

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Année universitaire: 2016

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

**Élimination du chrome du minerai de phosphate
par lixiviation chimique:
Étude du système binaire Cr(III)/acide
carboxylique**

Domaine : Sciences de la Matière

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

Présentée par : KHELALFA Assia

Directeur de thèse : Mr. DELIMI Rachid

Pr.

Université de Annaba

Devant le jury

Président : Mr. M. F. GHORAB

Pr.

Université de Annaba

Examineur: Mr. H. SATHA

Pr.

Université de Guelma

Examineur: Mr. S. HAZOURLI

Pr.

Université de Annaba

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui nous a préservés les causes d'être, de savoir et de réussite.

Je tiens à remercier mes parents, pour leur soutien et surtout pour la confiance qu'ils m'ont portée durant ces années.

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, sous la direction de Monsieur **R. DELIMI**, Professeur à l'université de ANNABA. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir donné la possibilité de travailler au sein de son groupe. Je lui témoigne un profond respect pour le temps accordé, les conseils, sa disponibilité sans limite ainsi que pour son aide lors de la rédaction de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur **M. F. GHORAB**, Professeur à l'université de Annaba, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **H. SATHA** (Professeur à l'Université de Guelma et directeur du Laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites), Monsieur **S. HAZOURLI** (Professeur à l'Université de Annaba) d'avoir accepté d'être examinateurs de mon travail.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire LTEVDI.

الملخص

الفسفور عنصر أساسي للحياة حيث لا يمكن استبداله بأي عنصر من العناصر الأخرى. يعتبر الفوسفات من أهم الموارد الطبيعية، غير قابل للتجديد، كما أن استخدامه ضروري في مجال الزراعة. تحتوي صخور الفوسفات على عناصر كيميائية معدنية مختلفة (مثل الرصاص، الكروم، الزنك، النحاس والنيكل....) و بنسب متفاوتة. في حالة عدم إزالتها، من المرجح أن تتراكم في التربة، أيضا نفاذا إلى المياه الجوفية بالإضافة إلى تواجدها في الأسمدة، وبالتالي تدخل في السلسلة الغذائية للإنسان. وجود الكروم في منتجات قابلة للتسويق حمض الفوسفوريك والأسمدة في تراكيز أعلى يمكن أن يسبب مخاطر محتملة على النباتات والحيوانات وصحة الإنسان. الهدف من هذا العمل، اعتماد مبدأ معالجة الفوسفات الخام باستعمال مختلف المحاليل النوعية لاستخلاص العناصر الملوثة مع دراسة تكاليف العملية. نتائج الدراسة تبرهن فعالية حمض ألكستريك في خفض محتوى " الكروم " إلى ما يقارب 30 بالمئة. دراسة تأثير بعض العوامل بينت أن استخراج الكروم يزداد مع زيادة تركيز المحلول، ودرجة الحرارة ، بينما يتناقص بارتفاع درجة الحموضة. تم تحديد توزيع "الكروم" بطريقة الاستخلاص المتتالي وإبراز التغييرات الناتجة قبل وبعد الاستخلاص الأولي. تشير النتائج إلى تواجد " الكروم " في الطبقة المستقرة.

الكلمات الدالة: الفوسفات الطبيعي، الأسمدة، الكروم، الاستخلاص.

Résumé

Les phosphates naturels représentent une ressource vitale et non renouvelable. La plupart des phosphates naturels contiennent des éléments-traces métalliques tels que le Pb, le Cr, le Zn, le Cu et le Ni à des teneurs variables. En l'absence de traitement des roches de phosphate contaminées, certains des contaminants vont non seulement s'accumuler dans les sols, mais sont également susceptibles de migrer vers les masses d'eaux souterraines sous-jacentes. Parmi ces éléments, le Cr(III) est un micro nutriment indispensable à l'activité biologique à une concentration raisonnable. Sa présence dans les produits marchands; l'acide phosphorique ainsi que les engrais à des teneurs assez importantes peut causer un risque potentiel pour les végétaux, les animaux et la santé humaine. L'objectif de ce travail est de rechercher un réactif chimique capable d'extraire efficacement le Cr du minerai afin de réduire sa teneur dans le minerai de phosphate. La caractérisation du minerai brut et son analyse après lixiviation ont été faites par XPS pour voir la composition de surface, par DRX pour identifier la composition minéralogique et par MEB-EDS pour déterminer la structure morphologique et la composition élémentaire semi-quantitative. L'étude de la spéciation du Cr dans le minerai de phosphate permet d'évaluer leur disponibilité et par conséquent son potentiel de toxicité pour les écosystèmes. L'influence de certains facteurs tels que, la nature et la concentration de l'agent d'extraction, le rapport solide/liquide et l'extraction successive sur l'efficacité d'extraction du chrome a été étudiée. L'étude a fait ressortir que la lixiviation avec l'acide citrique permet de réduire la teneur de chrome de 30%. La distribution du chrome a été déterminée par extraction séquentielle et leur évolution avant et après lixiviation. Les résultats indiquent que la répartition du Cr dans la fraction résiduelle est dominante. L'étude de spéciation du système Cr(III)/acide citrique a permis de déterminer les espèces dominantes et leurs activités.

Mots clés: Les phosphates naturels, Spéciation, Extraction, Métaux lourds.

Abstract

The prominence of phosphorus (P) is represented by three major aspects: first and most important, P is essential for all life on Earth; second, no other element or substance can act as a substitute for P; and third, P is considered a vital and non-renewable resource which is crucial for agricultural uses. In the absence of phosphate rock processing contaminated, some contaminants will not only accumulate in the soil, but are also likely to migrate to the underlying groundwater masses, by direct transport or facilitated, and phosphates themselves. Among these elements, chromium is considered as an essential micronutrient at low intake levels. Its occurrence in industrial products at higher concentration can cause a potential risk to plants, animals and human health. The objective of this work was to select a chemical reagent capable to efficiently extract chromium from phosphate ore in order to reduce its content. The raw ore characterization and its leaching analysis were done by XPS to see the surface composition, by DRX to identify the mineralogical composition and by MEB-EDS to determine the morphological structure and the semi-quantitative elemental composition. The study of chromium speciation in phosphate ore allows us to evaluate its mobility and therefore its potential toxicity. To this end, the test and selection of the specific chemical reagent for efficient chromium extraction from phosphate ore were studied. The effects of some parameters were taken into consideration and optimized. The results show that the chromium content was reduced approximately to 30% on natural phosphate using citric acid as extracting solution. Sequential extractions proposed by the European Communities Bureau of Reference method were used to assess the distribution of chromium before and after chemical extraction. The results indicate that the distribution of chromium in the residual fraction is dominant. The speciation study of the Cr (III)/citric acid system had allowed to determine the dominant species and their activities.

Keywords: Availability, Extraction, Fertilizers, Metals, Speciation.

SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	01
------------------------------	----

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS

I. Généralité sur les phosphates naturels

I.1. Historique	05
I.2. Définitions et terminologie	06
I.3. Chimie des phosphates	07
I.4. Origine de la roche de phosphate	08
I.5. Ressources naturelles	09
I.6. Abondances élémentaires dans la roche phosphatée	09
I.7. Production du phosphate	11
I.8. Courant et futur approvisionnement en phosphate naturel	14
I.9. Réserves de phosphate	16
I.10. Demande de phosphates	18
I.11. Utilisation des phosphates	19
I.11.1. Acide phosphorique	20
I.11.2. Phosphogypse	21
I.11.3. Engrais phosphatés	21
I.11. Les procédés de fabrication d'acide phosphorique	23
I.11.1. Le procédé par voie thermique	23
I.11.2. Procédé par voie humide	23
I.12. L'utilisation de l'acide phosphorique	24
I.13. Traitement des phosphates	25

II. Généralités sur le chrome

II.1. Sources	26
II.2. Propriétés physiques et chimiques	27
II.2.1. Le chrome trivalent, Cr(III)	27
II.2.2. Le chrome hexavalent, Cr(VI)	28
II.3. Comportement du chrome dans le sol	30
II.3.1. Oxydation du Cr(III)	30
II.3.2. Réduction du Cr(VI)	31
II.5. Toxicité du chrome	32

CHAPITRE II: ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Méthodes d'évaluation de la mobilité des métaux dans les sols	35
I.1. Extraction séquentielle	35
I.1.1. Limites et inconvénients de l'extraction séquentielle	37
I.2. Extraction simple	37
II. Techniques d'élimination des métaux des sols	40
III. Spéciation du chrome dans l'environnement	
III. Introduction	44
III.1. Spéciation des métaux traces	45
III.2. Systèmes binaires Cr(III)/acide carboxylique	47
III.2.1. Acide citrique	47
III.2.2. Complexation du Cr(III) par les ions citrate	49

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III: MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ANALYSE

III.1. Réactifs chimiques utilisés	52
III.2. Analyses physico-chimiques	52
III.2.1. Mesures électrochimiques	52
III.2.2. Détermination des teneurs totales en éléments traces	53
III.3. Analyse minéralogique	53
III.3.1. Diffraction de Rayons X	53
III.3.2. Microscopie électronique à balayage à l'analyse chimique (MEB-EDS)	54
III.3.3. Analyse par XPS	54
III.4. Protocole d'extraction	54
III.4.1. Extraction séquentielle	54
III.4.2. Extraction chimique simple	57
III.4.3. Paramètres expérimentaux utilisés pour la lixiviation	57

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV: CARACTÉRISATION DU MINÉRAI DE PHOSPHATE

IV.1. Propriétés physico-chimiques	59
IV.2. Minéralogie des phosphates	59
IV.2.1. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X	60
IV.2.2. Identification des principales phases minéralogiques	63
IV.2.3. Microscopie électronique à balayage et microsonde	66

IV.3. Géochimie	68
IV.3.1. Détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques	68
CHAPITRE V: DISTRIBUTION ET EXTRACTION DU CHROME	
V.1. Distribution géochimique des métaux	70
V.1.1. Distribution des métaux selon le protocole de Tessier	70
V.1.2. Distribution du chrome selon la méthode BCR	71
V.2. Optimisation des conditions d'extraction	74
V.2.1. Choix d'agent d'extraction	74
V.2.2. Effet de la concentration de l'extractant	75
V.2.3. Effet du temps de contact	76
V.2.4. Analyse cinétique	77
V.2.5. Effet de la température	78
V.2.6. Effet du rapport liquide/solide	79
V.2.7. Effet du nombre de cycle d'extraction	80
V.2.8. La distribution du chrome dans le minerai de phosphate après extraction	81
CHAPITRE VI: Étude du système binaire Cr(III)/acide citrique	
VI.1. Spéciation	83
VI.2. Détermination de la force ionique de la solution	84
VI.3. Calcul de la concentration des espèces	85
VI.4. Calcul du coefficient d'activité et l'activité ionique	86
<i>Conclusion générale</i>	88
<i>Références bibliographiques</i>	90

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	page
I.1	Pays producteurs de phosphate naturel en 2011	12
I.2	Exportations et Importations du phosphate naturel en 2011 (Mt.)	14
I.3	Exportations de phosphate naturel par pays (Mt.)	15
I.4	Réserves estimées par CIDF et USGS	17
I.5	développement de la demande mondiale de phosphate d'ici 2020	19
I.6	Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces de Cr dans la solution aqueuse du sol. Le domaine de précipitation de Cr ₂ O ₃ est délimité pour une activité: (Cr) = 10 ⁻⁶ .	28
II.1	Formule semi-développée de l'acide citrique	48
II.2	Diagramme de répartition d'espèces des ions citrate en fonction du pH, avec [Cit] _{tot} =0,1M	49
II.3	Représentation schématique d'une forme possible de complexe de citrate de Cr dans un système aqueux	49
IV.1	Spectre XPS relatif aux survols d'un échantillon de minerai brut	61
IV.1a	Spectres XPS haute résolution de l'oxygène	62
IV.1b	Spectres XPS haute résolution du carbone	62
IV.2	Diffractogramme de RX de minerai de phosphate	63
IV.2a	Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu pour l'échantillon de minerai de phosphate après lixiviation avec l'acide citrique (0.1 M, 24 h, 25 °C)	65
IV.2b	Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu pour l'échantillon de minerai de phosphate après lixiviation avec l'EDTA (0.1 M, 24 h, 25 °C)	66
IV.2c	Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu pour l'échantillon de minerai de phosphate après lixiviation avec l'acide HCl (0.1 M, 24 h, 25 °C)	66
IV.3	Images MEB et spectre EDS du minerai brute	67
IV.4	Images MEB et spectre EDS du résidu solide obtenu après lixiviation à l'acide citrique.	67
V.1	Répartition du chrome dans les différentes phases du minerai	72

V.2	Efficacité d'extraction du chrome par différents extractants (0.1 M, rapport L/S=25, 24 h, 25°C)	
V.3	Effet de la concentration de l'acide citrique sur l'extraction du chrome (rapport L/S=10, 24 h, 25°C)	76
V.4	Effet du temps de contact sur l'extraction du chrome (Acide citrique à 0.1M, rapport L/S=10, 24 h, 25°C)	77
V.5	Variation de A_1 , A_2 et A_3 avec le temps à la température 25°C ($A_1=[x]$, $A_2=[1 - (1-x)^{1/3}]$ et $A_3=[1-3(1-x)^{1/3} +2(1-x)]$)	78
V.6	Effet du rapport solide/liquide sur l'extraction du chrome (acide citrique à 0.1 M, 2 h, 25°C)	80
VI.1	Variation du coefficient d'activité des espèces en fonction de la concentration	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	page
I.1	La toxicité des éléments dans la roche phosphatée	10
I.2	Production de phosphate dans l'année 2010	13
I.3	Estimation des ressources mondiales, des réserves et de la production (Mt.)	16
I.4	Réserves de phosphate estimé	18
I.5	Les coefficients de transfert des éléments sélectionnés entre de la roche phosphatée au phosphogypse et à l'acide phosphorique (voie humide)	22
I.6	Comparaison des concentrations (ppm) des éléments choisis entre l'engrais phosphaté et le minerai de phosphate	22
I.7	Teneurs en Cr dans différents milieux	27
III.1	Schéma d'extraction séquentielle de Tessier et al. (1979)	55
III.2	Protocole des extractions séquentielles validées par BCR (Ure et al., 1993)	56
IV.1	Propriétés physico-chimiques du minerai étudié	59
IV.2	Pourcentage atomique et énergie de liaison des différents éléments constitutifs du minerai étudié.	61
IV.3	Position (2θ) des raies de diffraction X	64
IV.4	Évolution des phases minéralogiques avec la lixiviation (résultats de la DRX)	64
IV.5	Composition chimique semi-quantitative obtenue avec une microsonde électronique	68
IV.6	Teneurs totales en éléments traces du minerai brut (mg/Kg)	68
V.1	Répartition des métaux dans les différentes fractions déterminée à l'aide du protocole d'extraction séquentielle adapté de Tessier et al. (1979)	70
V.2	Concentration en métaux traces (mg/Kg) dans les différentes fractions extraite selon le schéma d'extraction du BCR (Ure et al., 1993)	73
V.3	Évolution de la perte en P_2O_5 avec la concentration de l'acide citrique	76
V.4	Effet de la température sur l'extraction du chrome (acide citrique à 0.1 M, rapport L/S=10, 2 h, 25°C)	79
V.5	Résultats d'extraction successive (rapport S/L=1:10, 2 h, 25°C)	81
V.6	Distribution du Cr dans les différentes phases avant et après lixiviation	82

VI.1	Variation de la force ionique initiale de la solution avec la concentration de l'acide citrique	85
VI.2	Évolution de la concentration des espèces en équilibre avec la concentration initiale de l'acide citrique	85
VI.3	Variation de la force ionique de la solution avec la concentration de l'acide citrique	86
VI.4	Variation de l'activité ionique des espèces en fonction de la concentration	87

Liste des abréviations et notations

AFNOR	Association Française de Normalisation
BCR	Bureau Communautaire de Référence
CIDF	Centre International de Développement des Engrais
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons X
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDS	Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'énergie
BET	Méthode de Brunnauer, Emmett et Teller pour mesurer de la surface spécifique
UV-vis.	Ultraviolet-visible
EDTA	acide éthylène diamine tétra acétique
H ₃ Cit	Acide citrique (C ₆ H ₈ O ₇)
DPC	1,5-diphénylcarbazine
λ	Longueur d'onde du rayonnement d'incident
z	charge d'un ion
a_i	activité de l'espèce i
γ	coefficient d'activité
I	force ionique d'une solution
n	ordre partiel de la réaction de complexation
K	constante de vitesse
pK_a	constante d'acidité
$\log \beta$	constante de formation du complexe M_xL_y
$\log K$	constante d'hydrolyse du complexe $M_x(OH)_y$
T	température
C	concentration molaire
t	temps
min	minute
x	fraction extraite
wt.%	pourcentage en poids
ppm	partie par million
Mt.	Mégatonne (10^6)
Gt.	gigatonne (10^9)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction

La demande mondiale de phosphate naturel est en élévation en raison d'une population mondiale croissante et une augmentation de la demande alimentaire. La population mondiale, qui est actuellement de 6 milliards d'habitants, devrait atteindre 8 milliards d'ici 2020 et 9,4 milliards d'ici 2050. En outre, en raison de la l'urbanisation continue et de la croissance économique, plus de personnes vivront dans les villes et apprécieront des revenus plus élevés. Pour nourrir toujours plus grand, plus d'une population urbaine et riche, la production alimentaire mondiale doit augmenter de 70% dans les prochaines décennies (FAO, 2009). En augmentant la production de nourriture va augmenter la demande d'énergie, de l'eau et l'engrais phosphaté, ce qui rend la roche phosphatée une ressource de plus en plus rares. Le phosphate naturel est la source principale du phosphore. Le phosphore est un élément qui est *essentiel, critique, et rare* (Scholz and Wellmer, 2013). Le phosphore est *essentiel* à la vie. Le phosphore est présent dans tous les êtres vivants et est nécessaires à la croissance cellulaire. Conjointement avec l'azote et le potassium, le phosphore est l'un des éléments les plus importants pour la vie de la plante. Dans l'agriculture, la croissance des récoltes dépend de la teneur en phosphore du sol. Le phosphore est habituellement *un facteur limitateur* dans l'agriculture, qui signifie que, même si toutes les autres conditions et nutriments sont abondants, seul le phosphore peut rendre les cultures prospères (van Loosdrecht, 2012). Le phosphore est *critique* au fonctionnement de notre société. Il n'y a pas de substitut pour le phosphore et il n'y aura jamais. Le sol est souvent épuisés de phosphore par les plantes qui l'utilisent et en lavant par la pluie. L'agriculture moderne est donc tributaire les engrais dérivés-phosphatés pour enrichir le sol afin de produire des quantités suffisantes de nourriture. Environ 90% de la demande mondiale de phosphate naturel est utilisée pour la production alimentaire (OECD, 2011). Le phosphate naturel est une ressource non renouvelable. Les forces du marché et les décisions politiques peuvent avoir un impact profond sur sa disponibilité. Sécuriser un approvisionnement stable de phosphate est donc d'une importance primordiale.

Le phosphore est un ingrédient essentiel des engrais, et son approvisionnement continu constitue la fondation de l'agriculture moderne. Récemment, le phosphore et sa disponibilité future ont attiré une attention croissante à la fois universitaires et du grand public. Déclenché par massives fluctuations des prix sur le marché du minerai de phosphate en 2007 et 2008, avec des augmentations de plus de 900% des prix, la question se pose de savoir si ce fut un signal d'une pénurie de phosphate naturel physique imminente.

Vu l'importance primordiale du phosphate naturel pour la production d'engrais phosphatés et son rôle essentiel dans la fourniture de phosphore pour le système agricole d'aujourd'hui une pénurie si potentielle pourrait être prévue pour avoir de graves conséquences pour la production alimentaire mondiale et la sécurité.

Environ 80% de la production mondiale de phosphate naturel proviennent des dépôts d'origine sédimentaire marine, 17% sont dérivés des roches magmatiques et de leurs produits de lessivage, et le reste vient de dépôts sédimentaires résiduels et de guano. Selon Prud'homme (2010), environ 90% de la production courante de phosphate sont employés pour la production d'acide phosphorique principalement par voie humide, exigeant une matière de base avec assez faible en impuretés. Le minerai de phosphate utilisé dans certains procédés d'engrais peut contenir plus d'impuretés que le matériau employé pour procédé de l'acide phosphorique par voie humide. Cette exploitation minière a considérablement contribué au développement économique du pays, mais comme toute activité minière, elle a généré une forte augmentation des teneurs en éléments traces potentiellement toxiques. Ces éléments métalliques peuvent également affecter la qualité des eaux de surface et les eaux souterraines. A cause des caractères non biodégradables et bio accumulatifs des éléments potentiellement toxique, leur accumulation et leur transfert constituent un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire.

Malheureusement, des éléments potentiellement dangereux communs associés au minerai de phosphate comprennent l'arsenic, le cadmium, le chrome, le plomb, le sélénium, le mercure, l'uranium, béryllium, manganèse, et le vanadium (Aydin et al., 2010; Adam et Eltayeb, 2009; Bech et al., 2010; Javeid et al., 2009; Brigden, 2002). Ces éléments sont redistribués au sein de l'environnement par l'intermédiaire des produits d'engrais et des procédés de production relatifs et peuvent présenter des risques radiologiques et toxiques à la santé humaine et à l'environnement (Schnug et Lottermoser, 2013). Par conséquent, les engrais phosphatés sont considérés en tant qu'une des plus importantes sources d'une pollution diffuses des contaminants dans les sols agricoles (McLaughlin et al., 1996). Le phosphate naturel pourrait en principe être traité pour enlever des contaminants, mais ce processus implique un coût, qui est susceptible d'être prohibitif pour une grande partie de la population mondiale. En l'absence d'un tel traitement, certains des contaminants s'accumulent non seulement dans les sols, mais sont susceptibles également d'émigrer aux corps

fondamentaux d'eaux souterraines, par le transport direct ou facilité, avec les phosphates eux-mêmes (Hendricks et al., 2014).

Le chrome est l'un de sept éléments qui ont été classifiés dans l'industrie d'engrais en tant que nocif aux plantes et aux systèmes biologiques (Al-Shawi et Dahl, 1999). Dans les roches, le chrome est principalement présent sous la forme Cr(III) comme substituant en oxydes, hydroxydes ou silicates (Schauble et al., 2004). En général, la teneur du chrome dans les phosphates se situe dans l'intervalle de 0.3 à 460 mg/Kg (Elvers et al., 1991). Alors que pour le Cr la teneur maximale tolérée dans le sol est fixée à 150 mg/Kg (Henin, 1983).

Pour les phosphates dont la teneur en chrome dépasse 150 mg/kg, un traitement ayant pour objectif de réduire la teneur en chrome en dessous de la teneur tolérée s'impose. Afin de garder des prix ventes concurrentiels, le procédé de traitement doit être économique. Dans ce travail, on se propose d'étudier la réduction de la teneur en chrome dans le phosphate de *Djebel Onk* avec le procédé de lixiviation. Pour cela, une étude de caractérisation minéralogique et élémentaire du phosphate étudié sera faite à l'aide de techniques DRX, MEB-EDS, BET et XPS. Des études d'extractions séquentielles seront appliquées à notre échantillon pour déterminer la distribution du chrome dans le phosphate étudié. Les essais de lixiviation seront réalisés avec différents agents d'extractions et en fonction de différentes conditions opératoires telles que concentration, temps de contact, rapport solide/liquide, température, etc... La présente thèse traite de la spéciation du chrome dans l'environnement.

Notre thèse sera scindée en trois parties réparties en six chapitres.

La partie théorique:

Le premier chapitre présente des généralités sur les phosphates naturels ainsi que le chrome (source, propriétés physiques et chimiques, toxicité).

Le second chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique sur les travaux de recherche effectués sur la dépollution des sols (méthodes d'extraction, les techniques d'élimination des métaux et comportement environnemental de l'élément d'intérêt).

La partie expérimentale:

Le troisième chapitre regroupe les techniques de caractérisation, les protocoles expérimentaux et les méthodes d'analyse.

Résultats et discussion:

Notre contribution sera abordée dans cette dernière partie qui comporte trois chapitres, elle concerne la caractérisation du minerai de phosphate, optimisation des conditions d'extraction du chrome et la spéciation de ce dernier dans le système étudié.

Enfin, nous terminons le manuscrit par une conclusion générale rappelant les principaux résultats obtenus.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS

*Généralités sur les phosphates
naturels*

I.1. Historique

En 1669, un alchimiste allemand de Hambourg, *Henning Brandt*, découvrit une extraordinaire substance. Le hasard de patients travaux, orientés vers la recherche de la pierre philosophale l'avait mis en présence du «*phosphore*».

Kunckel un autre alchimiste, a repris le travail de Brand à son début et aboutissant un peu plus tard à l'obtention du même corps; dès 1674, son nom se trouvait lié à celui du phosphore sous la première appellation de «*phosphore de Kunckel*».

En 1769, le chimiste suédois *Carl Wilhem Scheele* montra que le phosphore est un constituant de l'os, dès l'année suivante, il mit au point un procédé de préparation qui remplaça l'inconfortable méthode des alchimistes au *XVII* siècle. Aussi bien en Angleterre qu'en France les os étaient recommandés comme engrais. A partir de 1820 la collecte de tous les squelettes d'animaux abattus en Grande-Bretagne fournit une quantité d'os insuffisante pour satisfaire la demande des agriculteurs anglais.

C'est dans la décennie *1840-1850* que les phosphates se sont imposés en remplacement des os. Le premier brevet de fabrication de superphosphate pris par *John Bennet Lawes* en 1842. Citaient os, apatite et phosphorite comme justiciables d'une attaque par l'acide sulfurique pour obtenir un engrais phosphaté doué d'une grande efficacité. Des modifications successives apportées à ce brevet, en *1848 et 1851* aboutirent à un nouveau texte qui ne concernait plus que le traitement des «*phosphates naturels*».

Phosphate naturel, connu en Afrique depuis *1873*, quand *Philippe Thomas* a été découverte en *Algérie*. D'autres découvertes ont été faites dans la succession assez rapide ailleurs en Afrique nordique, notamment en Tunisie et en Égypte et, tôt au *19^{ème}* siècle, au Maroc, en Mauritanie et en Afrique du Sud (*Nothol, 1991*). Dans la période 1906 à 1907, *Joleau* a découvert le gisement de *Djebel Onk* avec la mise en évidence de deux couches phosphatées dans un ravin de l'Oued de *Djemi-Djema* au Sud de *Djebel Onk*.

De très nombreux secteurs de l'économie moderne vont être intéressés par la demande sans cesse croissante de phosphates, dans le même temps l'importance du phosphore s'affirme dans les phénomènes de la vie.

Ainsi est née l'industrie des engrais phosphatés. L'industrie chimique naissante se saisit rapidement des phosphates extraits pour leur faire subir des traitements propres à rendre leur acide phosphorique plus aisément utilisable par les végétaux (*Gervy, 1970; Dumon, 1980*).

I.2. Définitions et terminologie

Cette section présente certaines des caractéristiques chimiques et géologiques et des concepts économiques qui sont utilisés pour classer la disponibilité et la qualité de la roche phosphatée. Tout d'abord, il est important de faire la distinction entre la roche phosphatée, du phosphate et du phosphore. Le phosphate naturel contient du phosphate, qui est utilisé pour faire de l'engrais contenant du phosphore, l'élément essentiel pour la croissance des cultures. La différence entre le phosphate et le phosphore est de leur composition chimique: tout le phosphore est un élément unique (P), les phosphates sont des composés dans lesquels les atomes de phosphore sont liés avec l'oxygène. Deuxièmement, les dépôts de phosphate naturel peuvent être différenciés par leur grade et qualité. Les engrais phosphatés utilisent le pentoxyde de phosphore chimique (P_2O_5). La qualité de la roche phosphatée se réfère à la concentration de P_2O_5 de la roche. Pour faire de l'engrais, le phosphate naturel doit contenir au moins 28% de P_2O_5 , sinon il doit subir un traitement supplémentaire pour augmenter la concentration. La qualité de la roche phosphatée est déterminée à la fois par la qualité et le taux des impuretés. Troisièmement, la disponibilité de la roche phosphatée peut être exprimée en différents termes, y compris les réserves, réserves de base et ressources. Ce rapport fait suite au centre international de développement des engrais (CIDF), qui utilise seulement deux catégories pour des raisons de simplification. Le terme *réserve* indique la quantité de roche de phosphate qui peut être exploitée de façon économique en utilisant les technologies existantes au moment de la détermination. Cela signifie qu'il est une variable économique qui peut varier avec le temps. Le terme *réserve de base* présente la partie d'une ressource identifiée qui répond à des critères minimaux liés aux pratiques d'exploitation minière et de production actuelles, y compris, la qualité, l'épaisseur et la profondeur. Le terme *ressource* se réfère à la quantité de roche de phosphate qui peut potentiellement être exploitée à un certain moment dans l'avenir ce qui en fait une variable plus statique. La mesure la plus courante pour exprimer des réserves de la roche de phosphate, les ressources, la production et les flux commerciaux est en millions de tonnes (Mt.). Quatrièmement, l'exploitation de la roche phosphatée englobe deux activités qui doivent être différenciées.

- **Exploration** implique un certain nombre d'étapes d'échantillonnage et d'analyse sur la base de roche forée et extraits de profondeur sous la surface pour déterminer l'existence et les qualités d'une ressource, suivie d'une évaluation de sa viabilité en tant que réserve.
- **Exploitation minière** a lieu une fois l'exploration terminée et une réserve possible est confirmée. Elle implique l'extraction actuelle de la roche phosphatée de la terre à traiter et à vendre pour le profit (Ridder et al., 2012).

I.3. Chimie des phosphates

Les phosphates représentent une des familles de minéraux les plus diversifiées avec plus de 200 espèces minérales naturelles et de très nombreuses espèces de synthèse (Fisher, 1973). 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 avec un groupe spatial de symétrie P63/m (Montel et al., 1980), à clivages imparfaits. Les apatites constituent une famille de composés minéraux décrite par la formule chimique générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ dans laquelle :

- Me^{2+} est un cation divalent généralement Ca^{2+} avec substitutions possibles par d'autres cations bivalents (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} ...), mais aussi par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Li^+ ...), trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} ...).
- XO_4^{3-} est un groupement anionique trivalent comme PO_4^{3-} substitutions possibles par des groupements anioniques trivalents (VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , MnO_4^{3-} ...), bivalents (CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} ...).
- Y est un anion monovalent (OH⁻) qui peut être substitué par des ions ou groupements anioniques monovalents (F^- , Cl^- , I^- , Br^- ...), bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} ...) et/ou par des lacunes.

Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valences différentes coexistent sur un même site, impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et/ou anioniques (sites Y). Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites XO_4 n'a cependant été décrite (Lafon, 2004).

Différentes variétés sont connues parmi lesquelles la fluorapatite (la plus courante), la carbonato-hydroxyapatite, la carbonato-fluorapatite ou encore l'hydroxyapatite.

Les apatites sont des composés de formule stœchiométrique suivante :

- **Fluorapatite** ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$): Principalement dans les roches ignées et les environnements métamorphiques, par exemple, les carbonatites et mica-pyroxénites;
- **Hydroxyapatite** ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$): Se trouve également dans les roches ignées et métamorphique et les dépôts biogéniques;
- **Hydroxyapatite carbonaté** ($Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(OH)_2$): Se trouve principalement dans les îles et les cavernes;
- **Francolite** ($Ca_{10-x-y}Na_xMg_y(PO_4)_{6-z}(CO_3)_zF_{0.4z}F_2$): La plupart des gisements sédimentaires contiennent des variétés de fluorapatite carbonatée qui sont regroupées sous le nom collectif de francolite (McConnell, 1938).

I.4. Origine de la roche de phosphate

La roche de phosphate peut être de deux types de gisements: sédimentaire (87%) et igné (13%) (Van Kauwenbergh, 1997), tous les deux associés avec un grand nombre d'impuretés.

- **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 diagenèse. 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 taux d'impuretés dans les phosphates sédimentaires dépend des conditions spécifiques locales, qui sont comme même très similaires. Comparer aux phosphates d'origine volcanique, les phosphates sédimentaires contiennent plus de carbonates, de fluorures et souvent plus d'aluminium et de fer. La majorité des minerais sédimentaires contiennent des matières organiques qui peuvent générer des mousses durant la production de l'acide (Schorr et al., 1997). Les teneurs en places sont souvent supérieures à 20% et même à 30% en P_2O_5 . Les gisements du *Djebel Onk* font partie des gisements de ce type. Ses ressources peuvent atteindre 2 milliards de tonnes au niveau du bassin de *Djebel Onk*.

D'autres types de phosphates de moindre importance, existent aussi tels que les phosphates métamorphiques qui sont une forme intermédiaire de phosphate et sont plus complexes. Ce sont généralement des roches sédimentaires qui ont subi des altérations dues à la température et la pression, donnant lieu à une recristallisation. A cause de leur origine sédimentaire, ils contiennent les mêmes impuretés que les phosphates sédimentaires.

Les phosphates calcinés sont aussi une autre forme de phosphate, souvent de nature sédimentaire et ayant subi un métamorphisme artificiel par chauffage, éliminant ainsi certains composés indésirables tels que le dioxyde de carbone et d'autres composés organiques. La calcination affecte la réactivité du phosphate et fait promouvoir la formation de sulfures qui peuvent engendrer une corrosion assez importante dans la section de réaction.

I.5. Ressources naturelles

Le minerai commercial typique de phosphore est un concentré calcio-phosphaté avec environ 35 à 38% de P_2O_5 et 3 à 4% de fluor, 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.

Les éléments accessoires les plus communs sont les terres rares (quelque fois en teneurs significatives), U, Sr, Ba, Mg et Zn. Les sources naturelles de phosphore pour l'industrie des engrais sont au nombre de quatre (Pereira, 2003):

- **les phosphorites** (85% des roches phosphatées connues): roches d'origine sédimentaire (habituellement sédiments marins stratifiés) et méta sédimentaire, avec des teneurs élevées en minéraux du groupe de l'apatite ;
- **les roches phosphatées d'origine ignée**: les apatites des carbonatites sont les plus communes ;
- **les phosphates aluminés**: de grande complexité chimique et minéralogique et de basses teneurs en phosphore (d'où limitation de leur utilisation) ;
- **les accumulations phosphatées biogéniques**: guano, variété de phosphorite de composition complexe.

Ces roches présentent toutes des pourcentages significatifs des minéraux du groupe de l'apatite mais rarement en concentration suffisamment élevée pour permettre leur utilisation directe.

I.6. Abondances élémentaires dans la roche phosphatée

Une variété d'éléments à l'état naturel se trouve dans la croûte terrestre, et il n'est pas surprenant que la roche de phosphate est l'hôte d'un certain nombre d'entre eux. La littérature indique qu'au moins 63 éléments, 55 métaux et 8 non-métaux, sont associés occasionnellement ou fréquemment de la roche de phosphate. Le Si, Ca, Fe et Al sont les éléments les plus couramment présents dans les phosphates, avec l'abondance médiane de 53.3, 30.0, 13.6 et 8.0 % en poids, respectivement, par rapport à P_2O_5 . Dans certaines mines de phosphate de faible qualité, la teneur en Fe et Al est d'autant plus élevée que celle de P_2O_5 , et il est habituel que la teneur en P_2O_5 de la roche de phosphate est inférieure à la teneur en Si et Ca.

De point de vue d'interactions environnementales de la société humaine, les éléments traces de la roche de phosphate sont impliqués dans trois fonctions de base du système de la terre, avec la plupart des éléments ayant plus d'une fonction: (1) nutriments essentiels pour tous les organismes vivants, y compris les plantes, les animaux et les humains; (2) des contaminants de l'environnement; et (3) des éléments importants pour la technologie moderne. Seize des oligo-éléments Li, Na, Mg, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo, et I sont des macronutriments ou micronutriments essentiels pour les plantes, les animaux et les humains. Cependant, la plupart de ces éléments sont relativement abondants dans la croûte terrestre, et l'extraction de la roche de phosphate ne semble pas offrir des avantages marqués.

Au moins 57 des éléments traces dans la roche de phosphate ont été signalés à posséder une toxicité à des divers degrés, le Be, As, Cd, Hg, Tl, et Ra sont généralement désignés comme extrêmement toxiques (Tableau I.1). En utilisant les informations sur les principaux polluants, nous avons désigné les éléments associés au minerai de phosphate comme posant une toxicité modérée, élevée ou très élevée pour l'homme et l'environnement. Ces éléments ont le potentiel pour entrer dans la chaîne alimentaire en tant que composants de l'engrais phosphaté, où ils peuvent présenter des risques environnementaux et sanitaires (Chen et Graedel., 2015).

Tableau I.1: La toxicité des éléments dans la roche phosphatée

Toxicité	Toxicité négligeable ^a	Faible toxicité	Toxicité modérée	Toxicité élevée	Toxicité extrême
Elément	Mg, S, Ca, Sc, Co, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, I, Dy, Eu, Er, Tm, Hf, Au	Ca, V, Mn, Fe, Zn, Ge, Mo, Lu	Li, Ni, Cu, Ga, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Ho, Bi, Th, U	F, Cl (Cl ₂), Cr (Cr ^{IV} , Cr ^{VI}), Ba, Gd, Yb, Pb	Be, As, Cd, Hg, Tl, Ra

^a Toxicité négligeable signifie que l'élément est essentiellement non toxique, mais la toxicité peut se produire en cas d'une dose excessive ou de certains composés de l'élément.

Ces éléments potentiellement dangereux communs associés au minerai de phosphate comprennent l'arsenic, le cadmium, le chrome, le plomb, le mercure, le béryllium, le sélénium, le manganèse, l'uranium et le vanadium (Aydin et al., 2010; Adam et Eltayeb, 2009; Bech et al., 2010; Javeid et al., 2009; Brigden et al., 2002). Le Cr peut exister dans le minerai de phosphate en tant que Cr(III) ou Cr(VI) (Mortvedt, 1996); le Cr(III) est un micronutriment essentiel, tandis que Cr(VI) est une espèce toxique. La relation entre Cr(III) et Cr(VI) dépend fortement du pH et des propriétés oxydantes du milieu, mais habituellement le Cr(III) est prédominant (Kotaś et Stasicka, 2000).

Javied et al., (2009) ont rapporté la teneur du Cr dans la roche de phosphate dans beaucoup de pays dans le monde. Par exemple, ils ont rapporté 291 mg.kg⁻¹ dans le phosphate marocain et 129 mg.kg⁻¹ dans le phosphate du Moyen-Orient. Javied et al., (2009) ont également rapporté la teneur du Cr dans des roches de phosphate d'autres origines, telles que le phosphate syrien: 136 mg.kg⁻¹; phosphate de Arabie Saoudite: 176 mg.kg⁻¹; phosphate des États-Unis: 142 mg.kg⁻¹; phosphate Algérien: 208 mg.kg⁻¹; phosphate russe: 23.3 mg.kg⁻¹ et phosphate pakistanais: 17 mg.kg⁻¹.

I.7. Production du phosphate

Selon Jasinski (2013) la production mondiale de phosphate naturel a augmenté de 181 millions de tonne en 2010 à 198 Mt. en 2011 et devrait augmenter à un ensemble de 210 Mt. en 2012. A partir du 19^{ème} siècle, la production mondiale de phosphate naturel n'a augmenté que lentement au début et n'a pas montré une croissance rapide jusqu'à la fin de la Seconde Guerre mondiale (Jasinski, 2012). Cependant, la production mondiale a augmenté de plus de 18 fois et une prévision récente de l'IFA prédit une capacité d'augmentation de la production mondiale en 2017 à environ 257 Mt. (Heffer, 2013; Heffer et Prud'homme, 2013). Cette prévision implique un taux de croissance annuel moyen de 3% pour la période 2012-2017 qui serait légèrement plus élevé que le taux de croissance annuel moyen de la production entre 1995 et 2011 (2,66%) (Heffer, 2013; Jasinski, 2013). Globalement, la production de minerai de phosphate montre une tendance ascendante, seulement interrompu par une forte baisse de la production et de la demande de 1989 à 1994, qui peut être attribuée à l'effondrement de l'Union soviétique et une période de baisse de la demande en Amérique du Nord et en Europe occidentale (Rawashdeh et Maxwell, 2011; Cordell et al., 2009).

Excepté une poignée de mines souterraines, le phosphate naturel est extrait dans de grands travaux dans la mine à ciel ouvert dans diverses régions du monde (Van Kauwenbergh, 2010). Figure I.1 donne un aperçu des principaux pays producteurs de phosphate naturel. En 2011, la Chine était, de loin, le plus grand producteur du monde du phosphate naturel (81 Mt.), suivi avec un espace considérable des États-Unis (28.1 Mt.), le Maroc (28 Mt.) et la Russie (11.2 Mt.). Ensemble, ces quatre pays étaient responsables presque de 75% de production globale de phosphate naturel (Jasinski, 2013).

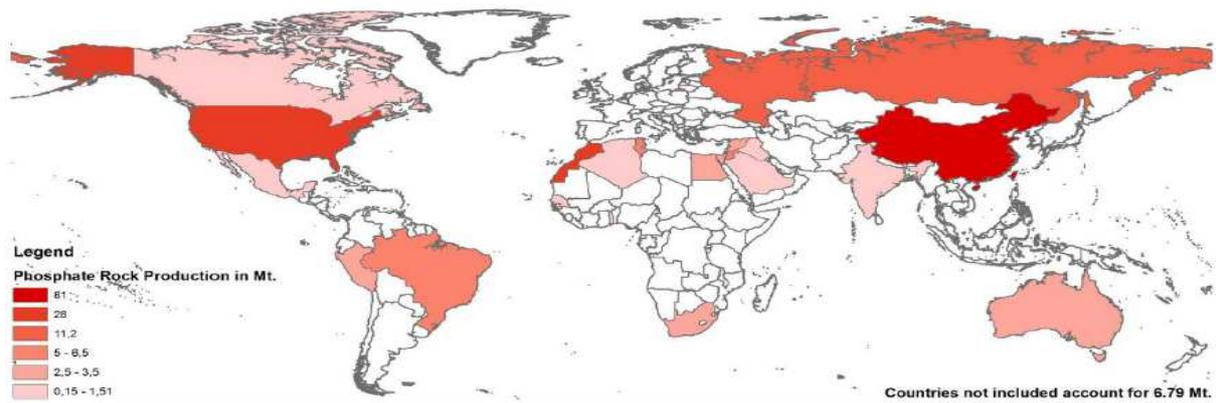


Figure I.1: Pays producteurs de phosphate naturel en 2011

Le **Tableau I.2** montre presque la moitié de cette production est attribuée à trois pays: le Maroc, l'États-Unis et la Chine. Bien que la Chine était le principal producteur de phosphate naturel en 2010. En 2011, les majeurs producteurs étaient la Chine, l'USA et le Maroc, y compris le Sahara occidental. En même temps, ils ont représenté plus de deux-tiers de production globale. D'autres pays producteurs importants sont la Russie, le Brésil, la Jordanie, l'Égypte et la Tunisie.

Tableau I.2: Production de phosphate dans l'année 2010^b.

Pays	Production (1000 tonnes)^b	P₂O₅ estimé (%)^c
Afrique		
Algérie	1,800	28
Égypte	6,000	28
Maroc	28,000	33
Sénégal	0,980	36
Afrique du sud	2,500	38
Togo	0,850	37
Tunisie	7,600	29
Amériques		
Brésil	5,700	31
Canada	0,700	31
Mexique	1,510	31
Pérou	0,791	30
Etats-Unis	25,800	31
Asie		
Chine	68,000	33
Irak	0,10	31
Israël	3,140	32
Inde	1,240	31
Jordanie	0,6	31
Arabie Saoudite	0,100	31
Syrie	3,000	32
Europe		
Finlande	0,825	40
Russie	11,000	36
Océanie		
Australie	2,6	29
Total mondial	181,000	32

^b Jasinski (2011) ; ^c Van Kauwenbergh (1997)

1.8. Courant et futur approvisionnement en phosphate naturel

La production de phosphate naturel, son importation et exportation, aussi bien que l'exploration visant à découvrir de futures réserves, sont tous les processus fortement liés. Par exemple, quelques pays sont de grands producteurs de phosphate naturel. De même, quelques pays peuvent exporter de grandes quantités de phosphate naturel, en dépit de posséder seulement les réserves limitées.

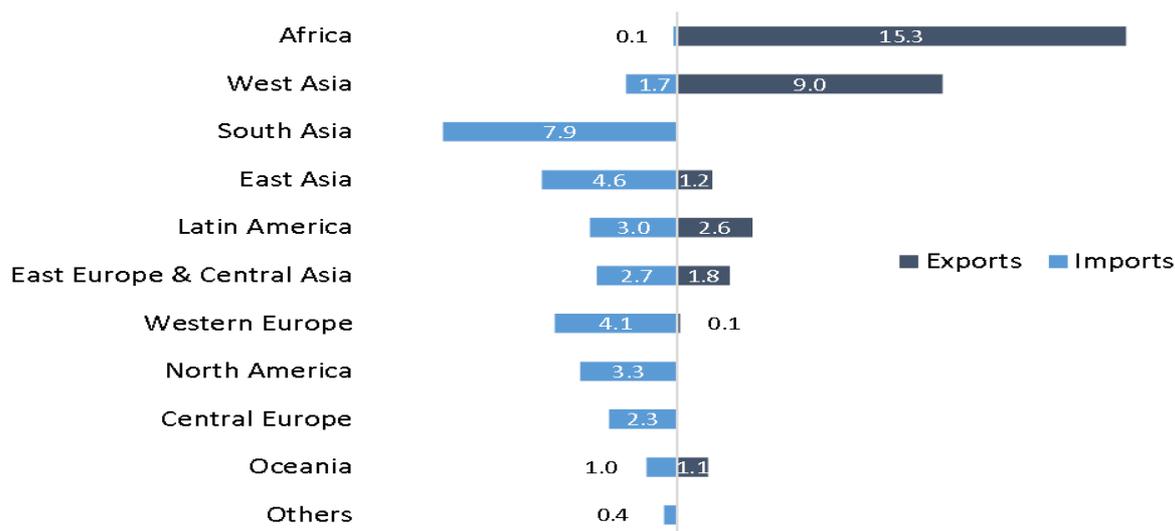


Figure I.2: Exportations et Importations du phosphate naturel en 2011 (Mt.)

Cependant, en regardant leurs parts dans le commerce du monde de phosphate naturel (c.-à-d., exportations) l'image change rigoureusement. De 198 Mt. du phosphate naturel exploité en 2011, seulement environ 31 Mt. ou approximativement 16% ont été exportés. La figure I.2 prouve que les régions principales en termes d'exportations de phosphate naturel sont l'Afrique et l'Asie occidentale avec une part de 49.35% et 29.03% respectivement dans les exportations globales de phosphate naturel. En, 78% ont été exportés des pays du nord africains et du Moyen-Orient tels que la Jordanie, la Syrie et l'Égypte (IFADATA, 2013), avec le gouvernement du Maroc ont possédé le monopôle OCP (36.7%) tenant clairement le titre d'être le plus grand exportateur du monde du phosphate naturel (OCP, 2011; PotashCorp, 2011).

La figure I.3 prouve que la Jordanie et la Syrie étaient également parmi les exportateurs principaux en 2011. Bien que les chiffres de production mettent des pays tels que la Chine et les USA parmi les plus grands producteurs du phosphate, leur consommation domestique éclipse en grande partie leurs activités d'exportation (PotashCorp, 2011).

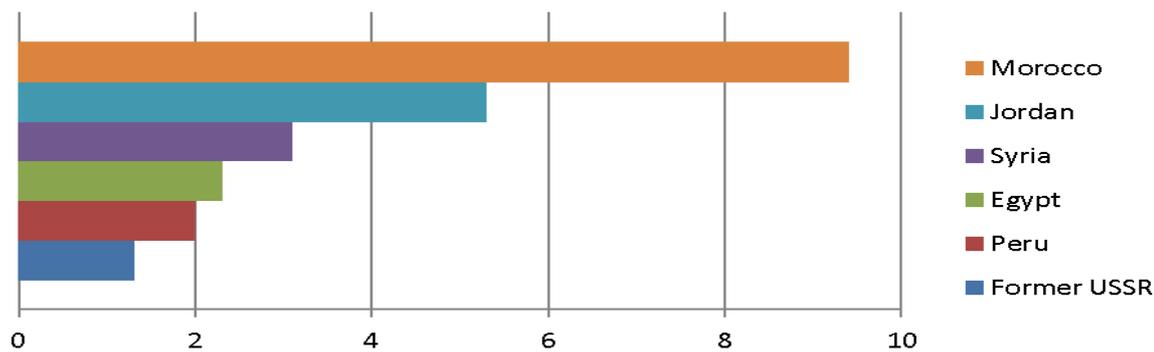


Figure I.3: Exportations de phosphate naturel par pays (Mt.)

En même temps, en fait que le commerce de phosphate naturel a diminué de 50 Mt. dans les années 1980 à 31 Mt. aujourd'hui (Mew, 2011), ceci montre deux choses:

D'abord, il semble y a une tendance vers l'intégration verticale dans l'industrie tels que de nos jours la majorité du phosphate naturel est traitée directement dans le pays d'origine (IFA, 2012; Van Kauwenbergh, 2010).

Et en second lieu, bien que le Maroc en exporte de grandes quantités et ait certainement une position monopolistique pour quelques régions, le monde est, au moins aujourd'hui, dans aucun chemin complètement dépendant sur le phosphate naturel marocain. L'importation mondiale des phosphates naturels impliqués (Figure I.2) reflète que l'est et le sud de l'Asie est actuellement les plus grands marchés des engrais de phosphate (FAOstat, 2013).

Comme on a pu déjà le voir sur la figure I.1 la production globale de phosphate naturel est plutôt concentrée en termes géographiques. Cela vaut encore pour des réserves de phosphate naturel, car seul le Maroc est en acquisition de 75% de réserves estimées actuellement. Particulièrement, les pays producteurs potentiellement instables politiquement dans le nord africains et le Moyen-Orient ont pu devenir la cause des perturbations significatives dans la disponibilité du phosphate naturel, maintenant aussi bien qu'à l'avenir. Scholz et Wellmer (2013) ont comparé les taux de production et réserves de phosphate naturel de pays à une gamme d'autres produits et ont constaté que la production est située tout à fait en conformité avec la moyenne du risque de concentration et d'approvisionnement, des réserves sont tous deux biens plus concentrés et risqués en termes d'approvisionnement. Des exemples d'instabilité politique affectant sévèrement la production de phosphate naturel peuvent être trouvés en Tunisie pendant le printemps arabe et en Syrie aujourd'hui par suite de la guerre civile continue (Ridder et al., 2012; Taib, 2013).

I.9. Réserves de phosphate

Réserves de phosphate ont été stables ou en expansion, même rapidement à certains moments, malgré une production continue et sans cesse croissante. L'offre future de la roche phosphatée dépend à la fois de la taille des réserves disponibles de la roche de phosphate, et des projets d'exploration qui peuvent découvrir de nouvelles réserves.

Jusqu'en 2010 l'USGS a fonctionné comme la principale source de projections sur les réserves et les ressources de phosphate. Cela a changé lorsque l'CIDF a publié son étude 'World Phosphate Rock Reserves and Resources'. Cette étude a interrogé les données de l'USGS, qui estimaient des réserves mondiales de la roche du phosphate à 16.000 (Mt.) en 2010. L'CIDF estime les réserves mondiales de phosphate à 60.000 (Mt.) sur environ 290.000 (Mt.) de ressources mondiales de la roche de phosphate. En 2012, l'USGS estime des réserves mondiales de phosphate à 71,000 (Mt.). Le Tableau I.3 présente ces données provenant de diverses sources pour les années 2010-2012 (Ridder et al., 2012).

Tableau I.3: Estimation des ressources mondiales, des réserves et de la production (Mt.)

	2010	2011	2012
Ressources (CIDF)	290,000		
Réserves (CIDF)	60,000		
Réserves (USGS)	16,000		71,000
Production (USGS)	181	191	

La demande croissante et une offre limitée causés de monter le prix du phosphate naturel en flèche en 2008. Après des années de prix bas et relativement stables, les prix du phosphate naturel devraient demeurer élevés dans les années à venir. Les prix élevés en combinaison avec une technologie améliorée peuvent rendre les ressources économiquement viables pour l'exploitation minière.

L'USGS en 2011 estime les réserves de phosphate de monde pour être équivalent à 65 Gt. Cette estimation a radicalement évolué depuis le 15 Gt estimé en 2009 (Figure I.4). Cette évolution résulte probablement de la fusion de deux catégories: les réserves de phosphate et les réserves de base.

Réserves de base comprennent actuellement des réserves économiques et économiques marginales, avec des réserves qui ont un intérêt sous-économique qui a un coût initiale moins de 100 \$ la tonne.

Avec l'augmentation du prix du phosphate, à partir de 44 \$ à 102 \$ (constant 2000\$) par tonne entre 2000 et 2010, la catégorie des réserves de base de phosphate peut être considéré comme la partie de la réserve mondiale qui est économiquement extraite ou produite au moment de la détermination.

La majorité des réserves mondiales du phosphate sont situés au Maroc, y compris le Sahara occidental. D'autres grands détenteurs de réserves de phosphate naturel (classées en fonction de la taille de leurs réserves, de grand à petit) sont l'Irak, la Chine, l'Algérie, la Syrie, la Jordanie, l'Afrique du Sud, les Etats-Unis et la Russie. Les prix élevés déclenchent également des projets d'exploration, qui peuvent découvrir de nouvelles réserves, comme en Arabie Saoudite, et en dehors des projets de terre au large des côtes de la Nouvelle-Zélande et de la Namibie. De nouvelles découvertes de quantités importantes de minerai de phosphate ont mis l'Irak en seconde place après le Maroc en termes de taille des réserves. Certains de ses réserves individuelles sont estimées pour être les plus grandes dans le monde (Blair, 2011).

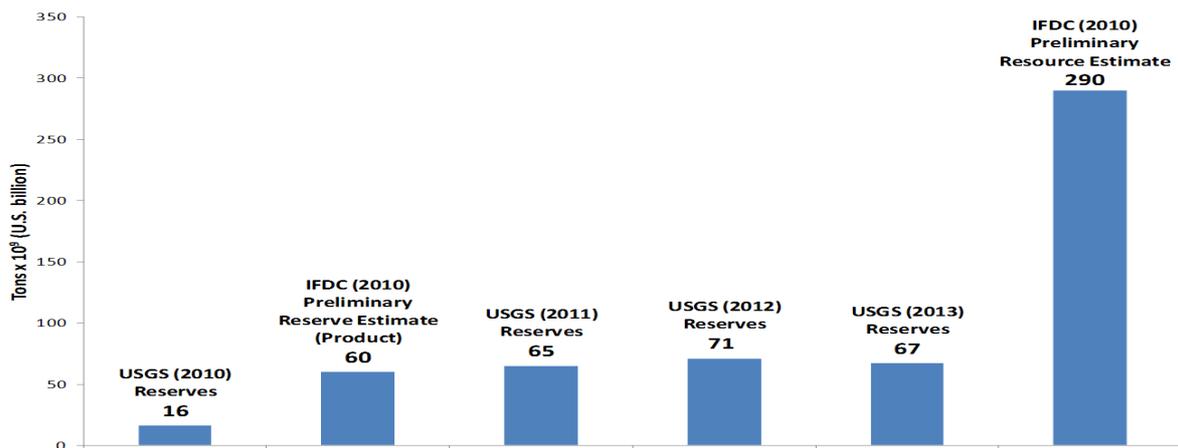


Figure I.4: Réserves estimées par CIDF et USGS

Actuellement, les réserves mondiales sont estimées à environ 67 Gt. de la roche phosphatée (Tableau I.4) (Scholz et Wellmer, 2015, 2016; Jasinski, 2013). En outre, la mesure des ressources, à savoir, les dépôts de phosphate naturel de toute qualité qui peuvent ou ne peuvent pas être économiquement extractibles au moment de la détermination (incl. réserves), est comprise entre 290 et 460 Gt. (Jasinski, 2013; Van Kauwenbergh, 2010). Et bien que ces deux chiffres sont sujets à une incertitude considérable et pas toutes les ressources peuvent devenir économiquement extractibles, il est probable qu'une fraction importante sera extractible, ainsi augmente la durée de vie des réserves de phosphate naturel.

En même temps, et malgré que jusqu'à aujourd'hui environ 7,25 Gt. du phosphate ont été extraits (USGS, 2012) les estimations des réserves augmentent plutôt que diminuent (Scholz et Wellmer, 2013).

En réponse à la demande de phosphate de plus en plus grandissante, plusieurs pays producteurs ont pris des mesures pour restreindre l'exportation du phosphate dans le but à assurer une disponibilité suffisante de phosphate pour répondre à leurs propres besoins dans l'avenir. La Chine, par exemple, a imposé un tarif de 135% en 2008 pour décourager les exportations et protéger les approvisionnements intérieurs.

Tableau I.4: Réserves de phosphate estimé

Pays	Réserves (1000 tons)	Pays	Réserves (1000 tons)
Algérie	2,200	Maroc	50,000
Australie	490	Pérou	820
Brésil	270	Russia	1,300
Canada	2	Saudi Arabia	750
Chine	3,700	Sénégal	180
Indes	6	Afrique du sud	1,500
Égypte	100	Syrie	1,800
Irak	460	Togo	60
Israël	180	Tunisie	100
Jordanie	1,500	États-Unis	1,400
Mexique	30	Autres pays	390
Total mondial			67,000

I.10. Demande de phosphates

Plus de 90% de la production de phosphate dans le monde entier sont utilisés dans l'agriculture sous forme d'additifs alimentaires et des produits alimentaires, mais surtout comme engrais phosphatés. Par conséquent, pour comprendre les facteurs qui conduisent des demandes de phosphate aujourd'hui et dans l'avenir, il est nécessaire d'analyser l'influence des tendances à long terme sur la demande d'engrais phosphatés. D'une manière générale, les engrais de phosphate sont nécessaires pour assurer un niveau constamment élevé des rendements de récolte. Par conséquent, sur le plan individuel, l'utilisation d'engrais est étroitement reliée à l'économie rationnelle classique de maximisation de rendement. Comme mentionné précédemment, l'application supplémentaire d'engrais phosphatés se traduit généralement par l'augmentation des rendements des cultures, mais avec des rendements marginaux décroissants (Römer, 2009).

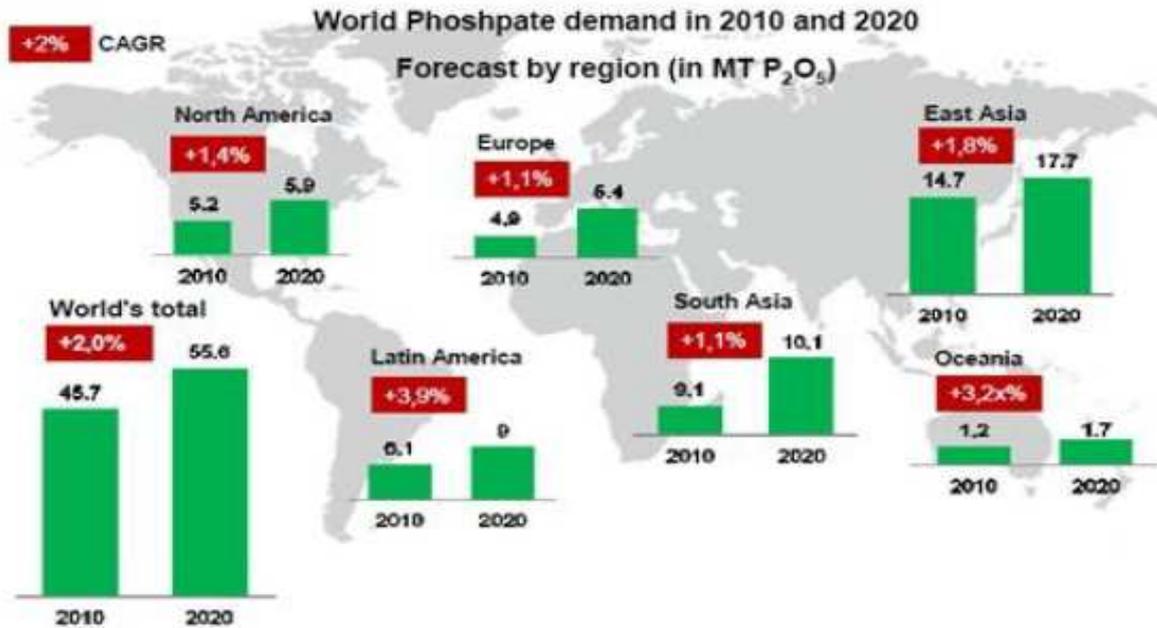


Figure I.5: Développement de la demande mondiale de phosphate d'ici 2020

Comme aucun substitut adéquat pour le phosphore n'existe dans les engrais, la demande pour le phosphate est relativement résistante aux prix des développements. La figure I.5 montre que d'ici 2020 la demande de phosphate naturel devrait augmenter dans chaque partie importante du monde par rapport aux taux de 2010, avec la plus forte progression attendue en Amérique latine et en Océanie. Une des raisons claires est que les principaux producteurs deviendront des importateurs. Une population mondiale croissante est également un facteur principal. L'Europe et l'Amérique du Nord ont progressivement réduit leur consommation de phosphate au cours des dernières années en raison de l'utilisation plus efficace des engrais et une accumulation de phosphate dans le sol, mais cette tendance ne devrait pas avoir aussi une efficacité accrue à la limitation de la consommation. En outre, il est possible que la croissance du marché des biocarburants compenserait les gains d'efficacité que la culture de plantes pour le carburant va s'ajouter à la demande de phosphate (Ridder et al., 2012, Jensen, 2012).

I.11. Utilisation des phosphates

Les phosphates constituent des composés de base indispensables à toute forme de vie végétale ou animale. La majorité de la production de phosphate est utilisée soit pour la fabrication des engrais phosphatés (82%) soit pour la fabrication des additifs alimentaires et des produits alimentaires (8-9%), par conséquent, est consommé à des fins agricoles ou

alimentaires, il y a une fraction de 9%-10% qui est utilisée pour, les processus de production industrielle purement non-liés à l'alimentation. Par exemple, les phosphates sont utilisés dans divers produits tels que des savons, des détergents (comme agents anticalcaires), de la céramique, du cuir, des retardateurs de flamme, antigel et des agents anticorrosion ainsi que dans le métal, le textile et la production de caoutchouc. À l'opposé de la production agricole, où la seule option pour le remplacement de la roche phosphatée serait recycler l'engrais, le phosphore (et donc la roche phosphatée) est en principe substituable dans tous les usages industriels. Ceci souligne une fois de plus l'importance primordiale du phosphate pour la production alimentaire, non seulement aujourd'hui mais aussi dans les prochaines décennies.

Après que la roche phosphatée ait été extraite et nettoyée est généralement enrichie pour former un produit commercialisable avec un taux de 30% de P_2O_5 . Elle est ensuite utilisée dans divers procédés, dont chacun a finalement conduit à la production de différents types d'engrais phosphatés. Parmi eux, les engrais multi-nutritifs tels que les mono et diammonium phosphate (MAP ; DAP) sont les plus populaires, qui représentent environ 78% de l'engrais phosphaté consommé dans le monde en 2010. L'acide sulfurique et le phosphate naturel 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 dans le marché du phosphate qui est non seulement nécessaire pour le processus de fabrication de MAP, DAP et TSP (triple superphosphate) utilisés en agriculture, mais constitue également la base pour de nombreuses utilisations non-engrais de phosphate. En 2011, environ 72% de la production du monde du phosphate naturel a été utilisée pour fabriquer de l'acide phosphorique à tous égards. De ce taux, environ 90% ont été en outre traités pour former engrais phosphatés (Heckenmüller et al., 2014).

I.11.1. Acide phosphorique

Au niveau mondial, environ 81% de la roche phosphatée est utilisée pour la production d'acide phosphorique (Zhang et al., 2012). Le procédé le plus économique et dominant est le procédé par voie humide, dans lequel le phosphate naturel est attaché avec de divers produits chimiques, principalement de l'acide sulfurique (Hannachi et al., 2007). Une grande partie des impuretés dans le minerai phosphate sont inévitablement transférées dans l'acide phosphorique. Les techniques basées sur la précipitation, adsorption, échange d'ions, et l'extraction par solvant sont disponibles pour éliminer certaines impuretés toxiques (tels que le Cd), ainsi que pour récupérer des éléments précieux (tels que U et terres rares).

Certaines des activités de récupération sont commerciales et rentables. Toutefois, au niveau mondial, seulement 5% d'acide phosphorique est purifié (BCS, 2002).

I.11.2. Phosphogypse

Le phosphogypse (PG) est un sous-produit d'acide produit par l'industrie des engrais de phosphate pendant la production d'acide phosphorique à partir du minerai de phosphate. Environ 5 tonnes de PG sont générées pour chaque tonne d'acide phosphorique (H_3PO_4) fabriqué (calculé comme P_2O_5) (Rutherford et al., 1994; Tayibi et al., 2009), et la production mondiale de PG est estimée à environ 221 Mt. en 2010. Le PG est principalement composé de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), mais contient également un taux élevé d'impuretés qui comprennent des radionucléides naturels, les métaux, et d'autres oligo-éléments, la quantité variant avec l'élément et le procédé de production.

La majeure réutilisation du PG inclut la production du ciment, de la porcelaine et du verre de cristallite, ainsi que les amendements du sol dans l'agriculture sans considération de récupération de l'élément, mais même ces dernières réutilisations sont limitées par la radioactivité à l'intérieur PG. Actuellement, le PG est principalement stocké sans aucun traitement. Il peut, cependant, être rejeté dans les milieux aquatiques et présente une menace radioactive pour les écosystèmes (Al-Hwaiti et al., 2010).

I.11.3. Engrais phosphatés

Comme il n'y a actuellement aucun moyen commercial d'enlever complètement toutes les impuretés pendant le processus de fabrication d'engrais, l'engrais phosphaté contient des quantités variables d'oligoéléments. Par exemple, la concentration finale de Cd dans les engrais ne diffère pas de celle de la roche phosphatée (Aydin et al., 2010). Une comparaison de la concentration des éléments choisis entre l'engrais phosphatés et la roche de phosphate montre que bien qu'il y ait variation liée à la qualité du minerai de phosphate consommé et le processus de production, la concentration des impuretés dans l'engrais phosphaté est 7-60% de celle dans le minerai de phosphate (Tableau I. 5 et 6) (Chen et Graedel., 2015). Ces impuretés entrent dans le sol et la chaîne alimentaire, ce qui génère des risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement. Pérez-López et al., (2010) ont montré que la plupart des éléments traces contenus dans un minerai de phosphate Marocain ayant un facteur de transfert faible au phosphogypse, sont présents entre 2 à 12% dont: As (11%), Cd (12%), Cr (3%), Cu (12%), Fe (9%), Ni (3%), Ti (10%), U (5%), V (2%), Zn (2%), exception pour le Sr (66%), Ce (56%), Y (41%) et Pb (27%).

Par comparaison, le facteur de transfert des éléments à partir de la roche de phosphate dans le phosphogypse pour un échantillon de USA est trouvé dans la gamme 30% à 50% pour Cd, 64% à 100% pour Cu, 20% à 49% pour Zn, 3% à 26% pour Cr et 1% à 100% pour V (Rutherford et al., 1994). En outre, ces valeurs: Zn (30%), U (17%) et Cd (8%) sont trouvées dans le phosphate Syrien (Al-Masri et al., 2004).

Tableau I.5: Les coefficients de transfert des éléments sélectionnés entre de la roche phosphatée au phosphogypse et à l'acide phosphorique (voie humide)

Élément	Coefficients de transfert de minerai de phosphate dans le phosphogypse (%)	Coefficients de transfert de minerai de phosphate dans l'acide phosphorique (%)
Cd	30-60	40-70
Cu	60-100	
Zn	20-50	
Cr	0-30	
V	0-100	70-80
Ra	80	
Th	10-20	80-90
U	30	70
REEs	60-80	20-40
I	5	80-90

Tableau I.6: Comparaison des concentrations (ppm) des éléments choisis entre l'engrais phosphaté et le minerai de phosphate

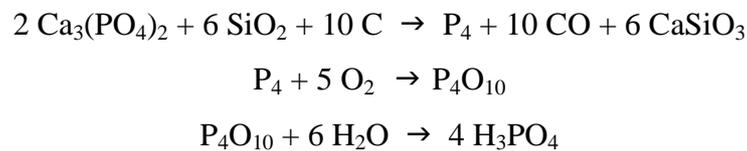
Élément	Concentration dans l'engrais phosphaté (ppm)		Concentration dans la roche de phosphate (ppm)	
	Gamme	Médian	Gamme	Médian
Cd	0-56.8	10.1	0.1-507.0	7.7
Cr	10.4-72.7	29.7	0.6-707.0	85.0
Cu	2.8-182.6	29.2	0.1-769.9	20.0
Zn	8.8-180.6	89.0	1.5-3400	89.2
Ni	7.0-26.9	17.9	0.7-511.0	28.0
Pb	5.1-30.7	12.2	0.3-1770	10.0
La		1000	2.1-8800	246.6
Ce		1000	1.8-4346	167.1
Pr		50	0.3-332.5	38.1
Nd		50	1.1-2202.0	191.0
U		37	0-390	57.0
V		38	0-2800.7	60.0

I.11. Les procédés de fabrication d'acide phosphorique

Il existe deux procédés de fabrication d'acide phosphorique, procédé par voie humide (attaque acide) et procédé par voie sèche (thermique) (Bendada, 2005).

I.11.1. Le procédé par voie thermique

On dispose dans un four électrique équipé d'électrodes un mélange de sable (fondant), de coke (agent réducteur) et de phosphate naturel, à 1500-2000°C. Le phosphore est alors volatilisé; condensé; ensuite oxydé pour obtenir l'anhydride du phosphate puis transformé (hydraté) en un acide phosphorique concentré et très pur. Ce procédé est surtout développé aux Etats-Unis. Il permet d'obtenir un acide caractérisé par une grande pureté mais il nécessite une consommation élevée d'énergie.



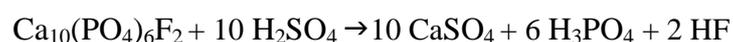
I.11.2. Procédé par voie humide

Le procédé humide utilisé pour la production de l'acide phosphorique comporte trois étapes principales (Schorr et al., 1997):

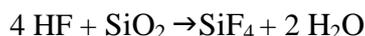
- Acidulation ou attaque de la roche de phosphate par l'acide sulfurique. Il faut noter que dans certains procédés l'attaque est réalisée en utilisant les acides hydrochloriques ou nitriques. Cependant l'acide sulfurique est le plus couramment utilisé. La composition et la pureté de l'acide phosphorique dépendent de la composition de la roche ainsi que de la nature de l'acide utilisé;
- Filtration pour séparer les solides, particulièrement le phosphgypse, de l'acide (30% P₂O₅);
- Concentration, par évaporation, de l'acide filtré pour engendrer une solution de concentration variant entre 52 et 54% en masse de P₂O₅.

L'acide obtenu par voie humide est beaucoup moins pur que l'acide obtenu par voie thermique. Il peut contenir des impuretés organiques et inorganiques telles que: Mg, Pb, Cd, Fe, Cu, Mn, Al, Cr, V,... etc.

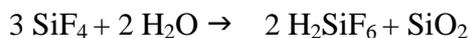
Pour bien suivre ce procédé ainsi que l'origine des impuretés trouvées dans l'acide, il est nécessaire de connaître les réactions chimiques qui ont lieu durant ces étapes. La réaction globale qui a lieu entre la fluorapatite et l'acide sulfurique est exprimée comme suit:



A son tour le fluorure d'hydrogène réagit avec de la silice active présente pour former le tétrafluorure de silicone selon la réaction suivante:

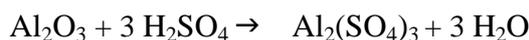
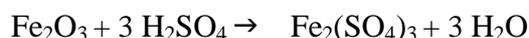


Le SiF_4 peut se volatiliser ou subir une hydrolyse pour donner l'acide fluosilicique, selon la réaction suivante:



Le fluor peut aussi former des composés insolubles tels que le Na_2SiF_6 et le K_2SiF_6 qui précipitent du système. Les composés fluorés peuvent aussi subir d'autres réactions avec d'autres espèces présentes.

L'acide sulfurique réagit aussi avec les oxydes des métaux lourds présents, pratiquement dans toute roche de phosphate. A titre d'exemple, les cas du fer et de l'aluminium peuvent être exprimés comme suit:



I.12. L'utilisation de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est utilisé dans de nombreux secteurs industriels (18%) parmi les quels on peut citer (Perrin et Scharff, 1997):

- La fabrication des engrais et des sels phosphatés notamment avec l'obtention des superphosphates triples et phosphates d'ammonium.
- L'industrie pharmaceutique; pour la production de certains médicaments à base de phosphate.
- La production du tripolyphosphate de sodium qui est la matière première pour la production des détergents.
- L'industrie du textile et de la papeterie.
- Traitements des surfaces métalliques tels que le : décapage, polissage, antirouille.
- Traitement des eaux usées.
- Il est aussi utilisé dans les industries alimentaires, cosmétiques et des peintures.

I.13. Traitement des phosphates

Généralement, les phosphates doivent subir des traitements avant d'être utilisés. Les traitements sont physiques (broyage, calcination, lavage, séchage) et chimiques (attaque du minerai par l'acide sulfurique). L'enrichissement consiste à utiliser les procédés les moins coûteux possibles pour 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 originales et parfois assez complexes. Du plus simple au plus compliqué, on peut distinguer :

- *Le dépoussiérage* (Séchage, Broyage, Criblage) doit être appliqué pour éliminer la fraction plus fine riche en argile;
- *L'enrichissement par flottation*, peut être appliqué à des minerais siliceux ou à des minerais qui contiennent des minéraux carbonatés bien cristallisés (Abouzeid, 2008);
- *Lessivage avec des acides dilués*, est basé sur le fait que la réactivité des minéraux présents dans les phosphates n'est pas la même. Certains minéraux réagissent plus rapidement que d'autres (Ashraf, 2010; Gharabaghi et al., 2010);
- *L'enrichissement par calcination*, le principe de ce processus est l'éliminer la matière organique présente dans les phosphates. Ce procédé est grand consommateur d'énergie (Blazy et Bouhaouss, 2005).

Généralités sur le chrome

II. Le chrome

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français *Nicolas Louis Vauquelin*. Le nom dérive du mot Grec *chroma* qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome. Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du chrome trivalent. Très répandu dans la nature, c'est le 21^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Le chrome fut utilisé au début du XIX^{ème} siècle dans les procédés de pigmentation aux bichromates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Il n'est pas surprenant, compte tenu de toutes ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées de part le monde dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Alors que le chrome en très faible quantité, «à l'état de trace», est essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner de graves dommages pour la santé. Les quantités très importantes de chrome dispersées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes.

II.1. Sources

Le Cr est naturellement présent dans tous les milieux naturels, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants (Tableau I.7). Dans les sols, le Cr issu des roches mères est principalement sous forme trivalente. Le Cr hexavalent est principalement introduit dans l'environnement par les activités industrielles.

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg/Kg avec des valeurs généralement comprises entre 8 et 200 mg/Kg (Shanker et al., 2005; Losi et al., 1994). La teneur en chrome des sols est largement dépendante de leur nature. La concentration moyenne d'un sol est autour de 40 mg/Kg avec des variations entre 10 et 150 mg/Kg (McGrath, 1995).

Tableau I.7: Teneurs en Cr dans différents milieux

Échantillon	Concentration en Cr	Référence
Argiles	150 - 200 mg/Kg	Govindaraju (1984)
Quartz	5 mg/Kg	
Phosphate	0,3 – 460 mg/Kg	Elvers et al., (1991)
Roches sableuses et calcaires	1-120 mg/Kg	Decker et Dosso (2006)
Roches magmatiques	3000 mg/Kg	
Schistes et phosphorites	30-1000 mg/Kg	
Eau douce	0.1-117 µg/l	Shanker et al., (2005)
Eau de mer	0.2 – 50 µg/l	

II.2. Propriétés physiques et chimiques

Le chrome est un métal dur, blanc grisâtre. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe(III) = 0,067 nm, Cr(III) = 0,061 nm, Cr(VI) = 0,044 nm). Sa masse molaire est de 52 g/mole, de masse volumique 7,14 g/cm³, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient au groupe 6 (ou VI-b) de la série des éléments de transition.

L'isotope le plus abondant est le ⁵²Cr. Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de Cr(0) de forme métallique jusqu'à Cr(VI) de forme anionique, mais seules deux formes sont stables dans les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement: le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) (Fandorf, 1995). Ces deux formes du Cr ont une toxicité et des propriétés chimiques différentes.

II.2.1. Le chrome trivalent, Cr(III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Le Cr(III) a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former un nombre de complexes avec des ligands organiques ou non. Parmi les ligands suivants OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ et NO₃⁻, seul OH⁻ se complexe de façon significative avec le Cr(III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Le Cr(III) présent sous forme cationique est stable en conditions réductrices. Dans les conditions physico-chimiques des sols, le Cr trivalent est présent sous plusieurs formes: Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃ et Cr(OH)₄⁻ comme le montre le diagramme de

stabilité de Cr (Figure I.6). Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La forme solide $\text{Cr}(\text{OH})_3$ la plus fréquemment rencontrée aux pH naturels présente une solubilité très faible. Certains composés, notamment des composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent, prévenant ainsi sa précipitation à de faibles valeurs de pH, diminuant de ce fait la mobilité du Cr(III).

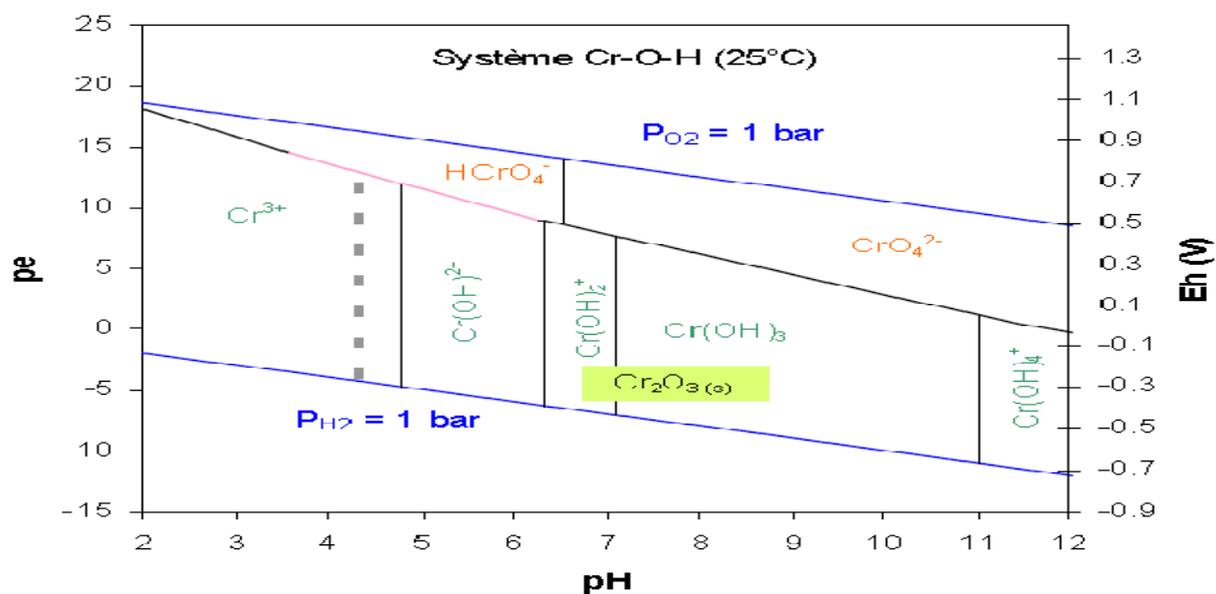


Figure I.6: Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces de Cr dans la solution aqueuse du sol. Le domaine de précipitation de Cr_2O_3 est délimité pour une activité: $(\text{Cr}) = 10^{-6}$.

II.2.2. Le chrome hexavalent, Cr(VI)

Le chrome hexavalent est un puissant oxydant. On le retrouve sous des formes d'oxyanions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- et CrO_4^{2-}) qui sont très soluble dans l'eau et donnent une couleur rouge-orangé à la solution aqueuse. Étant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présents dans les systèmes naturels. Le comportement du Cr(VI) est similaire à celui de l'orthophosphate (Bartlett et Kimble, 1976-II). Il peut se complexer avec des ligands inorganiques tels que les chlorures, les sulfates et les phosphates (CrO_3Cl^- , $\text{CrO}_3\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CrO}_3\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{CrO}_3\text{HPO}_4^{2-}$). Il peut aussi se complexer avec des ligands organiques tels que des acides humiques de haut poids moléculaire (James et Bartlett, 1983).

A la différence du Cr(III), les complexes du chrome sous la forme hexavalente (VI) sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques et constituent ainsi la forme la plus mobile du chrome.

Dans les conditions généralement rencontrées dans les eaux polluées au chrome, l'ion chromate est prédominant. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt que l'ion dichromate.

La spéciation du chrome (VI) et (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de CrO_4^{2-} (chromate) est fortement retenu par les phases minérales chargées positivement au sein des sols, comme l'oxyde de Fe. Le Cr ainsi adsorbé est facilement déplacé par des anions comme les phosphates et les sulfates (Rai et Zacharra, 1988; Fendorf, 1995; Ball et Norstrom, 1998; Becquer et al., 2003). Les phosphates et chromates peuvent être adsorbés de manière similaire. Le bichromate peut être bien fixé comme H_2PO_4^- ou rester soluble comme HCO_3^- , Cl^- ou NO_3^- . Les mécanismes de fixation du Cr(VI) sont moins bien connus que pour PO_4^{3-} . L'augmentation de pH diminue l'adsorption du Cr(VI) car il y a moins de charges de surface positives et la vitesse de réduction en Cr(III) est plus faible (James et Bartlett, 1983). Pour des pH basiques, le Cr(VI) est très peu retenu (Amacher et al., 1988). Kpombrekou et Tabatabai (1994) ont montré que les acides organiques à faible poids moléculaire peuvent accroître la concentration du phosphore dans le sol par des mécanismes de complexation et d'échange. Plusieurs chercheurs ont associé la solubilisation des phosphates à une baisse de pH du milieu (Hedley et al., 1990; Hinsinger, 2001). Bhumbla et Keefer (1994) ont également observé une forte adsorption compétitive des phosphates sur les oxydes de fer amorphe ainsi qu'une affinité plus grande des phosphates pour les oxydes d'Al.

Les solides du Cr(VI), sauf le BaCrO_4 , sont solubles à l'intérieur des conditions existant dans les sols. L'adsorption du Cr(VI) par les argiles, les sols et les matériaux naturels des aquifères va de faible à modérée dans les conditions typiques de pH de la nappe phréatique, par exemple pH 6,8. À un pH $>8,5$, le Cr(VI) est totalement mobile et peut facilement être lessivé du sol vers la nappe phréatique. Le Cr(VI) peut être stabilisé dans le profil du sol par la réduction en Cr(III) relativement immobile ou par l'adsorption aux minéraux solides. Toutefois, le Cr(VI) qui n'est pas adsorbé ou réduit en Cr(III) demeure fortement mobile dans le profil du sol.

Dans les sols naturels, le Cr(III) se trouve souvent en insertion dans des minéraux. Il peut par exemple se trouver dans le site octaédrique des argiles et autres phyllosilicates. Dans les sols volcaniques, il a été montré que le Cr(III) se trouvait dans les olivines sous forme de Chromite (Doelsch et al., 2006). Ce minéral peu altéré résiste à la formation des sols (altération de la roche mère).

L'adsorption du Cr(III) sur les oxyhydroxydes de Fe est fonction du pH et maximal à pH=4 (Leckie et al., 1984; Stumm et Sulzberger, 1992). Le Cr (III) est sorbé à la surface des oxydes de Fe par la formation de complexes de sphère internes (Manceau et Charlet, 1992). De plus le Cr (III) présente une forte énergie de stabilisation lorsqu'il est intégré dans un réseau cristallin, rendant les phases porteuses substituées en Cr plus stables. Ainsi, le Cr(III) associé à ces oxydes est considéré comme non disponible dans l'environnement de surface. En revanche, en présence de ligands organiques, le Cr(III) peut former des complexes organiques solubles, pouvant augmenter sa disponibilité et mobilité au sein des sols (James et Bartlett, 1983; Fendorf, 1995).

Les solides du Cr(III), comme l'oxyde de Cr(III) (Cr_2O_3) et les complexes phosphatés de Cr(III), sont pratiquement insolubles à des pH >4 et n'ont donc pas tendance à être lessivés de la matrice du sol vers la nappe phréatique (Calder, 1988). Excédant rarement $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, le Cr(III) constitue un très faible pourcentage du chrome total retrouvé dans les eaux souterraines naturelles et contaminées.

Le comportement du chrome (VI) et (III) et l'inter-conversion entre les deux formes peut être mieux comprise si l'on considère les propriétés environnementales du chrome.

II.3. Comportement du chrome dans le sol

Le chrome est connu pour intervenir dans différentes réactions chimiques et biologiques qui peuvent modifier sa spéciation et par conséquent son comportement dans l'environnement. Il peut y avoir oxydation du chrome (III) ou réduction du chrome (VI).

Oxydation du chrome trivalent

L'oxydation du Cr(III) est favorisée par des conditions acides (Bartlett et James, 1979; Bartlett, 1986; Fendorf et al., 1992). Ce comportement est attribuable à la solubilité accrue du Cr(III) à des pH plus faibles, ce qui permet un contact accru avec les agents oxydants (Bartlett, 1991).

L'oxydation du chrome (III) est moins courante car elle exige la présence d'un couple de potentiel redox plus élevée que celui du couple Cr(VI)/Cr(III) (Rai et al., 1989). Les agents oxydants typiques incluent l'oxygène dissous et les oxydes de manganèse.

L'oxydation de Cr(III) par l'oxygène dissous est trop lente pour être considérée comme significative (Schroeder et Lee, 1975; Eary et Rai, 1987).

Il est généralement admis que l'oxydation du Cr(III) ne se produit pas dans les sols. Toutefois il apparaît qu'une fraction du chrome (III) présent dans un sol puisse être oxydée en

présence d'oxyde de manganèse (Losi et al., 1994). Le Cr(III) doit être sous une forme mobile pour subir une oxydation sur les surfaces des oxydes de manganèse (Bartlett, 1991). La réaction est dépendante du type d'oxydes de Mn: plus l'oxyde est riche en Mn(IV) plus l'oxydation semble efficace (Kim et al., 2002). La réaction est également dépendante du pH de la suspension. Elle est maximale à pH=5 et diminue lorsque le pH augmente. A des pH inférieur à 5, Cr(III) est présent sous sa forme cationique et peut s'adsorber sur les sites échangeurs de cations. Enfin comme attendu, la concentration en Cr(III) disponible est un paramètre clé (Fendorf et Zasoski, 1992; Oze et al., 2007).

Enfin, l'oxydation du Cr(III) est limitée voire nulle en présence d'acide carboxylique (citrique et salicylique) (Johnson et Xyla, 1991; Nakayama et al., 1981). En effet, en présence de substances organiques, le Cr(III) étant rapidement complexé par ces derniers, l'oxydation n'est pas possible (Kozuh et al., 2000; Puzon et al., 2005).

La présence d'Al(III), de Fe(III) et d'autres éléments peuvent retarder et même empêcher l'oxydation du Cr(III) par précipitation de Fe(OH)₃ ou Al(OH)₃ à la surface du Mn (Amacher et Backer, 1982, Fendorf et al., 1993). Bhumba et Keefer (1994) ont également observé une forte adsorption compétitive des phosphates sur les oxydes amorphes ainsi qu'une affinité plus grande des phosphates pour les oxydes d'Al.

Bartlett et James (1988) ont réalisé des expériences montrant que le Cr(III) se complexe avec des composés à faible masse moléculaire comme les acides citriques et fulviques. L'ajout de chaux ou de P diminue probablement la fraction de Cr(III) complexé avec des chélates organiques, lui permettant de se convertir en hydroxydes ou phosphates (Bartlett et Kimble, 1976-I). Lié à ces complexes organiques, le Cr(III) peut rester soluble dans l'eau jusqu'à des pH de 7-7,5 par rapport à ses formes cationiques. Notons que les calculs d'espèces du Cr(III) et de leurs concentrations sont compliqués par des vitesses d'échange très lentes avec les ligands (Mertz, 1969).

Réduction du chrome hexavalent

Le Cr(VI) peut être réduit en présence de nombreux constituant du sol: incluent le pH du sol, la matière organique, sulfures et les minéraux contenant du fer ferreux Fe(II). Le fer (II) semble être le plus important des réducteurs possibles du Cr(VI) dans l'environnement. Pour les minéraux composés de Fe(II) tels que Fe(OH)₂, FeS ou FeS₂ (présents dans les systèmes aérés), la réaction de réduction peut se faire à l'interface solide/liquide (Fendorf, 1995).

Le pH est le facteur le plus important, la réduction étant plus efficace à pH acide, puisque la disponibilité en Fe(II) est plus importante (Zayed et Terry, 2003). Plusieurs études ont démontré que la réduction du Cr(VI) augmente avec la diminution du pH du sol (Bloomfield et Pruden, 1980; Bartlett, 1991; Eary et Rai, 1991). Le pH du sol affecte le degré de charge positive et négative sur les surfaces des colloïdes du sol, influençant directement la disponibilité des donneurs d'électrons tels que la matière organique et les ions ferreux (Bartlett et James, 1988). Rai et al., (1989) ont conclu que les solutions acides du sol augmentent la libération d'ions de fer divalent Fe(II) à partir des minéraux du sol, ce qui augmente la réduction du Cr(VI).

La matière organique naturelle (acides humiques ou fulviques) contenue dans les sols ou dans les eaux est également susceptible de réduire le Cr(VI) (James et Bartlett, 1983; Alloway, 1995). L'action réductrice de la matière organique sur le chrome est également plus rapide et plus importante à pH acide (Eary et Rai, 1989, 1991). Les acides fulviques sont de meilleurs réducteurs que les acides humiques parce qu'ils sont moins sensibles à l'inhibition par le Cr(III) et que leur potentiel standard (0,5V) est plus faible que celui des acides humiques. Il semble que la vitesse de réduction du Cr(VI) par les acides fulviques et humiques soit modifiée par la présence de Fe(III). En fait, en présence de Fe(III), deux phénomènes pourraient se produire: le premier serait la réduction plus rapide du Fe(III) en Fe(II) par les acides humiques. C'est le Fe(II) formé qui réduirait le Cr(VI). Le deuxième serait la formation de complexes FeCrO_4^+ qui iraient en surface des substances humiques où la réaction de réduction aurait lieu (Palmer et Wittbrodt, 1991).

Les sulfures solubles provenant de la décomposition de la matière organique ou de la réduction des sulfates peuvent réduire le Cr(VI) (Schroeder et Lee, 1975). La vitesse peut être encore plus rapide en présence de Fe^{3+} . En effet ces ions peuvent être réduits par les sulfures en Fe^{2+} qui peuvent à leur tour réduire le Cr(VI). Dans ce cas, les deux réactions faisant intervenir les sulfures et les ions ferreux et ferriques sont beaucoup plus rapides que la réaction entre les sulfures et le Cr(VI).

II.4. Toxicité du chrome

La toxicité de chrome dépend de sa concentration totale ainsi que de son état d'oxydation. Il est donc essentiel de considérer ces deux paramètres afin d'évaluer correctement la toxicité du Cr. Il ne devient toxique pour la faune et la flore qu'à teneur élevée. La faible toxicité du Cr^{3+} est liée à sa faible biodisponibilité. Le Cr^{3+} est rarement dissout et il ne traverse pas facilement les membranes cellulaires (Kumaresan et Riyazuddin, 1999; Murray et al., 2005).

Les manifestations toxiques du chrome sont attribuées à la forme hexavalente qui provoque diverses conséquences sur la santé, même à de faibles concentrations. Les principales nuisances provoquées par le chrome hexavalent sont les phénomènes allergiques, les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac, problèmes respiratoires, système immunitaire affaibli, dommage au foie et aux reins et provoquer des cancers (Mohanty et al., 2005; Alexceff et al., 1989). La toxicité du chrome (VI) vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés de puissant oxydant. Le principal mécanisme de défense de l'organisme vis-à-vis des effets de Cr(VI) est la réduction de celui-ci en Cr(III).

➤ **Chez l'homme**

Le chrome sous la forme trivalente et à l'état de trace est connu comme étant un élément essentiel à l'organisme, et intervient dans diverses réactions biochimiques du métabolisme des protéines, des glucides et des lipides (Pantsar-Kallio et al., 2001). Les carences en Cr(III) induisent une augmentation des concentrations d'insuline circulante, une hyperglycémie, une hypercholestérolémie, une augmentation des graisses corporelles, une diminution de la fertilité, un raccourcissement de l'espérance de vie (Pichard et al., 2005). L'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées (Otabbong, 1990; Suchubert et al., 1997; Norseth, 1981). L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux (Schubert et al., 1997). Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Les tests de toxicité effectués, sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme (Richard et Bourg, 1991). Les concentrations les plus fortes en chrome ont été trouvées dans les canaux lymphatiques et les poumons, suivis de la rate, du foie et des reins (Janus et El-krajnc, 1990). On a observé des concentrations en chrome décroissantes avec l'âge dans les tissus à l'exception des poumons (Barceloux, 1999).

➤ **Chez les plantes**

Le Cr est un élément non essentiel et toxique pour les plantes (Zayed et Terry, 2003; Shanker et al., 2005). Son effet toxique sur les plantes dépend de son degré d'oxydation, le Cr(VI) étant plus toxique que Cr(III) (Ma et Hooda, 2010).

Cette toxicité a notamment été démontrée à différents degrés et étapes du stade de croissance et développement des plantes. Le chrome, dans un sol neutre ou basique, sera plus disponible vis-à-vis des plantes que dans un sol acide (INERSI, 2004). La concentration en Cr des végétaux est principalement contrôlée par sa teneur en solution dans le sol. Cependant, plusieurs auteurs ont rapporté que les teneurs en éléments dans les tissus des plantes varient avec la concentration et la forme auxquelles la plante est exposée (Jackson et al., 1991; Blake et al., 1987; Nakada et al., 1979). Le Cr engendre une diminution de croissance et de développement des végétaux et modifie la capacité de germination des grains (Srivastava et al., 1999). Des concentrations de Cr(VI) de 0.5 mg L^{-1} en solution et de 5 mg Kg^{-1} dans le sol se sont révélées toxiques pour la plantes (Turner et Rust, 1971, Huang et al., 2009).

La toxicité de Cr(III), à forte concentration, est due essentiellement à sa capacité à se lier avec des composés organiques, ce qui conduit à une altération du métabolisme (inhibition de l'activité enzymatique). Cr(III) a également la capacité de générer des espèces possédant un oxygène actif, ce qui conduit alors à un stress oxydatif (Mei et al., 2002). Cette phytotoxicité inclut la chlorose, une croissance réduite, des feuilles recourbées et décolorées, et des systèmes racinaires peu développés (Singh et al., 2013; CNRC, 1981). Plusieurs études ont démontré que les racines contiennent des concentrations plus élevées de chrome que les tiges, les feuilles et les graines (Kabata-Pendias et al., 1992; Zayed et Terry, 2003). L'accumulation du Cr au sein des vacuoles des cellules racinaires pourrait expliquer son immobilisation dans les racines, et diminuer sa toxicité (Shanker et al., 2005). Étant donnée cette forte immobilisation dans les racines, les biologistes envisagent une réduction rapide du Cr(VI) en Cr(III), au sein des cellules associé à la production de radicaux libres et le stockage du Cr(III) au sein des vacuoles (Chandra et al., 2009; Shanker et al., 2005; Chatterjee et Chatterjee, 2000).

En effet, Kleiman et Cogliatti (1998) ont mis en évidence, que Cr(III) est toxique pour le blé et le sarrasin uniquement à forte concentration, soit 26 mg L^{-1} , tandis que Cr(VI) est toxique à des concentrations plus faibles, soit $0,52 \text{ mg L}^{-1}$. Cary et al., (1977 a, b) ont montré qu'il ya une meilleure translocation du chrome vers la tige à partir d'une solution de Cr(VI) qu'avec une solution de Cr(III). Selon Crevantes et al., (2001), l'absorption du Cr(VI) par les racines se fait par transport actif, c'est-à-dire il implique le co-transport d'anions comme les sulfates, alors que l'absorption du Cr(III) est probablement un transport passif de Cr(III) associé à des composés organiques (Srivastava et al., 1999).

CHAPITRE II
ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

*Mobilité des métaux dans
les sols*

Les interactions entre les polluants métalliques et le sol peuvent être étudiées en considérant les différents mécanismes et constituants responsables de la rétention. Cette démarche permet d'établir une répartition des polluants entre la phase solide et la phase liquide, et donc d'évaluer la mobilité et la biodisponibilité des polluants dans le sol.

La **mobilité** par définition désigne l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment du sol à un autre. La **biodisponibilité** désigne la capacité d'un élément présent dans le sol, à être absorbée par un être vivant. Lorsqu'il s'agit des plantes, on parle de phytodisponibilité (Baize et Tercé, 2002).

La mobilité d'un métal donné dépend du type de sol, de sa texture, et des paramètres qui affectent les interactions des métaux avec ce sol. Il s'agit principalement du pH, de la teneur en carbonates, de la teneur en matière organique et du potentiel rédox. Elle dépend également de la nature de la contamination et des conditions environnementales (Sahuquillo et al., 2003).

I. Méthodes d'évaluation de la mobilité des métaux dans les sols

I.1. Extraction séquentielle

La connaissance des teneurs totales en métaux est nécessaire mais elle n'est cependant pas suffisante pour évaluer leur mobilité potentielle et les risques environnementaux qui en découlent. La prévision de ces risques est étroitement liée aux formes physico-chimiques sous lesquelles les métaux sont présents, c'est-à-dire à leur spéciation.

Par l'emploi d'une procédure séquentielle, les polluants métalliques présents dans le sol peuvent se distribuer dans les différentes fractions suivant leur solubilité et leur mobilité, définissant ainsi leur spéciation (Rauret, 1998).

La **spéciation** est la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol et de l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence, etc). Dans les schémas séquentiels, l'utilisation des extractants avec une capacité d'extraction croissante peut être intéressante pour déterminer les distributions chimiques des éléments polluants. Les réactifs sont choisis en fonction de leur sélectivité vis-à-vis de certaines formes physico-chimiques particulières (Ariza et al., 2000).

La procédure la plus couramment utilisée pour l'étude de la répartition des métaux liés aux sols est celle de Tessier et al., (1979) et de nombreux protocoles en découlent jusqu'à celui du BCR (Bureau communautaire des références) établi en 1993 (Ure et al., 1993).

La fraction mobile et biodisponible

Les fractions à extraire sont la fraction hydrosoluble, la fraction échangeable et la fraction carbonatée. Le choix des réactifs a été fait en fonction de la nature et de la composition des échantillons étudiés.

La fraction hydrosoluble: l'échantillon est mis en agitation avec de l'eau ultra pure avec un rapport 1/10 pendant une heure; la quantité d'éléments métalliques extraite représente la fraction la plus mobile.

La fraction échangeable: c'est la fraction des éléments qui interagissent rapidement avec la solution du sol représentée par les éléments adsorbés sur les surfaces minérales par des liaisons non spécifiques comme les attractions électrostatiques (Yong et al., 1993). La fraction échangeable est couramment extraite par des solutions salines à pH du sol ou à pH 7 ; il s'agit de provoquer l'échange des éléments retenus à la surface des solides étudiés par un ion introduit de façon largement excédentaire dans la solution. Les solutions les plus classiquement employées sont les suivantes: des nitrates de Ca, Na, Mg, NH₄, des chlorures de Ca, Na, Ba, Mg, des carbonates et des sulfates. Selon Lebourg et al., (1996), les réactifs les plus fréquemment utilisés sont: CaCl₂, NaNO₃ et NH₄NO₃.

Les deux fractions hydrosoluble et échangeable sont souvent faibles et inférieures aux limites de détection analytiques mais elles présentent un intérêt environnemental important.

La fraction carbonatée: elle concerne les éléments métalliques précipités avec les carbonates. Plusieurs réactifs sont utilisés dans la littérature afin d'attaquer cette fraction. C'est d'abord l'acide acétique avec l'acétate de sodium qui est utilisé comme tampon. Cette extraction se fait à pH 5 ou 5,5. Le pH le moins agressif vis-à-vis de la matière organique selon Han et Banin (1995) est le pH 5,5. L'efficacité de cette extraction a été étudiée par Tessier et al., (1979) et Han et Banin (1995) qui ont montré qu'une seule extraction est souvent incomplète pour les sols très riches en carbonates et proposent une deuxième extraction.

La fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse « **fraction réductible** » est libérée dans des conditions réductrices. Le réactif, le plus souvent utilisé est le chlorure d'hydroxylamine en milieu acide à 96°C afin de favoriser la réaction. L'ajout d'acide acétique permet d'éviter la réadsorption des cations métalliques sous forme de fraction échangeable.

La fraction oxydable: La matière organique est une fraction susceptible de complexer les métaux. Cette fraction est sensible aux conditions oxydantes d'où une attaque par un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide nitrique à 86°C. Comme pour la fraction réductible,

l'attaque se fait en présence d'acétate d'ammonium car il possède un pouvoir complexant important afin d'éviter la réadsorption des cations métalliques.

La fraction résiduelle: Elle est relative aux métaux qui sont contenus dans la structure cristalline des minéraux primaires et secondaires. Cette fraction est déterminée par une attaque totale par un mélange d'acides forts (HF/HNO₃/HCl) dans les mêmes proportions que pour la minéralisation.

I.1.1. Limites et inconvénients de l'extraction séquentielle

Malgré les nombreux travaux concernant la spéciation des éléments traces métalliques, il est difficile de pouvoir comparer les résultats obtenus à partir des différents protocoles. En effet, les protocoles sont très nombreux, l'ordre d'extraction des différentes phases varie largement, comme le temps de mise en œuvre des extractions, les concentrations des réactifs, les rapports solide/solution, la multitude des réactifs pour une phase donnée.

De plus, les réactifs utilisés pour une fraction donnée ne sont pas spécifiques; il y a souvent dissolution incomplète de celle-ci et dissolution plus ou moins poussée d'autres phases (Han et Banin, 1995). Au cours des extractions les éléments mis en solution peuvent être réadsorbés, c'est pourquoi certains auteurs ont essayé d'introduire un complexant afin de prévenir la réadsorption des métaux et améliorer ainsi le rendement de l'extraction.

La complexité des protocoles et la non spécificité des différents extractants utilisés a poussé les scientifiques à chercher des protocoles moins lourds et plus directs que les extractions séquentielles tels que les extractions sélectives. Pour cette étude nous avons jugé judicieux d'appliquer les extractions sélectives suivies d'une analyse des résidus solides des différentes fractions.

I.2. Extraction simple

Dans les procédures avec un seul extractant, seule la fraction potentiellement disponible aux plantes est ciblée. Différents réactifs d'extraction ont été utilisés, soit des complexants (EDTA, DPTA, ..) soit des sels (MgCl₂, BaCl₂, CaCl₂, KNO₃, NaNO₃, ...) ou des acides dilués (HCl dilué, CH₃COOH, ..) (Ure, 1996). Plusieurs chercheurs ont démontré que les teneurs extraites par ces électrolytes présentent une bonne corrélation avec la quantité assimilée par les plantes tests (He et Singh, 1995; Rada, 1996; Boukhars, 1997). Cependant, l'utilisation d'extractants seuls ne peut être utile que pour évaluer la biodisponibilité des métaux, et elle ne fournit pas les informations nécessaires pour comprendre les mécanismes responsables des augmentations ou des diminutions de l'extractabilité des métaux.

Les avantages de cette extraction par rapport aux extractions séquentielles sont:

- Chaque extraction concerne l'échantillon total permettant de s'affranchir de possibles changements de la spéciation d'un élément au cours des étapes successives d'extraction et de rinçage et des risques de contamination de l'échantillon par l'utilisation successive de réactifs;
- Le protocole de manipulation est moins contraignant; en effet, lorsqu'un problème apparaît au cours d'une extraction, tous les résultats d'un même échantillon de sol ne sont pas perdus comme dans le cas des extractions séquentielles.

*Les techniques d'élimination
des métaux des sols*

Dans cette partie ont décrit quelques différentes techniques d'élimination des polluants métalliques ainsi que leurs spéciations géochimiques.

Peng et al., (2015) ont adapté une extraction séquentielle pour identifier la distribution des métaux dans les résidus solides de la combustion (cendre) pendant le traitement des déchets solides municipaux. Les résultats montrent que le métal le plus volatil et/ou partiellement vaporisé établirait des possibilités de lixiviation plus élevées. La principale forme du Cd et Pb est hydrosoluble et échangeable, respectivement. Le Cr est plus stable que les autres métaux dû au pourcentage élevé dans la phase résiduelle.

La spéciation des métaux dans les solides limités par les extractions chimiques, récemment plusieurs auteurs se sont appuyés sur la comparaison des résultats d'une méthode chimique et spectroscopique. La corrélation entre l'analyse XANES (Spectroscopie d'Absorption des rayons X) et l'extraction séquentielle peut avoir comme conséquence une classification plus fiable de métal qui peut être employée pour élucider les mécanismes de la migration et de la bioaccumulation de métal dans les sols et les écosystèmes.

Kraal et al., (2015) ont caractérisé la forme de P dans des sédiments marins par deux méthodes: chimique et spectroscopique (XANES). La méthode proposée par **(Ruttenberg, 1992)** qui définit 5 phases : (1) échangeable-P, (2) Fe associé au P, (3) authigène, biogénique et CaCO₃ lié au P, (4) détritique P et (5) organique P. Les principales phases portant le P quantifié par extraction séquentielle sont: Fe associé au P, Ca-P et le P lié à la matière organique. Les résultats montrent une bonne concordance entre Fe-P et Ca-P déterminés par les deux méthodes ainsi une fiabilité d'extraction séquentielle.

Eriksson et al., (2015) ont évalué les changements de la spéciation de P (déterminer comment P ajouté a été lié) en raison de la fertilisation à long terme de certains sols agricoles suédois. Les résultats d'analyse spectroscopie (XANES) indiquent que dans les sols non fertilisés, P est principalement lié comme phosphate Ca (principalement apatite) et adsorbé sur les (hydr) oxydes d'Al et Fe dans la fraction argileuse. Dans les sols avec > 2% de carbone organique, P organique a été également indiqué. Après la fécondation, à long terme, P digestible à l'acide et adsorbé sur les phases (hydr)oxyde d'Al augmente.

Hsu et al., (2015) ont étudié la spéciation du Cr dans un cambouis et un sol arable en utilisant une extraction séquentielle **(Tessier et al., 1979)** et par analyse spectroscopique (XANES) ce dernier classifie l'espèce de Cr en basant sur sa forme moléculaire. La comparaison quantitative des résultats montrent une bonne corrélation pour le Cr(III) adsorbé sur les

hydroxydes de Fe et la fraction réductible, et le Cr(III) complexé avec l'acide humique et la fraction oxydable. Une faible corrélation est obtenue ($R^2 = 0.32$) entre le Cr associé au silicate et la fraction résiduelle dont la limite de détection de l'analyse XANES pour déterminer les espèces de Cr plus de 3% de la teneur totale donc plus de 10 mg.Kg^{-1} .

Digestion par Ultrason (US)

Une digestion assistée par ultrasons (DUS) a été utilisée pour l'analyse élémentaire de nombreux matériaux particuliers tels que le sol contaminé, cendres volantes de charbon, la poussière des rues, des échantillons biologiques, des matières végétales et les sédiments. Il a été rapporté que l'exposition d'échantillons solides à ultrasons peut conduire à des changements dans leur morphologie structurale de surface. Les principaux avantages de l'ultrason par rapport aux autres méthodes sont la vitesse de digestion, la capacité de traitement élevée de l'échantillon et une faible consommation de réactifs.

El-Sheikh et al., (2013) ont effectué une digestion par ultrason sur un minerai de phosphate (*Jordanie*), en testant différents acides (HNO_3 , HCl , CH_3COOH , acide citrique). Les résultats montrent une extraction maximale du Cr avec une masse très importante de phosphate (300 mg) est obtenue avec HNO_3 à 4 M après 15 min de sonication.

Wang et al., (2015) ont réalisé une extraction chimique à l'acide citrique en combinaison avec ultrasonication pour éliminer les métaux lourds des boues industrielles. À une concentration en acide citrique de 0,2 M assistée par ultrasons pendant 20 min, les rendements d'élimination de Zn, Ni, Cr et Cu ont atteint 53.5%, 40.2%, 35.4% et 13.1%, respectivement. Les résultats de fractionnement montrent que le Zn, Ni et Cr extraits proviennent principalement des fractions solubles, réductibles et oxydables, et Cu provient des fractions oxydables et réductibles. La présence de Fe^{3+} , Al^{3+} et Ca^{2+} a amélioré l'efficacité de l'extraction du cuivre à partir de la boue de manière significative.

Adsorption

Taghipour et Jalali (2015) ont étudié l'effet des minéraux argileux et des nanoparticules sur la répartition du Cr dans un sol contaminé (*Hamadan, Iran*) par la perte en cuivre. Les résultats d'extraction séquentielle montrent que le Cr est associé à la fraction résiduelle est 56%, suivi par la fraction échangeable de 15.7%. En comparaison avec la zéolite, l'ajout de bentonite a causé plus de réduction de la fraction labile. Les zéolites présentent une surface spécifique élevée et peuvent efficacement adsorber les cations sur leurs surfaces. En outre, chaque cristal de bentonite a une large charge négative nette située à l'intérieur du cristal.

Ainsi, pour neutraliser les charges de surface, les cations ont tendance à être attirés par la surface des minéraux. Les nanoparticules sont des adsorbants efficaces pour l'extraction du Cr, la teneur de Cr dans la fraction échangeable diminue de 15% à 6% avec TiO_2 et MgO .

Han et al., (2015) ont adapté une extraction séquentielle (Tessier et al., 1979) pour explorer les répartitions du Cr (total) et du Cr (III) dans des scories de manganèse. Un Nano- TiO_2 a été employé pour concentrer et éliminer du Cr (III) des scories de manganèse. Les résultats expérimentaux ont prouvé que les répartitions de Cr (total) et le Cr(III) ont la même tendance dont la fraction résiduelle [Cr(total) 88.7%, Cr(III) 86.71%], oxydes Mn-Fe [Cr(total) 5.16%/Cr(III) 6.47%], échangeable [Cr(total) 3.93%, Cr(III) 4.29%], lié à la matière organique [Cr(total) 1.88%, Cr(III) 2.20%] et lié aux carbonates [Cr(total) 0.35%, Cr(III) 0.33%].

El-Sheikh et al., (2013) ont utilisé une phase solide d'extraction (nanotubes à multiples parois de carbone) comme adsorbant pour séparer et quantifier le Cr^{3+} dans une solution récupérée après une digestion acide d'un échantillon de phosphate. À $\text{pH}_{\text{optimale}}$ 9, le taux de recouvrement de Cr^{3+} est plus de 95%, le Cr^{3+} est retenu plus que le Cr^{6+} .

Suanon et al., (2016) ont récupéré des métaux à partir de lixiviat d'acide citrique par précipitation d'hydroxyde. Les résultats montrent qu'à pH 5.5 le Cr commence à précipiter, jusqu'à pH 7.5 et que 86,7% de Cr ont été récupéré. Une meilleure récupération de Co et Cu est apparue à pH 8.5 et pour Cd, Zn et Ni à pH 9.5. L'acide citrique exerce une remarquable influence sur la dissolution du P.

Il est connu depuis longtemps en milieu acide, et sur les sols pauvres en matière organique, que le fer se combine à l'acide phosphorique pour donner des phosphates ferriques insolubles et non assimilables. **Hodomihou et al., (2011)** ont reporté que l'application des doses croissantes du phosphate naturel mènent à une atténuation de la toxicité ferreuse. L'utilisation de 120 kg de phosphate naturel par hectare est révélé la plus efficace.

Extraction chimique

Roselli et al., (2010) Une extraction séquentielle (Tessier et al., 1979) est adaptée pour évaluer la quantité maximale extractible des radionucléides (U, Pb, Po) contenant dans 3 échantillons d'engrais phosphatés. L'ordre de solubilité et disponibilité de ces radionucléides est: $\text{Pb} > \text{Po} \geq \text{U}$. Une basse disponibilité du Pb et Po implique que leur présence dans l'environnement n'est pas dangereuse pour la voie d'ingestion. **Al-Hwaiti (2014)** ont étudié la mobilité des métaux contenus dans un minerai de phosphate de Jordanie par une extraction séquentielle de 5 étapes (Tessier et al., 1979).

La spéciation du Cr montre une distribution majoritaire dans la fraction résiduelle (80-85%), les quantités transférées à l'environnement sont associées à la fraction échangeable (>5%) et hydrosoluble (0,15-0,5%). **Suanon et al., (2016)** ont estimé la répartition des métaux dans une boue d'épuration. Une extraction séquentielle (**Aikpokpodion et al., 2013**) comprenant 6 fractions a été adaptée. Les résultats obtenus ont montré que la fraction disponible représente environ: 50, 30, 35, 25, 30 et 32,5% pour Cd, Co, Cu, Zn, Ni et Cr, respectivement. **Zhang et al., (2012)** propose que l'acide polyépoxy-succinique l'agent de lixiviation le plus efficace pour la mobilisation de Cr. L'efficacité d'extraction du Cr diminue avec l'augmentation du pH ainsi avec la diminution de la concentration de l'acide. L'acide polyépoxy-succinique a plus d'avantage biodégradable. **Suanon et al., (2016)** rapporté qu'une meilleure affinité des métaux est développée avec l'acide glutamique que le citrate. À pH 3.3, pendant un temps de contact suffisant environ 6 h, l'efficacité d'extraction a pu être classée comme suit: Cr > Ni > Co > Zn > Cd > Cu. Le constant de stabilité de complexe pour un rapport molaire acide/métal (1/1) est établie comme suit: Cu (13.1) > Ni (10.9) > Co ≈ Zn (10) > Cd (9.1).

Phytoextraction

La carotte est l'un des légumes consommés dans le monde, il a été recommandé par l'USEPA comme un bio-marqueur pour l'évaluation de la toxicité de l'écosystème terrestre. **Ding et al., (2014)** ont reporté que l'addition du Cr (sel soluble CrCl_3) dans le sol influe directement le rendement de croissance des carottes et peut augmenter la prise de Cr.

Gil-Cardesa et al., (2014) ont montré la possibilité d'assimilation du Cr par les plantes cultivées dans une zone industrielle et urbaine en Argentine. La teneur du Cr total était plus élevée que la valeur limite permise ($250 \mu \text{Cr/g sol}$) pour les secteurs résidentiels en Argentine. La quantification du Cr total dans les deux plantes (*Ricinus communis* et *Conium maculatum*) montre que la concentration du Cr accumulé dans les racines est plus élevée que dans les pousses.

La plante *Vétiver* est fortement tolérante aux taux élevés des métaux lourds dans le sol, et qu'elle est capable de stabiliser les métaux tels que le plomb, l'arsenic et le cadmium dans les racines. **Banerjee et al., (2016)** ont reporté que le pH acide du sol a favorisé l'accumulation élevée d'Al, Fe et Cr dans les racines.

Karak et al., (2014) ont indiqué qu'une application croissante d'un compost de déchets solides comme fertilisant contribué à une accumulation du Cr dans les diverses parties de la plante (Thé). Cependant, aucun symptôme de toxicité de Cr n'est observé à aucune plantes avec la plus grande dose.

Chen et al., (2014) ont réalisé une étude sur des sols autour des secteurs de production des batteries, qui engendre une contamination, pour évaluer les risques sanitaires auxquels sont exposés les habitants par l'intermédiaire de la consommation des légumes. La teneur moyennes des métaux lourds dans les sols suivaient l'ordre suivant : Cr > Cd > Pb. Les teneurs du Cr dans les parties comestibles sont plus élevées, elles dépassent le seuil (0.1 mg kg^{-1}) (WHO/EU, 1983). Le moyen estimé à la prise quotidienne du Cr, Cd et le Pb par l'intermédiaire de la consommation de nourriture des légumes était 0.011 , 1.65×10^{-4} and $1.84 \times 10^{-4} \text{ mg kg}^{-1}$ du poids corporel par jour, respectivement, qui étaient moins élevées que les teneurs recommandées par [Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives](#), indiquant que le risque sanitaire potentiel de l'exposition au Cr, Cd et Pb par l'intermédiaire de la consommation végétale à la population locale autour de ce secteur de production de batterie pourrait être négligeable.

*Spéciation du chrome dans
l'environnement*

III.1. Introduction

La volonté de préserver l'environnement et les ressources naturelles pour les générations futures est devenue un enjeu mondial, en raison de la diversité des polluants et des dommages causés sur les milieux naturels. Les tentatives de remédiation des sols pollués passent par la connaissance des propriétés physico-chimiques du polluant et de son devenir dans l'environnement. Les risques de diffusion de ces polluants dans les sols contaminés et dans les eaux de surface doivent être évalués afin de prendre les mesures adaptées. La migration des polluants métalliques dépend essentiellement de la capacité de ces éléments à interagir avec les matériaux présents naturellement dans les sols (organiques et inorganiques), de leur solubilité et de leur spéciation en solution (répartition des espèces solubles).

Les réactions aux interfaces jouent un rôle très important dans le devenir des métaux dans la géosphère. L'adsorption à la surface des minéraux, la complexation avec des molécules dissoutes et la précipitation constituent l'essentiel des processus. Elles peuvent être des facteurs importants de rétention et dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels: la concentration en métal; les propriétés du minéral (la surface spécifique, les densités et propriétés acido-basiques des groupes fonctionnels à la surface); la solution au contact du minéral, qui influe notamment par son pH et sa force ionique et sa composition..... Les composés organiques dissous jouent un rôle déterminant sur ces phénomènes de transport. Certains agents complexants peuvent modifier la spéciation du métal. Les réactions intervenant à l'interface solide/liquide peuvent être modélisées à l'aide d'un système d'équations de complexation. Cette modélisation permet d'évaluer les concentrations en espèces dissoutes ou liées au solide en fonction des différents composants et équilibres thermodynamiques du système choisi (Davranche, 2008). L'objectif de ce travail est de comprendre les interactions présentes dans des systèmes contenant un cation métallique, des acides organiques et une surface minérale bien définie, afin de connaître la spéciation des polluants cationiques pour évaluer les risques de migration des métaux dans les sols contaminés. Les systèmes ne contenant que deux entités sont qualifiés de « binaires », et ceux contenant les trois entités (cation, acide organique, surface minérale) sont appelés systèmes « ternaires ». Au préalable, les systèmes binaires (Cr(III)/acides citrique), c'est à dire des systèmes contenant deux des trois entités citées précédemment, ont été étudiés.

III.2. Spéciation des métaux traces

La spéciation chimique d'un élément est définie comme étant l'ensemble des formes/espèces chimiques de cet élément (complexées, adsorbées, redox...) dans un milieu naturel donné (Lobinski, 1998). Un certain nombre de ligands, inorganiques ou organiques, vont conditionner la spéciation de cet élément par la formation de complexes plus ou moins stables.

Il a été montré que la toxicité d'un métal trace est dépendante de cette spéciation et que le métal ionique libre (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , etc.) est une des formes les plus réactives, avec les espèces neutres, puisque plus facilement assimilables par les organismes vivants. La quantification de la concentration dissoute totale en un ou plusieurs de ces métaux traces ne peut donc pas suffire à l'estimation de l'indice de pollution d'un système donné. Une détermination correcte de la spéciation d'un métal est indispensable à l'estimation de son rôle et de son devenir. Les formes chimiques d'un métal dissous peuvent être séparées en quatre catégories suivant la nature de l'agent complexant considéré (Pernet-coudrier et al., 2008):

- (i) métal ionique libre hydraté: M^{n+} ,
- (ii) métal sous forme d'hydroxydes: $\text{M}_j(\text{OH})_i^{n-i}$,
- (iii) métal complexé à des ligands inorganiques: $\text{M}_j(\text{L}_{\text{inorg}})_i^{n-i}$,
- (iv) métal complexé à des ligands organiques: $\text{M}_j(\text{L}_{\text{org}})_i^{n-i}$,

L'équation de conservation de la masse, pour le métal M dissous, est donc de la forme :

$$M_T = M^{n+} + \sum \text{M}_j(\text{OH})_i^{n-i} + \sum \text{M}_j(\text{L}_{\text{inorg}})_i^{n-i} + \sum \text{M}_j(\text{L}_{\text{org}})_i^{n-i}$$

Pour chaque ligand, la complexation entre un métal M et un ligand L peut être décrite par la réaction d'équilibre suivante:



Cette réaction est caractérisée par une constante thermodynamique de complexation/stabilité, notée K, reliée aux constantes d'association et de dissociation et exprimée par l'équation:

$$K = \frac{[\text{M}_i\text{L}_j]}{[\text{M}]^i[\text{L}]^j}$$

Dans cette équation, les concentrations en M et L se réfèrent au métal et ligand libre, i.e. non complexés par d'autres espèces chimiques, seulement solvatés par l'eau.

La catégorie (ii), rassemblant l'ensemble des complexes hydroxydes, n'est dépendante que de la valeur du pH. Il convient donc de mesurer cette variable pour toute estimation de la spéciation d'un métal.

La catégorie (iii) regroupe les complexes inorganiques, c'est à dire les complexes du métal avec les anions du milieu comme les chlorures, sulfates, nitrates, carbonates, etc. Ces complexes ont été caractérisés et donc les constantes de complexations thermodynamiques associées aux équilibres considérés sont a priori disponibles. Elles sont d'ailleurs généralement intégrées aux tables thermodynamiques utilisées par les logiciels de calcul de spéciation (MINEQL, CHESS, PHREEQC, Visual MINTEQ, etc.). Pour autant, les valeurs de concentrations totales en ligands inorganiques, facilement mesurables par les techniques analytiques actuelles (chromatographie ionique, AAS, etc.), ne peuvent pas être utilisées pour le calcul de la spéciation chimique du métal, sans prendre en compte les complexations éventuelles de ces ligands avec d'autres cations. Par exemple, dans le cas des chlorures, il faut principalement tenir compte des équilibres avec le calcium et le magnésium pour pouvoir estimer la concentration en chlorure sous forme libre.

Enfin, la catégorie (iv), réunit les complexes formés avec des ligands de nature organique. Ces ligands peuvent être différenciés en deux sous-catégories principales :

(iv-a) des molécules de structures simples et de réactivités connues comme l'EDTA, l'acide acétique, la cystéine, etc., éventuellement présentes dans le milieu naturel,

(iv-b) des macromolécules d'origine diverses, de structures hautement hétérogènes et de réactivité souvent difficilement quantifiables, constitutives de la Matière Organique Dissoute (MOD). Cette sous-catégorie peut être divisée en deux parties :

(iv-b-1) des agents complexants polyfonctionnels (groupes de complexant relativement petits, possédant un nombre faible de sites, de caractéristiques communes),

(iv-b-2) des macromolécules polyélectrolytes (groupes de macromolécules, dans lesquels chaque molécule possède un grand nombre de sites, de propriétés très diverses) (Buffle, 1988).

Des trois catégories (ii, iii et iv) de ligands précédemment définies, celle qui regroupe les ligands organiques est la plus difficile à caractériser. La sous-catégorie (iv-a) est cependant assez facile à intégrer dans un calcul de spéciation, si tant est que l'on puisse déterminer la concentration de l'ensemble de ces molécules simples, ce qui est rarement le cas. Une mauvaise estimation des propriétés de ces ligands (iv) entraînerait donc systématiquement des imprécisions sur le calcul de la spéciation. La spéciation des métaux traces dissous est donc influencée par un grand nombre de facteurs physico-chimiques qui peuvent être soumis à des variations importantes, par exemple en milieu estuarien où les variations de salinité sont fortes. Il convient donc de prendre en compte l'ensemble des équilibres entre le métal et les ligands présents dans le milieu pour pouvoir estimer

correctement la répartition du métal entre ses différentes formes chimiques (Roazan et Gaboury, 1999). Le système mathématique ainsi défini est complexe et ne peut généralement pas être résolu analytiquement (Morel, 1983). L'utilisation d'un programme spécifique de spéciation est donc indispensable pour correctement interpréter des données issues de mesures analytiques, en vue de l'étude des formes chimiques d'un métal à l'état de traces.

III.3. Systèmes binaires Cr(III)/acide carboxylique

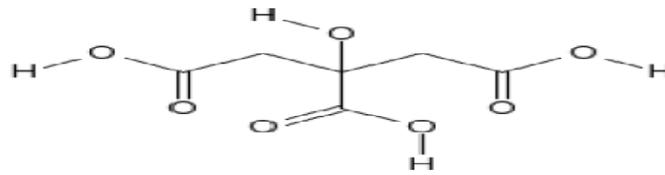
La formation de complexes entre cations métalliques et les acides organiques présents dans les sols et possédant des groupements carboxyliques et/ou alcoolique modifie la spéciation de ces derniers et donc, leur biodisponibilité. La spectroscopie UV-visible (Wang et al., 2015; Cerar, 2015; Zavitsanos et Petrou, 2010; Liu et al., 2006), techniques d'analyse élémentaire par Fluorescence X, Infra Rouge, cristallographie de rayon X (Tian et al., 2015; Bala et al., 2013; Gabriel et Salifoglou, 2005; Gabriel et al., 2007; 2009), et les dosages potentiométriques constituent les principales méthodes analytiques et physiques utilisées pour étudier de tels systèmes. En potentiométrie, les concentrations en cations sont souvent de l'ordre du millimolaire (Janota et al., 2013; Powell et Taylor, 1982). La modélisation moléculaire apporte un éclairage différent pour de telles analyses.

III.3.1. Acide citrique

L'acide citrique est très répandu dans la nature, on le trouve dans de nombreuses plantes, chez certains animaux et également dans le sol. Ce composé est en effet un intermédiaire très important dans les métabolismes: il intervient dans le cycle de Krebs. L'acide citrique est également très utilisé dans l'industrie alimentaire, dans certaines boissons, en particulier la limonade, pour leur donner un goût agréable. L'acide citrique est aussi utilisé dans les détergents pour complexer les métaux (Abida, 2005). En plus, il est utilisé souvent comme agent réducteur pour Cr(VI), plus tard formant les complexes Cr(III)-citrate pendant ce procédé de réduction (Dai et al., 2010).

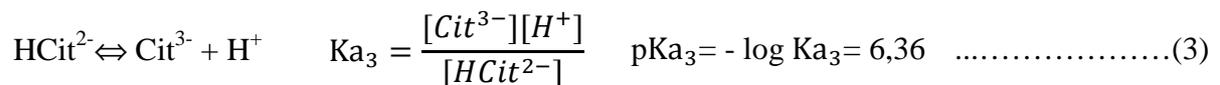
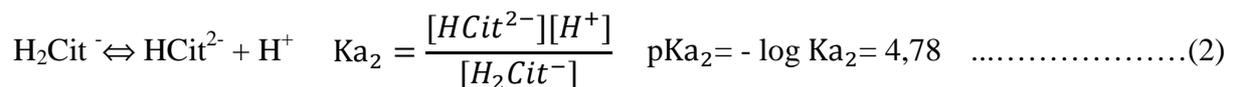
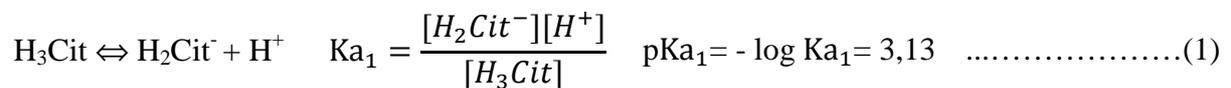
En effet, plusieurs auteurs ont montré que le citrate peut séquestrer les ions métalliques pour former des complexes hydrosolubles (Bobtelsky et Jordan, 1947). Les complexes métal-citrate peuvent eux aussi être dégradés (Renella et al., 2004). Francis et al., (1992) ont mis en évidence l'influence de la forme du complexe sur le taux de dégradation. Les complexes (mononucléaire bidentate) formés avec Ni, Ca, ou Fe(III) sont rapidement dégradés alors que les complexes (mononucléaire tridentate) formés avec Cd, Pb ou Fe(II) ne le sont pas (Jean et al., 2007).

a) Propriétés acido-basiques

**Figure II.1:** Formule semi-développée de l'acide citrique

L'acide citrique est un triacide carboxylique, qui présente également une fonction alcool (Figure II.1). Les 3 groupements carboxyliques sont protonés en milieu acide. Lorsque le pH augmente, le groupement fixé sur le carbone quaternaire central est le premier à être ionisé, entraînant la formation de l'espèce notée par la suite H_2Cit^- . La déprotonation des 2 autres groupes carboxyliques entraîne successivement la formation de $HCit^{2-}$ et Cit^{3-} .

Les propriétés acido-basiques de la fonction alcool ne sont pas prises en compte dans l'eau. En effet, son pK_a est estimé de l'ordre de 16, ce qui indique l'improbabilité de la déprotonation de cette fonction en milieu aqueux selon un mécanisme acido-basique (Bonin, 2008). Concernant les constantes d'acidité de l'acide citrique, des valeurs standard de référence sont à force ionique ($I=0,1M$) sont proposées (Smith et Martell, 1974, 1982). Elles correspondent aux équilibres suivants:



b) Diagramme de spéciation de l'acide citrique

A partir des constantes d'acidité, il est possible de déterminer la proportion de chaque espèce en solution. En l'absence de cation à complexer, on a la relation :

$$[Cit]_{tot} = \alpha_n [H_n Cit^{(3-n)-}] \quad \text{avec } \alpha_n = f(pK_{as}, [H^+])$$

La force ionique dépend de la spéciation de l'acide citrique. Par conséquent, les valeurs de pK_{as} sont ajustées selon la répartition des espèces, ce qui permet, par itérations successives, de calculer l'évolution de la concentration de chaque forme acido-basique $H_n Cit^{(3-n)-}$ en fonction du pH pour une concentration en ions citrate donnée.

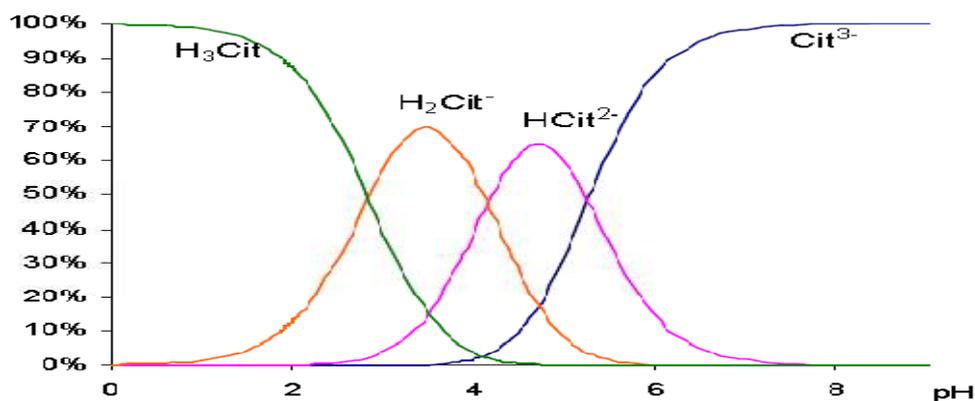


Figure II.2: Diagramme de répartition d'espèces des ions citrate en fonction du pH, avec $[\text{Cit}]_{\text{tot}} = 0,1\text{M}$

III.3.2. Complexation du Cr(III) par les ions citrate

Dans la littérature, la forme la plus basique des ions citrate (Cit^{3-}) est en général la seule à être considérée comme étant complexante. Toutefois, des études structurales récentes (Felmy et al., 2006) suggèrent que l'ion citrate se lie au cation à la fois par son site carboxylate situé sur le carbone central et son groupe hydroxyle situé en position alpha, c'est à dire avec la forme acido-basique H_2Cit^- (Figure II.1). James et Bartlett (1983V) ont réalisé des expériences montrant que la complexation du Cr(III) avec des acides carboxyliques (acide citrique) est possible (Figure II.3).

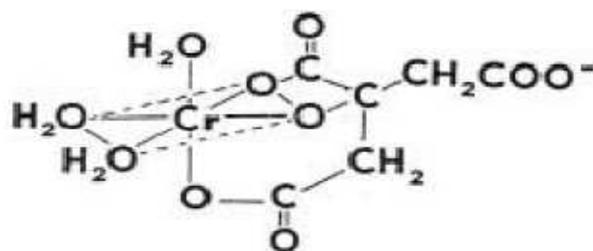


Figure II.3: Représentation schématique d'une forme possible de complexe de citrate de Cr dans un système aqueux.

En outre, le Cr(III) est probablement chélaté avec les acides hydroxycarboxyliques, dans lesquels le cation est lié à 1 groupe $-\text{OH}$ et 2 groupes $-\text{COOH}$ plutôt qu'à 3 groupes carboxyles $-\text{COO}$. Cela signifie que les formes complexées du Cr (III) peuvent être neutres ou anioniques dans le sol si le pH est égal ou plus fort que le pKa des groupes carboxyles non complexés (pKa des groupes carboxyles = 3,1 ; 4,7 ; 5,4) (Lespagnol, 2003). Mazinianian et al., (2015) ont étudié l'effet de la capacité de complexation d'acide citrique sur le processus de

libération de métal. La capacité de complexation de l'acide citrique est très probablement lié au fait que le citrate, ou H_3Cit et H_2Cit^- sont les espèces prédominantes dans un milieu acide (à pH 2.4), et l'ion HCit^{2-} est considéré comme la forme majoritaire dans la solution à pH 4.5 et peuvent former des complexes métalliques bi- ou polydents (Essington, 2004). Il en découle que les métaux en surface ou libérés sont plus susceptibles de former des complexes stables en présence d'acide citrique. Essington (2004) reporte une plus lente complexation en surface et/ou solution du Cr trivalent par rapport aux ions métalliques divalents (Fe, Ni, Mn).

Également, Gabriel et Salifoglou (2005) et Gabriel et al., (2007, 2009) ont montré par des études de modélisation moléculaire que c'est un complexe anionique de stœchiométrie 2:1 qui est formé entre Cr(III) et citrate à pH 5,5: $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{4-}$ ou $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$. Par conséquent, les six sites de coordination autour de Cr(III) sont repris par les deux ligands citrate liés de la même façon. La géométrie résultant de la coordination citrate est octaédrique déformée. Dai et al., (2010) ont déterminé la spéciation d'un complexe synthétisé de stœchiométrie 2:1 de Cr(III)-citrate par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Les résultats montrent que le Cr(III)-cit existe comme espèce en $[\text{Cr}(\text{III})\text{-H-cit}]^+$ et $[\text{Cr}(\text{III})\text{-cit}]$ dans une gamme de pH de 3 à 5, en $[\text{Cr}(\text{III})\text{-cit}]$ seulement entre pH 6 à 8, en $[\text{Cr}(\text{III})\text{-cit}]$ et $[\text{Cr}(\text{III})\text{-OH-cit}]^-$ à partir de pH 9 à 11, et seulement en $[\text{Cr}(\text{III})\text{-OH-cit}]^-$ à pH 12. Gabriel et al., (2007) ont étudié la complexation Cr(III) par l'acide citrique en utilisant le titrage potentiométrique. Ils ont proposé plusieurs formes des complexes de Cr-Citrate en fonction du pH. En effet, les espèces suivantes ont été considérées: $[\text{CrLH}_3]^{3+}$ ($\text{LH}_3 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), $[\text{CrLH}_2]^{2+}$ ($\text{LH}_2 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$), $[\text{CrLH}]^+$ ($\text{LH} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$), $[\text{CrL}]^0$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) dans la région acide jusqu'à pH 4.5. Lorsque le pH de la solution aqueuse augmente, davantage d'espèces mononucléaires $[\text{CrLH}_{.1}]^-$ ($\text{LH}_{.1} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}$), la forme dinucléaire $[\text{CrLH}_2]^{2-}$, et $[\text{CrL}_2\text{H}_{.1}]^{4-} = [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)]^{4-}$ apparaissent dans la gamme de pH de 4.5-7. Les constantes de stabilités de ces complexes ont été calculées.

Le phosphate libéré des apatites n'est pas aisément bioavailable car il peut s'adsorber sur les particules minérales et/ou organiques de surface du sol, ou même précipité en tant qu'une phase secondaires (métal-phosphates). Wu et al., (1991), reporte que la protonation de la surface du l'apatites produit par l'intermédiaire de la formation de groupes de surface $\equiv\text{POH}$ (" \equiv " représente la surface) à $5 < \text{pH} < 7$, tandis que les surfaces d'apatite deviennent totalement protoné à $\text{pH} < 5$. À un $\text{pH} > 8$, où il n'y a pas réadsorption du phosphate, l'adsorption des ligands augmente encore la concentration de phosphate en solution, ce qui est

probablement dû à un mécanisme d'échange entre le ligand et le phosphate sur la surface de l'apatite (Bengtsson, 2007). Dai et al., (2009) ont étudié l'effet des ions phosphate sur la stabilité du Cr(III)-cit en présence de δ -MnO₂ à un pH de 8 et 25 °C. À pH 8, la plupart du Cr(III) est présent sous forme de Cr(OH)₃(s). Lorsque le phosphate est introduit dans le système réactionnel, une espèce plus stable CrPO₄ peut former, ce qui empêche la poursuite de l'oxydation de Cr(III). En outre, la plupart des modèles ont été élaborées pour la dissolution d'apatite dans des solutions aqueuses légèrement acide ou presque neutre (4 < pH < 8).

PARTIE
EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III
MATÉRIELS ET MÉTHODES
D'ANALYSE

Ce chapitre présente l'ensemble des réactifs, du matériel et des méthodes analytiques et physiques utilisés au cours de ce travail. La verrerie et les équipements en contact avec les échantillons, sont nettoyés avec des solutions d'acide nitrique à 10% puis rincés à l'eau désionisée. Toutes les solutions ont été préparées avec l'eau bidistillée, et les pesées sont effectuées avec une balance de précision (10^{-4} g) de marque KERNE 770.

III.1. Réactifs chimiques utilisés

Tous les réactifs utilisés lors des expériences sont des produits chimiques de haute pureté destinés pour analyse.

❖ CaCl_2	Chlorure de calcium.	BIOCHEM
❖ MgCl_2	Chlorure de magnésium	PANREAC
❖ HNO_3	Acide nitrique à 68%	CHEMINOVA
❖ HCl	Acide chlorhydrique à 37%	BIOCHEM
❖ HClO_4	Acide perchlorique à 70%	BIOCHEM
❖ H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène à 30%	
❖ NH_4OH	Hydroxyde d'ammonium	REACHEM
❖ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Nitrate de magnésium	BIOCHEM
❖ NaNO_3	Nitrate de sodium.	BIOCHEM
❖ NaOH	Hydroxide de sodium	MERCK
❖ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Acide citrique.	SIGMA ALDRICH
❖ 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
❖ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Acétate d'ammonium	REACHIM
❖ KCl	Chlorure de potassium	CHEMINOVA

III.2. Analyses physico-chimiques

III.2.1. Mesures électrochimiques

Deux mesures de pH des échantillons de minerai ont été réalisées selon les protocoles AFNOR X 31-103 et AFNOR X 31-104 (AFNOR, 1994). La première mesure est obtenue en mélangeant 10 g de minerai séché à l'air libre avec 25 ml d'eau désionisée. La seconde mesure consiste la même quantité de minerai en contact d'une solution molaire de KCl avec un rapport liquide/solide de 2,5. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Hanna (HI9024).

La conductivité électrique du minerai a été déterminée selon la norme NF ISO 11265 (AFNOR, 1995). La mesure a été effectuée, sur une suspension de solide avec un rapport avec l'eau égal à 5 mL/g, à l'aide d'un conductimètre de marque EXTECH EC500.

La surface spécifique généralement exprimée en m^2/g et définie par la somme des surfaces des constituants accessibles par les phases fluides a été déterminée par une méthode qui est décrite dans l'Annexe 1.

III.2.2. Détermination des teneurs totales en éléments traces

Cette méthode consiste à réaliser une minéralisation ou une dissolution totale de l'échantillon de minerai phosphaté. Pour les matériaux réfractaires (contenant de la silice), l'AFNOR propose une technique de mise en solution par attaque acide selon la Norme NF X31-147 (AFNOR, 1996). Cette technique propose de chauffer lentement l'échantillon à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ après ajout d'une solution d'acide nitrique concentré et d'acide perchlorique, jusqu'à évaporation complète. Le résidu est alors dissout par l'ajout d'acide nitrique. La solution est ensuite complétée dans une fiole jaugée de 50 mL avant l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme (spectromètre Shimadzu AA6200) (Annexe 2).

Le dosage des ions du Cr(VI) s'effectue selon la méthode colorimétrique au diphenylcarbazide par un spectrophotomètre UV-Visible (Jenway) (Annexe 7).

III.3. Analyse minéralogique

Les analyses structurales et morphologiques sont réalisées sur quelques grammes de solide, préalablement broyé en poudre de granulométrie inférieure à 2 mm. Le solide séché est ensuite analysé par des techniques spectroscopiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse chimique (MEB-EDS). Ces techniques sont décrites dans les Annexes 3, 4 et 5.

III.3.1. Diffraction de Rayons X

La Diffraction de Rayons X (DRX) est l'une des techniques les plus répandues pour l'identification des minéraux cristallisés. L'analyse a été faite à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Advance-Brucker, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$). Le logiciel X'Pert HighScore (Panalytical) a été utilisé pour l'exploitation des diffractogrammes.

III.3.2. Microscopie électronique à balayage à l'analyse chimique (MEB-EDS)

Les observations morphologiques et les analyses élémentaires ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM. 6390L équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS). La tension appliquée est de 20 kV. Les observations ont été effectuées en mode électrons secondaires pour une information topographique et en mode d'électrons rétrodiffusés pour souligner les contrastes chimiques. Les analyses chimiques sont semi-quantitatives. Les échantillons analysés étaient sous forme de lames minces préalablement métallisées à l'or afin d'être conducteurs.

III.3.3. Analyse par XPS

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une technique de caractérisation de la surface de matériaux amorphes ou cristallins. Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un instrument de type M-probe Apparatus (Surface Science Instruments) équipé d'une source monochromatique de Al K α (1486.6 eV). Le principe de la technique XPS et la procédure suivie pour l'acquisition et le traitement des spectres sont détaillées dans l'Annexe 5.

III.4. Protocole d'extraction

III.4.1. Extraction séquentielle

Les méthodes chimiques sont couramment utilisées pour déterminer la spéciation des éléments métalliques dans les sols. Elles ont été utilisées ici pour compléter les données physiques obtenues et pour préciser la mobilité potentielle des éléments métalliques dans les échantillons étudiés. L'utilisation des extractions chimiques est assez discutée de par certaines limites rencontrées du fait (1) de phénomènes de refixation des éléments métalliques extraits sur la fraction solide, (2) de la non sélectivité des réactifs, (3) de l'efficacité relative de l'extractant selon la nature de l'élément et (4) de la multitude des protocoles proposés. Malgré toutes ces limites, les extractions chimiques sont souvent utilisées car elles fournissent suffisamment d'informations pour discuter de la mobilité relative des éléments métalliques. De plus, certaines des limites énoncées peuvent être contrôlées par retour à l'analyse du résidu solide.

Le protocole issu des travaux de Tessier et al., (1979), comprend cinq étapes correspondant aux fractions susceptibles d'être affectées par des variations de conditions environnementales (Gleyzes, 1999). Le Tableau III.1 expose le protocole opératoire de Tessier et al., (1979).

Tableau III.1: Schéma d'extraction séquentielle de Tessier et al., (1979)

Fraction	Réactifs	Volume (mL)	Temps (h)
Échangeable	MgCl ₂ 1 M, pH 7, 20 °C agitation continue	8	1
Acido-soluble	1 M CH ₃ COONa + CH ₃ COOH, pH 5, 20 °C agitation continue	8	5
Réductible	0,04 M NH ₂ OH.HCl + 25% CH ₃ COOH, 95 °C agitation intermittente	20	6
Oxydable	30% H ₂ O ₂ , 0.02 M HNO ₃ , pH 2, 85 °C agitation intermittente	5	2
		3	
	3.2 M CH ₃ COONH ₄ + 20% HNO ₃ (dilué à 20 mL)	5	0.5
Résiduelle	Mélange d'acides concentrés (HNO ₃ /HClO ₄)		

Pour minimiser les erreurs, la détermination à l'aide de cette procédure est effectuée trois fois. La procédure a été appliquée sur des échantillons secs de 1 g. Chaque extraction est suivie d'une étape de centrifugation pendant 15 min, puis d'une étape de rinçage avec 8 mL d'eau distillée. Le liquide de ce rinçage est ajouté à la solution d'extraction avant analyse des espèces inorganique par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF).

Une autre procédure spécifique au chrome a été testée. Il s'agit du schéma validé par le BCR (Ure et al., 1993). Ce protocole (Tableau III.2), réalisé également sur 1g d'échantillon, nous a permis de distinguer trois fractions de chrome inorganique plus une résiduelle. Comme dans le cas de la procédure de Tessier, chaque extraction est suivie d'une étape de centrifugation pendant 15 min, puis d'une étape de rinçage avec 8 mL d'eau distillée. Comme dans le cas précédent, le surnageant issu de rinçage est mélangé à la solution d'extraction avant analyse des espèces inorganiques par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF).

Tableau III.2: Protocole des extractions séquentielles validées par BCR (Ure et al., 1993)

Fraction	Réactifs	Volume (mL)	Temps (h)
Échangeable	0.11 M CH ₃ COOH, 20 °C	40 mL	16 h
Réductible	0.1 M NH ₂ OH.HCl, pH = 2, 20 °C	40 mL	16 h
Oxydable	8.8 M H ₂ O ₂ , 85 °C	10 mL	3 h
	1 M CH ₃ COONH ₄ , pH = 2, 20 °C	50 mL	16 h
Résiduelle	Mélange des acides concentrés (HNO ₃ /HClO ₄)		

Après chaque extraction, les résidus solides sont lavés avec 10 mL d'eau ultra pure et les eaux de rinçage sont ajoutées à la solution d'extraction. La teneur des éléments dans chaque phase est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique.

Les schémas d'extraction séquentielle peuvent être appliqués sur l'échantillon brut ou après une extraction chimique. Avant d'effectuer une extraction séquentielle après une extraction simple, le résidu solide résultant de l'expérimentation d'une extraction simple est séché et pesé pour évaluer la variation de masse engendrée par cette expérience. Cette variation de masse est prise en compte dans le calcul de la concentration de l'élément dans les différentes fractions correspondantes aux différentes étapes de l'extraction séquentielle.

La comparaison de la spéciation des métaux obtenue par l'application d'un schéma d'extraction séquentielle, avant et après des extractions simples permet de limiter les problèmes de désorption et/ou de réadsorption des métaux associés aux autres fractions (Dong et al., 2000), soit de diminuer la non-sélectivité et la non-spécificité des réactifs, principales limites de ce schéma. La comparaison des quantités présentes pour chaque étape est une mesure de la quantité extraite ou adsorbée par le compartiment géochimique lors d'extraction (Bermond et Yousif, 1997).

Différentes fractions du chrome doivent donc être caractérisées pour avoir une bonne compréhension de la répartition de cet élément dans le minerai de phosphate et pour établir sa mobilité. Comme les extractants chimiques ne sont pas totalement sélectifs, la répartition dans les différentes fractions comporte une certaine marge d'erreur.

III.4.2. Extraction chimique simple

Il existe plusieurs méthodes d'extraction, mises au point pour mesurer les métaux traces labiles du sol (Mehlich, 1984; Black et al., 1965). Elles visent toutes à intégrer en une seule extraction la fraction labile, contribuant aux équilibres sol-solution.

Les extractions simples ont été réalisées sur les échantillons de minerai séchés à l'air libre et tamisés à 2 mm. Les solvants utilisés pour les extractions simples sont tous de qualité «pour analyse». Les extractions sont faites dans des flacons en polypropylène (PP) ou polyéthylène (PE) précédemment rincées à l'acide nitrique 10 %. Un blanc est fait lors de chaque extraction pour tester une éventuelle contamination lors des manipulations. Un volume de la solution d'extraction préalablement défini (50 mL) a donc été additionné à une quantité de minerai préalablement pesée. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique continue pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la solution est filtrée avec un papier filtre Whatman avec une porosité de 0.45 μm . Les filtrats résultants des opérations d'extractions avec différents réactifs sont séparés en deux parties: une partie est destinée à l'analyse de chrome par SAA à flamme et la seconde est utilisée pour le dosage des ions phosphates (PO_4^{3-}) par complexation en vue de calculer des pourcentages en anhydride phosphorique dissous. La concentration des phosphates dans le filtrat est déterminée le dosage spectrophométrique UV-Visible du complexe phosphomolybdate formé par complexation des phosphates avec le molybdate de vanadium (la méthode est décrite dans l'Annexe 6). Le résidu obtenu a été lavé avec une quantité minimale d'eau désionisée (environ 5 mL) avant d'être séché à 60°C pendant une journée environ ensuite broyé et analysé par diffraction de rayons X et microscopie électronique à balayage MEB-EDS.

III.4.3. Paramètres expérimentaux utilisés pour la lixiviation

Les tests exploratoires de lixiviation du minerai phosphaté ont pour but d'étudier l'influence que peuvent avoir certains paramètres (nature et concentration de l'agent lixiviant, rapport solide/liquide, temps de réaction et température) sur le processus d'extraction du chrome et de définir les paramètres optima permettant, à la fois, une extraction maximale du chrome avec une dissolution minimale de phosphate. Les conditions opératoires appliquées dans les différentes études de l'influence de certains paramètres physico-chimiques peuvent être résumés en les points suivants:

1- Pour l'étude de l'influence de la nature de l'agent d'extraction, des extractions simples ont été conduites à la température 25 °C en utilisant CH_3COOH , HCl , Na_2EDTA , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

et $C_6H_8O_7$ comme agents d'extraction avec un rapport liquide/solide de 25 mL/g pendant une durée de contact de 24 heures et sous agitation de 180 tr/min.

2- La détermination du temps de contact a été réalisée en évaluant l'évolution de la concentration du chrome en solution au cours du temps. Les mesures des concentrations du chrome en solution sont réalisées pour 6 temps de contact différents: 15 min, 30 min, 1, 2, 6 et 24 heures.

3- Dans l'étude de l'influence de la concentration des essais ont été menés avec des concentrations de l'agent d'extraction égales à 10^{-3} , 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} et $2.5 \cdot 10^{-1}$ mol/L. Le temps d'extraction, le rapport liquide/solide, la température et la vitesse d'agitation sont identiques à ceux employés pour les essais d'extraction de l'étape (1).

4- Dans l'étude de l'influence du rapport solide/liquide, une série d'extractions avec différents rapports (masse de minerai/volume de réactif) a été réalisée. Les différents rapports étudiés sont obtenus par l'addition de 50 mL de la solution d'extraction à différentes quantités de minerai de phosphate: 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10 g. La température et la vitesse d'agitation sont identiques à celles employées dans les essais d'extraction de l'étape (1).

5- Pour l'étude de l'influence de la température, on a réalisé à l'aide d'un bain thermostat des essais d'extraction à 25, 35, 55, 65 et 85°C sous agitation de 180 tr/min.

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV

Caractérisation du minerai de phosphate

Pour chaque test, trois essais ont été effectués, mais seule une moyenne des résultats obtenus est présentée dans les différents paragraphes. L'écart-type associé à chaque test est inférieur à 5%.

IV.1. Propriétés physico-chimiques

Les principaux paramètres physico-chimiques caractérisant le minerai sont synthétisés dans le Tableau IV.1:

Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques du minerai étudié

Paramètre	Valeur moyenne
pH _{H2O}	11.46
pH _{KCl}	8.83
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	2.96
Surface spécifique (m ² /g)	2.79

La surface spécifique a été déterminée par la méthode B. E. T. à l'aide d'un appareil BET de type ThermoQuest Sorptomatic 1990. La surface spécifique du minerai est faible. Cela peut s'expliquer par la présence majoritaire de sable fins et de limon dans cet échantillon. Or, les sables développent une surface spécifique faible qui peut être inférieure ou proche à l'unité (Gadras, 2000). De plus, la très faible présence d'argile, ce dernier étant à l'origine de très grande surface spécifique, variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de mètre carré par gramme (Hillel, 1988). Ce résultat est pratiquement en accord avec ceux obtenus par l'analyse granulométrique texturale rapportant que le minerai de phosphate à une texture d'un limono-sableux (Benredjem, 2013).

Le minerai, ayant un pH basique imposé par la présence de carbonates, réduit considérablement la solubilité des éléments (Sumner, 2000). Sa conductivité électrique est également faible (Tableau IV.1).

IV.2. Minéralogie des phosphates

Afin de connaître la composition minéralogique du minerai étudié nous avons procédé à diverses analyses: Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS), diffraction des rayons X (DRX) ainsi qu'à des analyses minéralogiques ponctuelles au microscope

électronique à balayage couplé à la microsonde électronique (MEB-EDS) et analyses géochimiques (teneurs totales des éléments traces).

IV.2.1. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X

Une analyse élémentaire quantitative XPS a été réalisée sur un échantillon de minerai afin de déterminer la composition chimique de la surface. La Figure IV.1 présente le spectre XPS du minerai brut. La procédure suivie pour l'acquisition et le traitement des spectres XPS est détaillée dans l'Annexe 5. Les énergies de liaison auxquelles apparaissent les principaux pics photoélectriques se situent à 284.62 eV et 531,37 eV correspondent aux électrons émis des orbitales C 1s et O 1s, respectivement. Le spectre XPS montre un pic intense d'énergie de liaison 531.2 eV correspondant à la double liaison (O=) (Figure IV.1a) qui est en bon accord avec la valeur trouvée par la littérature (Sasaki et Baba, 1985; Roustila et al., 2003). Les spectres C 1s observés (Figure IV.1b) est plus riche en information. Il est décomposé en plusieurs bandes gaussiennes dont les énergies de liaisons sont respectivement égales à 284.5 eV (C-C et C-H), 285.7 eV (C-O), 287.0 eV (C=O) et enfin un pic à une énergie de liaison de 289.5 eV. Ce pic est caractéristique des carbonates (Ardizzone et al., 1997).

Le spectre XPS relatif au niveau de cœur 1s du fluor (Figure IV.1c (Annexe 5)), montre un signal unique centré à 684,8 eV. La présence d'un unique pic indique que l'ensemble des atomes de fluor se trouvent dans un même environnement chimique (la même configuration). Les énergies de liaison des électrons de niveau de cœur sont donc identiques et un seul signal est détecté. Le spectre de survol de cet échantillon (Figure IV.1d (Annexe 5)) indique une présence de phosphore en quantité relativement faible par rapport à l'intensité du signal obtenu. Ceci confirme le faible taux de charge mesuré par analyse élémentaire. Le Tableau IV.2 reprend l'ensemble des pourcentages atomiques relatifs et les énergies de liaison mesurées pour les différents éléments.

Tableau IV.2: Pourcentage atomique et énergie de liaison des différents éléments constitutifs du minerai étudié.

	Énergie de liaison (eV)	Pourcentage atomique (%)
Na 1s	1071.77	1.47
F 1s	684.87	1.12
O 1s	531.37	53.86
Ca 2p	346.97	7.96
Fe 2p	711.07	0.55
S 2p	168.77	0.58
P 2p	133.07	0.68
Si 2p ⁽¹⁾	102.27	1.25
Al 2p	74.17	1.86
Mg 2p	49.67	5.24
C 1s	284.62	25.44

(1) Une valeur de 101.8 eV est obtenue par Guittet et al., (2001) pour Si 2p dans un environnement SiO_4^{2-} .

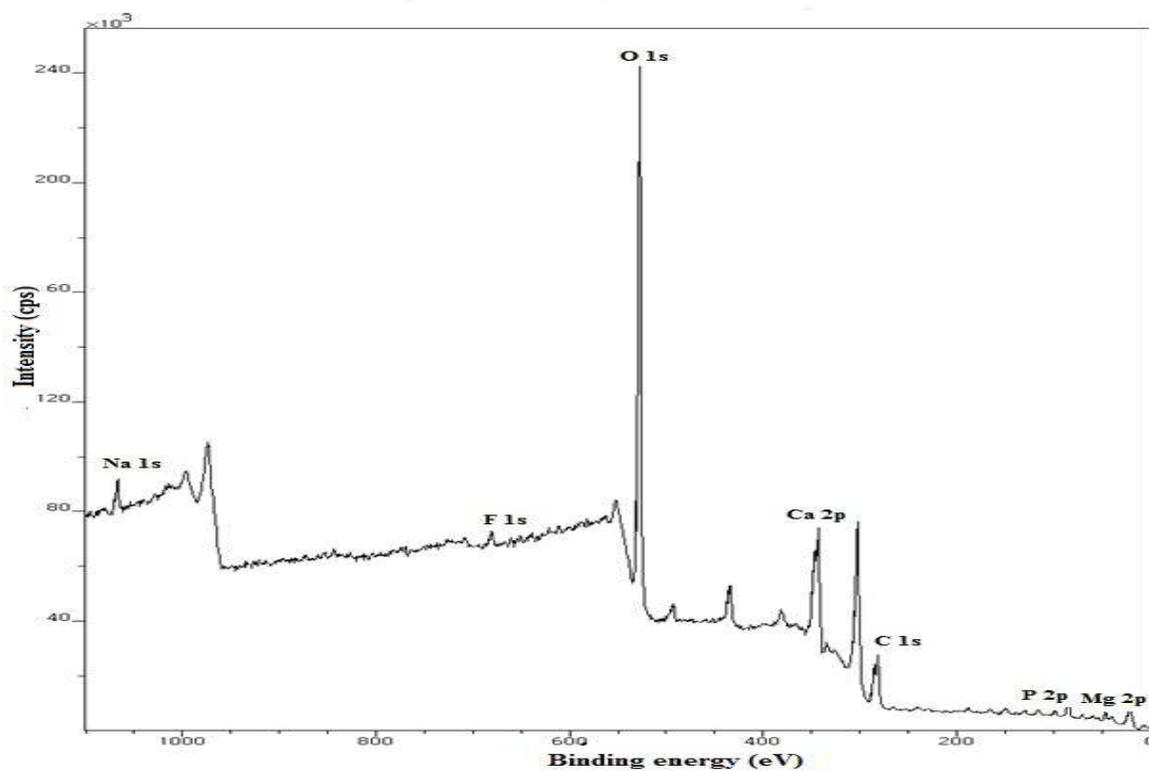


Figure IV.1: Spectre XPS relatif aux survols d'un échantillon de minerai brut

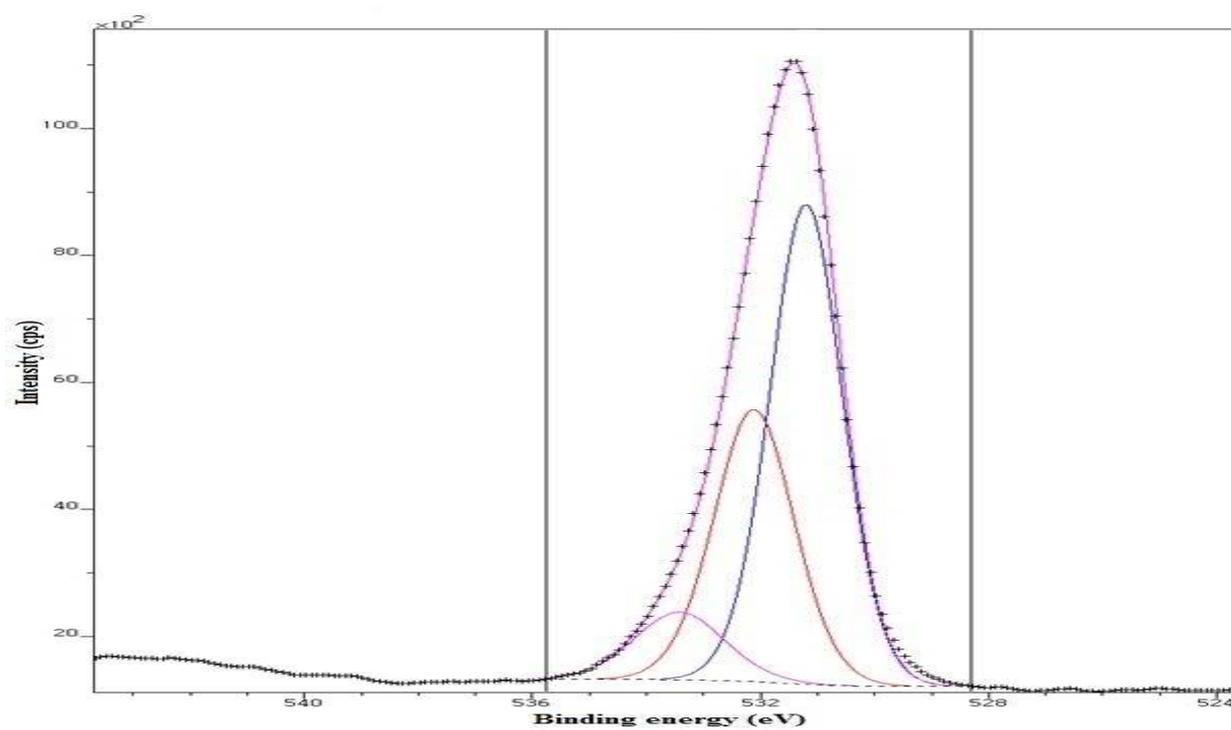


Figure IV.1: (a) Spectres XPS haute résolution de l'oxygène

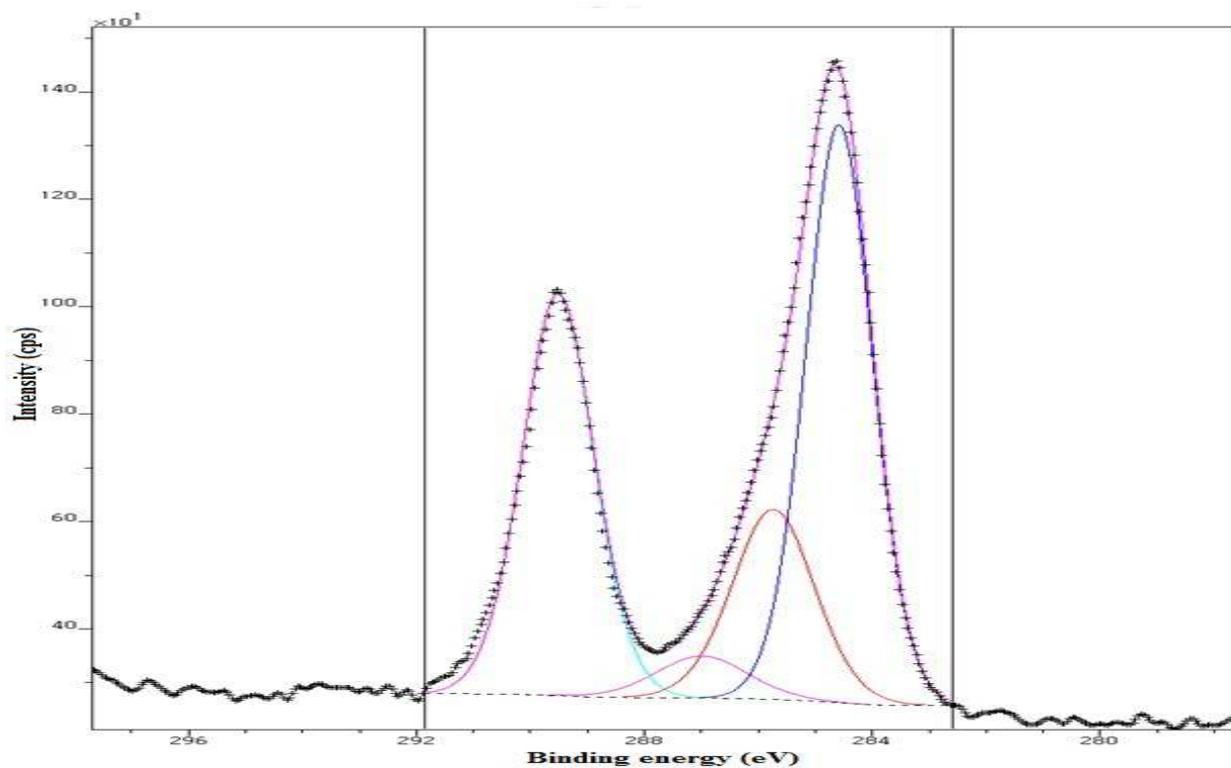


Figure IV.1: (b) Spectres XPS haute résolution du carbone

IV.2.2. Identification des principales phases minéralogiques

Les principales phases cristallisées qui composent le minerai sont identifiées par DRX (Figure IV.2). La diffraction des RX sur l'échantillon finement broyés a révélé que la composition minéralogique des phosphates est globalement similaire et essentiellement composée de calcite (CaCO_3), dolomite ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$), le quartz (SiO_2) et des oxydes de fer (hématite, magnétite et goethite). La fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) représente la fraction minéralogique abondante et dominante dans le minerai.

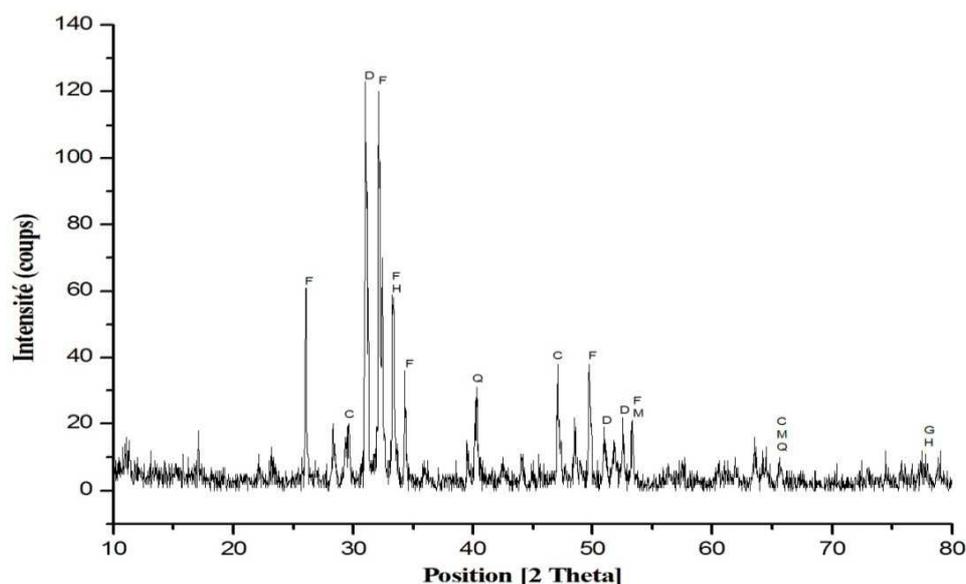


Figure IV.2: Diffractogramme de RX de minerai de phosphate

Légende: F: fluorapatite, D: dolomite, C: calcite, Q: quartz, H: hématite, M: magnétite, G: goethite.

La plupart des travaux publiés sur la minéralogie des phosphates (Bezzi et al., 2012; Bezzi et al., 2008; Gnandi et Tobschall, 2003; El Ouardi, 2008; Abouzeid, 2007; Pereira, 2003) mentionnent l'existence des phases cristallisées citées ci-dessus. Cependant, la limite de détection de la DRX est seulement de 5 % massique, et la forte concentration de l'apatite dans cet échantillon peut «masquer» la présence de phases minoritaires. La phase minérale spécifique de Cr dans le minerai étudié n'a pas été identifiée par DRX en raison de sa faible concentration dans l'échantillon (présent seulement à l'état de trace). La faible cristallinité de la phase de chrome pourrait être également la cause de son non détection. Il existe donc une phase secondaire, amorphe ou faiblement ordonnée car non détectée par la DRX qui piège le Cr. Cette phase est donc altérée lors de la lixiviation.

L'allure du diffractogramme montre la présence des raies de diffraction des phases par rapport aux positions données par la fiche JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) pour des composés de référence.

Tableau IV.3: Position (2θ) des raies de diffraction X

Minéral identifié par DRX	Formule	Angle (2θ)
Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	26.04, 32.11, 33.30, 34.32, 49.77, 53.32
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	31.00, 51.00, 52.55
Calcite	CaCO_3	29.47, 47.08, 65.73
Quartz	SiO_2	40.27, 65.73
Hématite	Fe_2O_3	33.30, 77.90
Magnetite	Fe_3O_4	53.32, 65.73
Goethite	$\text{FeO}(\text{OH})$	77.90

La DRX permet d'identifier l'évolution des phases minéralogiques qui composent le minerai (Tableau IV.3) et l'apparition éventuelle de nouvelles phases formées lors de la lixiviation. Les Figures IV.2 (a, b et c) illustrent l'évolution des diagrammes de diffraction X. On compare le diffractogramme du minerai brut avec ceux des minerais lixiviés par différents agents d'extraction. Le Tableau IV.4 compare les phases minéralogiques identifiées dans le minerai de phosphate avant et après lixiviation avec différents agents d'extraction.

Tableau IV.4: Évolution des phases minéralogiques avec la lixiviation (résultats de la DRX)

Éléments	phase	N° PDF	Brut	A. citrique	EDTA	HCl
Ca, P	Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	15-0876	++++	++++	++++	++++
Ca	Calcite (CaCO_3)	47-1743	+++	+++	+++	+++
CO₃	dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	36-0426	+++	+++	+	+
Si	Quartz (SiO_2)	46-1045	++	+	+	+
Fe	Magnétite (Fe_3O_4)	19-0629	++	+	+	+
Fe	Hématite (Fe_2O_3)	47-1409	++	+	+++	++
Fe	Goethite (FeO_2H)	29-0713	+	ND	+++	+

++++ dominant (≥ 3 pics), +++ abondant, ++ mineur, + présent (1pic), ND traces (<5%)

Le Tableau IV.4 montre que les deux phases majoritaires fluorapatite et calcite ne sont pas affectées par la lixiviation avec les trois agents d'extraction étudiés. L'apatite, phase riche en P est présente initialement dans le minerai. Il apparaît que sa proportion relative devient plus importante dans les échantillons lixiviés par (EDTA, HCl) à cause de la dissolution des autres phases primaires. En effet, la dolomite, qui est également une phase majoritaire, est affectée par la lixiviation avec les solutions de l'EDTA et HCl. Les phases riches en Ca, la calcite et la dolomite restent présentes; Elles sont majoritaires dans les échantillons (brut et lixivié par l'acide citrique). Le quartz (SiO_2) et les minéraux de fer (magnétite/hématite) sont présents même seulement à l'état de traces (Goethite). Ces phases sont donc très sensibles à la lixiviation, au cours de laquelle elles sont altérées. On peut également noter que la goethite initialement présente en faible quantité, n'est pas détectée dans l'échantillon lixivié par l'acide citrique. Par contre, un enrichissement de la goethite est apparu après lixiviation avec l'EDTA.

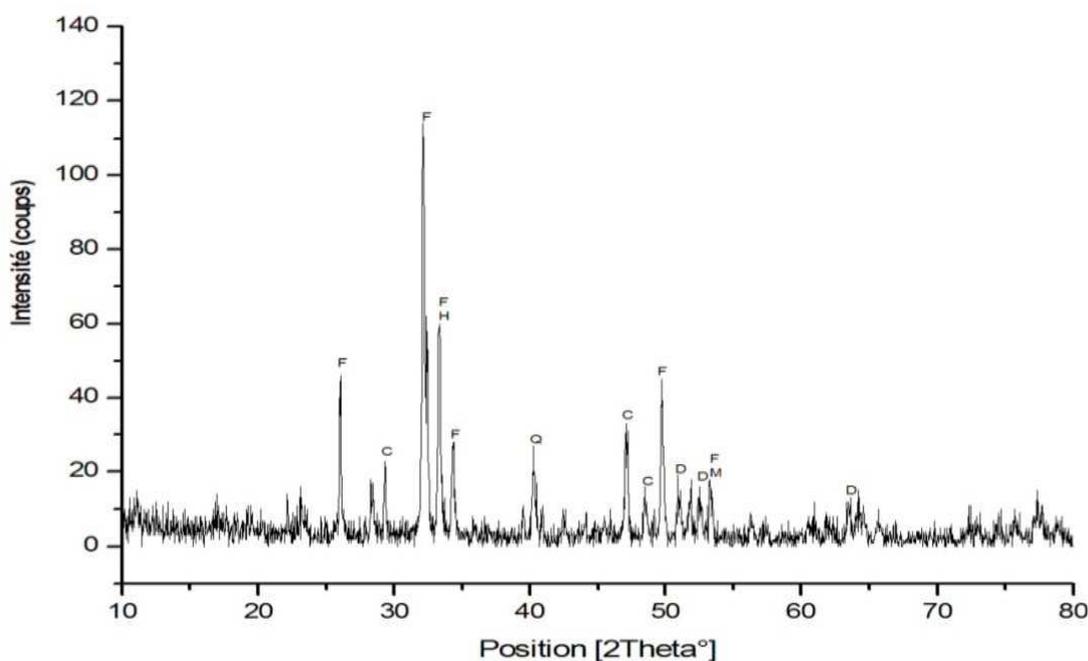


Figure IV.2a: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu pour l'échantillon de minerai de phosphate après lixiviation avec l'acide citrique (0.1 M, 24 h, 25 °C)

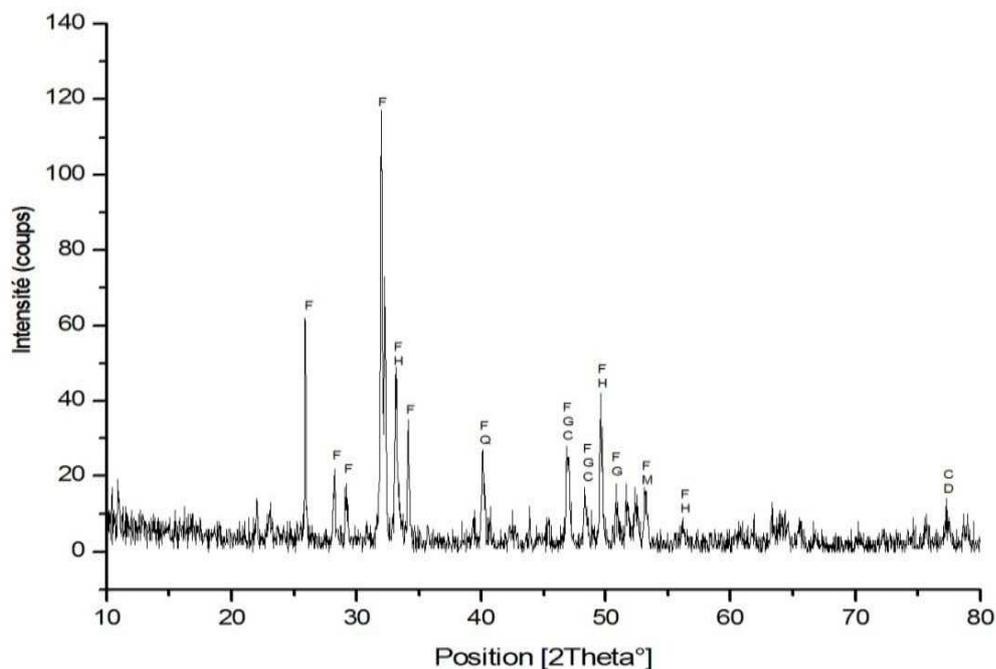


Figure IV.2b: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu pour l'échantillon de minerai de phosphate après lixiviation avec l'EDTA (0.1 M, 24 h, 25 °C)

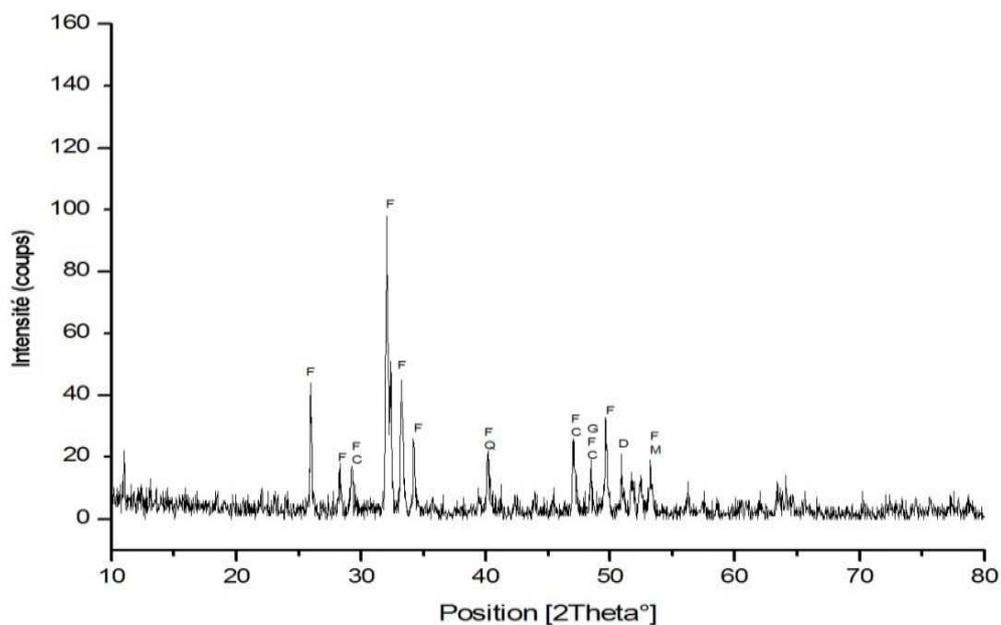


Figure IV.2c: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu pour l'échantillon de minerai de phosphate après lixiviation avec l'acide HCl (0.1 M, 24 h, 25 °C)

V.2.3. Microscope électronique à balayage et microsonde

La microscopie électronique à balayage (MEB) équipé d'un dispositif à dispersion d'énergie (EDS) fournit une analyse multi-élémentaire semi-quantitative (en % massique ou en % atomique). Nos observations portent donc sur deux échantillons (brut et résidu récupéré après extraction à l'acide citrique). L'utilisation du Microscope Electronique à Balayage (MEB) a permis de mieux appréhender leur composition.

Les images en électrons rétrodiffusés donnent une idée générale de la composition chimique de l'échantillon car le contraste varie en fonction du numéro atomique de l'élément mais aussi de l'inclinaison des divers composants de l'échantillon (Figure IV.3 et IV.4).

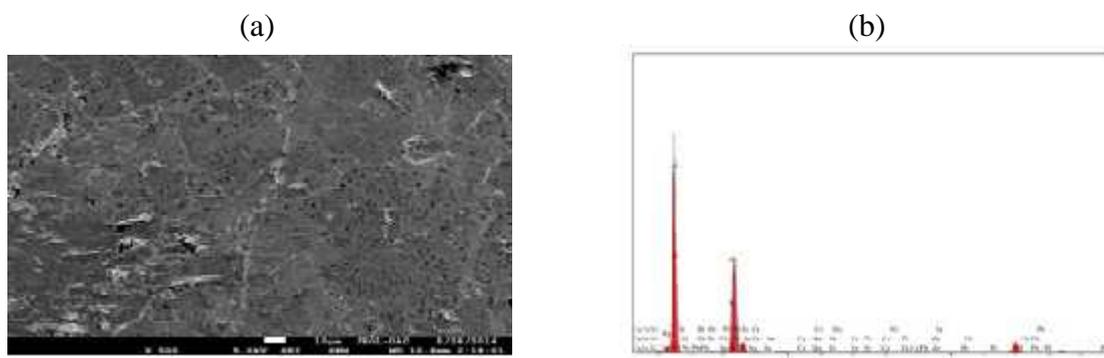


Figure IV.3: Images MEB et spectre EDS du minerai brute

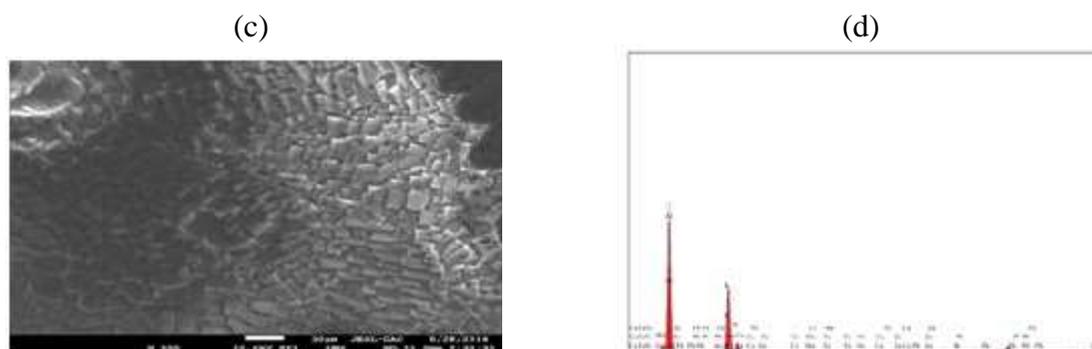


Figure IV.4: Images MEB et spectre EDS du résidu solide obtenu après lixiviation à l'acide citrique

Différentes phases minéralogiques non identifiées mais distinctes contiennent des proportions variées de contaminants tels que Cr, Pb, Fe et Zn (avec un pic relativement important de Al et de K). La comparaison de composition résiduelle d'un échantillon ayant subi une extraction avec l'acide citrique (Tableau IV.5 (d)) avec celle de l'échantillon brut (Tableau IV.5 (b))

indique qu'il y a une augmentation relative du % massique de la teneur de Pb après extraction. Ce résultat s'explique donc seulement par la perte de certains éléments majeurs (Al, Fe). Les teneurs des éléments nuisibles tels que le fer et d'autres impuretés alcalines (K et Mg) ont baissé sensiblement dans le résidu. Certaines des impuretés telles que le Ni, Mn, Zn, Cu et le Cr sont présents à l'état de traces. Les signaux émis sont cependant trop faibles pour pouvoir juger de leur localisation et répartition dans l'échantillon (la limite de détection d'un élément en EDS est de 0,2% en masse). Les résultats obtenus avec une microsonde électronique (*EDS normalisée à 100%*) sont illustrés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5: Composition chimique semi-quantitative obtenue avec une microsonde électronique

Échantillon	% en masse										
	Mg	Al	K	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
Brut (b)	1.59	51.71	30.44	0.00	0.32	0.22	0.26	0.52	0.00	8.99	5.22
Résidu (d)	1.34	51.17	29.05	0.15	0.34	0.15	0.12	0.30	0.53	8.88	6.54

IV.3. Géochimie

IV.3.1. Détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques

Tableau IV.6 rapporte l'ensemble des résultats analytiques obtenus en analyse minérale du minerai brut. Les données sont exprimées en mg/Kg de minerai sec.

Tableau IV.6: Teneurs totales en éléments traces du minerai brut (mg/Kg)

Élément	Teneur (mg/Kg)
Pb	15 ± 1
Cu	17 ± 0.33
Ni	25.38 ± 0.38
Zn	146.67 ± 2.06
Cr	195 ± 11

En plus des éléments majeurs (P, Ca, Al, Fe, Mg, etc...), le minerai de phosphate contient des métaux lourds, à l'état de trace, tels que le Pb, le Cu, Ni, Zn et le Cr (Tableau IV.6). Si les concentrations naturelles en éléments traces sont significativement supérieures aux concentrations naturelles du clarke (Taylor, 1964), on les considère comme des anomalies géochimiques. La comparaison des teneurs en Cr, Pb, Cu, Zn et Ni avec les clarkes respectifs, montre que le minerai se caractérise par des concentrations moyennes en Cu, Pb et Ni en dessous du clarke (clarke: Cu= 50-70 ppm, Pb= 16 ppm et Ni= 100 ppm), donc dans le minerai de phosphate, ces éléments sont très faiblement présents. Par contre, on constate que la teneur moyenne en zinc (Zn) est faiblement supérieure au clarke (clarke: Zn= 70-132 ppm). Malgré que la valeur moyenne enregistrée pour le chrome dans l'intervalle du clarck (clarke: Cr= 100 à 200 ppm), on remarque qu'elle est supérieure à sa teneur maximale tolérée dans le sol et qui est fixée à 150 mg/kg (Henin, 1983). Alors que pour le Pb la teneur enregistrée ne dépasse pas la teneur maximale tolérée dans les phosphates (European Commission, 2005).

Afin d'évaluer les proportions extraites du Cr(VI) et de P₂O₅ du minerai de phosphate, nous avons procédé à la détermination des teneurs totales initiales. Les résultats obtenus font apparaître que la teneur du Cr(VI) est inférieure à la limite de détection de la technique, et celle de l'anhydride phosphorique (P₂O₅) est de 29 %.

CHAPITRE V

Distribution et extraction du chrome

V.1. Distribution géochimique des métaux

Afin d'étudier la géochimie des métaux, c'est-à-dire leurs distributions dans les différentes phases deux méthodes d'extractions séquentielles ont été appliquées; il s'agit du protocole de Tessier et al., (1979) et le protocole validé par le BCR (Ure et al., 1993). Le pourcentage du métal dans une phase est calculé par rapport à la teneur globale répartie sur les différentes phases et qui représente 100%. Les erreurs liées aux extractions séquentielles sont de l'ordre de 15%. Du fait de la complexité de ces extractions, on peut considérer qu'une erreur de 10 à 20% est acceptable (Quevauviller et al., 1994). Les taux de recouvrement (somme des fractions/teneur totale) pour les métaux analysés lors des extractions séquentielles classiquement trouvés varient entre 75 et 120 % (Whalley et Grant, 1994; Davidson et al., 1998).

V.1.1. Distribution des métaux selon le protocole de Tessier

Les métaux analysés se répartissent différemment selon les fractions. Les principaux résultats d'extractions séquentielles obtenus, par l'application du protocole adapté de Tessier et al., (1979), sur le minerai brut sont présentés dans le Tableau IV.1.

Tableau V.1: Répartition des métaux dans les différentes fractions déterminée à l'aide du protocole d'extraction séquentielle adapté de Tessier et al., (1979).

	Cr		Fe		Zn		Mn	
	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%
F1	11,52	06,07	02,55	00,12	-	-	-	-
F2	18,72	09,87	40,5	01,96	42,24	33,74	03,93	41
F3	24,30	12,82	181,55	08,82	25,77	20,58	02,40	25
F4	17,64	09,30	07,69	0,37	-	-	-	-
Σ	72,18			11,27		54,32		66
F5	117,36	61,92	1826,25	88,71	5715	45,66	03,28	34
Σ	189,54	100	2058,54	100	125,17	100	09,61	100
Total	195	97,2	2715,15	75,81	146,67	85,34	12,53	77

Les différentes fractions considérées dans le protocole de Tessier et al., (1979) sont F₁: Échangeable, F₂: Acido-soluble, F₃: Réductible, F₄: Oxydable et F₅: Résiduelle.

Le chrome (Cr) est essentiellement contenu dans la fraction résiduelle (62%) puis il est associé aux oxydes de fer (F₃≈13% en moyenne). Le reste du chrome se répartit entre les fractions "échangeable", "carbonatée" et "organique" (Tableau IV.1). Selon Ben Achiba et al., (2010) la somme de F₁, F₂ et F₃ (fractions de Tessier) est la proportion disponible minimale d'un métal trouvé dans le sol, qui peut être facilement assimilée par la plantes.

Elle est extrêmement sensible aux conditions environnementales et plus disponible au biota. Dans notre cas, la somme de ($F_1 + F_2 + F_3$) représente environ 28% du Cr total, le reste étant sous des formes moins bio-disponibles.

Le fer (Fe) suit une tendance analogue dont la fraction résiduelle domine fortement sa spéciation (89 %) et sa part relative liée aux oxydes est moindre (< 10%). Hormis le manganèse (**Mn**) présentant une solubilité importante dont il est libéré majoritairement de la fraction 2 (45%, Mn lié au carbonate), mais aussi une part non négligeable est aussi extraite avec de la fraction 3 (25%, Mn lié aux oxy-hydroxydes). **Le zinc (Zn)** est réparti entre la fraction associée aux carbonates (F_2), celle liée aux oxy-hydroxydes de fer (F_3) et la fraction résiduelle (F_5). L'association de Zn à la forme de résiduelle est très probablement due à l'incursion de Zn^{2+} dans le cristal d'apatite comme Zn^{2+} , où il se substitue à l'ion Ca^{2+} dans la structure de l'apatite de la roche phosphatée (Altschuler, 1980). Cependant, l'association de Zn^{2+} avec les oxydes de Fe(II) et Mn(II) dans la roche phosphatée a également été largement rencontrée (Ellington et al., 1984; Nathan et al., 1997).

V.1.2. Distribution du chrome selon la méthode BCR

Les résultats d'extractions séquentielles et de spéciation du Cr selon le schéma d'extraction du BCR (Ure et al., 1993) sont présentés dans la figure V.1. Le fractionnement chimique montre que la quantité de chrome extraite dans la fraction (F_1) «échangeable et acido-soluble», qui est une fraction facilement extractible ne présente qu'environ 6% du Cr total. Les métaux présents dans cette fraction sont considérés comme les plus dangereux, puisque leur libération dans l'environnement est très facile. Dans la fraction réductible, la concentration en Cr étant également très faible (3%), le Cr n'est certainement pas associé aux oxydes de Fe et d'Al. Le pourcentage non négligeable du Cr dans la fraction oxydable (16%) s'expliquerait par l'appauvrissement du minerai en matière organique (< 3%). Dans les sols à pH et teneur en phosphore élevés, une proportion significative de Cr forme des hydroxydes et des phosphates plutôt que des complexes organiques (Bartlett et Kimble, 1976II). Le chrome est bien connu pour former des complexes spécifiques avec la matière organique du sol (McGrath, 1995). Plusieurs chercheurs ont indiqué que la faible teneur en carbone organique mène à une diminution de la complexation de Cr et par conséquent sa concentration diminue dans cette fraction (Mandal et al., 2011). Le Cr a été reporté pour avoir une grande capacité de complexation avec la matière organique, ce qui a été également observé dans les sédiments du fond d'une rivière (Lin et Chen, 1998). Le chrome se trouve principalement associé à la fraction résiduelle (> 75%) du Cr total.

La présence de chrome dans la fraction résiduelle peut refléter sa présence naturelle dans la roche-mère. Les métaux liés à la fraction résiduelle ne peuvent pas être libérés dans les conditions naturelles et présentent très peu de risques pour l'environnement. Ces résultats s'accordent avec ceux de Nolting et al., (1996) et Algan et al., (2004) qui ont attribué que le Cr peut avoir une origine détritique dans les sols et les sédiments. Pérez-López et al., (2010) ont rapporté que le cas dans le cas de phosphate Marocain, le chrome se trouve essentiellement lié à la fraction résiduelle. Badri (1984) a rapporté que les métaux dans cette fraction ne sont pas disponibles pour les plantes et sont fortement liés aux minéraux secondaires dans le sol à côté du soufre et du phosphate. La somme des proportions de Cr associées aux fractions mobiles (fractions: échangeable et acido-soluble (F₁), réductible (F₂), oxydable (F₃)) ne dépasse pas 25% de sa teneur totale dans le minerai. Ce pourcentage est potentiellement disponible pour les plantes sous changement des conditions environnementales (Ding et al., 2014; Gil-Cardesa et al., 2014), présentant ainsi un impact sur les organismes vivants et vis-à-vis de l'eau souterraine dont il est difficile d'apprécier.

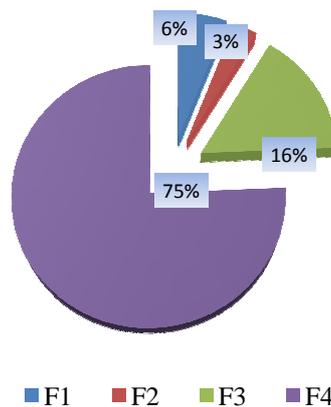


Figure V.1: Répartition du chrome dans les différentes phases du minerai (F₁: Fraction échangeable et acido-soluble, F₂: Fraction réductible, F₃: Fraction oxydable, F₄: Fraction résiduelle).

Tableau V.2: Concentration des métaux lourds (mg/Kg) dans les différentes fractions extraites selon le schéma d'extraction du BCR (Ure et al., 1993).

	Cr		Fe	
	mg/Kg	%	mg/Kg	%
F1	11,66	5,94	11,68	0,47
F2	05,43	2,76	65,76	2,66
F3	30,72	15,65	22,64	0,92
Σ	47,81			4,05
F4	148,48	75,64	2370	95,95
Σ	196,29	100	2470,08	100
Total	195	100,51	2715,15	91

Des différences peuvent comme même être soulignées concernant les résultats obtenus selon les deux protocoles.

La fraction extraite du Cr se trouve associé aux sulfures/matière organique (la fraction oxydable F₃; 15,65%) (Tableau V.2). La procédure développée par Tessier et al., (1979) semble au contraire indiquer que la fraction extraite de Cr est essentiellement présente dans la fraction réductible (F₃; 12,82%) correspondant potentiellement aux (hydr) oxydes de fer.

Le fer (Fe) conserve ainsi un comportement singulier car il est peu ou pas mobilisé au cours des différentes phases d'extraction (environ 87,28% du contenu total en Fe apparaissent dans la fraction résiduelle, non extraite ici). Pérez-López et al., (2010) ont rapporté que le fer se trouve essentiellement lié à la fraction résiduelle dans le phosphate Marocain. Les résultats montrent que le Cr dans le minerai de phosphate a une origine très détritique avec une dominance de la fraction résiduelle très importante. Cette approche semble ici applicable pour le chrome, où près de 25% et 37% de la teneur totale sont effectivement répartis sur les compartiments définis selon la procédure développée par Ure et al., (1993) et Tessier et al., (1979), respectivement. Ces taux en chrome mobilisable de la teneur totale constitue d'une part un potentiel important de toxicité en cas d'utilisation du minerai de phosphate sans traitement préalable permettant de réduire la teneur du chrome et d'autre part ce taux signifie également que l'objectif de réduire la teneur en chrome dans le minerai de phosphate n'est pas facile à réaliser.

V.2. Optimisation des conditions d'extraction

V.2.1. Choix d'agent d'extraction

L'effet de la nature de l'agent d'extraction sur l'efficacité d'extraction du Cr a été étudié en testant des réactifs différents tels que l'acide chlorhydrique dilué, acide acétique dilué, l'acide citrique, acide oxalique et le sel di sodique de l'EDTA. Les performances de l'extractant sont analysées en termes de taux de dissolution des phosphates et de la teneur du chrome extrait. Les expériences d'extraction ont été réalisées à pH 2 où les ions de Cr(III) sont les espèces prédominantes et la formation des complexes de phosphate est négligeable (Schrödter et al., 1998). Les résultats de l'efficacité d'extraction consignés sur la Figure V.2 montrent que la valeur du taux d'extraction du Cr dépend fortement de la nature de l'agent d'extraction. L'ordre d'efficacité des agents d'extraction étudiés suit la séquence suivante: Acide oxalique (45,94%) > Acide citrique (33,76%) > EDTA (22,89%) > HCl (17,67%) > CH₃COOH (4,05%). L'extraction du chrome à partir du minerai de phosphate en utilisant une solution d'extraction entraîne également la dissolution des autres éléments, ce qui conduit à leur perte. La valeur marchande du minerai de phosphate est principalement déterminée par la teneur en phosphore exprimée en P₂O₅. Dans notre cas, les pertes en P₂O₅ causées par l'extraction avec l'acide oxalique, acide citrique, EDTA, HCl et CH₃COOH sont 7,32%, 1,92%, 2,35%, 2,32% et 0,08%, respectivement. Ce résultat rend compte de la meilleure efficacité d'extraction du Cr obtenue avec l'acide citrique. En outre, le pourcentage du chrome extrait avec l'acide citrique est plus élevé que celui obtenu avec l'EDTA malgré que la constante de formation du complexe d'EDTA-Cr (log K=23,4) est plus grande que la constante de formation du complexe d'acide citrique-Cr (log K=8,7) (Pettit et Powel, 2001; Schercher et McAvoy, 2001). Plusieurs chercheurs ont également observé des paradoxes semblables entre les valeurs de constantes de stabilité et l'extractibilité des métaux des sols souillés ainsi des boues d'épuration (Kirpichtchikova et al., 2006; Jean et al., 2007; Wuana et al., 2010; Villen-Guzman et al., 2015; Suanon et al., 2016). Généralement, deux raisons peuvent être invoquées pour l'absence de corrélation entre l'extractibilité métallique et l'affinité du ligand organique pour le métal, telle que mesurée en solution pure: l'une est la liaison compétitive d'autres cations concurrentiels (par exemple, Fe, Ca) au chélateur, et la seconde est que les métaux lourds sont liés de façon inégale à plusieurs constituants ayant différentes solubilités (Kirpichtchikova et al., 2006). En outre, plusieurs études ont montré que pour extraire le chrome, les acides carboxyliques sont plus efficaces que le DTPA (diéthylènetriaminepenta-acétique) et l'EDTA (Pichtel et Pichtel, 1997; Sun et al., 2001; Hong et al., 2002;

Mühlbachová, 2011). Ainsi, l'acide citrique est choisi comme agent d'extraction du chrome pour la suite de l'étude.

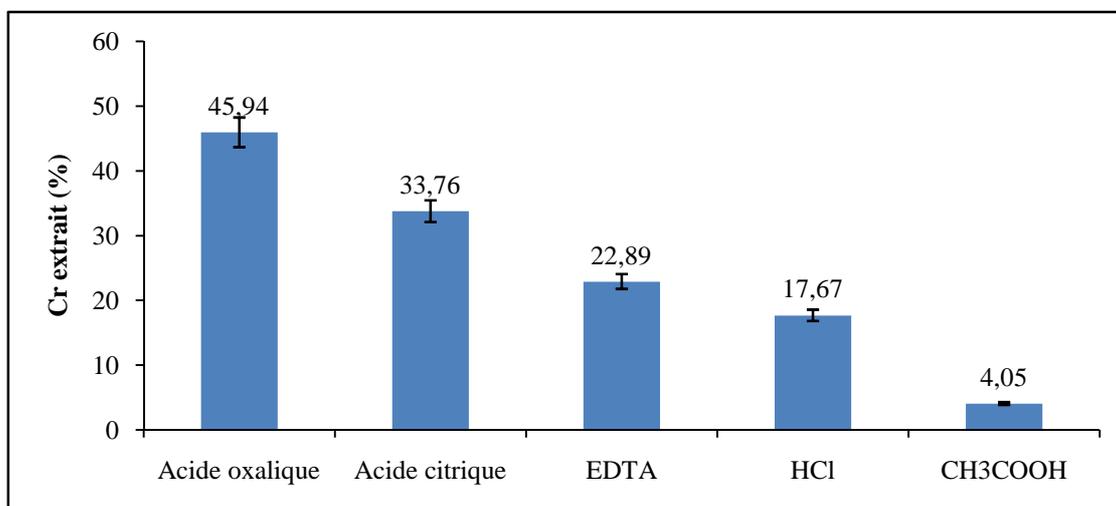


Figure V.2: Efficacité d'extraction du chrome par différents extractants
(0.1 M, rapport L/S=25, 24 h, 25°C)

V.2.2. Effet de la concentration de l'extractant

Afin d'examiner l'effet de la concentration de l'acide citrique sur l'extraction du chrome nous avons effectué des extractions à différentes concentrations d'acide citrique variant de 0,001 à 0,25 M. Les résultats obtenus (Figure V.3) montrent que l'extraction du chrome devient sensible à la concentration de l'acide citrique seulement à partir de la concentration 0,01 M. Lim et al., (2004) interprète la très faible extraction de chrome, obtenue avec les faibles concentrations en agent d'extraction, par la tendance du chrome à s'hydrolyser et par la lenteur de la cinétique d'échange entre le ligand et l'espèce hydrolysée de Cr. À la concentration 0,1 M l'efficacité d'extraction est de 28,71%. L'augmentation davantage de la concentration de 0,1 à 0,25 M n'entraîne qu'une légère augmentation de l'efficacité d'extraction du chrome pour atteindre 30%. Cette augmentation de l'efficacité d'extraction de chrome est en partie due à l'augmentation de l'activité des protons H^+ qui mène à la dissolution des composés de chrome présents dans le minerai phosphaté. Cette acidité favorise également la solubilité du phosphore inorganique, ce qui entraîne une perte de P_2O_5 (Tableau V.3). L'utilisation des concentrations élevées en acide n'est pas recommandée, car elle conduit à une attaque acide brutale du minerai, qui engendre en général une perte importante en phosphate.

Plusieurs chercheurs ont démontré que la solubilisation des phosphates augmente avec la baisse du pH dans le milieu (Hedley et al., 1990; Hinsinger, 2001). Nous considérons que 0,1 M en acide citrique est une concentration optimale.

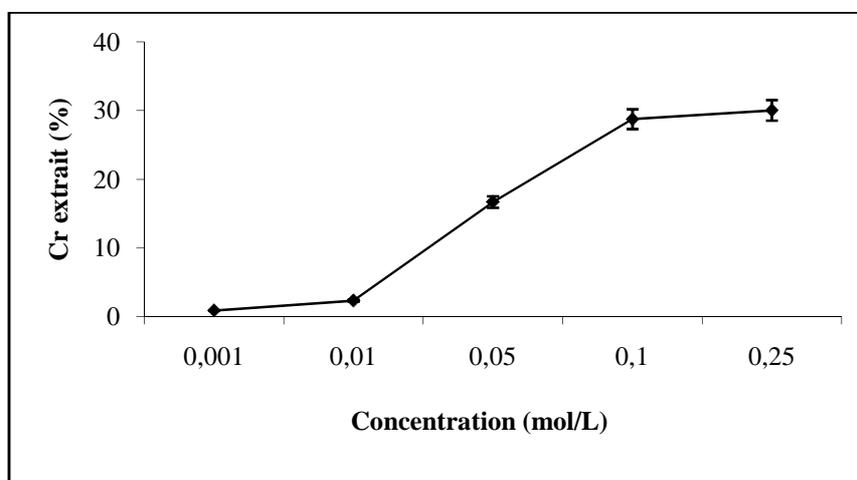


Figure V.3: Effet de la concentration de l'acide citrique sur l'extraction du chrome (rapport L/S=10, 24 h, 25°C)

Tableau V.3: Évolution de la perte en P₂O₅ avec la concentration de l'acide citrique

Concentration (mol/L)	0,001	0,01	0,05	0,1	0,25
pH	3,10	2,46	2,10	1,90	1,35
Perte en P ₂ O ₅ (%)	-	0,05	0,10	0,48	0,83

V.2.3. Effet du temps de contact

L'étude de l'extraction d'un métal, implique que de toute évidence la détermination du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'extraction ou à un état de saturation de la solution d'extraction. Les résultats obtenus, exprimés sous forme de dépendance de concentration en fonction du temps, présentent deux étapes (Figure V.4):

- La première, d'une durée de deux heures de temps, est relativement rapide et correspondrait à un taux d'extraction de 85,21% par rapport au taux d'extraction final.
- La seconde, qui s'étend de 2 à 24 heures, correspond à cinétique très lente qui se termine par un palier et montre également que le processus d'extraction est quasi-final après une durée de 24 heures.

Le temps de contact dépend de la forme sous laquelle le métal se trouve au sein du solide (leur fractionnement). A court terme, les fractions solubles et échangeables sont donc considérées comme étant les plus mobiles (Lebourg et al., 1996) et une fraction dite

Où k_1 est la constante de vitesse de réaction (min^{-1}), t le temps de lixiviation (min) et x est la fraction extraite.

L'application des modèles ci-dessus à nos données expérimentales obtenues nous permet de déterminer le mécanisme cinétique contrôlant le processus de lixiviation. Le temps de réaction t , est donné en fonction de taux de lixiviation pour ces trois modèles.

Les valeurs de $[x]$, $[1 - (1-x)^{1/3}]$ et $[1-3(1-x)^{1/3} + 2(1-x)]$ ont été calculées et les résultats sont analysés en utilisant ces modèles donnés par les équations (a, b et c), respectivement. Les dépendances de A_1 , A_2 et A_3 en fonction du temps t à 25°C sont présentées dans la figure V.5.

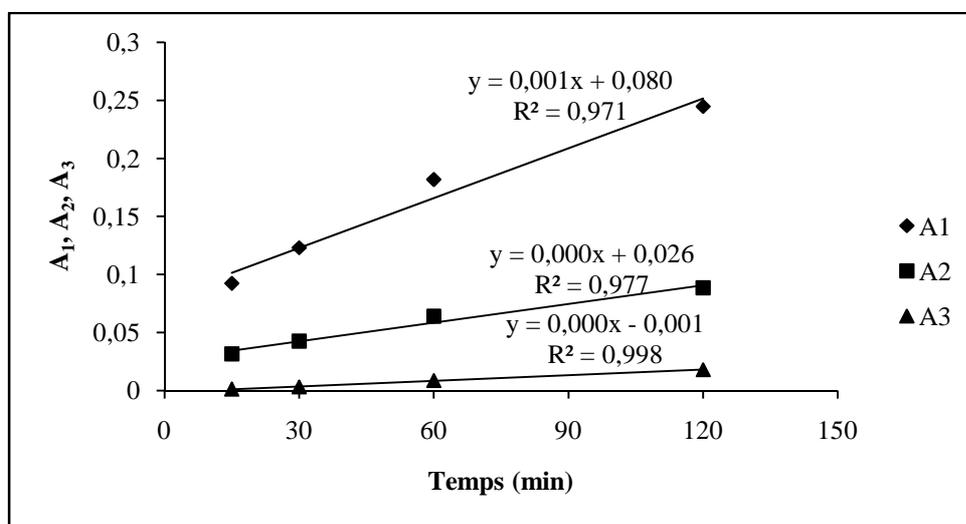


Figure V.5: Variation de A_1 , A_2 et A_3 avec le temps à la température 25°C
 ($A_1=[x]$, $A_2=[1 - (1-x)^{1/3}]$ et $A_3=[1-3(1-x)^{1/3} + 2(1-x)]$)

Les résultats montrent que le coefficient de régression le plus élevé est obtenu avec le modèle contrôlé par la diffusion du produit de la réaction. Par conséquent, la cinétique du processus de lixiviation est limitée par la diffusion du produit de la réaction.

V.2.5. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction du Cr du minerai de phosphate a été étudié dans l'intervalle $25-85^\circ\text{C}$. Les résultats présentés dans le Tableau V.4 montrent que le taux d'extraction à la température ambiante (25°C) est 24.47% et que l'augmentation de la température de 25 à 65°C n'entraîne qu'une très faible augmentation du taux d'extraction. Cependant, l'élévation de la température jusqu'à 85°C conduit à une augmentation du taux d'extraction relativement importante (37.65%).

L'application des températures élevées peut être limitée par les acides organiques dont le point d'ébullition et la température de décomposition sont relativement bas (Demir et al., 2003; Oral et al., 2005). Nous considérons que 25°C est une température commode pour l'extraction du chrome du minerai.

Tableau V.4: Effet de la température sur l'extraction du chrome

(Acide citrique à 0.1 M, rapport L/S=10, 2 h, 25°C)

Températures (°C)	25	35	55	65	85
Cr (%)	24.47	25.17	27.38	29.09	37.65

V.2.6. Effet du rapport liquide/solide

L'étude de l'influence du rapport solide/liquide (S/L) est indispensable lors de la caractérisation du comportement à la lixiviation d'un matériau solide (Kosson et al., 2002; van der Sloot et al., 2003). Afin d'étudier l'influence du rapport de la masse du minerai au volume de l'agent d'extraction sur l'efficacité de l'extraction, nous avons varié la masse du minerai de 0,25 jusqu'à 10 g tout en gardant le volume d'agent d'extraction constant et égal à 50 mL. Les résultats obtenus (Figure V.6) montrent que la quantité de chrome restant dans le minerai de phosphate augmente avec l'augmentation du rapport S/L. Le choix du rapport S/L doit tenir compte de deux aspects: (i) l'aspect économique qui consiste à traiter le maximum possible de la quantité de minerai; (ii) l'aspect environnemental qui consiste à respecter la teneur maximale tolérée du Cr dans le sol et qui est fixée à 150 mg/kg (Jennings, 2013; Carlon, 2007; Fantoni et al., 2002; Henin, 1983). Les rapports S/L qui conduisent à une teneur de chrome restant dans le minerai et qui avoisine 150 mg/kg sont 1:10 (147,27 mg/kg) et 1:5 (165,68 mg/kg). On remarque qu'avec le rapport 1:5 (correspondant à 0,2 dans la figure V.6) la teneur en chrome restant (165,68 mg/kg) dépasse la teneur maximale tolérée (150 mg/kg). Cependant, le rapport 1:10 (0,1 dans la figure V.6) assure le traitement de la quantité maximale du minerai avec une teneur en Cr restant inférieure à la teneur maximale tolérée. Le rapport qui répond aux exigences économique et environnemental correspond à 1:10.

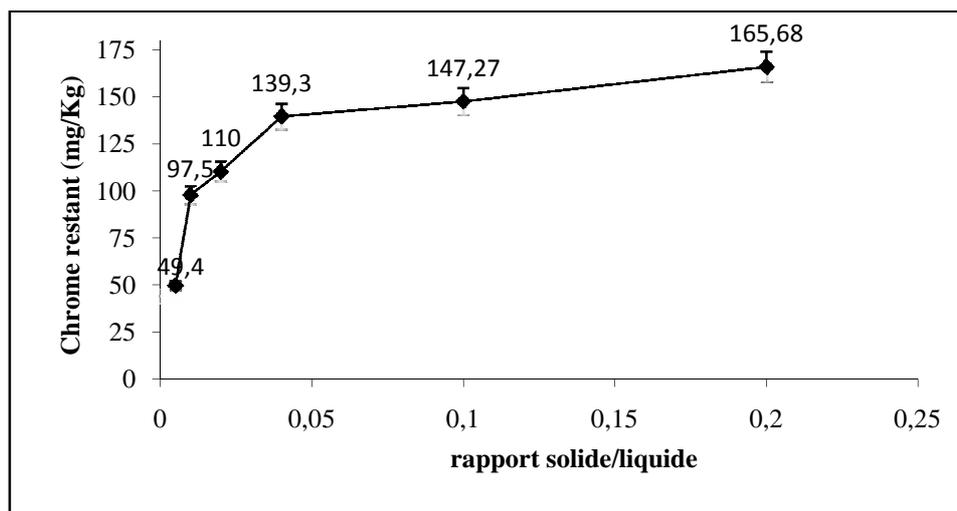


Figure V.6: Effet du rapport solide/liquide sur l'extraction du chrome
(Acide citrique à 0.1 M, 2 h, 25 °C)

V.2.7. Effet du nombre de cycle d'extraction

La saturation de la solution d'acide citrique et l'augmentation du pH résultant de la solubilisation de certains composés du minerai de phosphate pourrait être responsable de la limitation de la quantité extraite de chrome du minerai de phosphate avec de l'acide citrique. Afin de vérifier cette hypothèse et voir également s'il est possible d'extraire davantage de chrome, et par conséquent diminuer encore la teneur du chrome restante dans le minerai de phosphate, nous avons effectué des extractions successives. Les résultats illustrés dans le Tableau V.5 montrent que le renouvellement de la solution d'acide citrique conduit à l'extraction de nouvelle quantité de chrome. Cependant, on remarque que la quantité de chrome extrait par cycle décroît avec le nombre de cycles. La réalisation de deux extractions successives permet d'atteindre un taux global d'extraction (33.79%) nettement supérieur à celui obtenu avec une seule extraction (24.47%). D'autre part, nous faisons remarquer que, pour deux cycles successifs, la perte en P_2O_5 cumulée dans les filtrats est acceptable (1.14%). Cependant, le troisième et le quatrième cycle d'extraction donnent des quantités quasiment identiques avec une importante perte en P_2O_5 (2.36 et 3.45%). Nous considérons que l'application de deux extractions successives est intéressante parce qu'elle conduit non seulement à un taux d'extraction de chrome relativement important mais également à une perte en teneur de phosphore tolérable. Les résultats obtenus ont montré que, malgré le renouvellement de la solution de l'acide, la quantité de Cr extrait par cycle diminue avec le nombre de cycles effectués. Nous interprétons la diminution du taux d'extraction avec le nombre de cycles par la difficulté d'extraire du Cr de la phase résiduelle.

Tableau V.5: Résultats d'extraction successive (rapport S/L=1:10, 2 h, 25°C)

	1 ^{ier} cycle	2 ^{ème} cycles	3 ^{ème} cycles	4 ^{ème} cycles
Cr extrait (%)	24.47	9.32	1.77	2.09
Perte en P₂O₅ (%)	0.21	0.93	1.22	1.09

V.2.8. Distribution du chrome dans le minerai de phosphate après extraction

Afin de déterminer la capacité d'extraction de l'agent d'extraction par rapport à la nature de la phase, nous avons appliqué le protocole d'extraction séquentielle sur des résidus solides de minerai résultant d'une extraction simple avec l'acide citrique et l'EDTA. Les résultats montrent une considérable altération de la distribution du Cr comparativement au minerai avant lixiviation. Les résultats de l'application d'acide citrique et l'EDTA sur la nouvelle distribution de Cr sont illustrés dans la Tableau V.6. Une extraction quasiment complète du Cr associé à la fraction échangeable et réductible est obtenue. Comme l'acide citrique, l'EDTA a extrait tout le chrome contenu dans la fraction F₁ (fraction échangeable). Cependant, pour la phase comprenant la matière organique et les sulfure l'effet est moins important mais significatif avec l'acide citrique où l'EDTA. Par conséquent, l'application de l'acide citrique et l'EDTA entraîne une diminution importante de la teneur totale en Cr de 24.51 à 3.03 et 7.64% dans la fraction disponible, respectivement. Ainsi, après extraction le Cr demeure majoritaire dans la fraction résiduelle. Plusieurs auteurs (Ben Achiba et al., 2010, Sakan et al., 2009, Zemberyov et al., 2006) ont indiqué que le chrome présent dans la fraction F₄ (la phase des minéraux e.g. phosphate) soluble seulement sous des conditions d'acidité élevée. Suanon et al., (2016) montrent que pour une boue d'épuration le résidu lixivié par l'acide citrique les métaux sont trouvés liés aux fractions les plus stables incluant: lié aux oxydes Fe-Mn, lié à la matière organique et résiduelle. Wuana et al., (2010) ont montré que l'acide citrique extrait la plupart des métaux tels que Cd, Ni et Zn associés à la fraction échangeable et réductible dans un sol contaminé. Li et al., (2012) indiquent que l'extraction avec l'acide citrique/citrate de sodium diminué les proportions du Cr dans les fractions réductible (F₂) et oxydable (F₃), mais la teneur du Cr dans la fraction acido-soluble et échangeable (F₁) augmente significativement. Cela a indiqué que l'extraction avec l'acide citrique/citrate de sodium peut être favorable pour convertir le Cr de la forme difficile à extraire à la forme facilement extractible. Les résultats montrent que le traitement du minerai de phosphate par l'acide citrique produit un minerai

pauvre en chrome bio-disponible. Ainsi, dans le cas de son application agricole directe sur un sol les risques de contamination de ce dernier sont minimes.

Tableau V.6: Distribution du Cr dans les différentes phases avant et après lixiviation (F₁: Fraction échangeable et acido-soluble, F₂: Fraction réductible, F₃: Fraction oxydable, F₄: Fraction résiduelle).

Fractions	Cr total (mg/Kg) ^a			
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
Minerai brut	11.66 ± 0.44	5.43 ± 0.05	30.72 ± 2.66	148.48 ± 5.69
Acide citrique	–	–	5.91 ± 0.01	139.18 ± 4.33
Na ₂ EDTA	–	4.6 ± 0.10	10.30 ± 1.18	136.93 ± 9.68

^a valeurs moyennes (mg/Kg) ± écart type

CHAPITRE VI

Étude du système binaire

Cr(III)/acide citrique

VI.1. Spéciation

Afin de dresser le programme qui permet de calculer la concentration des différentes espèces et ensuite la nouvelle force ionique de la solution nous procédons aux étapes ci-dessous. Ces étapes permettront d'établir les équations qui composent le système à résoudre.

1. L'hydrolyse de l'ion Cr^{3+}

Aux différentes réactions d'hydrolyse de l'ion Cr^{3+} correspondent les constantes d'hydrolyse K_1 , K_2 , K_3 et K_4 (de Rai et al., 1987) :

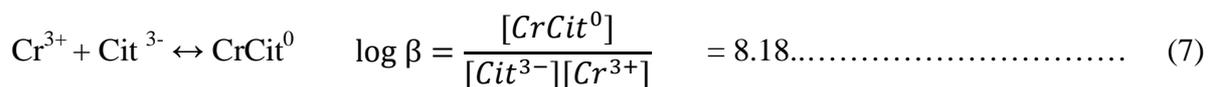
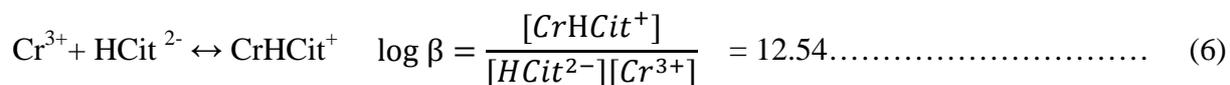
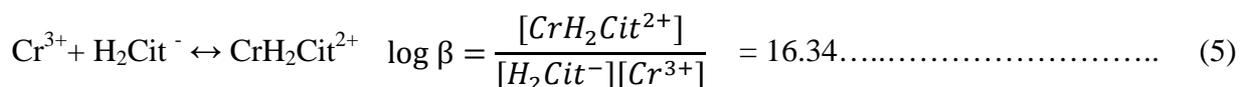
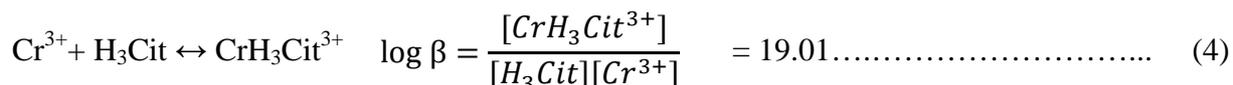


Le complexe $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ est insoluble

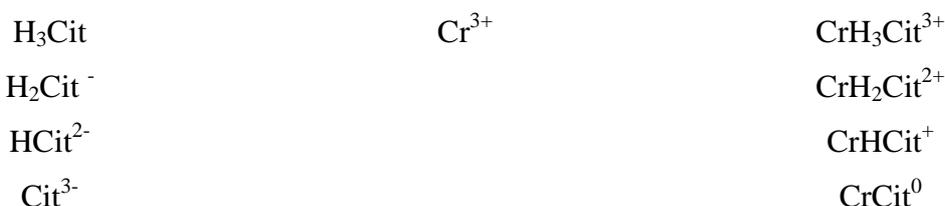
L'équation de conservation de la masse, pour le Cr(III) dissous en équilibre et en absence du ligand peut être exprimée comme (Sperling et al., 1992 dans Şafak et al., 2015) :

$$[\text{Cr}]_{\text{total}} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_2^+] + [\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$$

2. Comme nous l'avons mentionné précédemment, Gabriel et al., (2007) ont montré la formation des complexes mononucléaires $\text{CrH}_3\text{Cit}^{3+}$, $\text{CrH}_2\text{Cit}^{2+}$, CrHCit^+ , et CrCit^0 dans la région acide jusqu'à pH 4.5. CrCit^0 est la forme la plus abondante pour des pH compris entre 4 – 6.



3. Liste des espèces mis en jeu dans notre système:



4. Développement des équations du système étudié:

L'équation de conservation de la masse, pour le ligand ($H_3Cit = C_6H_8O_7$) en présence du métal:

$$[H_3Cit]_0 = [H_3Cit] + [H_2Cit^-] + [HCit^{2-}] + [Cit^{3-}] + [CrH_3Cit^{3+}] + [CrH_2Cit^{2+}] + [CrHCit^+] + [CrCit^0] \dots \dots \dots (8)$$

L'équation de conservation de la masse, pour le Cr dissous est donc:

$$[Cr]_{total} = [Cr^{3+}] + [CrH_3Cit^{3+}] + [CrH_2Cit^{2+}] + [CrHCit^+] + [CrCit^0] \dots \dots \dots (9)$$

Les concentrations des complexes formés peuvent être exprimées comme suit:

$$[CrH_3Cit^{3+}] = [H_3Cit][Cr^{3+}] \log \beta_4 = \frac{[HCit^{2-}][H^+]}{Ka_2} * \frac{[H^+]}{Ka_1} * [Cr^{3+}] \log \beta_4 \quad (10)$$

$$[CrH_2Cit^{2+}] = [H_2Cit^-][Cr^{3+}] \log \beta_5 = \frac{[HCit^{2-}][H^+]}{Ka_2} * [Cr^{3+}] \log \beta_5 \quad (11)$$

$$[CrHCit^+] = [HCit^{2-}][Cr^{3+}] \log \beta_6 \quad (12)$$

$$[CrCit^0] = [Cit^{3-}][Cr^{3+}] \log \beta_7 = \frac{[HCit^{2-}]Ka_3}{[H^+]} * [Cr^{3+}] \log \beta_7 \quad (13)$$

En remplaçant les relations (10) (11) (12) et (13) dans les équations de conservation de la masse (8) et (9) on obtient les équations non linéaires (14) et (15) respectivement:

$$[H_3Cit]_0 - \frac{[HCit^{2-}][H^+]}{Ka_2} * \frac{[H^+]}{Ka_1} - \frac{[HCit^{2-}][H^+]}{Ka_2} - [HCit^{2-}] - \frac{[HCit^{2-}]Ka_3}{[H^+]} - \frac{[HCit^{2-}][H^+]}{Ka_2} * \frac{[H^+]}{Ka_1} * [Cr^{3+}]$$

$$\log \beta_4 - \frac{[HCit^{2-}][H^+]}{Ka_2} * [Cr^{3+}] \log \beta_5 - [HCit^{2-}][Cr^{3+}] \log \beta_6 - \frac{[HCit^{2-}]Ka_3}{[H^+]} * [Cr^{3+}] \log \beta_7 = 0 \quad (14)$$

$$[Cr]_{total} - [Cr^{3+}] - \frac{[HCit^{2-}][H^+]}{Ka_2} * \frac{[H^+]}{Ka_1} * [Cr^{3+}] \log \beta_4 - \frac{[HCit^{2-}][H^+]}{Ka_2} * [Cr^{3+}] \log \beta_5 - [HCit^{2-}][Cr^{3+}]$$

$$\log \beta_6 - \frac{[HCit^{2-}]Ka_3}{[H^+]} * [Cr^{3+}] \log \beta_7 = 0 \dots \dots \dots (15)$$

VI.2. Détermination de la force ionique de la solution

La force ionique de la solution (I_0) exprimée en mol/kg peut être calculée à partir de la relation:

$$I_0 = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot z_i^2) \dots \dots \dots (16)$$

Où C_i et z_i sont la concentration et la charge de l'espèce i

Son calcul pour une solution contenant les espèces données dans le tableau VI.1 est comme suit :

$$I_0 = \frac{1}{2} ([H_2Cit^-] + 9[Cr^{3+}] + [H^+]) \dots \dots \dots (17)$$

La concentration de l'espèce (H_2Cit^-) est calculée à partir de la réaction d'équilibre correspondante (Équation (1)).

Tableau VI.1: Variation de la force ionique initiale de la solution avec la concentration de l'acide citrique

$[\text{H}_3\text{Cit}]$ (mol/l)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
pH	4.05	3.10	2.56	2
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol/l)	$8.91 \cdot 10^{-5}$	$7.94 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
$[\text{H}_2\text{Cit}^-]$ (mol/l)	$8.32 \cdot 10^{-4}$	$9.33 \cdot 10^{-4}$	$2.69 \cdot 10^{-3}$	$7.41 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Cr}(\text{tot})]$ (mol/l)	$1.54 \cdot 10^{-6}$	$3.27 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.07 \cdot 10^{-4}$
I_0 (mol/Kg)	$4.61 \cdot 10^{-4}$	$8.65 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$

A partir du tableau VI.1, on remarque que la force ionique de la solution d'extraction en équilibre avec la phase solide (minerai de phosphate) augmente avec la concentration initiale de l'acide citrique. Cette augmentation est logique puisque selon la réaction d'équilibre la concentration des ions H_2Cit^- et H_3O^+ augmente la concentration de l'acide.

VI.3. Calcul de la concentration des espèces

La résolution des équations non linéaires (14) et (15) ci-dessus par un programme informatique (Annexe 9) donne les différentes proportions des espèces (différents complexes, ligands libres, ions libres). Les résultats de calcul sont présentés dans le tableau VI.2.

En plus des ions d'hydronium H_3O^+ , les espèces dominantes dans notre solution sont: H_2Cit^- , Cr^{3+} et $\text{CrH}_3\text{Cit}^{3+}$. La présence des espèces tels que: Cit^{3-} , CrHCit^+ et CrCit^0 est négligeable. La concentration d'ion Cr^{3+} augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide citrique. Une diminution est observée pour la concentration des espèces d'acide libre H_2Cit^- et HCit^{2-} , cela est due à la formation des complexes $\text{CrH}_3\text{Cit}^{3+}$ et $\text{CrH}_2\text{Cit}^{2+}$.

Tableau VI.2: Évolution de la concentration des espèces en équilibre avec la concentration initiale de l'acide citrique

Espèce	Concentration (mol/L)			
	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
H_3Cit	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
H_2Cit^-	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$2.04 \cdot 10^{-5}$	$5.26 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-5}$
HCit^{2-}	$2.92 \cdot 10^{-6}$	$4.26 \cdot 10^{-7}$	$3.17 \cdot 10^{-7}$	$1.89 \cdot 10^{-8}$
Cit^{3-}	$1.43 \cdot 10^{-8}$	$2.34 \cdot 10^{-10}$	$5.02 \cdot 10^{-11}$	$8.25 \cdot 10^{-13}$
Cr^{3+}	$1.54 \cdot 10^{-6}$	$3.22 \cdot 10^{-6}$	$1.54 \cdot 10^{-5}$	$3.71 \cdot 10^{-5}$
$\text{CrH}_3\text{Cit}^{3+}$	$2.96 \cdot 10^{-10}$	$6.42 \cdot 10^{-8}$	$9.53 \cdot 10^{-6}$	$6.57 \cdot 10^{-5}$
$\text{CrH}_2\text{Cit}^{2+}$	$2.12 \cdot 10^{-9}$	$5.15 \cdot 10^{-8}$	$2.20 \cdot 10^{-6}$	$4.18 \cdot 10^{-6}$
CrHCit^+	$3.02 \cdot 10^{-10}$	$8.25 \cdot 10^{-10}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$	$5.33 \cdot 10^{-9}$
CrCit^0	$9.66 \cdot 10^{-13}$	$2.96 \cdot 10^{-13}$	$1.05 \cdot 10^{-12}$	$1.52 \cdot 10^{-13}$

La nouvelle force ionique (I) est déterminée par rapport à la concentration calculée des diverses espèces présentes dans le système. Les valeurs calculées de la force ionique de la solution sont portées dans le tableau VI.3. Ce tableau montre bien l'augmentation de la force ionique de la solution d'extraction avec l'augmentation de la concentration de l'acide citrique.

Tableau VI.3: Variation de la force ionique de la solution avec la concentration de l'acide citrique

[H ₃ Cit] (mol/l)	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
I (mol/Kg)	8.16*10 ⁻⁵	4.46*10 ⁻⁴	1.6*10 ⁻³	5.4*10 ⁻³

VI.4. Calcul du coefficient d'activité et l'activité ionique

Afin de déterminer l'activité ionique de chaque espèce, nous avons calculé les coefficients d'activité des espèces à différente concentration. L'estimation du coefficient d'activité dépend uniquement de la force ionique de l'électrolyte neutre dans lequel l'équilibre chimique est établi. En outre, les coefficients d'activité des espèces à la surface sont assumés constants. Les coefficients d'activité individuelle des espèces ioniques sont recalculés le plus souvent à l'aide du modèle de Davies (voir Annexe 8).

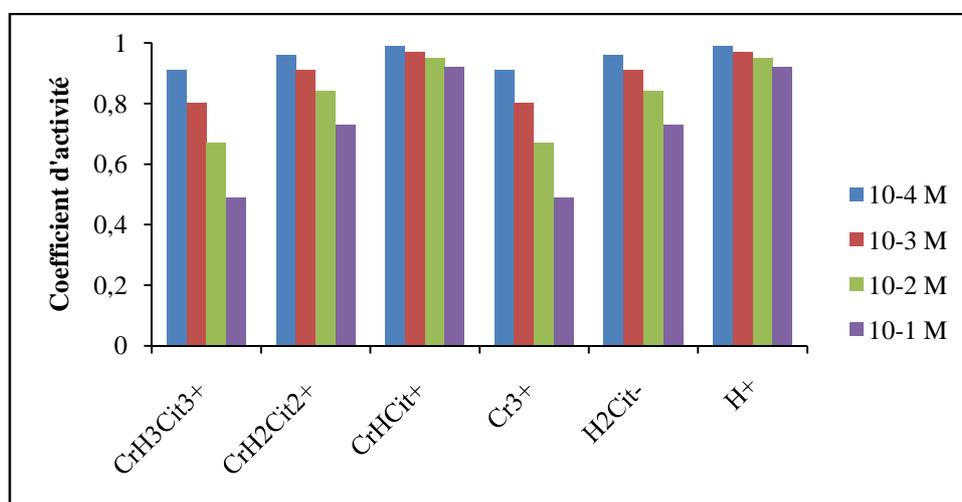


Figure VI.1: Variation du coefficient d'activité des espèces en fonction de la concentration

Les résultats (Figure VI.1) indiquent que le coefficient d'activité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide citrique et que les coefficients d'activité des espèces H₃O⁺, H₂Cit⁻, CrH₂Cit²⁺ et CrHCit⁺ sont les plus élevés que ceux des autres espèces.

Les activités ioniques des différentes espèces présentes en solution ont été calculées (Tableau VI.4) à partir des coefficients d'activité calculés. Le tableau VI.4 présente les valeurs de l'activité ionique de chaque espèce en fonction de la concentration de l'acide citrique. On constate que généralement l'activité ionique des espèces ioniques augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide. Les espèces H_3O^+ , Cr^{3+} , H_2Cit^- et $\text{CrH}_3\text{Cit}^{3+}$ présentent des valeurs d'activité plus élevées que celles des autres espèces.

Tableau VI.4: Variation de l'activité ionique des espèces en fonction de la concentration

$[\text{H}_3\text{Cit}]$ (mol/l)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$\text{CrH}_3\text{Cit}^{3+}$	$2.65 \cdot 10^{-10}$	$5.09 \cdot 10^{-8}$	$6.31 \cdot 10^{-6}$	$3.19 \cdot 10^{-5}$
$\text{CrH}_2\text{Cit}^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$4.60 \cdot 10^{-8}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$	$3.01 \cdot 10^{-6}$
CrHCit^+	$2.95 \cdot 10^{-10}$	$7.94 \cdot 10^{-10}$	$9.60 \cdot 10^{-9}$	$4.85 \cdot 10^{-9}$
Cr^{3+}	$1.38 \cdot 10^{-6}$	$2.55 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-5}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$
H_2Cit^-	$1.48 \cdot 10^{-5}$	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$4.35 \cdot 10^{-5}$	$8.24 \cdot 10^{-6}$
H_3O^+	$8.67 \cdot 10^{-5}$	$7.64 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$

CONCLUSION GÉNÉRALE

A travers cette étude nous avons essayé de donner une perspective générale sur l'élimination du chrome contenu dans le minerai de phosphate tout en mettant un accent particulier sur la lixiviation. L'objectif de ce travail a donc été de rechercher de réactifs capables d'extraire efficacement le chrome du minerai de phosphate. La composition minéralogique du minerai a été déterminée en utilisant plusieurs techniques. On a procédé, en plus de la détermination des teneurs totales des éléments traces par SAAF, à des extractions séquentielles qui ont permis de quantifier les fractions facilement mobiles et les fractions potentiellement mobilisables des métaux dans les différents compartiments.

L'étude minéralogique du minerai a révélé l'abondance de la fluorapatite ainsi la présence d'autres minéraux: calcite, dolomite, le quartz et des oxydes de fer qui leurs sont associés comme minéraux secondaires sur le gisement. L'analyse de MEB indique la présence de contaminants tels que Cr, Pb, Fe, Ni, Mn, Cu et Zn.

Les concentrations des éléments traces ne montrent pas de différences significatives aux concentrations naturelles (clarke). Ces résultats confortent l'origine naturelle de ces éléments.

Les résultats des extractions séquentielles ont fait ressortir la faible mobilité potentielle du Cr dans le minerai de phosphate.

Les résultats ont montré que, parmi les différents agents d'extraction examinés, l'acide citrique était le plus efficace pour la lixiviation de Cr contenu dans le phosphate naturel. L'étude de l'effet de quelques paramètres physico-chimiques a permis de dégager les conditions optimales pour une meilleure extractibilité du chrome de la matière première et qui sont: un temps de contact de 2 h, une concentration en acide citrique égale à 0.1 M avec un rapport liquide/solide égal à 10 et une température ambiante (25 °C). Deux extractions successives sont recommandées dans l'extraction du chrome et la conservation de minerai phosphaté.

Une considérable altération de la distribution du chrome dans le minerai est observée après la lixiviation du minerai. Cependant, le chrome restant dans le résidu lixivié avec l'acide citrique est lié à la fraction résiduelle inerte.

L'étude de la spéciation du système Cr(III)/acide citrique a été réalisée pour définir les espèces existantes en solution et déterminer leurs concentration ainsi leurs activités en fonction de la concentration de l'acide citrique. Un modèle d'équilibre chimique de *Davies* a été appliqué pour calculer les coefficients d'activités des espèces ioniques en solution. Les résultats montrent que les espèces dominantes dans notre solution sont: H_2Cit^- , Cr^{3+} et

$\text{CrH}_3\text{Cit}^{3+}$. Les résultats ont montré également que la force ionique de la solution et l'activité ionique des espèces augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'acide citrique.

Perspectives:

Pour déterminer la biodisponibilité du chrome dans les différentes fractions, il est nécessaire de réaliser des expériences supplémentaires, y compris des tests biologiques sur des plantes, afin de corréler les résultats des extractions chimiques avec les quantités absorbés par les plantes en contact du minerai de phosphate.

Références bibliographiques

A

- Al-Shawi A. W. et R. Dahl (1999). Determination of total chromium in phosphate rocks by ion Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 850: 137–141.
- Aydin I., F. Aydin, A. Saydut, E. G. Bakirdere, C. Hamamci (2010). Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). *Microchemical Journal*, 96: 247-251.
- Adam A. A. et M. A. H. Eltayeb (2009). Uranium abundance in some Sudanese phosphate ores. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 97(2): 166-177.
- Al-Hwaiti M., J. Ranville, P. Ross (2010). Bioavailability and mobility of trace metals in phosphogypsum from Aqaba and Eshidiya, Jordan. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 70: 283-291.
- Al-Hwaiti M., J. Tardio, H. Reynolds, S. Bhargava (2014). Selectivity Assessments of a Sequential Extraction Procedure for Potential Trace Metals' Mobility and Bioavailability in Phosphate Rocks from Jordan Phosphate Mines. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23:4, 417-436.
- Al-Masri M. S., Y. Amin, S. Ibrahim, F. Al-Bich (2004). Distribution of some traces metals in Syrian phosphogypsum. *Applied Geochemistry*, 19: 747–753.
- Abouzeid A. Z. M. (2007). Upgrading of phosphate ores. *The Journal of Ore Dressing*, 9: 10-32.
- Abouzeid A. Z. M. (2008). Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85: 59–84.
- Ashraf M. (2010). Reaction kinetics and mass transfer studies in selective leaching of low-grade calcareous phosphate rock. Thèse de doctorat, Bahauddin Zakariya University, Pakistan.
- Alloway B. J. (1995). Soil processes and the behavior of heavy metals. In: Alloway B. J. (Ed.) *Heavy metals in Soil*, 368 p.
- Alexeff G. V., K. Stain, P. Parter, L. Zeisc, G. Popjoy, G. Murchisun (1989). Chromium Carcinogenicity: California strategies. *Science and total Environment*. 86: 156-168.
- Amacher M. C., H. M. Selim, I. K. Iskandar (1988). Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils; a nonlinear multi-reaction model. *Soil Science Society of America Journal*, 52: 398-408.
- Amacher M.C. et D.E. Backer (1982). Redox reaction involving chromium, plutonium, and manganese in soils. Pennsylvania State Univ., University Park, (USA).

- Al-Rawashdeh R. et P. Maxwell (2011). The Evolution and Prospects of the Phosphate Industry. *Mineral Economics*, 24(1): 15–27.
- El-Sheikh A. H., Y. S. Al-Degs, J. A. Sweileh, A. J. Said (2013). Separation and flame atomic absorption spectrometric determination of total chromium and chromium (III) in phosphate rock used for production of fertilizer. *Talanta*, 116: 482–487.
- Abida O. (2005). Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal.
- Ariza G. J. L., I. Giráldez, D. Sánchez-Rodas, E. Morales (2000). Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases. *Talanta*, 52(3): 545-554.
- AFNOR 1994: Qualité du sol – Détermination du pH. NF ISO 10390. Paris, France, 12 p.
- AFNOR 1995: Qualité du sol – Détermination du la conductivité électrique. NF ISO 11265. Paris, France, 8 p.
- AFNOR 1996: Qualité du sol – Mise en solution totale par attaque acide. NF X31-147. Paris, France, 19 p.
- Ardizzone S., C. L. Bianchi, M. Fadoni, B. Vercelli (1997). Magnesium salts and oxyde: an XPS overview. *Applied Surface Science*, 236: 661-666.
- Altschuler Z. S. (1980). The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. Part I: Characteristic abundances and enrichment. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, 29: 19-30.
- Algan O., N. Balkis, M. Namikcagatay, E. Sari (2004). The sources of metal contents in the shelf sediments from the Marmara sea, Turkey. *Environmental Geology*, 46: 932-950.

B

- Baize D. et M. Tercé (2002). Les éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA Editions, Paris, 565 p.
- Boukhars L. (1997). Effet de l'utilisation de différentes sources de métaux lourds (eaux usées brutes et traitées, boues, sels métalliques) sur leur transfert aux plantes-Rapport avec la salinité du sol. Thèse de 3^{ème} cycle, Marrakech.
- Banerjee R., P. Goswami, K. Pathak, A. Mukherjee (2016). Vetiver grass: An environment clean-up tool for heavy metal contaminated iron ore mine-soil. *Ecological Engineering*, 90: 25–34.
- Buffle J. (1988). Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach. Masson M. and Tyson J. F., Ellis Horwood, New York, 692p.

- Bala R., M. Kashyap, A. Kaur, A. Golobič (2013). A new binuclear Cr(III) citrate anion: Synthesis, characterization and crystal structure of $\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]_2[\text{Cr}_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]_3$. *Inorganic Chemistry Communications*, 29: 56–59.
- Bobtelsky M. et J. Jordan (1947). The Structure and Behavior of Ferric Tartrate and Citrate Complexes in Dilute Solutions. *Journal of The American Chemical Society*, 69(10): 2286-2290.
- Bonin L. (2008). Étude de la spéciation des actinides vis-à-vis de ligands d'intérêt pour la décorporation. Thèse de doctorat, Université PARIS XI.
- Bengtsson Å. (2007). Solubility and surface complexation studies of apatites. Thèse de doctorat, Université d'Umeå, Suède.
- Bech J., M. Suarez, F. Reverter, P. Tume, P. Sánchez, J. Bech, A. Lansac (2010). Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar–Sechura (Peru). *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 136–145.
- Brigden K., R. Stringer, D. Santillo (2002). Heavy metal and radionuclide contamination of fertilizer products and phosphogypsum waste produced by The Lebanese Chemical Company, Technical Note 13/2002, Greenpeace Research Laboratories-University of Exeter.
- BCS (2002). Mining Industry of the Future: Energy and Environmental Profile of the US Mining Industry. Chapter 8: Phosphate. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, USA.
- Bendada A. (2005) Étude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre. Thèse de doctorat, Université de Montouri, Constantine.
- Blazy P., A. Bouhaouss (2005). Removal of organic matter in Moroccan Youssoufia phosphate by flash calcinations. *Minerals and Metallurgical Processing*, 22(2): 107-115.
- Bartlett R. J. et J. M. Kimble (1976). Behaviour of chromium in soils: I. Trivalent forms. *Journal of Environmental Quality*, 5(4): 379-383.
- Bartlett R. J. et J. M. Kimble (1976). Behaviour of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*, 5(4): 383-386.
- Ball J. W. et D. K. Norstrom (1998). Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43(6): 895- 918.
- Becquer T., C. Quantin, M. Sicot, J. P. Boudot (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New-Calidonia. *The Science of the Total Environment*, 301: 251-261.

- Bhumba D. K. et R. F. Keefer (1994). Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In: J. O. Nriagu (Ed.), Arsenic in the environment. Part I: Cycling and characterization. New York, pp. 51-82.
- Blair D. (2011). US Finds 'world-class' Phosphate in Iraq.
<http://www.ft.com/cms/s/0/a7b82096-d969-11e0-b52f-00144feabdc0.html#axzz48R16dQ2K>
- Bartlett R. J. et B. James (1979). Behaviour of chromium in soils: III, Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8: 31–35.
- Bartlett R. J. et B. R. James (1988). Mobility and bioavailability of chromium in soils. In: Nriagu J. O. et E. Nieboer (Eds.): Chromium in the natural and human environments, Toronto.
- Bartlett R. J. (1986). Chromium oxidation in soils and water: Measurements and mechanisms. In: Serrone D. M. (Ed.): Industrial Health Foundation. Proceedings of Chromium Symposium 1986.
- Bartlett R. J. (1991). Chromium cycling in soils and water: Links, gaps, and methods. *Environmental Health Perspectives*, 92: 17–24.
- Bloomfield C. et G. Pruden (1980). The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Pollution*, 23: 103–114.
- Barceloux D. G. (1999). Chromium. *Clinical Toxicology*, 37(2):173-194.
- Blake G., B. Kaigate, A. Fourcy, C. Boutin (1987). Incorporation of cadmium by water hyacinth. *Water Science and Technology*, 9: 123-128.
- Bermond A.P. et I. Yousif (1997). Reliability of comparison based on sequential procedures applied to soil samples: the thermodynamic point of view. *Environmental Technology*, 18: 219-224.
- Black C. A., D. D. Evans, R. C. Dinauer (1965). Methods of soil analysis. *American Society of Agronomy*, 9: 653-708.
- Benredjem Z. 2013, Réduction de la teneur du cadmium dans les phosphates naturels par lixiviation. Influence du champ électrique sur l'extraction du cadmium. Thèse de doctorat, Université Badji-Mokhtar, p.104.
- Bezzi N., T. Aïfa, D. Merabet, J.Y. Pivan (2008). Magnetic properties of the Bled El-Hadba phosphate-bearing formation (Djebel Onk, Algeria): Consequences of the enrichment of the phosphate ore deposit. *Journal of African Earth Sciences*, 50: 255–267.
- N. Bezzi, T. Aïfa, S. Hamoudi, D. Merabet (2012). 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.

Ben Achiba W., A. Lakhdar, N. Gabteni, G. D. Laing, M. Verloo, P. Boeckx, O.V. Cleemput, N. Jedidi, T. Gallali (2010). Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and municipal solid waste compost. *Journal of Hazardous Materials*, 176: 99-108.

Badri, M. A. 1984. Identification of heavy metal toxicology levels in soil waste by chemical speciation, *Conservation Recycling* 7, 257–270.

C

Chen M. et T. E. Graedel (2015). The potential for mining trace elements from phosphate rock. *Journal of Cleaner Production*, 91: 337-346.

Cordell D., J.O. Drangert, S. White (2009). The Story of Phosphorus: Global Food Security and Food for Thought. *Global Environmental Change*, 19(2): 292–305.

Calder L. M. (1988). Chromium contamination of groundwater. In: J. O. Nriagu et E. Nieboer (Ed.): *Chromium in the natural and human environments*, John Wiley and Sons, Toronto.

Conseil national de recherches du Canada (CNRC) (1981). Les effets du nickel sur l'environnement canadien, N° de Publ. 18569, Ottawa, Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement.

Chandra R., R. N. Bharagava, S. Yadav, D. Mohan (2009). Accumulation and distribution of toxic metals in wheat (*Triticum aestivum L.*) and Indian mustard (*Brassica campestris L.*) irrigated with distillery and tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1514-1521.

Chatterjee J., C. Chatterjee (2000). Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental Pollution*, 109: 69-74.

Cary E. E., W. H. Allaway, O. E. Olson (1977a). Control of chromium concentrations in food plants. 1. Absorption and translation of chromium by plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25: 300-304.

Cary E., W. Allaway, O. Olson (1977b). Control of chromium concentrations in food plants. 2. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25: 305-309.

Crevantes C., J. C. Garcia, S. Devars, F. G. Corona, H. L. Tavera, J. C. Torresguzman, R. Moreno-Sanchez (2001). Interactions of chromium with micro-organisms and plants. *Microbiology Reviews*, 25(3): 335-347.

Chen Y., P. Wu, Y. Shao, Y. Ying (2014). Health risk assessment of heavy metals in

vegetables grown around battery production area. *Scientia Agricola*, 71(2): 126-132.

Cerar J. (2015). Reaction between Chromium (III) and EDTA Ions: An overlooked Mechanism of Case Study Reaction of Chemical Kinetics. *Acta Chimica Slovenica*, 62(3): 538-545.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2003). Détermination du Chrome hexavalent: méthode colorimétrique. MA. 200-CrHex 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 14 p.

Carlou C. (2007). Derivation Methods of Soil Screening Values in Europe: A Review and Evaluation of National Procedures Towards Harmonization. European Commission, Joint Research Centre, Ispra (EUR 22805-EN).

D

Dumon R. (1980). Le phosphore et les composés phosphatés. Edition Masson, Paris.

Decker M. et O. Dosso (2006). Évaluation et gestion du risque sanitaire lié au dépassement de la limite de qualité du chrome dans l'eau de distribution. Atelier santé Environnement ENSP-IGS.

Doelsch E., I. Basile-Doelsch, J. Rose, A. Masion, D. Borschneck, J. L. Hazemann, H. Saint Macary, J. Y. Bottero (2006). New combination of EXAFS spectroscopy and density fractionation for the speciation of chromium within an andosol. *Environmental Science and Technology*, 40(24): 7602-7608.

Ding C., X. Li, T. Zhang, Y. Ma, X. Wang (2014). Phytotoxicity and accumulation of chromium in carrot plants and the derivation of soil thresholds for Chinese soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 108: 179-186.

Dai R., J. Liu, C. Yu, R. Sun, Y. Lan, J. Mao (2009). A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese bearing mineral (birnessite). *Chemosphere*, 76: 536-541.

Dai R., C.Y. Yu, J. Liu, Y. Lan, B. Deng (2010). Photo-oxidation of Cr(III)-Citrate complexes forms harmful Cr(VI). *Environmental Science and Technology*, 44(18): 6959-6964.

Davranche M. (2008). Impacts des processus aux interfaces sol-eau sur la spéciation des éléments: Observation de terrain-Expérimentation-Modélisation. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 122p.

Dong D., Y. M. Nelson, L. W. Lion, M. L. Shuler, W. C. Ghiorse (2000). Adsorption of Pb and Cd on to 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 research*, 34(2): 427-436.

Debye P. et E. Hückel (1923). De la théorie des électrolytes. i. abaissement du point de congélation et phénomènes associés. *Physikalische Zeitschrift*, 24(9): 185-206.

Davies C. W. (1962). *Ion Association*. Butterworth, London.

Davidson C. M., A. L. Duncan, D. Littlejohn, M. A. Ure, M. L. Garden (1998). A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, 363: 45-55.

Demir F., B. Donmez, S. Colak (2003). Leaching kinetics of magnesite in citric acid solutions. *Journal Chemical Engineering Japan*, 36: 683-688.

E

Elvers B., J. F. Rounsaville, G. Schulz (1991). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany.

Eary L. E. et Rai D. (1987). Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*, 21: 1187-1193.

Eary L. E. et D. Rai (1989). Kinetics of chromate reduction. *American Journal of Science*, 289: 180-213.

Eary L. E. et D. Rai (1991). Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 676-683.

Eriksson A. K., J. P. Gustafsson, D. Hesterberg (2015). Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden. *Geoderma*, 242: 68-74.

Essington M. E. (2004). *Soil and Water Chemistry – An Integrative Approach*. CRC Press, Boca Raton, London.

El-Ouardi M. (2008). Étude de la calcination du phosphate clair de youssoufia (Maroc). *Afrique Science*, 04(2): 199-211.

European Commission (2005). Directive n° 2005/87/Ce of Commission of December 2005, *Official Journal of European Union*, 1318/19-1318/24.

Ellington M. D., S. R. Riggs, J. T. Bray (1984). Cd/Ca and Zn/Ca ratios in sedimentary phosphorites and their relationship to paleonutrient levels in the iocene phosphorites of North Carolina. *Geol. Soc. Am.*, 16(3): 136.

F

Fantoni D., Z. M. Canepa, Z. F. Cipolli, Z. L. Marini, G. Ottonello, Z. M. V. Zuccolini

(2002). Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42: 871-882.

Fisher, A. Gv., D. Jerome (1973). *Geochemistry of minerals containing phosphorus*, in *environmental Phosphorus Handbook*, New York, 141 p.

FAO. *How to Feed the World in 2050*. Rome: FAO, 2009.

[http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How to Feed the World in 2050.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf).

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (2013). *Phosphate Fertilizer Consumption in Nutrients (tonnes of nutrients) per Region (2002 – 2011)*.

<http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/R/RF/E>

Fendorf S. E., M. Fendorf, D. L. Sparks, R. Gronsky (1992). Inhibitory mechanisms of Cr(III) oxidation by δ -MnO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 153: 37–55.

Fendorf S. E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67: 55–71.

Fendorf S. E. et R. J. Zasoski (1992). Chromium oxidation by MnO₂. I. Characterization. *Environmental Science and Technology*, 26: 79-85.

Fendorf S. E., R. J. Zasoski, R. G. Bureau (1993). Competing metal ion influences on Cr(III) oxidation by δ -MnO₂. *Soil Science Society of America Journal*, 57: 1508-1515.

Francis A. J., C. J. Dodge, J. B. Gillow (1992). Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility. *Nature*, 356: 140-142.

Felmy A. R., H. Cho, D. A. Dixon, Y. Xia, N. J. Hess, Z. Wang (2006). The aqueous complexation of thorium with citrate under neutral to basic conditions. *Radiochimica Acta*, 94(4): 205-212.

G

Gervy R. (1970). *Les phosphates et l'agriculture*. Edition Dunod, Paris.

Gharabaghi M., M. Irannajad et M. Noaparast (2010). A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. *Hydrometallurgy*, 103: 96-107.

Govindaraju K. (1984). Compilation of working values and sample description for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals. In: K. Govindaraju (Ed.) *Special issue of Geostandards Newsletter*.

Gil-Cardesa M. L., A. Ferri, P. Cornejo, E. Gomez (2014). Distribution of chromium species in a Cr-polluted soil: Presence of Cr(III) in glomalin related protein fraction. *Science of the Total Environment* 493: 828–833.

- Gabriel K. et A. Salifoglou (2005). A chromium (III)-citrate complex from aqueous solutions. *Agroalimentary Processes and Technologies*, XI: 57-60.
- Gabriel C., C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, C. Mateescu, A. Salifoglou (2007). pH Specific Synthesis and Spectroscopic, Structural, and Magnetic Studies of a Cr(III)-Citrate Species. *Aqueous Solution Speciation of the Binary Cr(III)-Citrate System*. *Inorganic Chemistry*, 46: 2998-3009.
- Gabriel C., C. P. Raptopoulou, C. Drouza, N. Lalioti, A. Salifoglou (2009). Synthesis, spectroscopic, structural and magnetic studies of new binary Cr(III)-citrate pH-specific structural variants from aqueous media. *Polyhedron* 28: 3209–3220.
- Gleyzes C. (1999). Conditions de solubilisation et mise au point de schémas de caractérisation chimique de métaux et d'arsenic dans des sols de sites industriels et miniers. Thèse de doctorat, université de Pau et des pays l'Adour.
- Gardras C. D. (2000). Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et sédiment en domaine routier, Thèse de doctorat, Université de pau et des pays de l'adour, 192p.
- Guittet M. J., J. P. Crocombette, M. Gautier-Soyer (2001). Bonding and XPS chical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfert and electrostatic effects. *Physical review B*, 63 : 125117-125123.
- Gnandi K. et H. J. Tobschall (2003). Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé Kpogamé, Togo. *Journal of African Earth Sciences*, 37: 1–10.

H

- Henin S. (1983). Les éléments traces dans les sols. *Science du sol*, 2: 67-71.
- Hendricks G. S, S. Shukla, T. A. Obreza, W. G. Harris (2014). Measurement and modeling of phosphorous transport in shallow groundwater environments. *J. Contam. Hydrol.*, 164:125-37.
- Heffer P. (2013). Phosphate Policy Issues from the Industry's Perspective. Presentation at the 1st Global TraPs Conference in Beijing, China.
- Heffer P. et M. Prud'homme (2013). Fertilizer Outlook 2013-2017. International Fertilizer Association (IFA). <http://www.fertilizer.org/ifa/HomePage/LIBRARY/Publication-database.html/Fertilizer-Outlook-2013-2017.html>
- Heckenmüller M., Narita D., Klepper G. (2014). Global Availability of Phosphorus and Its Implications for Global Food Supply: An Economic Overview. Kiel Institute for the World

Economy, N° 1897.

Hannachi A., D. Habaili, C. Chtara, A. Ratel (2007). Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Separation and Purification Technology*, 55: 212-216.

Hedley M. J., N. S. Bolan, A. Hussin (1990). Phosphorus requirements for sustainable agriculture in Asia and Oceania, International Rice Research Institute, Philippines.

Hinsinger P. (2001). Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and Soil*, 237: 173-195.

Huang S., B. Peng, Z. Yang, L. Chai, Y. Xu, C. Su (2009). Spatial distribution of chromium in soils contaminated by chromium-containing slag. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(3): 756-764.

Han F., B. Liang, L. Wu (2015). The fraction analysis of chromium in manganese slag. *International Journal of Mineral Processing*.

Han F. X. et Banin A. (1995). Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid zone soil: the carbonate dissolution step. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26: 553 – 576.

He Q. B., Singh B. R. (1995). Cadmium availability to plants as affected by repeated applications of phosphorus fertilizers. *Acta Agriculturae Scandinavica B*, 45(1): 22-31.

Hodomihou R. N., Agbossou E. K., Amadji G. L., H. B. Nacrao (2011). Effets de différentes doses de phosphate naturel sur la réduction de la toxicité ferreuse des sols du bas-fond de Niaouli au sud Benin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 5(6): 2278-2290.

Hsu L., Y. Liu, Y. Tzou (2015). Comparison of the spectroscopic speciation and chemical fractionation of chromium in contaminated paddy soils. *Journal of Hazardous Materials*, 296: 230–238.

Hillel D. (1988). *L'eau et le sol, principes et processus physiques*. Edition Academia, 294p.

Hong P. K., C. Li, S. K. Banerji, Y. Wang (2002). Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability. *Journal of Hazardous Materials*, 94: 253-272.

I

IFADATA (2013). Production and Trade Statistics – Phosphate Rock. International Fertilizer Industry Association (IFA).

http://www.fertilizer.org/ifa/content/download/15678/226160/version/6/file/2011_phosphate_rock_public.xlsx

International Fertilizer Industry Association (IFA) (2012). *Feeding the Earth – Debunking*

Ten Myths about Phosphate Rock Production – Trends from 1992 to 2011.

<http://www.fertilizer.org/ifa/HomePage/LIBRARY/Publication-database.html/Debunking-Ten-Myths-About-Phosphate-Rock-Production.-Trends-from-1992-to-2011.html>

Institut National de l'Environnement et des Risques Industriel (INERIS) (2004). Chromes et ses dérivés inorganiques. Rapport scientifique N° 2-3, France.

J

Javied S., T. Mehmood, M. M. Chaudhry, M. Tufail, N. Irfan (2009). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal*, 91: 94–99.

Jasinski, S. M. (2011). *Minerals Yearbook, Phosphate Rock*. US Geological Survey. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/

Jasinski S. M. (2012). Phosphate rock. *Minerals commodity summaries*. U.S. Geological Survey.

http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2012-phosp.pdf

Jasinski S. M. (2013). Phosphate rock. *Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/

James B. R. et R. J. Bartlett (1983). Behaviour of chromium in soils: VI. Interaction between oxidation-reduction and organic complexation. *Journal of Environmental Quality*, 12(2): 173-176.

Janus J. A. et El. krajnc (1990). *Integrated criteria document chromium: effects*, Appendix, Bilthoven, Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental protection (in LCPE1994).

Jackson L. J., J. B. Rasmussen, R. H. Peters, J. Kalff (1991). Empirical relationships between the element composition of aquatic macrophytes and their underlying sediments. *Biogeochemistry*, 12(2): 71-86.

Johnson A. et A. G. Xyla (1991). The oxidation of chromium (III) to chromium (VI) on the surface of manganite (δMnOOH). *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 55: 2861-2866.

Jensen L. S. (2012). A global perspective on the resources and future supply of phosphorus for agriculture (presented at the Conference on the Nitrates Directive and Phosphorus, Danish Ministry of the Environment, Denmark).

Janota N., P. E. Reiller, M. F. Benedetti (2013). Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/PAHA/ $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ternary system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435: 9–15.

Jean L., F. Bordas, J. C. Bollinger (2007). Chromium and nickel mobilization from a contaminated soil using chelants. *Environmental Pollution*, 147: 729-736.

Jennings A. A. (2013). Analysis of worldwide regulatory guidance values for the most commonly regulated elemental surface soil contamination. *Journal of Environmental Management*, 118: 72-95.

K

Kotaś J. et Z. Stasicka (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107(3): 263–283.

Kpombrekou K. et M. A. Tabatabai (1994). Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. *Soil Science*, 158: 442–453.

Kim J. G., J. B. Dixon, C. C. Chusuei, Y. Deng (2002). Oxidation of chromium (III) to (VI) by manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 66: 306-315.

Kozuh N., J. Stupar, B. Gorenc (2000). Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environmental Science and Technology*, 34: 112-119.

Kumaresan M. et Riyazuddin P. (1999). Chemical speciation of trace metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 3(4): 59-79.

Kabata-Pendias A., H. Pendias (1992). *Traces elements in soils and plants*. 2nd edition, 315 p.

Kleiman I. D., D. H. Cogliatti (1998). Chromium removal from aqueous solutions by different plant species. *Environmental Technology*, 19: 1127-1132.

Kraal P., B. C. Bostick, T. Behrends, G. Reichart, C. P. Slomp (2015). Characterization of phosphorus species in sediments from the Arabian Sea oxygen minimum zone: Combining sequential extractions and X-ray spectroscopy. *Marine Chemistry*, 168: 1–8.

Karak T., R. K. Paul, I. Sonar, S. Sanyal, K. Z. Ahmed, R. K. Boruah, D. K. Das, A. K. Dutta (2014). Chromium in soil and tea (*Camellia sinensis* L.) infusion: Does soil amendment with municipal solid waste compost make sense?, *Food Research International* 64, 114–124.

Kirpichtchikova T. A., A. Manceau, L. Spadini, F. Panfili, M. A. Marcus, T. Jacquet (2006). Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70: 2163–2190.

Kosson D. S., H. A. Vandersloot, F. Sanchez, A. C. Garrabrants (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*, 19: 159-204.

L

- Lafon J. P. (2004). Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Losi M. E., C. Amrhein, Jr. W. T. Frankenberger (1994). Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13(11): 1727-1735.
- Leckie J. O., Appleton A. R., Ball W. B., Hayes K. F., Honeyman B. O. (1984). Report 910.1. Electric Power Research Institute.
- Lebourg A., T. Sterckeman, H. Ciesielski, N. Proix (1996). Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 16: 201 – 215.
- Łobiński, R. (1998). Speciation—targets, analytical solutions and markets. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(2): 177-185.
- Liu B., Y. Li, B. Yang, S. Huang (2006). Synthesis, characterization and properties of chromium (III) complex $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100: 1462–1469.
- Lespagnol G. (2003). Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Lin J. G. et Chen S. Y. (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*, 24: 345-352.
- Lim K. Y., R. Matyasek, A. Kovarik, A. R. Leitch (2004). Genome evolution in allotetraploid *Nicotiana*. *Biological Journal of the Linnean Society*, 82(4): 599-606.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Li G., X. Yang, L. Liang, S. Guo (2012). Evaluation of the potential redistribution of chromium fractionation in contaminated soil by citric acid/sodium citrate washing. *Arabian Journal of Chemistry*.

M

- McLaughlin M. J., K. G. Tiller, R. Naidu (1996). Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Aust. J. Soil Res.*, 34: 1–54.
- Montel G., G. Bonel, J. C. Trombe, J. C. Heughebaert, C. Rey (1980). Progrès dans le domaine de la chimie des composés phosphorés solides à structure d'apatite. Application à la

biologie et au traitement des minerais. *Pure and Applied Chemistry*, 52(4): 973-987.

McConnell D. (1938). A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *American Mineralogist*, 54: 1379-1391.

Mortvedt J. J. (1996). Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. *Fertilizer Research*, 43: 55-61.

Mew M. (2011). Future Phosphate Rock Production – Peak or Plateau?. Fertecon Research Center Limited. <http://www.ferteconfrc.info/page15.htm>

McGrath S.P. (1995). Chromium and nickel, In: B.J. Alloway (ed.). *Heavy Metals in Soil*. Blackie Academic and Professional, London, pp. 152–178.

Manceau A. et L. Charlet (1992). X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxyde-water interface. I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148: 425-442.

Mertz W. (1969). Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological reviews*, 49(2): 163-239.

Murray K. J., M. L. Mozafarzadeh, B. M. Tebo (2005). Cr(III) oxidation and Cr toxicity in cultures of the Manganese(II)-oxidizing *Pseudomonas putida* strain GB-1. *Geomicrobiology Journal*, 22: 151-159.

Mohanty K. Jha. M., B. C. Meikap, M. N. Biswas (2005). Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*, 60(11), 3049-3059.

Ma Y. B. et P. S. Hooda (2010). Chromium, nickel and cobalt. In: Hooda P. S. (Ed.), *Trace Elements in Soils*. Black well Publishing Ltd, Chichester, U.K., pp. 461–479.

Mei B., J. D. Puryear, R. J. Newton (2002). Assessment of Cr tolerance and accumulation in selected plant species. *Plant and Soil*, 247: 223-231.

Morel M. L. L. (1983). *Principles of aquatic chemistry*. John Wiley & sons, New York, 446p.

Mazinanian N., I. Odnevall Wallinder, Y. Hedberg (2015). Comparison of the influence of citric acid and acetic acid as stimulant for acidic food on the release of alloy constituents from stainless steel AISI 201. *Journal of Food Engineering*, 145: 51–63.

Mehlich A. (1984). Soil Test Extractant: a modification of Mehlich 2 Extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15(12): 1409-1416.

Mandal B. K., R. Vankala, L. U. Kumar (2011). Speciation of chromium in soil and sludge in the Surrounding Tannery Region, Ranipet, Tamil Nadu. *International Scholarly Research Network Toxicology*, doi: 10.5402/697980.

Mühlbachová G. (2011). Soil microbial activities and heavy metal mobility in long-term contaminated soils after addition of EDTA and EDDS. *Ecological Engineering*, 37: 1064-1071.

N

Notholt A. G. (1991). African phosphate geology and resources: a bibliography, 1979-1988. *Journal of African Earth Sciences*, 13: 543-552.

Nakayama E., T. Kawamoto, T. Tsurubo, T. Fuginaga (1981). Chemical speciation of chromium in sea water. Part 2. Effects of manganese oxides and reducible organic materials on the redox processes of chromium. *Analytica Chimica Acta*, 130(2): 401-404.

Norseth T. (1981). The carcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*, 40:121- 130.

Nathan Y., D. Soudry, Y. Levy, D. Shitrit, E. Dorfman (1997). The geochemistry of cadmium in the Negev phosphorites. *Chemical Geology*, 142: 87–107.

Notling R. F., V. D. Maarten, W. Helder (1996). Distribution of trace and major elements in sediments and pore waters of the Lenda Delta and Laptev sea. *Marine Chemistry*, 53: 285-299.

O

OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development), *Material Resources, Productivity and the Environment* (Paris: OECD, November 15, 2011), 104.

Office Chérifien des Phosphates (OCP) (2011). OCP Annual Report.

http://www.ocpgroup.ma/sites/default/files/alldocs/rapport_annuel_ocp_2011_v_en.pdf

Oze C., D. K. Bird, S. Fendorf (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil land groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(16): 6544-6549.

Otabbong E. (1990). Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Soil Science and Plant Analysis*, 21: 687-703.

Oral L., D. Bunyamin, D. Fatih (2005). Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 75: 91-99.

P

Prud'homme M. (2010). World Phosphate Rock Flows, Losses and Uses. International Conference.

Pereira F. (2003). Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais

phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous produits. Thèse de doctorat, Université Saint-Etienne.

PotashCorp (2011). What Matters in Phosphate.

http://www.potashcorp.com/annual_reports/2011/our_nutrients/phosphate/overview/

Pérez-López, R., J. M., Nieto, I., López-Coto, J. L., Aguado, J. P., Bolivar and M., Santisteban 2010. Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment, *Applied Geochemistry* 25, 705–715.

Perrin R. et J.P. Scharff (1997). *Chimie industrielle*. Edition Masson, Paris.

Puzon G. J., A. G. Roberts, D. M. Kramer, L. Xun (2005). Formation of soluble organochromium (III) complexes after chromate reduction in the presence of cellular organics. *Environmental Science and Technology*, 39: 2811-2817.

Palmer et Wittbrodt (1991). Processes affecting the remediation of hexavalent site. *Environmental Health Perspectives*. 92: 25-40.

Pantsar-Kallio M., S. P. Reinikainen, M. Oksanen (2001). Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. *Analytica Chimica Acta*, 439: 9-17.

Pichard A., M. Bisson, R. Diderich, N. Houeix, C. Hulot, G. Lacroix, J. P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Morin, M. Rose, G. Pepin (2005). Chrome et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (www.ineris.fr).

Powell H. K. J. et M. C. Taylor (1982). Interactions of iron (II) and iron (III) with gallic acid and its homologs - A potentiometric and spectrophotometric study. *Australian Journal of Chemistry*, 35: 739-756.

Pernet-coudrier B., L. Clouzot, G. Varrault, M. Tusseau-vuillemin, A. Verger, J. Mouchel (2008). Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere*, 73: 593–599.

Peng T., C. Lin, M. Wey (2015). Determination of the Pb, Cr, and Cd distribution patterns with various chlorine additives in the bottom ashes of a low-temperature two-stage fluidized bed incinerator by chemical sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 295: 86–96.

Pettit L. D. et H. K. J. Powell (2001). *IUPAC Stability Constants Database, Version 5.3*, Academic Software, Otley.

Pichtel J. et T. M. Pichtel (1997). Comparison of solvents for ex situ removal of chromium

and lead from contaminated soil. *Environmental Engineering Science*, 14: 97-104.

Q

Quevauviller P., G. Rauret, H. Muntau, A. M. Ure, R. Rubio, J. F. Lopez-Sanchez, H. D. Fiedler, B. Griepink (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 349: 808–814.

R

Ridder M., S. Jong, J. Polchar, S. Lingemann (2012). Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market. The Hague Centre for Strategic Studies (HCSS), rapport N° 17.

Römer W. (2009). Ansätze für eine effizientere Nutzung des Phosphors auf der Basis experimenteller Befunde. *Berichte über Landwirtschaft*, 87(1): 5–30.

Rutherford P., M. Dudas, R. Samek (1994). Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment*, 149: 1-38.

Rai D., Sass B. M., Moore D. A. (1987). Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorg. Chem.*, 26: 345-349.

Rai D. et J.M. Zacharra (1988). Chromium reactions in geologic materials. Electric Power Researcher Institute.

Rai D., L. E. Eary, J. M. Zachara (1989). Environmental chemistry of chromium. *Science of the Total Environment*, 86: 15–23.

Richard F. C. et A. C. Bourg (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, 25(7): 807-816.

Roselli C., D. Desideri, M. A. Meli, L. Feduzi (2010). Sequential extraction for the leachability evaluation of phosphate fertilizers. *Microchemical Journal*, 95: 373–376.

Rauret G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449–455.

Ruttenberg K. C. (1992). Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine-sediments. *Limnology & Oceanography*, 37, 1460–1482.

Rozan T. F. et B. Gaboury (1999). Geochemical factors controlling free Cu ion concentrations in river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3311-3319.

Renella G., L. Landi, P. Nannipieri (2004). Degradation of low molecular weight organic acids complexed with heavy metals in soil. *Geoderma*, 122: 311-315.

Rada A. (1996). Étude de la contamination métallique des sols de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc): contribution du fond géochimiques et des

apports anthropogéniques dans le transfert du cadmium dans un système sol-plante. Thèse de 3^{ème} cycle, Marrakech.

Roustita A., J. Chêne, C. Séverac (2003). XPS study of hydrogen and oxygen interactions on the surface of zirconium. *Journal of Alloys and Compounds*, 356: 330-335.

S

Schnug E., B. G. Lottermoser (2013). Fertilizer-derived uranium and its threat to human health. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2433-2434.

Schauble E., G. R. Rossman, Jr. H. P. Taylor (2004). Theoretical estimates of equilibrium chromium-isotope fractionations. *Chem. Geol.* 205, 99–114.

Schorr M. et I. J. Lin (1997). Wet Process Phosphoric Acid Production Problems and Solutions, *Industrial minerals*, 355: 61-71.

Scholz R. W. et F. W. Wellmer (2013). Approaching a Dynamic View on the Availability of Mineral Resources: What May We Learn from the Case of Phosphorus?. *Global Environmental Change*, 23(1): 11–27.

Scholz R. W. et F. W. Wellmer (2015). Comment on: “Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: a critique” by Edixhoven et al. (2014) – Phosphate reserves and resources: what conceptions and data do stakeholders need for sustainable action?. *Earth System Dynamics*, 6: 31–80.

Scholz R. W. et F. W. Wellmer (2016). Comment on: “Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: a critique” by Edixhoven et al. (2014) – clarifying comments and thoughts on key conceptions, conclusions and interpretation to allow for sustainable action. *Earth System Dynamics*, 7: 103–117.

Shanker A. K., C. Cervantes, H. Loza-Taverac, S. Avudainayagamd (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31: 739-753.

Stumm W. et B. Sulzberger (1992). The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3233-3257.

Schroeder D. C. et G. F. Lee (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 4: 355-365.

Schubert G. E., Sinner E., Otten G. (1997). Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion. *Virch. Arch. Abt. Path. Anat.*, 353: 207- 220.

Singh H. P., P. Mahajan, S. Kaur, D. R. Batish, R. K. Kohli (2013). Chromium toxicity and

- tolerance in plants. *Environmental chemistry letters*, 11(3): 229-254.
- Srivastava S., Parakash S., Srivastava M. M. (1999). Chromium mobilization and plant availability – the impact of organic complexing ligands. *Plant and Soil*, 212: 203-208.
- Sahuquillo A., A. Rigol, G. Rauret (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 22: 152-159.
- Suanon F., Q. Sun, B. Dimon, D. Mama, C. P. Yu (2016). Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis (carboxymethyl) glutamic acid and citric acid. *Journal of Environmental management*, 166, 341-347.
- Smith R. M. et A. E. Martell (1974). *Critical Stability Constants, Volume 1*. Plenum Press, New-York and London.
- Smith R. M. et A. E. Martell (1982). *Critical Stability Constants, Volume 5*. Plenum Press, New-York.
- Sasaki, T. A. et Baba, Y. (1985). Chemical-state studies of Zr and Nb surfaces exposed to hydrogen ions. *Physical Review B*, 31(2), 791-797.
- Sumner, M. (2000). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, 2148p.
- Sperling M., S. Xu, B. Welz (1992). Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection, *Anal. Chem.* 64: 3101–3108.
- Schrödter K., G. Bettermann, T. Staffel, T. Klein, T. Hofmann (1998). Phosphoric Acid and Phosphates, 6th edition, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Germany.
- Schecher W. D. et D. C. McAvoy (2001). MINEQL⁺, a chemical equilibrium modeling system, version 4.5 for windows, *Environmental Research Software*, Hallowell.
- Sun B., F. J. Zhao, E. Lombi, S. P. McGrath (2001). Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, 113: 111-120.
- Sakan S. M., D. S. Đorđević, D. D. Manojlović, P. S. Predrag (2009). Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Management*. 90: 3382-3390.

T

- Taib M. (2013). The Mineral Industry of Tunisia. In *Minerals Yearbook: United States Geological Survey (USGS)* (eds.), pp. 41–47.
- Tayibi H., M. Choura, F. A. López, F. J. Alguacil, A. López-Delgado (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 90:

2377-2386.

Turner M. A. et R. H. Rust (1971). Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Science Society of American Proceedings*, 35: 5-755.

Tessier A., P. G. C. Campbell, M. Bisson (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Analytical chemistry*, 51: 844-851.

Taghipour M. et M. Jalali (2015). Effect of clay minerals and nanoparticles on chromium fractionation in soil contaminated with leather factory waste. *Journal of Hazardous Materials*.

Tian X., X. Guo, L. Jia, R. Yang, G. Cao, C. Liu (2015). A fluorescent sensor based on bicarboxamidoquinoline for highly selective relay recognition of Zn^{2+} and citrate with ratiometric response. *Sensors and Actuators B*, 22: 923–929.

Taylor S. R (1964). The abundance of chemical element in the continental crust – a new table. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 28: 1273-1285.

U

USGS (2012). Phosphate Rock Statistics. In: Kelly T. D., Matos G. R. comps., *Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States*.

<http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/ds140-phosp.xlsx>

Ure A., Ph. Quevaullier, H. Muntau, B. Griepink (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the CEC. *International journal of environmental analytical chemistry*, 51: 135–151.

V

Van Kauwenbergh S. J. (1997). Cadmium and Other Minor Elements in World Resources of Phosphate Rock. *The International Fertilizer Society Proceeding*, p. 400.

Van Kauwenbergh S. J. (2010). World Phosphate Rock Reserves and Resources. International Fertilizer Development Center (IFDC).

http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/PNADW835.pdf

Van Loosdrecht, Mark. 'Role of Biological Processes in Phosphate Recovery.' *Natural History Museum*, 2012.

<http://www.nhm.ac.uk/research-curation/research/projects/phosphate-recovery/loosdr.htm>.

Villen-Guzman M., Paz-Garcia J. M., Rodriguez-Maroto J. M., Garcia-Herruzo F., Amaya-Santos G., Gomez-Lahoz C., Vereda-Alonso C. (2015). Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil. *Electrochimica Acta*, 181: 139-145.

van der Sloot H. A., P. Seignette, R. N. J. Comans, A. Vanzomeren, J. J. Dijkstra, H. Meeussen, D. S. Kosson, O. Hjelm (2003). Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system. Proceedings of the Advances in Waste Management and Recycling, Dundee.

W

Wang X., J. Chen, X. Yan, X. Wang, J. Zhang, J. Huang, J. Zhao (2015). Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.

Wuana R. A., F. E. Okieimen, J. A. Imborvungu (2010). Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7: 485–496.

Whalley C. et A. Grant (1994). Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Analytica Chimica Acta*, 291: 287-295.

Wu L., W. Forsling, P. W. Schindler (1991). Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution. 1. Surface protonation at fluorapatite-water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(1): 178-185.

Y

Yong R. N., R. Galvez-Cloutier, Y. Phadungchewit (1993). Selective Sequential Extraction Analysis of Heavy Metal Retention in Soil. *Revue canadienne de géotechnique*, 30(5): 834 – 847.

Z

Zhang P., J. Miller, E. Hassan (2012). *Beneficiation of Phosphates: New Thought, New Technology, New Development*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

Zayed A. M. et N. Terry (2003). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, 249: 139-156.

Zavitsanos K. et A. L. Petrou (2010). Kinetics and Mechanisms of the Chromium (III) Reactions with 2,4- and 2,5-Dihydroxybenzoic Acids in Weak Acidic Aqueous Solutions. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 10p.

Zembyrov M., J. Bartekov, I. Hagarov (2006). The utilization of modified BCR three step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70: 973-978.

ANNEXES

Méthodes d'analyse et de caractérisation

Mesure de la surface spécifique

La surface développée par unité de masse de solide qui tient compte de toutes les irrégularités de surface qui existent à l'échelle moléculaire est appelée aire spécifique. La détermination de l'aire spécifique est faite par l'adsorption d'un gaz à basse température suivant la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET). La mesure repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche mono-moléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de gaz ainsi fixé permet de déterminer la surface recouverte et donc la surface spécifique du matériau. Le principe de mesure repose sur l'équation représentative d'une isotherme d'adsorption supposée de la forme suivante :

$$\frac{P/P_s}{V_a * (1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m * C} * \frac{C - 1}{V_m * V} * P/P_s$$

Avec P : pression partielle de l'adsorbat

Ps : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'essai

Va : volume adsorbé à la pression P

Vm : volume de la monocouche

C: constante relative à l'énergie d'adsorption

Cette fonction, linéaire pour des pressions relatives (P/Ps) comprises entre 0,05 et 0,35 permet de déterminer Vm et de calculer par conséquent la surface spécifique S de l'échantillon par la relation :

$$S = \frac{V_m N \sigma}{V}$$

avec σ : surface d'une molécule de gaz adsorbée

N : nombre d'Avogadro

V : volume molaire dans les conditions normales

DOSAGE DES METAUX

Le dosage des métaux en solution Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} et Mn^{2+} a été réalisé par spectroscopie d'absorption atomique.

Ce mode d'analyse repose sur une mesure sur des éléments à l'état d'atomes libres. L'échantillon porté à une température de plusieurs milliers de degrés après avoir été nébulisé. Le dispositif thermique est constitué par un brûleur dans lequel arrive le mélange gazeux, air-acétylène.

L'énergie du faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance mesurée dépend de la concentration de l'élément selon la loi de Beer-Lamber :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k * l * c$$

A : absorbance

I_0 : intensité de la radiation incidente

I : intensité de la radiation transmise

k : constante

l : longueur du chemin optique

c : la concentration de l'élément considéré

La longueur d'onde du faisceau est choisie en fonction de l'élément à doser.

L'appareil est assisté par ordinateur facilitant les réglages de l'alignement de la lampe avec le système récepteur et les opérations d'étalonnages.

Les figures suivantes représentent les courbes d'étalonnages correspondant aux éléments dosés.

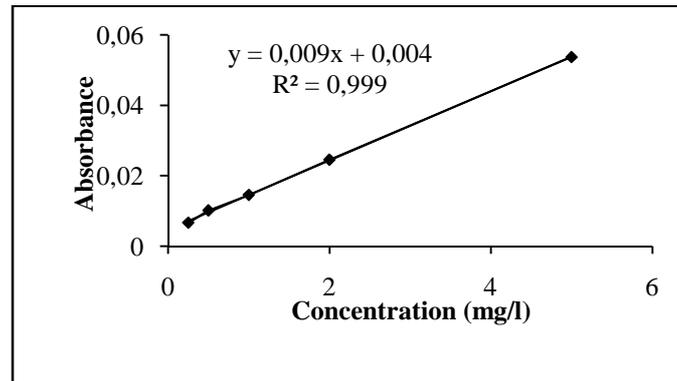


Figure 1: Courbe d'étalonnage de chrome.

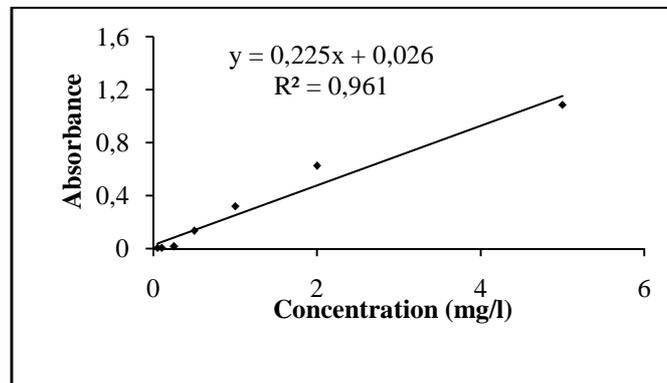


Figure 2: Courbe d'étalonnage de zinc.

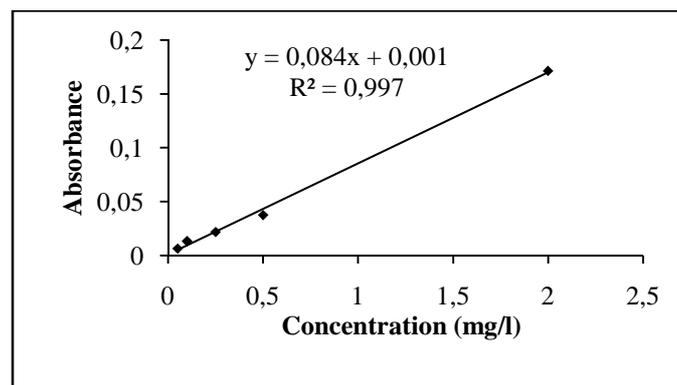


Figure 3: Courbe d'étalonnage de manganèse.

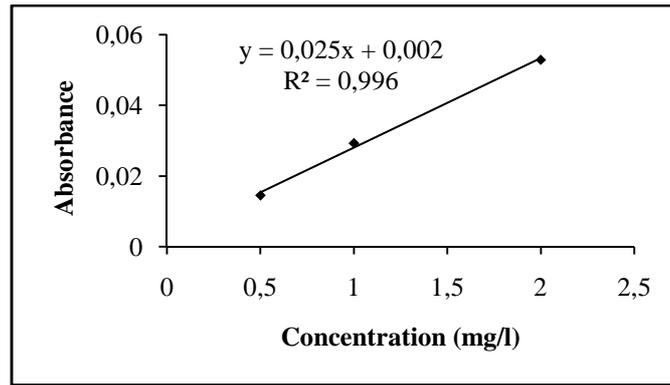


Figure 4: Courbe d'étalonnage de fer.

DIFFRACTOGRAMMES RX

Diffraction des rayons X (DRX)

La composition minéralogique de minerai, avant et après extraction, a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique, basée sur la loi de Bragg consiste à bombarder l'échantillon avec un rayonnement monochromatique incident. Les cristaux dans l'échantillon diffractent le rayonnement et le détecteur enregistre les intensités des rayons diffractés en fonction de l'angle de déviation $2\theta^\circ$ ("deux-thêta") du faisceau. Le diagramme de diffraction obtenu forme une signature des phases cristallines présentes.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

θ : l'angle du faisceau incident avec la surface du cristal

n : l'ordre de la réflexion

λ : la longueur d'onde

(hkl) : plans d'indice

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire du cristal analysé

L'analyse a été faite à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Advance-Brucker, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'identification des phases présentes a été faite par comparaison des raies de diffraction obtenues avec ceux de la base de données JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS)

Le MEB est un outil d'étude qualitative permettant d'obtenir différents types d'images d'un même échantillon. Le principe de cette méthode est de bombarder l'échantillon solide avec un flux d'électrons dits (incidents). A la surface de l'échantillon se produisent des interactions électrons/matière et l'énergie alors dégagée sous différentes formes (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, photons). L'ensemble de ces signaux constitue l'information utile en MEB pour l'observation et l'analyse de l'échantillon. Les images ainsi obtenues donnent une information :

- qualitative sur la nature chimique des éléments présents: le taux d'électrons rétrodiffusés croissant avec le numéro atomique des atomes rencontrés à la surface de l'échantillon (plus le numéro atomique est élevé, plus la surface est apparaît claire et brillante), tandis que les électrons secondaires donnent une indication sur la morphologie et la taille des particules observées.
- semi-quantitative par l'analyse des rayons X.

La localisation des éléments lourds a été faite en détection d'électrons rétrodiffusés. Des analyses ponctuelles semi-quantatives ont été réalisées afin de déterminer les teneurs élémentaires des objets étudiés. Des cartes de répartition élémentaire en analyse X ont été obtenues pour certains objets.

La composition de surface de minerai de phosphate mesurée par XPS

Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayon X monochromatique [Al Ka (1486.6 eV)] fournit des informations sur les éléments présents à la surface de l'échantillon, la nature des liaisons chimiques et la composition chimique d'une couche (analyse semi-quantitative). L'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de photons X. Si l'énergie du photon X est supérieure à la liaison d'un électron du cœur de l'atome à analyser, le photon X est absorbé et un électron d'atome est alors éjecté. C'est l'effet photoélectrique. Les photoélectrons émis sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. Il en résulte un spectre donnant l'intensité du signal en fonction de l'énergie. Les valeurs de l'énergie cinétique (E_c) sont converties en énergie de liaison de l'électron sur l'orbital atomique L (E_L) par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_c$$

Où le terme $h\nu$ est l'énergie des photons incidents (h est la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) et ν la fréquence du rayonnement X en Hz).

Un photoélectron peut subir des collisions inélastiques avec la matière avant d'atteindre la surface de l'échantillon et perdre une partie de son énergie cinétique initiale (E_c). Seuls les photoélectrons d'énergie cinétique E_c sont comptabilisés, ces photoélectrons ne subissent aucune collision, proviennent essentiellement de la surface de matière.

L'énergie de liaison de l'électron est essentiellement caractéristique de la nature de l'atome. L'énergie de liaison d'un électron peut légèrement se décaler (de 0.1 à quelques eV) quand l'atome est engagé dans des liaisons chimiques, un spectre XPS permet donc d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques.

Nous avons enregistré les zones spectrales correspondant aux orbitales atomiques suivantes : Na 1s, F 1s, Ca 2p, Mg 2p, Fe 2p, O 1s, Si 2p, S 2p, P 2p, Al 2p et C 1s.

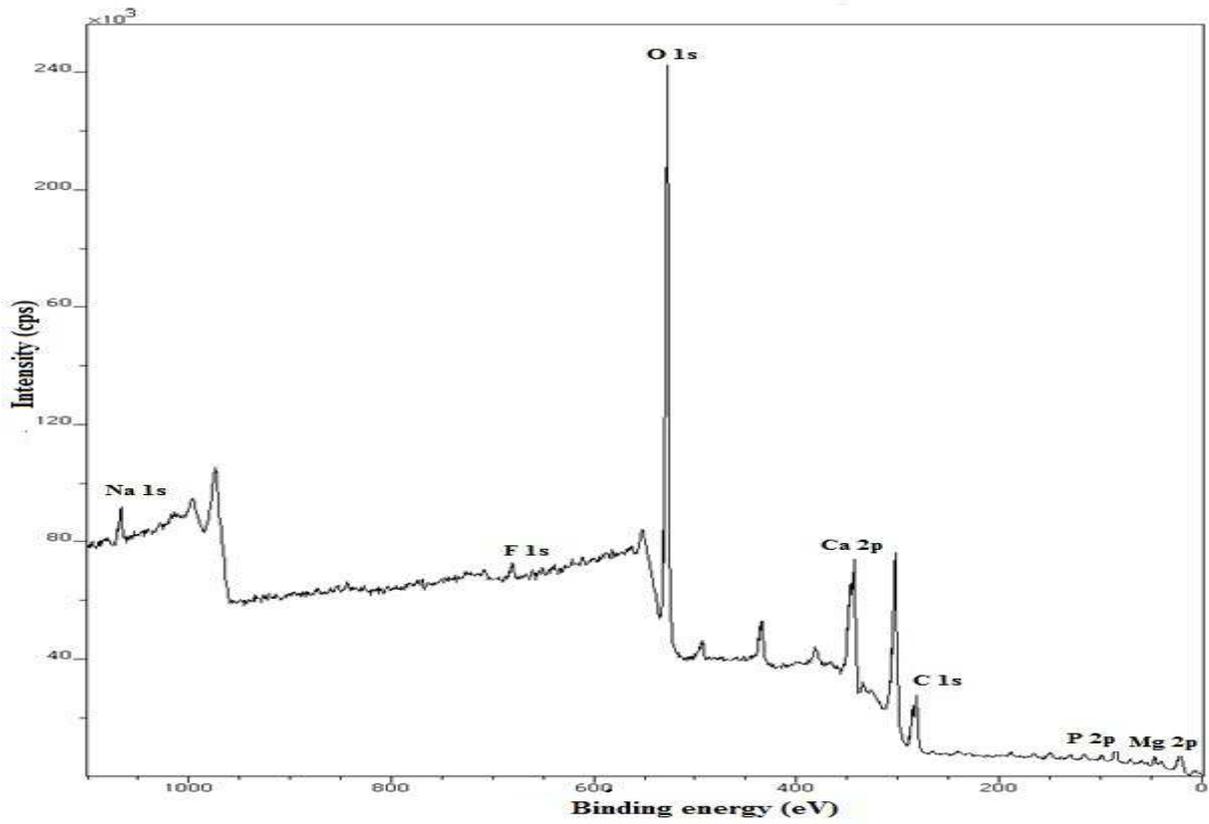


Figure IV.1: Spectre XPS relatifs aux survols d'un échantillon de minerai brut

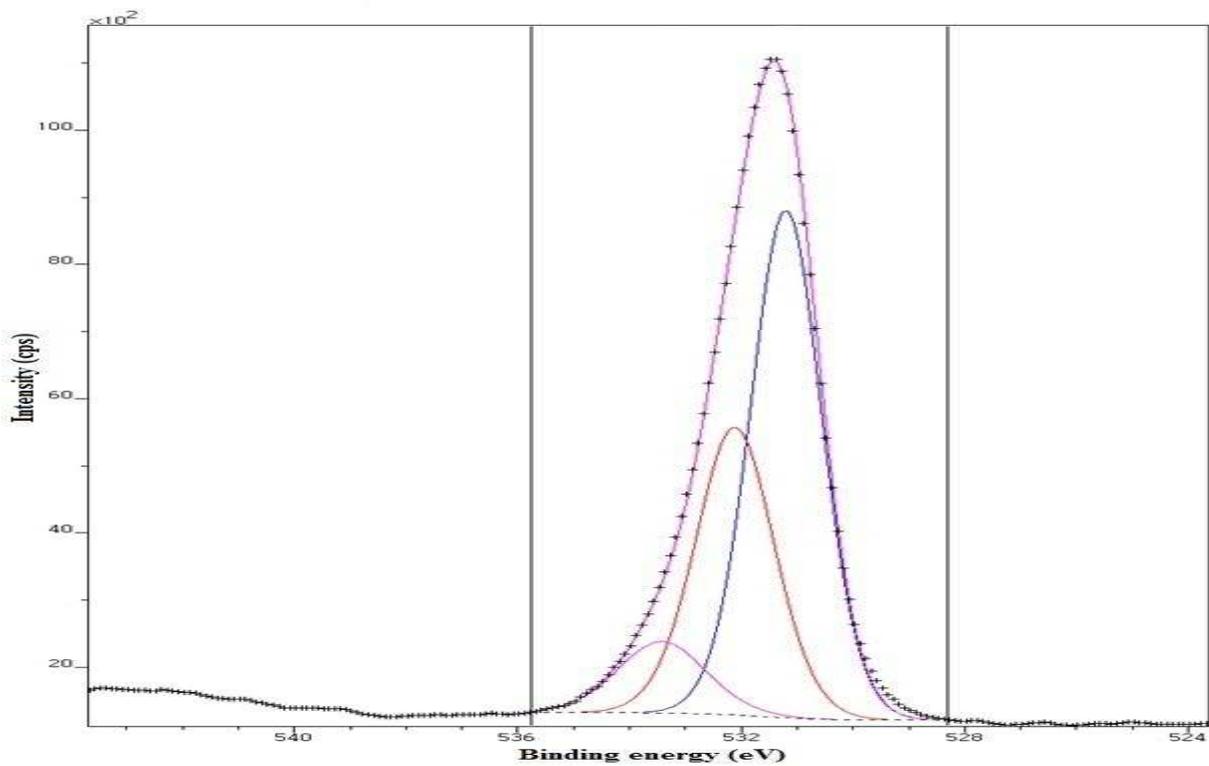


Figure IV.1: (a) Spectres XPS haute résolution de l'oxygène

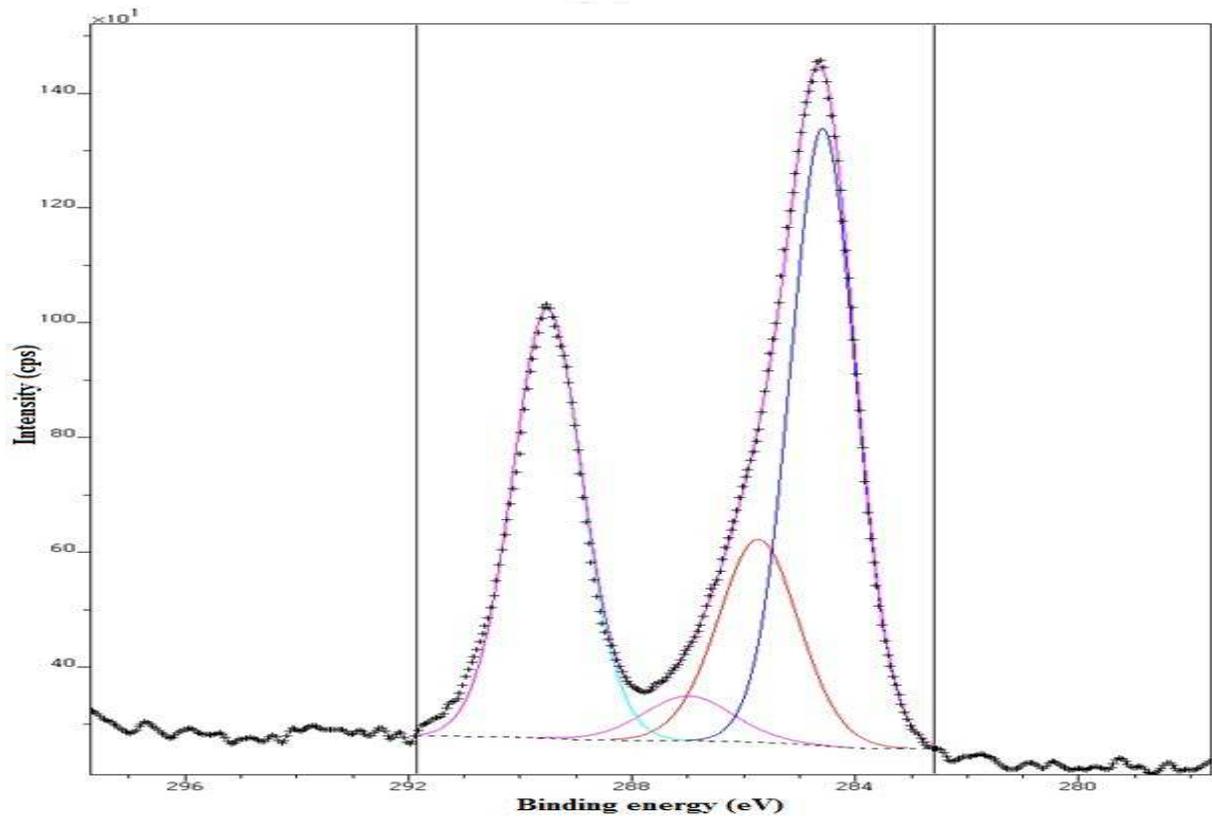


Figure IV.1: (b) Spectres XPS haute résolution du carbone

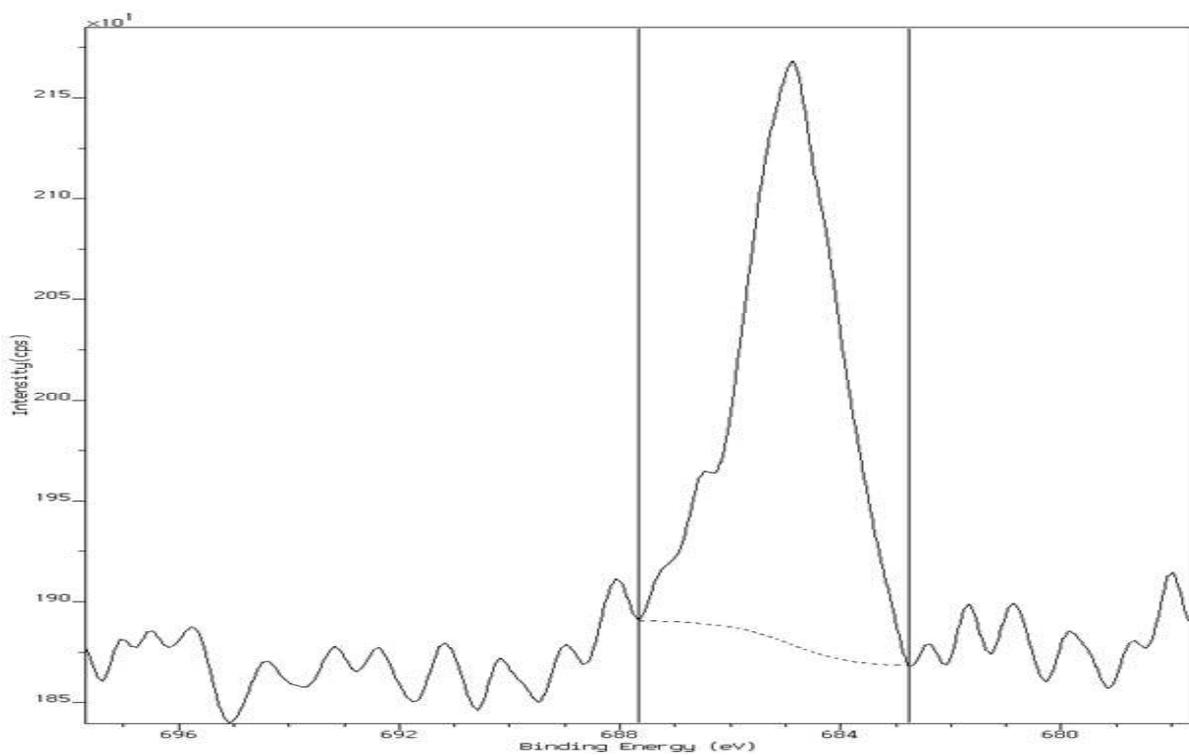


Figure IV.1: (c) Spectres XPS haute résolution du fluore

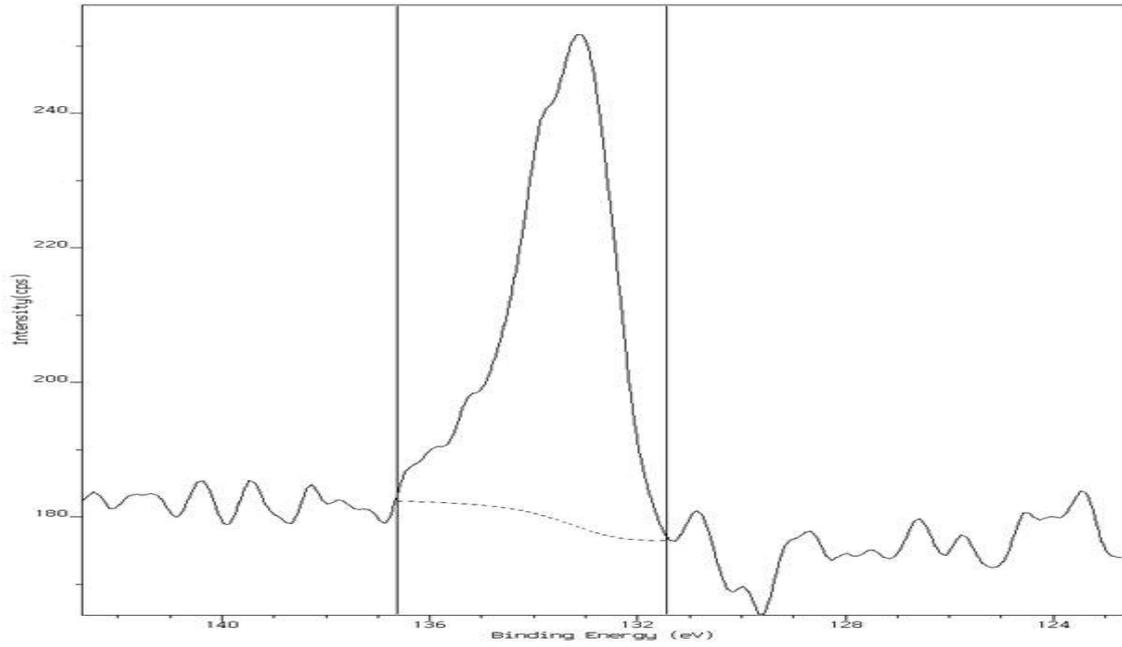


Figure IV.1: (d) Spectres XPS haute résolution du phosphore

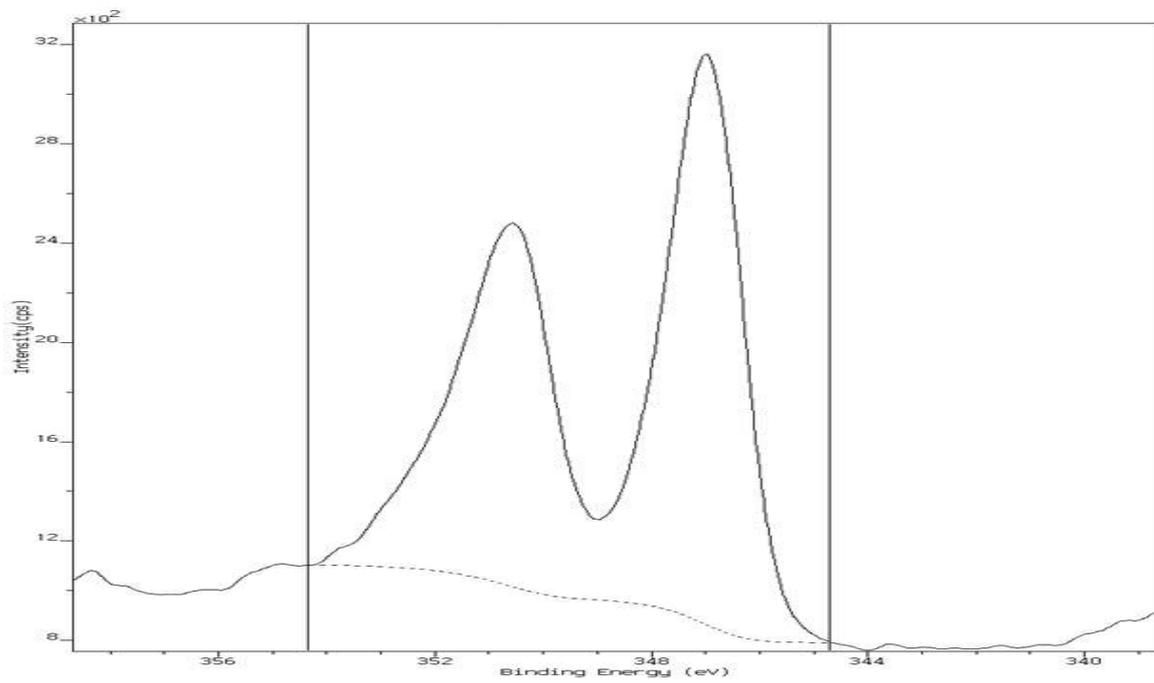


Figure IV.1: (e) Spectres XPS haute résolution du calcium

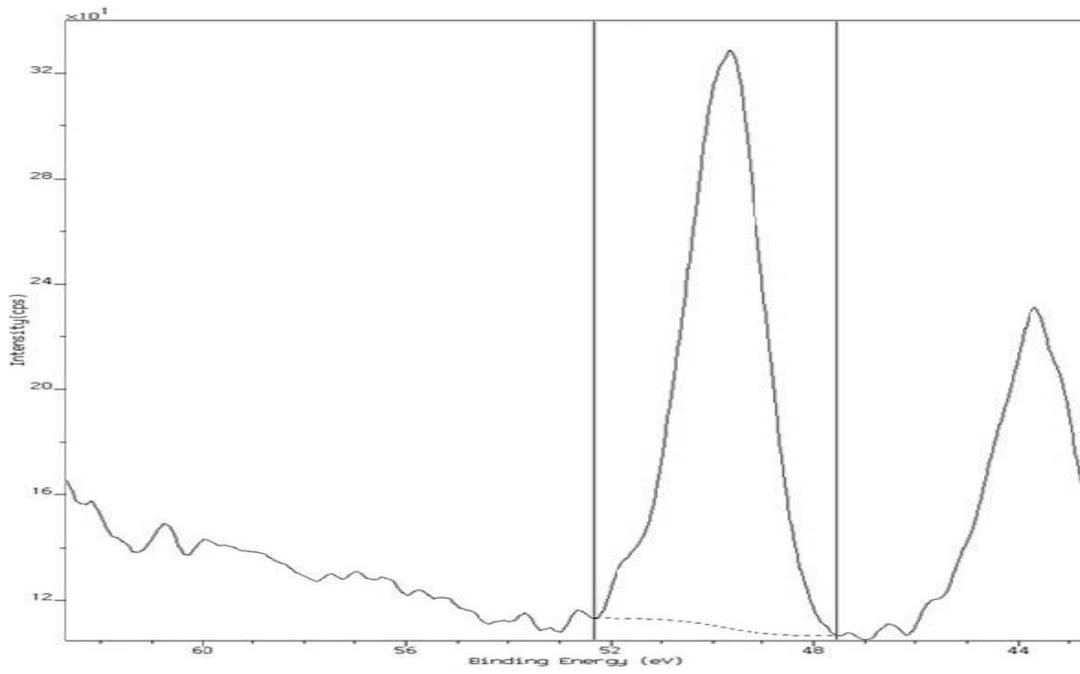


Figure IV.1: (f) Spectres XPS haute résolution du fer

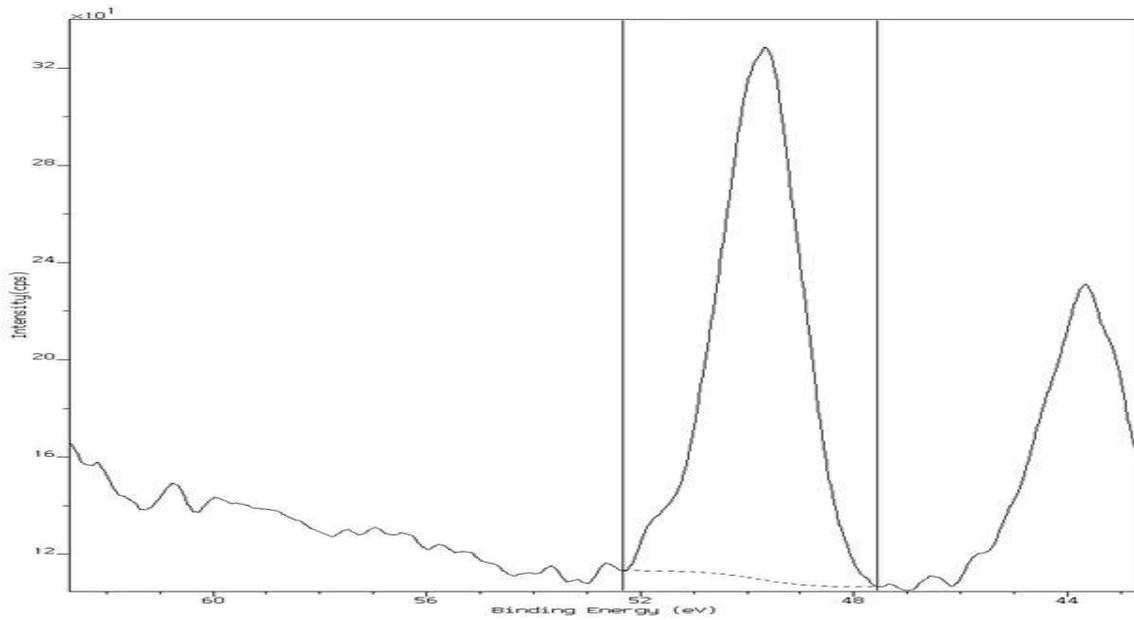


Figure IV.1: (g) Spectres XPS haute résolution du magnésium

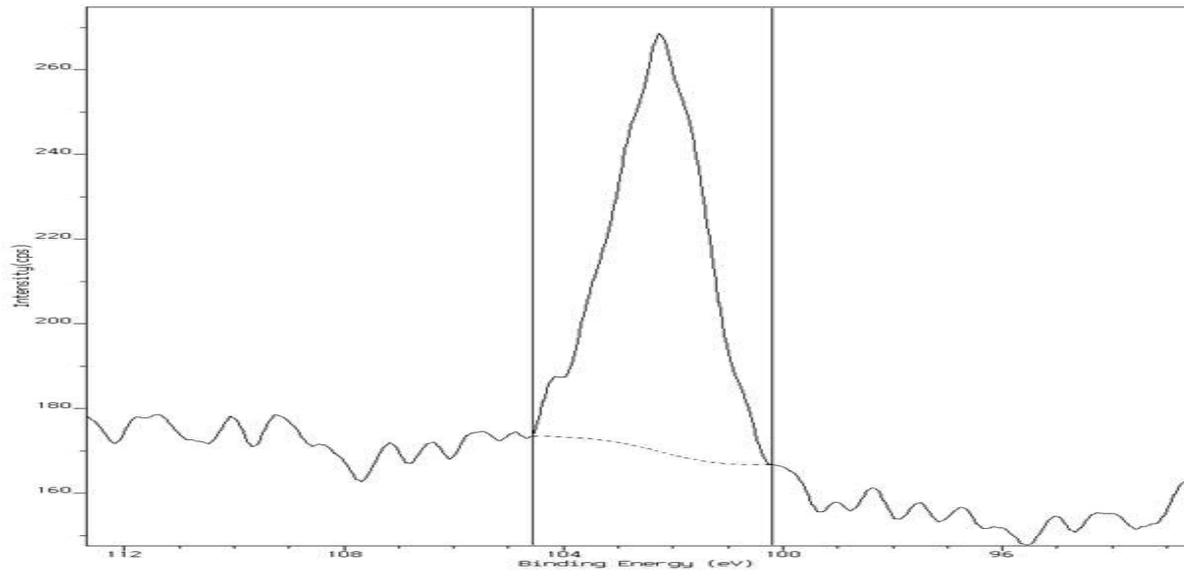


Figure IV.1: (h) Spectres XPS haute résolution du silicium

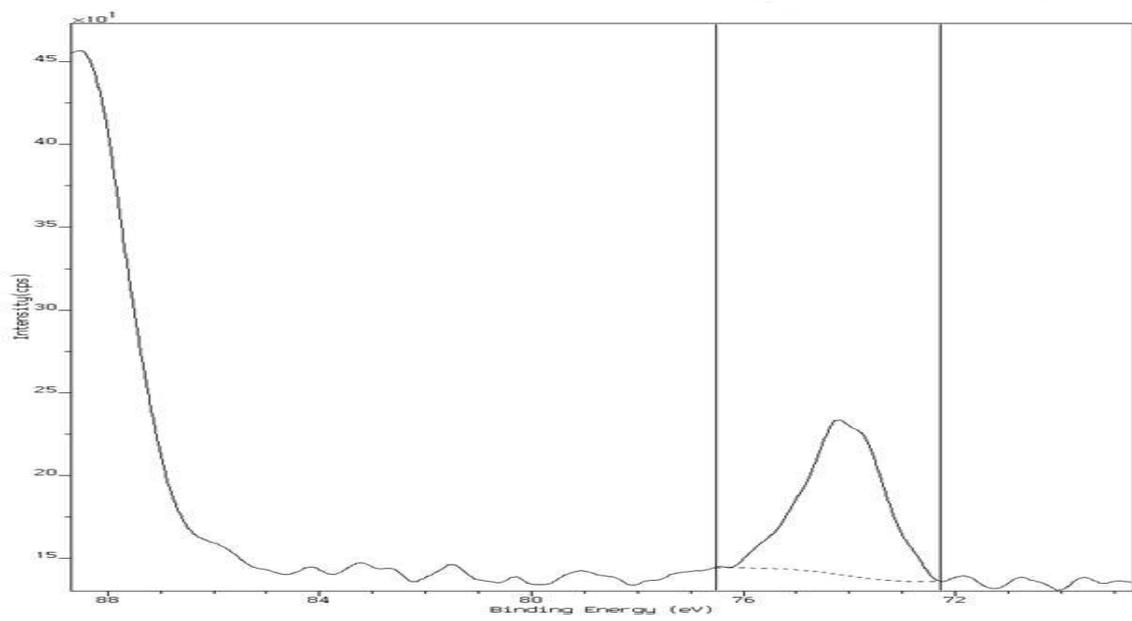


Figure IV.1: (i) Spectres XPS haute résolution de l'aluminium

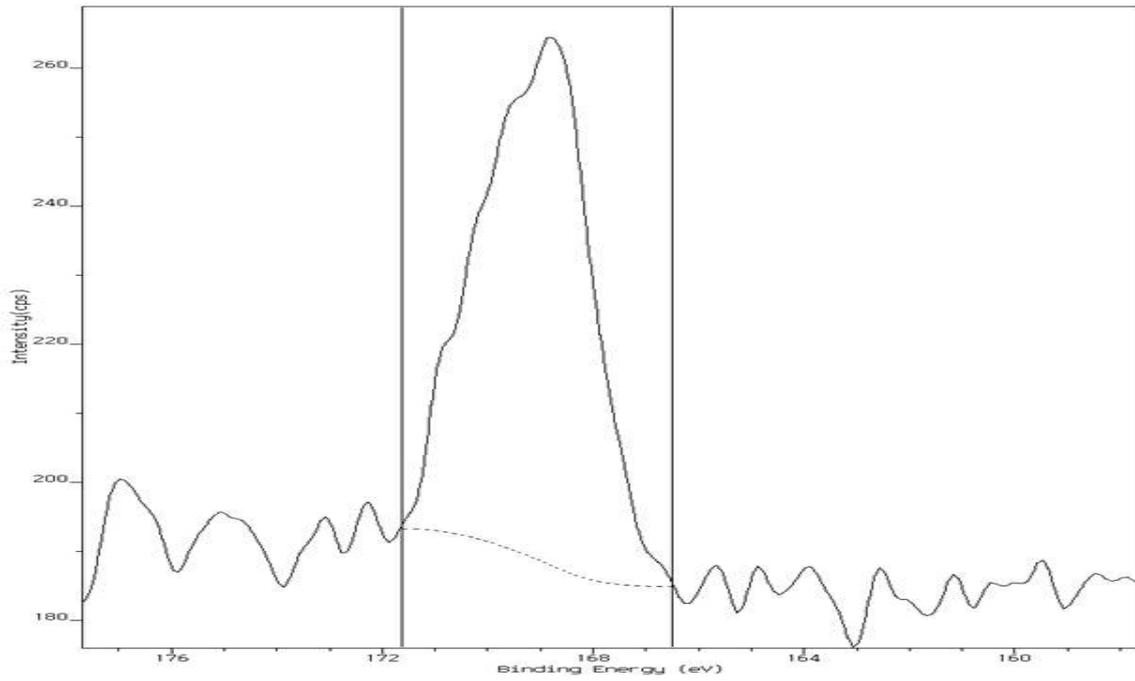


Figure IV.1: (j) Spectres XPS haute résolution du soufre

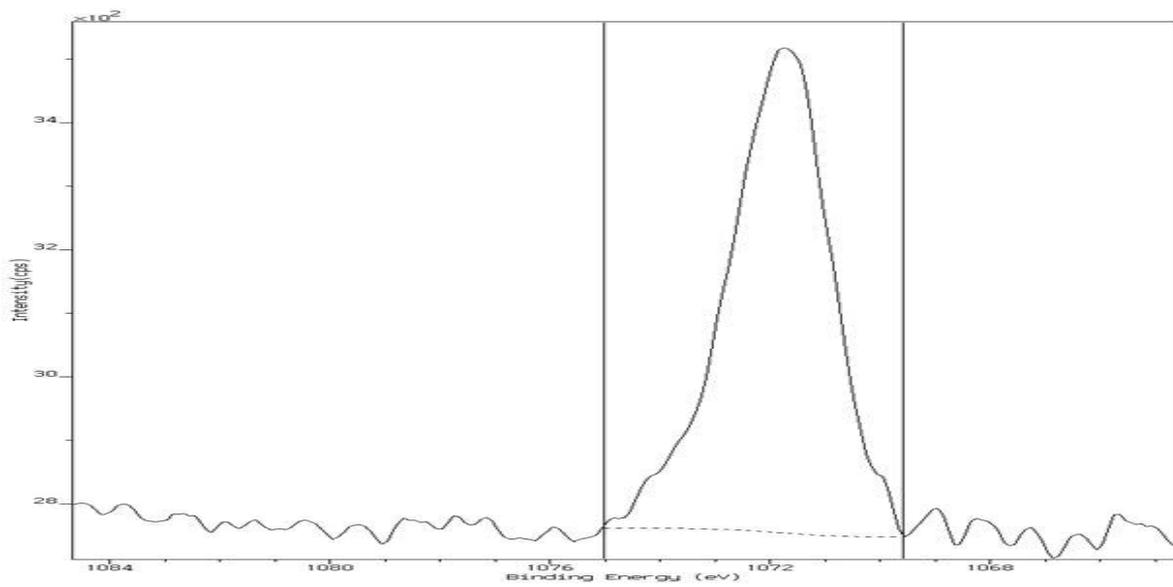


Figure IV.1: (k) Spectres XPS haute résolution du sodium

Dosage de P_2O_5 par spectrophotométrie visible en milieu vanadomolybdique

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 ($NH_4MO_7O_{24}.4H_2O$) dans 2000 mL d'eau distillée);
- Une solution de vanadate d'ammonium (on prépare une masse de 5g de vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans 2000mL d'eau distillée) ;
- Une solution d'acide nitrique concentrée (en mélangeant un volume de HNO_3 avec deux volumes d'eau distillée).

On mélange les trois solutions dans l'ordre et en proportions égales.

Mise en solution et dosage

On prépare une solution mère, en mettant une masse de 38,348 g de KH_2PO_4 dans une fiole calibrée de 1 litre.

La dissolution de cette masse donne une solution contenant 20 mg.mL^{-1} de P_2O_5 .

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 P_2O_5 est déterminée dans les solutions filles, en appliquant la loi de dilution : $C_1V_1 = C_2V_2$

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.

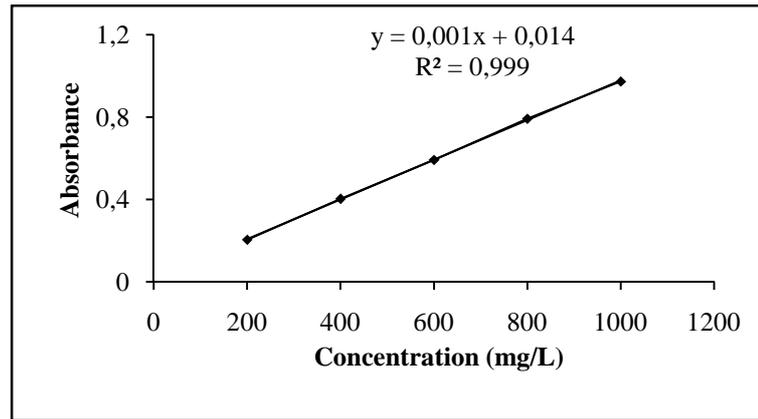


Figure 1: Courbe d'étalonnage de P_2O_5

Dosage du chrome (VI)

La teneur en Cr(VI) a été déterminée selon la méthode MA. 200-CrHex 1.0 (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2003). L'extraction se fait en milieu très basique et à chaud (90°C).

1 g de sol est introduit dans un Becher avec 40 mL d'une solution de NaOH (0,5 mol.L⁻¹) et de Na₂CO₃ (0,28 mol.L⁻¹). Le mélange est chauffé pendant 1 h à 90°C. Après filtration lente, le filtrat est ramené à un pH compris entre 7 et 8. Après une nouvelle filtration, 5 mL de filtrat sont mélangés à 4 mL de H₂SO₄ à 1 mol.L⁻¹, 800 µL d'EUP et 200 µL de 1,5-diphénylcarbazine (DPC) à 0,5 % (préparé dans de l'acétone). Un temps d'attente de 5 mn est nécessaire au développement de la couleur. En milieu acide, le Cr(VI) forme un complexe avec la DPC, qui présente une coloration rose-violet. L'intensité de la couleur formée est proportionnelle à la concentration en Cr(VI). L'analyse se fait ensuite par colorimétrie, le complexe formé est dosé à 540 nm. Le dosage se fait grâce à une courbe d'étalonnage établie à partir du bichromate de potassium (0,2 à 1 mg.L⁻¹). La teneur en Cr(III) est déterminée par simple différence entre Cr total et Cr(VI).

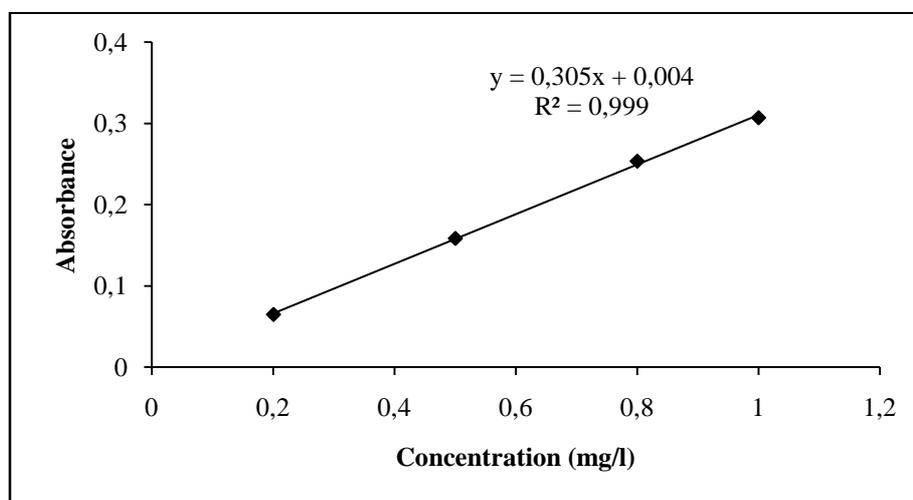


Figure 1: Courbe d'étalonnage du chrome (VI) dosé par spectrophotomètre UV-Vis

Activité ionique et coefficients d'activité

L'activité (a) est reliée à la concentration C par la relation :

$$a_i = \gamma \cdot C_i$$

γ est le coefficient d'activité

Il existe plusieurs expressions du coefficient d'activité principalement en fonction de la force ionique de la solution (I). Celle-ci se définit ainsi :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Où: z_i désigne la charge de l'espèce i , et C_i la concentration de l'espèce i .

La force ionique, s'exprime en mol.L^{-1} , pour la conversion de la molarité en molalité (mol.Kg^{-1}) on utilise la formule suivante:

$$m_i = \frac{C_i}{\rho - \sum_{i=1}^n C_i M_i}$$

où ρ : la densité de la solution en (g.L^{-1})

M_i : la masse molaire (g.mol^{-1})

Les **coefficients d'activité** sont une mesure de l'**aptitude réelle d'un ion ou d'une espèce** à réagir en présence des autres espèces en solution avec qui il interagit. C'est un facteur qui caractérise le comportement de la solution par rapport à l'idéal.

Par ailleurs, les constantes d'équilibre des réactions déterminées expérimentalement sont, en fait, des **constantes apparentes** qui dépendent des paramètres expérimentaux, notamment de la force ionique. On doit donc les corriger pour qu'elles puissent être utilisées à d'autres forces ioniques (I).

Il existe différentes méthodes de calcul des coefficients d'activité. Les méthodes plus courantes sont :

- ✓ **La formule de Debye et Hückel** (valable jusqu'à $I \approx 0,05 \text{ mol/L}$ voire $0,1 \text{ mol/L}$) (Debye et Hückel, 1923):

Ce modèle est purement électrostatique. L'activité d'une espèce i est donnée par la formule :

$$\log(\gamma_i) = -z_i^2 A I (1 + B a_i^\circ I)$$

Où: z_i représente la charge de l'ion i

A et B sont des paramètres qui dépendent de la nature du solvant et de la température

a_i° est le rayon effectif de l'ion solvaté

I est la force ionique du milieu

✓ **La méthode de Davies :**

La formule de Debye et Hückel simplifiée donne la formule de Davies (Davies, 1962). Dans cette formule, une correction empirique est prise en compte afin de pallier les écarts observés pour les forces ioniques élevées:

$$\log \gamma_i = -0.509 z_i^2 (I^{1/2} / (1 + I^{1/2})) - 0.3 I$$

PROGRAMME INFORMATIQUE

Le programme informatique a été développé en utilisant MATLAB 7.70 (R2008b) pour résoudre les équations non linéaires par la méthode fsolve.

Les équations non linéaires du système Cr(III)/acide citrique et le programme de calcul sont donnés ci-dessous:

```
function F=fun1(x)
B = [10.^(-3.13) 10.^(-4.78) 10.^(-6.36) 19.02 16.34 12.54 8.18];
%Le bilan de masse l'acide citrique:
F=[(0.1)-((x(1)*10.^(-4))/(B(1)*B(2)))-((x(1)*10.^(-2))/B(2))-x(1)-((x(1)*B(3))/10.^(-2))
- ((x(1)*x(2)*10.^(-4)*B(4))/(B(1)*B(2)))-((x(1)*x(2)*10.^(-2)*B(5))/B(2))
- (x(1)*x(2)*B(6))-((x(1)*x(2)*B(3)*B(7))/10.^(-2))];
%Le bilan de masse du chrome (Cr3+):
(1.07*10.^(-4))-x(2)-((x(1)*x(2)*10.^(-4)*B(4))/(B(1)*B(2)))-((x(1)*x(2)*10.^(-2)*B(5))/
B(2)) - (x(1)*x(2)*B(6))-((x(1)*x(2)*B(3)*B(7))/10.^(-2))];
end
```

```

clear all
clc
close all
T1=298.15;
Ma=191; Mb=244; Mc=243; Me=242; Mf=241; Mj=52; Mh=1; Mi=190;
rou1=1015

x0 = [10.^(-2.13);1.07*10.^(-4);10.^(-2)];
mx0(1) = (1000*x0(1)) / (rou1-(x0(1)*Ma));
mx0(2) = (1000*x0(2)) / (rou1-(x0(2)*Mj));
mx0(3) = (1000*x0(3)) / (rou1-(x0(3)*Mh));
sol = [mx0(1) mx0(2) mx0(3)];
I0c = 0.5*(1*mx0(1) + 9*mx0(2) + 1*mx0(3));
sol=[I0c]

zb=3; zc=2; ze=1; zh=1; zj=3; zi=2;
options=optimset('Display','iter');
B = [10.^(-3.13) 10.^(-4.78) 10.^(-6.36) 19.02 16.34 12.54 8.18];
X = fsolve(@fun1,x0,options);
Sol = [x(1) x(2)];
b1 = ((x(1)*(x0(3).^(2))*x(2)*B(4)) / (B(1)*B(2)));
c1 = ((x(1)*x0(3)*x(2)*B(5)) / (B(2)));
e1 = (x(1)*x(2)*B(6));
f1 = ((x(1)*x(2)*B(3)*B(7)) / (x0(3)));
sol = [b1;c1;e1;f1];

sprintf('b1=%f\n c1=%f\n e1=%f\n f1=%f\n',sol(1),sol(2),sol(3),sol(4))
mb1 = (1000*b1) /
(rou1 - ((b1*Mb)+(c1*Mc)+(e1*Me)+(f1*Mf)+(x(1)*Mi)+(x(2)*Mj)+(x0(3)*Mh)));
mc1 = (1000*c1) /
(rou1 - ((b1*Mb)+(c1*Mc)+(e1*Me)+(f1*Mf)+(x(1)*Mi)+(x(2)*Mj)+(x0(3)*Mh)));
me1 = (1000*e1) /
(rou1 - ((b1*Mb)+(c1*Mc)+(e1*Me)+(f1*Mf)+(x(1)*Mi)+(x(2)*Mj)+(x0(3)*Mh)));
mf1 = (1000*f1) /

```

```

(rou1- ((b1*Mb)+(c1*Mc)+(e1*Me)+(f1*Mf)+(x(1)*Mi)+(x(2)*Mj)+(x0(3)*Mh)));
mj1 = (1000*x(2)) /
(rou1- ((b1*Mb)+(c1*Mc)+(e1*Me)+(f1*Mf)+(x(1)*Mi)+(x(2)*Mj)+(x0(3)*Mh)));
mi1 = (1000*x(1)) /
(rou1- ((b1*Mb)+(c1*Mc)+(e1*Me)+(f1*Mf)+(x(1)*Mi)+(x(2)*Mj)+(x0(3)*Mh)));
mh1 = (1000*x0(3)) /
(rou1- ((b1*Mb)+(c1*Mc)+(e1*Me)+(f1*Mf)+(x(1)*Mi)+(x(2)*Mj)+(x0(3)*Mh)));
sol2 = [mb1 mc1 me1 mf1 mj1 mi1 mh1];
Ic = 0.5*(9*mb1 + 4*mc1 + me1 + 9*mj1 + 4*mi1 + mh1);

sprintf('mb1=%f\n mc1=%f\n me1=%f\n mf1=%f\n mj1=%f\n mi1=%f\n mh1=%f\n',...
sol2 (1), sol2 (2), sol2 (3), sol2 (4), sol2 (5), sol2 (6), sol2 (7));
yb1 = 10.^(-0.509*zb.^2)*(Ic.^(0.5) / (1+Ic.^(0.5)) - 0.3*Ic);
yc1 = 10.^(-0.509*zc.^2)*(Ic.^(0.5) / (1+Ic.^(0.5)) - 0.3*Ic);
ye1 = 10.^(-0.509*ze.^2)*(Ic.^(0.5) / (1+Ic.^(0.5)) - 0.3*Ic);
yj1 = 10.^(-0.509*zj.^2)*(Ic.^(0.5) / (1+Ic.^(0.5)) - 0.3*Ic);
yi1 = 10.^(-0.509*zi.^2)*(Ic.^(0.5) / (1+Ic.^(0.5)) - 0.3*Ic);
yh1 = 10.^(-0.509*zh.^2)*(Ic.^(0.5) / (1+Ic.^(0.5)) - 0.3*Ic);

act_b1 = mb1*yb1;
act_c1 = mc1*yc1;
act_e1 = me1*yel;
act_j1 = mj1*yj1;
act_i1 = mi1*yi1;
act_h1 = mh1*yh1;

sprintf('act_b1=%f\n act_c1=%f\n act_e1=%f\n act_j1=%f\n act_i1=%f\n act_h1=%f\n ',...
sol2 (1), sol2 (2), sol2 (3), sol2 (5), sol2 (6), sol2 (7))

```