. C. Sims and J. J. Jurinak.** Sorption of copper and cadmium from the water-soluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils. *Soil Sci.* 145, 207- 214. 1988.
- 35. Dudley, L. M., J. E. McLean, T. H. Furst, and J. J. Jurinak.** Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies. *Soil Sci.* 151,121-135, 1991.
- 36. ADEME.** Les pratiques de gestion des sites pollués en France. Ademe, Angers, 2001.
- 37. Scheifler, R., Schwartz, C., Echevarria, G., De Vaufleury, A., Badot, P-M., Morel, J-L.,** “Nonavailable” soil cadmium is bioavailable to snails: Evidence from isotopic dilution experiments. *Environmental Science & Technology*, 37,81-86, 2003.
- 38. Adriano, D.C.** Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2nd Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg. 2001.
- 39. Janssen, C.R., Heijerick, D.G., De Schamphelaere, K.A.C., Allen, H.E.** Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environment International*, 28, 793-800, 2003.
- 40. McLaughlin, M.J., Zarcinas, B.A., Stevens, D.P., Cook, N.,.** Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31, 1661-1700, 2000.
- 41. Van Straalen, N.M.** Assessment of soil contamination a functional perspective. *Biodegradation*, 13, 41-52, 2002.
- 42. Hamel, S.C., Ellickson, K.M., Liroy, P.J.** The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *The Science of the Total Environment* 243/244, 273-283, 1999.
- 43. Kabata-Pendi A. and Pendas H.** Trace elements in soils and plants. 2nd Edition, CRC press Boca Raton, FL 365p.1992.

- 44. Esteban Remon.** Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Thèse de doctorat de l'université de JEAN MONNET. Saint Etienne Cedex 02. 2006.
- 45. Lespagnol, G.,** Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet. 2003.
- 46. Duchaufour, PH.,** Pédologie : sol, végétation, environnement. Masson, Paris, Milan, Barcelone. 1995.
- 47. Peaver, D., Eslinger, E.** Clay minerals for the petroleum geologists and engineers. SEPM Short Course Notes No. 22, Pp. 343, Tulsa, OK 74159. *Economic Geology*, 84(2), 464-465. 1988.
- 48. Sigg L., Behra, P., Stumm, W.** Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3ème édition, Dunod, Paris. 2000.
- 49. Blanchard, C.,** Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. 2000.
- 50. Chaignon, V.** Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille. 2001.
- 51. Delmas-Gadras, C.** Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Thèse : Université de Pau et des pays de l'Adour, U.F.R. Sciences. 2000.
- 52. Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Garnier-Laplace, J., Leyval, C.,** Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. TEC & DOC, Paris. 2003.
- 53. Tessier A. Campbell P.G.C. Bisson M.** Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: Implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 16 (2), 77-104, 1982.
- 54. Song, Y.; Wilson, M.J.; Moon, H. S.; Bacon, J. R.; Bain, D. C.,** Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied geochemistry*, 14, 621-633. 1999.
- 55. Wasay, S. A.; Barrigton, S.; Tookunaga, S.,** Retention form of heavy metals in three polluted soils. *Journal of Soil contamination*, 7, 103-119. 1998.
- 56. Buchholz, B. A., Landsberger, S.,** Leaching dynamics studies of municipal solid waste incinerator ash. *Journal of Air & Waste Management Association*, 45, 579-590, 1995.
- 57. Guerin, L.,** Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration des tests en vue de leur stockage ou de leur valorisation. Université de Toulon et du Var, Toulon, 2000.

- 58. Jervis**, R. E.; Krishnan, S. S.; KO, M. M.; Vela, L. D.; Pringle, T. G.; Chan, A. C.; LuXing, Biological incinerator emissions of toxics inorganics, their residues and their availability. *Analyst*, 120, 651-657, 1995.
- 59. Fernandez Espinosa**, A. J.; Ternero Rodriguez, M.; Barragan de la Rosa, F. J.; Jimenez Sanchez, J. C., A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment*, 36, 773-780, 2002.
- 60. Sammut M**, Speciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine siderurgique. Thèse de doctorat. Université de Paul Cézanne Aix-Marseille III France. 2007.
- 61 Gommy**, C. Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd, Cu: Application à des sols pollués du Nord de la France. Thèse de doctorat de l'université de Technologie de Compiègne, 1997.
- 62. Baran E.J.**, Appella M.C. *Journal of Molecular Structure*, 61, 203, 1980.
- 63. Mahapatra P.P.** Mishra H. Chickerur N.S. *proceedings of the national academy of sciences of India* 54, 407 p, 1984.
- 64. Nounah A.** Lacout J.L. Savariault J.M. *Journal of Alloys and Compounds*, 188, 141, 1992
- 65. Ben Cherifa A.**, Somrani S., Jemal M. *Journal of Chim. Phys*, 88 1893. 1991.
- 66. Khattech I.**, Jemal M. *Thermochimica Acta* , 298, 23. 1997.
- 67. Hedley M.J.**, Bolan N.S., Hussin A. New approaches to phosphorus fertilization. Phosphorus requirements for sustainable agriculture in Asia and Oceania. *Proceedings of a symposium*, 6-10 March, 125-142. 1989.
- 68. Hinsinger P.** Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil* , 237, 173. 2001.
- 69. Koriko, M.** Tchangbedji. G. baba G. Koffi kili. A. Gnandi K. Effets de l'acidité et de la nature de l'acide sur la dissolution du phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé du Togo par quelques acides organiques et minéraux conventionnels. *C. R.Chimie* , 10 529-534. 2007.
- 70. Heydarpoura T.**, Rezai B., Gharabaghi M. A kinetics study of the leaching of a calcareous phosphate rock by lactic acid.. *chemical engineering research and design*. 89, 2153–2158, 2011.
- 71. Ben Ayed F.**, Bouaziz J., Khattech I., Bouzouita K. Produit de solubilité apparent de la fluorapatite frittée. *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 26, 75–86, 2001.
- 72. Hammond, L.L.**, Chien, S.H., Roy, A.H. & Mokwunye, A.U. Solubility and agronomic effectiveness of partially acidulated phosphate rocks as influenced by their iron and aluminium oxide content. *Fertilizer Research*. 19, 93-98, 1989.

- 73. Bezzi N.**, Merabet D., Benabdeslem N., Arkoub H. Caractérisation physico-chimique du minerai de phosphate de Bled El Hadba — Tebessa. *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 26, 6, 5–23, 2001.
- 74. Bezzi N.** Aïfa T. Hamoudi S. Merabet. D. Trace elements of Kef Es Sennoun natural Phosphate (Djebel Onk, Algeria) and how they affect the various Mineralurgic modes of treatment. *Procedia Engineering*, 42, 1915 – 1927, 2012.
- 75. Beji sassi A.**, Sassi S. Le cadmium associé aux dépôts phosphatés en Tunisie méridionale. *Journal of African Earth Sciences*. 29, 3, 501-513, 1999.
- 76. Nathan y.** Benalioulhaj N. Prevot L. and Lucas J. The geochemistry of cadmium in the phosphate-rich and organic-rich sediments of the Oulad-Abdoun and Timahdit basins (Morocco). *Journal Of African Earth Science*, 22, 1, 17-27. 1996.
- 77. Dabbarh F.** Lebugle A. Taitai A. Bennani M. Influence du séchage sur la composition de phosphates de calcium carbonatés, analogues osseux. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25, 5, 339-348, 2000.
- 78. El-Dahhar M. A.** . Diagenetic pyrite framboids in the phosphate deposits of Abu-Tartur area, Western Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 6, 6, 807-811, 1987.
- 79. Destainville A.** Etude du phosphate tricalcique. Application à l'élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium. Thèse de doctorat. Université De Limoges. France. 2005.
- 80. Khattech I.** et Jemal M. . Etude de la décomposition thermique de fluorapatites carbonatées. *Thermochimica Acta*, 95, 119-128, 1985.
- 81. Khattech I.** et Jemal M. Décomposition thermique de fluorapatites carbonatées de type b “inverses”. *Thermochimica acta*, 118, 267-275, 1987.
- 82. Leleyter L.**, Baraud F. Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles. *C. R. Geoscience*, 337, 571–579, 2005.
- 83. Legret M.** Divet L. et Marchandise P. Mobility and extraction of heavy metals from sewage sludges. *Water Research*, 21, 5, 541-547, 1987.
- 84. Chakraborty P.** Raghunadh Babu P.V. Sarma V.V. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. *Chemical Geology*, 294-295, 217–225. 2012.
- 85. Xia W.** Gao H. Wang X. Zhou C. Liu Y. Fan. T. Wang. X. Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants . *Journal of Hazardous Materials*, 164, 936–940, 2009.
- 86. Hutton M.** The Environmental Implication of Cadmium in Phosphates. *Fertilisers Phosphorus and potassium*, 123, 33, 1983.

- 87. Boussem R.** Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium. Thèse de doctorat d'état. 2007.
- 88. Yehuda K., Meyer C. S. and Schimshon A.** C01B 25/01. 1984.
- 89 Philippe N.** Brevet. FR2625223 (A1) 1989.
- 90. Angevine P.A.** Brevet. C01B2516. 1981.
- 91. hundebil S.** Brevet. C01B2516. 1986.
- 92. Aitang H. et Hâni H.** Dissolving heavy metals with Dossolving heavy metals with acids in order to approximate total element content. *Z. Pflanz. Bodenk* 146, 4, 481-493, 1983.
- 93. Vogel H, Desauls A, et Hâni H;** heavy metal contents in the soils of Suiterland, *int. J. Environ. Anal. chem*, 46, 3-11, 1992.
- 94. Soto E G, Rodriguez D P, Mahia P L et Lorenzo S M;** extraction and speciation of inorganic arseni in marine sediments, *Sci. Total environ*. 141, 87-91, 1994.
- 95. Baghdady N. H. et Sippla J.** Extrability of polluting elements Cd, Cr, Ni, and Pb of soil with three methos. *Acta Agr.* 34, 345-348, 1984.
- 96. Samanidou V. et Fytianos K.** Mobilisation of heavy metals from river sediments of northern Greece by complexing agents, *water Air Soil pollutant*, 52, 3, 217-225, 1990 b.
- 97. Sharma D. C. et Forster C. F.** Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat, *water Research*, 27,1201-1208, 1993.
- 98. Josis C.** Procédé pour le traitement de matières contenant des métaux lourds par lixiviation acide. Brevet Belge n° 08800144, 1988.
- 99. Tin B. J. W. et Tels M.** Extractability and distribution of six heavy metals in artificially polluted and waster site clay soils, in heavy metals in the hydrological cycle. Astruc M et Laser J.N.eds. Selpes Ud. London, 23, 51-58, 1988.
- 100 .Assink J. W.** Extractive methods for soil decontamination: a general survey and review of operational treatment installations. In contaminated soil 85, Assink J W et Van den Brink W J.eds. *Kluwer academic publishers Netherlands, Dordrecht*, 655-667, 1986.
- 101. Tuin B. J. W. et Tels M.** Removing heavy metals from contaminated clay soils by extraction with hydrochloric acid, EDTA or hypochlorite solutions. *Environ. Technol.* 11. 1039-1052, 1990c.
- 102. Brown G. A. Elliott H. A.** Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 62, 157-165, 1992.

- 103. Kosson D.S.**, van der Sloot H.A., Sanchez F. & Garrabrants A.C. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*. 19, 159-204, 2002.
- 104. Janusa M.A.**, Bourgeois J.C., Heard G.E., Kliebert N.M. & Landry, A.A. Effects of particle size and contact time on the reliability of toxicity characteristic leaching procedure for solidified/stabilized waste, *Microchemical Journal*, 59, 326-332, 1998.
- 105. Halim C.E.**, Amal R., Beydoun D., Scott J.A. & Low G. Evaluating the applicability of a modified toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) for the classification of the cementitious wastes containing lead and cadmium, *Journal of Hazardous Materials*, B103. 103, 125-140, 2003.
- 106. Townsend T.**, Jang Y.C. & Tolaymat T. A guide to the use of leaching tests in solid waste management decision making. Report: *The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management*. 2003.
- 107. Paschke A.**, Wennrich R. & Morgenstern P. Comparison of 24 h and long-term pH_{stat} leaching tests for heavy metals mobilization from solid matrices, *Acta Hydrochimica & Hydrobiologica*, 27, 223-229, 1999.
- 108. Zandi M.** & Russell N.V. Design of a leaching test framework for coal fly ash accounting for environmental conditions, *Environmental Monitoring & Assessment*, 131, 509-526, 2007.
- 109. Haudrechy P.** Thiry M. Madé B. Lixiviation des laitiers “inox” . Laitiers Sidérurgiques, CTPL, 89/90, 20-27. 2006.
- 110. Wahlström M.** Nordic recommendation for leaching tests for granular waste materials. *Science of the Total Environment*. 178, 95-102, 1996.
- 111. Van der Sloot H.A.** Seignette P. Comans R.N.J. van Zomeren A. Dijkstra J.J. Meeussen H. Kosson D.S. & Hjelmar O. Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system, *Advances in Waste Management and Recycling (Conference proceedings, September, Dundee)*, 769-790, 2003.
- 112. Priscilla P.** Etude du comportement à la lixiviation d'un laitier manganifère issu de la valorisation des piles alcalines & salines. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. 2009.
- 113. Fällman A.M.** & Aurell, B., Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden. *Science of the Total Environment*, 178, 71-84, 1996.
- 114. Van der Sloot H.A.** Hoede D. Cresswell D.J.F. & Barton J.R. Leaching behaviour of synthetic aggregates, *Waste Management*, 21, 221-228, 2001a.
- 115. Meza S.L.** Garrabrants A.C. van der Sloot H. A. & Kosson D.S. Comparison of the release of constituents from granular materials under batch and column testing, *Waste Management*, 28, 1853-1867, 2008.

- 116. van der Sloot** H.A. Comans R.N.J. & Hjelmar O. Similarities in the leaching behavior of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils, *Science of the Total Environment*, 178, 111-126, 1996.
- 117. Fällman** A.M. Performance and design of the availability test for measurement of potentially leachable amounts of waste materials. *Environmental Science & Technology*, 31, 735-744, 1997.
- 118. Al-Abed** S. R. Hageman P. L. Jegadeesan G. Madhavan N. Allen D. Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste. *Science of the Total Environment*, 364, 14–23, 2006.
- 119 Ganne** P. Cappuyens V. Vervoort A. Buvé L. & Swennen R. Leachability of heavy metals and arsenic from slags of metal extraction industry at Angleur (eastern Belgium), *Science of the Total Environment*, 356, 69-85, 2006.
- 120. van der Sloot** H.A. van Zomeren A. Meeussen J.C.L. Seignette P. & Bleijerveld R., Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 354-369, 2007.
- 121. Cappuyens** V. & Swennen R. The application of pHstat leaching tests to assess the pH dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 185-195, 2008b.
- 122. Vítková** M. Ettler V. Sebek O. Mihaljevič M. Grygar T. & Rohovec J. The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 427-433, 2009.
- 123. Zou,** Z. Qiu, R. Zhang, W. Dong H. Zhao Z. Zhang T. Wei X. & Cai X.. The study of operating variables in soil washing with EDTA, *Environ. Pollut.* 157, 229-236, 2009.
- 124. Pratt** Q., Shilton A., Pratt S., Haverkamp R.G. & Elmetri I., Effects of Redox Potential and pH Changes on Phosphorus Retention by Melter Slag Filters Treating Wastewater, *Environmental Science and Technology*, 41, 6585-6590, 2007.
- 125. Quantin** C., Becquer T., Rouiller J.H. & Berthelin J. Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol, *Biogeochemistry*, 53, 323-340, 2001.
- 126. Desjardin** V., Bayard R., Huck N., Manceau A. & Gourdon R. Effect of microbial activity on the mobility of chromium in soils, *Waste management*, 22, 195-200, 2002.
- 127. Orsat** S. Les techniques électrocinétiques appliquées à la dépollution des sols. Diplôme de recherche appliquée de l'université de Franche-Comté. Spécialité : science de la terre. 1995.
- 128. Benhadji** A. Elimination du chrome des boues industrielles par voie Electrochimique Mémoire de Magister. Université de Boumerdes. 2008.
- 129. Bruch** J.C, Lewis R.W. Electroosmosis and contamination of underground fluids. *Journal of Environment, Planning and Pollution Control*. 4, 50-56, 1973.

- 130. Casagrande L.** Electroosmosis in soils. *Geotechnique*. 1, 159-177, 1949.
- 131 Segall B.A,** O' Bannon C.E, Mathias J.A. J. *Geotech. Enger. Div. ASCE*. 106, 1148-1152, 1980.
- 132. Lageman R,** Pool W, Seefinga G. Theory and Practis of Electro-remediation. NATO/CCMS Study. Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater., Copenhagen, Denmark, 95-102, 1989.
- 133 Acar Y.B,** Gale R.J, Putnam G.A, Hamed J, Wong R.L. Electrochemical processing of soils: Theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection. *J. Environ. Sci. Health. A* 25, 687-714. 1990.
- 134. Probstein R.F,** Hicks R.E. Removal of contaminants from soil by electric fields. *Science*. 260, 498-503, 1993.
- 135. Kim S-O,** Moon S-H, Kim K-W, Yun S-T. Pilot scale study on the ex situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges. *Water Research*, 36, 4765-4774, 2002.
- 136 Wang J.Y,** Zhang D.S, Stabnikova O, Tay J.H. Processing dewatered sewage sludge using electrokinetic technology. *Water Science and Technology*, 50, 205-211, 2004.
- 137. Yuan C,** Weng C-H. Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge. *Chemosphere*, 65, 88-96, 2006.
- 138. Amrate S.,** Akretche D.E. Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils. *Chemosphere*, 60, 1376–1383, 2005.
- 139. Jensen J.B.** Kubes V. Kubal M. Electrokinetic remediation of soils polluted with heavy metals. Removal of zinc and copper using a new concept, *Environ. Technol.* 15, 1077-1082, 1994.
- 140. Li Z,** Yu J W, Neretnieks I; Anew approach to electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals. *Journal of contaminant hydrology*, 22, 241-253, 1996.
- 141 Hansen H.k.,** Ottosen L M., Laursen S, and Villumsen A; Electrochemical analysis of ion-exchange membranes with respect to a possible use in electrodialytic decontamination of soil polluted with heavy metals. *Separation Science and Technology*, 32, 15, 2425-2444, 1997.
- 142. Hansen H.K,** Ottosen L.M, Kliem B.K, Villumsen A. Electrodialytic remediation of soil polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 70,67-73, 1997.
- 143. Ottosen L.M,** Hansen H.K, Laursen S, Villumsen A. Electrodialytic remediation of soil polluted withy copper from wood preservation industry. *Environmental Science and Technology*. 6, 1711-1715, 1997.
- 144 Puppala S.K,** Alshawabkeh A.N, Acar Y.B, Gale R.J, Bricka M. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil . *Journal of Hazardous Materials*. 55, 203-220, 1997.
- 145. Ottosen L.M,** Hansen H.K, Hansen C.B. Water splitting at ion-exchange membranes and potential differences in soil during electrodialytic soil remediation. *Journal of Applied*

Electrochemistry. 30, 1199- 1207, 2000.

146 Pedersen A.J. Evaluation of assisting agents for electro-dialytic removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 95, 185-198, 2002.

147. Ferreira C, Jensen P, Ottosen L, Ribeiro A. Removal of selected heavy metals from MSW fly ash by the electro-dialytic process. *Engineering Geology*. 77, 339- 347, 2005.

148 Sabba N. Akretche D. E. Selective leaching of a copper ore by an electromembrane process using ammonia solutions. *Minerals Engineering* 19, 123–129, 2006.

149. Sabba N. Akretche D.E. Use of membranes in copper hydrometallurgy. *Desalination* 193, 422–425, 2006.

150. Pedersen A.J. Characterization and electro-dialytic treatment of wood combustion fly ash for removal of cadmium. *Biomass and Biotechnology*. 25, 447-458, 2003.

151. Schmuhl R Smit., J.T., Marsh J.H. The influence of microwave pre-treatment of the leach behaviour of disseminated sulphide ore. *Hydrometallurgy*.108, 157–164, 2011.

152 Jafarifar D., Daryanavard T, M.R., Sheibani S. Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst *Hydrometallurgy* 78, 166–171, 2005.

153. Bayca S. U. Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions. *Separation and Purification Technology*. 105, 24–32, 2013.

154. Krishnan K. H. Mohanty D.B., Sharma K.D. The effect of microwave irradiations on the leaching of zinc from bulk sulphide concentrates produced from Rampura–Agucha tailings. *Hydrometallurgy*. 89, 332–336, 2007.

155 Al-Harashsheha M., Kingman S. The influence of microwaves on the leaching of sphalerite in ferric chloride. *Chemical Engineering and Processing*, 47, 1246–1251, 2008.

156. Lova's M., Murova I., Mockovciakova A., Rowson N., Jakabsky S. Intensification of magnetic separation and leaching of Cu-ores by microwave radiation. *Separation and Purification Technology*, 31, 291- 299, 2003.

157. Tekin T., Tekin D., Bayramoğlu M. Effect of ultrasound on the dissolution kinetics of phosphate rock in HNO₃. *Ultrasonics Sonochemistry*. 8, 373–377, 2001.

158. Bilali L., Benchanaa M., El harfi K., Mokhlisse A., Outzourhit A. A detailed study of the microwave pyrolysis of the Morocca (Yousoufia) rock phosphate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73, 1–15, 2005.

159. Diggle J.W. Dissolution of oxide phases in the anodic behavior of metals and semiconductors series. Ed. Marcel Dekker Inc, New York, 1973.

160. Jones D.A, Paul A.J.P. Predicting the rate of galvanic interaction from electrochemical polarization curves. *Hydrometallurgical reactor design and kinetics*, 293- 306, 1989.

161. Barret P. Cinétique hétérogène. Ganthier Villar, Paris, 1973.

162. Taylor A. Copper leach/SX/EW project development. Alta Metallurgical Services,

Brisbane, Australia, 1995.

163. Bram G. et coll., Microwave activation of reaction on inorganic solid supports and catalysis in organic synthesis. Edit. K. Smith, F. Harwood and P. Hall, Chichester, England, 1992.

164. Mickel D. et coll., Application of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 20, 1-47, 1991.

165 Loupy A. Les micro-ondes ont synthèse organique. une méthodologie propre et performante. *Spectra Analyse*, 33, 175-177, 1993.

166. Thuery J. Les micro-ondes et leurs effets sur la matière, Thec. Et Doc, l'avoisier, Paris, 1989.

167. Rulkens W.H, Grotenhuis J. T.C, Soczo E.R. Remediation of contaminated soil: Start of the art and desirable future developments, contaminated soils. Kluwer Academic Publisher, 1007-1018, 1993.

168. Acar Y.B, Alshawabkeh A.N. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology*. 13, 2638-2646, 1993.

169. Probstein R.F, Hicks R.E. Removal of contaminants from soil by electric fields. *Science*. 260, 498-503, 1993.

170. Pomés V. Etude du transport électrocinétique d'une espèce non réactive dans un milieu poreux modèle, Thèse de Doctorat. 2000.

171 Pamukcu S, Wittle J.K. Electrokinetic removal of selected heavy metal from soil. *Environmental Progress*. 11, 241-250, 1992.

172. Sabba N. Nouveaux procédés électromembranaires appliqués à la lixiviation des minerais., Thèse de Doctorat, USTHB, 2006.

173. AFNOR, Qualité des sols. Edition AFNOR, p 566. 1999

174. Sun B., Zhao, F.J., Lombi, E., McGrath, S.P., Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, 113, 111-120. 2001.

175. Tessier A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.* 51, 844-851. 1979.

176. Conil P. Clozel B. Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé : une première étape pour déterminer la spéciation des métaux. In Spéciation des métaux dans le sol, Edition Les cahiers des clubs CRIN, p.41-55. 1999.

177. Bonneau M. et Souchier B. Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol. Paris. Masson. XVIII. 1979.

178. Guevara-Riban A., Sahuquillo A., Rubio R., Rauret G. Assessment of mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, 321, 241-255. 2004.

- 179. Cappuyns V., Swennen R., Verhulst J.** Assessment of acid neutralizing and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the Total Environment*, 333, 233- 247,2004.
- 180. Tack F. M., Callewaert O. W. J. J., Verloo M.G.** Metal solubility as a function of pH in a contaminated dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution*, 91, 199-208, 1996.
- 181. Vandecasteele B., De Vos B., Tack F. M. G.** Heavy metal contents in surface soils along the Upper Scheldt river (Belgium) affected by historical up land disposal of dredged materials. *The Science of the Total Environment*, 290, 1-14, 2002.
- 182. XP P 94-047.** Sols : Reconnaissance et Essais – Détermination de la teneur pondérale en matière organique – Méthode par calcination. 1998.
- 183. BRGM.** Gestion des sites (potentiellement) pollués. BRGM Éditions, version 2 édition, mars 2000. Annexe 5C (Valeurs guides en matière de pollution des eaux et des sols) mise à jour le 9 décembre 2002.
- 184. Ma L. Q., Rao G.** Aqueous Pb reduction in Pb-contaminated soils by Florida phosphate rocks. *Water, Air, and Soil Pollution*, 110, 1-16, 1999.
- 185. Melamed R., Cao X., Chen M., Ma L. Q.** Field assessment of lead immobilization in contaminated soil after phosphate application. *The science of the Total Environment*, 305, 117-127, 2003.
- 186. Salomons W., Förstner U.** Trace metal analysis on polluted sediments Prt II : evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. lett.* 1, 506-517. 1980.
- 187. Pardo R., Barrado E., Perez L., Vega M.** Determination and association of heavy metals in sediments of the Pisucrga river. *Water Res.* 24, 373-379. 1990
- 188. Abd El Azim H., El Moselhy Kh. M.** Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction. *Journal of Marine Systems*, 56, 363-374. 2004,
- 189. Modak D.P., Singh K P., Chandra H., Ray P.K.** Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower Ganges. *Water Res.*, 26, 1541-1548. 1992.
- 190. Gleyzes C., Tellier S., Astruc M.** Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments : review of sequential extraction procedures. *Trends in analytical chemistry*, 21, 451-467, 2002.
- 191. Dong D., Nelson Y. M., Lion L. W., Shuler M. L., Ghiorse W. C.,** Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coating as determined by selective extractions : new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Res.* 34, 427-436, 2000.
- 192. Lee P. K., Touray J. C.** Leaching of heavy metals (Zn, Cd, Pb) from contaminated sols

and sediments in the vicinity of motorways: an experimental approach. *Hydrogéologie*, 1997, 1, 3-11.

193. Lin J. G., Chen S. Y. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment international*, 24, 345-352, 1998.

194. Elliott H.A., Shastri N.L. Extractive decontamination of metal polluted soils using oxalate, *Water Air Soil Pollut.* 110, p 335. 1999.

195. Wasay S.A., Parker W.J., Van Geel P.J. Contamination of metal a calcareous soil by battery industry wastes. II. Treatment, *Can. J. Civil Eng.* 28, p 349. 2001.

196. Lim T.T, Goh J.H. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil, *Chemosphere.* 58, p 1031. 2005.

197. Dermont G., Bergeron, M., Mercier, G. & Richer-Lafèche, M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. hazard. Materials.* 152, 1–31. 2008.

198. Ehsan S., Prasher S.O., Marshall W. D. A washing procedure to mobilize mixed-contaminants from soil. II. Heavy metals, *J. Environ. Qual.* 35, 2084-2091. 2006.

199. Dipalma L., Mcozzi R. Heavy metals mobilisation from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents, *J. hazard. Materials* , 147, p 768. 2007.

200. Finžgar N., Leštan D. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soil with EDTA, *Chemosphere.* 66, 824-832, 2007.

201. Peters R.W. Chelatant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. hazard. Materials*, 66. p 151. 1999.

202. Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd eds. Wiley, J., and Sons. New York. 1999.

203. Labuza T. P. & Riboh, D. Theory and application of Arrhenius kinetics to the rediction of nutrient losses in foods. *Food Technology*, October, 66-74. 1982.

Annexe I. *Diffraction des rayons X (DRX)*

Le diagramme de diffraction présenté dans cette étude a été réalisé sur un montage de diffraction. Le faisceau émis par la source de rayon X est filtré par un monochromateur dissymétrique pour obtenir un faisceau monochromatique convergent, de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. L'échantillon à analyser est placé sur le trajet du faisceau avec un angle d'incidence fixe (5°). Soumise à un rayonnement X monochromatique, la matière cristallisée interfère de façon élastique avec ce rayonnement qui est diffracté dans des directions particulières. La longueur d'onde du rayonnement incident λ , le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller d_{hkl} et l'angle de diffraction θ sont reliés par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

où l'entier naturel n représente l'ordre de diffraction. Un échantillon placé dans le montage émet un spectre de diffraction dont l'intensité varie de façon discrète selon la direction angulaire. Un détecteur courbe permet l'acquisition simultanée de l'ensemble des faisceaux diffractés sur une portion de cercle de 0 à 120° dont le centre est occupé par l'échantillon. Le diagramme obtenu est enfin traité informatiquement pour calculer les intensités et positions des raies de diffraction représentatives de la structure de la (ou des) phase(s) cristallines contenues dans l'échantillon.

Avant la mesure, la poudre à analyser a été broyée au mortier pour éviter les risques d'inhomogénéité ou d'orientation préférentielle des cristallites, puis collée sur un porte échantillon de manière à présenter une surface plane et cohérente dont la position par rapport au faisceau incident soit fixe pour tous les échantillons.

Annexe II. *Spectroscopie infrarouge (FTIR)*

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est une technique qualitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert.

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} = \mu \cdot x \cdot c$$

l est l'épaisseur de la solution traversée

ϵ est le coefficient d'absorption molaire

I et I_0 sont respectivement les intensités incidente et transmise x l'épaisseur traversée et μ le coefficient d'absorption. L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre shimadzu entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et 60 balayages, qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Une pastille de poudre d'hydroxyde d'aluminium dans le KBr a été préparée et comprimée à 80 KPa. Le spectre IR a été enregistré en transmission.

Annexe III. *Dosage du cadmium par absorption atomique***1. spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme****1.1 Principe**

Cette méthode utilise la propriété qu'ont les atomes neutres d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie.

1.2 Matériel spécial

Spectrophotomètre d'absorption atomique SHIMADZU AA 6200 équipé d'une lampe à creuse à cathode de cadmium, d'une lampe au deutérium pour la correction du bruit de fond et d'un ensemble nébuliseur-bruleur-air-acétylène.

1.3 Réactifs

- Acide nitrique concentré 68% (d = 1,38).
- Solution étalon de Cadmium destinée pour l'analyse par absorption atomique : 1 g.L^{-1}
- Eau bidistillée.

2. Etablissement de la courbe d'étalonnage $A = f(C_{\text{Cd}})$ pour l'analyse de cadmium:

2.1. Préparation de la solution mère (100 mg L^{-1}): à partir de la solution étalon (1 g L^{-1}), on prend 10 ml et on ajoute 1,5 ml d'acide nitrique concentré puis on complète le volume avec de l'eau bidistillée jusqu'à 100 ml

2.2. Préparation de la solution fille 1 (10 mg L^{-1}):

Prendre 10 ml de solution mère (100 mg L^{-1}) et on ajoute 1,5 ml d'acide nitrique concentré et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 100 ml.

2.3. Préparation des solutions filles

Les solutions étalons utilisées pour établir la courbe d'étalonnage ont été préparées selon le tableau suivant :

Tableau A.1: Préparation des solutions étalon pour établir la courbe d'étalonnage.

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV	V
Solution étalon de Cadmium à 10 mg.L^{-1} (ml)	0	0,5	1	2,5	5	10
Acide nitrique (mL)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Eau bidistillée (mL)	100	100	100	100	100	100
Correspondance en mg. L^{-1} de Cadmium	0	0,05	0,1	0,25	0,5	1

3. Mode opératoire

Nébuliser l'eau à analyser dans une flamme air-acétylène légèrement oxydante en intercalant de l'eau diluée entre chaque échantillon. Effectuer les lectures à la longueur d'onde de 228,8 nm. Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau A.2 : Résultats de mesure des absorbances du Cadmium.

C_{Cd} mg.L ⁻¹	0,05	0,1	0,25	0,5	1
Abs	0,0186	0,0391	0,1049	0,2053	0,4206

2 Courbe d'étalonnage

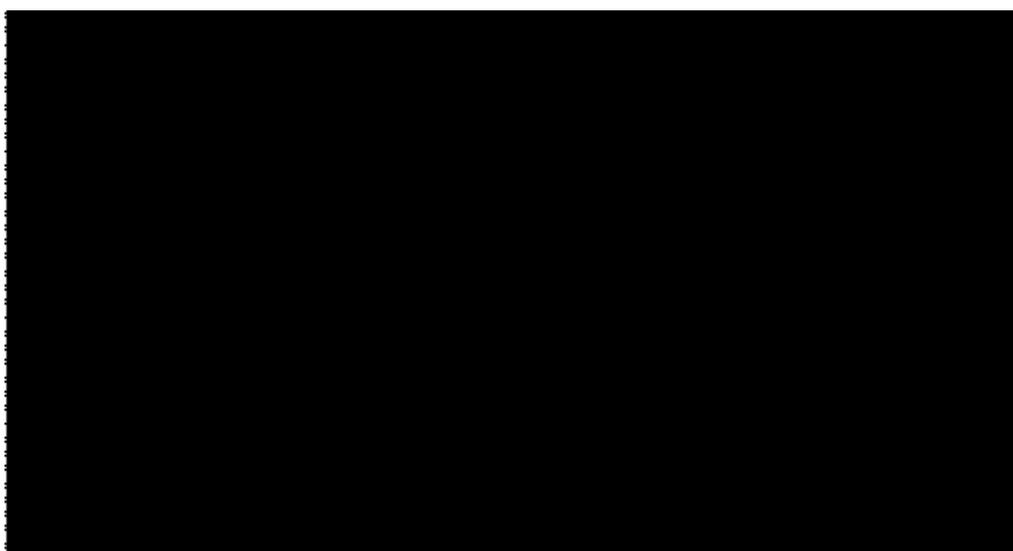


Figure A.1: Courbe d'étalonnage (Analyse du cadmium).

Annexe IV. *Dosage de P₂O₅ spectrophotométrie visible en milieu vanadomolybdique*

1. Préparation du complexe

Dans 100 mL de complexant on mélange :

- Une solution de molybdate d'ammonium (on prépare une masse de 100g de molybdate d'ammonium (NH₄MO₇O₂₄.4H₂O) dans 2000 ml d'eau distillée) ;
- Une solution de vanadate d'ammonium (on prépare une masse de 5g de vanadate d'ammonium (NH₄VO₃) dans 2000ml d'eau distillée) ;
- Une solution d'acide nitrique concentrée (en mélangeant un volume de HNO₃ avec deux volumes d'eau distillée).

On mélange les trois solutions dans l'ordre et en proportions égales.

2. Mise en solution et dosage

On prépare une solution mère, en mettant une masse de 38,348 g de KH₂PO₄ dans une fiole calibrée de 1 litre.

La dissolution de cette masse donne une solution contenant 20mg.mL⁻¹ de P₂O₅.

3. Préparation des solutions filles :

De la solution mère on prélève les volumes : 0, 1, 2, 3,4 et 5 ml, et on complète jusqu'à 100 mL, la concentration de P₂O₅ est déterminée dans les solutions filles, en appliquant la loi de dilution : $C_1 V_1 = C_2 V_2$

On prélève 5 ml de chaque solution fille, on ajoute 25 ml de complexant (vanadomolybdate) et on ajuste le volume à 100 ml. La longueur d'onde de mesure est 430 nm. Les résultats d'absorbance sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau A.3 : Résultats de mesure des absorbances du P₂O₅.

Concentration de P ₂ O ₅ (mg/l)	0	100	200	300	400	500
Absorbance	0	0.180	0.357	0.527	0.715	0.888

On trace alors la courbe d'étalonnage :

Concentration = f (absorbance) qui donne une droite d'équation :

$y=0.0018x+0.0006$ avec $R^2=0.9999$

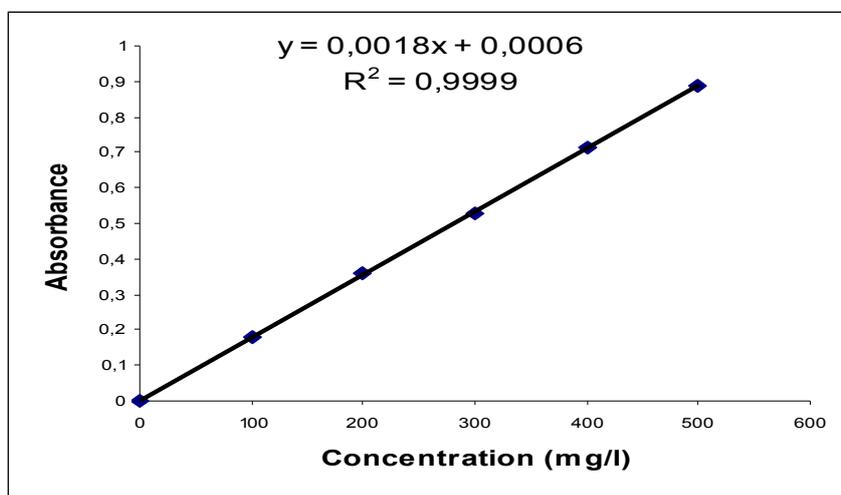


Figure A.2: Courbe d'étalonnage (Analyse du P_2O_5).

Annexe V. *Méthode de classification de texture du minerai phosphate de Kef Essnoune*

La représentation graphique des résultats de l'analyse granulométrique peut se faire par plusieurs méthodes. La plus connue et la plus utilisée est la représentation en coordonnées trilineaires : le triangle textural.

Les constituants sont regroupés en trois fractions principales et chaque zone obtenue sur le triangle (diagramme granulométrique) sert à déterminer l'unité texturale correspondante d'après la proportion de chacune de ces trois fractions : argile (0-2 microns), limon (2-50 microns) et sable (50-2000 microns).

Le point caractéristique du minerai est le point de concours de trois droites parallèles aux côtés, obtenues en portant sur chaque côté les valeurs en % de l'argile, des limons et des sables.

Sur la branche « argile », on repère le point 1.5 et on trace une parallèle au côté « limon ». Sur la branche « limon » on repère le point 44.3 et on trace une parallèle au côté « sable ». Les deux demi-droites se coupent en un point. La parallèle menée du point au côté « argile » coupe le côté « sable » en 54.2.

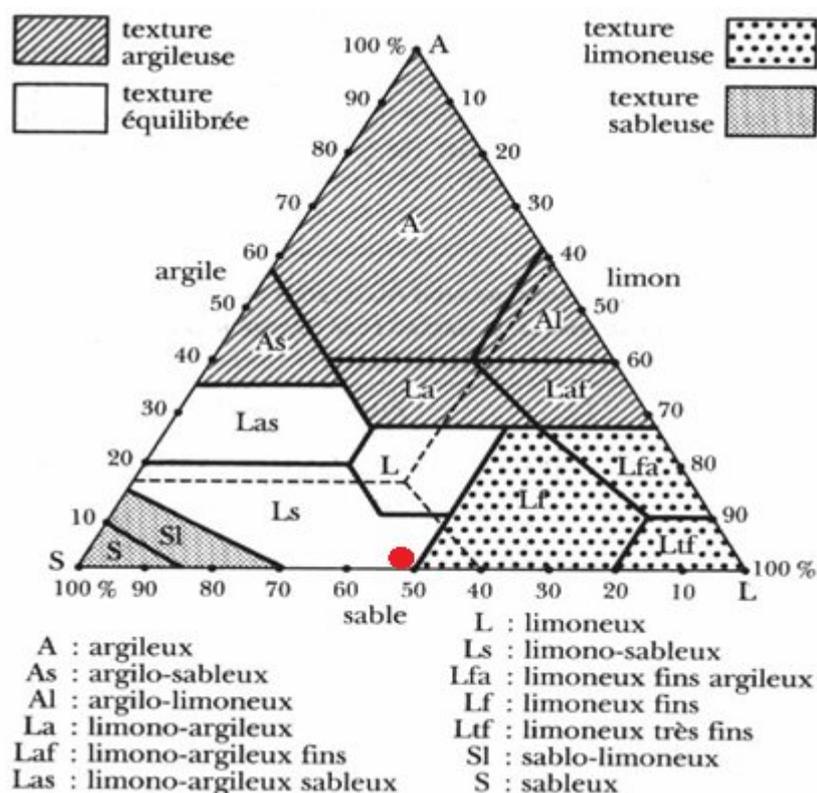


Figure A.3 : Détermination de la texture du minerai de phosphate

Annexe VI. *Capacité d'échange cationique (CEC)*

La CEC correspond à la quantité de charges positives portées par les cations susceptibles d'être fixés, de façon réversible, sur les sites chargés négativement de certains constituants du sol. On distingue les sites à charges permanentes dont le nombre varie peu avec les conditions de milieu et les sites à charges variables (matière organique) dont la quantité est fortement liée au pH. La détermination de la CEC selon la méthode de Metson comprend trois étapes :

- L'échantillon est d'abord saturé en ions ammonium (NH_4^+) par percolations successives d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) à 1 mol/L. Le pouvoir tampon de cette dernière permet de ramener le pH du milieu aux environs de 7, ce qui constitue une des caractéristiques essentielles de cette méthode.
- Après avoir éliminé l'excès d'ions ammonium par percolations d'alcool éthylique,
- on procède ensuite à leur échange par une solution de chlorure de sodium à 1 mol/L. Les ions ammonium déplacés sont dosés par spectrophotométrie sur la solution précédente, une fois filtrée. Les concentrations trouvées sont converties en cmol+/kg (centimoles de charges positives par kilogramme de sol). La procédure utilisée est décrite dans la norme AFNOR NF X 31-130. La prise d'essai est de 2,5 g de sol broyé à 2 mm.

Annexe VII. **Publications**

- ❖ Zahia Benredjem, Rachid Delimi, Assia Khelalfa. **Phosphate ore washing by Na₂EDTA for cadmium removal: Optimization of the operating conditions.** *Polish Journal of Chemical Technology*, 14, 3,15-20, 2012.

- ❖ Zahia Benredjem, Rachid Delimi, Assia Khelalfa. **Cadmium extraction from phosphate ore. Effect of microwave.** *Arabian Journal of Chemistry*. In presse. 2011.
Doi:10.1016/j.arabjc.2011.05.016

- ❖ Z. Benredjem, R. Delimi. **Use of extracting agent for decadmiation of phosphate rock.** *Physics Procedia*. 2, 1455–1460, 2009.
Proceedings of the JMSM 2008 Conference. Doi:10.1016/j.phpro.2009.11.116