

# L'acide phytique : réactif de précipitation bio-sourcé pour une hydrométallurgie verte

Julien Comel

▶ **To cite this version:**

Julien Comel. L'acide phytique : réactif de précipitation bio-sourcé pour une hydrométallurgie verte. Chimie. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0067 . tel-03354081

**HAL Id: tel-03354081**
**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03354081**

Submitted on 24 Sep 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

**Ecole Doctorale C2MP (Chimie Mécanique Matériaux Physique)**

**Thèse**

**Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de**

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

**Mention : « Chimie »**

Par **Julien COMEL**

# L'acide phytique : réactif de précipitation bio-sourcé pour une hydrométallurgie verte

**28 janvier 2021**

**Membres du jury :**

| | | |
|---|---|---|
| **Rapporteurs :** | Mme Béatrice BISCANS | Directeur de recherche CNRS, Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, Toulouse |
| | M. Julien LECLAIRE | Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon |
| **Examinateurs :** | Mme Marie LE PAGE MOSTEFA | Maître de conférences, Université de Lorraine, Nancy |
| | M. Laurent DUPONT | Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims |
| | M. Eric MEUX | Maître de conférences, Université de Lorraine, Metz, directeur de thèse |
| | Mme. Nathalie LECLERC | Maître de conférences, Université de Lorraine, Metz, co-directrice de thèse |

---

UMR 7198, Institut Jean Lamour, Campus Artem, 2 allée André Guinier, 54011 Nancy, France

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne… et personne ne sait pourquoi ! »*

**ALBERT EINSTEIN**

# *Remerciements :*

*Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Eric MEUX d'avoir accepté sans hésitation de devenir mon directeur de thèse, en plaçant sa confiance en moi et avec qui j'ai pu partager des moments très enrichissants, que ce soit scientifiquement ou humainement.*

*Nathalie LECLERC je voudrais te remercier, tout d'abord pour avoir bien voulu devenir la co-directrice de cette thèse, mais également pour toute l'aide que tu m'as apportée. Je n'oublierai jamais tous ces moments de partage et de rigolade.*

*Je suis très honoré que Béatrice BESCANS et Julien LECLAIRE aient décidé d'accepter d'être mes rapporteurs. Je vous remercie grandement d'avoir pris du temps pour juger ce travail. Je voudrais également adresser mes plus sincères remerciements aux examinateurs, Laurent DUPONT et Marie LE PAGE MOSTEFA, qui ont accepté de faire partie du jury.*

*Je remercie également Nicolas Stein de m'avoir accueilli au sein de son équipe, ainsi que l'Institut Jean Lamour de m'avoir autorisé à réaliser cette thèse au sein de l'un de ses laboratoires. Egalement merci à toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de ces trois années, notamment Laetitia GAROUX, Sébastien DILIBERTO et Stéphanie MICHEL pour les conseils et les aides sur les différents appareils du laboratoire. Je pense également à Lionel ARANDA pour toutes les analyses réalisées en thermogravimétrie. Merci également à Philippe PIERRAT de m'avoir conforté et aidé pour la mise en place des plans d'expériences. Un très grand merci à Hervé MUHR de m'avoir aiguillé tout du long de la thèse et de m'avoir permis de réaliser des essais pilotes au sein de son laboratoire.*

*Je ne saurais assez remercier tous les membres de l'équipe, Sophie LEGEAI, Clotilde BOULANGER, Alexandre ZIMMER et également Céline BOISOT du département de chimie, pour les conversations scientifiques et tous les bons moments que nous avons pu passer ensemble.*

*J'ai aussi une grande pensée pour tous les post-doctorants, les doctorants ayant finis ou encore dans la tourmente, sans oublier tous les stagiaires. Je tiens ainsi à remercier tout particulièrement Laura et Maxime de m'avoir toujours soutenu dans mon choix de réaliser une*

*thèse. Mes pensées vont également à José, Mariem, Abdel, Mélanie, Juju, Anaïs, Aurélie, Nicolas, Aurélien, Laura, Karen et Diogo pour toutes les discussions que l'on a pu avoir et pour tous ces moments de rire qu'on a partagé en dehors du travail.*

*Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont participées de près ou de loin à ce travail, que ce soit par leurs aides scientifiques ou leur soutien moral. Je n'oublierai jamais le groupe FacULTeam (ou quel que soit le nom officiel du groupe) pour tous les concerts devant des foules en délire, ainsi que tous les membres de l'association des personnels de Bridoux et notamment la team des runners du dimanche qui m'a coachée durant ces trois ans.*

*Comment ne pas remercier ma famille qui a toujours été là pour m'épauler et me soutenir dans les moments de doute. Je voudrais tout particulièrement remercier mes parents, ainsi que mes deux frères qui m'ont toujours conforté dans mon choix de continuer mes études et qui n'ont pas hésité à m'aider tout au long de ces années. Adrien, Alexandre et Nicolas, nous ne sommes pas de la même famille mais vous êtes mes frères, merci pour tous les bons moments que nous avons pu partager au cours de ces trois ans. Vive la team M2P.*

*Pour terminer, je voudrais te remercier, toi, la personne qui m'a écouté des soirées durant, qui a relu bon nombre de mes rapports, qui m'a toujours supporté même quand je pouvais être très stressé et qui m'a toujours soutenu quelles que soient les situations. Aurélie, je ne sais pas si j'aurais assez d'une vie pour te remercier mais je ferais tout ce que je peux pour y arriver.*

# Table des matières

# Table des matières

*Remerciements :* ..... 5

Table des matières ..... 7

Index des figures : ..... 14

Index des tableaux : ..... 16

Liste des abréviations ..... 19

Introduction générale ..... 1

Chapitre 1 : Utilisation de réactifs issus d'agro-ressources pour une hydrométallurgie verte ..... 5

I) Principes de l'hydrométallurgie ..... 6

1. Préparation et pré-traitement ..... 7

2. Lixiviation ..... 8

3. Séparation Solide/Liquide ..... 8

4. Purification ..... 9

A. Cémentation ..... 9

B. Adsorption ..... 9

C. Précipitation ..... 10

D. Extraction liquide/liquide (ELL) ..... 10

E. Echange d'ions ..... 10

5. Récupération du métal ..... 11

II) Utilisations industrielles non-alimentaires des agro-ressources ..... 11

1. Définition des agro-ressources ..... 11

2. Utilisations industrielles des agro-ressources ..... 12

3. Cas des déchets de l'industrie agro-alimentaire ..... 13

III) Utilisation de réactifs bio-sourcés en hydrométallurgie ..... 14

1. Lixiviation ..... 14

A. Utilisation de molécules issues des agro-ressources ..... 15

B. Utilisation de déchets et coproduits de l'agro-alimentaire et de la sylviculture ..... 27

2. Adsorption ..... 29
3. Extraction Liquide/Liquide (ELL) ..... 35
A. Solvants organiques verts ..... 35
B. Extractants verts ..... 36
4. Echange d'ions ..... 38
A. Les plantes comme échangeurs d'ions ..... 38
B. Squelette synthétique fonctionnalisé par des molécules naturelles ..... 39
C. Squelette naturel fonctionnalisé par des molécules naturelles ou synthétiques ..... 39
5. Précipitation ..... 41
A. Bases conjuguées des acides gras ..... 42
B. Bases conjuguées d'acides dicarboxyliques ..... 44
C. Bases conjuguées d'autres acides organiques naturels ..... 48
Conclusion ..... 49
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des différents phytates métalliques ..... 53
I) Propriétés chimiques de l'acide phytique et des phytates ..... 54
1. Généralités ..... 54
2. Techniques de diminution de la teneur en phytates des céréales ..... 56
3. Comportement de l'acide phytique en solution aqueuse ..... 57
A. Propriétés physico-chimiques de l'acide phytique ..... 57
B. Complexation des cations métalliques par les phytates ..... 59
C. Précipitation des phytates métalliques ..... 61
D. Dosage de l'acide phytique ..... 62
a. Matériel et méthodes ..... 62
b. Exploitation des résultats ..... 63
c. Analyses complémentaires ..... 66
II) Synthèse des phytates métalliques ..... 67
1. Préparation des solutions mères de cations métalliques ..... 67

2. Etude de la faisabilité de la précipitation des phytates métalliques ..... 67
3. Protocole de synthèse des phytates ..... 69
A. Protocole de synthèse ..... 69
B. Optimisation du lavage des phytates métalliques ..... 70
III) Caractérisation des phytates métalliques ..... 71
1. Détermination des rapports molaires métal/phytate ..... 72
A. Analyse élémentaire du phytate de zinc ..... 72
B. Rapports molaires phytate/métal pour les cinq phytates métalliques ..... 74
2. Détermination du nombre de molécules d'eau de constitution ..... 75
A. Préparation des échantillons et méthode mise en place ..... 75
B. Thermogramme du phytate de zinc ..... 76
C. Quantité d'eau de constitution des phytates métalliques. ..... 77
3. Vérification de la formule des phytates métalliques ..... 77
4. Analyse cristallographique des phytates métalliques ..... 78
A. Diffraction des Rayons X ..... 78
B. Microscopie Electronique à Balayage ..... 79
Conclusion ..... 80
Chapitre 3 : Détermination de la solubilité des phytates métalliques ..... 83
I) Détermination des temps de mise à l'équilibre de solubilisation des phytates métalliques dans l'eau ..... 85
1. Protocole opératoire ..... 85
2. Temps de mise à l'équilibre des phytates métalliques ..... 86
II) Détermination des solubilités conditionnelles ..... 88
1. Méthode ..... 88
2. Détermination de la solubilité des phytates métalliques dans l'eau ..... 89
III) Calcul des produits de solubilité ..... 90
1. Produit de solubilité du phytate de zinc ..... 93

2. Produit de solubilité du phytate de cuivre ..... 96
3. Produit de solubilité du phytate de plomb ..... 98
4. Produit de solubilité du phytate d'aluminium ..... 100
5. Solubilité conditionnelle du phytate de fer ..... 103
6. Produits de solubilité des différents phytates métalliques ..... 106
IV) Etablissement des diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH : phytates de zinc, … ..... 107
Conclusion ..... 111
Chapitre 4 : Utilisation de l'acide phytique pour la déferrisation d'un lixiviat de calcine synthétique ..... 113
I) Séparation fer/zinc dans l'hydrométallurgie du zinc ..... 114
1. Procédé hydrométallurgique de récupération du zinc contenu dans les minerais ..... 114
2. Procédés d'élimination du fer dans les lixiviats de calcine ..... 118
A. Procédé jarosite ..... 118
B. Procédé goethite ..... 119
C. Procédé hématite ..... 120
D. Comparatif des trois procédés industriels de séparation Fer/Zinc ..... 122
E. Procédés alternatifs ..... 124
II) Etude de la déferrisation d'un lixiviat de calcine synthétique ..... 125
1. Présentation des plans d'expériences ..... 126
2. Mise en place du plan d'expériences ..... 127
A. Type de plan d'expériences mis en place ..... 127
B. Facteurs étudiés ..... 128
C. Paramètres fixés ..... 129
D. Réponses étudiées ..... 130
E. Méthodologie adoptée ..... 131
3. Analyse du plan d'expériences ..... 131
A. Répétabilité des expériences ..... 133

B. Détermination de l'influence des facteurs sur les réponses $Y_{Fe}$ et $Y_{Zn}$ ..... 134
4. Bilan ..... 136
5. Optimisation du pH de précipitation ..... 136
Conclusion ..... 138
Chapitre 5 : Utilisation de l'acide phytique pour l'élimination des cations (Al, Fe, Pb) dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés ..... 141
I) Etat de l'art ..... 142
1. Composition des cartes de circuits imprimés ..... 142
2. Le recyclage des cartes par voie hydrométallurgique ..... 143
II) Etude de la précipitation sélective des phytates de fer, de plomb et d'aluminium dans les lixiviats nitriques de cartes de circuit imprimé ..... 146
1. Préparation des lixiviats synthétiques ..... 147
2. Détermination du domaine de pH ..... 148
3. Mise en place du plan d'expériences ..... 149
A. Choix du type de plan d'expériences ..... 149
B. Facteurs étudiés ..... 149
C. Paramètres fixés ..... 150
D. Réponses étudiées ..... 151
E. Protocole expérimental ..... 152
4. Analyse du plan d'expériences ..... 154
A. Exploitation du plan d'expériences ..... 155
B. Influence des facteurs sur les réponses $Y_{Fe}$, $Y_{Al}$, $Y_{Pb}$, $Y_{Cu}$ ..... 155
5. Bilan ..... 157
6. Vérification de la répétabilité ..... 157
7. Optimisation de la précipitation du phytate de plomb ..... 158
Conclusion ..... 159
Chapitre 6 : Développement au stade pilote de l'utilisation de l'acide phytique pour la déferrisation des lixiviats de calcine ..... 163

I) Développement du procédé au stade pilote ..... 164
1. Matériel ..... 164
2. Paramètres étudiés ..... 166
3. Méthodologie mise en place ..... 166
II) Analyse des résultats ..... 167
1. Etude de l'influence du débit d'hydroxyde de sodium ..... 167
2. Etude de l'influence du temps de réaction ..... 168
3. Analyse granulométrique des précipités ..... 169
4. Validation et répétabilité ..... 171
5. Impact environnemental du phytate de fer ..... 172
Conclusion ..... 175
Conclusion générale ..... 179
Références ..... i
Annexes ..... xxi
Résumé ..... xxxi
Abstract ..... xxxi

# Index des figures :

Figure 1 : étapes clés des procédés hydrométallurgiques ..... 7
Figure 2 : molécule d'acide phytique [274] ..... 50
Figure 3 : conformation chaise de l'acide phytique, a) en position équatoriale et b) en position axiale ..... 54
Figure 4 : courbe de dosage théorique de l'acide phytique tracée par Hyss à partir des $pK_a$ de Marolt et al [338] ..... 63
Figure 5 : évolution du pH au cours du dosage de l'acide phytique par la soude avec les formes majoritaires de l'acide phytique à chaque plateau de pH ..... 64
Figure 6 : répartition des formes acido-basiques de l'acide phytique en fonction du pH ..... 65
Figure 7 : protocole de synthèse des phytates métalliques ..... 69
Figure 8 : optimisation du nombre de lavages du phytate de zinc ..... 71
Figure 9 : analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse du phytate de zinc ..... 76
Figure 10 : diffractogramme du phytate de zinc ..... 79
Figure 11 : image du phytate de zinc en microscopie électronique à balayage ..... 80
Figure 12 : suivi conductimétrique théorique – méthode quasi-statique [355] ..... 86
Figure 13 : suivis conductimétriques de la solubilisation du phytate de zinc ..... 87
Figure 14 : montage expérimental pour la détermination de la solubilité des phytates métalliques ..... 88
Figure 15 : diagramme de répartition des formes du zinc en fonction du pH ..... 94
Figure 16 : diagramme de répartition des formes du phytate en fonction du pH en présence de zinc ..... 94
Figure 17 : diagramme de répartition des formes du cuivre en fonction du pH ..... 97
Figure 18 : diagramme de répartition des formes de l'acide phytique en fonction du pH en présence de cuivre ..... 97
Figure 19 : diagramme de répartition des formes du plomb en fonction du pH ..... 99
Figure 20 : diagramme de répartition des formes des phytates en fonction du pH en présence de plomb ..... 99
Figure 21 : diagramme de répartition des formes de l'aluminium en fonction du pH ..... 101
Figure 22 : diagramme de répartition des formes de l'acide phytique en fonction du pH en présence d'aluminium ..... 101
Figure 23 : diagramme de répartition des formes du fer en fonction du pH ..... 104

Figure 24 : diagramme de répartition des formes de l'acide phytique en fonction du pH en présence de fer ..... 104
Figure 25 : solubilité conditionnelle du phytate de zinc et de l'hydroxyde de zinc en fonction du pH ..... 108
Figure 26 : diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH des cinq phytates métalliques ..... 109
Figure 27 : procédé de production du zinc par voie hydrométallurgique ..... 115
Figure 28 : procédé jarosite ..... 118
Figure 29 : procédé goethite ..... 119
Figure 30 : procédé hématite ..... 121
Figure 31 : comparaison des diagrammes de solubilité conditionnelle des phytates de zinc et de fer en fonction du pH ..... 125
Figure 32 : optimisation du temps d'attente après ajout des réactifs ..... 130
Figure 33 : méthodologie mise en place pour le plan d'expériences ..... 131
Figure 34 : évolution du rendement de précipitation du fer et du taux de zinc co-précipité en fonction du pH ..... 137
Figure 35 : comparaison des diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH pour les phytates de cuivre, de fer, d'aluminium et de plomb ..... 146
Figure 36 : optimisation du temps de réaction après ajustement du pH ..... 151
Figure 37 : protocole mis en place au cours du plan d'expériences ..... 153
Figure 38 : synoptique récapitulatif du protocole de traitement avec les principaux résultats ..... 161
Figure 39 : montage du dispositif pilote ..... 165
Figure 40 : méthodologie mise en place ..... 167
Figure 41 : suivi des concentrations en fer et zinc après ajout rapide d'hydroxyde de sodium. ..... 169
Figure 42 : répartition granulométrique des précipités en fonction du débit d'hydroxyde de sodium ..... 170
Figure 43 : conditions opératoires de la précipitation sélective du phytate de fer avec les principaux résultats ..... 176

# Index des tableaux :

Tableau I : utilisation des glucides comme réducteurs ..... 16
Tableau II : acides organiques utilisés comme réducteurs ..... 18
Tableau III : constantes de formation de quelques complexes métalliques avec des dicarboxylates [43] ..... 20
Tableau IV : utilisation des acides organiques comme complexants ..... 21
Tableau V : utilisation des acides aminés comme complexants ..... 24
Tableau VI : utilisation des citrates ..... 25
Tableau VII : utilisation de mélange d'acides ..... 27
Tableau VIII : utilisation directe de déchets et coproduits comme réducteurs pour la lixiviation de minerais de manganèse ..... 28
Tableau IX : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des déchets contenant des tannins ..... 31
Tableau X : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des feuilles et plantes ..... 32
Tableau XI : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des déchets de fruits et légumes ..... 32
Tableau XII : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des algues ..... 33
Tableau XIII : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des gâteaux de pressage (fabrication d'huiles végétales) ..... 34
Tableau XIV : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour divers adsorbants ..... 34
Tableau XV : acides carboxyliques comme extractants verts ..... 37
Tableau XVI : échangeurs d'ions naturels fonctionnalisés ..... 40
Tableau XVII : acides gras (bases conjuguées) comme réactifs de précipitation ..... 42
Tableau XVIII : les oxalates comme réactifs de précipitation ..... 45
Tableau XIX : acides dicarboxyliques (bases conjuguées) ..... 47
Tableau XX : autres acides organiques naturels (bases conjuguées) ..... 49
Tableau XXI : quantité d'acide phytique contenue dans quelques céréales et légumes ..... 55
Tableau XXII : constantes d'acidité (pKa) de l'acide déterminées par différents auteurs ..... 58
Tableau XXIII : pH de libération des protons en fonction du groupement dihydrogénophosphate (noté $X_i$ sur la molécule) [280] ..... 59
Tableau XXIV : constantes de formation des complexes (log β) de phytates métalliques ..... 60
Tableau XXV : caractéristiques physiques de l'acide phytique ..... 62
Tableau XXVI : sels métalliques utilisés pour la synthèse des phytates métalliques ..... 67
Tableau XXVII : premiers tests de précipitation des phytates métalliques ..... 68
Tableau XXVIII : teneurs massiques en zinc et en phosphore des précipités ..... 72

Tableau XXIX : évolution des teneurs massiques théoriques en zinc en fonction de la composition du précipité ..... 73
Tableau XXX : évolution des teneurs massiques théoriques en phosphore en fonction de la composition du précipité ..... 73
Tableau XXXI : teneurs massiques en métaux et en phosphore des phytates métalliques ..... 74
Tableau XXXII : analyse SFX des phytates métalliques ..... 78
Tableau XXXIII : formules des précipités proposées au cours de cette étude ..... 80
Tableau XXXIV : solubilités conditionnelles des phytates métalliques dans l'eau, au pH d'équilibre ..... 89
Tableau XXXV : pKa de l'acide phytique à 25 °C par Marolt et al [338] ..... 91
Tableau XXXVI : constantes d'acidité des cations métalliques (pKa) [358] ..... 91
Tableau XXXVII : constantes de formation des complexes entre les phytates et les cations métalliques étudiés log(β) [326,342] ..... 92
Tableau XXXVIII : répartition molaire des formes du zinc et de l'acide phytique au pH d'équilibre ..... 95
Tableau XXXIX : répartition molaire des formes du cuivre et de l'acide phytique au pH d'équilibre ..... 98
Tableau XL : répartition molaire des formes du plomb et de l'acide phytique au pH d'équilibre ..... 100
Tableau XLI : répartition molaire des formes de l'aluminium et de l'acide phytique au pH d'équilibre ..... 102
Tableau XLII : répartition molaire des formes du fer et de l'acide phytique au pH d'équilibre ..... 105
Tableau XLIII : solubilités et produits de solubilité des phytates métalliques ..... 106
Tableau XLIV : faisabilité de la séparation de mélange de cations $M_1 - M_2$ ..... 110
Tableau XLV : composition moyenne des calcines [364] ..... 116
Tableau XLVI : composition des lixiviats de calcines [365–367] ..... 117
Tableau XLVII : comparaison des procédés jarosite, goethite et hématite [369,372–374] ..... 123
Tableau XLVIII : composition de quelques lixiviats sulfuriques de calcine ..... 126
Tableau XLIX : valeurs codées et réelles des facteurs ..... 129
Tableau L : matrice d'expériences avec les réponses associées ..... 132
Tableau LI : évolution de la couleur des précipités en fonction du pH de précipitation ..... 133
Tableau LII : vérification de la répétabilité des expériences par calcul de l'écart-type aux points centraux ..... 133

Tableau LIII : intervalle de confiance pour les sept contrastes dans le cadre des réponses $Y_{Fe}$ et $Y_{Zn}$ ..... 135
Tableau LIV : vérification de la répétabilité des expériences dans les conditions optimales déterminées à l'aide du plan d'expériences ..... 138
Tableau LV : composition moyenne des circuits imprimés en fonction des utilisations (391,392) ..... 142
Tableau LVI : composition de lixiviats nitriques de circuits imprimés ..... 144
Tableau LVII : extraction liquide/liquide du cuivre..... 145
Tableau LVIII : différence de solubilité entre les métaux indésirables et le cuivre à différents pH ..... 147
Tableau LIX : expériences préliminaires de détermination du domaine de pH à étudier ..... 148
Tableau LX : valeurs des facteurs aux différents niveaux, avec leur code respectif ..... 150
Tableau LXI : matrice des expériences utilisée dans le cadre de la méthodologie des plans d'expériences avec les réponses ($Y_{Fe}$, $Y_{Al}$, $Y_{Pb}$, $Y_{Cu}$) ..... 154
Tableau LXII : valeur des réponses ($Y_{Fe}$, $Y_{Al}$, $Y_{Pb}$, $Y_{Cu}$) au niveau central et calcul des écart-types ..... 155
Tableau LXIII : détermination de la valeur des contrastes pour chaque facteur et interaction ..... 156
Tableau LXIV : vérification de la répétabilité des résultats dans les conditions optimales déterminées au cours du plan d'expériences..... 158
Tableau LXV : rendements de précipitation du plomb, de l'aluminium et taux de cuivre co-précipité ..... 159
Tableau LXVI : comparaison des conditions expérimentales aux stades laboratoire et pilote ..... 165
Tableau LXVII : rendements de précipitation..... 168
Tableau LXVIII : répétabilité des essais pilotes ..... 171
Tableau LXIX : protocoles opératoires pour différents tests de lixiviation [410–412] ..... 173
Tableau LXX : comparaison des résultats des tests de lixiviation réalisés sur la jarosite et le phytate de fer ..... 174
Tableau LXXI : comparaison du protocole "phytate" avec les procédés industriels ..... 177

# Liste des abréviations

Φ : Phytate
AF : Acide Fulvique
ATG : Analyse Thermogravimétrique
CHNS : Carbone, Hydrogène, Azote, Soufre
CMPO : Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide
D2EHPA : Acide Di-(2-ethylhexyl) Phosphorique
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DEEE : Déchets d'équipements Electroniques et Electriques
DRX : Diffraction des rayons X
DTPA : Acide Diéthylène Triamine Penta Acétique
EDTA : Acide Ethylène-Diamine-Tétracétique
ELL : Extraction Liquide/Liquide
HDS : Hydrodésulfurisation
ICP-OES : Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif – Spectrométrie d'Emission Optique
ISDD : Installation de Stockage de Déchets Dangereux
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MEHPA : Acide Mono(2-éthylhexyl)phtalique
MPS : Matières Premières Secondaires
MWLP : Procédure de Lixiviation à l'Eau de Mine
PAN : Polyacrilonitrile
PEI : Polyétherimide
PHA : Polyhydroxyalcanoates
Phen : 1,10 phénantroline
PLA : Acide Polylactique
PS-DVB : Polystyrène-Divinylbenzène
PVB : Polybutyral de Vinyl
RCS : Réduction Catalytique Sélective
REFIDND : Résidu d'Epuration des Fumées d'Incinération des Déchets Non Dangereux
SFX : Spectrométrie de Fluorescence X
SM : Spectrométrie de Masse
SPLP : Procédure de Lixiviation aux Précipitations Synthétiques
TAN : (1-thiazolylazo)-2-naphthol
TBD : Tributylphosphate
TCLP : Procédure de Lixiviation Caractéristique de la Toxicité

# Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans la thématique « recyclage de déchets industriels par voie chimique et électrochimique dans les milieux aqueux et liquides ioniques » de l'équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux (CEM) de l'Institut Jean Lamour (IJL).

Deux voies peuvent être envisagées pour recycler un déchet : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. La pyrométallurgie nécessite une grande consommation d'énergie entraînant des coûts élevés. L'hydrométallurgie est moins coûteuse en énergie car le travail a lieu à des températures proches de l'ambiante. Tout d'abord utilisée pour le traitement des minerais, l'hydrométallurgie est de nos jours également employée pour le recyclage des déchets. Cette voie nécessite un nombre important d'étapes de traitement [1]. Classiquement, la première étape est la lixiviation qui consiste à faire passer en solution une partie ou la totalité du déchet, via l'utilisation de réactifs ayant des propriétés acides (acide chlorhydrique, acide sulfurique), complexantes (ammoniaque), basiques (soude) ou redox (peroxyde d'hydrogène). Le deuxième stade est la séparation du résidu solide de la solution, principalement par décantation/filtration ou flottation. Ensuite, le filtrat est purifié par cémentation, extraction liquide/liquide, échange d'ions, adsorption ou, avant de récupérer le ou les métaux d'intérêts par précipitation ou par électrolyse.

Les procédés hydrométallurgiques génèrent de grandes quantités de rejets liquides et solides. Ces industries doivent respecter des réglementations relatives à la gestion des déchets et d'une manière générale à la protection de l'environnement de plus en plus strictes. Une des voies étudiées pour satisfaire ces contraintes est le développement de nouveaux procédés utilisant des réactifs verts, bio-sourcés et notamment les agro-ressources. Celles-ci sont définies comme étant des ressources issues de la biomasse agricole, sylvicole et algale, mais comprennent également tous les déchets des industries de transformation ainsi que toutes les molécules facilement extractibles de ces dites ressources. L'objectif de cette thèse est de trouver des réactifs bio-sourcés et plus particulièrement des agro-ressources qui pourraient être utilisées dans les différentes étapes clés de l'hydrométallurgie en remplacement des réactifs dits « traditionnels ».

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus sur la mise au point d'un protocole de précipitation sélective utilisant de l'acide phytique, réactif bio-sourcé pouvant être facilement extrait des végétaux (céréales, fruits et légumes) par simple trempage à l'eau.

Ce travail s'est focalisé sur l'étude de la précipitation de cinq cations métalliques ($Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$ et $Zn^{2+}$). Les trois premiers métaux sont souvent considérés comme indésirables en hydrométallurgie. En effet, l'étape de lixiviation des minerais ou des déchets génèrent des lixiviats contenant les métaux d'intérêts (comme le cuivre et le zinc), mais également d'autres métaux initialement présents dans le solide. Ces métaux pouvant interférer sur la récupération du métal d'intérêt, il est nécessaire de les éliminer. Il s'agit de la purification des lixiviats.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente quelques généralités sur l'hydrométallurgie et les agro-ressources avant de réaliser un recensement des réactifs bio-sourcés issus d'agro-ressources, utilisés dans les différentes étapes clés de l'hydrométallurgie.

Un second chapitre présente les propriétés physico-chimiques de l'acide phytique ainsi que la voie de synthèse des phytates métalliques mise en place. La détermination des formules des phytates de fer, d'aluminium, de plomb, de cuivre et de zinc a ensuite été réalisée par analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse.

Le troisième chapitre se concentre sur la détermination de la solubilité et du produit de solubilité des différents phytates métalliques étudiés. Les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH pour les différents phytates métalliques ont été établis. Ces diagrammes sont des outils de prévision, permettant d'envisager des applications de l'acide phytique en hydrométallurgie comme réactif de précipitation sélective.

Le quatrième chapitre présente une utilisation de l'acide phytique comme réactif de précipitation sélective du fer dans les lixiviats sulfuriques de calcine de l'hydrométallurgie du zinc. Pour ce faire, la méthodologie des plans d'expériences a été utilisée afin de déterminer les paramètres influençant la précipitation sélective du phytate de fer et de les optimiser.

Dans le cinquième chapitre, l'acide phytique a été utilisé pour un second cas concret : l'élimination des ions $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$ et $Al^{3+}$ dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés par précipitation sélective des phytates de fer, de plomb et d'aluminium. Afin d'étudier cette séparation sélective et d'en optimiser les facteurs, un plan d'expériences a également été mis en place.

Un sixième et dernier chapitre présente des expériences réalisées au stade pilote pour la précipitation sélective du phytate de fer dans les lixiviats de calcines. Ces essais ont eu lieu au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy.

# Chapitre 1 : Utilisation de réactifs issus d'agro-ressources pour une hydrométallurgie verte

La chimie durable a pour objectif de rendre les industries plus éco-responsables en limitant leur impact environnemental avec, entre autres, l'utilisation de réactifs moins polluants. Dans ce premier chapitre, nous avons fait un inventaire bibliographique de l'utilisation d'agro-ressources dans les étapes clés des procédés hydrométallurgiques.

# I) Principes de l'hydrométallurgie

Un procédé hydrométallurgique est constitué d'une succession d'étapes de traitements chimiques et de séparation allant de la mise en solution d'un ou plusieurs métaux à partir d'un minerai ou d'un déchet, jusqu'à leur récupération (Figure 1). Les trois grandes étapes clés sont : la lixiviation, la purification et la récupération du métal.

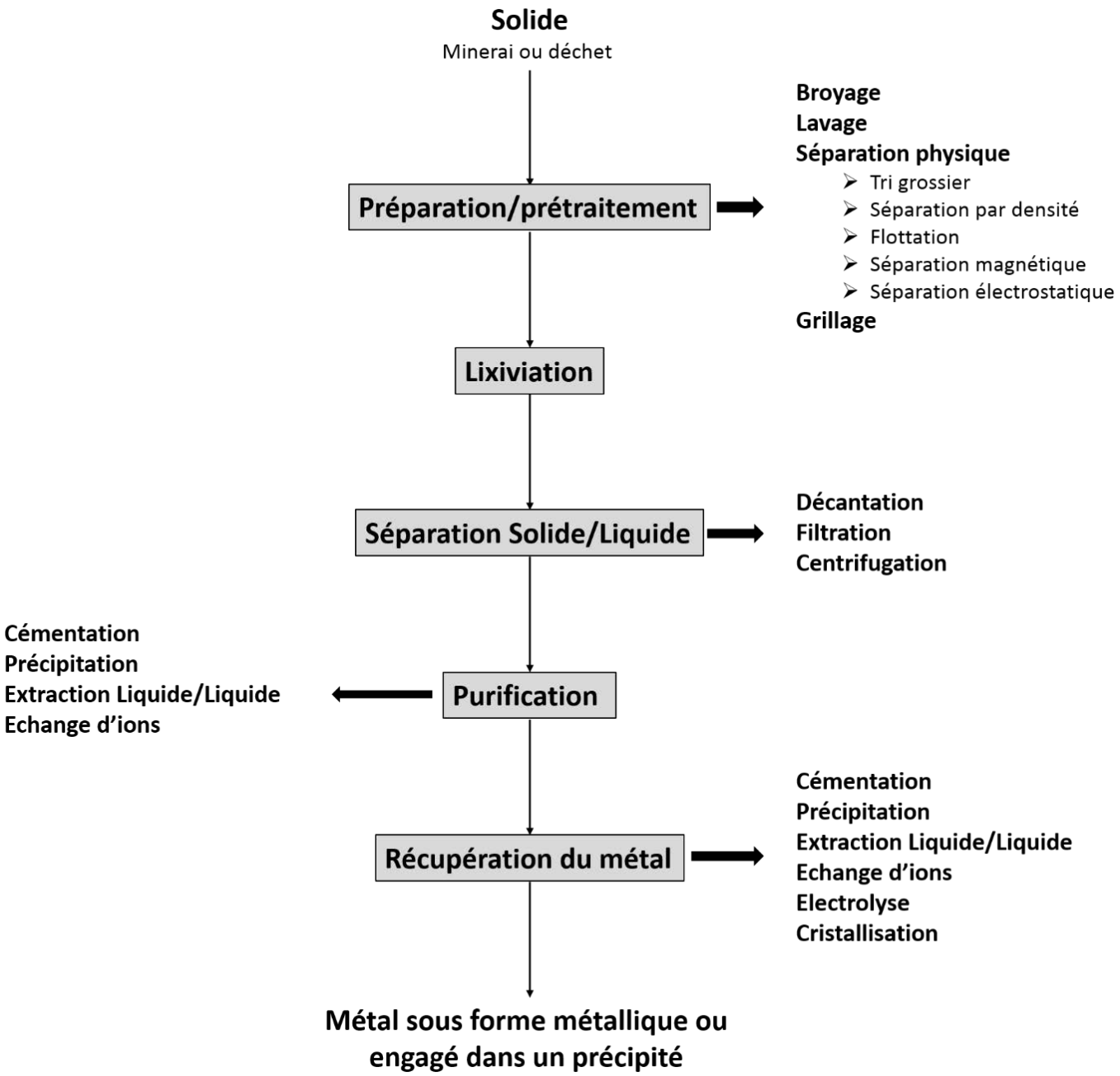



*Figure 1 : étapes clés des procédés hydrométallurgiques*

## 1. *Préparation et pré-traitement*

Avant l'étape de lixiviation, il est quelques fois nécessaire de réaliser des étapes de préparation physique du solide (broyage, séparation physique) et/ou des étapes de prétraitement chimique (grillage). Ces deux étapes permettent de rendre le solide plus facilement lixiviable et de le concentrer en métal d'interêt.

## 2. *Lixiviation*

La lixiviation est une des étapes clés, elle est définie comme étant la solubilisation d'une partie ou de la totalité des constituants d'un solide. En fonction de la composition des solides et de l'étape de récupération envisagée, plusieurs types de lixiviation peuvent être mis en place :

- à l'eau ;
- acide : acide sulfurique ($H_2SO_4$), acide chlorhydrique (HCl), eau régale (mélange : $HNO_3$ + HCl) ;
- alcaline : soude (NaOH) ;
- complexante : ammoniac ($NH_3$), cyanures ($CN^-$), thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$) ;
- oxydante : ions hypochlorites ($ClO^-$), ions ferriques ($Fe^{3+}$), peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2$) ;
- réductrice : peroxyde d'hydrogène, dioxyde de soufre ($SO_2$) ;
- biolixiviation : thiobacillus thiooxidans, ferrobacillus ferroxidans.

## 3. *Séparation Solide/Liquide*

Cette étape permet de séparer le résidu solide du lixiviat. Trois techniques sont classiquement utilisées :

- la décantation : sous l'action de la pesanteur, les particules solides vont sédimenter au fond du décanteur. Cette étape nécessite souvent l'ajout de coagulants et de floculants. Les boues extraites doivent être filtrées ;
- la filtration : cette étape peut être réalisée de manière continue sur des filtres à bandes ou de manière discontinue grâce à des filtres presses. Il s'agit de la technique de séparation la plus efficace et la plus utilisée ;
- la centrifugation : c'est une séparation mécanique par application d'un champ de force centrifuge. Cette technique, plus coûteuse, n'est utilisée que dans le cas où les deux premières sont inefficaces.

## *4. Purification*

La lixiviation est rarement totalement sélective. Les lixiviats obtenus contiennent des impuretés empêchant la récupération directe du métal d'intérêt. Il est par conséquent nécessaire de les extraire du lixiviat. Pour cela, différentes techniques peuvent être utilisées : la cémentation, la précipitation, l'adsorption, l'échange d'ions et l'extraction liquide/liquide.

### A. Cémentation

Cette opération consiste à réduire les cations métalliques par ajout d'un réducteur métallique. Les réducteurs les plus utilisés sont le fer, le zinc et l'aluminium. Cette opération est principalement utilisée pour le traitement de solution diluée, afin de limiter la quantité de cément produit.

### B. Adsorption

L'adsorption consiste à fixer des molécules contenues dans un fluide (liquides ou gaz) sur la paroi d'un solide généralement pulvérulent ou poreux [2]. Les molécules retenues sont appelées solutés ou adsorbats et le solide est appelé adsorbant. Il existe principalement deux phénomènes de rétention des molécules :

- L'adsorption physique ou physisorption : les adsorbats sont retenus à la surface du solide en raison des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques de polarisation. Ce type de phénomène est complétement réversible ; après adsorption, il est possible de récupérer facilement l'adsorbat.

- L'adsorption chimique ou chimisorption : les molécules sont retenues à la surface du solide en formant des liaisons chimiques. Ces liaisons sont plus fortes que les forces engagées au cours de la physisorption et sont plus difficiles à rompre. L'adsorption chimique est considérée comme un phénomène moins réversible voire irréversible.

D'un point de vue industriel, la physisorption est la plus utilisée de par sa réversibilité. Les solides utilisés doivent permettre d'adsorber un maximum d'ions métalliques et doivent posséder par conséquent des surfaces spécifiques élevées.

## C. Précipitation

La précipitation consiste en la formation d'un solide par l'association d'un ou de plusieurs cations avec un ou plusieurs anions par ajout d'un agent de précipitation en solution. Lorsqu'un solide se forme, un équilibre chimique se met en place (Eq.1) :

$$a\ M^{z+}_{(aq)} + b\ X^{x-}_{(aq)} \leftrightarrows M_aX_{b\ (s)} \qquad \textit{Eq. 1}$$

M représente le cation métallique à précipiter et z sa charge. X représente l'anion.

Les précipitations des hydroxydes et des carbonates métalliques sont les réactions les plus utilisées.

## D. Extraction liquide/liquide (ELL)

L'extraction liquide/liquide est une opération permettant, par la mise en contact de deux liquides non miscibles (la majeure partie du temps : l'un aqueux et l'autre organique) d'extraire un ou plusieurs cations dissouts. Pour cela, des extractants sont ajoutés à la phase organique permettant d'améliorer cette extraction en formant des complexes avec les ions à extraire. Cette étape est caractérisée par un coefficient de partage noté $K_p$ (Eq.2), qui correspond au rapport de concentration de l'ion à extraire dans la phase organique et la phase aqueuse.

$$K_p = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \qquad \textit{Eq. 2}$$

Où $[A]_{org}$ est la concentration du soluté dans la phase organique et $[A]_{aq}$ est la concentration du soluté dans la phase aqueuse.

L'extraction liquide/liquide nécessite une étape de désextraction, réalisée à l'aide d'une solution aqueuse dont la composition permet de récupérer le ou les cation(s) métallique(s).

## E. Echange d'ions

L'échange d'ions est une opération durant laquelle les ions contenus dans une solution se retrouvent adsorbés à la surface d'un matériau (échangeur d'ions) et sont remplacés par des ions libérés par ce solide. Les échangeurs d'ions sont classiquement utilisés pour des solutions

diluées, avec une concentration en ions inférieure à 1 $g.L^{-1}$. Ils sont caractérisés par deux constantes : la capacité totale et la capacité utile. La première représente le nombre total de sites actifs de l'échangeur d'ions, c'est-à-dire la quantité maximum d'ions pouvant être retenus par la résine. La seconde représente la capacité réelle de rétention de l'échangeur au cours de l'opération. Elles sont exprimées en équivalents par unité de masse ou de volume.

L'étape d'échange d'ions est suivie d'une étape de récupération des métaux à l'aide d'une solution de régénération et d'un rinçage.

### *5. Récupération du métal*

La plupart des techniques présentées dans la partie purification sont également applicables pour la récupération du métal. Deux autres techniques peuvent être utilisées pour la récupération du métal d'intérêt : la cristallisation et l'électrolyse. La première méthode est basée sur la différence de solubilité des sels en fonction de la température. Certains métaux peuvent être directement récupérés sous forme de sels en refroidissant les lixiviats. La seconde méthode consiste à effectuer le dépôt du métal d'intérêt sur une électrode par application d'un champ électrique dans une solution contenant ce métal sous forme ionique.

## II) Utilisations industrielles non-alimentaires des agro-ressources

### *1. Définition des agro-ressources*

Les agro-ressources [3] sont définies comme étant des matières premières qui peuvent être issues de l'agriculture, de la sylviculture ou de l'algoculture, mais également toutes les matières secondaires et déchets issus de la transformation de ces produits et toutes les molécules facilement extractibles.

Tous les produits de l'agriculture sont considérés comme des agro-ressources. Cependant, pour les deux autres domaines, il est nécessaire de définir ce qui entre dans le cadre des agro-ressources :

- La sylviculture [4] regroupe toutes les actions humaines d'entretien, de culture, d'exploitation et de reboisement des forêts. Seuls les produits issus de la culture et de l'exploitation de toutes les plantes, arbustes ou encore champignons sont considérés comme agro-ressources.
- L'algoculture est la culture des plantes aquatiques, c'est-à-dire des algues et végétaux marins, considérés comme des agro-ressources.

Les agro-ressources représentent aussi toutes les matières secondaires ou déchets des industries de transformation de ces matières premières. La notion de matières premières secondaires (MPS) regroupe tous les produits issus de la transformation d'une matière première, pouvant remplacer celle-ci dans un procédé de production. Il s'agit souvent d'un déchet qui a été transformé.

Les molécules facilement extractibles contenues dans les différentes ressources primaires, secondaires ou les déchets, font également partie des agro-ressources. Ces ressources possèdent une large palette de molécules naturelles comme les acides carboxyliques ou les sucres.

## *2. Utilisations industrielles des agro-ressources*

L'utilisation d'agro-ressources s'inscrit dans le cadre du développement durable, soit « *un mode de développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs* » [5]. De nombreuses industries utilisent des produits biosourcés dans différents secteurs, comme par exemple :

- La cosmétique : avec l'utilisation de tensio-actifs naturels comme le glutamate[1,i]. Ils peuvent être extraits des sucres, des huiles végétales ou des algues. D'autres molécules aux propriétés intéressantes en cosmétique (antioxydants, anticoagulants, antimicrobiens…) peuvent être biosourcés.
- La parfumerie : utilisation des huiles essentielles.
- La pharmaceutique : de nombreuses plantes et algues ont prouvé leur efficacité comme le romarin pour ces effets antioxydants ou les feuilles d'artichaut pour le transit intestinal.

[i] Les formules semi-développées des réactifs sont proposées dans un formulaire en annexe I.

- Les matériaux : l'utilisation des bioplastiques, biopolymères ou encore des biocomposites se développe pour remplacer les plastiques. Ces nouveaux matériaux sont bio-sourcés et sont généralement bio-dégradables. Ils peuvent être classés en trois familles : les biopolymères naturels comme l'amidon[2] ou la cellulose[3], les polymères synthétisés à partir de monomère naturel comme l'acide polylactique[4] (PLA) et les polymères synthétisés à partir de micro-organismes comme les polyhydroxyalcanoates[5] (PHA).
- Les biocarburants : il existe trois générations de biocarburants. La première est dérivée des huiles végétales (colza et tournesol) ou d'éthanol obtenu lors de la transformation de certaines agro-ressources (betteraves ou blé). La seconde génération est issue de composés lignocellulosiques provenant de la sylviculture et la troisième est issue de la transformation de micro-algues.
- L'énergie : le bois et la paille peuvent être utilisés comme combustibles.
- Le biogaz : de nombreuses plantes peuvent être utilisées pour produire du biogaz dans les usines de méthanisation.
- Le textile : utilisation du coton, du lin ou du chanvre pour la fabrication de vêtements ou d'accessoires de vie.
- Les lubrifiants : utilisation d'huiles végétales comme l'huile de colza comme graisses, huiles, fluides hydrauliques naturels.
- La papeterie : fabrication de papier à partir de cellulose issue de la sylviculture.

Ces exemples présentent quelques utilisations possibles des agro-ressources dans divers secteurs d'activité. Ces agro-ressources intéressent de plus en plus d'industries en raison de la large palette de molécules extractibles.

## *3. Cas des déchets de l'industrie agro-alimentaire*

Les agro-ressources sont déjà très utilisées industriellement dans de nombreux domaines mais une grande quantité reste encore sous ou non exploitée. C'est surtout le cas des coproduits de l'industrie agro-alimentaire. En effet, la société Réséda [6] a réalisé une enquête en 2017 afin de déterminer le volume de coproduits générés par an sur le territoire français par l'industrie agro-alimentaire. Plus de 12,1 millions de tonnes en matière sèche de coproduits ont été recensés, nombre qui augmente au cours des années. Le secteur des oléagineux est le secteur

qui connait la plus forte évolution avec une augmentation de 100 % des volumes de coproduits générés entre 2007 et 2016. Ces coproduits sont issus principalement de trois filières : oléagineux (29 %), sucrerie (14 %) et amidonnerie (13 %). Ces trois secteurs représentent jusqu'à 50 % des coproduits générés. Cinq autres secteurs génèrent chacun 7 à 9 % du volume : la distillerie, la meunerie, l'industrie de la viande et de la transformation des produits de la pêche et de l'aquaculture et enfin l'industrie laitière et du vin.

76 % de ces coproduits sont réservés à l'alimentation animale, 15 % des coproduits sont utilisés comme matières premières dans d'autres industries (alimentation humaine, biocarburants, cosmétique). Enfin, 6 % du tonnage est destiné à des valorisations agronomiques (épandage, fertilisation, compostage) et 3 % à des valorisations énergétiques (combustion).

Les coproduits et les déchets des industries agro-alimentaires représentent un gisement très important, qui reste encore peu utilisé dans le domaine de la chimie.

# III) Utilisation de réactifs bio-sourcés en hydrométallurgie

Afin de réaliser le choix du réactif et de l'étape clé à étudier, un état de l'art de l'utilisation des agro-ressources dans le domaine de l'hydrométallurgie a été réalisé. La plupart des ressources citées dans cette partie n'ont pas été utilisées au stade industriel. Néanmoins, de nombreuses études ont montré que certaines agro-ressources conduisent à des résultats intéressants et pourraient être une alternative aux réactifs classiques.

## *1. Lixiviation*

En fonction des réactifs choisis, des lixiviations sélectives de métaux ou des lixiviations totales sont réalisables. Pour ce faire, il est possible d'envisager des lixiviations acides, complexantes, réductrices ou encore oxydantes. Dans la nature, de très nombreuses molécules peuvent être extraites et utilisées pour la lixiviation mais également certains déchets et coproduits de l'agro-alimentaire et de la sylviculture.

## A. Utilisation de molécules issues des agro-ressources

Dans les agro-ressources, de nombreuses molécules comme des acides ou des sucres peuvent être extraites. En ce qui concerne les acides, la présence des fonctions carboxylates leur confère des propriétés complexantes, en plus de leurs propriétés acido-basiques. Dans certains cas, ces acides possèdent également des propriétés réductrices comme les sucres également nommés glucides. Ces différentes propriétés peuvent être mises à profit pour réaliser des lixiviations de minerais ou de déchets.

### a. Lixiviation réductrice

Ce type de lixiviation est souvent utilisé pour des minerais et des déchets contenant du manganèse, généralement présent sous sa forme pyrulosite $MnO_2$, extrêmement stable dans de nombreux milieux. Afin de le solubiliser, il est nécessaire de réduire $Mn^{+IV}$ en $Mn^{+II}$.

#### i. Les glucides

Les glucides sont les constituants essentiels des êtres vivants car ils sont les principaux intermédiaires biologiques du stockage et de la consommation d'énergie. Les oses ou monosaccharides sont les glucides les plus simples. Ils peuvent contenir entre trois et neuf carbones. Les hexoses, tels que le glucose ou le fructose, sont constitués de six carbones. Naturellement présents dans les végétaux, ce sont les plus connus. Ces oses peuvent polymériser pour former des oligosaccharides et des polysaccharides, caractérisés par le nombre d'oses qu'ils contiennent. Les oligosaccharides sont constitués de trois à dix oses. Si la molécule contient plus d'oses, il s'agit d'un polysaccharide.

Quelques exemples d'utilisation de glucides sont présentés dans le Tableau I.

*Tableau I : utilisation des glucides comme réducteurs*

| Glucides étudiés | Solides traités | Conditions opératoires | Rendement de lixiviation (%) | Réf. |
|---|---|---|---|---|
| Glucose[6] ($C_6H_{12}O_6$) $E°$ ($CO_2/C_6H_{12}O_6$) = -0,02 V/ENH | Nodules de manganèse | 4 h, 85°C, $[NH_3]$ = 2,5 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,044 mol.L$^{-1}$ | Cu : 100, Ni : 90, Co : 60 | [7] |
| | Minerais manganoferreux | 6 h, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,12 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Mn : 77,9, Ca : 4,5, Fe : 9,0 | [8] |
| | | 4 h, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 6 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100, Zn : 100 | [9] |
| | Poudres de batteries Zn/$MnO_2$ | 3 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100, Zn : 100 | [10] |
| | Oxydes de manganèse | 6 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,2 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,02 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [11] |
| | | 1 h 30, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | Mn : 70 | [12] |
| | | 40 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,2 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [13] |
| | Poudres cathodiques de batteries lithium-ion | 2 h, 80 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,3 mol.L$^{-1}$ | Co : 88, Li : 92 | [14] |
| | Minerais de manganèse | 1 h, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,17 mol.L$^{-1}$ | Mn : 98 | [15] |
| | | 1 h, 80 °C, $[H_2SO_4]$ = $[C_6H_{12}O_6]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [16] |
| | | 23 h, 90 °C, $[HNO_3]$ = 1,15 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Mn : 99, Fe < 0,05 | [17] |
| | Batteries lithium-ion | 2 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_{12}O_6]$ = 0,25 mol.L$^{-1}$ | Co : 100, Li : 100 | [18] |
| Sucrose[7] ($C_{12}H_{24}O_{11}$) ($CO_2/C_6H_{12}O_6$) | Pyrolusite ($MnO_2$) | 30 min, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{24}O_{11}]$ = 0,22 mol.L$^{-1}$ | Mn : 95 | [19] |
| | $MnO_2$ | 2 h 30, 50 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{24}O_{11}]$ = 0,06 mol.L$^{-1}$ | Mn : 94 | [20] |
| | Minerais de manganèse | 15 min, 80 °C, $[H_2SO_4]$ = $[C_{12}H_{24}O_{11}]$ = 1,8 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [16] |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 2 h, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{24}O_{11}]$ = 0,06 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [15] |
| | Minerais manganoferreux | 1 h, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{24}O_{11}]$ = 0,06 mol.L$^{-1}$ | Mn : 97 | [21] |
| | Minerais oxydés de manganèse | 1 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 5 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{24}O_{11}]$ = 0,04 mol.L$^{-1}$ | Mn : 91,8 | [22] |
| | Minerais de zinc - manganèse | 45 min, 80 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{24}O_{11}]$ = 0,06 mol.L$^{-1}$ | Mn : 98,3, Zn : 99,6 | [23] |
| Lactose[8] ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ($CO_2/C_6H_{12}O_6$) | Minerais de manganèse | 2 h, 84 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ = 0,11 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [15] |
| | | 15 min, 80 °C, $[H_2SO_4] = [C_{12}H_{22}O_{11}]$ = 1,0 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [16] |
| | Minerais manganoferreux | 2 h, 84 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ = 0,17 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [24] |
| | | 25 h, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,25 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ = 0,33 mol.L$^{-1}$ | Mn : 98 | [25] |
| | | 3 h, 80 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ = 0,07 mol.L$^{-1}$ | Mn : 95 | [26] |
| | | 5 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,75 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ = 0,07 mol.L$^{-1}$ | Mn : 84 | [27] |
| | Pyrolusite ($MnO_2$) | 1h, 70°C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ = 0,12 mol.L$^{-1}$ | Mn : 90,5 | [28] |
| Cellulose[3] $(C_6H_{10}O_5)_n$ $(nCO_2/(C_6H_{10}O_5)_n)$ | Minerais de manganèse | 2 h 30, 95 °C, $[H_2SO_4]$ = 2,7 mol.L$^{-1}$, $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ = 0,3 mol.L$^{-1}$ | Mn : 90 | [29] |

Les lixiviations réalisées à l'aide de sucre conduisent à des rendements de lixiviation proches des 100 % pour le manganèse. Le glucose utilisé est du glucose de pureté insuffisante pour une utilisation alimentaire. L'inconvénient majeur de l'utilisation industrielle de ces glucides réside dans le fait qu'ils sont ajoutés en fort excès (entre 50 et 300 %). Les rejets liquides générés présentent de fortes valeurs de demande chimique en oxygène (DCO). L'utilisation de ces sucres nécessite donc un traitement des effluents issus de la récupération des métaux avant rejet dans le milieu naturel.

### ii. Les acides organiques

Les principaux acides naturels utilisés en hydrométallurgie sont les acides gras issus des huiles végétales et les acides dicarboxyliques. Certains d'entre eux possèdent des propriétés réductrices intéressantes. Le Tableau II présente quelques exemples de l'utilisation de ces acides.

***Tableau II : acides organiques utilisés comme réducteurs***

| **Acides organiques** | **Solides traités** | **Conditions opératoires** | **Rendement de lixiviation (%)** | **Réf.** |
|---|---|---|---|---|
| Acide oxalique[9] ($C_2H_2O_4$) E° ($CO_2/C_2H_2O_4$) = - 0,48 V/ENH | Minerais manganèse | 30 min, 40 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_2H_2O_4]$ = 0,25 mol.L$^{-1}$ | Mn : 75 | [30] |
| | | 1 h 45, 85 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$, $[C_2H_2O_4]$ = 0,34 mol.L$^{-1}$ | Mn : 98,4, Fe : 8,7 | [31] |
| | | 1 h 45, 85 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$, $[C_2H_2O_4]$ = 0,25 mol.L$^{-1}$ | Mn : 98, Zn : 94, Cu : 92 | [32] |
| | Quartz ($SiO_2$) | 5 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,03 mol.L$^{-1}$, $[C_2H_2O_4]$ = 0,05 mol.L$^{-1}$ | Fe : 45 | [33] |
| | Minerais manganoferreux | 1 h 30, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L$^{-1}$, $[C_2H_2O_4]$ = 0,31 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [34] |
| | Batteries Zn/$MnO_2$ | 3 h, 45 °C, n(HCl) = stoechiometrie + 30 %, n($C_2H_2O_4$) = - 30 % | Mn : 86, Zn : 95 | [35] |
| | | 3 h, 90 °C, n($H_2SO_4$) = stoechiometrie + 30 %, n($C_2H_2O_4$) = - 30 % | Mn : 91,2, Zn : 100 | [36] |
| | | 5 h, 60 °C, n($H_2SO_4$) = stœchiométrie + 20 %, n($C_2H_2O_4$) = - 50 % | Mn : 72,7, Zn : 97,2 | [37] |
| Acide formique[10] ($CH_2O_2$) E° ($CO_2/CH_2O_2$) = - 0,11 V/ENH | Pyrolusite ($MnO_2$) | 2 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[CH_2O_2]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ | Mn : 90,1, Fe : 80,7, Al : 31,6 | [38] |
| Acide lactique[11] ($C_3H_6O_3$) E° ($C_2H_4O_3/C_3H_6O_3$) = - 0,11 V/ENH | Minerais de manganèse | 3 h 30, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,2 mol.L$^{-1}$, $[C_3H_6O_3]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Mn : 94 | [39] |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide malonique[12] ($C_3H_4O_4$) $E°$ ($CO_2/C_3H_4O_4$) = 0,31 V/ENH | | 1 h 30, 80 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_3H_4O_4]$ = 0,05 mol.L$^{-1}$ | Mn : 97 | [40] |
| Acide ascorbique[13] ($C_6H_8O_6$) $E°$ ($C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$) = - 0,20 V/ENH | Batteries lithium-ion | 20 min, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = $[C_6H_8O_6]$ = 1,25 mol.L$^{-1}$ | Co : 94,8, Li : 98,5 | [41] |
| | Pyrolusite ($MnO_2$) | 5 h, 60 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[C_6H_8O_6]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Mn : 100 | [42] |
| | Batteries zinc-manganèse | 3 h, 90 °C, n($H_2SO_4$) = stoechiometrie + 30 %, n($C_6H_8O_6$) = + 30 % | Mn : 87, Zn : 100 | [36] |

Des rendements de lixiviation du manganèse proches des 100 % ont été obtenus par utilisation d'acide oxalique et d'acide ascorbique. Les principaux verrous à leur utilisation sont le prix des réactifs et pour certains acides les temps de lixiviation.

### b. Lixiviation complexante

Les bases conjuguées des acides carboxyliques sont connues pour former des complexes avec de nombreux métaux. Cette propriété couplée aux propriétés acido-basiques de ces composés, peut être mise à profit pour la lixiviation.

#### i. Les acides carboxyliques

Les bases conjuguées de ces acides forment des complexes stables avec de nombreux cations définis par des constantes de formation (log β) représentant l'équilibre de formation des complexes (Eq.3) :

$$a\ M^{z+}_{(aq)} + x\ X^{y-}_{(aq)} \leftrightarrows M_aX_x^{(az-xy)+}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 3}$$

Le Tableau III présente des constantes de formation pour trois dicarboxylates : les oxalates, les acétates et les tartrates.

***Tableau III : constantes de formation de quelques complexes métalliques avec des dicarboxylates [43]***

| Dicarboxylate | Cations métalliques | Log $\beta_1$ | Log $\beta_{1,2}$ | Log $\beta_{1,2,3}$ | Log $\beta_{1,2,3,4}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxalate[9] ($C_2O_4^{2-}$) | $Al^{3+}$ | 7,3 | 13,0 | 16,3 | |
| | $Cd^{2+}$ | 4,0 | 5,77 | | |
| | $Ce^{3+}$ | 6,52 | 10,48 | 11,30 | |
| | $Co^{2+}$ | 4,7 | 6,7 | 9,7 | |
| | $Cu^{2+}$ | 6,7 | 10,3 | | |
| | $Mn^{2+}$ | 3,82 | 5,25 | | |
| | $Ni^{2+}$ | 5,3 | 6,51 | 14 | |
| | $Pb^{2+}$ | | 6,54 | | |
| | $Zn^{2+}$ | 5,00 | 7,36 | 8,15 | |
| Acétate[14] ($CH_3COO^-$) | $Fe^{3+}$ | 3,2 | | | |
| | $Cd^{2+}$ | 1,30 | 2,28 | 2,42 | 2,20 |
| | $Ce^{3+}$ | 1,68 | 2,65 | 3,23 | |
| | $Cu^{2+}$ | 2,24 | 3,30 | | |
| | $Mn^{2+}$ | 1,2 | | | |
| | $Ni^{2+}$ | 1,12 | 1,81 | | |
| | $Pb^{2+}$ | 2,52 | 4,0 | 6,4 | 8,5 |
| | $Zn^{2+}$ | 1,57 | | | |
| Tartrate[15] ($C_4H_4O_6^{2-}$) | $Cu^{2+}$ | 3,00 | 5,11 | 5,76 | 6,20 |
| | $Fe^{3+}$ | 7,49 | | | |
| | $Pb^{2+}$ | 3,78 | | | |
| | $Zn^{2+}$ | 2,68 | | | |

Le Tableau IV présente quelques exemples d'utilisation d'acides organiques naturels pour la lixiviation.

*Tableau IV : utilisation des acides organiques comme complexants*

| Acides carboxyliques | Solides traités | Conditions opératoires | Rendement de lixiviation (%) | Réf. |
|---|---|---|---|---|
| Acide oxalique[9] ($C_2H_2O_4$) | $LiCoO_2$ | 24 h, 25 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$ | Li : 96 | [44] |
| | Minerais nickélifères | 20 h, 50 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | Ni : 0,7 , Fe : 40,3 | [45] |
| | Boues d'épuration du traitement de l'eau | 18 h, 23 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | Zn : 58, Cu : 65, Pb : 5, As : 75, Ni : 64 | [46] |
| | Catalyseur HDS (hydrodésulfuration) (Ni-Mo/$Al_2O_3$) | 3 h, 40 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$ | Mo : 92, Ni : 86, Al : 30 | [47] |
| | | 3 h, 70 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 0,66 mol.L$^{-1}$ | Mo : 92, Ni : 66, Al : 58, V : 80 | [48] |
| | Catalyseurs d'hydrotraitement usés | 1 h, 100 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,45 mol.L$^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 1,67 mol.L$^{-1}$ | Mo : 70, Ni : 25 | [49] |
| | | 6 h, 50 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 1,12 mol.L$^{-1}$ | Mo : 97, V : 97, Ni : 25 | [50] |
| | Catalyseurs de reformage usés | 24 h, 80 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,3 mol.L$^{-1}$ | Pt : 90, Al : 100 | [47] |
| | Catalyseurs de désulfurisation usés | 1 h, 100 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,9 mol.L$^{-1}$ | V : 90 | [51] |
| | Catalyseurs de vanadium usés | 2 h, 50 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 2 mol.L$^{-1}$ | V : 68 | [52] |
| | Catalyseurs de dénitrification RCS (réduction catalytique sélective) usés | 3 h, 90 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$ | V : 84, Fe : 96 | [53] |
| | Latérites | 20 jours, 50 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | Fe : 40,3, Ni : 0,7 | [54] |
| | | 6 h, 90 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | Fe : 52, Ni : 20, Co : 20 | [55] |
| | | 20 min, 121 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,015 mol.L$^{-1}$ | Ni : 18,5 | [56] |
| | Scheelite ($CaWO_4$) | 3 h, 55 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$ | W : 99 | [57] |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide acétique[14] ($CH_3COOH$) | Résidus d'aimant (Nd-Fe-B) | 4 h, 80 °C, $[CH_3COOH]$ = 0,4 $mol.L^{-1}$, pH = 4,4 - 4,9 | Nd : 100 | [58] |
| | Sols contaminés | 16 h, 20 °C, $[CH_3COOH]$ = 0,11 $mol.L^{-1}$ | Pb : 100 | [59] |
| | Minerais nickélifères | 20 h, 90 °C, $[CH_3COOH]$ = 2 $mol.L^{-1}$ | Ni : 45,6 , Fe : 56,2 | [45] |
| Acide malique[16] ($C_4H_6O_5$) | $LiCoO_2$ | 2 h, 90 °C, $[C_4H_6O_5]$ = 1,25 $mol.L^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 0,2 $mol.L^{-1}$ | Li : 99, Co : 93 | [60] |
| | Batteries lithium ion | 30 min, 50 °C, $[C_4H_6O_5]$ = 1 $mol.L^{-1}$, | Li : 100, Co : 100 | [61] |
| | Sols contaminés | 240 h, 20 °C, $[C_4H_6O_5]$ = 1 $mol.L^{-1}$ | Pb : 38, Mn : 99, Al : 3, Fe : 20 | [59] |
| | Batteries lithium ion | 40 min, 90 °C, $[C_4H_6O_5]$ = 1,5 $mol.L^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 0,2 $mol.L^{-1}$ | Li : 100, Co : 90 | [62] |
| Acide aspartique[17] ($C_4H_7NO_4$) | $LiCoO_2$ | 2 h, 90 °C, $[C_4H_7NO_4]$ = 1,25 $mol.L^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 0,4 $mol.L^{-1}$ | Li : 60, Co : 60 | [60] |
| Acide maléique[18] ($C_4H_4O_4$) | | 2 h, 90 °C, $[C_4H_4O_4]$ = 1,25 $mol.L^{-1}$ | Li : 100, Co : 97 | [60] |
| Acide succinique[19] ($C_4H_6O_4$) | | 40 h, 70 °C, $[C_4H_6O_4]$ = 1,5 $mol.L^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 0,4 $mol.L^{-1}$ | Li : 96, Co : 100 | [63] |
| | | 2 h, 90 °C, $[C_4H_6O_4]$ = 1,25 $mol.L^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 0,4 $mol.L^{-1}$ | Li : 100, Co : 96 | [60] |
| Acide tartrique[15] ($C_4H_6O_6$) | Batteries lithium-ion | 30 min, 70 °C, $[C_4H_6O_6]$ = 2 $mol.L^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 0,4 $mol.L^{-1}$ | Mn : 99,3 ; Li : 98,6 ; Co : 99,3 | [64] |
| | Ustensiles en acier inoxydable | 10 min, 100 °C, $[C_4H_6O_6]$ = 0,2 $mol.L^{-1}$ | Cr : 120 ppm, Ni : 70 ppm | [65] |
| | Sols contaminés | 240 h, 20 °C, $[C_4H_6O_6]$ = 1 $mol.L^{-1}$ | Pb : 2 | [59] |
| Acide salicylique[20] ($C_7H_6O_3$) | Minerais nickélifères | 40 h, 30 °C, $[C_7H_6O_3]$ = 0,5 $mol.L^{-1}$ | Ni : 14,3 , Fe : 22,4 | [45] |
| Acide lactique[11] ($C_3H_6O_3$) | Ustensiles en acier inoxydable | 10 min, 100 °C, $[C_3H_6O_3]$ = 0,1 $mol.L^{-1}$ | Cr : 90 ppm, Ni : 20 ppm | [65] |
| | Sols contaminés | 240 h, 20 °C, $[C_3H_6O_3]$ = 1 $mol.L^{-1}$ | Pb : 2 | [59] |
| | Latérites | 20 min, 121 °C, $[C_3H_6O_3]$ = 0,015 $mol.L^{-1}$ | Ni : 3,4 | [56] |
| | Minerais nickélifères | 20 h, 50 °C, $[C_3H_6O_3]$ = 1,5 $mol.L^{-1}$ | Ni : 48,6 , Fe : 47,2 | [45] |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide glutamique[21] ($C_5H_9NO_4$) | Boues d'épuration du traitement de l'eau | 24 h, 28 °C, $[C_5H_9NO_4]$ = 1,5 mol.$L^{-1}$ | Cd : 83,9 ; Co : 87,3 ; Cu : 81,2 ; Zn : 85,6 | [66] |
| | Latérites | 20 min, 121 °C, $[C_5H_9NO_4]$ = 0,015 mol.$L^{-1}$ | Ni : 1,7 | [56] |
| Acide gluconique[22] ($C_6H_{12}O_7$) | Latérites | 20 min, 121 °C, $[C_6H_{12}O_7]$ = 0,015 mol.$L^{-1}$ | Ni : 0,6 | [56] |

L'acide oxalique est l'acide le plus étudié pour ses très bons rendements de lixiviation de différents métaux quels que soient les « déchets » traités. Cependant, les ions oxalates forment des précipités avec les métaux lixiviés. D'autres acides comme l'acide maléique et l'acide succinique permettent d'obtenir des rendements de lixiviation de 100 % dans le cas du traitement des batteries au lithium. Les principaux verrous de l'utilisation de ces acides restent leur disponibilité et leur prix.

### ii. Les acides aminés

Les acides aminés sont composés d'une ou plusieurs fonctions amines et d'une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques. Ils sont nécessaires aux êtres vivants car ils rentrent dans la composition des protéines. Il existe des centaines d'acides aminés mais seulement 22 sont naturels. Ils possèdent des propriétés complexantes et acido-basiques et peuvent être envisagés pour la lixiviation de solides métallifères. Le Tableau V présente quelques exemples d'acides aminés pouvant être utilisés en lixiviation.

*Tableau V : utilisation des acides aminés comme complexants*

| Acides aminés | Solides traités | Conditions opératoires | Rendement de lixiviation (%) | Réf. |
|---|---|---|---|---|
| Glycine[23] ($C_2H_5NO_2$) | Azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$) | 6 h, 22 °C, pH = 11 | Cu : 94 | [67] |
| | Minerais cuivre-or | 2 j, 25 °C, pH = 11, $[CN^-]$ = 0,05 mol.L$^{-1}$ | Cu : 100, Au : 72 | [68] |
| | | 2 j, 35 °C, pH = 11, $[CN^-]$ = 0,12 mol.L$^{-1}$ | Cu : 13,0, Au : 90,3 | [69] |
| | | 2 j, 20 °C, pH = 10,5 | Cu : 98 | [70] |
| | Chalcopyrite ($CuFeS_2$) | 2 j, 60 °C, pH = 11,5 | Cu : 75 | [71] |
| | Malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$) | 30 min, 50 °C, pH = 11 | Cu : 100 | [72] |
| | Minerais d'or | 14 j, 25 °C, pH = 12,5 | Au : 85 | [73] |
| | Or | 7,5 j, 60 °C, pH 11, $[H_2O_2]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Au : 11,8 mg.L$^{-1}$ | [74] |
| | | 1 j, 20 °C, pH = 9,5, $[(NH_4)_2S_2O_3]$ = 0,2 mol.L$^{-1}$ | Au : 55 | [75] |
| Hystidine[24] ($C_6H_9N_3O_2$) | | 7,5 j, 60 °C, pH 11, $[H_2O_2]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Au : 6,5 mg.L$^{-1}$ | [74] |
| | | 1 j, 20 °C, pH = 9,5, $[(NH_4)_2S_2O_3]$ = 0,2 mol.L$^{-1}$ | Au : 65 | [75] |
| Alanine[25] ($C_3H_7NO_2$) | | 7,5 j, 60 °C, pH 11, $[H_2O_2]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Au : 1,0 mg.L$^{-1}$ | [74] |
| | | 1 j, 20 °C, pH = 9,5, $[(NH_4)_2S_2O_3]$ = 0,2 mol.L$^{-1}$ | Au : 56 | [75] |
| Valine[26] ($C_5H_{11}NO_2$) | | | Au : 59 | [75] |

Les acides aminés et notamment la glycine représentent une des alternatives aux cyanures pour la lixiviation de l'or. Cependant, ils ont actuellement un coût très élevé et nécessitent des temps de lixiviation généralement longs de l'ordre de plusieurs jours.

### c. Lixiviation réductrice et complexante

Pour réaliser la lixiviation des différents métaux contenus dans certains minerais ou déchets, il est nécessaire de réaliser simultanément des lixiviations complexantes et réductrices.

Pour ce faire, il est possible d'utiliser des acides organiques présentant ces deux propriétés ; ce qui est le cas des citrates ou de certains mélanges de molécules naturelles.

### i. Les citrates

L'acide citrique[25] est un acide dicarboxylique insaturé de formule $C_6H_8O_7$. Cet acide se trouve en forte quantité dans les agrumes et notamment dans les citrons d'où son nom. Il peut être produit à partir de la précipitation du citrate de calcium dans les jus d'agrumes ou par fermentation du glucose ou du saccharose via l'utilisation de bactéries (aspergillus niger). Il s'agit d'une agro-ressource facilement extractible, dont la base conjuguée présente des propriétés complexantes vis-à-vis de nombreux cations métalliques, mais également des propriétés réductrices ($E°$ ($C_5H_8O_4/C_6H_8O_7$) = - 0,38 V/ENH). Le Tableau VI présente quelques utilisations de l'acide citrique.

***Tableau VI : utilisation des citrates***

| **Solides traités** | **Conditions opératoires** | **Rendement de lixiviation (%)** | **Réf.** |
|---|---|---|---|
| Batteries lithium-ion | 30 min, 90 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1,25 mol.L$^{-1}$ | Co : 90, Li : 100 | [76] |
| | 1 h 40, 70 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ | Co : 98, Li : 99 | [77] |
| | 10 min, 150 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,4 mol.L$^{-1}$ | Co : 90, Li : 90 | [78] |
| | 1 h 20, 80 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 2 mol.L$^{-1}$ | Co : 93, Li : 99 | [79] |
| Résidus de l'industrie du zinc | 1 h 15, 95 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1 mol.L$^{-1}$ | Co : 96,4, Mn : 90,3, Ni : 64,1 | [80] |
| Sols contaminés | 2 h, 50 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 2 mol.L$^{-1}$ | Cu : 86,5, Zn : 88,9, Pb : 83,3 | [81] |
| | 24 h, 20 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | Cd : 100, Cu : 50, Zn : 57, Pb : 87 | [82] |
| Batteries au plomb | 10 min, 25 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,7 mol.L$^{-1}$ | Pb : 97,4 | [83] |
| Poussières d'aciérie électrique | 168 h, 20 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1 mol.L$^{-1}$ | Zn : 75, Fe : 15 | [84] |
| Ferrocolumbite $((Mn_{0,46}Fe_{0,54})(Nb_{0,65}Ta_{0,35})_2O_6)$ | 30 min, 220 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1 mol.L$^{-1}$ | Ta : 85, Nb : 91, Mn : 91, Fe : 87 | [85] |
| Boues d'épuration du traitement de l'eau | 5 jours, 20 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Cr : 100, Cu : 88, Ni : 98, Zn : 100 | [86] |
| | | Cu : 86, Zn : 88, Cr : 90, Ni : 96 | [87] |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 24 h, 28 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ | Cd : 80, Co : 76, Cu : 72, Zn : 65 | [66] |
| | 1 h, 70 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,33 mol.L$^{-1}$ | Cu : 57, Ni : 74 | [88] |
| Latérites (argiles rouges) | 20 min, 121 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,015 mol.L$^{-1}$ | Ni : 20,2 | [56] |
| | 3 jours, 50 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ | Ni : 47,3 ; Fe : 57,5 | [89] |
| | 1 h, 90 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | Fe : 8, Ni : 28, Co : 60 | [54] |
| Résidus d'épuration des fumées d'incinération des déchets non dangereux (REFIDND) | 1 h, 25 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Al : 100, Fe : 67, Cu : 100, Zn : 100 Pb : 97 | [46] |
| | 12 h, 25 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Zn : 100 Pb : 96 | [90] |
| Catalyseur $ZnO/Al_2O_3$ | 1 h, 50 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,05 mol.L$^{-1}$ | Zn : 90,4 | [91] |
| Minerais limonite ($5Fe_2O_3.2SiO_2.9H_2O$) | 61 jours, 30 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | Co : 95,6 ; Ni : 91,4 | [92] |
| | 2 h, 20 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,16 mol.L$^{-1}$ | Co : 84,5 | [93] |
| Déchets riches en cobalt | 2 h, 85 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 2,5 mol.L$^{-1}$ | Co : 99, Ni : 65, Fe : 70, Mn : 82, Cu : 35 | [94] |
| Minerais saprolitiques (nickel) | 15 jours, 60 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1 mol.L$^{-1}$ | Ni : 80, Fe : 30 | [95] |
| Catalyseur $CuO/Al_2O_3$ | 2 h, 80 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | Cu : 99 | [96] |
| Minerais de manganèse | 6 jours, 20 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 2 mol.L$^{-1}$ | Mn : 40 | [97] |
| Déchets de pâte de batterie au plomb | 5 h, 20 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$ | Pb : 80 | [98] |
| Cartes de circuits imprimés | 4 h, 30 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$, $[H_2O_2]$ = 1,8 mol.L$^{-1}$ | Métaux : 100 | [99] |

Les citrates représentent une des ressources les plus étudiées pour l'étape de lixiviation, en raison de leur triple propriété réductrice et complexante (en plus des propriétés acido-basiques). En effet, une très grande quantité de minerais ou déchets peuvent être traités à l'aide des citrates avec des rendements de lixiviation des métaux proches des 100 % dans de nombreux cas. Des auteurs affirment que l'acide citrique est souvent plus efficace que l'acide sulfurique. Cependant cet acide n'est pas stable en solution, il est rapidement oxydé.

### ii. Mélange de molécules naturelles

Dans certains cas, un mélange de composés issus d'agro-ressources peut être utilisé pour obtenir un réactif lixiviant combinant les propriétés acido-basiques, réductrices et complexantes. Quelques exemples de mélanges sont présentés dans le Tableau VII.

*Tableau VII : utilisation de mélange d'acides*

| Complexants | Réducteurs | Solides traités | Conditions opératoires | Rendement de récupération (%) | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide citrique[27] ($C_6H_8O_7$) | Acide ascorbique[13] ($C_6H_8O_6$) | $LiCoO_2$ | 6 h, 80 °C, [acides] = 0,1 mol.$L^{-1}$ | Li : 100, Co : 78 | [100] |
| Acide tartrique[15] ($C_4H_6O_6$) | Acide ascorbique[13] ($C_6H_8O_6$) | | 5 h, 80 °C, [acides] = 0,4 mol.$L^{-1}$ | Li : 100, Co : 95 | [101] |
| Acide maléique[18] ($C_4H_4O_4$) | Acide ascorbique[13] ($C_6H_8O_6$) | | 6 h, 80 °C, [acides] = 1 mol.$L^{-1}$ | Li : 100, Co : 97 | [102] |
| Glycine[23] ($C_2H_5NO_2$) | Acide ascorbique[13] ($C_6H_8O_6$) | | 6 h, 80 °C, [$C_2H_5NO_2$] = 0,5 mol.$L^{-1}$, [$C_6H_8O_6$] = 0,02 mol.$L^{-1}$ | Li : 100, Co : 95 | [103] |
| Acide citrique[27] ($C_6H_8O_7$) | Glucose[6] ($C_6H_{12}O_6$) | Batteries lithium-ion | 2 h, 80 °C, [$C_6H_8O_7$] = 1,5 mol.$L^{-1}$, [$C_6H_{12}O_6$] = 0,02 mol.$L^{-1}$ | Li : 99, Ni : 91, Co : 92, Mn : 94 | [104] |
| Acide citrique[27] ($C_6H_8O_7$) | Déchet de thé (cellulose) | | 2 h, 60 °C, [$C_6H_8O_7$] = 1 mol.$L^{-1}$ | Co : 96, Li : 98 | [77] |
| Acide citrique[27] ($C_6H_8O_7$) | Grappe de raisin (cellulose) | | | Co : 83, Li : 96 | [77] |

Les mélanges d'acides ont principalement été utilisés dans le cas des batteries au lithium et permettent de récupérer la quasi-totalité du lithium et du cobalt. Comme dans les parties précédentes, les limites de ces procédés sont les prix des réactifs et leur disponibilité.

### B. Utilisation de déchets et coproduits de l'agro-alimentaire et de la sylviculture

Certains déchets et coproduits des ressources agricoles, sylvicoles ou encore aquacoles peuvent être directement utilisés comme réducteurs, en raison de la présence de nombreuses molécules d'intérêt dans ces matériaux, que ce soient des sucres comme la cellulose ou certains acide organiques. Le Tableau VIII présente quelques exemples d'utilisation directe de ces

déchets et coproduits utilisés pour la lixiviation de minerai de manganèse. Les « principes actifs » sont notés entre parenthèse en dessous de l'agro-ressource.

***Tableau VIII : utilisation directe de déchets et coproduits comme réducteurs pour la lixiviation de minerais de manganèse***

| **Agro-ressources** | **Conditions opératoires** | **Rendement de récupération (%)** | **Réf.** |
|---|---|---|---|
| Sciure de bois (cellulose, hémicellulose) | 1 h 30, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.$L^{-1}$, m(sciure) = 0,5 g.$g^{-1}$ de minerai | Mn : 92,5 | [105] |
| | 2 h, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 3 mol.$L^{-1}$, m(sciure) = 0,25 g | Mn : 96,0 | [106] |
| | 8 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,5 mol.$L^{-1}$, m(sciure) = 0,5 g.$g^{-1}$ | Mn : 97,7 | [107] |
| | 8 h, 95 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,7 mol.$L^{-1}$, m(sciure) = 0,4 g.$g^{-1}$ | Mn : 97,6 | [108] |
| | 1 h, 120 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,5 mol.$L^{-1}$, m(sciure) = 0,5 g.$g^{-1}$ | Mn : 88,9 | [109] |
| | 1 h 30, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 3 mol.$L^{-1}$, m(sciure) = 0,2 g.$g^{-1}$ | Mn : 98,0 | [110] |
| | 3 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.$L^{-1}$, m(sciure) = 0,5 g.$g^{-1}$ | Mn : 88,9 | [111] |
| Mélasse* (glucose) | 2 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,9 mol.$L^{-1}$, m(mélasse) = 0,3 g.$g^{-1}$ | Mn : 97,0 | [112] |
| | | Mn : 93,0 | [113] |
| | 2 h, 80 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.$L^{-1}$, m(mélasse) = 0,6 g.$g^{-1}$ | Mn : 90,0 | [114] |
| | 6 h, 70 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,6 mol.$L^{-1}$, m(mélasse) = 1 g.$g^{-1}$ | Mn : 95,3 | [115] |
| | 6 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 2 mol.$L^{-1}$, m(mélasse) = 0,5 g.$g^{-1}$ | Mn : 97,6 | [116] |
| | 2 h, 95 °C, $[HNO_3]$ = 2,7 mol.$L^{-1}$, m(mélasse) = 0,2 g.$g^{-1}$ | Mn : 98 | [117] |
| | | Mn : 98,0, Fe : 12,9 | [118] |
| Epi de maïs (glucose) | 1 h, 85 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,9 mol.$L^{-1}$, m(épi) = 0,3 g.$g^{-1}$ | Mn : 92,8 | [119] |
| | 2 h, 80 °C, $[HNO_3]$ = 1,2 mol.$L^{-1}$, m(épi) = 2,5 g | Mn : 90,0 | [120] |
| | 1 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,9 mol.$L^{-1}$, m(épi) = 0,4 g.$g^{-1}$ | Mn : 92,5 | [121] |
| | 40 min, 50 °C, $[H_2SO_4]$ = 3 mol.$L^{-1}$, m(épi) = 3,3 g.$g^{-1}$ | Mn : 90,2 | [122] |
| Feuilles de banyan séchés (figuier) (cellulose) | 8 h, 95 °C, $[H_2SO_4]$ = 0,5 mol.$L^{-1}$, m(feuilles) = 0,5 g.$g^{-1}$ | Mn : 98,0 | [123] |
| Branche de raisin (cellulose) | 8 h, 95 °C, $[H_2SO_4]$ = 2,3 mol.$L^{-1}$, m(branche) = 0,4 g.$g^{-1}$ | Mn : 99,5 | [124] |
| Peau de banane (cellulose) | 6 h, 80 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,7 mol.$L^{-1}$, m(peau) = 0,4 g.$g^{-1}$ | Mn : 91,3 | [125] |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Déchets de thé (cellulose) | 8 h, 95 °C, $[H_2SO_4]$ = 1,7 mol.L$^{-1}$, m(déchets) = 0,1 g.g$^{-1}$ | Mn : 99,8 | [126] |
| Paille d'avoine (cellulose) | 5 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 5 mol.L$^{-1}$, m(paille) = 0,3 g.g$^{-1}$ | Mn : 97,7 | [127] |
| Bagasse de canne à sucre** (cellulose) | 40 min, 50 °C, $[H_2SO_4]$ = 3 mol.L$^{-1}$, m(bagasse) = 0,1 g.g$^{-1}$ | Mn : 97,8 | [128] |
| Coque de noix (cellulose) | 5 h, 90 °C, $[H_2SO_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, m(coque) = 30 g | Mn : 95,0 | [129] |

* mélasse : sirop de grande viscosité, résidu de la fabrication du sucre

** bagasse : résidus fibreux issu du pressage des cannes à sucre

L'utilisation directe des déchets et coproduits permet d'obtenir des rendements de lixiviation du manganèse proches de 100 % en fonction des conditions opératoires. Le principal avantage de ces coproduits est leur très faible coût. Cependant, ces traitements nécessitent l'utilisation en grande quantité de coproduits qui sont souillés en fin de lixiviation. Ces déchets doivent donc être traités. De plus, l'utilisation de ces déchets nécessite généralement de travailler à forte température, en grande concentration d'acide et pendant des temps assez longs pour que les principes actifs (cellulose et glucose) aient un effet sur la lixiviation.

## *2. Adsorption*

Les solides utilisés doivent permettre d'adsorber un maximum d'ions métalliques ; il faut donc qu'ils aient des surfaces spécifiques élevées.

Les adsorbants sont caractérisés par une constante notée $Q_{max}$, qui correspond à la quantité de cations métalliques que le solide peut adsorber par unité de masse. Plus cette constante est élevée et plus le solide étudié aura d'intérêt pour l'adsorption. L'objectif est d'avoir un adsorbat léger (masse faible) qui peut retenir un maximum de cations métalliques, avec un coût le plus faible possible.

De très nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation des agro-ressources solides et notamment sur les déchets. Il est possible de trouver dans la bibliographie des centaines de déchets étudiés. Ces adsorbants ont été étudiés afin de réaliser l'élimination des métaux à l'état de traces dans les eaux contaminées.

La rétention des cations à la surface de ces matériaux est principalement due à des phénomènes d'adsorption physique, de chélation et d'échange d'ions. Ces phénomènes dépendent fortement de la composition de l'agro-ressource et des fonctions à sa surface. La majorité des agro-ressources sont considérées comme des adsorbants cellulosiques. L'adsorption est principalement due à l'interaction des cations métalliques avec quatre molécules :

- La cellulose[3] : il s'agit d'un polysaccharide à longue chaîne. La cellulose est considérée comme le biopolymère le plus abondant sur terre car elle constitue la paroi des cellules des végétaux et des arbres.
- Les hémicelluloses[28] : il s'agit d'une famille de polysaccharides essentiels aux plantes car ils contiennent une grande quantité de sucres.
- La lignine : il s'agit du second biopolymère le plus abondant sur terre se trouvant dans les parois secondaires des végétaux. Cette molécule est essentielle aux végétaux car elle leur confère des propriétés mécaniques comme la rigidité.
- Les molécules facilement extractibles : ce sont les acides gras, les tannins[29] ou encore les alcools.

Les tableaux suivants présentent des exemples d'adsorbants potentiels pour différents cations métalliques : le cadmium, le plomb, le chrome, le zinc, le nickel, le cuivre, le mercure et l'arsenic. Pour chacun des adsorbants utilisés, les $Q_{max}$ ont été calculés. Les adsorbants ont été classés en différentes catégories :

- Les adsorbants à forte concentration en tannins (Tableau IX) qui sont des déchets de la sylviculture. Les tannins sont des polyphénols et jouent un rôle essentiel dans l'adsorption des métaux pour ces différents adsorbants.
- Les feuilles et plantes (Tableau X) utilisées telles quelles.
- Les déchets de fruits et légumes (Tableau XI) : principalement la peau, les déchets issus de la transformation du fruit comme les résidus après extraction du jus ou encore les noyaux.
- Les algues (Tableau XII) qui peuvent être classées en trois groupes : les micro-algues (vertes ou d'eau fraiche), les macro-algues (brunes ou marines) et les algues rouges.
- Des gâteaux de pressage issus de la fabrication d'huiles végétales (Tableau XIII)
- D'autres adsorbants naturels (Tableau XIV) comme le coton, la lignine ou la chitine[30].

*Tableau IX : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des déchets contenant des tannins*

| | Cd | Pb | Cr(III ou VI) | Zn | Hg | As | Références |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Écorce de chêne noir | | 2,95 | | | | | [130] |
| Écorce de sapin | 25,9 | 153,3 | | | 400 | | [130] |
| Écorce de pin | | | 8,49 - 9,77 | | | | [131] |
| Écorce de séquoia | 32 | 182 | | | 175 - 250 | | [130, 132] |
| Epine de séquoia | | | | | 175 | | [130] |
| Sciure de bois | | 7,3 - 24 | 4,44 – 16,05 | 97,39 | 8,5 - 18 | | [133–137] |
| Coque de cacahuètes | 74 | | 33,1 | | | | [138] |
| Coque de noix | 1,3 | | 1,47 - 200 | | | | [139] |
| Coque d'amande | | 8,08 | | | | | [140] |
| Coque de noisette | | 28,18 | | | | | [140, 141] |
| Cuir de noix de coco | | | 165 - 196 | | | 13,75 | [142, 143] |
| Marc de café | 1,48 – 15,65 | | 1,42 | | 100 | | [139] |
| Café turc | 1,17 | | 1,43 | | | | [139] |
| Déchet de thé | 1,63 | | 1,55 | | | | [139] |

*Tableau X : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des feuilles et plantes*

| | Pb | Cr(III ou VI) | Cu | As | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| Feuille de tournesol | | | 89,37 | | [144] |
| Feuille de nénuphar | | 8,44 | | | [145] |
| Feuille de mangrove | | 8,87 | | | [145] |
| Pétale de rose | 99,72 | 57,6 | | | [146, 147] |
| Herbe grasse | | 75,8 | 58,34 | | [148, 149] |
| Persil | | | | 0,19 – 18,17 | [150] |

*Tableau XI : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des déchets de fruits et légumes*

| | Cd | Pb | Cr(III ou VI) | Zn | Ni | Cu | As | Références |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Peau d'ananas | 34,18 | 70,29 | | | | 27,68 | | [151] |
| Peau d'orange | 13,7 – 293,3 | 73,53 – 476,1 | 125 - 275 | 56,18 | 15,8 – 162,6 | 15,27 – 70,73 | | [130, 152–157] |
| Peau de pastèque | | 98,06 | | | | 111,10 | | [158, 159] |
| Peau d'oignon | | 200 | | | | | | [160] |
| Peau de mangue | 68,92 | 99,02 | | 28,21 | 39,75 | 46,09 | | [161] |
| Déchet de citron (pressage) | | | | | | 70,40 | 0,47 | [162, 163] |
| Déchet de banane (pressage) | 67,20 | | | | | 36,00 | | [163] |
| Déchet d'orange (pressage) | | 76,80 | | 43,16 | | 67,20 | | [163, 164] |
| Noyau d'abricot | | 111,11 | | | | | | [165] |
| Noyau de datte | 39,5 | | | | | 35,9 | | [166] |

*Tableau XII : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des algues*

| | | Cd | Pb | Cr(III ou VI) | Zn | Ni | Cu | Hg | Références |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Micro-algues (algues vertes) | Chlorella vulgaris | 33,7 | 97,4 | 27,6 – 78,0 | 24,2 | 11,7 – 59,9 | 15,9 – 48,3 | | [167–170] |
| | Ascophylhum nodosum | 114,9 | 204,1 | | 53,2 | 50,0 | 70,9 | | [171] |
| | Cladophora fasicularis | 20,0 | 20,0 | | | | | 20,0 | [171] |
| | Codium taylori | | 373,0 | | | 5,9 | | | [172] |
| Macro-algues (algues brunes) | Sargassum fluitants | | 331,5 | | | 24,1 | | | [172] |
| | Sargassum hystrix | | 285,9 | | | | | | [173] |
| | Sargassum natans | 131,5 | 227,9 – 248,6 | | | 24,1 | | | [172–174] |
| | Fucus vesiculosus | 73,1 | 228 – 600,9 | | | 22,9 | | | [172, 174] |
| Algues rouges | Graciliara corticata | | 41,4 – 62,2 | | | | | | [173] |
| | Graciliara changui | 25,9 | | | | | | | [175] |
| | Graciliara edulis | 27,0 | | | | | | | [175] |
| | Chondrus crispus | | 194,8 | | | 25,8 | | | [172] |

*Tableau XIII : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour des gâteaux de pressage (fabrication d'huiles végétales)*

| | Cd | Pb | Cr(III ou VI) | Cu | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| Tourbe | 39,8 | 81,3 | 8,02 – 18,75 | 18,2 | [176, 177] |
| Gâteau d'huile de sésame | | 105,26 – 114,94 | | | [178] |
| Gâteau aux graines de moringa | | | 3,191 | | [179] |
| Gâteau de soja | | | 0,288 | | [180] |

*Tableau XIV : capacité d'adsorption $Q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) pour divers adsorbants*

| | Cd | Pb | Cr(III ou VI) | Zn | Ni | Cu | Hg | Références |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Enveloppe du riz | 8,58- 21,36 | 11,40 | 0,32 - 164,31 | | 0,15 - 102 | 7,1 - 30 | | [181–190] |
| Paille de blé | 14,56 – 39,22 | | 47,16 | | 41,84 | 11,43 | | [191] |
| Paille d'orge | | 23,2 | | | | 4,64 | | [140] |
| Tige de mais | 12,73 -21,37 | | | | | | | [192, 193] |
| Tige de tournesol | 42,18 – 69,8 | 182,90 | 25,07 | 30,73 | | 29,3 | | [194, 195] |
| Son de blé | | 62 | | | | | | [196–199] |
| Fibre de coton | | | 69,15 | | | | | [200] |
| Laine | 87 | 135 | 17 – 330,97 | | | | 632 | [201, 202] |
| Chitine[30,*] | | | | | | | 100 | [130] |
| Lignine | | 1587 | | | | | 150 | [130] |

*Chitine : biopolymère naturel remplaçant la cellulose dans les parois cellulaires des champignons et algues.

Les phénomènes d'adsorption nécessitent d'être plus étudiés afin de mieux comprendre les mécanismes associés. Certaines agro-ressources peuvent adsorber d'importantes quantités de cations métalliques et présentent un fort potentiel pour une utilisation en hydrométallurgie. Nous pouvons ainsi prendre l'exemple de la lignine qui peut retenir 1,587 g de plomb pour un gramme de lignine ou encore certaines écorces comme celle de sapin qui peut retenir jusqu'à 400 $mg.g^{-1}$ de mercure. Un des adsorbants les plus utilisés en industrie est le charbon actif, celui-ci permet de retenir environ 3 mg de plomb par gramme de charbon. Nous pouvons ainsi voir le fort potentiel des agro-ressources.

Ces résultats ont été obtenus avec des agro-ressources sans modification. Les capacités d'adsorption de ces matériaux peuvent être améliorées en réalisant des modifications chimiques, comme par exemple, l'ajout de fonctions sulfuhydrile ou tétraméthylammonium.

## *3. Extraction Liquide/Liquide (ELL)*

Il n'y a que très peu de recherches dans le développement de procédés à partir d'agro-ressources dans l'étape d'ELL. Les deux domaines de recherche sont soit l'utilisation de certaines ressources comme solvant organique (huiles végétales [203]), soit l'utilisation de certains acides carboxyliques [204] comme extractants verts.

### A. Solvants organiques verts

De nombreux composés issus des agro-ressources ne sont pas miscibles dans l'eau. Le « biodiésel » est le solvant le plus présent dans la littérature. Ce solvant est composé de plusieurs esters dérivés d'acides carboxyliques (palmitique[31], stéarique[32], oléique[33], linoléique[34], linolénique[35]…). Il est obtenu par trans-estérification des triglycérides en mélange avec du glycérol[36]. Scott *et al* [205] ont étudié l'extraction de certains cations de métaux de transition ($Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+)}$ et d' actinides ($UO_2^{2+}$, $Am^{3+}$) dans ce type de solvant. Ils ont mis en évidence que le biodiésel seul ne permettait pas d'extraire les cations métalliques. Cependant, en travaillant à pH 7 avec du 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN[37]) et du (1-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN[38]), des rendements de récupération de 99 % pour le cobalt sont obtenus alors que des rendements de 90 % sont difficilement atteignables pour les deux autres cations. Pour les actinides, le biodiésel en présence de 0,2 $mol.L^{-1}$ d'octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO[39]) et de 5 $mol.L^{-1}$ d'ions $NO_3^-$ à pH acide,

permet d'extraire plus de 99,9 % de $UO_2^{2+}$ en solution sans que l'américium ne soit extrait. Le comportement de ce solvant est ainsi comparable aux solvants classiques, c'est-à-dire qu'il ne peut être utilisé seul, il est nécessaire d'ajouter des extractants.

Les autres types de solvant étudiés sont les huiles végétales. Chang *et al* [203] ont montré les propriétés d'extraction de quatre huiles végétales vis-à-vis du cuivre : huiles de maïs, de canola, de tournesol et de soja. Pour cela, ils ont mélangé 10 mL d'huile avec 10 mL d'une solution de cuivre, en milieu $Na_2SO_4$ 250 mmol.$L^{-1}$ à pH = 4,5 pendant six minutes. Par ajout d'extractants tels que l'acide di-2-ethylhexylphosphorique (D2EHPA[40]) et le tributylphosphate (TBP[41]), jusqu'à 98 % du cuivre peut être extrait dans les quatre solvants étudiés.

Cependant, il existe encore des difficultés à leur utilisation à grande échelle notamment le prix relativement élevé comparé aux solvants traditionnels comme le kérosène (1 euros le litre pour le bio-diesel contre 0,46 euros le litre de kérosène) et la disponibilité insuffisante de ces solvants.

### B. Extractants verts

De nombreux auteurs ont étudiés l'utilisation des agro-ressources comme extractants verts. La principale famille étudiée est celle des acides carboxyliques. Les acides gras contenus dans les huiles végétales et plus particulièrement leurs bases conjuguées ont déjà prouvé leur capacité à former des complexes avec une large quantité de cations métalliques. En raison de leur forte solubilité dans certains solvants organiques, ils peuvent également être utilisés comme extractants. Deux types de recherches ont été menés : en utilisant les acides gras seuls ou en mélange synergétique avec d'autres composés afin d'augmenter la capacité d'extraction des métaux. D'autres acides carboxyliques naturels ont également été étudiés comme l'acide citrique ou l'acide malonique. Le Tableau XV présente les résultats obtenus.

*Tableau XV : acides carboxyliques comme extractants verts*

| Solvants | Extractants | Conditions opératoires | Ions extraits | Rendements d'extraction | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|
| Chloroforme [42] ($CHCl_3$) | Acide oléique[33] ($C_{18}H_{36}O_2$) | 1 h 15, T = 50 °C, 5 mL d'acide et $[Th^{4+}] = 10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ | $Th^{4+}$ | 86,0 % | [204] |
| | Acide laurique[43] ($C_{12}H_{24}O_2$) | | | 86,4 % | |
| | Acide palmitique[31] ($C_{16}H_{32}O_2$) | | | 98,3 % | |
| 1-2-dichloroéthane [44] ($C_2H_4Cl_2$) | Acide laurique[43] ($C_{12}H_{24}O_2$) | 3 h, T = 25 °C, 10 mL d'acide et $[M^{z+}] = 10^{-3}$ mol.L$^{-1}$, pH = 6 - 7 | $Ce^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$ | $Ce^{3+}$ : 94,5 %, $Eu^{3+}$ : 89 %, $Gd^{3+}$ : 91 % | [206] |
| Chloroforme[42] ($CHCl_3$) | Acide palmitique[31] ($C_{16}H_{32}O_2$) | 3 h, T = 25 °C, 5 mL d'acide et $[M^{z+}] = 2 . 10^{-3}$ mol.L$^{-1}$, pH = 5,8 | $Ag^+$, $Cu^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 85 %, $Ag^+$ : 70 % | [207] |
| | Acide salicylique[20] ($C_7H_6O_3$) | | $Ag^+$, $Cu^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 82 % | |
| Hexane[45] ($C_6H_{14}$) | Acide laurique[43] ($C_{12}H_{24}O_2$) | T = 25 °C, $[Ni^{2+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$, pH = 3,6 | $Ni^{2+}$ | $Ni^{2+}$ : 99 % | [208, 209] |
| Heptane[46] ($C_7H_{16}$) | Acide acétique[14] ($C_4H_4O_2$) | T = 25°C, $[Y^{3+}]$ = 7,5 . $10^{-3}$ mol.L$^{-1}$, en [DTPA][47] = 1,7 . $10^{-2}$ mol.L$^{-1}$, [acide] = 0,1 mol.L$^{-1}$, | $Y^{3+}$ | 2,64 . $10^{-11}$ mol/(cm².s) | [210] |
| | Acide formique[10] ($CH_2O_2$) | | | 3,66 . $10^{-11}$ mol/(cm².s) | |
| | Acide malonique[12] ($C_3H_4O_4$) | | | 3,96 . $10^{-11}$ mol/(cm².s) | |
| | Acide lactique[11] ($C_3H_6O_3$) | | | 1,01 . $10^{10}$ mol/(cm².s) | |
| | Acide citrique[27] ($C_6H_8O_7$) | | | 3,31.$10^{-10}$ mol/(cm².s) | |

L'ajout d'acides organiques aux extractants classiques permet d'augmenter considérablement les rendements d'extraction des métaux. Cependant, comme l'a démontré Matsuyama [210], la sélectivité est moindre dans des solutions contenant plusieurs métaux.

## *4. Echange d'ions*

Les cations métalliques sont retenus dans les résines par des phénomènes d'adsorption chimique des métaux sur un matériau qui est l'échangeur d'ions. Pour ces matériaux, il est nécessaire de distinguer le squelette de la résine qui est souvent un polymère et tous les groupes fonctionnels actifs « greffés » à la résine permettant de réaliser l'échange d'ions. Cette modification chimique s'appelle la fonctionnalisation. Dans le cadre des agro-ressources, la rétention des ions à la surface des matériaux est due à deux phénomènes : l'échange d'ions et la chélation par les groupes fonctionnels.

Il existe peu d'études sur l'utilisation des agro-ressources dans ce domaine. Néanmoins, il est possible de classer les recherches selon trois thématiques : l'utilisation directe de résines naturelles sans fonctionnalisation, l'utilisation de résines synthétiques fonctionnalisées par des molécules naturelles et enfin des résines dont le squelette est naturel.

### A. Les plantes comme échangeurs d'ions

Les plantes représentent un réservoir important d'échangeurs d'ions naturels. De plus, de nombreuses études ont montré que ces ressources ont de bonnes capacités d'adsorption. Apiratikul *et al* [211] ont démontré que, pour les macro-algues, les processus de rétention des ions sont dus à 83 % à l'échange d'ions et à 17 % à de la physisorption. Ce processus de rétention est le même pour toutes les plantes. Ces phénomènes d'échange d'ions peuvent être expliqués par la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface de ces plantes.

Arief *et al* [212] ont également répertorié les groupements fonctionnels d'un grand nombre d'agro-ressources comme des fonctions hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH), amine (-$NH_2$), imine (-N=CRR') ou oxime (-HO-N=CRR'). Cette diversité de fonctions à la surface des plantes leur confère des pouvoirs de rétention très intéressants, par échange d'ions ou par complexation.

## B. Squelette synthétique fonctionnalisé par des molécules naturelles

L'ajout de groupements carboxyliques est la méthode la plus réalisée à l'heure actuelle. Tsao *et al* [213] ont modifié une résine Poly 4-vinyl pyridine[48] (PVP) à l'aide d'acide phytique. Malgré un mécanisme de fixation de la molécule à la surface du PVP[48] peu connu, l'acide phytique permet d'augmenter les capacités de chélation. Ces auteurs ont démontré que la fonctionnalisation de la résine permettait de doubler, à pH 5,5, la capacité de rétention de la résine vis-à-vis de certains cations métalliques comme le cuivre dont la capacité augmente de 3,6 à 7,0 $mg.g^{-1}$ de résine ou le zinc dont la capacité augmente de 3,6 à 7,7 $mg.g^{-1}$.

D'autres composés et notamment certaines bases ont été étudiés pour leurs propriétés de chélation des métaux. Malakul *et al* [214] ont ainsi modifié un échangeur d'ions minéral (montmorillonite) en le fonctionnalisant avec de l'acide palmitique[27]. A partir d'une solution commerciale à 4,7 $mol.L^{-1}$ en cuivre, en milieu NaCl 50 $mmol.L^{-1}$, à pH 7 et à 25 °C, la résine a permis la récupération de plus de 97 % du métal. Les résultats sont comparables à ceux obtenus par des résines industrielles et synthétiques comme la Chelex 100 (Bio-Rad).

Paull *et al* [215] ont étudié une résine synthétique PRPX800 en polystyrène et divinylbenzène (PS-DVB[49]) fonctionnalisée par de l'acide itaconique[50] (fermentation du glucose). La résine obtenue permet de séparer les ions alcalino-terreux de ceux des métaux de transition à l'état de traces.

## C. Squelette naturel fonctionnalisé par des molécules naturelles ou synthétiques

Les résines naturelles peuvent être modifiées par des molécules synthétiques ou naturelles pour augmenter leur capacité de rétention. Dong *et al* [216] ont prouvé qu'il était possible d'utiliser des tiges de colza comme résine échangeuse d'ions. Afin d'améliorer cet échange, ils ont greffé à la surface de la cellulose des tiges des molécules d'acide citrique. Ces tiges ainsi fonctionnalisées peuvent être utilisées pour récupérer des ions $Cu^{2+}$ par échange avec des ions $Na^{+}$ et $H^{+}$. D'autres échangeurs d'ions ont également été développés et ont nécessité des fonctionnalisations pour augmenter leurs performances et ainsi permettre la récupération de cations métalliques. Ces résines sont présentées dans le Tableau XVI.

*Tableau XVI : échangeurs d'ions naturels fonctionnalisés*

| Type de résine | Molécule de fonctionnalisation | Milieu | Ions | Rendement de récupération (%) | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|
| Tige de colza | Acide citrique[27] ($C_6H_8O_6$) | 50 min, 25 °C, pH = 5, $[Cu^{2+}]$ = 0,001 mol.$L^{-1}$ | $Cu^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 70 | [216] |
| Tige de mais | EDTA ((Éthylènediaminetétraacétique)[51] | 9 min, 25 °C, pH = 5, $[Cr^{6+}]$ = 0,004 mol.$L^{-1}$ | $Cr^{6+}$ | $Cu^{2+}$ : 92 | [217] |
| Billes d'alginates[53] ($C_6H_9NaO_7$) | PEI (poly(ethyleneimine))[52] | 48 h, 25 °C, pH = 4, $[Cu^{2+}]$ = 8 . $10^{-4}$ mol.$L^{-1}$, $[Pb^{2+}]$ = 5 . $10^{-4}$ mol.$L^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 66, $Pb^{2+}$ : 85 | [218] |
| Cellulose[3] | Acide succinique[19] ($C_4H_6O_4$) | 45 min, 25 °C, pH = 5,5 | $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$ | Récupération jusqu'à 109 mg.$g^{-1}$ de $Cd^{2+}$ et 208 mg.$g^{-1}$de $Pb^{2+}$ | [219] |
| Cellulose[3] | Acide hydroxamique[54] | 2 h, 25 °C, pH = 5,5, $[Cu^{2+}]$ = 0,0016 mol.$L^{-1}$, $[Pb^{2+}]$ = 5 . $10^{-4}$ mol.$L^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 36,3 ; $Pb^{2+}$ : 99,4 | [220] |
| Chitine[30] (et dérivé carboxyméthylique) | Acide hydroxamique[54] | | | $Cu^{2+}$ : 44,0 ; $Pb^{2+}$ : 91,5 | |
| Acide alginique[53] ($C_6H_8O_6$)n | Acide hydroxamique[54] | | | $Cu^{2+}$ : 36,4 ; $Pb^{2+}$ : 94,9 | |
| Alginate[53] ($C_6H_9NaO_7$) | | | | $Cu^{2+}$ : 26,4 ; $Pb^{2+}$ : 85,5 | |
| Acide téréphtalique[55] ($C_8H_6O_4$) | Acide hydroxamique[54] | | | $Cu^{2+}$ : 72,7 ; $Pb^{2+}$ : 28,8 | |
| Acide lactique[11] ($C_3H_6O_3$) | Oxychlorure de zirconium et acide phosphorique (ZrOCl et $H_3PO_4$) | 24 h, 25 °C, pH = 1 | $Al^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ | $Al^{3+}$ : 77, $Cu^{2+}$ : 72, $Mg^{2+}$ : 47, $Cd^{2+}$ : 83 , $Ni^{2+}$ : 62, $Zn^{2+}$ : 54, $Pb^{2+}$ :72 | [221] |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Chitosane[56] | Glycine[23] ($C_6H_8O_6$) | 4 h, 25 °C, pH = 2 | $Au^{3+}$, $Pd^{2+}$, $Pt^{4+}$ | Pt(IV) : 122,5 $mg.g^{-1}$, Pd(II) : 120,4 $mg.g^{-1}$ et Au(III) 170,0 $mg.g^{-1}$ | [222, 223] |
| Chitosane[56] | L-lysine[57] ($C_6H_8O_6$) | 4 h, 25 °C, pH = 1 pour $Pt^{4+}$ et pH = 2 pour $Au^{3+}$, $Pd^{2+}$ | $Au^{3+}$, $Pd^{2+}$, $Pt^{4+}$ | Pt(IV) : 129,3 $mg.g^{-1}$, Pd(II) : 109,5 $mg.g^{-1}$ et Au(III) 70,34 $mg.g^{-1}$ | [223, 224] |
| Charbon | $Fe_3O_4$ et alginate[53] ($C_6H_9NaO_7$) | 50 min, 25 °C, pH = 5, $[Cu^{2+}]$ = 0,001 $mol.L^{-1}$ | $Cu^{2+}$ | Récupération jusqu'à 40,4 $mg.g^{-1}$ | [225] |

Ces études ont permis de mettre en évidence que l'étape de fixation par des résines échangeuses d'ions est possible grâce à des agro-ressources. Les propriétés de rétention de ces agro-ressources peuvent être améliorées par fonctionnalisation avec des molécules naturelles ou des molécules synthétiques. La chitine et la chitosane, échangeurs d'ions naturels, permettent de retenir des quantités conséquentes de métaux, notamment quand ces échangeurs sont fonctionnalisés par des acides aminés, jusqu'à 129,3 $mg.g^{-1}$ de Pt(IV), 120,4 $mg.g^{-1}$ de Pd(II) et 170 $mg.g^{-1}$ de Au(III) . Cependant, en raison de la faible production de chitine (2000 tonnes/an) et le prix très élevé de la chitosane (6350 euros/kg), il est difficile d'imaginer des applications industrielles.

## *5. Précipitation*

Les bases conjuguées de trois groupes d'acides peuvent être utilisées comme réactifs de précipitation : les acides gras, les acides dicarboxyliques et certains acides organiques comme les acides sucrés.

## A. Bases conjuguées des acides gras

Ce sont des acides carboxyliques avec une chaîne aliphatique pouvant comporter entre 4 et 36 carbones pour les acides gras naturels. Ils sont présents dans les graisses animales et végétales, les huiles ou les cires, sous forme estérifiés. Les acides gras sont présents en faible quantité de manière libre dans les graisses ou dans les huiles. Au niveau industriel, ils sont obtenus par hydrolyse des triglycérides, qui sont des esters d'acides gras. Ces molécules sont caractérisées par la longueur de leur chaîne aliphatique mais également par la présence de doubles liaisons. Elles sont divisées en deux groupes : les acides gras saturés et insaturés. Quelques exemples d'utilisation des bases conjuguées d'acide gras comme réactifs de précipitation sont présentés dans le Tableau XVII.

***Tableau XVII : acides gras (bases conjuguées) comme réactifs de précipitation***

| **Acides gras** | **Conditions opératoires** | **Cations** | **Solide précipité et conditions de pH** | **Réf.** |
|---|---|---|---|---|
| Acide énanthique[58] ($C_7H_{14}O_2$) (origine : huile de ricin) | 1 h, 20 °C, $[C_7H_{14}O_2]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Cd^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ | pH = 5,3 – 6,9 ; $M(C_7H_{13}O_2)_2$ et $Co(C_7H_{13}O_2)_2$, $2H_2O$ | [226] |
| Acide caprylique[59] ($C_8H_{16}O_2$) (origine : huile de coco) | 1 h, 20 °C, $[C_8H_{16}O_2]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | | pH = 4,6 – 7,5 ; $M(C_8H_{15}O_2)_2$ et $Co(C_8H_{16}O_2)_2$, $2H_2O$ | |
| Acide pélargonique[60] ($C_9H_{18}O_2$) (origine : huile de pélargonium) | 1 h, 20 °C, $[C_9H_{18}O_2]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | | pH = 4,1 – 6,9; $M(C_9H_{17}O_2)_2$ et $Co(C_9H_{17}O_2)_2$, $2H_2O$ | [227] |
| Acide caprique[61] ($C_{10}H_{20}O_2$) (origine : huile de coco) | 1 h, 20 °C, $[C_{10}H_{20}O_2]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | | pH = 4,6 – 6,6 ; $M(C_{10}H_{19}O_2)_2$ et $Co(C_{10}H_{19}O_2)_2$, $2H_2O$ | [228] |
| | 24 h, 24 °C, $[C_{10}H_{20}O_2]$ = 0,14 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,28 mol.L$^{-1}$ | $Pb^{2+}$ | A pH = 4,4, 99,5 % du plomb précipite sous forme $Pb(C_{10}H_{19}O_2)_2$ | [229] |
| | 1 h, 20 °C, $[Ni^{2+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$, $[Cd^{2+}]$ = 0,15 mol.L$^{-1}$ | $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$ | pH = 5,5, précipitation sélective du cadmium sous forme $Cd(C_{10}H_{19}O_2)_2$, | [230] |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 h, 20 °C, $[M^{2+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$ | $Cd^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ | pH = 4,6 – 6,6, $M(C_{10}H_{19}O_2)_2$ et $Co(C_{10}H_{19}O_2)_2$, $2H_2O$ | [231] |
| | 1 h, 25 °C, $[C_{10}H_{20}O_2] = 0,2$ mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Al^{3+}$ | Précipitation de $M(C_{10}H_{19}O_2)_2$ (métaux divalents) et de $M(C_{10}H_{19}O_2)_3$ (métaux trivalents) | [232] |
| Acide laurique[41] ($C_{12}H_{24}O_2$) (origine : huile de coco) | 1 h, 25 °C, $[C_{12}H_{24}O_2] = 0,2$ mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$ | | Précipitation de $M(C_{12}H_{23}O_2)_2$ (métaux divalents) et de $M(C_{12}H_{23}O_2)_3$ (métaux trivalents) | [232] |
| | 20 °C, $[C_{12}H_{24}O_2] = 5$ mmol.L$^{-1}$, $[M^{z+}] = 0,5$ mol.L$^{-1}$ | $Ag^{+}$ | pH = 10,4 ; $Ag(C_{12}H_{23}O_2)$ | [233] |
| | 20 °C, $[C_{12}H_{24}O_2]$ = 1, 2, 3 $[M^{z+}]$ | $Cr^{3+}$ | En fonction du rapport acide/$Cr^{3+}$ : $CrCl_2(C_{12}H_{23}O_2)$, $CrCl(C_{12}H_{23}O_2)_2$ et $Cr(C_{12}H_{23}O_2)_3$ | [234] |
| Acide myristique[62] ($C_{14}H_{28}O_2$) (origine : huile de coco) | 1 h, 25 °C, $[C_{14}H_{28}O_2] = 0,2$ mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Al^{3+}$ | Précipitation de $M(C_{14}H_{27}O_2)_2$ (métaux divalents) et de $M(C_{14}H_{27}O_2)_3$ (métaux trivalents) | [232] |
| Acide palmitique[31] ($C_{16}H_{32}O_2$) (origine : huile de palme) | 1 h, 25 °C, $[C_{16}H_{32}O_2] = 0,2$ mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Al^{3+}$ | Précipitation de $M(C_{16}H_{31}O_2)_2$ (métaux divalents) et de $M(C_{16}H_{31}O_2)_3$ (métaux trivalents) | [232] |
| | 20 °C, $[C_{16}H_{32}O_2]$ = 1, 2, 3 $[M^{z+}]$ | $Cr^{3+}$ | En fonction du rapport acide/$Cr^{3+}$ : $CrCl_2(C_{16}H_{31}O_2)$, $CrCl(C_{16}H_{31}O_2)_2$ et $Cr(C_{16}H_{31}O_2)_3$ | [234] |
| Acide stéarique[32] ($C_{18}H_{36}O_2$) (origine : huile de palme) | 1 h, 25 °C, $[C_{18}H_{36}O_2] = 0,2$ mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Hg^{2+}$, | Précipitation de $M(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (métaux divalents) et de $M(C_{18}H_{35}O_2)_3$ (métaux trivalents) | [232] |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Al^{3+}$ | | |
| | 20 °C, $[C_{18}H_{36}O_2]$ = 1, 2, 3 $[M^{z+}]$ | $Cr^{3+}$ | En fonction du rapport acide/$Cr^{3+}$ : $CrCl_2(C_{18}H_{35}O_2)$, $CrCl(C_{18}H_{35}O_2)_2$ et $Cr(C_{18}H_{35}O_2)_3$ | [234] |
| Acide béhénique[63] ($C_{22}H_{44}O_2$) (origine : huile d'arachides) | 20 °C, $[C_{22}H_{44}O_2]$ = 1, 2, 3 $[M^{z+}]$ | $Cr^{3+}$ | En fonction du rapport acide/$Cr^{3+}$ : $CrCl_2(C_{22}H_{43}O_2)$, $CrCl(C_{22}H_{43}O_2)_2$ et $Cr(C_{22}H_{43}O_2)_3$ | [234] |
| Acide oléique[33] ($C_{18}H_{34}O_2$) (origine : huile de colza) | 20 °C, $[C_{18}H_{34}O_2]$ = 2 $[M^{z+}]$ | $Al^{3+}$, $Ba^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ | $M(C_{18}H_{33}O_2)_2$, x $H_2O$ | [235] |
| Acide linoléique[34] ($C_{18}H_{32}O_2$) (origine : huile de pépins de raisin) | 20 °C, $[C_{18}H_{32}O_2]$ = 2 $[M^{z+}]$ | $Co^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mn^{2+}$ | $M(C_{18}H_{31}O_2)_2$, x $H_2O$ | [235] |
| Acide linolénique[35] ($C_{18}H_{30}O_2$) (origine : huile de lin) | 20 °C, $[C_{18}H_{30}O_2]$ = 2 $[M^{z+}]$ | $Co^{2+}$ | $Co(C_{18}H_{29}O_2)_2$, x $H_2O$ | [235] |

Certains carboxylates peuvent être utilisés pour réaliser des précipitations sélectives comme l'ont démontré Mauchauffée *et al* [231] avec l'utilisation de l'acide caprique pour la précipitation sélective du cadmium dans les lixiviats acides de batteries nickel-cadmium.

## B. Bases conjuguées d'acides dicarboxyliques

Les acides dicarboxyliques sont des molécules constituées de deux fonctions acide carboxylique. Ils peuvent être sous forme d'une chaîne aliphatique saturéé ou insaturée ou d'un cycle aromatique. De nombreux acides dicarboxyliques sont présents à l'état naturel. L'acide oxalique est l'acide dicarboxylique le plus simple. Il s'agit également du seul acide déjà utilisé industriellement comme réactif de précipitation. Il peut être extrait des racines d'oseille, mais pour les utilisations industrielles, cet acide est synthétisé. Ce sont les anions oxalates qui

forment des précipités avec les cations métalliques. Les formules générales pour les oxalates métalliques sont : $[M(C_2O_4), xH_2O]$, $[M_2(C_2O_4)_3, xH_2O]$ et $[M(C_2O_4)_2, xH_2O]$, respectivement pour les métaux divalents, trivalents et tétravalents. M représente le métal engagé dans le précipité et x le nombre de molécules d'eau. Quelques exemples d'utilisation des oxalates sont présentés dans le Tableau XVIII.

***Tableau XVIII : les oxalates comme réactifs de précipitation***

| **Conditions opératoires** | **Cations** | **Rendement de précipitation (%)** | **Réf.** |
|---|---|---|---|
| 2 h, 80 °C, $[Fe^{3+}] = 0,04$ mol.L$^{-1}$, $[Ni^{2+}] = 0,6$ mol.L$^{-1}$, $[Co^{2+}] = 0,2$ mol.L$^{-1}$, $[C_2H_2O_4] = 0,05$ mol.L$^{-1}$ | $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Fe^{3+}$ | $Co^{2+}$ et $Ni^{2+}$ : 80, $Fe^{3+}$ : 52 | [236] |
| 1 h, 80 °C, $[C_2H_2O_4] = 0,3$ mol.L$^{-1}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{2+}$ : 92 | [237] |
| 20 °C, $[C_2H_2O_4] = 0,3$ mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$ | $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ | $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ : 99 | [238] |
| 30 min, 20 °C, $[C_2H_2O_4] = 0,3$ mol.L$^{-1}$, $[Co^{2+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$, $[Li^{+}] = 0,2$ mol.L$^{-1}$ | $Co^{2+}$ | $Co^{2+}$ : 98,2 | [239] |
| 30 min, 20 °C, $[C_2H_2O_4] = [Co^{2+}] = [Li^{+}] = 0,02$ mol.L$^{-1}$ | | $Co^{2+}$ : 100 | [240] |
| 20 °C, $[C_2H_2O_4] = 0,1$ mol.L$^{-1}$, $[Co^{2+}] = [Li^{+}] = 0,02$ mol.L$^{-1}$ | | $Co^{2+}$ : 100 | [102] |
| 3 jours, 20 °C, $[C_2H_2O_4] = 0,2$ mol.L$^{-1}$, $[Cu^{2+}] = 0,1$ mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ | $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ : 100 | [241] |
| 20 °C, $[C_2H_2O_4] = [M^{z+}] = 0,3$ mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Pb^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 97,2 ; $Pb^{2+}$ : 98,9 ; $Zn^{2+}$ : 98,2 | [242] |
| 2,5 h, 50 °C, $[C_2H_2O_4] = 1,25$ mol.L$^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,2$ mol.L$^{-1}$ | $Ni^{2+}$ | $Ni^{2+}$ : 98,4 | [243] |
| 2 h, 20 °C, $[C_2H_2O_4] = 2\ [M^{z+}] = 0,040$ mol.L$^{-1}$ | Lanthanides et actinides | > 98 | [244] |
| 30 min, 20 °C, $[C_2H_2O_4] = 2$ mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}] = 0,002$ mol.L$^{-1}$ | $La^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Nd^{3+}$ | $La^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Nd^{3+}$ : 100 | [245] |
| 20 °C, $[C_2H_2O_4] = 2\ [M^{z+}] = 0,040$ mol.L$^{-1}$ | $Pr^{2+}$,$Y^{3+}$ | $Pr^{2+}$,$Y^{3+}$ : 100 | [246] |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 30 min, 20 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 1,5 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Y^{3+}$ | $Y^{3+}$ : 100 | [247] |
| 5 min, 30 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,9 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | | $Y^{3+}$ : 100 | [248] |
| 6h, 20 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 2 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,5 mol.L$^{-1}$ | $La^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Y^{3+}$ | $La^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Y^{3+}$ : 100 | [249] |
| 20 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 2 $[M^{z+}]$ = 0,04 mol.L$^{-1}$ | $La^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Pr^{2+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$ | $La^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Pr^{2+}$, $Nd^{3+}$, $Sm^{3+}$ : 93,6 | [250] |
| 1h, 20 °C, $[La^{3+}]$ = 0,02 mol.L$^{-1}$ , $[Ce^{4+}]$ = 0,002 mol.L$^{-1}$ | $La^{3+}$, $Ce^{4+}$ | $La^{3+}$, $Ce^{4+}$ : 100 | [251] |
| 20 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 2 $[M^{z+}]$ | $La^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Pr^{2+}$, $Nd^{3+}$ | $La^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Pr^{2+}$, $Nd^{3+}$ : 95,2 | [252] |
| 2 h, 20 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 2 $[Nd^{3+}]$ = 0,3 mol.L$^{-1}$ | $Nd^{3+}$ | $Nd^{3+}$ : 100 | [253] |
| 2h30, 20 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Pu^{4+}$, $Am^{3+}$ | $Pu^{4+}$, $Am^{3+}$ : > 95 | [254] |
| 15 min, 10 °C, $[C_2H_2O_4]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$, $[Cu^{2+}]$ = 2,4 mol.L$^{-1}$ | $Pu^{4+}$ | $Pu^{4+}$ : 100 | [255] |

L'acide oxalique peut former des précipités avec de nombreux métaux de transition, lanthanides et actinides. Il permet également de réaliser des précipitations sélectives, notamment pour le recyclage des accumulateurs lithium-cobalt [256]. Le cobalt peut être précipité sélectivement vis-à-vis du lithium après lixiviation acide des accumulateurs (rendement de précipitation du cobalt > 99 % avec moins de 1 % de lithium).

L'acide oxalique a également été étudié pour la récupération des lanthanides et des actinides, principalement à partir des accumulateurs nickel-métal hydrure (NiMH) en fin de vie. Pour ce faire, de nombreuses études ont montré que ces terres rares peuvent précipiter sous forme d'oxalates. Zhang *et al* [250] ont démontré qu'il était possible de récupérer les terres rares à plus de 99 % dans ces batteries après lixiviation dans un milieu sulfurique et Extraction Liquide/Liquide.

Le Tableau XIX présente des utilisations des bases conjuguées d'autres acides dicarboxyliques comme réactifs de précipitation.

*Tableau XIX : acides dicarboxyliques (bases conjuguées)*

| Acide dicarboxylique | Conditions opératoires | Cations | Résultats | Réf. |
|---|---|---|---|---|
| Acide malonique[12] ($C_3H_4O_4$) (origine : pomme) | 3 jours, 20 °C, $[C_3H_4O_4]$ = 0,020 mol.L$^{-1}$, $[Cu^{2+}]$ = 0,050 mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 10 % | [241] |
| | 20 °C, $[C_3H_4O_4]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$, $[M^{4+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Zr^{4+}$, $Th^{4+}$ | Formation de $(M(C_3H_2O_4)_2$ | [257] |
| | 48 h, 20 °C, $[C_3H_4O_4]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$, $[Al^{3+}]$ = 0,03 mol.L$^{-1}$ | $Al^{3+}$ | pH = 3,5 ; $K[Al(C_3H_2O_4)_2(H_20)_2]$,2 $H_20$ | [258] |
| | 20 °C | $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ | Formation de $M(C_3H_2O_4)$, $nH_2O$ | [259] |
| | 70 °C, $[C_3H_4O_4]$ = $[M^{2+}]$ + 10 % | | Formation de $M(C_3H_2O_4)$,$2H_2O$ | [260] |
| Acide glutarique[64] ($C_5H_8O_4$) (origine : betterave) | 3 jours, 20 °C, $[C_5H_8O_4]$ = 0,020 mol.L$^{-1}$, $[Cu^{2+}]$ = 0,050 mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 20 % | [241] |
| | 20 °C, $[C_5H_8O_4]$ = $[M^{2+}]$ = 2 [1,10 phénantroline] | $Cu^{2+}$ | Formation de $[Cu(C_5H_6O_4)(phen)_2]$, $6H_2O$ | [261] |
| Acide subérique[65] ($C_8H_{14}O_4$) (origine : huile de ricin) | 20 °C, $[C_8H_{14}O_4]$ = $[M^{2+}]$ = 2 [1,10 phénantroline] | $Cu^{2+}$ | Formation de $[Cu(C_8H_{12}O_4)(Phen)_2]$, $8H_2O$ | [261] |
| Acide azélaïque[66] ($C_9H_{16}O_4$) (origine : blé) | 1 h, 20 °C, $[C_9H_{16}O_4]$ = $[M^{2+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ | pH = 6,0 – 6,9 ; $M(CH_2)_7(COO)_2$ | [262–264] |
| | 30 min, 20 °C, $[C_9H_{16}O_4]$ = 1 mol.L$^{-1}$, $[M^{2+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$ | pH 2 ; $Fe^{3+}$ : 99 %, $Zn^{2+}$ : 2,1 % | [265] |
| Acide tartrique[15] ($C_4H_6O_6$) (origine : raisin) | 3 jours, 20 °C, $[C_4H_6O_6]$ = 0,04 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,08 mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Fe^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 90 %, $Zn^{2+}$ : 72,5 %, $Fe^{2+}$ : 82,5 % | [241] |
| | 48 h, 20 °C, $[C_4H_6O_6]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$, $[Al^{3+}]$ = 0,03 mol.L$^{-1}$ | $Al^{3+}$ | pH = 3,7, $A1_2(C_4H_4O_6)_3(H_20)_4$ | [258] |
| Acide galactarique[67] $C_6H_{10}O_8$ (origine : pomme) | 25 °C, $[C_6H_{10}O_8]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,02 mol.L$^{-1}$ | $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Co^{2+}$ | Formation de $M(C_6H_8O_8)$,$xH_2O$, x =1 Pb, Hg, Cd ; x = 6 Co ; x= 4 : Ni | [266] |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 25 °C, $[C_6H_{10}O_8]$ = 0,02 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,02 mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$ | Formation de $Cu(C_6H_8O_8),4H_2O$ | [267] |
| Acide citrique[27] ($C_6H_8O_7$) (origine : citron) | 3 jours, 20 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,04 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,08 mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$, $Sn^{2+}$ | $Cu^{2+}$ : 91,3 %, $Sn^{2+}$ : 75 % | [241] |
| | 20 °C, $[C_6H_8O_7]$ = 0,005 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,04 mol.L$^{-1}$ | $Ni^{2+}$ | pH = 1,2 : $Ni^{2+}$ : > 99 % | [268] |

Parmi ces autres acides carboxyliques, l'acide azélaïque[65] semble être celui conduisant aux meilleurs rendements de précipitation et permettant également de réaliser des précipitations sélectives.

## C. Bases conjuguées d'autres acides organiques naturels

D'autres acides qui ne peuvent pas être classés dans les précédentes catégories peuvent être utilisés. Nous pouvons citer les acides sucrés qui sont des molécules dérivées du sucre avec la présence d'une ou de plusieurs fonctions acides ou d'autres acides complexes comme les acides fulviques. Quelques exemples de bases conjuguées d'acides sont présentés dans le Tableau XX.

*Tableau XX : autres acides organiques naturels (bases conjuguées)*

| Autres acides | Origine | Conditions opératoires | Cations | Résultats | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide gluconique[22] ($C_6H_{12}O_7$) | Glucose (betterave) | 48 h, 20 °C, $[C_6H_{12}O_7]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$, $[Al^{3+}]$ = 0,03 mol.L$^{-1}$ | $Al^{3+}$ | pH = 4, $Al(C_6H_{11}O_7)(OH)_2$ | [258] |
| Acide lactobionique[68] ($C_{12}H_{22}O_{12}$) | | 25 °C, $[C_{12}H_{22}O_{12}]$ = 0,2 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Ni^{2+}$ | pH = 5, $Ni(C_{12}H_{21}O_{12})_2,2H_2O$ | [269] |
| Acide lactique[11] ($C_3H_6O_3$) | Chou, betterave, myrtille | 48 h, 20 °C, $[C_3H_6O_3]$ = 0,3 mol.L$^{-1}$, $[Al^{3+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Al^{3+}$ | pH = 7, $Al(C_3H_6O_3)_3$ | [270] |
| Acides fulviques[69] | Décomposition de plantes, de bois | 10 min, 20 °C, [acides] = 0,1 mol.L$^{-1}$, $[M^{z+}]$ = 0,1 mol.L$^{-1}$ | $Cd^{2+}$ | pH = 6, Cd-FA | [271] |
| Acide glucoheptonique[70] ($C_7H_{14}O_8$) | Sirop de mais | 20 °C, [acides] = $[M^{z+}]$ = 0,02 mol.L$^{-1}$ | $Cu^{2+}$ | $Cu(C_7H_{13}O_8)_2$ | [272] |
| | | | $Zn^{2+}$ | $Zn(C_7H_{13}O_8)_2\ 3H_2O$ | [273] |
| Acide galacturonique[71] ($C_6H_{10}O_7$) | Jus de fruit | | | $Zn(C_6H_9O_7)_2\ 3H_2O$ | [273] |
| Acide ribonique[72] ($C_5H_{10}O_6$) | Glucose (betterave) | | | $Zn(C_5H_9O_6)_2\ H_2O$ | [273] |

Ces acides et leurs bases conjuguées permettent de former des précipités avec quelques métaux comme l'aluminium. Ils sont encore très peu étudiés notamment pour des raisons de disponibilité et de prix (l'acide lactobionique (2770 €/kg) ou l'acide galacturonique (7880 €/kg), il s'agit des prix « catalogues » de ces acides.

# Conclusion

Cet état de l'art non exhaustif montre que de nombreuses agro-ressources ont été étudiées pour une application potentielle en hydrométallurgie. Cependant, très peu d'entre elles sont utilisées industriellement et ce pour plusieurs raisons. Il se pose tout d'abord un problème de disponibilité de certains de ces réactifs bio-sourcés. Certaines molécules d'intérêt doivent en

effet pouvoir être extraites facilement des agro-ressources sans quoi le coût de ces réactifs risque de ne pas être concurrentiel vis-à-vis des réactifs traditionnels. Dans le cas de l'utilisation, non plus de molécules, mais de déchets bruts issus de l'agriculture ou de la filière agro-alimentaires, se pose le problème de leur devenir après utilisation. Enfin, l'hydrométallurgie est un secteur où il est assez difficile de sortir des sentiers battus notamment lorsqu'on s'attaque à des procédés éprouvés.

Parmi tous les réactifs recensés, l'un d'entre eux a particulièrement retenu notre attention. Il s'agit de l'acide phytique ou acide myo-inositol hexaphosphorique (Figure 2). Contrairement à la plupart des autres agro-ressources présentées précédemment, cet acide est présent en forte quantité dans les déchets agricoles (eau de lavage de céréales) et n'a pas d'application à l'heure actuelle.

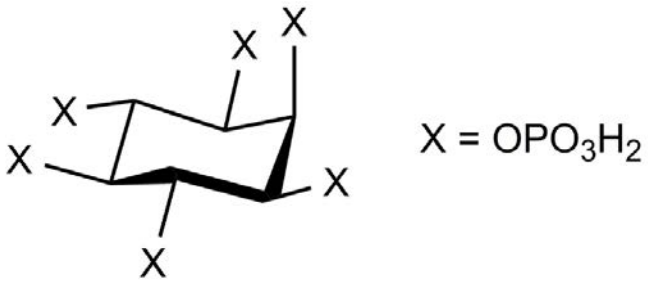



*Figure 2 : molécule d'acide phytique [274]*

Très répandu dans la nature, il représente 80 % du phosphore contenu dans les végétaux (céréales, fruits et légumes) et se trouve soit sous sa forme acide ou sous forme de phytates de potassium, magnésium ou calcium. L'acide phytique est considéré comme un agent antinutritionnel [275–277] en raison de l'interaction entre les phytates et les ions $Ca^{2+}$, $Fe^{3+}$ et $Zn^{2+}$ qui conduit à la formation de complexes voire de précipités [278] qui empêchent l'assimilation par l'organisme de ces oligo-éléments. Pour pallier ce problème, il est possible de diminuer la teneur des céréales en acide phytique et en phytates par simple trempage à l'eau [279] conduisant à des effluents contenant jusqu'à 0,04 $mol.L^{-1}$ en acide phytique.

La seule utilisation envisagée de cet acide dans le domaine de l'hydrométallurgie est la fonctionnalisation d'une résine PVP en mettant à profit le caractère chélatant des anions phytates [213]. En 1997, Tsao *et al* ont estimé qu'il était possible, compte tenu de la production américaine de maïs, de récupérer plus de 52 Mt d'acide phytique. Transposé à la production française (12,7 Mt en 2019), la disponibilité de l'acide phytique serait de 81700 t.

Bien que l'acide phytique forme des composés insolubles avec les métaux de transition, il ne semble pas avoir été envisagé en tant que réactif de précipitation.

Nous avons donc choisi d'étudier les possibilités d'utiliser l'acide phytique comme réactif de précipitation sélective des cations présents dans les filtrats issus des opérations de lixiviation. En faisant une analogie avec les phosphates minéraux, il est vraisemblable que les phytates métalliques soient des composés insolubles ne permettant pas une valorisation des précipités. Ce réactif bio-sourcé a donc été étudié pour l'élimination de cations indésirables potentiellement présents dans les lixiviats comme $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ et $Pb^{2+}$.

Pour que l'acide phytique soit utilisable en hydrométallurgie, il faut que :

- ce réactif soit facilement extractible à un coût économique faible ;
- les précipités formés aient une très faible solubilité pour permettre une élimination quantitative des cations métalliques indésirables ;
- que la précipitation soit sélective ;
- que les solides obtenus soient aisément filtrables.

# Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des différents phytates métalliques

L'acide phytique, présent dans les déchets de l'agro-alimentaire, a été sélectionné comme réactif de précipitation sélective de cations métalliques, en vue d'applications en hydrométallurgie.

Après une présentation des propriétés chimiques de l'acide phytique et des phytates, ce chapitre est consacré dans un premier temps à son dosage. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la détermination de la formule de cinq phytates métalliques : les phytates de fer, de zinc, d'aluminium, de cuivre et de plomb.

# I) Propriétés chimiques de l'acide phytique et des phytates

## *1. Généralités*

L'acide phytique ou acide myo-inositol hexaphosphorique (dont la base conjuguée sera notée ϕ dans ce manuscrit) est un polyacide qui possède une structure de cyclohexane avec une fonction dihydrogénophosphate sur chaque carbone. Emsley et Niazi [280] ont déterminé que la conformation chaise de l'acide phytique était la plus stable ; les formes en position axiale et en position équatoriale sont présentées sur la Figure 3. Les groupements dihydrogénophosphate ($OPO_3H_2$) sont symbolisés par la lettre X.

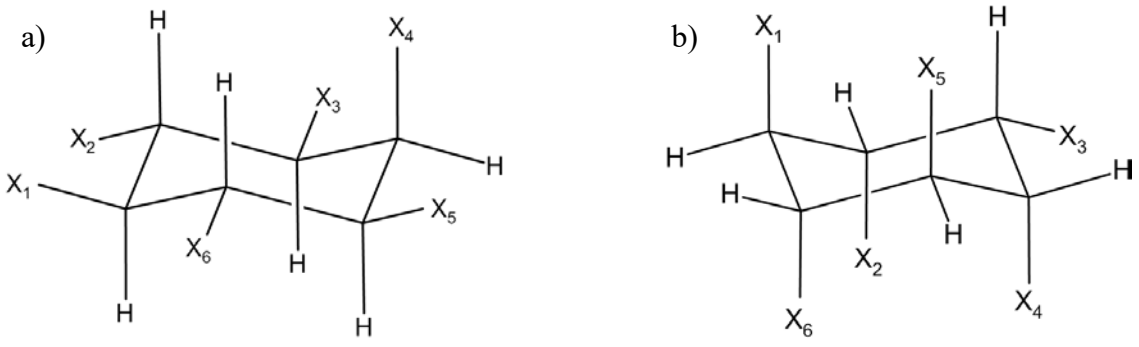



***Figure 3 : conformation chaise de l'acide phytique, a) en position équatoriale et b) en position axiale***

La forme A en position équatoriale (5 groupements dihydrogénophosphates en position équatoriale) est la forme la moins encombrée et est donc la forme prédominante de l'acide phytique. Cependant quand cet acide et ses bases vont intéragir avec des cations, la forme B

sera prédominante car elle facilite les intéractions entre les groupements dihydrogénophophates.

L'acide phytique est naturellement présent dans les végétaux (céréales, fruits et légumes) et se trouve concentré dans l'enveloppe des légumineuses, dans les graines et les pépins de fruits. Cet acide peut se trouver directement sous sa forme acide ou sous forme de phytates de potassium, magnésium ou calcium. Selon les végétaux, la concentration en acide phytique ou en phytates peut atteindre 3 g pour 100 grammes de végétaux. Pour une même céréale, la concentration en phytates peut varier en fonction de sa provenance ou de sa variété. Le Tableau XXI présente les quantités d'acide phytique contenues dans différents végétaux [281].

***Tableau XXI : quantité d'acide phytique contenue dans quelques céréales et légumes***

| **Sources** | **Concentration d'acide phytique en g pour 100 g de végétaux** | **Références** |
|---|---|---|
| Maïs | 0,72 – 2,22 | [282–292] |
| Sorgho | 0,57 – 3,37 | [287, 289, 290, 293, 294] |
| Triticale *(hybride entre blé et seigle)* | 0,50 – 1,89 | [295] |
| Millet | 0,18 -1,67 | [289, 290, 296] |
| Haricot rouge | 0,61 – 2,38 | [284, 285, 286, 290, 292, 297–303] |
| Fèves | 0,51 – 1,77 | [299, 304–311] |
| Pois chiche | 0,28 -1,60 | [289, 292, 303–305, 312–314] |
| Germe de maïs | 6,39 | [315] |
| Farine de tournesol | 3,9 – 4,3 | [287] |

Les phytates posent un problème d'un point de vue sanitaire car ce sont des agents anti-nutritionnels [275–277]. En effet, à l'intérieur du corps humain, les phytates forment des complexes et des précipités [278] avec les ions $Ca^{2+}$, $Fe^{3+}$ et $Zn^{2+}$, empêchant ainsi leur

assimilation par l'organisme. Depuis des années, de nombreuses études ont été menées afin de réduire les teneurs en phytates et en acide phytique dans les céréales (279,316–321).

## *2. Techniques de diminution de la teneur en phytates des céréales*

Afin de diminuer les teneurs en acide phytique (et phytates) dans les végétaux, trois procédés sont utilisés : le trempage des céréales, la fermentation et la germination. Le premier procédé est un procédé d'extraction des phytates alors que les deux autres sont des procédés d'élimination.

La voie la plus simple est le trempage des céréales dans de l'eau. Certains travaux montrent que plus de 50 % des phytates présents initialement dans les pois chiches peuvent être récupérés en solution en trempant les légumineuses dans l'eau à température ambiante pendant 12 h [316], 20 % en trempant de l'orge soudanais dans l'eau pendant 24 h [317], 28 % pour le millet ou 21 % pour le maïs [318]. Cette eau peut contenir jusqu'à 2 % en masse d'acide phytique, soit une concentration maximale de 0,04 $mol.L^{-1}$.

La fermentation est un processus métabolique par lequel les glucides s'oxydent et libèrent de l'énergie sans avoir besoin d'un couple oxydo-réducteur (actions de micro-organismes : levures, moisissures ou levures). Durant cette fermentation, un processus naturel de dégradation enzymatique des phytates s'opère. Cette transformation entraîne la perte des fonctions dihydrogénophosphates de la molécule. Sans ces fonctions, il ne reste plus qu'un myo-inositiol, c'est-à-dire un cyclohexane avec une fonction alcool sur chaque carbone. Cette molécule étant peu réactive vis-à-vis des cations métalliques, la biodisponibilité des éléments comme le fer, le zinc ou le calcium augmente [319].

Lors de la germination des céréales et des graines de légumineuses, on note une dégradation de la molécule de phytate [320]. Demir et Elgün [321] ont même démontré que des germinations en autoclave ou sous micro-ondes permettent de diminuer la teneur en phytates de plus de 65 %.

## *3. Comportement de l'acide phytique en solution aqueuse*

### A. Propriétés physico-chimiques de l'acide phytique

L'acide phytique commercial se présente sous forme d'un liquide jaunâtre de densité 1,432. Sa formule brute est $C_6H_{18}0_{24}P_6$. Il possède 18 protons : 6 protons ayant un caractère acide extrêmement faible car ils sont sur le cycle cyclohexane et 12 protons possédant des propriétés acides (fonctions dihydrogénophosphates).

Ces 12 protons peuvent être cédés pour former l'anion phytate qui sera nommée $\phi^{12-}$. La déprotonation de l'acide peut être définie par l'équilibre suivant (Eq.4) :

$$H_{12}\phi \quad \leftrightarrows \quad H_{(12-x)}\phi^{(x-)} + x\ H^+ \qquad \textit{Eq. 4}$$

L'acide phytique est caractérisé par 12 $pK_a$. De nombreux auteurs se sont intéressés à la détermination de ces valeurs [322–330] (Tableau XXII). Costello *et al* [331] ont déterminé ces constantes par Résonance Magnétique Nucléaire; les autres auteurs ont utilisé quant à eux des techniques potentiométriques.

*Tableau XXII : constantes d'acidité (pKa) de l'acide déterminées par différents auteurs*

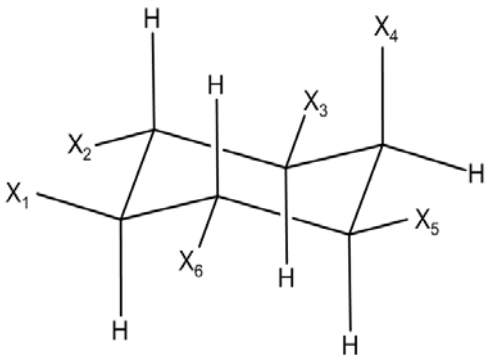
| Ref. | T (°C) | Milieu | $LH_{12}/LH_{11}$ | $LH_{11}/LH_{10}$ | $LH_{10}/LH_9$ | $LH_9/LH_8$ | $LH_8/LH_7$ | $LH_7/LH_6$ | $LH_6/LH_5$ | $LH_5/LH_4$ | $LH_4/LH_3$ | $LH_3/LH_2$ | $LH_2/LH$ | $LH/L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [331] | 28 | $nBu_4N$ 0,01 M | 1,1 | 1,5 | 1,5 | 1,7 | 2,1 | 2,1 | 5,7 | 6,85 | 7,6 | 10 | 10 | 12 |
| [332] | 25 | KCl 0,2 M | 1,51 | 1,51 | 1,51 | 1,51 | 1,51 | 3,13 | 6,18 | 7,79 | 9,68 | 9,68 | 9,68 | 9,68 |
| [333] | 25 | KCl 0,2 M | 1,92 | 1,92 | 1,92 | 2,38 | 2,38 | 3,16 | 5,20 | 6,25 | 7,98 | 9,19 | 9,53 | 9,53 |
| [334] | 25 | KCl 0,2 M | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 3,28 | 5,42 | 6,40 | 8,44 | 9,52 | 9,52 | 9,52 |
| [322] | 25 | $(n\text{-}C_4H_9)_4NBr$ 0,1 M | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | 1,8 | 2,68 | 4,00 | 6,51 | 8,12 | 11,5 | > 12 | > 12 | > 12 |
| [335] | 25 | $NaClO_4$ 3 M | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | 1,60 | 1,54 | 3,88 | 5,06 | 6,63 | 8,06 | 8,65 | 8,29 |
| [336] | 25 | $NaClO_4$ 0,2 M | | | | | | 2,65 | 4,96 | 6,23 | 8,02 | 9,39 | 9,41 | 9,61 |
| [337] | 25 | $NaClO_4$ 0,1 M | | 1,2 | 2,48 | 2,82 | 3,43 | 3,89 | 4,36 | 4,88 | 6,03 | 8,03 | 8,4 | 10,6 |
| [323] | 25 | $Bu_4NClO_4$ 0,5 M | - 0,15 | 0,41 | 0,85 | 1,84 | 2,61 | 3,72 | 5,99 | 7,11 | 8,96 | 10,4 | 11.0 | 11,8 |
| [324] | 20 | $(C_2H_5)_4NCLO_4$ 0,2 M | <1 | <1 | 1,0 | 2,4 | 2,0 | 3,59 | 6,13 | 7,12 | 9,92 | 12,3 | > 13 | > 13 |
| [327] | 25 | LiCl 1 M | | | | | | 1,92 | 4,15 | 5,40 | 6,67 | 7,69 | 8,57 | 8,83 |
| [327] | 25 | $Et_4NI$ 0,15 M | | | | | | 3,53 | 6,11 | 7,52 | 9,90 | 12,1 | 14,2 | 16,4 |
| [328] | 25 | KCl 1 M | | | | | | 2,28 | 4,54 | 5,77 | 7,45 | 8,99 | 8,61 | 9,35 |
| [328] | 25 | NaCl 1 M | | | | | | 2,22 | 4,42 | 5,65 | 7,21 | 8,56 | 8,95 | 8,69 |
| [326] | 37 | 0,15 M $NaClO_4$ | | | 1,7 | 2,06 | 3,01 | 5,06 | 5,91 | 7,06 | 8,33 | 9,22 | 9,3 | 9,4 |
| [326] | 37 | 0,15 M $Me_4NCl$ | | | | 1,9 | 1,9 | 3,1 | 5,72 | 6,9 | 8,79 | 10,3 | 10,5 | 10,8 |
| [329] | 25 | $NaNO_3$ 1 M | | | | | | 2,52 | 4,39 | 5,66 | 7,34 | 8,51 | 9,22 | 8,36 |
| [330] | 25 | CsCl 1 M | | | | | | 2,33 | 4,34 | 5,57 | 7,77 | 9,41 | 9,38 | 9,82 |
| [338] | 25 | 1 M NaCl | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | 1,92 | 2,73 | 4,96 | 6,23 | 7,95 | 9,4 | 9,3 | 9,6 |

Les constantes obtenues varient énormément d'un auteur à l'autre, de 110 % pour les premiers pKa et de 50 % pour les derniers pKa. Il est à noter que ces valeurs ont été déterminées dans des conditions différentes, c'est-à-dire à des températures variant entre 20 et 37 °C et pour des forces ioniques et tampons ioniques variables. Le choix du tampon ionique est très important, la présence d'ions alcalins pouvant interférer au cours du dosage de l'acide. Li *et al* [325] et Bieth *et al* [322] ont mené leurs études avec un tampon ionique contenant des ions sodium qui forment des complexes avec les phytates. Les constantes de formation (log β) des

complexes $[Na(H_5\phi)]^{6-}$ et $[Na(H_6\phi)]^{5-}$ sont respectivement de 67,4 et de 72,4 [330]. Marolt *et al* [338] ont montré que la formation de complexes entre les ions sodium et les phytates augmente le caractère acide des derniers protons de l'acide phytique. Cette complexation influe donc fortement sur la détermination des $pK_a$.

Emsley et Niazi [280] ont pu identifier l'ordre de déprotonation des fonctions acides en réalisant des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire à différents pH. Ces résultats sont présentés dans le Tableau XXIII.

***Tableau XXIII : pH de libération des protons en fonction du groupement dihydrogénophosphate (noté $X_i$ sur la molécule) [280]***

| pH | Numéro de la fonction acide perdant un proton | Molécule d'acide phytique |
|---|---|---|
| **1,5 - 2** | Premiers protons de X1 et X3 |  |
| **2 6 - 2,5** | Premiers protons de X4 et X6 | |
| **2,5** | Premier proton de X2 | |
| **3 – 5** | Premier proton de X5 | |
| **6** | Second proton de X5 | |
| **7** | Second proton de X2 | |
| **8** | Second proton de X4 ou X6 | |
| **9,5** | Seconds protons de X1 et X3 | |
| **10,5** | Second proton de X4 ou X6 | |



## B. Complexation des cations métalliques par les phytates

Crea et al [330] ont déterminé les constantes d'équilibre des complexes cations alcalins-proton-phytate ($\log\beta_{MLH}$) pour les ions $Li^+$, $Na^+$ et $K^+$qui sont définis par l'équation 5 :

$$\beta_{MLH} = \frac{[M_m L_l H_h]}{[M]^m [L]^l [H]^h} \qquad \textit{Eq. 5}$$

Le $\log\beta_{115}$ varie entre 67,8 pour le lithium et 67,3 pour le potassium et le $\log\beta_{116}$ varie entre 72,8 et 72,4 en fonction des alcalins étudiés. Ces valeurs de constantes démontrent la

stabilité des complexes formés entre les métaux alcalins et les différentes formes acido-basiques de l'acide phytique.

Le Tableau XXIV présente les constantes de formation des complexes avec les phytates pour quelques cations [324].

***Tableau XXIV : constantes de formation des complexes (log β) de phytates métalliques***

| | **Milieu** | **[M(H$_2$ϕ)]** 12-z-2 | **[M(H$_3$ϕ)]** 12-z-3 | **[M(H$_4$ϕ)]** 12-z-4 | **[M(H$_5$ϕ)]** 12-z-5 | **[M(H$_6$ϕ)]** 12-z-6 | **Ref.** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mg^{2+}$ | $NaNO_3$ 0,1 mol.L$^{-1}$ | | 7,82 | 6,66 | 6,03 | | [339] |
| | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | 10,6 | 10,5 | 9,8 | 8,8 | 7,3 | [326] |
| $Ca^{2+}$ | $NaNO_3$ 0,1 mol.L$^{-1}$ | | 7,64 | 5,82 | 5,41 | | [339] |
| | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | | | 8,3 | 8,4 | 7,4 | [326] |
| $Mn^{2+}$ | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | | | 8,8 | 8,4 | 7,2 | [326] |
| $Fe^{2+}$ | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | 11,4 | 10,5 | 9,0 | 7,7 | 6 | [326] |
| $Co^{2+}$ | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | 9,7 | 9,1 | 7,9 | 7 | 6,3 | [326] |
| $Ni^{2+}$ | KCl 0,1 mol.L$^{-1}$ | | 7,3 | 6,0 | 5,2 | 5,1 | [340] |
| | KCl 0,1 mol.L$^{-1}$ | 9,78 | 9,27 | 7,96 | 7,18 | 7,05 | [340] |
| | $NaClO_4$ 3 mol.L$^{-1}$ | | | | 3,8 | | [341] |
| | $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0,2 mol.L$^{-1}$ | 12,3 | 9,67 | 7,9 | 6,5 | 5,2 | [324] |
| | $NaNO_3$ 0,13 mol.L$^{-1}$ | 7,3 | 6,1 | 4,5 | 3,9 | 2,3 | [342] |
| | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | | | 8,8 | 8,4 | 7,2 | [326] |
| $Cd^{2+}$ | NaCl 0,15 mol.L$^{-1}$ | | | 5,3 | 4,7 | 4,4 | [343] |
| | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | 9,5 | 9,7 | 8,8 | 7,5 | 6,9 | [326] |
| $Zn^{2+}$ | $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0,2 mol.L$^{-1}$ | 10,7 | 9,5 | 7,6 | 5,8 | 5,1 | [324] |
| | $NaNO_3$ 0,13 mol.L$^{-1}$ | 8,8 | 7,0 | 5,4 | 4,0 | 3,3 | [342] |
| | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | | 11,3 | 10,3 | 8,5 | 6,9 | [326] |
| $Pb^{2+}$ | $NaNO_3$ 0,13 mol.L$^{-1}$ | 9,0 | 7,4 | 6,0 | 4,5 | 3,2 | [342] |
| $Sn^{2+}$ | NaCl 0,1 mol.L$^{-1}$ | | 14,01 | 11,6 | 12,2 | 8,48 | [344] |
| $Hg^{2+}$ | NaCl 1 mol.L$^{-1}$ | | 14,7 | 15,2 | 15,5 | 15,7 | [345] |
| $Cu^{2+}$ | $NaNO_3$ 0,13 mol.L$^{-1}$ | 9,4 | 7,5 | 5,9 | 4,5 | 3,3 | [342] |
| | $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0,2 mol.L$^{-1}$ | 11,1 | 9,3 | 7,5 | 6,0 | 5,19 | [324] |
| | $NaNO_3$ 0,1 mol.L$^{-1}$ | | | 10,3 | 7,8 | | [329] |
| | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | | 13,5 | 12,2 | 9,1 | 5,7 | [326] |
| $Al^{3+}$ | $NaNO_3$ 0,1 mol.L$^{-1}$ | 15,8 | 12,3 | 9,3 | 6,6 | 4,1 | [346] |
| | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | 23,7 | 20,1 | 16,4 | 12,2 | 8,5 | [326] |
| $Fe^{3+}$ | $NaNO_3$ 0,1 mol.L$^{-1}$ | 20,6 | 15,42 | 10,23 | | | [346] |
| | $NaClO_4$ 0,15 mol.L$^{-1}$ | 19,2 | 18,2 | 12,7 | 9,0 | | [326] |
| $Cr^{3+}$ | $NaNO_3$ 0,1 mol.L$^{-1}$ | 16,7 | 14,7 | 9,8 | 6,2 | 3,0 | [346] |

Ces constantes varient entre chaque auteur en raison du milieu de travail et donc des autres ions en solution.

Siddiqi *et al* [337] se sont intéressés aux propriétés complexantes des phytates envers certains lanthanides et ont ainsi pu classer ces cations par ordre de stabilité des complexes :

$$Ho^{3+} > Dy^{3+} > Tb^{3+} > Sm^{3+} > Gd^{3+} > Nd^{3+} > Pr^{3+} > Ce^{3+}$$

A pH 6,0, les constantes de formation des complexes obtenus (log β) sont proches de 2 (variant entre 2,39 pour $Ho^{3+}$ et 1,98 pour $Ce^{3+}$).

### C. Précipitation des phytates métalliques

Les phytates forment également des précipités avec de nombreux cations métalliques en fonction des conditions de travail. Cependant, peu de travaux se sont intéressés à la caractérisation des phytates métalliques produits. Certains auteurs ont déterminé des rapports molaires métal/phytate pour différents précipités. Evans et Martin ont observé par calorimétrie un rapport métal/phytate de 4,1 pour le phytate de fer [347] et de 6 pour les phytates de cobalt, nickel et cuivre [348]. Evans et Pierce Jr [349] ont, quant à eux, estimés par analyses calorimétriques des rapports de 1,1 pour le phytate de cuivre, de 2,5 pour le phytate de fer et de 1,1 pour le phytate de cobalt. Après avoir réalisé des analyses thermogravimétriques et infra-rouge, De Carli *et al* [340] ont estimé un rapport de 1 pour le phytate de nickel.

Les phytates présents dans les végétaux empêchant l'assimilation du zinc dans l'organisme, le phytate de zinc a été le plus étudié. Certains auteurs ont déterminé des stœchiométries de 4:1 [350], de 5:1 [351–353], alors que d'autres auteurs affirment que le rapport zinc/phytate est de 6 [341].

Vasca *et al* [341] ont déterminé la formule de six phytates métalliques divalents : les phytates de manganèse, cobalt, nickel, cuivre, zinc et étain. Pour ce faire, ils ont précipité à pH 6 les phytates métalliques en milieu chlorure. Après des analyses thermogravimétriques, élémentaires et CHNS (Carbone, Hydrogène, Azote, Soufre), ils ont pu déterminer les formules des différents précipités : $Mn_6H_4\phi Cl_4,2H_2O$, $Co_6H_4\phi Cl_4,2H2O$, $Ni_6H_4\phi Cl_4,2H_2O$, $Cu_6H_2\phi Cl_2,2,5H_2O$, $Zn_6H_2\phi Cl_2,H_2O$ et $Sn_6H_6\phi Cl_6,6H2O$.

## D. Dosage de l'acide phytique

Nous avons décidé dans un premier temps de vérifier la concentration de l'acide phytique commerciale par dosage pH-métrique. Le Tableau XXII faisant état d'un nombre conséquent de valeurs de $pK_a$ différentes, le second objectif de l'exploitation de la courbe de dosage est de sélectionner les constantes les plus en accords avec l'allure de cette courbe. L'acide phytique utilisé est commercialisé par Acros-organics (Tableau XXV).

***Tableau XXV : caractéristiques physiques de l'acide phytique***

| **Nom chimique** | Acide myo-inositol hexaphosphorique |
|---|---|
| **Nom usuel** | Acide phytique |
| **Formule brute** | $C_6H_{18}0_{24}P_6$ |
| **Ecriture simplifiée** | $H_{12}\phi$ |
| **Pureté** | 50 % en masse dans l'eau |
| **Masse molaire ($g.mol^{-1}$)** | 660 |
| **Densité** | 1,432 |
| **Point d'ébullition (°C)** | 105 |

### *a. Matériel et méthodes*

La détermination de la concentration en acide phytique a été réalisée par dosage pH-métrique, grâce à un titrateur Tiamo Titrando 809 titrator Metrohm muni d'une sonde de température Pt 1000 du même fournisseur. Les solutions sont introduites par des burettes internes en verre de 20 mL (précision ± 0,5 µL). Les suivis pH-métriques ont été réalisés à l'aide d'une électrode de pH combinée Metrohm.

Pour réaliser les dosages, 2,5 mL d'acide phytique commercial ont été introduits dans la cellule avec de l'eau permutée pour compléter à 50 mL. Ces analyses ont été réalisées dans une cellule thermostatée à 20 °C. De la soude a été utilisée pour le dosage. Celle-ci a été préalablement dosée par de l'hydrogénophtalate de potassium. Sa concentration exacte est de 1,53 $mol.L^{-1}$. Afin de vérifier la répétabilité des dosages, les expériences ont été réalisées cinq fois.

### *b. Exploitation des résultats*

De nombreux auteurs se sont intéressés au dosage pH-métrique de l'acide phytique, notamment pour la détermination des constantes d'acidité. Marolt *et al* [338] ont mis en évidence, qu'en fonction des conditions opératoires et notamment du milieu dans lequel le dosage est réalisé, il est possible d'observer entre deux et trois sauts de pH. A partir des $pK_a$ déterminés au cours de leur étude et à l'aide du logiciel Hyperquad Simulation and Speciation (Hyss) [354], nous avons tracé la courbe de dosage théorique de cet acide (Figure 4) . Pour ce faire, nous avons considéré 2,725 mmol d'acide phytique et une concentration en soude de 1,53 $mol.L^{-1}$.

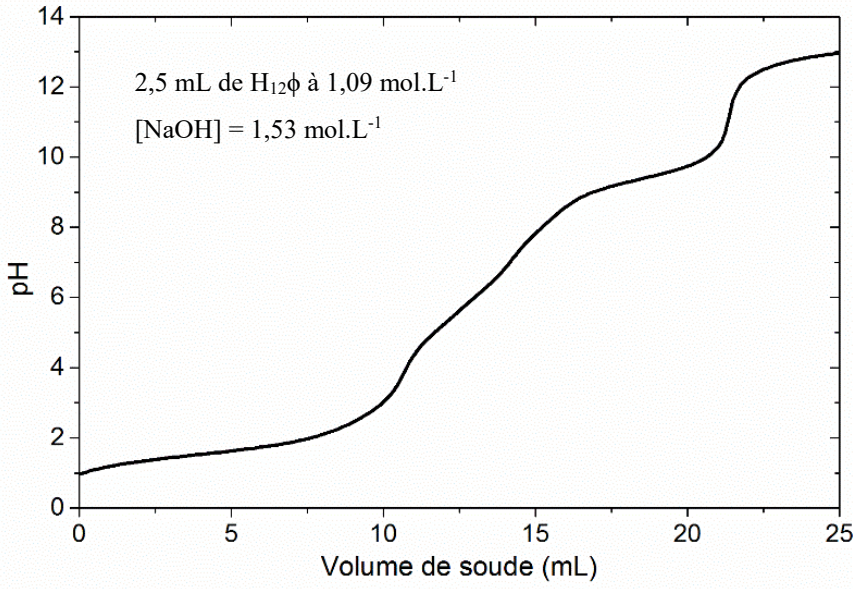



***Figure 4 : courbe de dosage théorique de l'acide phytique tracée par Hyss à partir des $pK_a$ de Marolt et al [338]***

Au cours de leur étude, Marolt *et al* [338] ont observé trois sauts et ont démontré que la première équivalence correspond au dosage de six protons, la deuxième correspond au dosage de deux protons et que, dans le cas où un troisième saut est observé, celui-ci correspond au dosage des quatre derniers protons de l'acide phytique. Pour observer un troisième saut, il est important de se placer dans des milieux concentrés en ions $Na^+$ afin de former des complexes avec les phytates et ainsi déplacer l'équilibre de dissociation de l'acide.

La Figure 5 présente la superposition des cinq courbes de dosage obtenues expérimentalement avec les formes prédominantes de l'acide phytique au pH de chaque zone tampon. $X_1$ correspond à $OPO_3H_2$, $X_2$ à $OPO_3H^-$ et $X_3$ à $OPO_3^{2-}$.

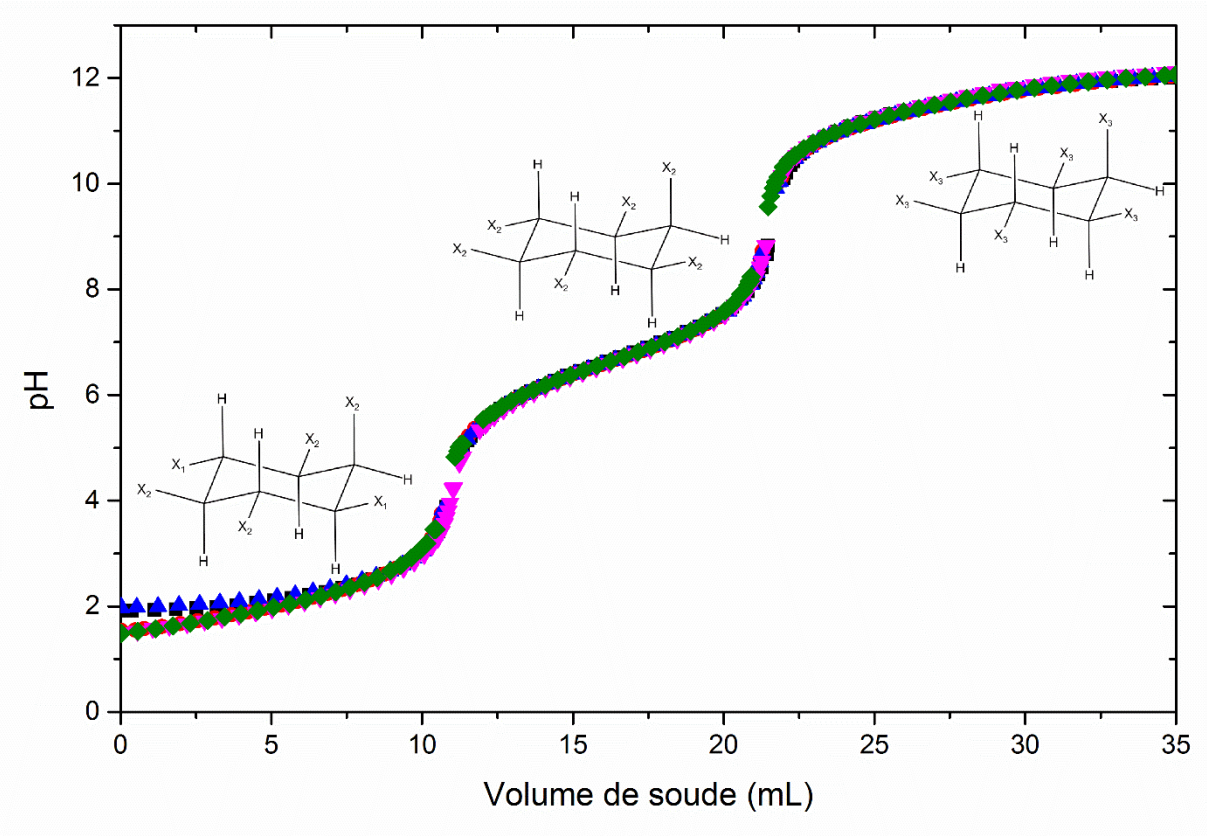



***Figure 5 : évolution du pH au cours du dosage de l'acide phytique par la soude avec les formes majoritaires de l'acide phytique à chaque plateau de pH***

Nous pouvons observer seulement deux sauts distincts. En prenant en considération que le premier saut correspond à la perte de six protons, le deuxième saut correspondrait alors à la perte de six protons également. En effet, le deuxième volume équivalent correspond exactement au double du premier.

A partir des $pK_a$ de Marolt *et al* [338], nous avons tracé la répartition des formes acido-basiques de l'acide phytique (Figure 6). Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel HYSS. Les $pK_a$ des quatre premières acidités étant très faibles, nous les avons considérés comme fortes. La première forme acido-basique de l'acide phytique en solution serait alors $H_8\phi^{4-}$.

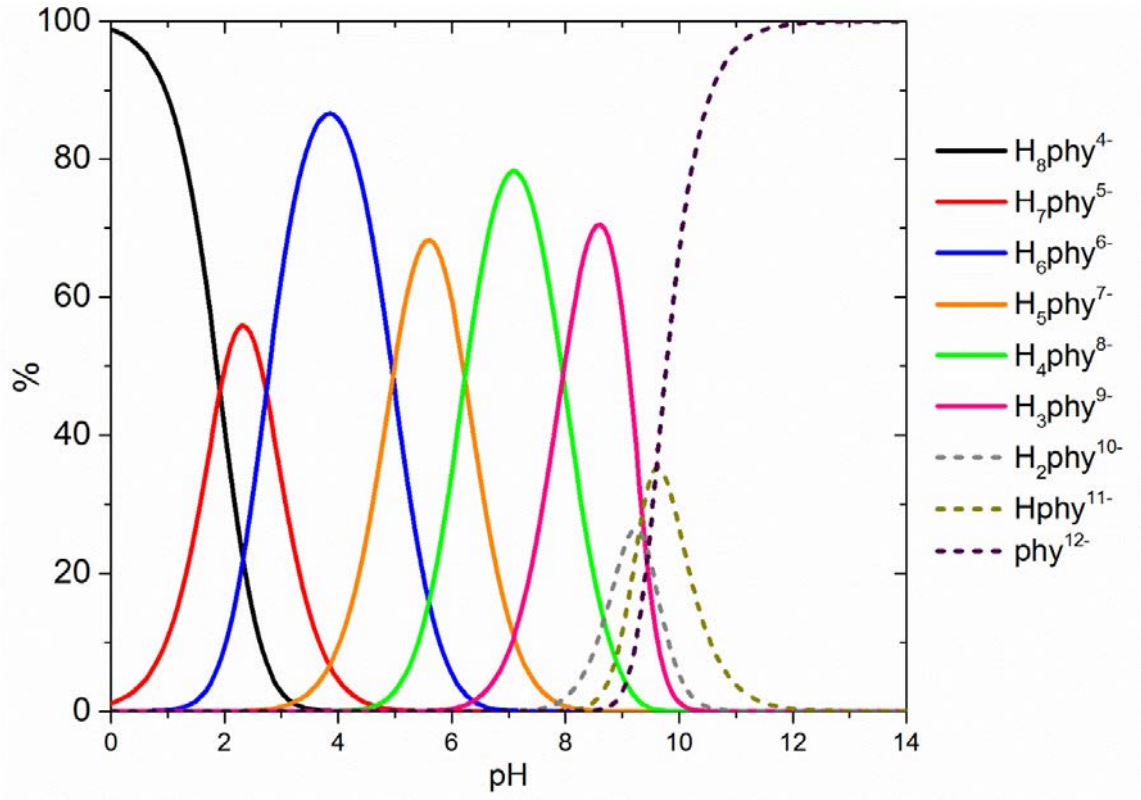



*Figure 6 : répartition des formes acido-basiques de l'acide phytique en fonction du pH*

Au début du dosage, le pH de la solution est légèrement inférieur à pH = 2. D'après les $pK_a$ du Tableau XXII et la Figure 6, l'acide phytique est majoritairement sous les formes $H_8\phi^{4-}$ et $H_7\phi^{5-}$ ; le premier volume équivalent correspondrait au dosage des quatre protons libres de l'acide phytique et des formes $H_8\phi^{4-}$ et $H_7\phi^{5-}$.

Le second saut correspondrait alors à la perte des six derniers protons de l'acide phytique pour former la forme totalement déprotonnée $\phi^{12-}$ à la fin du dosage. Au cours de ce dernier, nous arrivons ainsi à accéder aux douze protons de l'acide. Les derniers protons devant être suffisamment acides pour être dosés, leur $pK_a$ doit être le plus faible possible. Nous serions dans le cas où les auteurs ont des $pK_a$ inférieurs à 10.

Pour le calcul, une perte totale de 12 protons a été considérée, correspondant au deuxième volume équivalent. La concentration en acide phytique est de 1,09 $mol.L^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celles annoncées par le fournisseur, qui estime la concentration de l'acide phytique à 50 % en masse, soit une concentration de 1,04 $mol.L^{-1}$.

### *c. Analyses complémentaires*

Afin de vérifier la concentration en acide phytique et donc le nombre de protons dosés par pH-métrie, nous avons déterminé directement la concentration en acide phytique par deux autres techniques analytiques.

L'acide phytique a été analysé par spectrométrie de fluorescence X (Brucker, Axs S4 Explorer). L'analyse sur liquide en SFX est une analyse semi-quantitative. L'acide est placé dans une cuve à échantillon SpectroCup XRF de 35 mm de diamètre recouverte d'un film support en prolène. La cuve à échantillon est ensuite introduite dans un support métallique avant analyse. La teneur massique en phosphore a ainsi été estimée, ce qui a permis de calculer la concentration en acide phytique dans l'eau, en prenant en compte que la molécule d'acide phytique est composée de six phosphores ($C_6H_{18}P_6O_{24}$). Cette concentration est de 1,04 $mol.L^{-1}$.

La deuxième méthode utilisée pour vérifier la concentration en acide phytique est la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP). L'équipement utilisé est une ICP-OES (Optical Emission Spectrometry) (Perkin Elmer Avio 2000-OES). Les dilutions ont été effectuées dans une matrice eau-acide nitrique à 2 %. Les analyses ont été menées à l'aide d'un plasma à 1500 watts sous argon et avec l'ajout d'un standard interne d'yttrium pour vérifier et corriger les dérives durant les analyses. Un étalonnage a été réalisé avec des solutions de concentrations comprises entre 0,1 et 20 $mg.L^{-1}$, préparées à partir d'une solution mère commerciale multi-éléments (PerkinElmer Pure) à 100 $mg.L^{-1}$. La concentration en acide phytique calculée à partir de la concentration en phosphore mesurée est de 1,10 $mol.L^{-1}$ soit 52,9 %.

Ces deux méthodes ont permis de valider le dosage pH-métrique. Le nombre de protons dosés au cours de celui-ci est bien de douze. Nous avons donc décidé de prendre en compte les données pour lesquelles les derniers $pK_a$ de l'acide sont inférieurs à 10 comme ceux déterminés dans l'étude de Marolt *et al* [338].

# II) Synthèse des phytates métalliques

## 1. *Préparation des solutions mères de cations métalliques*

Les solutions de cations métalliques ont été préparées à partir de sels métalliques listés dans le Tableau XXVI. Ces derniers ont été dissouts dans de l'eau permutée ayant une conductivité inférieure à 1 $\mu S.cm^{-1}$, afin d'obtenir des solutions avec une concentration en métaux de 1,09 $mol.L^{-1}$ (concentration de l'acide phytique commerciale). Afin de s'affranchir de toute acidification pour stabiliser les solutions mères (éviter la précipitation d'hydroxydes métalliques lors du « vieillissement » des solutions), celles-ci sont préparées juste avant utilisation.

***Tableau XXVI : sels métalliques utilisés pour la synthèse des phytates métalliques***

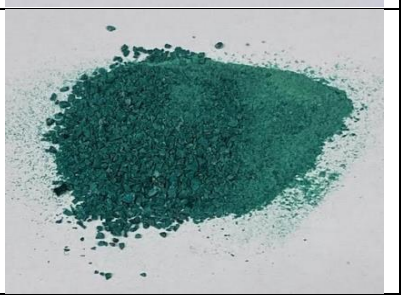
| | **$Fe^{+III}$** | **$Al^{+III}$** | **$Cu^{+II}$** | **$Pb^{+II}$** | **$Zn^{+II}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Sels utilisés** | Chlorure de fer | Chlorure d'aluminium hexahydraté | Chlorure de cuivre, dihydraté | Nitrate de plomb | Sulfate de zinc, heptahydraté |
| **Formule chimique** | $FeCl_3$ | $AlCl_3,6H_2O$ | $CuCl_2,2H_2O$ | $Pb(NO_3)_2$ | $Zn(SO_4),7H_2O$ |
| **Fournisseur** | Sigma-Aldrich | Fluka | VWR | Sigma-Aldrich | VWR |
| **Pureté** | 99 % | 99 % | 99 % | 99 % | 99,5 % |
| **Masse molaire ($g.mol^{-1}$)** | 162,2 | 241,43 | 170,48 | 331,21 | 287,54 |

## 2. *Etude de la faisabilité de la précipitation des phytates métalliques*

Afin de mettre en place un protocole de synthèse des phytates métalliques, un premier test de faisabilité de précipitation a été réalisé. Pour cela, une solution d'acide phytique et une solution de cations métalliques ont été introduites dans un bécher, avec un rapport molaire de 1. Ensuite de l'hydroxyde de sodium a été ajouté en réalisant un suivi du pH, jusqu'à l'apparition d'un trouble. Ces précipitations ont été réalisées à température ambiante. Les précipités ont été récupérés après filtration, lavés et séchés à l'étuve à 105 °C. Le Tableau

XXVII présente le pH de début de précipitation pour chaque phytate métallique ainsi qu'une photographie de ces solides.

*Tableau XXVII : premiers tests de précipitation des phytates métalliques*

| | pH d'apparition d'un trouble | Photographie du précipité |
|---|---|---|
| **Phytate de fer** | 0,4 |  |
| **Phytate de plomb** | 0,9 |  |
| **Phytate d'aluminium** | 1,8 |  |
| **Phytate de zinc** | 2,8 |  |
| **Phytate de cuivre** | 3,0 |  |

Ces tests de faisabilité montrent que la précipitation sélective de certains phytates métalliques semble réalisable étant donné les différences de pH de début de précipitation

observés. On peut, par exemple, envisager la précipitation sélective du phytate de fer dans un mélange $Fe^{3+}/Zn^{2+}$ ou $Fe^{3+}/Cu^{2+}$.

## 3. *Protocole de synthèse des phytates*

### A. Protocole de synthèse

Le protocole mis en place est présenté sur la Figure 7.

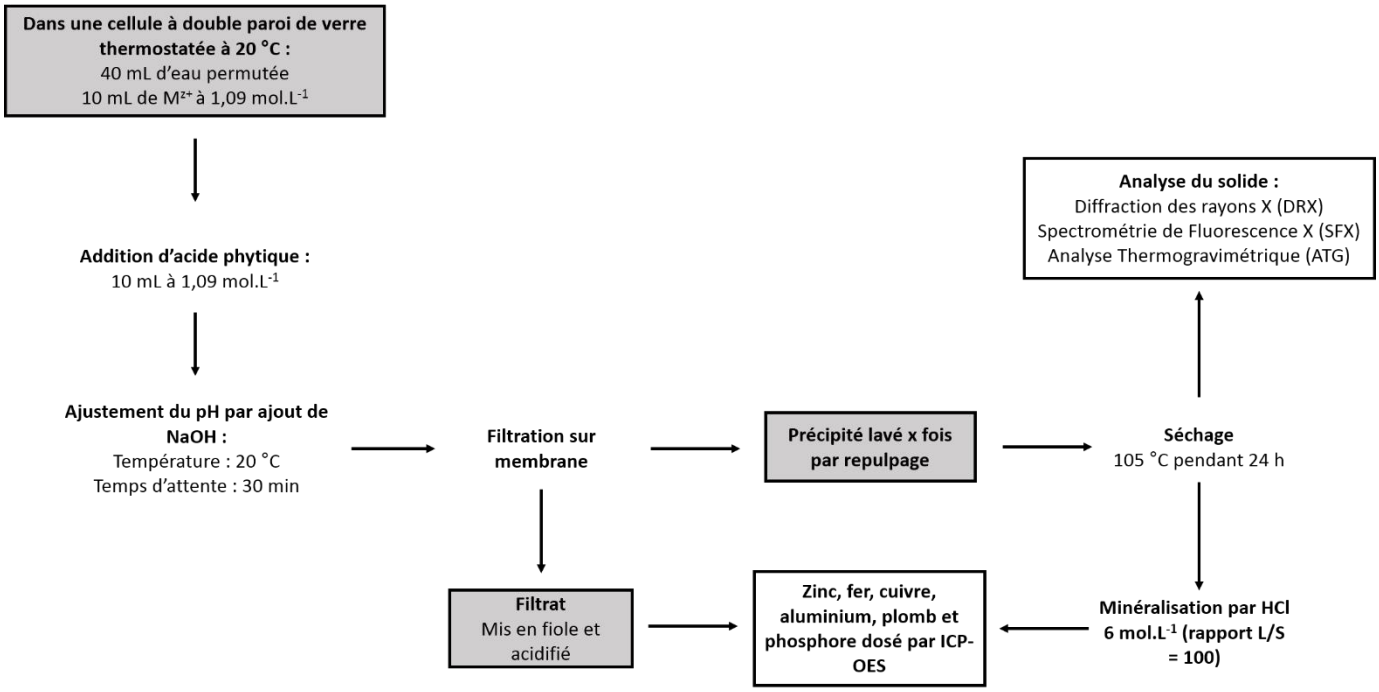



***Figure 7 : protocole de synthèse des phytates métalliques***

Ces concentrations en cations métalliques et en acide phytique permettent de synthétiser entre trois et cinq grammes de précipité, quantité de solide suffisante pour permettre leur caractérisation. L'acide phytique et la solution de cations métalliques ont été introduits de manière à avoir un rapport molaire cations/acide de 1, afin d'être a priori en défaut de cations, selon les stœchiométries des phytates métalliques déterminées par Vasca *et al* [341] et Martin *et al* [349], pour éviter une éventuelle co-précipitation d'hydroxydes métalliques lors de l'augmentation du pH.

Le pH du mélange étant inférieur à 1, il est nécessaire d'ajuster ce paramètre par ajout d'hydroxyde de sodium 4 $mol.L^{-1}$ pour réaliser la précipitation des différents phytates métalliques. Le pH a été optimisé pour les différents phytates métalliques durant les tests de faisabilité. En effet, après l'apparition d'un trouble, les pH ont été augmentés jusqu'à ce que nous constations visuellement la formation d'une grande quantité de précipité. Les pH de fin de précipitation sont de 1 pour le phytate de fer, 1,2 pour le phytate de plomb, 2,1 pour le phytate d'aluminium, 3,0 pour le phytate de zinc et 3,2 pour le phytate de cuivre.

Le temps d'attente avant la filtration et après ajustement du pH a été fixé à 30 minutes. Après précipitation, lavage et filtration sur membrane avec un filtre en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm (Sartorius), les solides sont séchés pendant 24 heures à 105 °C, broyés manuellement dans un mortier et homogénéisés. Afin d'être analysés, les précipités sont minéralisés dans de l'acide chlorhydrique 6 $mol.L^{-1}$ à froid avec un rapport liquide/solide de 100. Cependant, dans le cas du phytate de plomb, la minéralisation en milieu chlorhydrique peut entraîner la précipitation du chlorure de plomb $PbCl_2$. Pour ce phytate, la minéralisation est donc réalisée en milieu nitrique.

## B. Optimisation du lavage des phytates métalliques

Afin de déterminer les formules des phytates, il est nécessaire d'avoir des précipités les plus purs possibles. Pour ce faire, le lavage mis en place est un lavage par repulpage (ou lavage par dilution), qui consiste à faire passer en solution les solutés provenant du solide imbibé.

Pour déterminer le nombre de lavages à effectuer, un suivi du pH, de la conductivité ainsi que de la concentration en cation des eaux de lavage de chaque phytate métallique a été réalisé. La Figure 8 présente l'évolution de ces trois paramètres en fonction du nombre de lavages, dans le cas du phytate de zinc.

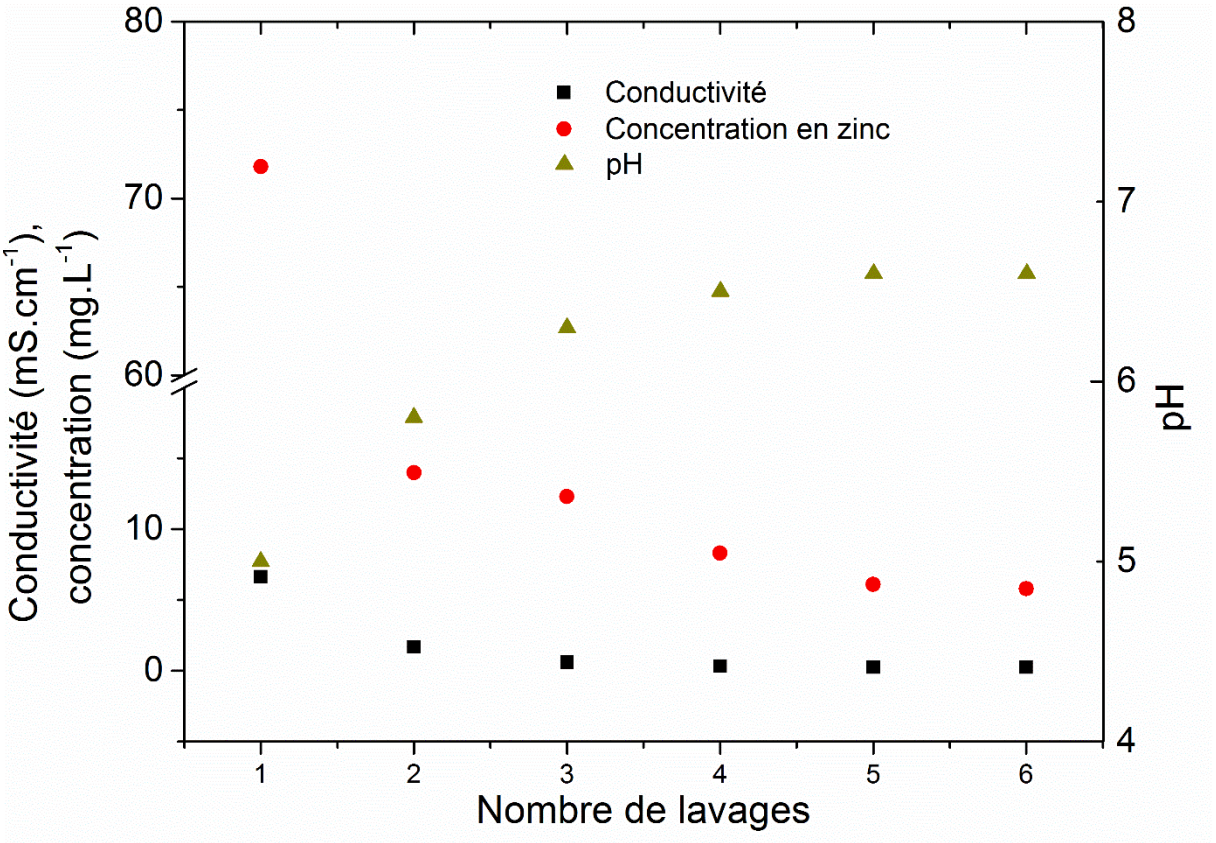



*Figure 8 : optimisation du nombre de lavages du phytate de zinc*

Les différents paramètres suivis se stabilisent à partir de cinq lavages. Ce nombre de lavages a donc été adopté pour tous les phytates métalliques.

## III) Caractérisation des phytates métalliques

Les protocoles opératoires et les méthodes mis en place sont identiques pour tous les phytates métalliques. Afin d'expliquer la procédure menant à la détermination de la formule des précipités, un exemple, celui du phytate de zinc, sera détaillé avant de présenter les résultats obtenus pour les autres phytates.

## *1. Détermination des rapports molaires métal/phytate*

### A. Analyse élémentaire du phytate de zinc

Les solides obtenus ont tous été séchés à 105 °C pendant 24 heures, puis broyés et homogénéisés avant d'être stockés dans un dessicateur sous vide pour éviter leur éventuelle réhydratation.

Afin de réaliser l'analyse élémentaire, entre 0,3 et 0,5 grammes de précipité ont été minéralisés par HCl 6 $mol.L^{-1}$ (ou $HNO_3$) avec un rapport Liquide/Solide de 100. Les solutions obtenues sont analysées par ICP-OES afin de déterminer les concentrations en zinc et en phosphore.

Trois précipités différents ont été synthétisés et chacun d'entre eux a été analysé. Le Tableau XXVIII présente les teneurs massiques élémentaires en zinc et phosphore obtenues pour chaque phytate de zinc précipité.

***Tableau XXVIII : teneurs massiques en zinc et en phosphore des précipités***

| | **1er précipité** | **2ème précipité** | **3ème précipité** |
|---|---|---|---|
| **Teneur massique en zinc (%)** | 35,6 | 34,6 | 33,7 |
| **Teneur massique moyenne en zinc (%)** | 34,6 ± 0,6 | | |
| **Teneur massique en phosphore (%)** | 15,7 | 15,1 | 16,6 |
| **Teneur massique moyenne en phosphore** | 15,8 ± 0,5 | | |

A partir de ces résultats (répétables), nous avons pu déterminer le rapport molaire métal/phytate du solide. Tout d'abord, comme Vasca *et al* [341], nous avons considéré que le précipité n'est constitué que d'une molécule de phytate et de cations métalliques. La réaction de précipitation peut alors s'écrire (Eq.6) :

$$x\ M^{z+}_{(aq)} + C_6H_{(18-y)}P_6O_{24\ (l)} + n\ H_2O_{(l)} \leftrightarrows M_xC_6H_{(18-zx)}P_6O_{24},\ nH_2O_{(s)} + (zx-y)\ H^+_{(aq)} \quad \textit{Eq. 6}$$

Où x correspond au rapport molaire cation/phytate, M au cation métallique, z à sa charge et n au nombre de molécules d'eau. $C_6H_{(18-y)}P_6O_{24}^{y-}$ représente la forme acido-basique de l'acide phytique au pH de précipitation.

La formule générale des précipités formés est $M_xC_6H_{(18-zx)}P_6O_{24},nH_2O$. Nous avons calculé les teneurs massiques théoriques en métal et en phosphore pour différentes valeurs de x (entre 0 et 6) et n (entre 0 et 20). Deux tableaux, présentés en annexe II, montrent l'évolution théorique des teneurs massiques en zinc et en phosphore en fonction des compositions supposées du précipité. Les tableaux XXIX et XXX sont extraits des tableaux présentés en annexe II.

***Tableau XXIX : évolution des teneurs massiques théoriques en zinc en fonction de la composition du précipité***

| **Znxϕ,nH2O** | | **n H2O** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** |
| **x Zn II** | **5** | 31,71 | 31,17 | 30,64 | 30,14 | 29,64 | 29,17 |
| | **5,2** | 32,58 | 32,03 | 31,49 | 30,98 | 30,48 | 29,99 |
| | **5,4** | 33,43 | 32,87 | 32,33 | 31,80 | 31,30 | 30,80 |
| | **5,6** | 34,26 | 33,69 | 33,14 | 32,61 | 32,09 | 31,60 |
| | **5,8** | 35,06 | 34,49 | 33,93 | 33,40 | 32,87 | 32,37 |
| | **6** | 35,85 | 35,27 | 34,71 | 34,17 | 33,64 | 33,13 |

***Tableau XXX : évolution des teneurs massiques théoriques en phosphore en fonction de la composition du précipité***

| **Znxϕ,nH2O** | | **n H2O** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** |
| **x Zn II** | **5** | 18,03 | 17,72 | 17,42 | 17,13 | 16,85 | 16,58 |
| | **5,2** | 17,81 | 17,51 | 17,21 | 16,93 | 16,66 | 16,39 |
| | **5,4** | 17,59 | 17,30 | 17,01 | 16,74 | 16,47 | 16,21 |
| | **5,6** | 17,38 | 17,10 | 16,82 | 16,55 | 16,29 | 16,03 |
| | **5,8** | 17,18 | 16,90 | 16,63 | 16,36 | 16,11 | 15,86 |
| | **6** | 16,98 | 16,71 | 16,44 | 16,18 | 15,93 | 15,69 |

En comparant les données théoriques avec les valeurs expérimentales (valeurs surlignées en jaune), le rapport molaire zinc/acide a pu être déterminé. Ce rapport est de six

pour le phytate de zinc, la formule du précipité est la suivante : $Zn_6\phi,xH_2O$. Cette méthode a également permis d'avoir une estimation du nombre de molécules d'eau qui serait compris entre 5 et 7.

### B. Rapports molaires phytate/métal pour les cinq phytates métalliques

Les teneurs massiques en métaux et en phosphore pour tous les phytates métalliques, obtenues après dosage en ICP, sont présentées dans le Tableau XXXI. Comme pour le phytate de zinc, trois précipités ont été analysés pour chaque phytate métallique. Les valeurs correspondent aux moyennes des teneurs massiques.

***Tableau XXXI : teneurs massiques en métaux et en phosphore des phytates métalliques***

| | **$Zn^{2+}$** | **$Cu^{2+}$** | **$Pb^{2+}$** | **$Al^{3+}$** | **$Fe^{3+}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Teneur massique moyenne en cation métallique (%)** | 34,6 ± 0,6 | 36,2 ± 0,2 | 58,3 ± 0,1 | 9,5 ± 0,3 | 17,4 ± 0,3 |
| **Teneur massique moyenne en phosphore (%)** | 15,8 ± 0,5 | 15,9 ± 0,2 | 8,9 ± 0,1 | 15,9 ± 0,2 | 16,5 ± 0,2 |

Tout d'abord, nous observons une bonne répétabilité des résultats.

Comme dans le cas du phytate du zinc, il est possible de calculer pour chaque phytate métallique le rapport stoechiométrique. Trois cas différents ont été identifiés :

- Pour les trois cations divalents (zinc, plomb et cuivre), le rapport molaire est de six cations métalliques pour un phytate. Les formules des précipités sont les suivantes :
  - $Zn_6\phi$, $nH_2O$
  - $Cu_6\phi$, $nH_2O$
  - $Pb_6\phi$, $nH_2O$

  Dans ce cas, le phytate dans le précipité est sous forme $\phi^{12-}$ : les douze protons de l'acide ont été échangés au cours de la précipitation. Ces résultats sont en accords avec les rapports molaires déterminés par Vasca *et al* [341].

- Pour le phytate d'aluminium, un rapport molaire de trois cations métalliques pour un phytate a été déterminé. La formule du précipité est $Al_3H_3\phi,nH_2O$. Le phytate est sous la forme $H_3\phi^{9-}$ dans le précipité.
- Dans le cas du phytate de fer, un rapport molaire de 3,5 cations métalliques pour un phytate a été déterminé. La formule du précipité est $Fe_{3,5}H_{1,5}phy,nH_2O$, formule différente de celle proposée proposée par Martin *et al* [349]. Deux hypothèses peuvent être formulées :
    - Le précipité serait sous la forme d'un polymère où plusieurs cations ferriques sont liés à plusieurs phytates, c'est-à-dire un solide de formule $Fe_{3,5k}H_{1,5k}\phi_k,nH_2O$, où k représente le nombre de molécules de phytate.
    - Le précipité serait composé de deux molécules de phytates pour sept atomes de fer, c'est-à-dire un précipité de formule $Fe_7H_3\phi_2,nH_2O$.

  Pour la suite de cette étude, la deuxième hypothèse a été considérée.

## *2. Détermination du nombre de molécules d'eau de constitution*

Pour établir la formule complète des phytates métalliques, il est nécessaire de déterminer le nombre exact de molécules d'eau de constitution des précipités. Pour ce faire, tous les précipités ont été étudiés par analyse thermogravimétique couplée à la spectrométrie de masse.

### A. Préparation des échantillons et méthode mise en place

L'analyseur thermogravimétrique utilisé est couplé à un spectromètre de masse ; il s'agit d'un Setsys Ev 1750 Tga - Setaram / Ms Omnistar Gsd 301c - Pfeiffer Vacuum. Les analyses ont été réalisées au sein de l'équipe Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux (SIRCM) de l'Institut Jean Lamour à Nancy.

Une faible masse de solide, entre 10 et 20 mg, a été introduite dans un creuset en platine et insérée dans le four. La vitesse de montée en température du four a été ajustée à 10 °C.min$^{-1}$ jusqu'à atteindre une température consigne de 800 °C, qui est maintenue pendant dix minutes. Tous les échantillons ont été analysés sous hélium. L'eau, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone ont été analysés par spectrométrie de masse.

## B. Thermogramme du phytate de zinc

La Figure 9 présente le thermogramme obtenu pour le phytate de zinc. La ligne bleue, qui diminue avec la température, correspond à la perte en masse. Les trois autres courbes correspondent à l'intensité du signal obtenu par spectrométrie de masse pour l'eau (rouge), le monoxyde de carbone (orange) et le dioxyde de carbone (vert). En suivant le signal pour chaque gaz, il est possible de déterminer quel gaz est libéré à chaque perte en masse. En effet, quand l'intensité du signal augmente au cours de l'analyse, cela correspond à la libération du gaz correspondant au signal. Si le signal ne varie plus, cela indique que ce gaz n'est pas ou plus libéré.

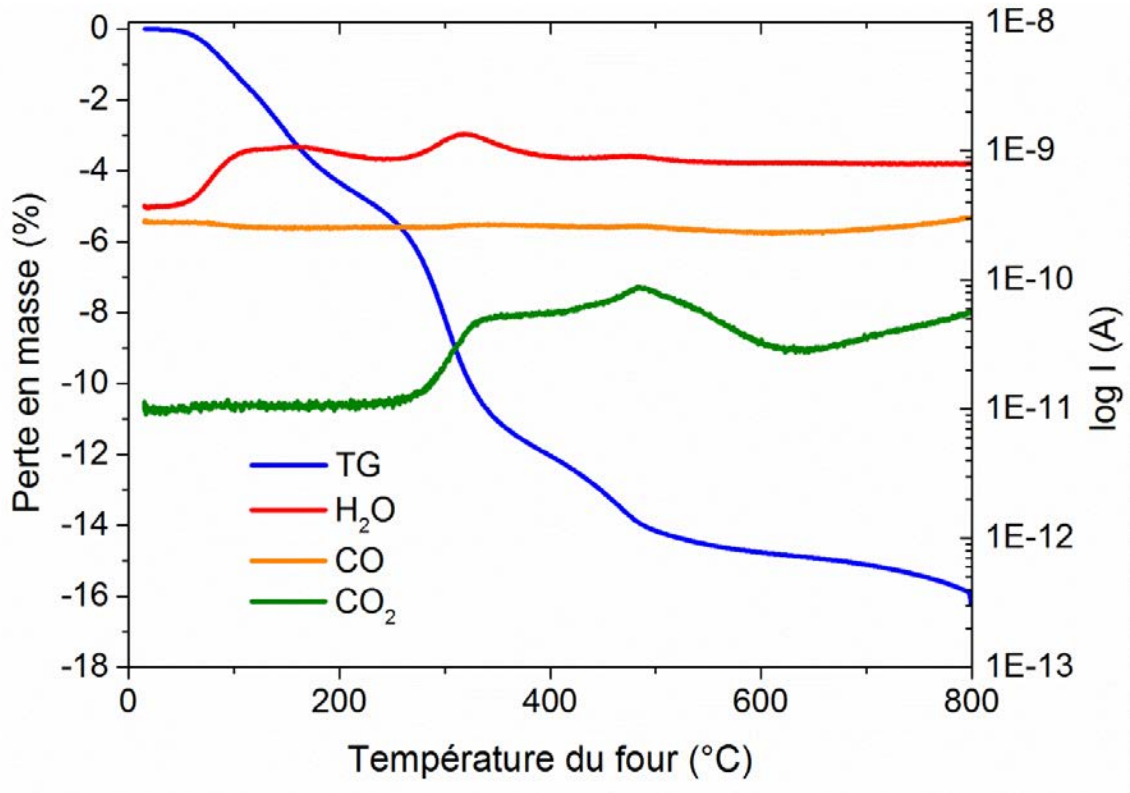



***Figure 9 : analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse du phytate de zinc***

Avant 200 °C, seul le signal correspondant à l'eau varie, ce qui correspond à sa disparition du solide. Entre 200 °C et 400 °C, de l'eau et du $CO_2$ sont libérés. Le $CO_2$ est issu de la dégradation de la molécule d'acide phytique. Le rapport des intensités des signaux de l'eau et du $CO_2$ permet de calculer les pourcentages d'eau et de dioxyde de carbone rejetés.

Dans notre cas, 90 % de la perte en masse est due à la libération d'eau. À des températures plus élevées, le signal de l'eau ne varie plus ; il n'y a donc plus de molécules d'eau libérées.

90 % de la perte en masse à 400 °C correspond aux molécules d'eau de constitution. Le nombre de molécules peut être calculé à l'aide de cette valeur selon l'équation (Eq.7) :

$$n = \frac{M\,(\text{précipité})/(1 - Pm) - M\,(\text{précipité})}{18} = 6{,}1 \qquad \textit{Eq. 7}$$

Où M (précipité) correspond à la masse molaire du phytate de zinc anhydre, c'est-à-dire la masse molaire de $Zn_6\phi$ et Pm correspond à la perte en masse (en %) déterminée par les analyses thermogravimétriques. Le nombre de molécules d'eau est de 6 ; la formule $Zn_6\phi,6H_2O$ a pu être déterminée.

### C. Quantité d'eau de constitution des phytates métalliques.

Chaque phytate métallique a été analysé de la même manière. Les thermogrammes obtenus présentent tous la même évolution (Annexe III). En déterminant la perte en masse associée à la perte en eau pour chacun des solides, il a été possible de déterminer le nombre de molécules d'eau de constitution contenues dans les solides. Le nombre de molécules d'eau est de 6 pour le phytate de zinc, 7 pour le phytate d'aluminium, 8 pour le phytate de cuivre, 10 pour le phytate de plomb et 30 pour le phytate de fer.

## *3. Vérification de la formule des phytates métalliques*

Vasca *et al* [341], ayant travaillé en milieu chlorhydrique avec des sels de chlorures métalliques, ont déterminé que les précipités formés ont comme formule générale : $M_6H_tLCl_t \cdot xH_2O$. Afin de vérifier l'absence d'ions chlorures dans les phytates métalliques synthétisés dans nos conditions opératoires, nous avons analysé les précipités par Spectrométrie de Fluorescence X. Ces données sont présentées dans le Tableau XXXII.

*Tableau XXXII : analyse SFX des phytates métalliques*

| Précipité | Teneur massique en métal | Teneur massique en phytates |
|---|---|---|
| Phytate de fer | 19,4 | 81,2 |
| Phytate de zinc | 37,2 | 66,0 |
| Phytate de cuivre | 40,3 | 59,9 |
| Phytate de plomb | 65,8 | 34,5 |
| Phytate d'aluminium | 11,2 | 88,6 |

Pour les différents phytates, seuls les cations métalliques et le phosphore sont observés lors des analyses, mettant en évidence l'absence de chlorure dans nos précipités.

Lors des analyses SFX, l'eau de constitution n'est pas observée. Les teneurs massiques en métal et en phytate correspondent aux teneurs massiques du précipité $M_xC_6H_{(18-zx)}P_6O_{24.}$ Ces teneurs massiques sont en accord avec les résultats obtenus en ICP et confirment les formules des précipités proposées au cours de cette étude.

## *4. Analyse cristallographique des phytates métalliques*

### A. Diffraction des Rayons X

Chaque phytate métallique a été analysé par Diffraction des Rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Bruker équipé d'un détecteur lynseyes. Les phytates, après séchage à 105 °C et broyage manuel, ont été introduits sur un support en INOX et analysés. La Figure 10, présente le diffractogramme obtenu lors de l'analyse du phytate de zinc.

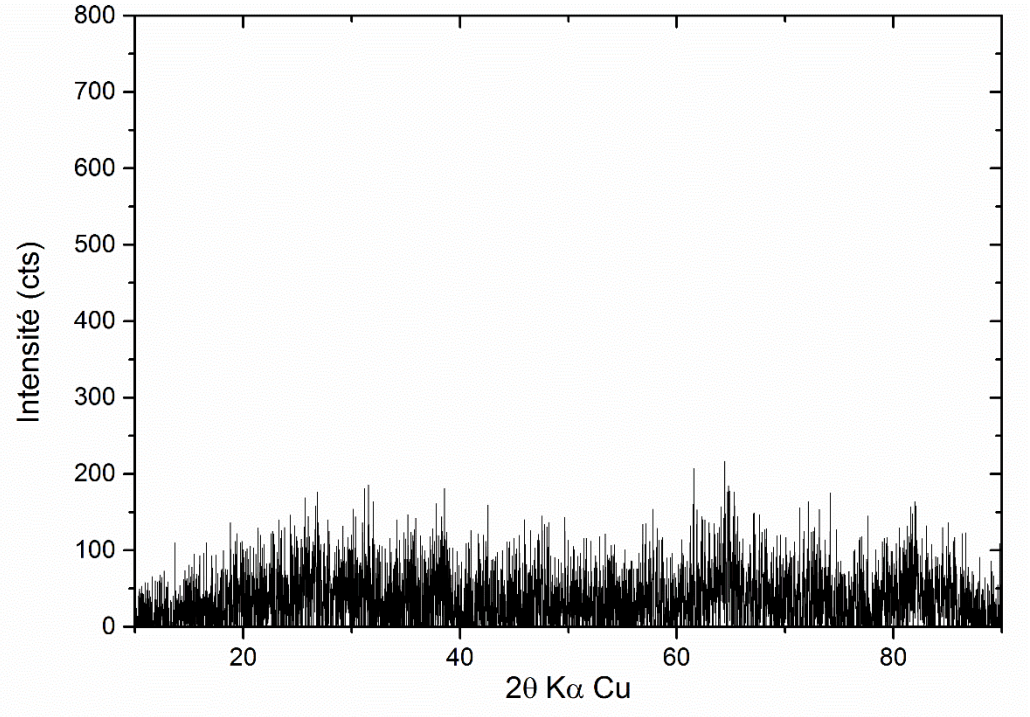



*Figure 10 : diffractogramme du phytate de zinc*

L'absence de pic sur le diffractogramme démontre que le phytate de zinc est amorphe. Tous les phytates étudiés sont également amorphes. Plusieurs essais de précipitation ont été réalisés afin d'obtenir des solides cristallisés, à chaud pendant des durées de 30 minutes à 16 heures avec des ajouts rapides et des ajouts lents de réactifs. Cependant, quelles que soit les conditions opératoires, les solides restent amorphes.

## B. Microscopie Electronique à Balayage

Afin d'observer la morphologie des précipités, des images ont été obtenues à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) TESCAN VEGA 3. Les phytates métalliques étant des poudres non conductrices, une préparation spécifique a été mise en place. Nous avons tout d'abord mélangé 0,2 g de précipité dans 5 mL d'éthanol. Trois gouttes de cette pulpe ont alors été prélevées à l'aide d'une pipette pasteur et déposées sur un plot d'analyse (stub) recouvert d'une pastille de carbone double face (agar scientific). Après évaporation de l'éthanol, le stub a été métallisé en déposant une couche de carbone à la surface à l'aide d'un métalliseur Agar Auto Carbon. La Figure 11 présente l'image obtenue pour le phytate de zinc.

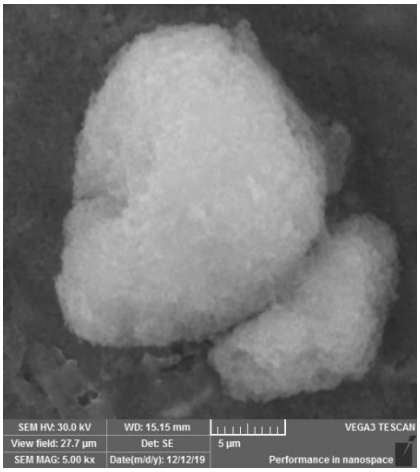



*Figure 11 : image du phytate de zinc en microscopie électronique à balayage*

Les images MEB pour les différents phytates métalliques présentent les mêmes caractéristiques : les phytates précipitent sous forme d'agglomérat avec un aspect laineux. Leur aspect confirme le caractère amorphe de ces composés.

# Conclusion

A l'issue des analyses élémentaires (rapport molaire métal/phytate) et thermogravimétriques (nombre de molécules d'eau de constitution), les formules des phytates métalliques étudiés dans ce travail peuvent être proposées (Tableau XXXIII).

*Tableau XXXIII : formules des précipités proposées au cours de cette étude*

| Précipité | Formule brute | Notation simplifiée |
|---|---|---|
| Phytate de fer | $Fe_7C_{12}H_{15}P_{12}O_{48},30H_2O$ | $Fe_7H_3\phi_2,30H_2O$ |
| Phytate de zinc | $Zn_6C_6H_6P_6O_{24},6H_2O$ | $Zn_6\phi,6H_2O$ |
| Phytate de cuivre | $Cu_6C_6H_6P_6O_{24},8H_2O$ | $Cu_6\phi,8H_2O$ |
| Phytate de plomb | $Pb_6C_6H_6P_6O_{24},10H_2O$ | $Pb_6\phi,10H_2O$ |
| Phytate d'aluminium | $Al_3C_6H_9P_6O_{24},7H_2O$ | $Al_3H_3\phi,7H_2O$ |

La formule étant établie pour les cinq phytates métalliques, la suite de l'étude a été consacrée à la détermination de la solubilité de ces solides dans l'eau afin de calculer les produits de solubilité et d'établir, pour chacun des phytates, leur diagramme de solubilité conditionnelle en fonction du pH.

# Chapitre 3 :

# Détermination de la solubilité des phytates métalliques

La solubilité est définie comme étant la composition analytique d'une solution ou d'un mélange saturé par un de ses composants. Elle est exprimée en proportion du composant désigné dans le mélange ou la solution désignée [355]. Cette grandeur est notée « s ». Elle peut être déterminée à partir de données expérimentales et dépend des conditions opératoires comme la température, la pression et bien évidemment du solvant étudié.

La solubilité dans l'eau et le produit de solubilité ont été déterminés pour chaque phytate métallique afin d'établir les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH. Ces diagrammes sont des outils de prévision permettant d'évaluer les possibilités de séparation des cations métalliques étudiés. Toutes les expériences décrites figurant dans ce chapitre ont été réalisées avec des précipités fraichement synthétisés, afin d'éviter toute modification des solubilités lors de leur vieillissement.

La démarche mise en place au cours de cette étude pour établir les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH est la suivante :

- Détermination des temps de mise à l'équilibre de solubilisation des phytates dans l'eau
- Détermination des solubilités conditionnelles des différents phytates métalliques dans l'eau au pH d'équilibre à partir des concentrations des cations métalliques en solution.
- Calcul du produit de solubilité conditionnelle ($K_s^{cond}$) au pH d'équilibre à partir des solubilités conditionnelles.
- Calcul des coefficients de réaction ($\alpha$) des phytates et des cations métalliques à partir des répartitions des formes de ces deux espèces, obtenues grâce au logiciel HYSS (Hyperquad Simulation and Speciation), au pH d'équilibre.
- Calcul du produit de solubilité ($K_s$) des différents phytates métalliques à partir du $K_s^{cond}$ et des valeurs de $\alpha$.
- Etablissement des diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH à partir des valeurs de produits de solubilité et de la répartition des formes des phytates et des cations, pour les différents phytates métalliques.

Les répartitions des formes des cations métalliques et des phytates tiennent compte des formes acido-basiques, ainsi que des complexes répertoriés entre les cations métalliques et les différentes formes acido-basiques de l'acide phytique.

# I) Détermination des temps de mise à l'équilibre de solubilisation des phytates métalliques dans l'eau

Lorsqu'un phytate métallique est introduit dans l'eau, un équilibre se met en place. Il est défini par la réaction suivante, présentée en Eq.8 :

$$M_xC_6H_{(18-zx)}P_6O_{24},nH_2O_{(s)} \leftrightarrows xM^{z+}_{(aq)} + C_6H_{(18-zx)}P_6O_{24}^{xz-}{}_{(aq)} + n\ H_2O \qquad \textit{Eq. 8}$$

Pour cette première équation, nous avons tenu compte de la quantité d'eau de constitution des phytates. Dans la suite de ce chapitre, par soucis de simplicité, des équations simplifiées seront présentées en omettant l'eau de constitution des phytates. Lorsque l'équilibre est atteint, les concentrations en éléments métalliques et en acide phytique dissouts deviennent stables.

La méthode utilisée pour déterminer ces temps, appelée méthode quasi-statique [355], consiste à suivre la dissolution des phytates métalliques dans l'eau par conductimétrie.

## *1. Protocole opératoire*

Le même protocole opératoire a été mis en place pour la détermination des temps de mise à l'équilibre des cinq phytates métalliques. 0,3 g de phytate fraichement synthétisé (quantité suffisante à la saturation de la solution) ont été introduits dans 50 mL d'eau ultrapure, dans une cellule à double paroi de verre thermostatée à 20 °C ($T_i$ ) par un cryostat Bioblock. La solution a été mise sous agitation magnétique à 400 rpm. Les suivis conductimétriques ont été réalisés à l'aide d'une cellule de conductivité Pt 1000 Metrohm reliée à une unité « *856 conductivity* module » connectée au titrateur automatique Metrohm. La solution a été thermostatée jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique de solubilisation des phytates soit atteint, c'est-à-dire lorsque la conductivité devient stable. Le système est alors chauffé à 30 °C

($T_i$ + 10 °C), puis refroidi à 20°C ($T_i$) en suivant la conductivité de la solution. Dès que l'équilibre de solubilisation est de nouveau atteint, le système est refroidi à 10 °C ($T_i$ - 10 °C) avant d'être réchauffé à 20° C en suivant la conductivité. Le temps à partir duquel la différence de conductivité entre les courbes à 10 °C, 20 °C et 30 °C (représenté par l'écart N et N') devient négligeable ou inférieur à une valeur seuil fixée par l'utilisateur correspond au temps de mise à l'équilibre du précipité. La Figure 12 présente les suivis de conductivité théoriques pour un solide type.

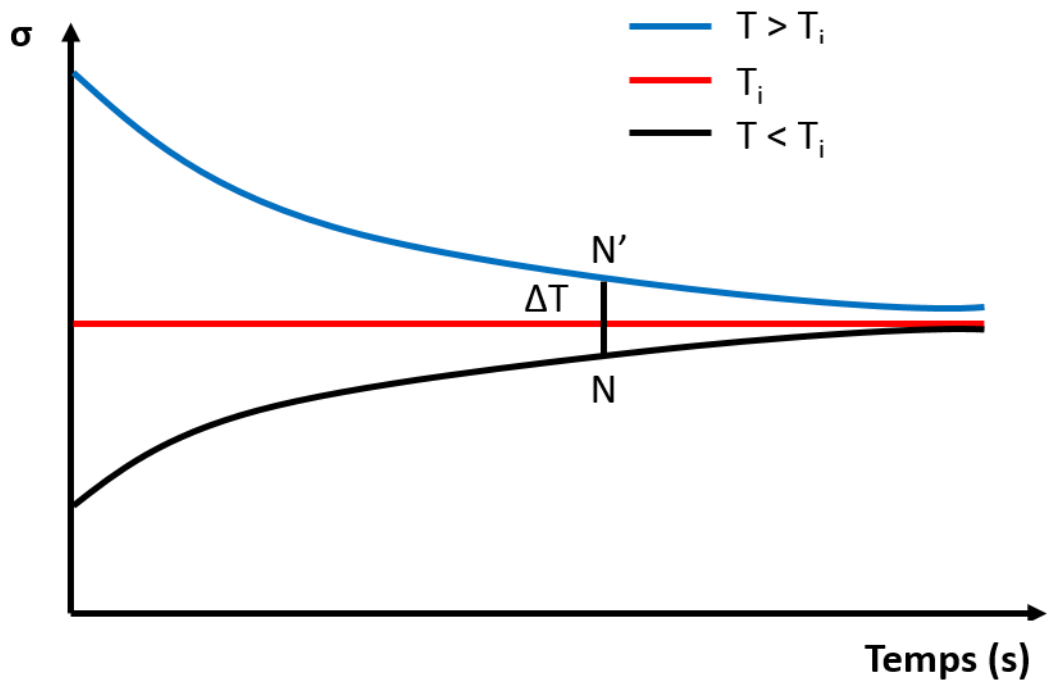



*Figure 12 : suivi conductimétrique théorique – méthode quasi-statique [355]*

## 2. Temps de mise à l'équilibre des phytates métalliques

La Figure 13 présente les suivis conductimétriques obtenus pour la précipitation du phytate de zinc. A partir de 2000 secondes, soit 33,3 minutes, les trois courbes de conductivité en fonction du temps tendent vers la même valeur, ce qui correspond au temps de mise à l'équilibre du phytate de zinc.

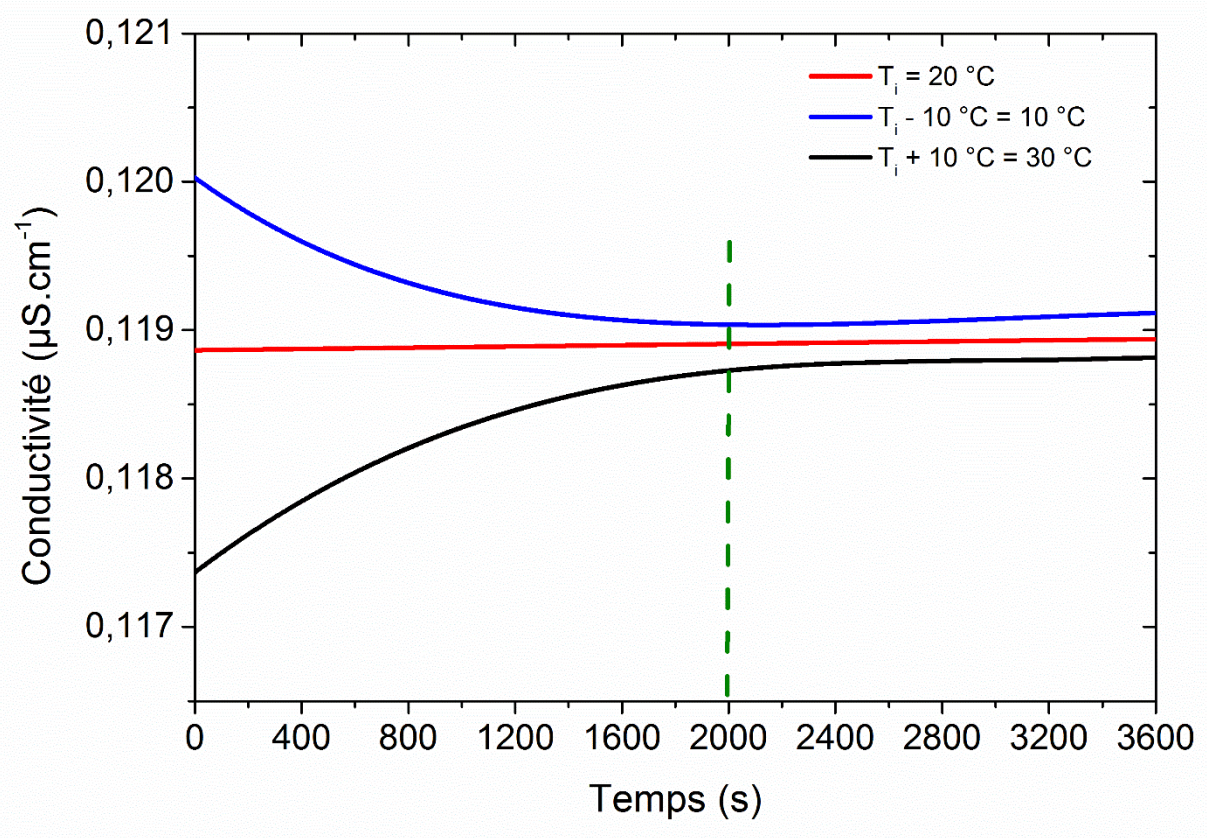



*Figure 13 : suivis conductimétriques de la solubilisation du phytate de zinc*

Généralement (Figure 12), la conductivité de la solution augmente avec l'augmentation de la température car la plupart des solides sont plus solubles à chaud. Cependant, nous pouvons remarquer (Figure 13) que la conductivité du phytate de zinc est plus élevée à froid qu'à chaud. Le phytate de zinc est donc plus soluble à froid. Il s'agit d'une caractéristique atypique qui ne concerne que 10 % des solides. Cette spécificité a également été observée pour les autres phytates métalliques étudiés.

Les mêmes suivis ont été réalisés pour chaque phytate métallique. Les temps de mise à l'équilibre sont de 21,7 minutes pour le phytate de cuivre, de 22 minutes pour le phytate de plomb, de 26,7 minutes pour le phytate de fer et de 30 minutes pour celui d'aluminium.

Ces temps, assez courts, ont donc été appliqués pour la détermination expérimentale des solubilités.

# II) Détermination des solubilités conditionnelles

## *1. Méthode*

Pour déterminer la solubilité des phytates métalliques, nous avons mis en place une méthode simple et rapide : la méthode analytique [356]. Les phytates utilisés pour la détermination de cette grandeur ont été fraichement précipités et non séchés. De plus, nous avons fait le choix de travailler sans tampon de force ionique, couramment utilisé pour la détermination de la solubilité. La force ionique de la solution après filtration a été calculée à partir des concentrations des espèces en solution.

Cinq pulpes de chaque précipité ont été préparées en ajoutant 0,3 g de précipité à 50 mL d'eau pure. Elles ont été maintenues à 20 °C à l'aide de la cellule thermostatée. Une photographie du montage expérimental est présentée en Figure 14.




***Figure 14 : montage expérimental pour la détermination de la solubilité des phytates métalliques***

Les pulpes ont été mélangées avec un agitateur magnétique à 400 $tr.min^{-1}$ durant les temps de mise à l'équilibre déterminés précédemment. Pour limiter les interactions avec le $CO_2$, du parafilm a été utilisé pour « isoler » la cellule. Ensuite, les pulpes ont été filtrées à travers

un filtre à membrane de porosité 0,45 µm. Le pH a été déterminé à l'aide d'une électrode de pH Metrohm et la concentration de chaque cation métallique a été mesurée par ICP.

## 2. *Détermination de la solubilité des phytates métalliques dans l'eau*

En prenant en considération les rapports molaires cation/phytate (x) présentés dans le chapitre 2, ainsi que l'équation de dissolution des phytates dans l'eau (Eq.9), la solubilité conditionnelle au pH d'équilibre peut être calculée à partir des concentrations en cations métalliques ([M]) mesurées par ICP, en $mol.L^{-1}$ (Eq.10).

$$M_xC_6H_{(18-zx)}P_6O_{24\,(s)} \leftrightarrows xM^{z+}{}_{(aq)} + C_6H_{(18-zx)}P_6O_{24}{}^{xz-}{}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 9}$$

$$S = \frac{[M]}{x} \qquad \textit{Eq. 10}$$

Pour chaque phytate métallique, les expériences ont été répétées cinq fois. Le Tableau XXXIV présente les concentrations en cations obtenues expérimentalement, au pH d'équilibre, ainsi que les solubilités conditionnelles en $mol.L^{-1}$ et en $g.L^{-1}$ calculées à partir de ces données pour les cinq phytates métalliques, avec les erreurs relatives pour chaque valeur.

***Tableau XXXIV : solubilités conditionnelles des phytates métalliques dans l'eau, au pH d'équilibre***

| | **pH d'équilibre** | **Concentration en métal ($mol.L^{-1}$)** | **Solubilité ($mol.L^{-1}$)** | **Solubilité ($g.L^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_7H_3\phi_2,30H_2O$ | 3,92 ± 0,02 | $8,60 . 10^{-6}$ ± $0,42 . 10^{-6}$ | $2,46 . 10^{-6}$ ± $0,12 . 10^{-6}$ | $2,74 . 10^{-3}$ ± $0,14 . 10^{-3}$ |
| $Zn_6\phi,6H_2O$ | 6,80 ± 0,03 | $1,28 . 10^{-4}$ ± $0,24 . 10^{-5}$ | $2,14 . 10^{-5}$ ± $0,04 . 10^{-5}$ | $2,42 . 10^{-2}$ ± $0,04 . 10^{-2}$ |
| $Pb_6\phi,10H_2O$ | 4,25 ± 0,04 | $1,55 . 10^{-5}$ ± $0,90 . 10^{-6}$ | $2,59 . 10^{-6}$ ± $0,15 . 10^{-6}$ | $5,36 . 10^{-3}$ ± $0,30 . 10^{-3}$ |
| $Cu_6\phi,8H_2O$ | 6,53 ± 0,02 | $1,38 . 10^{-6}$ ± $0,18 . 10^{-6}$ | $2,31 . 10^{-6}$ ± $0,03 . 10^{-6}$ | $2,71 . 10^{-3}$ ± $0,04 . 10^{-3}$ |
| $Al_3H_3\phi,7H_2O$ | 3,52 ± 0,01 | $8,90 . 10^{-6}$ ± $0,75 . 10^{-6}$ | $2,97 . 10^{-6}$ ± $0,25 . 10^{-6}$ | $2,55 . 10^{-3}$ ± $0,21 . 10^{-3}$ |

Les résultats des cinq essais pour les différents phytates métalliques sont très répétables, que ce soit pour le pH ou pour les valeurs de solubilité, avec une erreur moyenne de 5 %.

Les solubilités des différents solides dans l'eau sont donc très faibles, de l'ordre de $2.10^{-6}$ mol.L$^{-1}$, sauf pour le phytate de zinc qui est dix fois plus soluble.

## III) Calcul des produits de solubilité

Nous avons ensuite calculé les coefficients de réaction des phytates et des cations métalliques ainsi que leur produit de solubilité conditionnelle dans le but de déterminer le produit de solubilité de chaque phytate métallique.

La réaction simplifiée (en ne considérant pas les molécules d'eau de constitution) correspondant à l'équilibre de solubilité du phytate métallique dans l'eau est (Eq.9) :

$$M_xC_6H_{(18-zx)}P_6O_{24\,(s)} \leftrightarrows xM^{z+}{}_{(aq)} + C_6H_{(18-zx)}P_6O_{24}{}^{xz-}{}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 9}$$

Dans ce cas, le produit de solubilité $K_s$ est donné par (Eq.11) :

$$K_s = (a_M{}^{z+})^x(a_\phi{}^{xz-}) \qquad \textit{Eq. 11}$$

$a_M{}^{z+}$ et $a_\phi{}^{xz-}$ sont les coefficients d'activité du cation métallique et des phytates qui peuvent être calculés selon l'équation suivante (Eq.12) :

$$a_i = \gamma_i C_i \qquad \textit{Eq. 12}$$

$C_i$ et $\gamma_i$ sont respectivement la concentration molaire (mol.L$^{-1}$) et le coefficient d'activité de l'élément i, de charge $z_i$. Pour des forces ioniques inférieures à $10^{-2}$ mol.L$^{-1}$, les coefficients d'activité peuvent être calculés selon l'équation de Debye-Hückel [357] (Eq.13) :

$$\log \gamma_i = -0.5\, z_i^2 \sqrt{I} \qquad \textit{Eq. 13}$$

I est la force ionique en mol.L$^{-1}$. Celle-ci n'a pas été fixée au cours des mesures de solubilité. Elle a été calculée dans chaque cas d'après les concentrations mesurées selon la relation (Eq.14) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n C_i Z_i^2 \qquad \textit{Eq. 14}$$

Dans l'eau pure, en introduisant l'équation 11 dans l'équation 10, le produit de solubilité peut s'écrire (Eq.15) :

$$K_s = (\gamma_M{}^{z+})^x (\gamma_\phi{}^{xz-}) [M^{z+}]^x [\phi^{xz-}] \qquad \textit{Eq. 15}$$

En fonction du pH, les phytates et les cations métalliques peuvent se trouver sous différentes formes acido-basiques et/ou complexées. Les valeurs de pK$_a$ de l'acide phytique obtenues par Marolt *et al* [338] sont rappelées dans le Tableau XXXV.

***Tableau XXXV : pKa de l'acide phytique à 25 °C par Marolt et al [338]***

| Milieu | $LH_{12}/LH_{11}$ | $LH_{11}/LH_{10}$ | $LH_{10}/LH_9$ | $LH_9/LH_8$ | $LH_8/LH_7$ | $LH_7/LH_6$ | $LH_6/LH_5$ | $LH_5/LH_4$ | $LH_4/LH_3$ | $LH_3/LH_2$ | $LH_2/LH$ | LH/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 mol.L$^{-1}$ NaCl | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | 1,92 | 2,73 | 4,96 | 6,23 | 7,95 | 9,4 | 9,3 | 9,6 |

Le Tableau XXXVI présente les valeurs des constantes d'acidité pour les différents cations métalliques.

***Tableau* XXXVI *: constantes d'acidité des cations métalliques (pKa) [358]***

| | $pK_{a1}$ $M^{z+}/MOH^{z-1+}$ | $pK_{a2}$ $MOH^{z-1+}/M(OH)_2{}^{z-2+}$ | $pK_{a3}$ $M(OH)_2{}^{z-2+}/M(OH)_3{}^{z-3+}$ | $pK_{a4}$ $M(OH)_3{}^{z-3+}/M(OH)_4{}^{z-4+}$ |
|---|---|---|---|---|
| $Zn^{2+}$ | 8,997 | 8,797 | 10,297 | 12,397 |
| $Cu^{2+}$ | 7,497 | 8,697 | 10,685 | 13,101 |
| $Pb^{2+}$ | 7,597 | 9,497 | 10,997 | 11,608 |
| $Al^{3+}$ | 4,997 | 5,097 | 6,697 | 5,897 |
| $Fe^{3+}$ | 2,187 | 2,407 | 7,966 | 9,028 |

Les différentes formes acido-basiques des phytates peuvent former des complexes avec les cations étudiés. Les constantes de formation de ces complexes sont présentées dans le Tableau XXXVII.

***Tableau* XXXVII *: constantes de formation des complexes entre les phytates et les cations métalliques étudiés log(β) [326,342]***

| | $[M(H_2\phi)]^{12-z-2-}$ | $[M(H_3\phi)]^{12-z-3-}$ | $[M(H_4\phi)]^{12-z-4-}$ | $[M(H_5\phi)]^{12-z-5-}$ | $[M(H_6\phi)]^{12-z-6-}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Zn^{2+}$ | | 11,3 | 10,3 | 8,5 | 6,9 |
| $Cu^{2+}$ | | 13,5 | 12,2 | 9,1 | 5,7 |
| $Pb^{2+}$ | 9,0 | 7,4 | 6,0 | 4,5 | 3,2 |
| $Al^{3+}$ | 23,7 | 20,1 | 16,4 | 12,2 | 8,5 |
| $Fe^{3+}$ | 19,2 | 18,2 | 12,7 | 9,0 | |

En considérant toutes les formes acido-basiques et complexées des cations métalliques et des phytates, on définit le produit de solubilité conditionnelle (Eq.16) :

$$K_s^{cond} = (\gamma_M)^x (\gamma_\phi) [M^z]^x [\phi] \qquad \textit{Eq. 16}$$

$[M^z]$ correspond à la somme des concentrations de toutes les formes acido-basiques et complexées du cation métallique et $[\phi]$ correspond à celle des différentes formes de l'acide phytique.

Le produit de solubilité peut alors s'écrire (Eq.17) :

$$K_s = \frac{K_s^{cond}}{\alpha_M{}^x \alpha_\phi} \qquad \textit{Eq. 17}$$

$\alpha_M$ et $\alpha_\phi$ correspondent respectivement aux coefficients de réaction du cation métallique et de l'acide phytique. Ces coefficients sont calculés en fonction de la forme sous laquelle l'espèce est engagée dans le précipité. D'après les formules des précipités, les phytates peuvent être sous différentes formes acido-basiques alors que le métal est toujours engagé dans le précipité sous la forme $M^{z+}$

De manière générale, ces coefficients (α) peuvent s'écrire selon les équations (Eq.18, Eq.19) :

$$\alpha_M = \frac{[M^Z]}{[M^{z+}]} = 1 + \frac{[MOH^{Z-1+}]}{[M^{z+}]} + \frac{[M(OH)_2^{Z-2+}]}{[M^{z+}]} + \ldots + \frac{[M(OH)_n^{z-n+}]}{[M^{z+}]} + \frac{[M(H_2\phi)^{12-z-2-}]}{[M^{z+}]} + \ldots + \frac{[M(H_6\phi)^{12-z-6-}]}{[M^{z+}]} \quad \textit{Eq. 18}$$

$$\alpha_\phi = \frac{[\phi]}{[C_6H_{18}P_6O_{24}]} = 1 + \frac{[C_6H_{17}P_6O_{24}^-]}{[C_6H_{18}P_6O_{24}]} + \frac{[C_6H_{16}P_6O_{24}^{2-}]}{[C_6H_{18}P_6O_{24}]} + \ldots + \frac{[C_6H_6P_6O_{24}^{12-}]}{[C_6H_{18}P_6O_{24}]} + \frac{[M(H_2\phi)^{12-z-2-}]}{[C_6H_{18}P_6O_{24}]} + \ldots + \frac{[M(H_6\phi)^{12-z-6-}]}{[C_6H_{18}P_6O_{24}]} \quad \textit{Eq. 19}$$

Ces coefficients de réaction sont calculés à l'aide du logiciel HYSS. Ce logiciel permet de déterminer la répartition des espèces en fonction du pH. A partir de cette répartition, les coefficients ont été calculés à l'aide du logiciel Origin [359].

## *1. Produit de solubilité du phytate de zinc*

L'équation de solubilisation du phytate de zinc dans l'eau est la suivante (Eq.20) :

$$Zn_6C_6H_6P_6O_{24\,(s)} \quad \leftrightarrows \quad 6\ Zn^{2+}{}_{(aq)} + C_6H_6P_6O_{24}{}^{12-}{}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 20}$$

Lors de la dissolution d'une mole de phytate de zinc, six moles de $Zn^{2+}$ sont produites pour une de phytate. Une seule des six moles de zinc peut être engagée dans un complexe avec les phytates. Les Figures 15 et 16 présentent respectivement les diagrammes de répartition des formes du zinc et des phytates. Ces diagrammes de répartition ont été obtenus par le logiciel HYSS en considérant un nombre de moles six fois plus important de zinc que de phytate (feuille de calcul en Annexe IV). Pour établir le diagramme de répartition des phytates, les quatre premières acidités de l'acide phytique ont été considérées comme fortes.

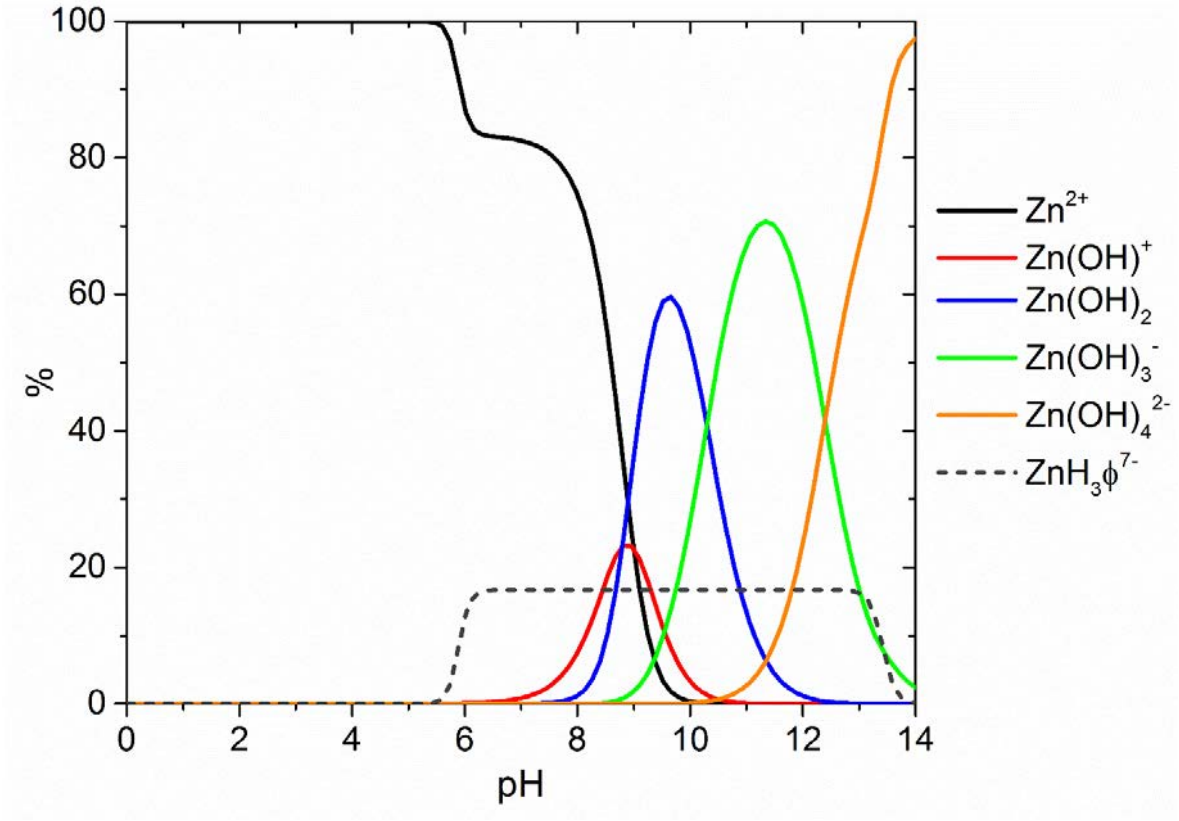



*Figure 15 : diagramme de répartition des formes du zinc en fonction du pH*

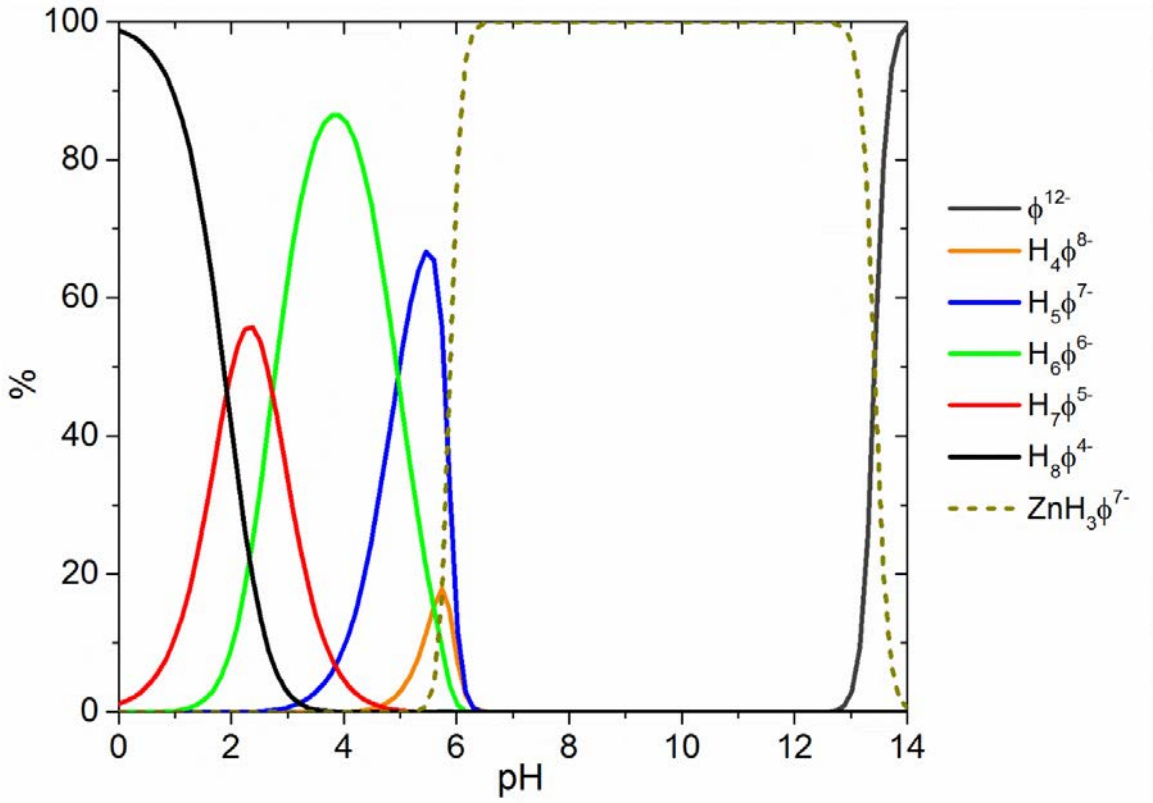



*Figure 16 : diagramme de répartition des formes du phytate en fonction du pH en présence de zinc*

Le Tableau XXXVIII présente les formes majoritaires du phytate et du zinc, au pH d'équilibre à partir des Figures 15 et 16.

***Tableau XXXVIII : répartition molaire des formes du zinc et de l'acide phytique au pH d'équilibre***

| **pH** | **Répartition des formes de l'acide phytique %** | **Répartition des formes du zinc %** | | |
|---|---|---|---|---|
| | $[Zn(H_3\phi)]^{7-}$ | $Zn^{2+}$ | $Zn(OH)^{+}$ | $[Zn(H_3\phi)]^{7-}$ |
| 6,8 | 100 | 82,7 | 0,6 | 16,7 |

Au pH d'équilibre, tous les phytates sont engagés dans un complexe avec le zinc. Pour le zinc, 1/6$^{ème}$ du nombre de moles de cation métallique se trouvent sous forme complexée par les phytates et le reste est majoritairement sous la forme $Zn^{2+}$.

La force ionique de la solution à ce pH peut être calculée selon l'équation (Eq.21) :

$$I = \frac{1}{2}(2^2\,[Zn^{2+}] + 1^2\,[Zn(OH)^{+}] + 7^2\,[Zn(H_3\phi)]^{7-}] + 7^2\,[Zn(H_3\phi)]^{7-}])$$

***Eq. 21***

$$= \frac{1}{2}\left((2^2\,\frac{82,7}{100} + 1^2\,\frac{0,6}{100} + 7^2\,\frac{16,7}{100})\,[Zn^{II}] + 7^2\,[\phi]\right) = 1,26\,.\,10^{-3}\ mol.L^{-1}$$

$[Zn^{II}]$ correspond à la concentration en zinc mesurée en ICP au cours des mesures de solubilité. Les coefficients d'activité pour le zinc et le phytate ont été calculés, avec les équations 22 et 23 :

$$\log \gamma_{Zn} = -\,0.5\,(2^2\,\frac{82,7}{100} + 1^2\,\frac{0,6}{100} + 7^2\,\frac{16,7}{100})\,\sqrt{I} \qquad \textit{Eq. 22}$$

$$\log \gamma_{\phi} = -\,0.5\,(7^2)\,\sqrt{I} \qquad \textit{Eq. 23}$$

Le produit de solubilité conditionnelle est calculé selon l'équation (Eq.24) :

$$K_s^{cond} = (\gamma_{Zn})^6(\gamma_{\phi})[\,Zn^{II}]^6[\phi] = 7,57\,.\,10^{-31} \qquad \textit{Eq. 24}$$

La forme totalement déprotonnée de l'acide phytique est engagée dans le précipité. Son coefficient de réaction peut s'écrire (Eq.25) :

$$\alpha_{\phi} = \frac{[\phi]}{[\phi^{12-}]} = \frac{[\phi^{12-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[H\phi^{11-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[H_2\phi^{10-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[H_3\phi^{9-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[H_4\phi^{8-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[H_5\phi^{7-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[H_6\phi^{6-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[H_7\phi^{5-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[H_8\phi^{4-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[Zn(H_3\phi)^{7-}]}{[\phi^{12-}]}$$
$$+ \frac{[Zn(H_4\phi)^{6-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[Zn(H_5\phi)^{5-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[Zn(H_6\phi)^{4-}]}{[\phi^{12-}]} = \frac{[\phi^{12-}]}{[\phi^{12-}]} + \frac{[Zn(H_3\phi)^{7-}]}{[\phi^{12-}]} = 1 + \frac{0{,}10}{6{,}37 \cdot 10^{-15}} = 1{,}57 \cdot 10^{13} \qquad \textit{Eq. 25}$$

Le coefficient de réaction pour le zinc est défini par l'équation (Eq.26) :

$$\alpha_{Zn} = \frac{[Zn^{II}]}{[Zn^{2+}]} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(OH)^{+}]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(OH)_2]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(OH)_3^{-}]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(H_3\phi)^{7-}]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(H_4\phi)^{6-}]}{[Zn^{2+}]}$$
$$+ \frac{[Zn(H_5\phi)^{5-}]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(H_6\phi)^{4-}]}{[Zn^{2+}]} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(OH)^{+}]}{[Zn^{2+}]} + \frac{[Zn(H_3\phi)^{7-}]}{[Zn^{2+}]} = 1 + \frac{0{,}006}{0{,}50} + \frac{0{,}10}{0{,}50} = 1{,}21 \qquad \textit{Eq. 26}$$

Le produit de solubilité peut alors être calculé selon l'équation (Eq.27) :

$$K_s = \frac{K_s^{cond}}{\alpha_{Zn}^{6}\, \alpha_{\phi}} = \frac{7{,}57 \cdot 10^{-31}}{1{,}21^{6} \times 1{,}57 \cdot 10^{13}} = 1{,}54 \cdot 10^{-44} \qquad \textit{Eq. 27}$$

## *2. Produit de solubilité du phytate de cuivre*

L'équation de solubilisation du phytate de cuivre dans l'eau est la suivante (Eq.28) :

$$Cu_6C_6H_6O_6P_{24\,(s)} \quad \leftrightarrows \quad 6\ Cu^{2+}{}_{(aq)} + C_6H_6P_6O_{24}{}^{12-}{}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 28}$$

Pour le phytate de cuivre, le rapport stœchiométrique entre le cuivre et les phytates est également de six. Le calcul effectué est donc le même que pour le phytate de zinc. Les Figures 17 et 18 présentent respectivement les diagrammes de répartition des formes du cuivre et de l'acide phytique.

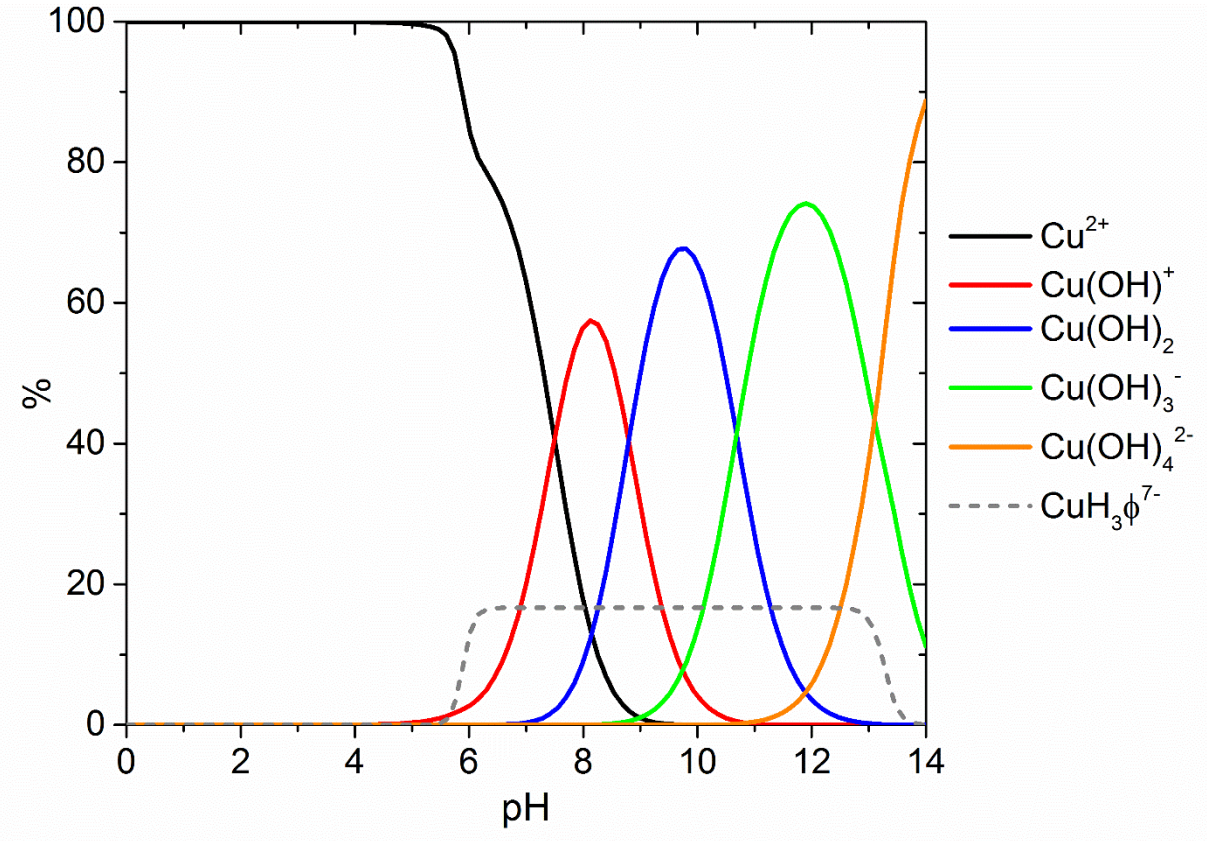



*Figure 17 : diagramme de répartition des formes du cuivre en fonction du pH*

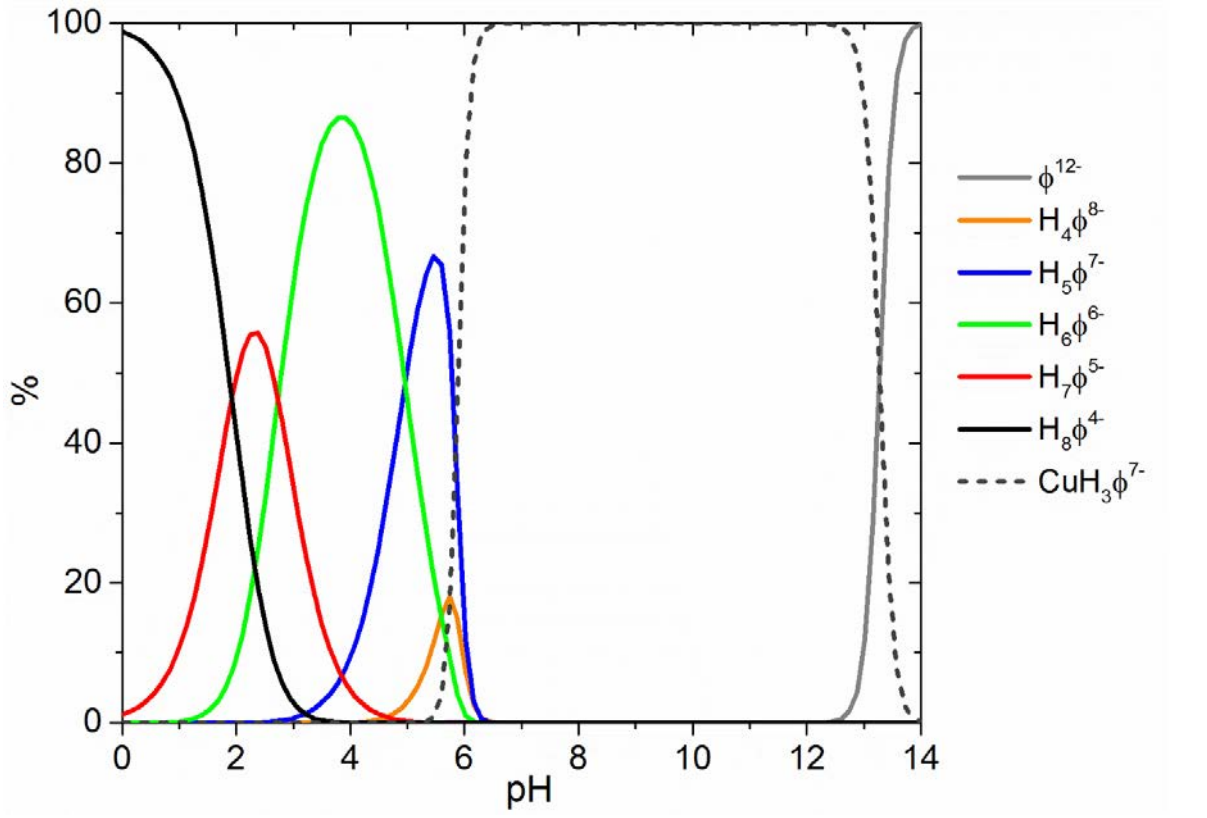



*Figure 18 : diagramme de répartition des formes de l'acide phytique en fonction du pH en présence de cuivre*

Le Tableau XXXIX présente la répartition des formes du cuivre et de l'acide phytique au pH d'équilibre mesuré.

***Tableau XXXIX : répartition molaire des formes du cuivre et de l'acide phytique au pH d'équilibre***

| **pH** | **Répartition des formes de l'acide phytique %** | **Répartition des formes du cuivre %** | | |
|---|---|---|---|---|
| | $[Cu(H_3\phi)]^{7-}$ | $Cu^{2+}$ | $Cu(OH)^{+}$ | $[Cu(H_3\phi)]^{7-}$ |
| 6,5 | 100 | 74,3 | 9 | 16,7 |

Les calculs de la force ionique, du produit de solubilité conditionnelle, des coefficients de réaction et du produit de solubilité sont identiques aux calculs réalisés pour le phytate de zinc et sont présentés dans les équations suivantes (Eq.29-33) :

$$I = \frac{1}{2}\left((2^2 \frac{74,3}{100} + 1^2 \frac{9}{100} + 7^2 \frac{16,7}{100})\,[Cu^{II}] + 7^2\,[\phi]\right) = 1,34 \,.\, 10^{-4}\ mol.L^{-1} \qquad \textit{Eq. 29}$$

$$K_s^{cond} = (\gamma_{Cu})^6(\gamma_\phi)[\,Cu^{II}]^6[\phi] = 3,36 \,.\, 10^{-36} \qquad \textit{Eq. 30}$$

$$\alpha_\phi = \frac{[\phi]}{[C_6H_6P_6O_{24}{}^{12-}]} = 1,41 \,.\, 10^{13} \qquad \textit{Eq. 31}$$

$$\alpha_{Cu} = \frac{[Cu^{II}]}{[Cu^{2+}]} = 1,34 \qquad \textit{Eq. 32}$$

$$K_s = \frac{K_s^{cond}}{(\alpha_{Cu})^6\,\alpha_\phi} = \frac{3,36 \,.\, 10^{-36}}{1,34^6 \text{ x } 1,41 \,.\, 10^{13}} = 4,11 \,.\, 10^{-50} \qquad \textit{Eq. 33}$$

## *3. Produit de solubilité du phytate de plomb*

L'équation de solubilisation du phytate de plomb dans l'eau est la suivante (Eq.34) :

$$Pb_6C_6H_6O_6P_{24\,(s)} \quad \leftrightarrows \quad 6\ Pb^{2+}{}_{(aq)} + C_6H_6P_6O_{24}{}^{12-}{}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 34}$$

Comme pour les cas précédents, au maximum 1/6$^{ème}$ du plomb peut être engagé dans un complexe avec les phytates. Les Figures 19 et 20 présentent les répartitions des formes acido-basiques du plomb et de l'acide phytique en fonction du pH.

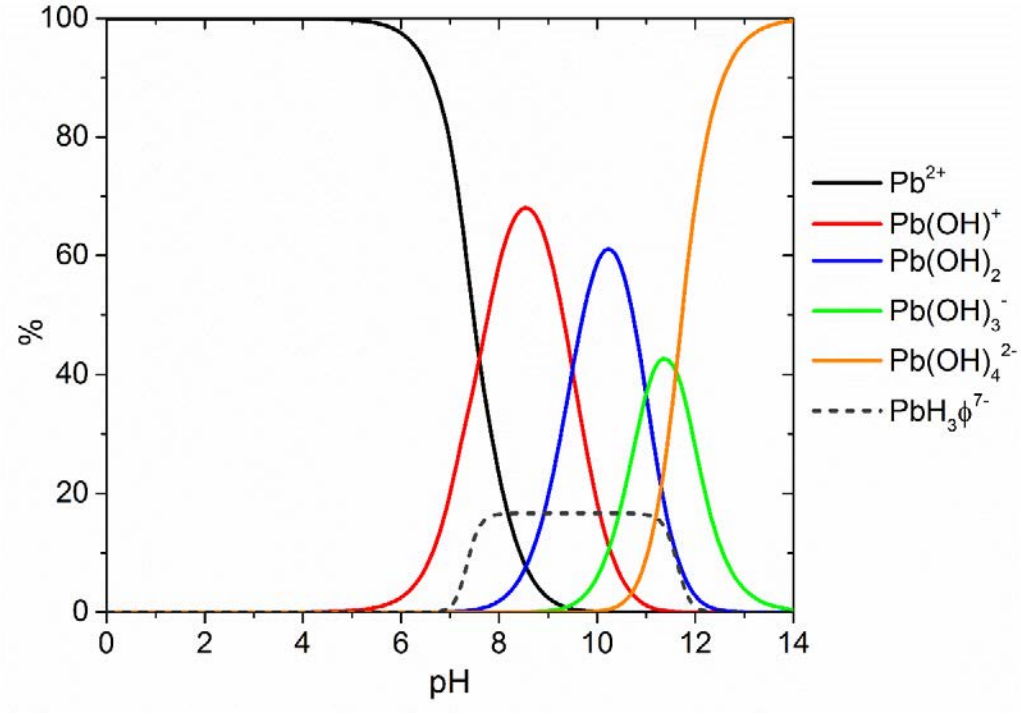



*Figure 19 : diagramme de répartition des formes du plomb en fonction du pH*

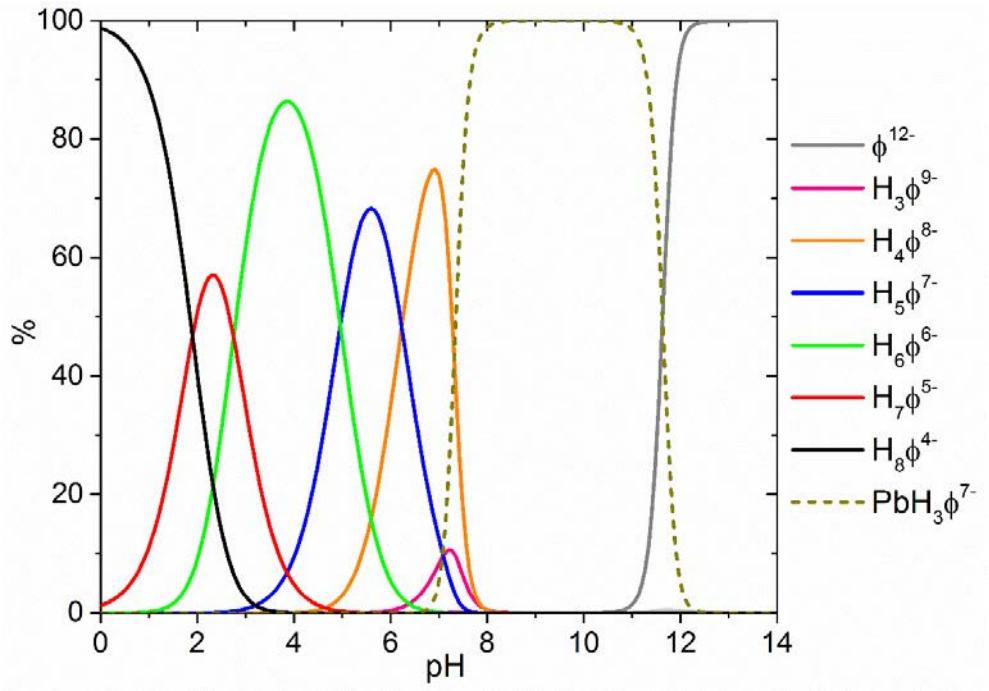



*Figure 20 : diagramme de répartition des formes des phytates en fonction du pH en présence de plomb*

Le Tableau XL présente la répartition des formes acido-basiques du plomb et de l'acide phytique au pH d'équilibre.

***Tableau XL : répartition molaire des formes du plomb et de l'acide phytique au pH d'équilibre***

| **pH** | **Répartition des formes de l'acide phytique %** | | | | **Répartition des formes du plomb %** |
|---|---|---|---|---|---|
| | $H_7\phi^{5-}$ | $H_6\phi^{6-}$ | $H_5\phi^{7-}$ | $H_4\phi^{8-}$ | $Pb^{2+}$ |
| 4,3 | 2,4 | 80,9 | 16,5 | 0,2 | 100 |

A partir des données du Tableau XL, la force ionique de la solution à l'équilibre a été calculée (Eq.35) :

$$I = \frac{1}{2}\left((2^2\,[Pb^{II}] + (5^2\,\frac{2,4}{100} + 6^2\,\frac{80,9}{100} + 7^2\,\frac{16,5}{100} + 8^2\,\frac{0,2}{100})\,[\phi]\right) = 7,81 \,.\, 10^{-5}\ mol.L^{-1} \qquad \textit{Eq. 35}$$

Le produit de solubilité conditionnelle, les coefficients de réaction et le produit de solubilité ont été calculés de manière identique à celle utilisée dans le cas du phytate de zinc et de cuivre (Eq.36-39) :

$$K_s^{cond} = (\gamma_{Pb})^6(\gamma_\phi)[\,Pb^{II}]^6[\phi] = 1,93 \,.\, 10^{-35} \qquad \textit{Eq. 36}$$

$$\alpha_\phi = \frac{[\phi]}{[C_6H_6P_6O_{24}{}^{12-}]} = 8,20 \,.\, 10^{21} \qquad \textit{Eq. 37}$$

$$\alpha_{Pb} = \frac{[Pb^{II}]}{[Pb^{2+}]} = 1,00 \qquad \textit{Eq. 38}$$

$$K_s = \frac{K_s^{cond}}{\alpha_{Pb}{}^6\ \alpha_\phi} = \frac{1,93 \,.\, 10^{-35}}{1,00^6 \text{ x } 8,20 \,.\, 10^{21}} = 9,26 \,.\, 10^{-50} \qquad \textit{Eq. 39}$$

## *4. Produit de solubilité du phytate d'aluminium*

L'équation de solubilisation du phytate d'aluminium dans l'eau est la suivante (Eq.40) :

$$Al_3C_6H_9O_6P_{24\,(s)} \quad \leftrightarrows \quad 3\ Al^{3+}{}_{(aq)} + C_6H_9O_6P_{24}{}^{9-}{}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 40}$$

Le rapport molaire $Al^{III}/\phi$ est de 3, trois fois plus d'aluminium que de phytate est produit lors de la solubilisation du phytate d'aluminium. Les Figures 21 et 22 présentent les diagrammes de répartition des formes de l'aluminium et des phytates.

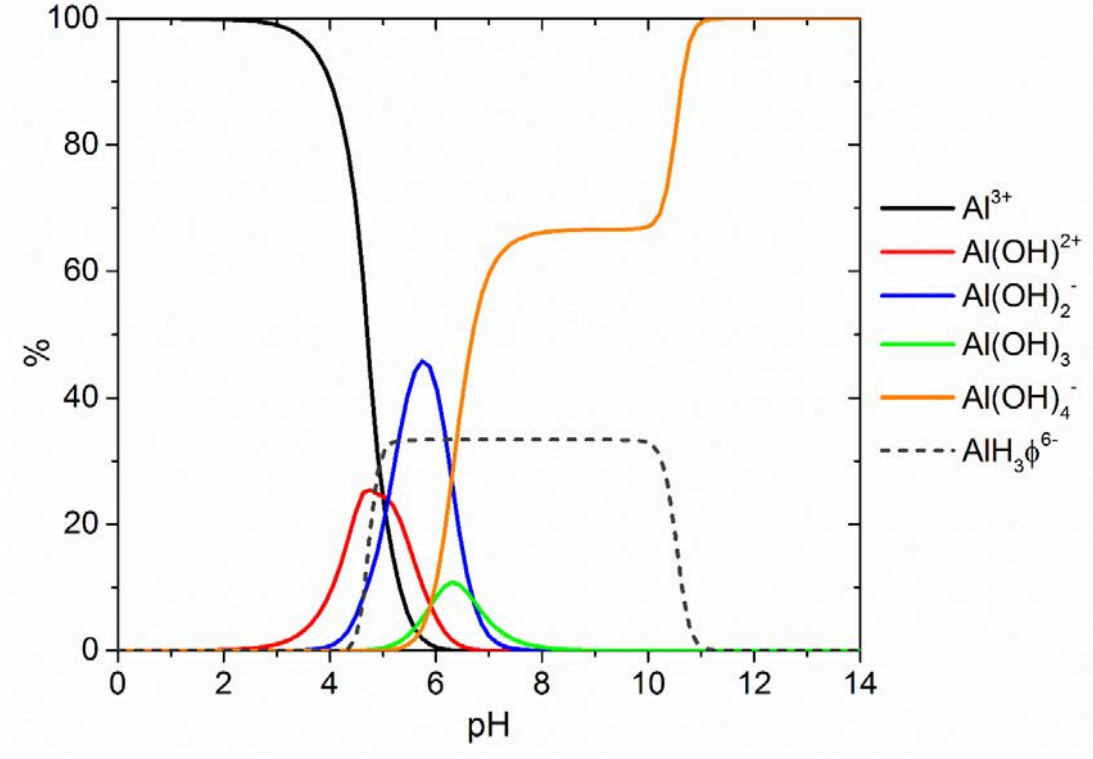



*Figure 21 : diagramme de répartition des formes de l'aluminium en fonction du pH*

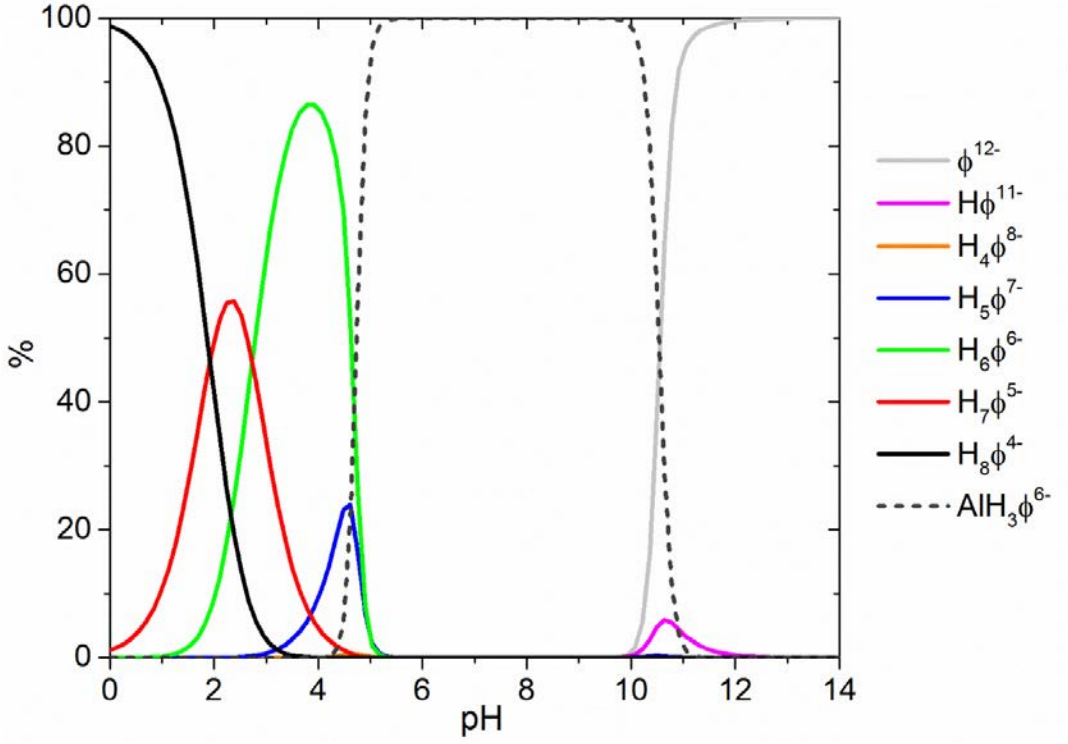



*Figure 22 : diagramme de répartition des formes de l'acide phytique en fonction du pH en présence d'aluminium*

Au pH d'équilibre mesuré, l'acide phytique et l'aluminium ne forment pas de complexes ; ils sont donc sous leurs différentes formes acido-basiques, présentées dans le Tableau XLI.

***Tableau XLI : répartition molaire des formes de l'aluminium et de l'acide phytique au pH d'équilibre***

| **pH** | **Répartition de forme de l'acide phytique %** | | | | **Répartition des formes de l'aluminium %** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_8\phi^{4-}$ | $H_7\phi^{5-}$ | $H_6\phi^{6-}$ | $H_5\phi^{7-}$ | $Al^{3+}$ | $Al(OH)^{2+}$ | $Al(OH)_2^{+}$ |
| 3,5 | 7,0 | 56,9 | 35,9 | 0,1 | 96,7 | 3,2 | 0,1 |

La force ionique associée au pH d'équilibre peut être calculée par l'équation (Eq.41) :

$$I = \frac{1}{2}\left((3^2\,\frac{96,7}{100} + 2^2\,\frac{3,2}{100} + 1^2\,\frac{0,1}{100})\,[Al^{III}] + (4^2\,\frac{7,0}{100} + 5^2\,\frac{56,9}{100} + 6^2\,\frac{35,9}{100} + 7^2\,\frac{0,1}{100})\,[\phi]\right) = 7,38 \,.\, 10^{-5}\ mol.L^{-1} \qquad \textit{Eq. 41}$$

Les expressions des coefficients d'activité des constituants du phytate d'aluminium sont données par les équations (Eq.42) et (Eq.43) :

$$\log \gamma_{Al} = -\,0.5\,(3^2\,\frac{96,7}{100} + 2^2\,\frac{3,2}{100} + 1^2\,\frac{0,1}{100})\,\sqrt{I} \qquad \textit{Eq. 42}$$

$$\log \gamma_{\phi} = -\,0.5\,(4^2\,\frac{7,0}{100} + 5^2\,\frac{56,9}{100} + 6^2\,\frac{35,9}{100} + 7^2\,\frac{0,1}{100})\,\sqrt{I} \qquad \textit{Eq. 43}$$

A partir de ces données, le produit de solubilité conditionnelle peut être calculé selon l'équation (Eq.44) :

$$K_s^{cond} = (\gamma_{Al})^3(\gamma_{\phi})[Al^{III}]^3[\phi] = 1,18 \,.\, 10^{-21} \qquad \textit{Eq. 44}$$

La forme $H_3\phi^{9-}$ est l'espèce constitutive du phytate d'aluminium. Son coefficient de réaction peut alors s'écrire (Eq.45) :

$$\alpha_{H3\phi} = \frac{[\phi]}{[C_6H_9P_6O_{24}{}^{9-}]} = 4,18 \,.\, 10^{14} \qquad \textit{Eq. 45}$$

Le coefficient de réaction pour le cation métallique est défini par l'équation (Eq.46) :

$$\alpha_{Al} = \frac{[Al^{III}]}{[Al^{3+}]} = 1{,}55 \qquad \textit{Eq. 46}$$

Le produit de solubilité du phytate d'aluminium peut alors être calculé selon l'équation (Eq.47) :

$$K_s = \frac{K_s^{cond}}{\alpha_{Al}^3 \ \alpha_{H3\phi}} = \frac{1{,}18 \,.\, 10^{-21}}{1{,}55^3 \text{ x } 4{,}18 \,.\, 10^{14}} = 7{,}64 \,.\, 10^{-37} \qquad \textit{Eq. 47}$$

## *5. Solubilité conditionnelle du phytate de fer*

Le phytate de fer est le cas le plus compliqué, étant donné que le rapport molaire fer/phytate est de 3,5. Pour simplifier les différents calculs, la formule $Fe_{3,5}\phi{,}15H_2O$ a été considérée. L'équation de solubilisation simplifiée de ce phytate dans l'eau est alors la suivante (Eq.48) :

$$Fe_{3,5}C_6H_{7,5}P_6O_{24\,(s)} \quad \leftrightarrows \quad 3{,}5\ Fe^{3+}{}_{(aq)} + C_6H_{7,5}P_6O_{24}{}^{10,5-}{}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 48}$$

Les Figures 23 et 24 représentent les diagrammes de répartition des formes du fer et de l'acide phytique.

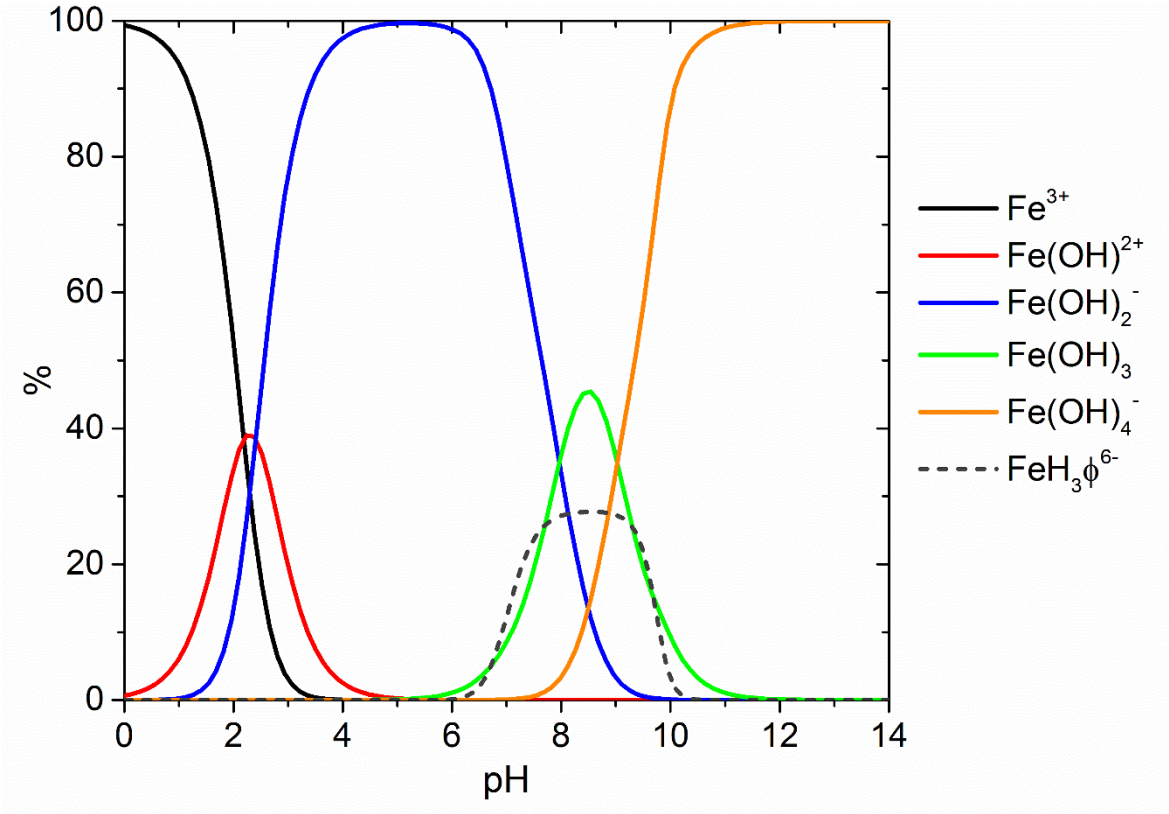



*Figure 23 : diagramme de répartition des formes du fer en fonction du pH*

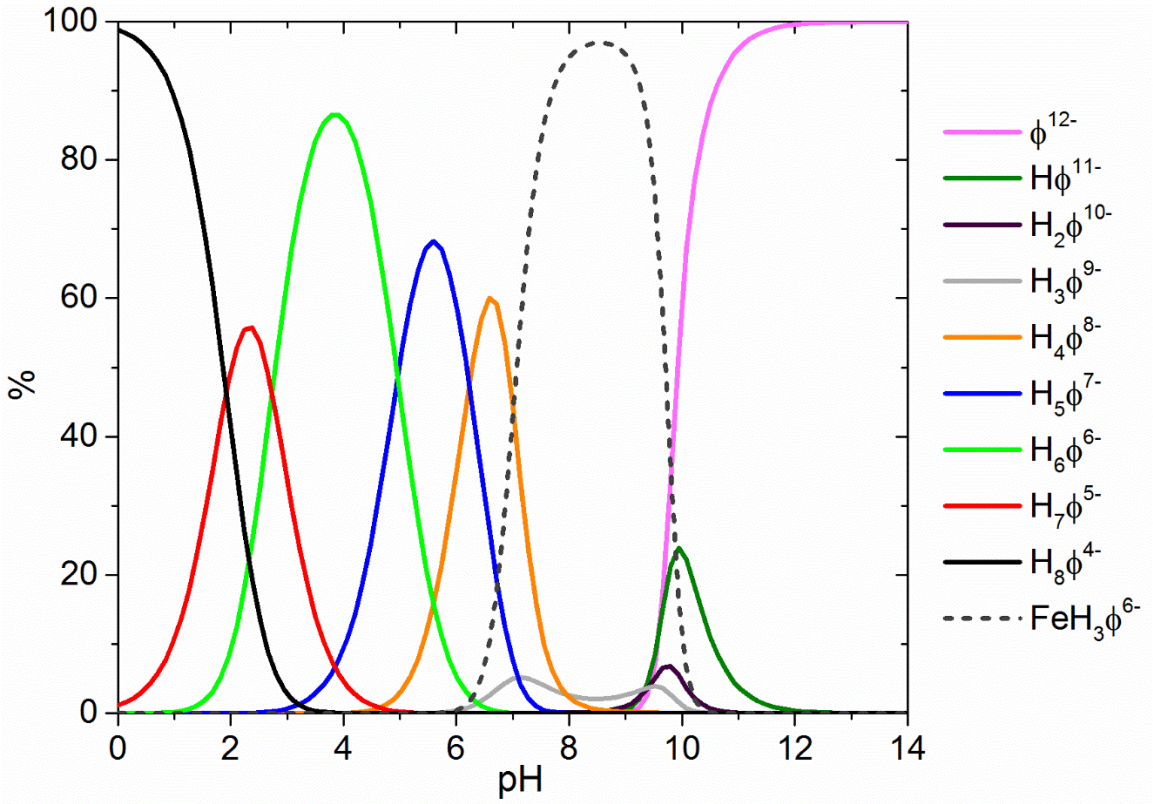



*Figure 24 : diagramme de répartition des formes de l'acide phytique en fonction du pH en présence de fer*

Au pH d'équilibre du phytate de fer, le fer et l'acide phytique se trouvent sous leurs différentes formes acido–basiques, présentées dans le Tableau XLII.

***Tableau XLII : répartition molaire des formes du fer et de l'acide phytique au pH d'équilibre***

| **pH** | **Répartition des formes de l'acide phytique %** | | | | **Répartition des formes du fer %** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_8\phi^{4-}$ | $H_7\phi^{5-}$ | $H_6\phi^{6-}$ | $H_5\phi^{7-}$ | $Fe^{3+}$ | $Fe(OH)^{2+}$ | $Fe(OH)_2^{+}$ |
| 3,9 | 1,8 | 37,8 | 59,9 | 0,5 | 0,1 | 3 | 97 |

La force ionique à ce pH peut être calculée par l'équation (Eq.49) :

$$I = \frac{1}{2}\left((3^2\,\frac{0,1}{100} + 2^2\,\frac{3}{100} + 1^2\,\frac{97}{100})\,[Fe^{III}] + (4^2\,\frac{1,8}{100} + 5^2\,\frac{37,8}{100} + 6^2\,\frac{59,9}{100} + 7^2\,\frac{0,5}{100})\,[\phi]\right) = 8,30\,.\,10^{-5}\ mol.L^{-1} \qquad \textit{Eq. 49}$$

Les coefficients d'activité pour le fer et le phytate ont ensuite pu être calculés selon les équations (Eq.50 et Eq.51) :

$$\log \gamma_{Fe} = -\,0.5\,(3^2\,\frac{0,1}{100} + 2^2\,\frac{3}{100} + 1^2\,\frac{97}{100})\,\sqrt{I} \qquad \textit{Eq. 50}$$

$$\log \gamma_{\phi} = -\,0.5\,(4^2\,\frac{1,8}{100} + 5^2\,\frac{37,8}{100} + 6^2\,\frac{59,9}{100} + 7^2\,\frac{0,5}{100})\,\sqrt{I} \qquad \textit{Eq. 51}$$

Le produit de solubilité conditionnelle peut alors être calculé selon l'équation (Eq.52) :

$$K_s^{cond} = (\gamma_{Fe})^{3,5}(\gamma_{\phi})[Fe^{III}]^{3,5}[\phi] = 3,33\,.\,10^{-24} \qquad \textit{Eq. 52}$$

La forme $H_{1,5}\phi^{10,5-}$ est la forme des phytates engagés dans le phytate de fer. Le coefficient de réaction de l'acide phytique peut alors s'écrire (Eq.53) :

$$\alpha_{H1,5\phi} = \frac{[\phi]}{[C_6H_{7,5}P_6O_{24}^{10,5-}]} = 8,40\,.\,10^{12} \qquad \textit{Eq. 53}$$

Le coefficient de réaction pour le cation métallique est défini par l'équation (Eq.54) :

$$\alpha_{Fe} = \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{3+}]} = 2{,}54 \cdot 10^{3} \qquad \textit{Eq. 54}$$

Le produit de solubilité peut alors être calculé selon l'équation (Eq.55) :

$$K_s = \frac{K_s^{cond}}{(\alpha_{Fe})^{3,5}\,(\alpha_{H1,5\phi})} = \frac{3{,}33 \cdot 10^{-24}}{(2{,}54 \cdot 10^{3})^{3,5} \times 8{,}40 \cdot 10^{12}} = 4{,}80 \cdot 10^{-49} \qquad \textit{Eq. 55}$$

## 6. *Produits de solubilité des différents phytates métalliques*

Les valeurs des forces ioniques, des coefficients d'activité, des coefficients de réaction et des produits de solubilité sont regroupées dans le Tableau XLIII pour les cinq phytates métalliques étudiés.

*Tableau XLIII : solubilités et produits de solubilité des phytates métalliques*

| | $Fe_{3,5}\phi,15H_2O$ | $Zn_6\phi,6H_2O$ | $Cu_6\phi,8H_2O$ | $Pb_6\phi,10H_2O$ | $Al_3\phi,7H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **pH d'équilibre** | 3,92 | 6,80 | 6,53 | 4,25 | 3,52 |
| **$[M^{z+}]$ (mol.L$^{-1}$)** | $8{,}60 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}28 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}38 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}55 \cdot 10^{-5}$ | $8{,}90 \cdot 10^{-6}$ |
| **Solubilité (mol.L$^{-1}$)** | $2{,}46 \cdot 10^{-6}$ | $2{,}14 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}31 \cdot 10^{-6}$ | $2{,}59 \cdot 10^{-6}$ | $2{,}97 \cdot 10^{-6}$ |
| **I (mol.L$^{-1}$)** | $8{,}30 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}26 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}34 \cdot 10^{-4}$ | $8{,}02 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}38 \cdot 10^{-5}$ |
| **$\gamma_M$** | 0,991 | 0,625 | 0,860 | 0,960 | 0,912 |
| **$\gamma_\phi$** | 0,751 | 0,135 | 0,520 | 0,676 | 0,745 |
| **$K_s^{cond}$** | $3{,}33 \cdot 10^{-24}$ | $7{,}57 \cdot 10^{-31}$ | $3{,}36 \cdot 10^{-36}$ | $1{,}93 \cdot 10^{-35}$ | $1{,}18 \cdot 10^{-21}$ |
| **$\alpha_M$** | $2{,}54 \cdot 10^{3}$ | 1,21 | 1,34 | 1,00 | 1,55 |
| **$\alpha_\phi$** | $8{,}40 \cdot 10^{12}$ | $1{,}57 \cdot 10^{13}$ | $1{,}41 \cdot 10^{13}$ | $8{,}20 \cdot 10^{21}$ | $4{,}18 \cdot 10^{14}$ |
| **$K_s$** | $4{,}80 \cdot 10^{-49}$ | $1{,}54 \cdot 10^{-44}$ | $4{,}11 \cdot 10^{-50}$ | $2{,}36 \cdot 10^{-57}$ | $7{,}64 \cdot 10^{-37}$ |
| **$pK_s$** | 48,3 | 43,8 | 49,4 | 56,6 | 36,1 |

Les phytates de cuivre et de zinc possèdent les même rapports molaires métal/phytate et ces deux cations sont dans les colonnes 11 et 12 du tableau période, il est ainsi étonnant de constater une grande différence entre leur produit de solubilité. Cette différence peut s'expliquer par la série d'Irwing Willams qui démontre que les complexes avec le cuivre sont

plus stables que les complexes avec le zinc. Trois explications peuvent être avancées afin d'expliquer cette série :

- Le rayon ionique (taille des ions) du cuivre est supérieur à celui du zinc.
- L'énergie de stabilisation du champ cristallin du cuivre est supérieure à celui du zinc qui est nul.
- Les complexes du cuivre sont généralement soumis à l'effet Jahn-Teller (distorsion de la géométrie des molécules) qui augmente la stabilité des complexes.

# IV) Etablissement des diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH : phytates de zinc, …

Après avoir calculé les produits de solubilité de chaque phytate métallique et établi les coefficients de réaction, les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH ont été tracés. La relation entre la solubilité (en $mol.L^{-1}$) et le produit de solubilité est donnée par les équations (Eq.56 et Eq.57) :

$$S = \sqrt[x+1]{\frac{K_s}{x^x}} \qquad \textit{Eq. 56}$$

$$S^{cond} = \sqrt[x+1]{\frac{K_s^{cond}}{x^x}} \qquad \textit{Eq. 57}$$

Où x correspond au rapport molaire cation métallique/phytate dans les précipités.

En remplaçant le produit de solubilité conditionnelle par son expression (Eq.16), cette dernière peut alors s'écrire (Eq.58) :

$$S^{cond} = \sqrt[x+1]{\frac{K_s\, \alpha_M{}^x\, \alpha_\phi}{x^x}} \qquad \textit{Eq. 58}$$

Le logarithme de cette équation s'exprime donc sous la forme suivante (Eq.59) :

$$\text{Log}\,(S^{cond}) = \log\left(\sqrt[x+1]{\frac{K_s\, \alpha_M{}^x\, \alpha_\phi}{x^x}}\right) \qquad \textit{Eq. 59}$$

La Figure 25 présente l'évolution de la solubilité conditionnelle en fonction du pH pour le phytate de zinc et pour l'hydroxyde de zinc. Deux zones sont observées. Une première zone entre pH 0 et 8,7 où la solubilité du phytate de zinc est inférieure à la solubilité de la forme hydroxyde du cation. Le phytate de zinc est donc la forme prédominante dans cette zone de pH. A partir de pH 8,1, l'hydroxyde de zinc devient la forme prédominante.

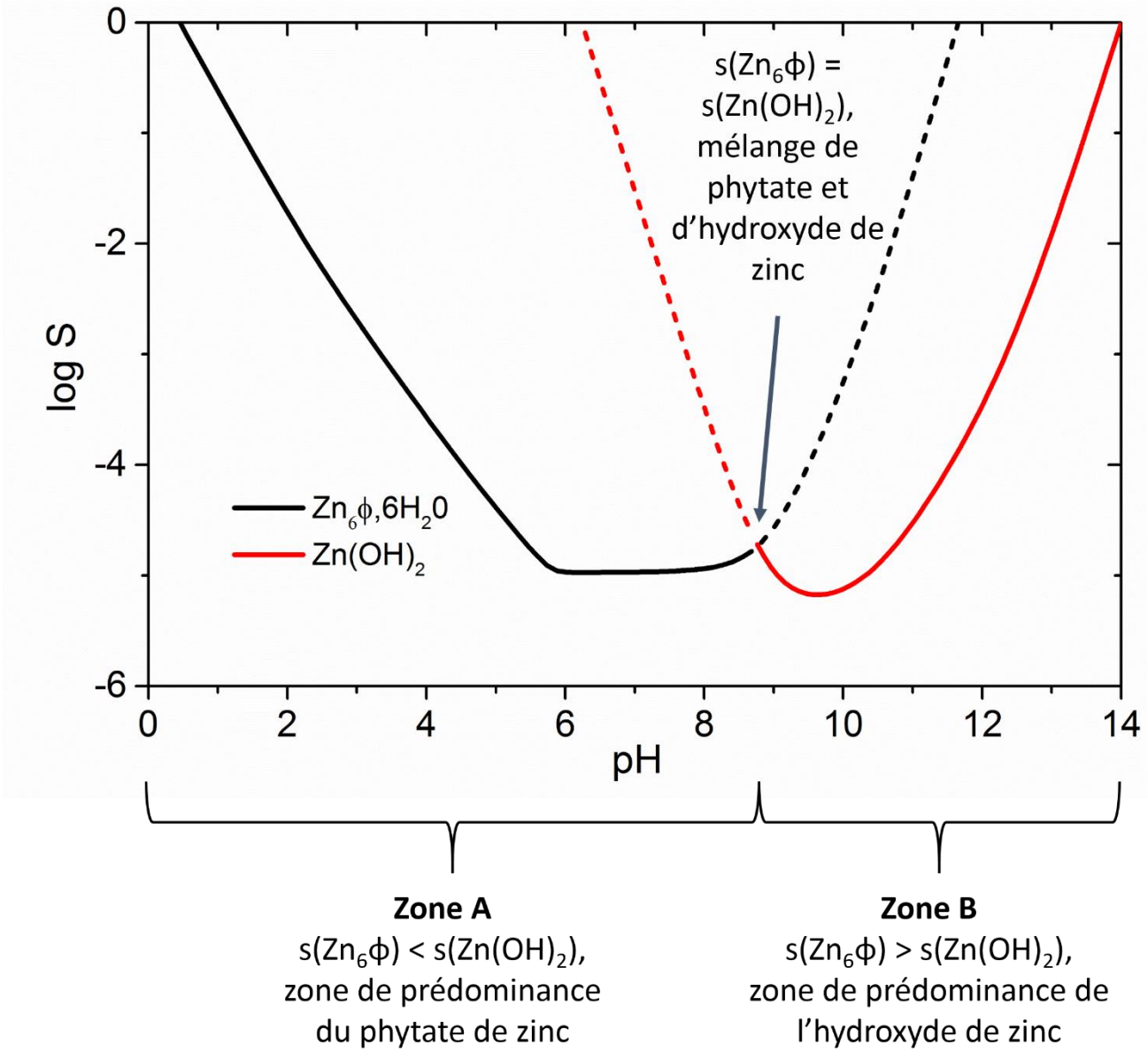



***Figure 25 : solubilité conditionnelle du phytate de zinc et de l'hydroxyde de zinc en fonction du pH***

La superposition des diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH pour les différents phytates métalliques est présentée sur la Figure 26. Les délimitations entre les

zones de prédominance des formes phytates et des formes hydroxydes sont représentées par des traits verticaux en pointillés. Pour le cas du fer trivalent la forme goethite FeOOH a été considérée.

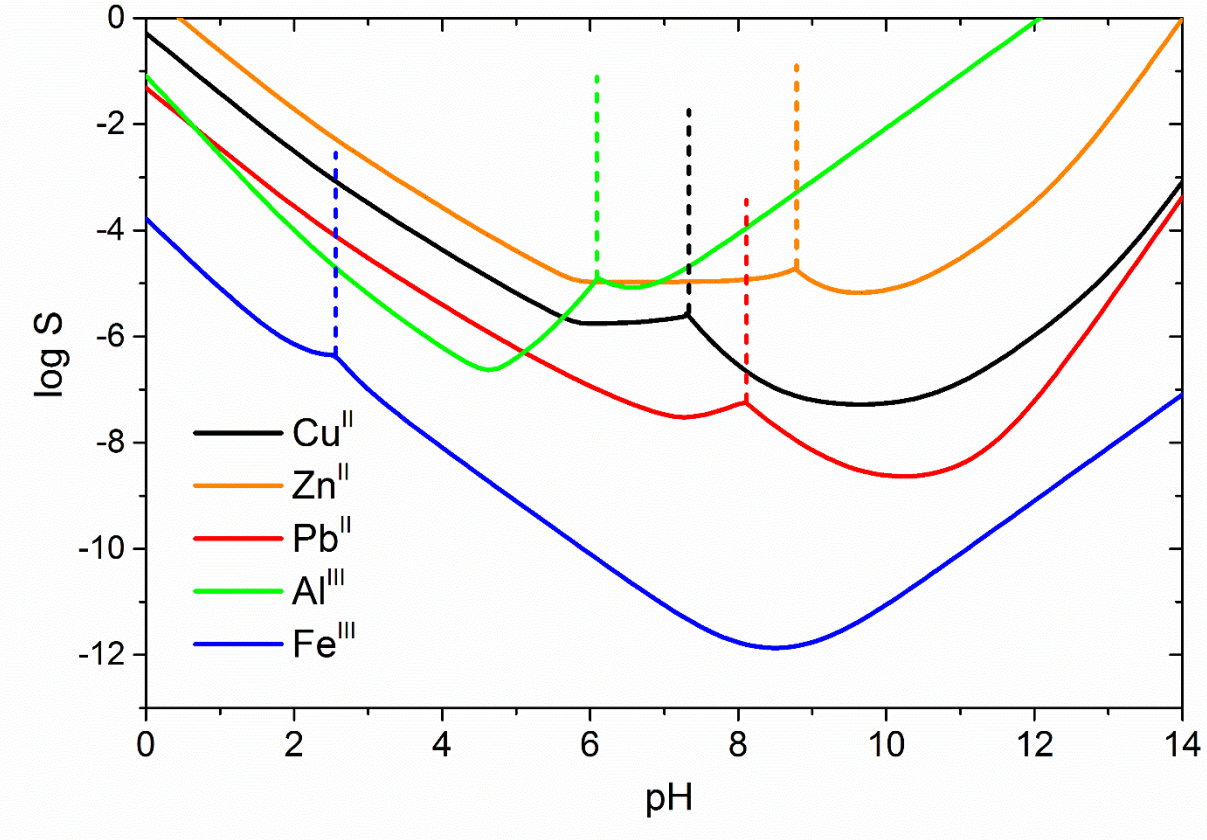



***Figure 26 : diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH des cinq phytates métalliques***

Ces diagrammes sont des outils de prévision permettant d'évaluer les possibilités de séparation sélective de certains cations par précipitation.

Afin d'estimer la possibilité de séparer ces cations, nous avons considéré des mélanges $M_1 – M_2$, où $M_1$ est un cation indésirable (fer, aluminium et plomb) et $M_2$ est un métal d'intérêt (zinc et cuivre). Pour définir les meilleures conditions de sélectivité de la précipitation, nous devons trouver les plus grandes différences possibles ($\log S_{M1} – \log S_{M2}$). La zone de pH comprise entre la plus grande différence de solubilité et l'apparition des hydroxydes métalliques est la zone optimale de précipitation. Le Tableau XLIV présente les meilleures conditions pour la précipitation sélective du métal $M_1$. Le dernier mélange correspond au mélange des deux cations métalliques d'intérêt.

*Tableau XLIV : faisabilité de la séparation de mélange de cations $M_1 – M_2$*

| Mélange $M_1 + M_2$ | Valeur absolue de log $S_{M1}$ – log $S_{M2}$ | Domaine de pH |
|---|---|---|
| $Al^{3+} + Cu^{2+}$ | 1,84 | 4 < pH < 6 |
| $Fe^{3+} + Cu^{2+}$ | 3,71 | 1,4 < pH < 2,5 |
| $Pb^{2+} + Cu^{2+}$ | 1,91 | < 7,3 |
| $Al^{3+} + Zn^{2+}$ | 2,64 | 4 < pH < 6 |
| $Fe^{3+} + Zn^{2+}$ | 4,50 | 1,4 < pH < 2,5 |
| $Pb^{2+} + Zn^{2+}$ | 2,56 | 7,3 < pH < 8,1 |
| $Zn^{2+} + Cu^{2+}$ | 0,80 | 0 < pH < 7,3 |

D’un point de vue purement théorique, trois cas peuvent être distingués :

- $\log S_{M1} - \log S_{M2} > 2$ : plus de 99 % du premier cation pourra être précipité sélectivement sans co-précipiter plus de 1 % du second. C’est le cas pour les mélanges : $Fe^{3+}/Cu^{2+}$, $Al^{3+}/Zn^{2+}$, $Fe^{3+}/Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}/Zn^{2+}$. L’acide phytique semble être un réactif de précipitation envisageable pour l’élimination de métaux indésirables (fer, plomb et aluminium) dans des lixiviats de zinc. Il serait, par exemple, possible d’utiliser l’acide phytique pour l’élimination du fer dans les lixiviats acides de l’hydrométallurgie du zinc [360].
- $1 < \log S_{M1} - \log S_{M2} < 2$ : la précipitation sélective du premier cation est possible et peut être étudiée expérimentalement. C’est le cas des mélanges $Al^{3+}/Cu^{2+}$ et $Pb^{2+}/Cu^{2+}$.
- $\log S_{M1} - \log S_{M2} < 1$ : la séparation des deux cations semble impossible ou sera très difficile à mettre en œuvre. Le premier cation pourrait entièrement précipiter mais la précipitation risque d’entraîner plus de 10 % du second cation. La séparation du cuivre et du zinc est impossible en se basant sur la valeur de 0,9 calculée. Il serait ainsi impossible d’utiliser l’acide phytique pour la séparation de ces deux cations dans les bains de décapage chlorhydrique de laiton par exemple [361].

# Conclusion

La détermination de la solubilité a été réalisée en mettant en place une méthode dite analytique. Les solubilités des différents phytates sont extrêmement faibles dans l'eau à 20 °C (de l'ordre de $10^{-5}$ mol.L$^{-1}$ pour le phytate de zinc et $10^{-6}$ mol.L$^{-1}$ pour les autres). A l'aide de ces données expérimentales, il a été possible de calculer les produits de solubilité et de tracer les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH des phytates de zinc, de fer, de plomb, d'aluminium et de cuivre.

Ces diagrammes ont mis en évidence que l'acide phytique peut être utilisé pour précipiter sélectivement le fer, le plomb et l'aluminium dans les lixiviats de zinc. Ces trois cations sont généralement considérés comme des cations indésirables dans de nombreux procédés hydrométallurgiques et nécessitent d'être éliminés. L'acide phytique pourrait ainsi trouver de nouvelles applications industrielles.

C'est dans cette optique que nous avons étudié des applications concrètes de l'acide phytique, pour la déferrisation des lixiviats de calcine dans un premier temps et, dans un second temps, pour l'élimination du fer, de l'aluminium et du plomb dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés.

# Chapitre 4 :

# Utilisation de l'acide phytique pour la déferrisation d'un lixiviat de calcine

Nous avons choisi d'étudier la séparation fer/zinc dans les lixiviats de calcine provenant de l'hydrométallurgie du zinc par précipitation sélective du phytate de fer.

Dans ce chapitre, une première partie présente les procédés mis en place pour la séparation fer/zinc dans les lixiviats issus du traitement hydrométallurgique des minerais zincifères. La seconde partie porte sur la mise au point d'un protocole de précipitation sélective du phytate de fer en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

# I) Séparation fer/zinc dans l'hydrométallurgie du zinc

## *1. Procédé hydrométallurgique de récupération du zinc contenu dans les minerais*

Quatre principaux minéraux sont utilisés dans la métallurgie extractive du zinc : la blende (ZnS), le smithsonite ($ZnCO_3$), la willémite ($Zn_2SiO_4$) et l'hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2,H_2O$). La blende, également appelée sphalérite, est le minéral le plus répandu dans la croute terrestre et est, de ce fait, le plus utilisé industriellement, à hauteur de 95 %. Une sphalérite contient en moyenne 64,6% en masse de zinc, 1,5 % de fer, 0,07 % de cuivre, 0,03 % de plomb et différents éléments à l'état de traces (Ag, Cd, Ge, In…) [362]. Le minerai utilisé dans la métallurgie du zinc est composé de sphalérite associée à de la gangue et des sulfures de plomb, de fer et plus rarement de cuivre. La teneur en zinc dans les minerais varie entre 0,77 et 12,9 % en fonction des exploitations minières [363].

Le schéma de principe (Figure 27) présente les différentes étapes du procédé hydrométallurgique de production du zinc.

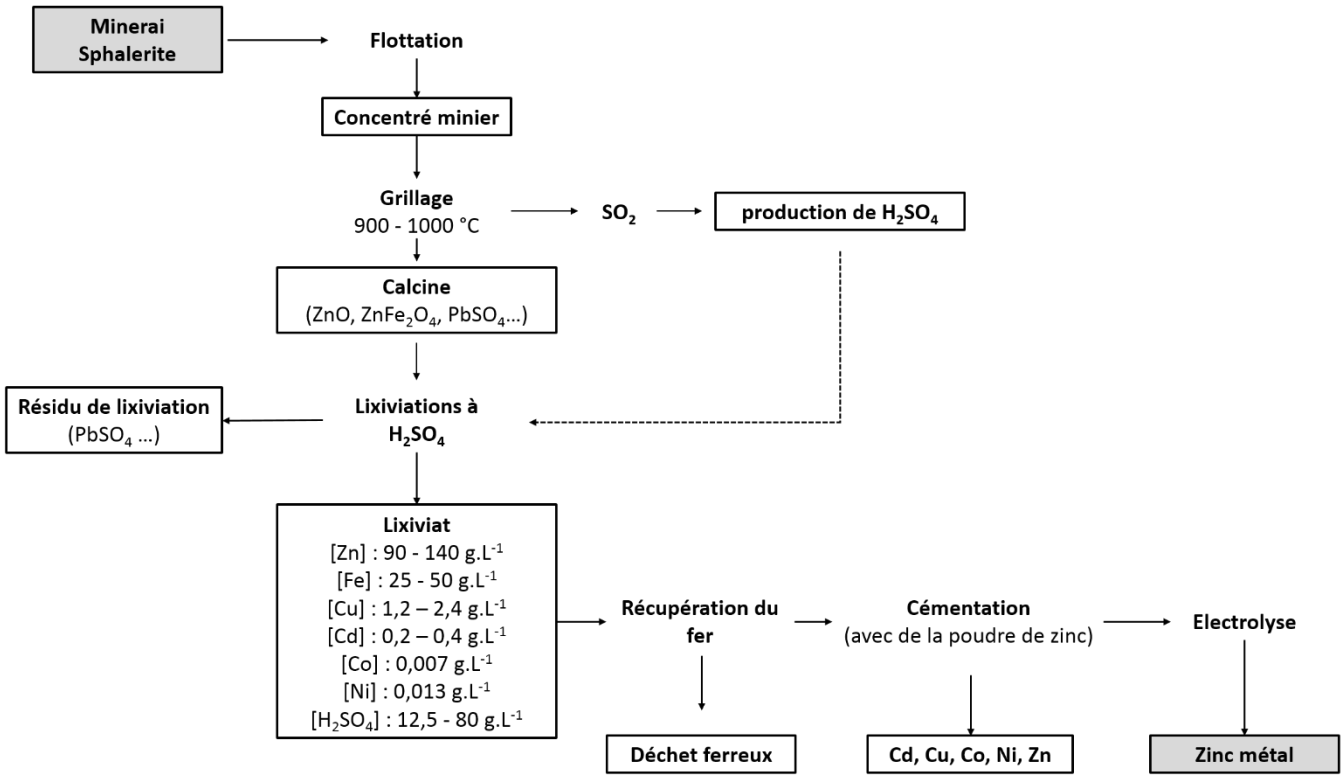



*Figure 27 : procédé de production du zinc par voie hydrométallurgique*

Le minerai subit une étape de broyage puis est concentré par flottation. Le concentré minier ainsi obtenu contient entre 40 et 60 % en masse de zinc. Ce concentré subit une étape de grillage entre 900 et 1000 °C durant laquelle le sulfure de zinc est converti en oxyde suivant la réaction (Eq.60) :

$$ZnS_{(s)} + 3/2\ O_{2\,(g)} \leftrightarrows ZnO_{(s)} + SO_{2\,(g)} \qquad \textit{Eq. 60}$$

Le dioxyde de soufre libéré lors du grillage est utilisé pour la production d'acide sulfurique, réactif de lixiviation.

La calcine ainsi formée contient des impuretés telles que du sulfate de plomb $PbSO_4$ ou du ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$). Sa composition dépend de la provenance du minerai mais également des étapes de pré-traitement. Le Tableau XLV présente les compositions de calcines d'après la fiche de sécurité REACH de ce solide [364].

*Tableau XLV : composition moyenne des calcines [364]*

| Eléments | Formes minéralogiques majoritaires | Concentration moyenne (% massique) | Gamme de concentration (% massique) |
|---|---|---|---|
| Zinc | ZnO, $ZnFe_2O_4$, $ZnSO_4$ | 59,91 | 50,0 – 80,0 |
| Fer | $ZnFe_2O_4$ | 5,54 | 2,0 – 15,0 |
| Plomb | PbO, PbS et $PbSO_4$ | 3,16 | 1,0 – 5,0 |
| Cuivre | CuO | 0,36 | 0,1 – 2,0 |
| Cadmium | CdO | 0,27 | 0,1 – 1,0 |
| Silicium | $SiO_2$ | 1,70 | 0,1 – 6,0 |
| Aluminium | $Al_2O_3$ | 0,43 | 0,1 – 5,0 |
| Calcium | CaO | 0,76 | 0,1 – 10,0 |
| Arsenic | $FeAsO_4$, $As_2O_3$ | 0,09 | 0,01 – 0,5 |
| Antimoine | $Sb_2O_3$ | 0,04 | 0,0 – 0,3 |
| Magnésium | MgO | 0,25 | 0,0 – 0,6 |
| Manganèse | MnO | 0,18 | 0,0 – 0,8 |

Le procédé hydrométallurgique à proprement dit intervient après le grillage. La première étape est la lixiviation de la calcine qui se déroule en deux temps.

Une première lixiviation, appelée lixiviation neutre, est réalisée à pH 4,5 - 5 et à 60 °C. Afin d'ajuster le pH, de l'acide sulfurique et de la calcine sont ajoutés en continu. L'oxyde de zinc, qui représente 90 % du zinc contenu dans la calcine, est alors dissout suivant la réaction (Eq.61) :

$$ZnO_{(s)} + H^+_{(aq)} + HSO_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrows Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \textit{Eq. 61}$$

Afin de lixivier le zinc contenu dans le ferrite de zinc, une seconde lixiviation avec une concentration en acide plus élevée (100 - 150 $g.L^{-1}$) à une température proche de 90 °C est réalisée. La réaction de solubilisation du ferrite de zinc est alors (Eq.62) :

$$ZnFe_2O_4{}_{(s)} + 4\ H^+_{(aq)} + 4\ HSO_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrows Zn^{2+}{}_{(aq)} + 4\ SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\ Fe^{3+}{}_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)} \qquad \textit{Eq. 62}$$

Les deux lixiviats produits contiennent du zinc et d'autres cations métalliques, notamment du cuivre, du nickel, du cobalt et du cadmium. Le second lixiviat est concentré en acide sulfurique et en fer trivalent. Les compositions moyennes des deux types de lixiviats sont présentées dans le Tableau XLVI.

*Tableau XLVI : composition des lixiviats de calcines [365–367]*

| **Eléments** | **Concentrations élémentaires en $g.L^{-1}$ (lixiviat « neutre »)** | **Concentrations élémentaires en $g.L^{-1}$ (lixiviat « acide »)** |
|---|---|---|
| Zn | 130 – 170 | 70 – 140 |
| Fe | | 25 – 50 |
| Cu | 0,1 – 1 | 1,2 - 2,4 |
| Cd | 0,1 – 0,5 | 0,2 – 0,4 |
| Mn | 2 – 10 | |
| Mg | 5 – 15 | |
| Co | 0,001 – 0,02 | 0,007 |
| Ni | 0,002 – 0,01 | 0,013 |
| Ge | $10^{-5}$ – $10^{-4}$ | |
| F | 0,005 – 0,05 | |
| Cl | 0,005 – 0,5 | |

En fin de procédé, le zinc est récupéré par électrolyse. La présence d'impuretés entraîne la co-réduction d'autres métaux diminuant la pureté du zinc produit. Afin d'éviter ce problème, deux étapes de purification des lixiviats sont réalisées avec tout d'abord une étape d'élimination du fer trivalent. Industriellement, trois procédés sont utilisés : les procédés jarosite, goethite et hématite. Les autres impuretés (cuivre, cobalt et nickel) sont ensuite éliminées par cémentation à la poudre de zinc.

## 2. *Procédés d'élimination du fer dans les lixiviats de calcine*

### A. Procédé jarosite

Le procédé jarosite (Figure 28) [368], développé au début des années 1960, est le plus couramment utilisé pour sa facilité de mise en oeuvre et son faible coût économique.

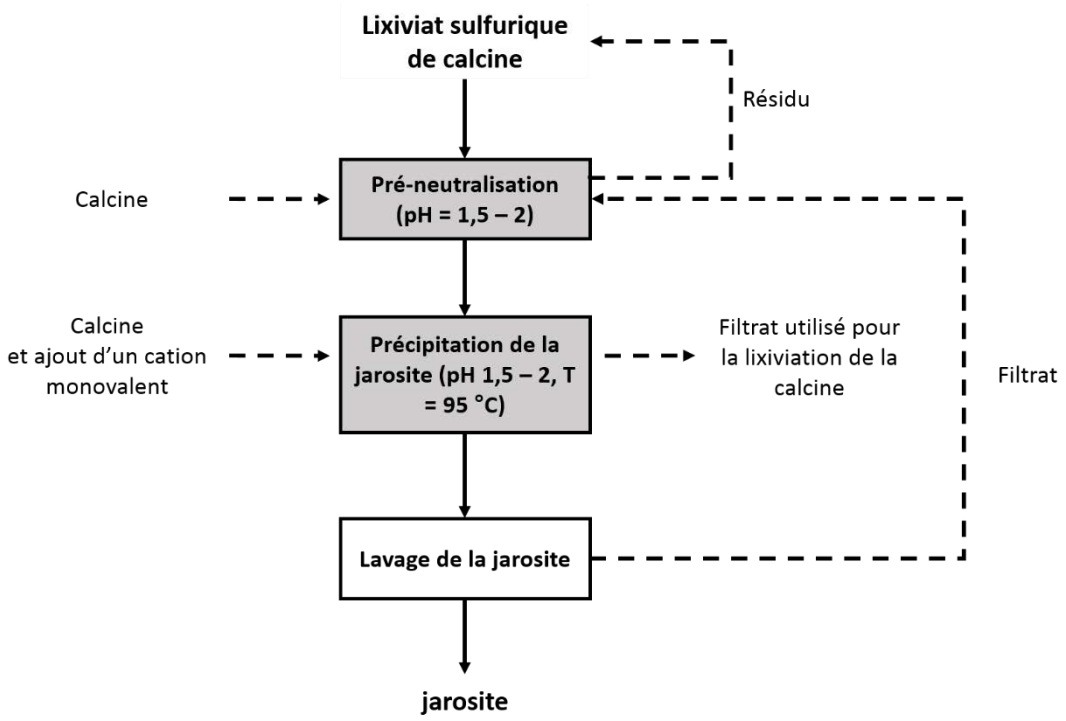



*Figure 28 : procédé jarosite*

Le lixiviat de calcine est maintenu à 95 °C, à un pH de 1,5 en présence d'un cation monovalent qui peut généralement être $NH_4^+$ ou $K^+$. La jarosite précipite selon l'équation (Eq.63).

$$3\ Fe^{3+}_{(aq)} + 2\ SO_4^{2-}{}_{(aq)} + M^+_{(aq)} + 6\ H_2O_{(l)} \leftrightarrows MFe_3(SO_4)_2(OH)_{6\,(s)} + 6\ H^+_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 63}$$

M représente le cation monovalent.

Au cours de cette réaction, des protons sont libérés. De grandes quantités de calcine sont ajoutées afin d'augmenter le pH en cours de précipitation. L'excédent de calcine se retrouve dans le résidu, entraînant des taux élevés de zinc perdu.

Pour éviter ce phénomène, ce procédé a généralement lieu en deux étapes. Tout d'abord, une pré-neutralisation avec de la calcine est effectuée pour atteindre un pH de 1,5. Le résidu solide résultant de cette étape est ré-introduit dans l'étape de lixiviation à chaud. Puis, l'étape de précipitation a lieu. Le résidu obtenu est ensuite lavé en milieu sulfurique dilué. La jarosite étant stable dans ce milieu, très peu de fer est solubilisé, contrairement au zinc contenu dans la calcine. Le lixiviat est réutilisé dans l'étape de pré-neutralisation. Ce type de procédé permet d'abattre entre 95 et 99 % du fer mais provoque la perte de 4 à 6 % du zinc, entraînés dans le précipité de jarosite.

### B. Procédé goethite

Le procédé goethite [369] (Figure 29) a été développé en Belgique par la société Vieille Montagne en 1968.

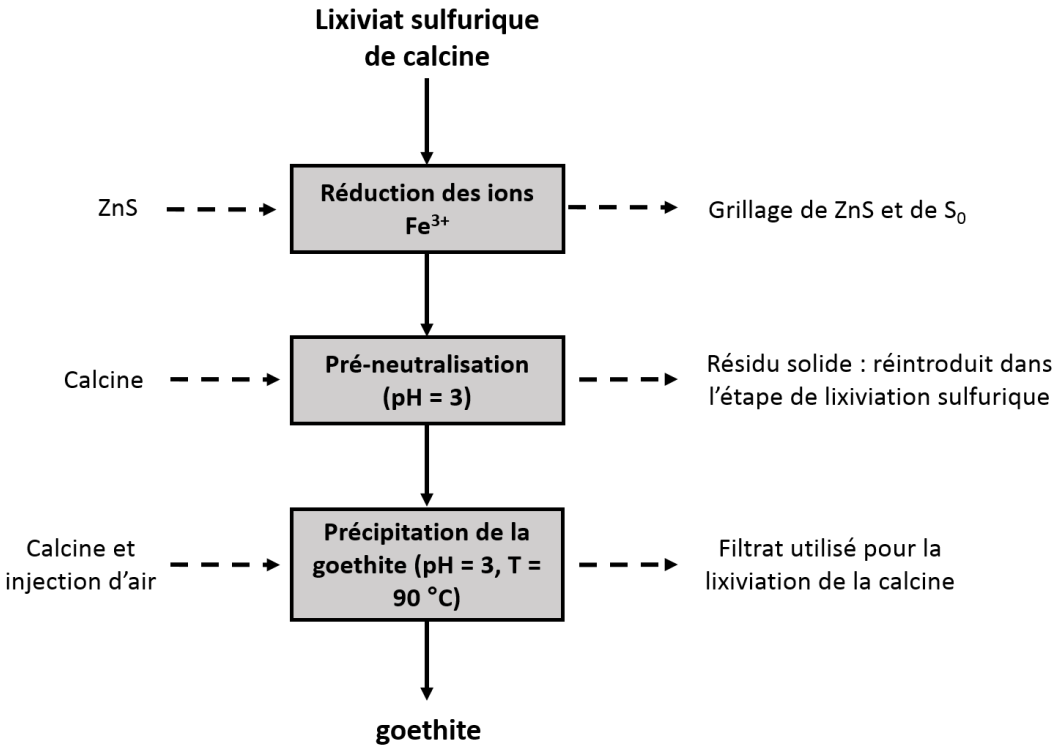



*Figure 29 : procédé goethite*

Les ions $Fe^{3+}$ issus du lixiviat sont précipités sous forme de goethite FeOOH. Ce procédé a lieu en trois étapes. Tout d'abord, le fer trivalent est réduit en fer divalent par ajout de sulfure de zinc dans le lixiviat maintenu à 90 °C, selon la réaction (Eq.64) :

$$2\ Fe^{3+}_{(aq)} + ZnS_{(s)} \leftrightarrows 2\ Fe^{2+}_{(aq)} + Zn^{2+}_{(aq)} + S^{0}_{(s)} \qquad \textit{Eq. 64}$$

Cette étape permet de diminuer la concentration en ions ferriques (< 1 $g.L^{-1}$). Ropenack [370] a tracé le diagramme de phase pour le système $Fe\text{-}SO_4\text{-}H_2O$ et a pu mettre en évidence, qu'étant donné la composition des lixiviats (forte concentration en acide sulfurique et en fer trivalent), le solide le plus stable pouvant se former est une jarosite d'hydronium ($H_3O[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$). Pour éviter la formation de ce solide, il est nécessaire de diminuer la concentration en fer trivalent. Pour des concentrations en $Fe^{III}$ comprises entre 2 et 12 $g.L^{-1}$, un solide intermédiaire se forme ($Fe_4(SO_4)(OH)_{10}$) et pour des concentrations en $Fe^{III}$ inférieures à 2 $g.L^{-1}$, le solide obtenu est la goethite.

Le résidu solide de lixiviation subit une étape de grillage pour obtenir de l'oxyde de zinc et du dioxyde de soufre. Le lixiviat acide est pré-neutralisé par ajout de calcine comme dans le cas du procédé jarosite. La dernière étape du traitement consiste à précipiter la goethite à pH = 3 et à 90 °C. De l'air est alors injecté dans la solution afin d'oxyder le fer divalent et de former de la goethite selon la réaction (Eq.65) :

$$4\ Fe^{2+}_{(aq)} + O_{2\,(g)} + 6\ H_2O \leftrightarrows 4\ FeOOH_{(s)} + 8\ H^{+}_{(aq)} \qquad \textit{Eq. 65}$$

Contrairement au procédé jarosite, le précipité ne peut être pas être lavé à l'acide pour récupérer le zinc non dissout car la goethite n'est pas stable en milieu sulfurique. Ce type de procédé permet d'abattre plus de 96 % du fer mais entraîne également du zinc dans le précipité (5 à 8 %).

### C. Procédé hématite

Le procédé hématite [371] (Figure 30) est le procédé le plus récent ; il a été développé en 1972 au Japon par la compagnie Akita.

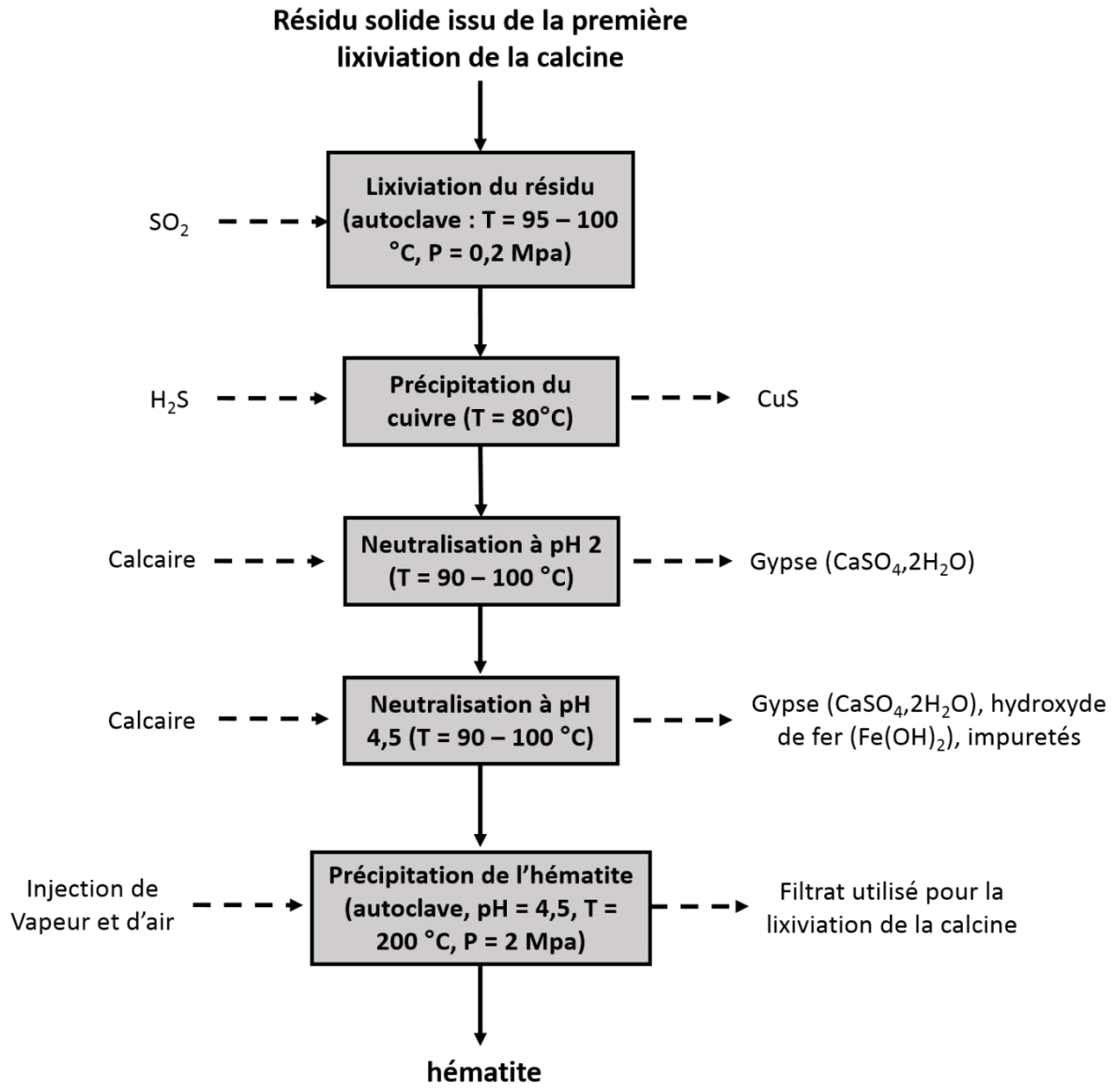



*Figure 30 : procédé hématite*

Le procédé hématite modifie la deuxième étape de lixiviation. Il est également plus complexe car il nécessite cinq opérations de traitement dont une réalisée en autoclave. Lors de la première étape, le ferrite de zinc issu de la première lixiviation est lixivié en milieu sulfurique avec ajout de dioxyde de soufre selon la réaction (Eq.66) :

$$ZnFe_2O_{4\,(s)} + SO_{2\,(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,HSO_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrows Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\,Fe^{2+}{}_{(aq)} + 3\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \quad \textit{Eq. 66}$$

Cette lixiviation a lieu en milieu réducteur afin de réduire le $Fe^{III}$ en $Fe^{II}$. En effet, comme dans le procédé goethite, la précipitation du composé final est impossible à trop forte concentration en $Fe^{III}$. La deuxième étape consiste à injecter du sulfure d'hydrogène gazeux en

solution afin de précipiter le sulfure de cuivre. Le lixiviat subit alors une étape de neutralisation par ajout de calcaire afin d'ajuster le pH à 2, durant laquelle le calcium précipite sous forme de gypse. Cette opération se déroule à 100 °C. Le pH est ensuite ajusté à 4,5 de manière à précipiter le reste de calcium sous forme de gypse, ainsi qu'une partie du fer et des impuretés sous forme hydroxyde. La précipitation de l'hématite a lieu à 200 °C et sous une pression de 2 MPa. De l'air est injecté dans la solution pour oxyder le $Fe^{+II}$, selon la réaction (Eq.67) :

$$2\ Fe^{2+}_{(aq)} + 2\ SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} + 0{,}5\ O_{2\,(g)} \leftrightarrows Fe_2O_{3\,(s)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ HSO_4^-{}_{(aq)} \quad \textit{Eq. 67}$$

Le filtrat récupéré est réutilisé pour la lixiviation. Ce procédé permet d'abattre en moyenne 91 % du fer avec 0,5 à 1 % du zinc entraîné dans le précipité.

### D. Comparatif des trois procédés industriels de séparation Fer/Zinc

Le Tableau XLVII présente une comparaison des conditions opératoires et des performances des différents procédés industriels d'élimination du fer.

*Tableau XLVII : comparaison des procédés jarosite, goethite et hématite [369,372–374]*

| Procédé | Jarosite | Goethite | Hématite |
|---|---|---|---|
| Précipité | $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ($M = NH_4^+$ ou $K^+$) | α-FeOOH | α-$Fe_2O_3$ |
| pH | 1,5 | 3,0 | Deux étapes (2 et 4-5) |
| Température (°C) | 95 | 90 | 200 |
| Pression (bar) | 1 | 1 | 20 |
| Temps (h) | 3 | 3 – 3,5 | 3 |
| Nombre d'étapes | 3 | 3 | 5 |
| Taux d'élimination du fer (%) | 95 | > 96 | 91 |
| Teneur en fer dans le précipité (%) | 25 – 30 | 40 – 45 | 50 – 60 |
| [Fe] dans le filtrat ($g.L^{-1}$) | < 1 (souvent < 0,05) | 1 – 5 | ≈ 3 |
| Masse de résidu (t) /tonne de zinc produit | 0,5 | 0,32 | 0,2 |
| Pourcentage de zinc co-précipité (%) | 4 – 6 | 5 – 8 | 0,5 – 1 |

Le procédé jarosite est le procédé le plus utilisé et représente environ 80 % de la production mondiale en zinc. Le principal avantage de ce procédé est de permettre la précipitation du fer à très faible pH. Cependant, comme la teneur en fer dans la jarosite est assez faible (25-30 %), les quantités de solide produit sont importantes (0,5 t de jarosite produite par tonne de zinc). D'après Kangas *et al* [375], entre 5 et 6 millions de tonnes de jarosite ont été produites en 2017. Ce résidu de l'hydrométallurgie du zinc est considéré comme un déchet dangereux à cause de sa forte acidité, de sa faible stabilité et de la présence de métaux lourds comme le zinc (7 %), le plomb (4 %), le cadmium (0,11 %) et d'autres éléments toxiques comme l'arsenic (0,18 %) [376]. Son code déchet en Europe est 11.02.02*, correspondant à une « boue issue de l'hydrométallurgie du zinc (incluant la jarosite et la goethite) ». Ce type de solide nécessite d'être stocké dans des installations de stockage pour déchets dangereux.

Le procédé goethite permet la récupération du fer sous forme de goethite FeOOH. Ce type de procédé présente un faible coût économique mais nécessite un contrôle particulier du

pH pour le maintenir entre 3,0 et 3,5. Comme la teneur en fer dans le précipité est plus élevée que dans le procédé jarosite, les quantités de solide sont moins importantes et le bilan environnemental est meilleur. Cependant, la quantité de zinc co-précipité est plus importante que pour le procédé jarosite. La goethite est également considérée comme un déchet dangereux et possède le même code déchet.

Le procédé hématite nécessite des conditions opératoires spécifiques dues au travail en autoclave (T = 200 °C, P = 2 MPa), influençant par conséquent le coût économique. Le solide formé contient entre 50 et 60 % de fer, diminuant ainsi les quantités de solide produit avec également très peu de zinc co-précipité (0,5 à 1 %). Etant donné le faible taux de zinc co-précipité, l'hématite obtenue est souvent réutilisée dans la sidérurgie.

### E. Procédés alternatifs

Depuis les années 1970 [360], des procédés d'extraction liquide/liquide ont été étudiés mais non développés au niveau industriel en raison de problèmes relatifs à la désextraction du fer dans le solvant organique. Delmas *et al* [377] ont montré qu'il était possible de séparer le fer et le zinc avec un rapport molaire fer/zinc de 4000 à 5000 dans la phase organique, en utilisant de l'alkylamine phosphonométhylée[73] comme extractant et du kérosène comme solvant. Demopoulos *et al* [378] obtiennent un ratio de 3000 en utilisant l'acide mono(2-éthylhexyl)phosphorique[74] (MEHPA) comme extractant dans un solvant organique composé d'alcool tridécylique et de solvant Varsol 140. Les solutions contenant le fer peuvent être utilisées pour produire de l'hématite, celle-ci pouvant être dirigée vers la sidérurgie. De nombreux travaux portent sur l'utilisation d'extractants pour l'élimination du fer comme certains acides organophosphorés (ex : MEHPA[74] [378] et DEHPA[75] [379] (acide mono-di(2-éthylhexyl)phosphorique)), des mélanges de différents extractants (ex : DEHPA[75]/Primene JMT[76]/2-octanol[77] dilué dans Shellsol T [380]), des acides amino-phosphoriques (ex : EU2, alkylamine phosphonométhylée[73], $140R_2NCH_2PO\text{-}(OH)_2$, R = hydrocarbures [381]), amines (ex : Primene 81R[78] ou diméthyloctyl amine[79] [382]) et des acides carboxyliques (ex : acide versatique[80] [383]).

En dehors des procédés jarosite, goethite et hématite aucun autre procédé n'a été industrialisé.

# II) Etude de la déferrisation d'un lixiviat de calcine synthétique

La Figure 31 présente la comparaison des diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH du fer et du zinc en présence d'acide phytique. Théoriquement, les phytates peuvent permettre de précipiter sélectivement le phytate de fer dans un mélange fer-zinc, étant donné la forte différence de solubilité entre les deux phytates métalliques entre pH 0 et 3.

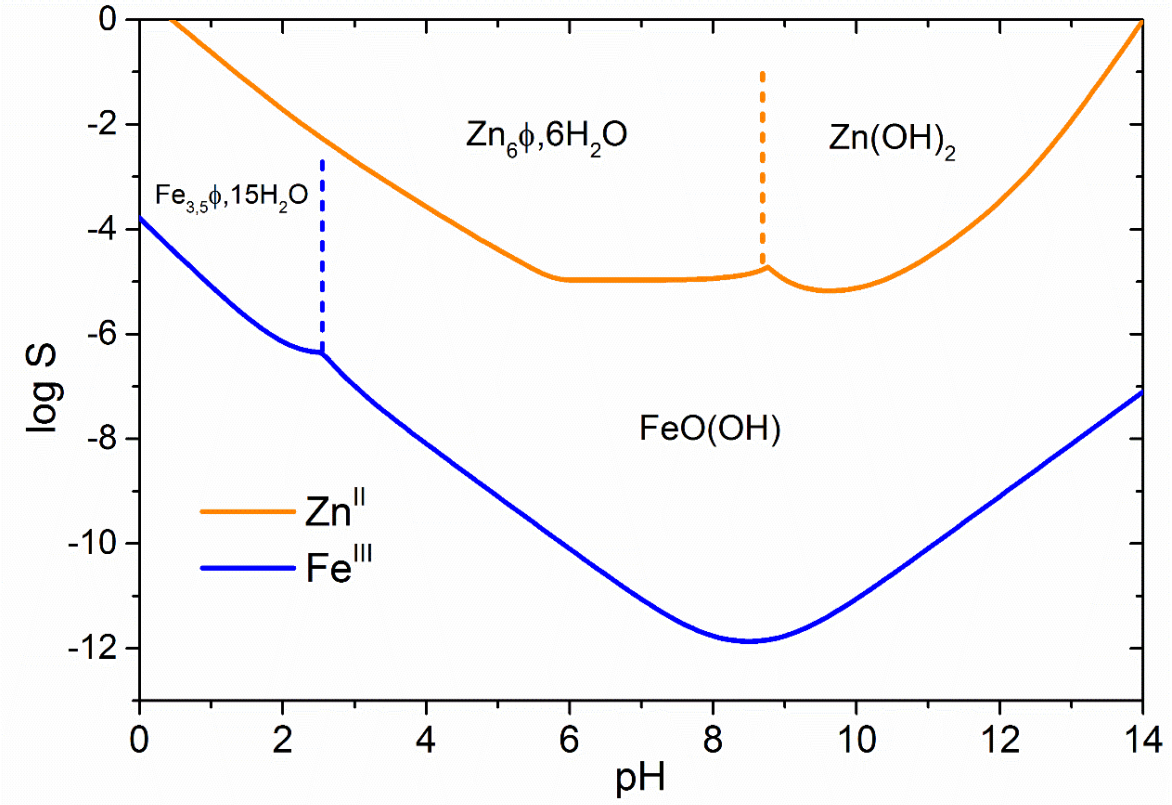



*Figure 31 : comparaison des diagrammes de solubilité conditionnelle des phytates de zinc et de fer en fonction du pH*

Afin d'étudier cette séparation, un lixiviat de calcine synthétique a été préparé. Les concentrations en fer, en zinc et en acide sulfurique ont été choisies en se basant sur les compositions recensées dans la littérature (Tableau XLVIII). La présence des cations divalents dans les lixiviats a été délibérément « occultée » pour cette étude.

*Tableau XLVIII : composition de quelques lixiviats sulfuriques de calcine*

| | [384] | [385] | [378] | [386] | [387] | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Fe^{3+}]$ $(g.L^{-1})$ | 25 | 25 | 50 | 25 | 42,7 | 35,7 |
| $[Zn^{2+}]$ $(g.L^{-1})$ | 90 | 90 | 110 | 140 | 91,2 | 70 |
| $[H_2SO_4]$ $(g.L^{-1})$ | 12,5 - 50 | 50 | 50 | 40 | 56,1 | 79,6 |
| Rapport molaire de Zn/Fe | 3,1 | 3,1 | 1,9 | 4,8 | 1,8 | 1,8 |

La précipitation sélective du phytate de fer a été optimisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

## 1. *Présentation des plans d'expériences*

Ces plans permettent l'étude de l'influence d'un grand nombre de facteurs et de leurs interactions tout en limitant le nombre d'expériences (388,389). Ils correspondent à des modèles mathématiques où le résultat déterminé (nommé réponse) est une fonction des différents facteurs. Ils permettent ainsi de déterminer facilement l'influence des facteurs, de modéliser et d'améliorer les résultats afin d'en déduire les conditions optimales de traitement.

Dans le cas simple d'un plan factoriel à deux niveaux, le nombre d'expériences est égal à $2^k$ où k correspond au nombre de facteurs à étudier. Pour un nombre de facteurs limité, le nombre d'expériences reste assez faible. Cependant, pour l'étude de huit facteurs, par exemple, le nombre d'expériences à réaliser est de 256. Afin de limiter ce nombre, Yates [390] a mis au point, en 1937, les plans factoriels fractionnaires $2^{k-q}$. Dans cette méthodologie, le nombre d'expériences est divisé par $2^q$, où q correspond à un nombre fixé de manière arbitraire par l'utilisateur en fonction du nombre d'expériences souhaité. Comme le nombre d'expériences est limité, tous les facteurs ne sont plus étudiés séparément mais par groupe de facteurs. Les facteurs et leurs interactions sont dits aliasés et ce type de plan nécessite des calculs complémentaires.

## 2. *Mise en place du plan d'expériences*

### A. Type de plan d'expériences mis en place

Au cours de cette étude, quatre facteurs ont été étudiés. Un plan d'expériences du premier degré à quatre facteurs conduit à la réalisation de seize expériences ($2^4$). Afin de limiter ce nombre, un plan fractionnaire a été mis en place (plan $2^{4-1}$), ce qui fait un total de huit expériences. La construction de ce type de plan correspond à la mise en place d'un plan $2^3$ avec trois facteurs A, B et C dans les trois premières colonnes du plan et une quatrième colonne correspondant aux interactions des trois premiers facteurs (interaction ABC, dite d'ordre III) associés au facteur D. Le facteur D et l'interaction ABC sont dits aliasés. Dans ce cas, un générateur d'aliases est donné par la relation I = ABCD. Ce générateur traduit que les facteurs A, B, C et D sont aliasés avec une interaction d'ordre III (interactions BCD, ACD, ABD et ABC respectivement). Dans ce type de plan, les interactions d'ordre II (interactions AB, AC, AD, BC, BD et CD) sont aliasés deux par deux. Il s'agit ainsi d'un plan d'expériences de résolution IV. Ce type de générateur est le plus souvent utilisé dans le cadre des plans fractionnaires ; les facteurs sont aliasés avec des interactions du troisième ordre, généralement négligeables. Dans ces plans, les effets des facteurs calculés sont aliasés avec l'effet des interactions. Dans ce cas, nous ne parlons pas d'effet mais de contraste ou d'alias. Sept contrastes ($L_x$) peuvent être calculés [388] (Eq.68 - 74) :

$$L_A = a_A + a_{BCD} \qquad \textit{Eq. 68}$$

$$L_B = a_B + a_{ACD} \qquad \textit{Eq. 69}$$

$$L_C = a_C + a_{ABD} \qquad \textit{Eq. 70}$$

$$L_D = a_D + a_{ABC} \qquad \textit{Eq. 71}$$

$$L_{AC} = a_{AC} + a_{BD} \qquad \textit{Eq. 72}$$

$$L_{AB} = a_{AB} + a_{CD} \qquad \textit{Eq. 73}$$

$$L_{BC} = a_{BC} + a_{AD} \qquad \textit{Eq. 74}$$

Les quatre premiers contrastes correspondent à l'effet du facteur et à l'interaction du troisième ordre des autres facteurs. Généralement, cette interaction est négligeable : les quatre premiers contrastes correspondent donc à l'effet des facteurs. Les autres contrastes

correspondent aux interactions du second degré des facteurs deux par deux. Comme ces interactions ne sont pas séparables, des étapes de calculs sont nécessaires pour déterminer les interactions influentes.

Trois expériences aux points centraux (PC) ont été ajoutées dans le plan d'expériences au début, au milieu et à la fin du plan, en prenant les valeurs moyennes des facteurs. Ces expériences permettent de déterminer s'il n'y a pas eu de dérive au cours du plan et également de vérifier la répétabilité des expériences en calculant les erreurs relatives pour chaque réponse.

### B. Facteurs étudiés

Le plan d'expériences choisi pour réaliser cette étude est un plan à deux niveaux ; chaque facteur varie entre un niveau haut nommé niveau +1 et un niveau bas -1. Quatre facteurs ont été étudiés au cours de ce plan d'expériences :

- pH (facteur A) : il a été étudié entre 1,5 pour le niveau bas, correspondant à une solubilité du phytate de fer inférieure à 0,1 $g.L^{-1}$ (taux d'abattement supérieur à 99 %) et 3,5. Cette amplitude de pH permettrait d'éliminer la quasi-totalié du fer pour atteindre une concentration résiduelle théorique inférieure à 5 $mg.L^{-1}$. Le pH doit être suffisamment bas pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de fer. Les phytates non précipités pourraient entrainer la formation de phytate de zinc. Le pH est ajusté par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium à une concentration de 4 $mol.L^{-1}$.
- Rapport molaire fer/acide phytique (facteur B) : le rapport molaire au niveau bas correspond à la stœchiométrie du phytate de fer ($Fe_{3,5}\phi,15H_2O$), soit 3,5. Le rapport au niveau haut correspond à un excès de 10 % en acide phytique, soit 3,15.
- Température (facteur C) : la température présente une forte influence sur la solubilité des solides en solution. Dans le cas des phytates métalliques, plus la température augmente, plus la solubilité de ces solides diminue. De nombreuses études ont également démontré que l'augmentation de la température permet de diminuer les temps de filtration. De plus, les lixiviats industriels sortent de cuve à des températures comprises entre 90 et 100 °C. Travailler à haute température pourrait éviter une étape de refroidissement des lixiviats. La température au niveau bas correspond à la température ambiante (20 °C) et la température au niveau haut a été fixée à 50 °C.

- Le rapport molaire Zn/Fe (facteur D) : il se base sur les données obtenues dans la littérature (Tableau XLVIII). La concentration en zinc a été fixée à 100 $g.L^{-1}$. Le rapport molaire Zn/Fe dans les lixiviats varie entre 2 et 3. Dans notre cas, nous avons étudié la précipitation du fer entre 3 pour le niveau bas et 2 pour le niveau haut, correspondant respectivement à des concentrations en fer de 28,5 et 42,7 $g.L^{-1}$. Pour la préparation des lixiviats synthétiques, du sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3$ (Panreac, 99 %) et du sulfate de zinc ($Zn(SO_4),7H_2O$ (VWR, 99,5 %) ont été dissouts dans de l'eau ultrapure (conductivité < 0,1 $\mu S.cm^{-1}$), acidifiée à 50 $g.L^{-1}$ par de l'acide sulfurique ($H_2SO_4$) (Sigma-Aldrich, 95-97 %).

Le Tableau XLIX présente les valeurs codées et réelles pour les différents facteurs étudiés.

***Tableau XLIX : valeurs codées et réelles des facteurs***

| | **pH** | **Rapport molaire $Fe^{III}/\phi$** | **Température (°C)** | **Rapport molaire $Zn^{II}/Fe^{III}$** |
|---|---|---|---|---|
| **Codage des facteurs** | **A** | **B** | **C** | **D = ABC** |
| **Niveau haut (+1)** | 3,5 | 3,15 | 50 | 2 |
| **Niveau moyen (0)** | 2,5 | 3,33 | 35 | 2,5 |
| **Niveau bas (-1)** | 1,5 | 3,5 | 20 | 3 |

### C. Paramètres fixés

Certains paramètres ont été fixés, soit parce qu'ils ont été considérés comme non influents, soit parce qu'il est difficile de les étudier au stade laboratoire. Ces paramètres sont :

- L'agitation : ce paramètre peut être influent sur la précipitation mais il est difficile à étudier au stade laboratoire car les volumes traités sont faibles. L'agitation a été réalisée à l'aide d'un agitateur à pale (Ika Labortechnik Rw 20 Dzm.n) à 500 rpm avec une pale à deux lames (hélice à vis).
- Le temps d'attente après précipitation : il correspond au temps entre la fin de l'ajout des réactifs (acide phytique et soude) et la filtration de la solution. Ce paramètre a été déterminé en amont en réalisant un test de précipitation avec tous les facteurs du plan d'expériences fixés au niveau 0. Les concentrations en fer et en zinc ont été suivies en fonction du temps.

L'évolution des concentrations (Figure 32) montre, qu'après 30 minutes, les concentrations des deux cations deviennent stables. Une durée d'une heure a alors été choisie.

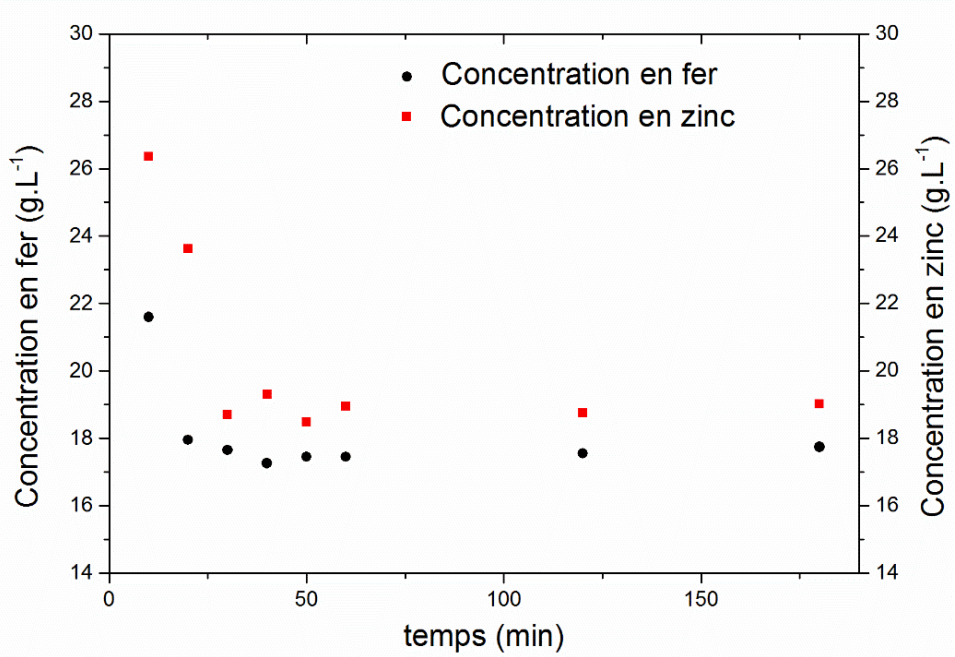



*Figure 32 : optimisation du temps d'attente après ajout des réactifs*

- Durée d'ajout de l'acide phytique : elle est fixée à dix minutes afin de limiter les phénomènes de nucléation et de favoriser les phénomènes de germination, dans le but de former de gros grains de précipité plus faciles à filtrer.
- Volume de lixiviat de calcine synthétique : 50 mL.

### D. Réponses étudiées

Deux réponses ($Y_j$) ont été étudiées au cours de ce plan d'expériences :

- Le rendement de précipitation du fer (%) (Eq.75) :

$$Y_{Fe} = 100\ \frac{n(Fe^{3+})_p}{n(Fe^{3+})_i} \qquad \textit{Eq. 75}$$

Où $n(Fe^{3+})_p$ correspond à la quantité de fer précipité et $n(Fe^{3+})_i$ correspond à la quantité initiale de fer dans le lixiviat synthétique.

- Le taux de zinc co-précipité (%) (Eq.76) :

$$Y_{Zn} = 100\,\frac{n(Zn^{2+})_p}{n(Zn^{2+})_i} \qquad \textit{Eq. 76}$$

### E. Méthodologie adoptée

La même méthodologie a été mise en place pour toutes les expériences. Celle-ci est présentée sur la Figure 33.

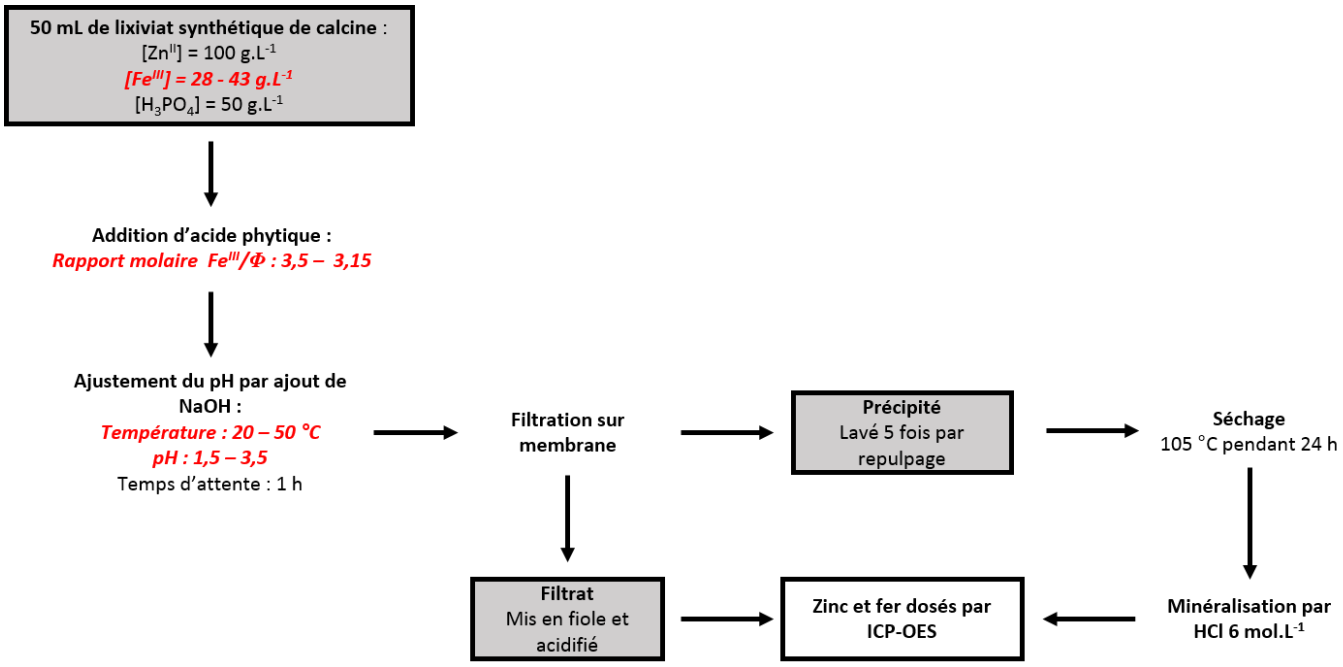



*Figure 33 : méthodologie mise en place pour le plan d'expériences*

Toutes les solutions ont été filtrées sur membrane avec un filtre en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm. Les solides, après séchage à l'étuve, broyage manuel et homogénéisation ont été minéralisés par HCl 6 mol.L$^{-1}$ avec un rapport L/S de 100. Les filtrats obtenus ont été dosés en ICP-OES afin de déterminer les concentrations en zinc et en fer.

## 3. *Analyse du plan d'expériences*

Un total de onze expériences a donc été réalisé. La matrice des expériences avec les valeurs des réponses est donnée dans le Tableau L.

*Tableau L : matrice d'expériences avec les réponses associées*

| Essais | A | B | C | D=ABC | Réponses | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $Y_{Fe}$ (%) | $Y_{Zn}$ (%) |
| PC 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 99,7 | 1,8 |
| 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | 78,6 | 0 |
| 3 | 1 | -1 | -1 | 1 | 99,9 | 18,6 |
| 4 | -1 | 1 | -1 | 1 | 77,5 | 0 |
| 5 | 1 | 1 | -1 | -1 | 99,9 | 20,6 |
| PC 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 99,7 | 1,5 |
| 7 | -1 | -1 | 1 | 1 | 77,1 | 0,1 |
| 8 | 1 | -1 | 1 | -1 | 99,1 | 21 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | -1 | 77,5 | 0,1 |
| 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 99,9 | 19,1 |
| PC 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 99,7 | 1,8 |
| | **pH** | **Rapport molaire $Fe^{III}$ /ϕ** | **Température (°C)** | **Rapport molaire $Zn^{II}/Fe^{III}$** | | |
| | **A** | **B** | **C** | **D** | | |
| **1** | 3,5 | 3,15 | 50 | 2 | | |
| **0** | 2,5 | 3,33 | 35 | 2,5 | | |
| **-1** | 1,5 | 3,5 | 20 | 3 | | |

Deux points importants peuvent être mis en avant :

- Les points centraux montrent la bonne répétabilité des résultats pour les deux réponses ; il n'y a pas de dérive au cours des expériences.
- Le pH semble être le facteur le plus influent sur la précipitation sélective du phytate de fer. En effet, à pH 1,5, le rendement de précipitation du fer est assez faible (en moyenne 78 %). A pH = 3,5, il n'y a quasiment plus de fer en solution, mais 20 % du zinc est co-précipité. Comme l'acide phytique est mis en proportion stœchiométrique, il est possible de conclure, qu'à ce pH, une partie du fer se trouve sous la forme hydroxyde correspondante (probablement sous forme de goethite). Cette hypothèse est confirmée par l'observation de la formation d'un précipité rouge brique au cours de l'ajout de l'hydroxyde et par l'obtention d'un précipité séché beaucoup plus foncé lorsque le pH augmente (Tableau LI). A pH 3,5, les phytates n'ayant pas formé de précipité avec le fer vont en former avec le

zinc. D'après les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH, la solubilité du phytate de zinc est de $10^{-3}$ mol.$L^{-1}$ à ce pH ; ce qui valide notre hypothèse.

***Tableau LI : évolution de la couleur des précipités en fonction du pH de précipitation***

| **pH = 1,5** | **pH = 2,5** | **pH = 3,5** |
|---|---|---|
|  |  |  |

## A. Répétabilité des expériences

La première étape de l'interprétation des plans d'expériences est le calcul de l'écart-type pour chaque réponse à partir des résultats obtenus pour les points centraux. Les réponses moyennes obtenues pour les points centraux et les écart-types correspondants sont présentés dans le Tableau LII. Les très faibles erreurs montrent la bonne répétabilité des résultats, ce qui permet de valider le plan d'expériences.

***Tableau LII : vérification de la répétabilité des expériences par calcul de l'écart-type aux points centraux***

| **Essai** | **Réponses** | |
|---|---|---|
| | $Y_{Fe}$ (%) | $Y_{Zn}$ (%) |
| PC 1 | 99,72 | 1,78 |
| PC 6 | 99,74 | 1,54 |
| PC 11 | 99,65 | 1,79 |
| Moyenne | 99,70 | 1,71 |
| Ecart-type | 0,05 | 0,14 |

Ces écart-types vont permettre de calculer l'intervalle de confiance pour chaque facteur et ainsi d'identifier leur influence respective.

### B. Détermination de l'influence des facteurs sur les réponses $Y_{Fe}$ et $Y_{Zn}$

L'influence de chaque facteur peut être obtenue à partir des colonnes des facteurs et des réponses. Pour ce faire, la colonne des réponses est multipliée par le signe du facteur (+1 ou -1). La valeur du contraste est alors calculée en faisant la demi-somme des moyennes des valeurs obtenues au niveau +1 et au niveau -1. Ce contraste doit être calculé pour chaque réponse. Dans le cas du contraste A, ce calcul est le suivant (Eq.77), où y correspond à la réponse :

$$L_A = \frac{1}{2} \left( \frac{(y3 + y5 + y8 + y10)}{4} - \frac{(y2 + y4 + y7 + y9)}{4} \right) \qquad \textit{Eq. 77}$$

En remplaçant y par les valeurs correspondantes pour le rendement de précipitation du fer, on obtient (Eq.78) :

$$L_A = \frac{1}{2} \left( \frac{(99,9 + 99,9 + 99,9 + 99,9)}{4} - \frac{(81,6 + 77,5 + 76,1 + 77,5)}{4} \right) = 11,1 \qquad \textit{Eq. 78}$$

Afin de vérifier l'influence ou non du contraste, il est nécessaire de calculer son intervalle de confiance en utilisant l'équation suivante (Eq.79) :

$$L_x - t_{2;0,975} \frac{s}{\sqrt{8}} \leq L_x \leq L_x + t_{2;0,975} \frac{s}{\sqrt{8}} \qquad \textit{Eq. 79}$$

Où $L_x$ correspond au contraste du facteur ou de l'interaction, S à l'écart-type déterminé à l'aide des points centraux et t à la valeur de la loi de Student (loi de probabilité) pour une confiance de 95 % (erreur de 5 %, avec 0,975 = 1 - 0,025) et un degré de liberté de 2. Cet intervalle de confiance permet de conclure sur l'influence ou non d'un paramètre. En effet, si la valeur 0 est comprise dans l'intervalle de confiance d'un facteur, celui-ci est considéré comme non influent. Dans le cas contraire, le facteur est considéré comme influent.

Ce calcul a été réalisé pour les sept contrastes et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau LIII.

***Tableau LIII : intervalle de confiance pour les sept contrastes dans le cadre des réponses $Y_{Fe}$ et $Y_{Zn}$***

| | **Réponses** | |
|---|---|---|
| | **$Y_{Fe}$ (%)** | **$Y_{Zn}$ (%)** |
| **$L_A = a_A + a_{BCD}$** | **$10,89 \leq L_A \leq 11,31$** | **$9,54 \leq L_A \leq 10,29$** |
| $L_B = a_B + a_{ACD}$ | $-0,30 \leq L_B \leq 0,12$ | $-0,73 \leq L_B \leq 0,01$ |
| $L_C = a_C + a_{ABD}$ | $-0,38 \leq L_C \leq 0,03$ | $-0,27 \leq L_C \leq 0,47$ |
| $L_D = a_D + a_{ABC}$ | $-0,39 \leq L_D \leq 0,03$ | $-0,46 \leq L_D \leq 0,28$ |
| $L_{AC} = a_{AC} + a_{BD}$ | $-0,02 \leq L_{AC} \leq 0,39$ | $-0,29 \leq L_{AC} \leq 0,45$ |
| $L_{AB} = a_{AB}+a_{CD}$ | $-0,14 \leq L_{AB} \leq 0,28$ | $-0,73 \leq L_{AB} \leq 0,01$ |
| $L_{BC} = a_{BC}+a_{AD}$ | $-0,02 \leq L_{BC} \leq 0,39$ | $-0,45 \leq L_{BC} \leq 0,29$ |

En ce qui concerne le facteur A, quand on passe du niveau -1 au niveau 0 ou du niveau 0 au niveau +1, la réponse $Y_{Fe}$ obtenue augmente de 11,1. C'est ce que traduit la valeur du contraste ainsi que son signe. C'est-à-dire que si la réponse est de 77,5 au niveau -1, cette réponse est de 99,7 en moyenne au niveau +1.

Au regard des résultats obtenus, seul le contraste $L_A$ est influent sur la précipitation du phytate de fer. Comme les contrastes des autres facteurs ne sont pas influents, les interactions des facteurs B, C et D ne sont pas significatives. Le contraste $L_A$ étant constitué de l'effet du facteur A et de l'interaction du troisième ordre des autres facteurs, seul l'effet du facteur A est significatif. Par conséquent, parmi les facteurs étudiés, seul le pH a une influence sur la précipitation sélective du phytate de fer.

Ces conclusions sont également valables pour la co-précipitation du zinc : seul le pH a une influence sur cette réponse.

## 4. Bilan

En conclusion de ce plan d'expériences, seul le pH a une influence sur la précipitation sélective du phytate de fer, dans le domaine d'étude. La température, le rapport molaire fer/acide phytique et le rapport Zn/Fe n'influent pas. Le pH optimal se situe entre pH 1,5 et 2,5. Des expériences complémentaires doivent être réalisées pour affiner cette valeur.

Au cours du plan d'expériences, les temps de filtration ont été suivis afin d'avoir une idée de la filtrabilité des précipités formés. Les temps de filtration peuvent varier entre des temps inférieurs à la minute et supérieurs à une dizaine de minutes. Cette différence est principalement due à deux facteurs : le pH et la température. Les pH trop élevés entraînent la précipitation d'hydroxyde de fer plus difficile à filtrer, l'augmentation de la température accélère quant à elle la vitesse de filtration. De plus, les lixiviats sulfuriques de calcine sortent de cuve à 90 °C ; travailler à température élevée permettrait d'opérer directement sur ces lixiviats.

Enfin, les rapports molaires Zn/Fe et fer/acide phytique ne jouent aucun rôle sur les deux réponses, dans le domaine d'étude. Cela prouve, dans le cadre du premier facteur, que notre protocole permettrait de traiter n'importe quel lixiviat, quelle que soit sa composition. Pour le deuxième facteur, un excès d'acide phytique n'améliore pas la précipitation ; travailler à la stœchiométrie permettrait de limiter les quantités de réactif utilisé.

## 5. Optimisation du pH de précipitation

Quatre expériences ont été réalisées en faisant varier le pH entre 1,7 et 2,3 par incrément de 0,2. Les autres facteurs n'étant pas influents sur la précipitation sélective du phytate de fer, ils ont été fixés : température à 50 °C et rapport molaire Zn/Fe à 3. Le rapport molaire fer/acide phytique a été fixé à la stœchiométrie du phytate de fer, c'est-à-dire à 3,5 ($Fe_{3,5}H_{1,5}\phi,15H_2O$).

L'évolution du rendement de précipitation du fer et du taux de zinc co-précipité en fonction du pH est proposée en Figure 34, en incluant les résultats à pH = 1,5 obtenus dans le cadre du plan d'expériences.

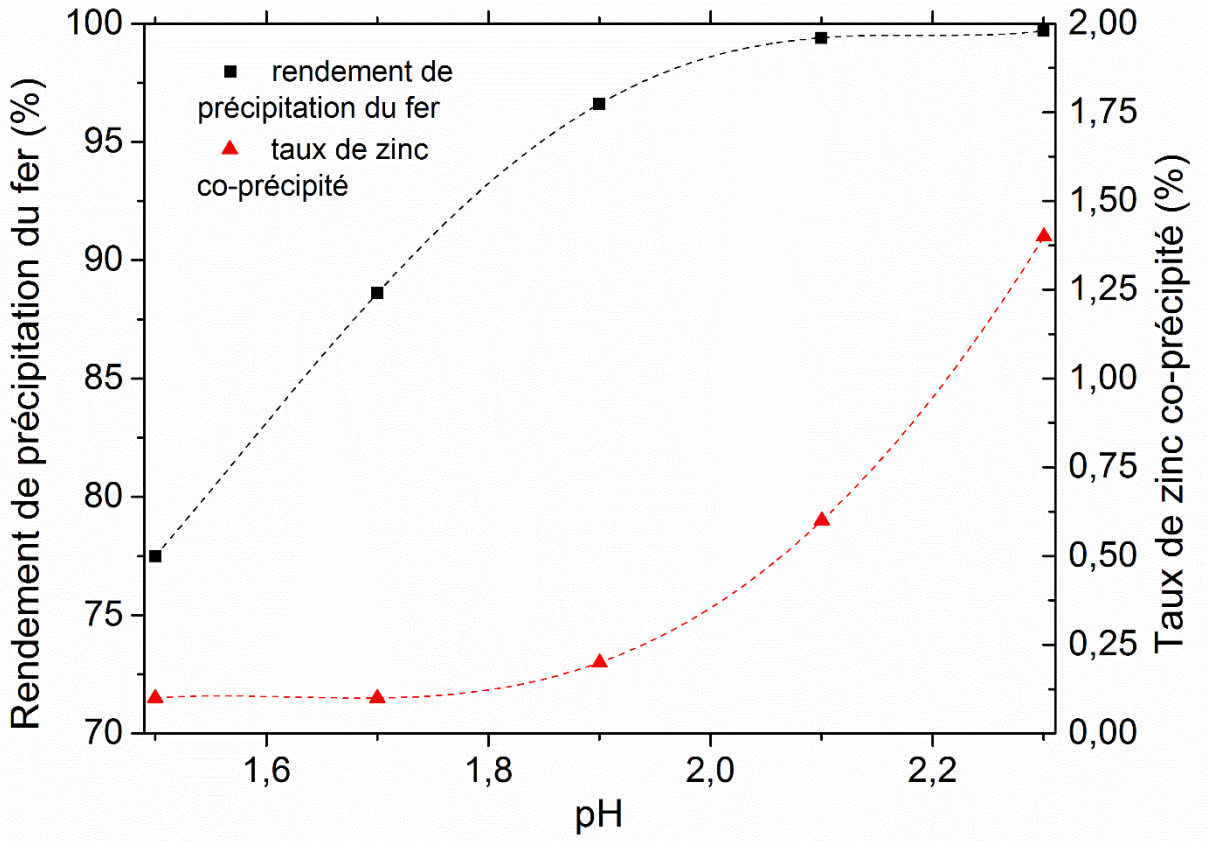



*Figure 34 : évolution du rendement de précipitation du fer et du taux de zinc co-précipité en fonction du pH*

Lorsque le pH augmente, le rendement de précipitation du fer augmente fortement pour atteindre une valeur supérieure à 99 % à pH 2,1 puis se stabilise.

Le taux de zinc co-précipité est très faible et augmente à partir de pH 2,1 pour atteindre des taux supérieurs à 1 % à pH 2,3. Un pH de 2,1 semble être un bon compromis entre un rendement de précipitation du fer élevé et un taux de zinc co-précipité faible.

Afin de vérifier ces observations ainsi que la répétabilité de ces expériences, deux autres essais de précipitation ont été réalisés à pH = 2,1 dans les mêmes conditions que précédemment (Tableau LIV).

*Tableau LIV : vérification de la répétabilité des expériences dans les conditions optimales déterminées à l'aide du plan d'expériences*

| | Taux de fer récupéré (%) | Taux de zinc co-précipité (%) |
|---|---|---|
| Essai 1 | 99,38 | 0,60 |
| Essai 2 | 99,40 | 0,55 |
| Essai 3 | 99,34 | 0,68 |
| Moyenne | 99,37 | 0,61 |
| Ecart-type | 0,02 | 0,04 |

A ce pH, il ne reste que 0,63 % de fer en solution (correspondant à une concentration de 0,13 $g.L^{-1}$), avec seulement 0,60 % de zinc co-précipité ($[Zn^{II}]$ dans le filtrat = 68 $g.L^{-1}$).

# Conclusion

L'acide phytique a été utilisé comme réactif de précipitation pour l'élimination du fer dans les lixiviats acides de l'hydrométallurgie du zinc. Le fer est considéré comme indésirable et nécessite d'être éliminé avant de pouvoir récupérer le zinc par électrolyse (problème de co-réduction de l'ion ferrique diminuant fortement le rendement faradique de cette étape). Industriellement, trois procédés sont mis en place mais présentent des inconvénients : les procédés jarosite, goethite et hématite. Les principaux inconvénients des deux premiers procédés sont le fort taux de zinc co-précipité et la génération d'une grande quantité de précipités considérés comme déchets dangereux, posant ainsi un problème environnemental**.** Le dernier procédé permet de limiter la perte du zinc dans le précipité et la quantité de solide généré qui peut être revalorisé en sidérurgie. Cependant, la précipitation en autoclave à forte température et à forte pression entraîne un coût très élevé.

D'après les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH, la précipitation sélective du phytate de fer vis-à-vis du phytate de zinc est possible.

Afin d'étudier cette séparation et de déterminer les facteurs influençant la précipitation du phytate de fer, un plan d'expériences ($2^{4-1}$) a été mis en place. Quatre facteurs ont été étudiés : le pH, le rapport molaire fer/acide phytique, le rapport molaire Zn/Fe et la température. Ces expériences ont montré que seul le pH avait une influence sur le taux de fer précipité et le

taux de zinc co-précipité ; il a par ailleurs été optimisé à une valeur de 2,1. La température jouant un rôle sur la filtrabilité, elle a été fixée à 50 °C. Le rapport molaire Zn/Fe et le rapport molaire fer/phytate ont été respectivement fixés à 3 et à 3,5, n'influençant aucune réponse. Dans ces conditions, il a été possible de récupérer 99,4 % du fer initialement présent en solution, avec seulement 0,6 % du zinc co-précipité.

# Chapitre 5 :

# Utilisation de l'acide phytique pour l'élimination des cations (Al, Fe, Pb) dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés

Forts des résultats obtenus pour la déferrisation des lixiviats de calcine, nous avons décidé de complexifier le milieu en travaillant sur l'abattement simultané de trois cations ($Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ et $Pb^{2+}$) dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés.

Une première partie de ce chapitre est consacrée à une brève présentation des procédés de traitement des cartes de circuit électronique pour la récupération du cuivre. Une seconde partie est dédiée à l'utilisation de l'acide phytique pour l'élimination des ions $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ et $Pb^{2+}$ dans les lixiviats nitriques des cartes de circuits imprimés.

# I) Etat de l'art

## *1. Composition des cartes de circuits imprimés*

Les cartes de circuits imprimés sont des supports permettant de relier électriquement un ensemble de composants électroniques entre eux. Ces circuits se retrouvent dans les Equipements Electriques et Electroniques, également notés EEE (ordinateur, imprimante, appareillage électroménager, téléphones mobiles…).

Il existe de nombreux types de cartes avec des compositions qui peuvent fortement varier en fonction des métaux ajoutés pour améliorer la conductivité du circuit, ainsi que le substrat polymérique isolant. En moyenne, les auteurs s'accordent sur le fait que les cartes sont composées de 30 % de plastique, de 30 % de céramique et de 40 % de métaux. Cui et Zhang [391] ont estimé la teneur moyenne des différents métaux constitutifs de ces circuits en fonction de trois utilisations (Tableau LV).

***Tableau LV : composition moyenne des circuits imprimés en fonction des utilisations (391,392)***

| | **Teneur massique en métaux (%)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Fe** | **Cu** | **Al** | **Pb** | **Sn** | **Ni** |
| Carte mère d'ordinateur | 4,5 | 14,3 | 2,8 | 2,2 | | 1,1 |
| Smartphone | 5 | 13 | 1 | 0,3 | 0,5 | 0,1 |
| Télévision | 28 | 10 | 10 | 1 | 1,4 | 0,3 |

Ce tableau présente les principaux métaux constitutifs des cartes. D'autres métaux peuvent également être présents en fonction des cartes comme l'or, l'argent, le palladium, l'indium, le platine ou certains lanthanides comme le lanthane et le cérium.

## *2. Le recyclage des cartes par voie hydrométallurgique*

Depuis plusieurs décennies, la quantité de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ne cesse d'augmenter. En effet, en France, durant l'année 2018, plus de 796 714 tonnes de DEEE ont été collectées, ce qui correspond à une augmentation de 6 % par rapport à 2017 et de 10 % par rapport à 2016 [393]. Ces déchets posent des problèmes économiques et environnementaux et nécessitent d'être recyclés. En effet, ils sont considérés comme des déchets dangereux, en raison de la présence de métaux lourds et de retardateurs de flammes nocifs pour la santé et l'environnement. De plus en plus de recherches sont réalisées sur le recyclage des métaux contenus dans ces DEEE, depuis la parution de la directive européenne 2002/96/EC [394] relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).

Plusieurs articles présentent l'avancée des recherches dans les différentes étapes des procédés hydrométallurgiques [395–399]. D'une manière générale, les circuits imprimés sont pré-traités avant toute attaque chimique. La première étape consiste à retirer tous les composants électroniques soudés à la plaque et de mettre cette dernière à nu. La carte est alors broyée et dans certains cas, les métaux sont concentrés par différentes techniques de séparation physique (tri magnétique, tri par courant de Foucault…).

La seconde étape du procédé consiste à lixivier la poudre obtenue afin de solubiliser une partie ou la totalité des métaux. De nombreux milieux ont été étudiés [395] : les acides minéraux (HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$, $HCl/HNO_3$), les cyanures, la thiourée (en milieu acide et alcalin), le thiosulfate, le thiocyanate, l'EDTA[51], les liquides ioniques, le $CO_2$ supercritique, ou encore la glycine. De manière générale, aucun réactif ne permet la lixiviation totale de tous les métaux. Il est donc nécessaire de réaliser plusieurs étapes de lixiviation. En fonction des compositions des lixiviats obtenus ainsi que des métaux visés, plusieurs méthodes de purification et de

récupération peuvent être mises en place : l'extraction liquide/liquide, la précipitation, l'électrodéposition, l'adsorption, l'échange d'ions ou encore la cémentation.

Dans les cartes de circuits imprimés, l'un des principaux métaux d'intérêt est le cuivre. En effet, ce métal est présent en grande quantité et a une valeur marchande intéressante (6,22 €.kg$^{-1}$) [400]. La première étape pour le récupérer consiste à lixivier les cartes de circuits électroniques en milieu nitrique. Des exemples de composition de lixiviats nitriques de cartes électroniques sont présentés dans le Tableau LVI.

***Tableau LVI : composition de lixiviats nitriques de circuits imprimés***

| Composés | [401] | [402] | [403] | [404] |
|---|---|---|---|---|
| Conditions opératoires | [$HNO_3$] = 3 mol.L$^{-1}$, 60 °C, 5 h | [$HNO_3$] = 3,5 mol.L$^{-1}$, 60 °C, 1 h | [$HNO_3$] = 7 mol.L$^{-1}$, 60 °C, 1 h | [$HNO_3$] = 4 mol.L$^{-1}$, 90 °C, 1 h |
| [Cu] (g.L$^{-1}$) | 21,12 | 42,11 | 22,97 | 20,72 |
| [Fe] (g.L$^{-1}$) | 0,13 | 2,12 | 0,01 | 0,06 |
| [Al] (g.L$^{-1}$) | 0,91 | | | |
| [Pb] (g.L$^{-1}$) | 0,52 | 4,02 | 1,11 | 0,05 |
| [Ca] (g.L$^{-1}$) | 1,70 | | | |
| [Ni] (g.L$^{-1}$) | | 0,4 | 0,15 | 0,02 |
| [Zn] (g.L$^{-1}$) | | 1,58 | | |

Les compositions des lixiviats dépendent des cartes traitées, des pré-traitements que celles-ci subissent et également des conditions de lixiviation et de la concentration en acide utilisé. Kumari *et al* [404] ont par exemple réalisé l'étape de lixiviation des cartes après pyrolyse de celles-ci. Les métaux précieux comme l'or et le palladium ne sont pas lixiviés. Le cuivre peut alors être récupéré sélectivement. Cependant, la présence d'autres cations comme le fer, l'aluminium et le plomb pose problème pour la récupération du cuivre, qui est principalement réalisée par électrolyse (co-réduction du fer et du plomb). Il est alors nécessaire de purifier ces lixiviats avant de récupérer le cuivre.

Long Le *et al* [402], Choubey *et al* [403] et Kumari *et al* [404] ont étudié l'extraction liquide/liquide afin de récupérer sélectivement le cuivre. Cependant, le fer se trouvant co-extrait

avec le cuivre, il nécessite d'être préalablement éliminé. Pour ce faire, celui-ci est précipité sous forme d'hydroxyde en ajustant le pH entre 3,5 et 4. Des exemples d'extraction liquide/liquide du cuivre à partir de lixiviats nitriques sont présentés dans le Tableau LVII.

***Tableau LVII : extraction liquide/liquide du cuivre***

| | [402] | [403] | [404] |
|---|---|---|---|
| Solvant organique | Kérosène | | |
| Extractant | LIX 984N (mélange de 5-nonyl salicyladoxime et de l'oxime 2-hydroxy-5-nonylacetophénone[82]) | LIX 84IC (oxime 2-hydroxy-5-nonylacetophénone[81]) | LIX 84IC (oxime 2-hydroxy-5-nonylacetophénone[81]) |
| pH | 1,5 | 2 | 2,5 |
| Nombre d'étapes d'extraction | 3 | 2 | 2 |
| Taux de récupération du cuivre (%) | 99,70 | 99,99 | 99,99 |
| Sélectivité (concentration des cations co-extraits) | $[Fe^{3+}]$ = 4,31 mg.$L^{-1}$, $[Pb^{2+}]$ = 0,86 mg.$L^{-1}$, $[Zn^{2+}]$ = 0,92 mg.$L^{-1}$ | Sélectivité non renseignée | $[Ni^{2+}]$ = 3,70 mg.$L^{-1}$, |
| Conditions de récupération du cuivre du solvant organique | $[H_2SO_4]$ = 3,7 mol.$L^{-1}$, en quatre étapes | $[H_2SO_4]$ = 1,1 mol.$L^{-1}$, en cinq étapes | $[H_2SO_4]$ = 1,1 mol.$L^{-1}$, en cinq étapes |
| Méthode de récupération du cuivre métal | Electrolyse | Non étudié | Electrolyse |

L'extraction liquide/liquide du cuivre donne d'excellents résultats. Cependant, cette extraction nécessite plusieurs étapes pour atteindre des taux de récupération supérieurs à 99 %. De plus, le streeping (extraction de la phase organique) du cuivre par de l'acide sulfurique est difficile à réaliser dans le solvant organique, en raison des complexes extrêmement stables formés entre les extractants et le cuivre. On note également que le solvant organique utilisé est

du kérosène, un solvant organique irritant, toxique, inflammable et toxique pour l'environnement [405].

## II) Etude de la précipitation sélective des phytates de fer, de plomb et d'aluminium dans les lixiviats nitriques de cartes de circuit imprimé

Nous avons décidé d'étudier la précipitation sélective des phytates de fer, d'aluminium et de plomb dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés. L'objectif est de conserver un maximum de cuivre en solution tout en ayant des rendements de précipitation des autres cations les plus élevés possibles. Pour optimiser les différentes conditions opératoires, la méthodologie des plans d'expériences a de nouveau été utilisée.

La Figure 35 présente les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH pour les phytates de fer, de plomb, de cuivre et d'aluminium. Le Tableau LVIII présente quant à lui les différences de solubilité entre les métaux indésirables et le cuivre à différents pH.

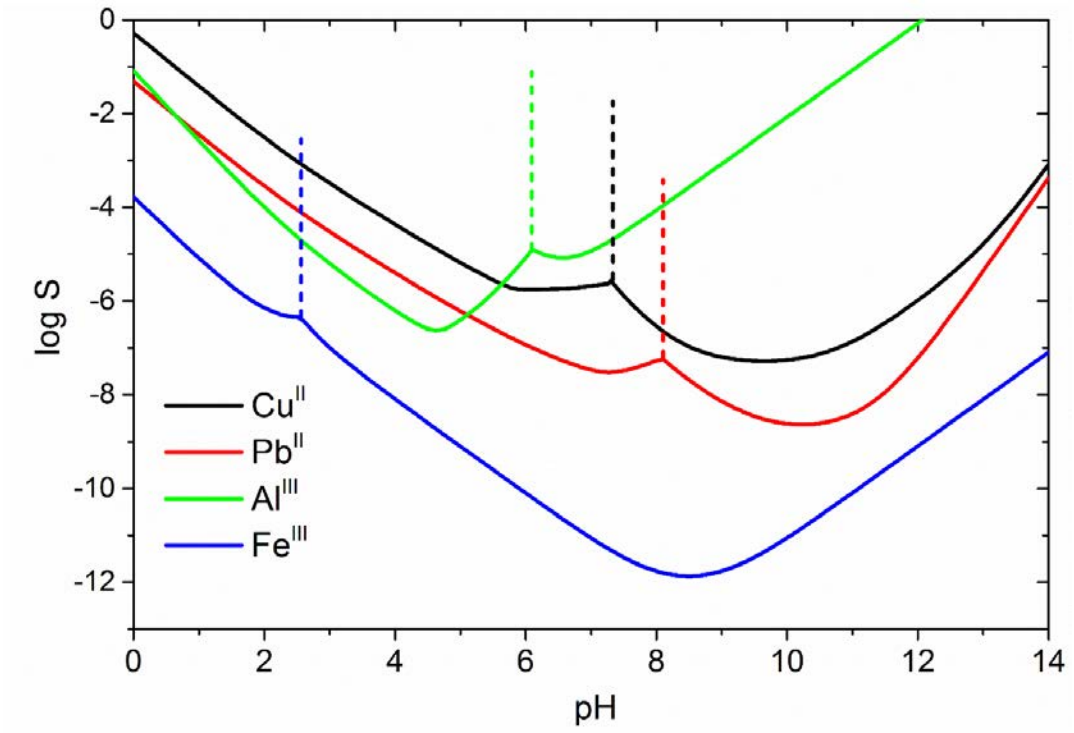



*Figure 35 : comparaison des diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH pour les phytates de cuivre, de fer, d'aluminium et de plomb*

*Tableau LVIII : différence de solubilité entre les métaux indésirables et le cuivre à différents pH*

| Mélange $M_1$ - $M_2$ | Valeur absolue de log $S_{M1}$ – log $S_{M2}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | pH = 1,5 | pH = 2 | pH = 2,5 | pH = 3 |
| $Al^{3+}$ + $Cu^{2+}$ | 1,34 | 1,47 | 1,61 | 1,72 |
| $Fe^{3+}$ + $Cu^{2+}$ | 3,71 | 3,60 | 3,31 | 3,30 |
| $Pb^{2+}$ + $Cu^{2+}$ | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 1,08 |

La précipitation sélective du phytate de fer semble être réalisable à pH acide (< 2), mais il semble difficile de séparer le cuivre, le plomb et l'aluminium. En augmentant légèrement le pH à des valeurs supérieures à 2, la différence de solubilité entre le phytate de cuivre et le phytate d'aluminium augmente, laissant présager la possibilité de séparer ce cation du cuivre. La précipitation sélective du phytate de plomb semble plus difficile à réaliser, étant donné que la différence de solubilité entre le phytate de plomb et celui de cuivre est légèrement supérieure à 1 (1,08) entre pH 0 et 6.

## 1. *Préparation des lixiviats synthétiques*

L'étude de la précipitation sélective des phytates de fer, de plomb et d'aluminium a été réalisée sur des lixiviats synthétiques à partir des concentrations en cations recensées dans la littérature (Tableau LVI). Les concentrations en fer, en plomb et en aluminium ont été fixées à leurs valeurs maximales, c'est-à-dire respectivement à 2 $g.L^{-1}$, 4 $g.L^{-1}$ et 1 $g.L^{-1}$. La concentration en cuivre constituera un des facteurs du plan d'expériences et variera entre 20 et 40 $g.L^{-1}$.

Afin de simuler des bains de lixiviation nitrique, tous les sels métalliques utilisés sont des nitrates. Pour ce faire, des quantités nécessaires de nitrate de fer $Fe(NO_3)_3$ (Normapur, >98 %), de cuivre $Cu(NO_3)_2,3H_2O$ (Prolabo, >98 %), de plomb $Pb(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich, >99 %), et de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3,9H_2O$ (Merck, >98,5 %) ont été dissoutes dans de l'eau ultra-pure (< 0.2 $\mu S.cm^{-1}$) acidifiée à 1,5 $mol.L^{-1}$ d'acide nitrique $HNO_3$ (Merck, 95-97 %).

## 2. *Détermination du domaine de pH*

Pour déterminer la gamme de pH de l'étude, des tests de précipitation sur un lixiviat synthétique composé de 20 $g.L^{-1}$ de cuivre, 4 $g.L^{-1}$ de plomb, 2 $g.L^{-1}$ de fer et 1 $g.L^{-1}$ d'aluminium ont été menés entre pH 1,5 et pH 4,0 par incréments de 0,5. Pour ce faire, 100 mL de ce lixiviat ont été introduits dans une cellule thermostatée à 20 °C. De l'acide phytique a été ajouté afin d'obtenir un rapport molaire correspondant à la stœchiométrie des phytates de fer, d'aluminium et de plomb ($Fe_{3,5}\phi,15H_2O$; $Al_3\phi,7H_2O$; $Pb_6\phi,10H_2O$), soit 3,57. Le pH a été ajusté par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium à 4 $mol.L^{-1}$. La pulpe obtenue a été filtrée. Après séchage et broyage, le précipité est minéralisé dans l'acide nitrique 7 $mol.L^{-1}$. Les concentrations en plomb, cuivre, aluminium et fer dans le lixiviat et le filtrat ont été mesurées par ICP-OES. L'objectif étant de précipiter les phytates de fer, de plomb et d'aluminium en maintenant le cuivre en solution, quatre rendements sont calculés :

- le rendement de précipitation de l'aluminium ;
- le rendement de précipitation du plomb ;
- le rendement de précipitation du fer ;
- le taux de cuivre co-précipité.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau LIX.

*Tableau LIX : expériences préliminaires de détermination du domaine de pH à étudier*

| | **Rendement de précipitation du fer (%)** | **Rendement de précipitation de l'aluminium (%)** | **Rendement de précipitation du plomb (%)** | **Taux de cuivre co-précipité (%)** |
|---|---|---|---|---|
| **pH = 1,5** | 99,2 | 79,9 | 4,8 | 3,0 |
| **pH = 2** | 99,6 | 92,3 | 7,4 | 3,1 |
| **pH = 2,5** | 99,9 | 96,1 | 14,1 | 2,5 |
| **pH = 3** | 99,9 | 98,1 | 37,6 | 5,7 |
| **pH = 3,5** | 100,0 | 98,6 | 78,8 | 10,2 |
| **pH = 4** | 100,0 | 99,7 | 98,5 | 67,3 |

Les rendements de précipitation du fer sont en accord avec les diagrammes de solubilité ; c'est-à-dire qu'à partir de pH 1,5, la quasi-totalité du fer se trouve précipité. Des rendements de précipitation supérieurs à 90 % sont obtenus pour l'aluminium à partir de pH = 2. Comme nous pouvions le prévoir grâce aux courbes de solubilité, il semble difficile de séparer le plomb du cuivre. Le taux d'abattement du plomb atteint difficilement 80 % à partir de pH = 3,5 alors qu'à ce pH, plus de 10 % du cuivre est précipité.

## *3. Mise en place du plan d'expériences*

### A. Choix du type de plan d'expériences

Comme pour la déferrisation des lixiviats de calcine, quatre facteurs ont été étudiés entre un niveau haut (+1) et un niveau bas (-1), préalablement fixés. Un plan fractionnaire $2^{4-1}$ a été mis en place, comptabilisant un total de huit expériences ainsi que trois expériences aux niveaux centraux des facteurs au début, milieu et fin du plan. Dans cette seconde étude, le lixiviat à traiter est plus complexe car il y a quatre cations en présence et l'objectif est d'en éliminer trois. La première expérience au niveau central a donc été répétée deux fois. Après analyse de ces deux résultats et vérification de la bonne répétabilité de la précipitation, la suite du plan d'expériences a été réalisée.

Sept contrastes peuvent être calculés : $L_A$, $L_B$, $L_C$, $L_D$, $L_{AC}$, $L_{AB}$ et $L_{BC}$. Ces contrastes ont été définis dans le chapitre 4.

### B. Facteurs étudiés

Quatre facteurs, potentiellement influents sur les réponses, ont été étudiés entre un niveau haut et un niveau bas :

- Le pH (facteur A) : il est égal à 2 au niveau +1 et à 3 au niveau -1.
- Le rapport molaire métaux (fer, plomb, aluminium)/acide phytique (facteur B) : le rapport molaire au niveau -1 correspond à la stœchiométrie des trois phytates métalliques, soit 3,57 ($Fe_{3,5}\phi,15H_2O$; $Al_3\phi,7H_2O$; $Pb_6\phi,10H_2O$), de manière à ce que la quantité d'acide phytique ajoutée soit suffisante pour précipiter ces trois composés (Eq.80) :

$$n(H_{12}\phi) = \frac{n(Fe^{3+})}{3,5} + \frac{n(Al^{3+})}{3} + \frac{n(Pb^{2+})}{6} \qquad \textit{Eq. 80}$$

Le rapport au niveau +1 correspond à ce rapport avec un excès de 10 % d'acide phytique, soit 3,21.

- La température (facteur C) : 20 °C au niveau -1 et 50 °C au niveau +1.
- La concentration en cuivre (facteur D) : 20 $g.L^{-1}$ au niveau -1 et 40 $g.L^{-1}$ au niveau +1.

Le Tableau LX présente les codages des facteurs avec les valeurs aux niveaux +1, 0 et -1 pour chacun d'eux.

***Tableau LX : valeurs des facteurs aux différents niveaux, avec leur code respectif***

| | **pH** | **Rapport molaire métaux indésirables/acide phytique** | **Température (°C)** | **Concentration en cuivre ($g.L^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|
| Codage des facteurs | A | B | C | D =ABC |
| + 1 | 3 | 3,21 | 50 | 40 |
| 0 | 2,5 | 3,39 | 35 | 30 |
| - 1 | 2 | 3,57 | 20 | 20 |

### C. Paramètres fixés

Ces paramètres sont :

- L'agitation (nature et vitesse) : réalisée à l'aide d'un agitateur à pale à 500 rpm avec une pale à deux lames (hélice à vis).
- Le temps d'attente après précipitation : il est nécessaire que ce temps soit suffisant pour que le précipité se forme et que les concentrations en éléments métalliques n'évoluent plus. Nous avons suivi les concentrations en fer, plomb, aluminium et cuivre en fonction du temps pour un test de précipitation à pH = 2. Le temps initial correspond à la fin de l'ajout des réactifs (acide phytique et soude). L'évolution des concentrations (Figure 36) montre, qu'après 30 minutes, les concentrations des quatre cations deviennent stables. Un temps de précipitation de 30 minutes a donc été retenu.

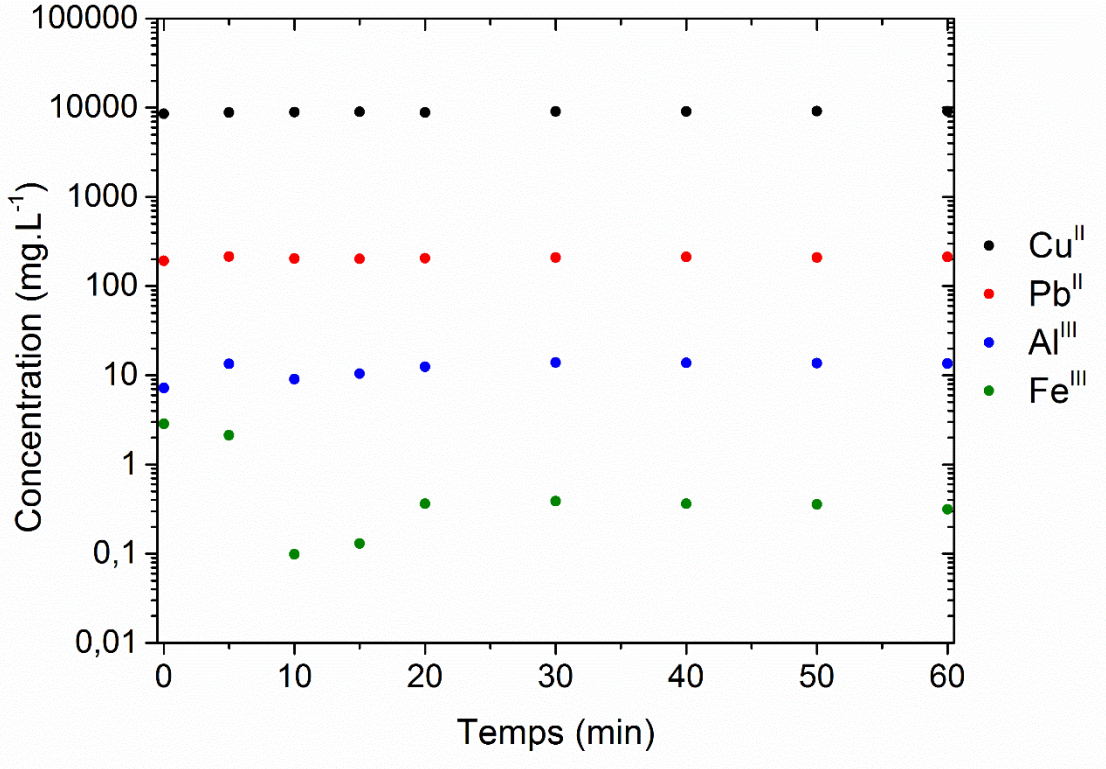



*Figure 36 : optimisation du temps de réaction après ajustement du pH*

- La durée d'ajout de l'acide phytique : une addition lente de l'acide en 5 minutes a été choisie afin de favoriser les phénomènes de germination et de croissance dans le but d'avoir plus de grosses particules plus faciles à filtrer.
- Le volume de lixiviat synthétique : 100 mL.

### D. Réponses étudiées

Quatre réponses ($Y_j$) ont été étudiées au cours de ce plan d'expériences :

- Le rendement de précipitation du fer (%) (Eq.81) :

$$Y_{Fe} = 100 \frac{n(Fe^{3+})_p}{n(Fe^{3+})_i} \qquad \textit{Eq. 81}$$

Où $n(Fe^{3+})_p$ correspond à la quantité de fer dans le précipité à la fin de la précipitation et $n(Fe^{3+})_i$ correspond à la quantité initiale de fer dans le lixiviat.

- Le rendement de précipitation de l'aluminium (%) (Eq.82) :

$$Y_{Al} = 100\,\frac{n(Al^{3+})_p}{n(Al^{3+})_i} \qquad \textit{Eq. 82}$$

- Le rendement de précipitation du plomb (%) (Eq.83) :

$$Y_{Pb} = 100\,\frac{n(Pb^{2+})_p}{n(Pb^{2+})_i} \qquad \textit{Eq. 83}$$

- Le taux de cuivre co-précipité (%) (Eq.84) :

$$Y_{Cu} = 100\,\frac{n(Cu^{2+})_p}{n(Cu^{2+})_i} \qquad \textit{Eq. 84}$$

### E. Protocole expérimental

Pour les douze expériences réalisées, le même protocole a été mis en place. Celui-ci est présenté Figure 37. Les paramètres en rouge correspondent aux facteurs étudiés.

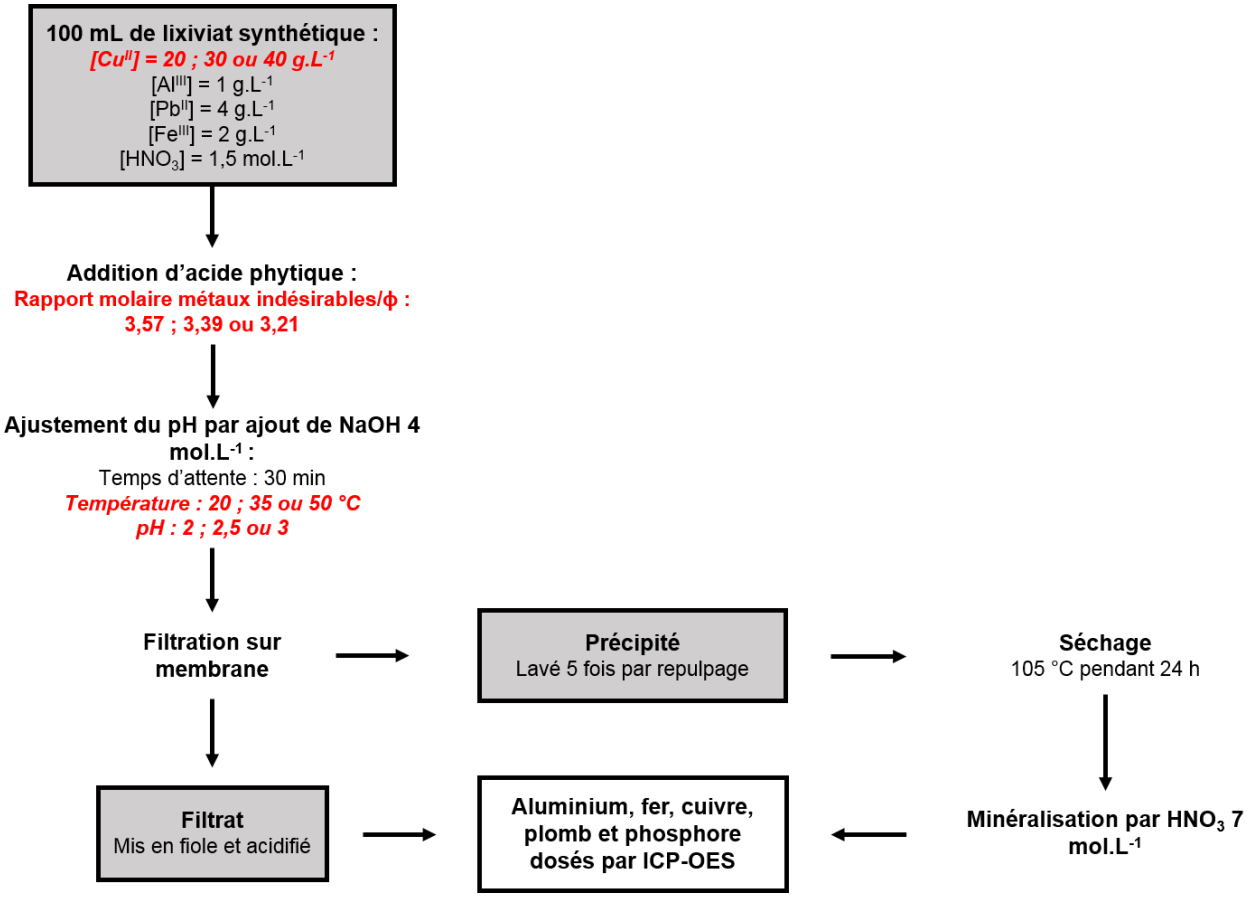



*Figure 37 : protocole mis en place au cours du plan d'expériences*

Toutes les solutions ont été filtrées à l'aide d'un système de filtration sur membrane avec un filtre en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm. Les filtrats ont tous été acidifiés à 2 % en masse d'acide nitrique avant analyse par ICP-OES. Les solides après séchage à l'étuve, broyage et homogénéisation ont été minéralisés dans de l'acide nitrique. Pour ce faire, 0,5 g de solide ont été lixiviés dans 50 mL d'acide nitrique et mis en fiole avant d'être dosés en ICP-OES.

## *4. Analyse du plan d'expériences*

Les réponses des 12 expériences réalisées sont présentées dans le Tableau LXI.

*Tableau LXI : matrice des expériences utilisée dans le cadre de la méthodologie des plans d'expériences avec les réponses ($Y_{Fe}$, $Y_{Al}$, $Y_{Pb}$, $Y_{Cu}$)*

| Numéro d'essai | A | B | C | D=ABC | $Y_{Fe}$ : rendement de précipitation de $Fe^{3+}$ (%) | $Y_{Al}$ : rendement de précipitation de $Al^{3+}$ (%) | $Y_{Pb}$ : rendement de précipitation de $Pb^{2+}$ (%) | $Y_{Cu}$ : taux de $Cu^{2+}$ précipité (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100,0 | 97,8 | 50,7 | 1,3 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100,0 | 97,6 | 48,7 | 1,0 |
| 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | 100,0 | 91,8 | 37,9 | 0,7 |
| 4 | 1 | -1 | -1 | 1 | 100,0 | 98,7 | 45,5 | 0,9 |
| 5 | -1 | 1 | -1 | 1 | 100,0 | 92,2 | 31,5 | 0,7 |
| 6 | 1 | 1 | -1 | -1 | 100,0 | 98,8 | 65,9 | 1,4 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100,0 | 97,4 | 42,8 | 1,0 |
| 8 | -1 | -1 | 1 | 1 | 99,9 | 93,5 | 44,3 | 0,5 |
| 9 | 1 | -1 | 1 | -1 | 100,0 | 99,3 | 62,6 | 1,4 |
| 10 | -1 | 1 | 1 | -1 | 100,0 | 93,4 | 45,2 | 1,1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | 100,0 | 98,9 | 53,5 | 1,7 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100,0 | 97,7 | 48,4 | 0,9 |

On constate que le rendement de précipitation du fer n'est pas dépendant des conditions opératoires (dans notre domaine d'étude) et est toujours supérieur à 99,9 %.

## A. Exploitation du plan d'expériences

Les écart-types pour les points centraux permettant de vérifier la répétabilité des expériences sont présentés dans le Tableau LXII.

***Tableau LXII : valeur des réponses ($Y_{Fe}$, $Y_{Al}$, $Y_{Pb}$, $Y_{Cu}$) au niveau central et calcul des écart-types***

| **Numéro d'essai** | **$Y_{Fe}$ : rendement de précipitation du fer (%)** | **$Y_{Al}$ : rendement de précipitation de l'aluminium (%)** | **$Y_{Pb}$ : rendement de précipitation du plomb (%)** | **$Y_{Cu}$ : taux de cuivre précipité (%)** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 99,99 | 97,80 | 50,7 | 1,29 |
| 2 | 99,99 | 97,58 | 48,7 | 1,01 |
| 7 | 99,97 | 97,44 | 42,8 | 1,00 |
| 12 | 99,99 | 97,66 | 48,4 | 0,91 |
| Moyenne | 99,98 | 97,62 | 47,65 | 1,05 |
| Ecart-type | 0,01 | 0,15 | 3,38 | 0,17 |

Les résultats sont répétables pour toutes les réponses, ce qui valide le plan d'expériences, malgré un écart-type plus élevé dans le cas du plomb. Ces valeurs permettent également de vérifier l'influence des facteurs étudiés.

## B. Influence des facteurs sur les réponses $Y_{Fe}$, $Y_{Al}$, $Y_{Pb}$, $Y_{Cu}$

Le calcul du contraste A est présenté par l'équation (Eq.85) :

$$L_A = \frac{1}{2}\left(\frac{(y4 + y6 + y9 + y11)}{4} - \frac{(y3 + y5 + y8 + y10)}{4}\right) \qquad \textit{Eq. 85}$$

Pour la réponse $Y_{Al}$, cette relation peut s'écrire (Eq.86) :

$$L_A = \frac{1}{2}\left(\frac{(98,7 + 98,8 + 97,4 + 99,3)}{4} - \frac{(91,8 + 92,2 + 93,5 + 93,4)}{4}\right) = 3,1 \qquad \textit{Eq. 86}$$

En utilisant la loi de Student avec un degré de liberté de 2 et en considérant une erreur de 5 %, l'intervalle de confiance pour chaque facteur peut être calculé. Les contrastes pour chaque facteur ainsi que leur intervalle de confiance sont présentés dans le Tableau LXIII.

***Tableau LXIII : détermination de la valeur des contrastes pour chaque facteur et interaction***

| | **$Y_{Fe}$ : taux d'abattement du fer (%)** | **$Y_{Pb}$ : taux d'abattement de l'aluminium (%)** | **$Y_{Al}$ : taux d'abattement du plomb(%)** | **$Y_{Cu}$ : taux de cuivre précipité (%)** |
|---|---|---|---|---|
| **$L_A = a_A + a_{BCD}$** | **$-0,006 \leq L_A \leq 0,009$** | **$2,82 \leq L_A \leq 3,42$** | **$3,88 \leq L_A \leq 9,53$** | **$0,14 \leq L_A \leq 0,41$** |
| $L_B = a_B + a_{ACD}$ | $-0,005 \leq L_B \leq 0,010$ | $-0,27 \leq L_B \leq 0,33$ | $-1,48 \leq L_B \leq 4,17$ | $-0,01 \leq L_B \leq 0,27$ |
| $L_C = a_C + a_{ABD}$ | $-0,008 \leq L_C \leq 0,007$ | $-0,01 \leq L_C \leq 0,59$ | $-0,36 \leq L_C \leq 5,28$ | $-0,06 \leq L_C \leq 0,21$ |
| $L_D = a_D + a_{ABC}$ | $-0,010 \leq L_D \leq 0,005$ | $-0,28 \leq L_D \leq 0,32$ | $-5,54 \leq L_D \leq 0,11$ | $-0,27 \leq L_D \leq 0,01$ |
| $L_{AC} = a_{AC} + a_{BD}$ | $-0,006 \leq L_{AC} \leq 0,009$ | $-0,55 \leq L_{AC} \leq 0,04$ | $-5,38 \leq L_{AC} \leq 0,27$ | $-0,10 \leq L_{AC} \leq 0,18$ |
| $L_{AB} = a_{AB}+a_{CD}$ | $-0,009 \leq L_{AB} \leq 0,006$ | $-0,35 \leq L_{AB} \leq 0,24$ | $-0,11 \leq L_{AB} \leq 5,54$ | $-0,15 \leq L_{AB} \leq 0,13$ |
| $L_{BC} = a_{BC}+a_{AD}$ | $-0,007 \leq L_{BC} \leq 0,009$ | $-0,42 \leq L_{BC} \leq 0,17$ | $-3,74 \leq L_{BC} \leq 1,90$ | $-0,10 \leq L_{BC} \leq 0,18$ |

Dans le cas du fer, les taux d'abattement sont supérieurs à 99,9 %, quelles que soient les conditions opératoires. Aucun facteur n'est donc influent sur cette réponse. Pour les trois autres réponses, le seul facteur influent dans le domaine d'étude est le pH. Ce facteur est aliasé avec l'interaction BCD. Cependant, ces trois facteurs étant tous non influents, leur interaction n'est pas influente.

D'après ces données et les résultats du plan d'expériences, nous pouvons remarquer que travailler à pH = 3 permet d'améliorer les rendements de précipitation du plomb et de l'aluminium. Cependant, le taux de cuivre co-précipité atteint des valeurs supérieures à 1,5 %

en moyenne. Un pH de 2,5 semble être un bon compromis pour conserver en solution plus de 99 % du cuivre tout en ayant des rendements de précipitation élevés pour les autres phytates métalliques.

## *5. Bilan*

Le plan d'expériences a pu mettre en évidence que seul le pH a une influence sur la précipitation sélective du fer, de l'aluminium et du plomb vis-à-vis du cuivre dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés. Un pH de 2,5 semble être le meilleur compromis entre des rendements de précipitation des phytates de plomb, d'aluminium et de fer les plus élevés possibles tout en conservant plus de 99 % du cuivre en solution.

Au cours des expériences du plan, nous avons suivi les temps de filtration afin d'avoir une estimation de la filtrabilité du précipité formé. Une température de 50 °C a été choisie pour la suite de l'étude, permettant de diminuer les temps de filtration.

La concentration en cuivre dans les lixiviats synthétiques et le rapport molaire métaux indésirables/acide phytique n'ont aucune influence sur la sélectivité de la précipitation. Pour la suite de l'étude, le premier paramètre a été fixé à 20 $g.L^{-1}$ et le second à la stœchiométrie, soit 3,57 pour limiter la quantité de réactifs consommés.

## *6. Vérification de la répétabilité*

Trois expériences ont été réalisées dans les conditions optimales déterminées au cours du plan d'expériences, avec un pH de 2,5, une concentration en cuivre de 20 $g.L^{-1}$, une température de 50 °C et un rapport molaire métaux indésirables/acide phytique fixé à 3,57. Les résultats sont présentés dans le Tableau LXIV.

*Tableau LXIV : vérification de la répétabilité des résultats dans les conditions optimales déterminées au cours du plan d'expériences*

| | **Rendement de précipitation du fer (%)** | **Rendement de précipitation de l'aluminium (%)** | **Rendement de précipitation du plomb (%)** | **Taux de cuivre co-précipité (%)** |
|---|---|---|---|---|
| 1ère expérience | 100,0 | 97,8 | 51,6 | 1,0 |
| 2ème expérience | 100,0 | 98,0 | 52,8 | 0,9 |
| 3ème expérience | 100,0 | 97,8 | 49,7 | 1,0 |
| Moyenne | 100,0 | 97,9 | 51,4 | 1,0 |
| Ecart-type | 0,0 | 0,1 | 1,1 | 0,1 |
| Concentration dans le filtrat | 1,48 $mg.L^{-1}$ | 15,6 $mg.L^{-1}$ | 1,44 $g.L^{-1}$ | 14,7 $g.L^{-1}$ |

L'utilisation de l'acide phytique permet la précipitation de la quasi-totalité du fer et de 98 % de l'aluminium. En revanche, la précipitation réalisée à pH = 2,5 ne permet d'éliminer que la moitié du plomb.

## *7. Optimisation de la précipitation du phytate de plomb*

Afin d'améliorer l'abattement du plomb, nous avons voulu vérifier si une augmentation du pH au-delà de 3 aurait une influence positive. Nous avons montré dans le chapitre 4 que, si le pH était trop élevé, l'hydroxyde de fer précipitait et que l'excédent de phytates pouvait entraîner la co-précipitation du métal d'intérêt. Afin d'éviter ce phénomène, une des meilleures solutions est de réaliser la précipitation sélective des phytates de fer, de plomb et d'aluminium en deux étapes. Tout d'abord, une première étape de précipitation d'un lixiviat synthétique a lieu à pH 2,5. Pour ce faire, 100 mL de lixiviat sont placés dans la cellule thermostatée. Un volume suffisant d'acide phytique est ajouté pour précipiter l'intégralité du fer, de l'aluminium et du plomb. Le pH de la solution est alors ajusté à 2,5 par ajout d'hydroxyde de sodium 4 $mol.L^{-1}$. Après 30 minutes, la pulpe est filtrée. Le solide est lavé 5 fois par repulpage et séché. Le filtrat est réintroduit dans la cellule et le pH est ajusté à 3,5 par ajout de soude. Après 30 minutes, la pulpe est filtrée.

Nous avons comparé ce protocole en deux étapes à une précipitation en une étape (précipitation directe à pH = 3,5). Le Tableau LXV présente les résultats obtenus.

***Tableau LXV : rendements de précipitation du plomb, de l'aluminium et taux de cuivre co-précipité***

| | **Rendement de précipitation du fer (%)** | **Rendement de précipitation de l'aluminium (%)** | **Rendement de précipitation du plomb (%)** | **Taux de cuivre co-précipité (%)** |
|---|---|---|---|---|
| pH 3,5 en deux étapes | 100 | 99,7 | 98,1 | 2,3 |
| pH 3,5 en une étape | 100 | 99,7 | 97,0 | 8,8 |

Dans les deux cas, la précipitation des phytates de fer et d'aluminium est totale. Le plomb est précipité à hauteur de 97,5 % en moyenne. La principale différence est le taux de cuivre co-précipité qui est nettement plus important lors de l'augmentation du pH à 3,5 en une seule étape. En effet, dans ce cas, de l'hydroxyde de fer se forme et l'excès de phytate forme un précipité avec le cuivre augmentant ainsi son rendement de précipitation. Il est par conséquent nécessaire de précipiter les phytates de fer et d'aluminium à pH 2,5 avant de réaliser une seconde précipitation à pH 3,5.

# Conclusion

Les lixiviats nitriques des cartes de circuits imprimés sont concentrés en cuivre, en aluminium, en fer et en plomb. Il est nécessaire d'éliminer ces trois derniers métaux afin de pouvoir récupérer le cuivre par électrolyse. L'acide phytique a été étudié pour précipiter ces trois cations indésirables de manière sélective. Pour ce faire, un plan d'expériences a été mis en place. Quatre facteurs ont été étudiés : le pH, la température, le rapport molaire métaux indésirables/acide phytique et la concentration en cuivre. Ce plan a permis de mettre en évidence que seul le pH avait une influence sur la précipitation des trois phytates métalliques. Un pH de 2,5 semble être un bon compromis pour limiter le taux de cuivre co-précipité et avoir des taux d'élimination des autres cations les plus élevés possibles. A ce stade de l'étude, le problème majeur était le taux d'abattement du plomb de seulement 50 %.

Afin de vérifier la répétabilité du protocole, trois expériences ont été réalisées avec une température fixée à 50 °C (permettant d'améliorer la filtrabilité), un rapport molaire métaux indésirables/acide phytique fixé à 3,57, une concentration en cuivre de 20 $g.L^{-1}$ (afin de limiter la quantité de réactifs utilisés) et un pH de 2,5. La totalité du fer, 98 % de l'aluminium et 60 % du plomb ont pu être éliminés du lixiviat avec seulement 1 % du cuivre co-précipité. Les résultats ont également montré une très bonne répétabilité. Afin d'éliminer le plomb restant, il est nécessaire de réaliser une seconde étape de précipitation à pH 3,5 sans changer les conditions opératoires. Le taux d'abattement est alors de 98 % avec seulement 2,5 % du cuivre co-précipité. La Figure 38 présente le protocole opératoire mis en place avec les compositions des solides et des lixiviats ainsi que les rendements de précipitation.

Nous pouvons comparer notre protocole avec les procédés d'ELL recencés dans la littérature. Du point de vue des résultats, la sélectivité lors de l'extraction du cuivre est meilleure par ELL, avec des taux de récupération du cuivre de 99 % en moyenne. Dans notre cas, nous avons précipité la quasi-totalité du fer et de l'aluminium, mais 2 % du plomb reste encore en solution et 2,3 % du cuivre se trouve co-précipité. Cependant notre précipitation a lieu en deux étapes avec un réactif vert. Les procédés ELL nécessitent une première étape d'élimination du fer avec plusieurs étapes d'extraction et de strippage. En moyenne ces extractions nécessitent huit étapes pour récupérer le cuivre. De plus ces procédés utilisent le kérosène comme solvant organique, qui est nocif et toxique pour l'environnement. Notre protocole semble être par conséquent plus simple à mettre en place et plus écologique.

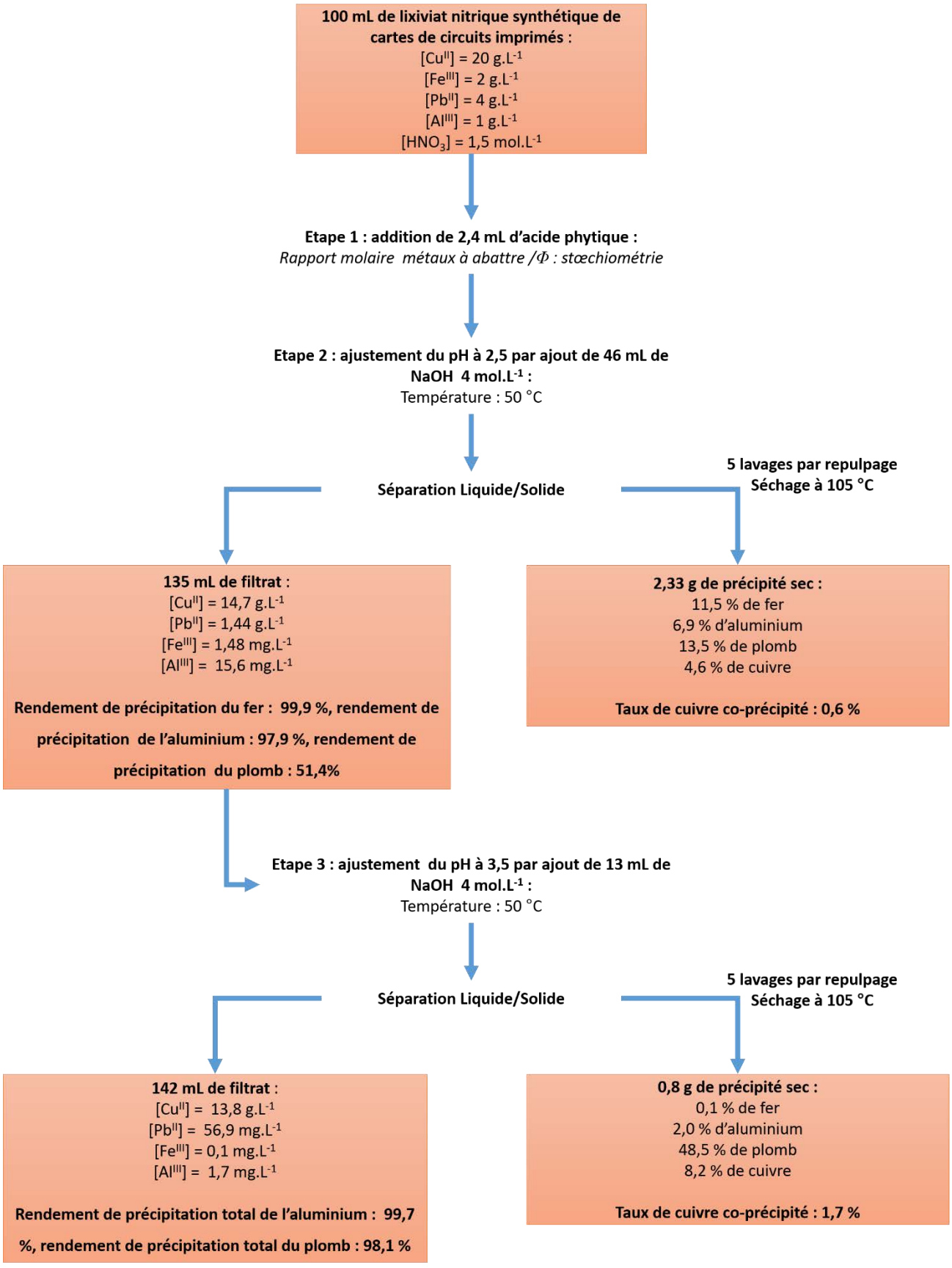



*Figure 38 : synoptique récapitulatif du protocole de traitement avec les principaux résultats*

# Chapitre 6 :

# Développement au stade pilote de l'utilisation de l'acide phytique pour la déferrisation des lixiviats de calcine

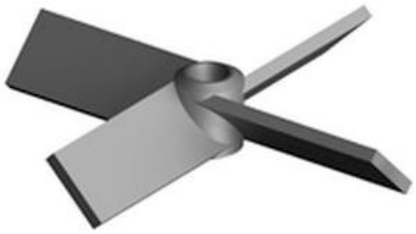
La déferrisation des lixiviats de calcines par précipitation sélective du phytate de fer ayant donné de très bons résultats au stade laboratoire, nous avons souhaité effectuer un changement d'échelle. Pour ce faire, des essais au stade pilote ont été réalisés au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy, sous la tutelle d'Hervé Muhr.

# I) Développement du procédé au stade pilote

## *1. Matériel*

L'objectif de ces essais est de réaliser tout d'abord un changement d'échelle avec le traitement d'un litre de lixiviat synthétique dans une cellule de deux litres. Les essais ont permis de travailler également avec une agitation proche de celle mise en place industriellement en utilisant un agitateur muni d'une pale à quatre lames réglé à 300 rpm. Cette vitesse relativement élevée a été choisie pour maintenir une bonne agitation lors de la précipitation du phytate de fer. Le Tableau LXVI présente le comparatif des conditions opératoires entre le stade pilote et le stade laboratoire.

*Tableau LXVI : comparaison des conditions expérimentales aux stades laboratoire et pilote*

| | **Stade laboratoire** | **Stade pilote** |
|---|---|---|
| Taille du réacteur | 250 mL | 2 L |
| Volume de lixiviat synthétique traité | 50 mL | 1 L |
| Mobile d'agitation | Hélice à vis  | Mobile à 4 pales inclinées  |
| Facteurs étudiés | pH, température, rapport molaire fer/acide phytique, rapport molaire Zn/Fe | Débit d'hydroxyde de sodium |

La Figure 39 présente le dispositif expérimental mis en place.

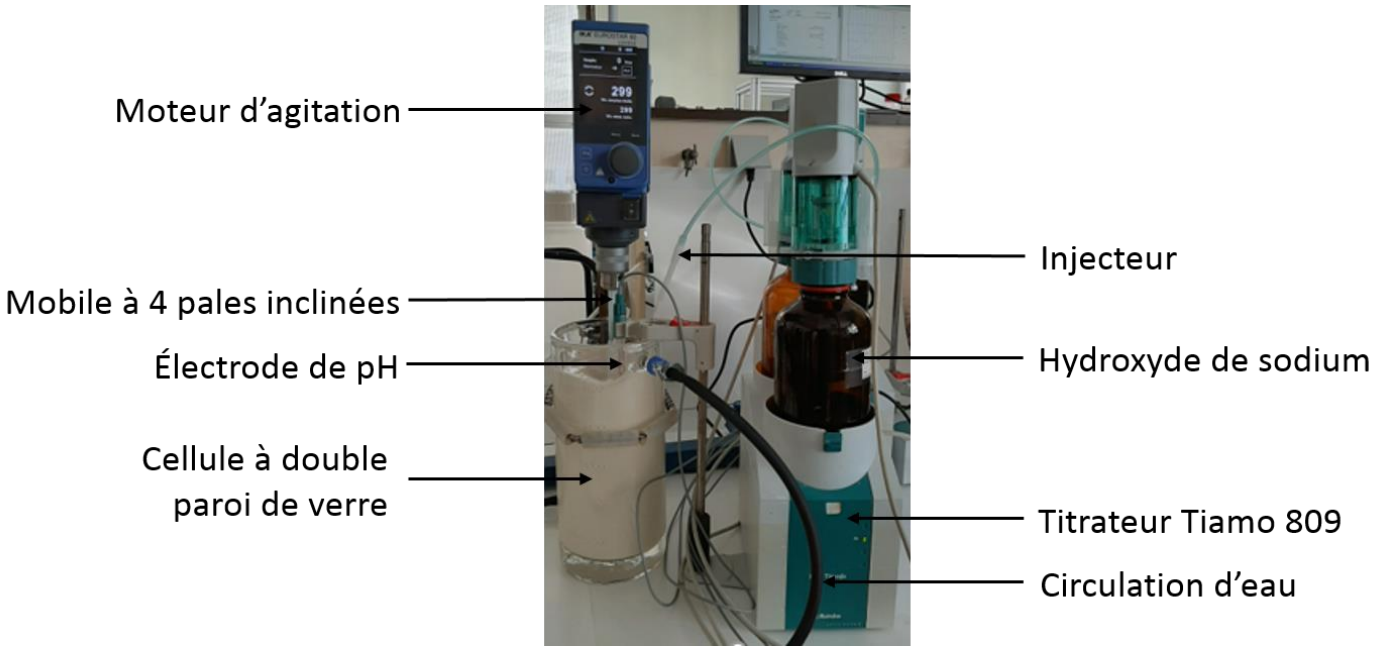



*Figure 39 : montage du dispositif pilote*

## 2. Paramètres étudiés

L'un des intérêts de ces expériences, en plus du changement d'échelle, est de pouvoir étudier l'influence de certains paramètres qui auraient été difficilement maîtrisables au stade laboratoire. Le débit d'hydroxyde de sodium 4 $mol.L^{-1}$ pour ajuster le pH à 2,1 (pH optimisé lors du plan d'expériences) a ainsi été étudié au stade pilote. L'ajout de ce réactif est réalisé à l'aide d'un titrateur automatique. Trois essais ont été réalisés pour trois débits de réactifs différents : 2,1, 3,5 et 17 $mL.min^{-1}$.

Afin de vérifier la répétabilité des résultats, un quatrième essai a été effectué avec un débit de réactifs de 17 $mL.min^{-1}$. Au cours de ce dernier, l'évolution en fonction du temps des concentrations en fer et zinc après ajout des réactifs (acide phytique et soude) dans la solution a été suivie. Pour ce faire, des prélèvements réguliers ont été réalisés sur une durée d'une heure. Environ un millilitre de pulpe a été prélevé directement dans la cellule de travail. Une partie de cette pulpe a été filtrée à l'aide d'un filtre à seringue de porosité 0,22 µm et 0,1 mL de ce filtrat a été dilué dans une fiole jaugée et acidifié. L'excédent de pulpes et de lixiviat prélevé a été ré-introduit dans la cellule.

## 3. Méthodologie mise en place

La méthodologie mise en place, présentée en Figure 40, est similaire à celle appliquée au cours des expériences réalisées en laboratoire (Chapitre 4).

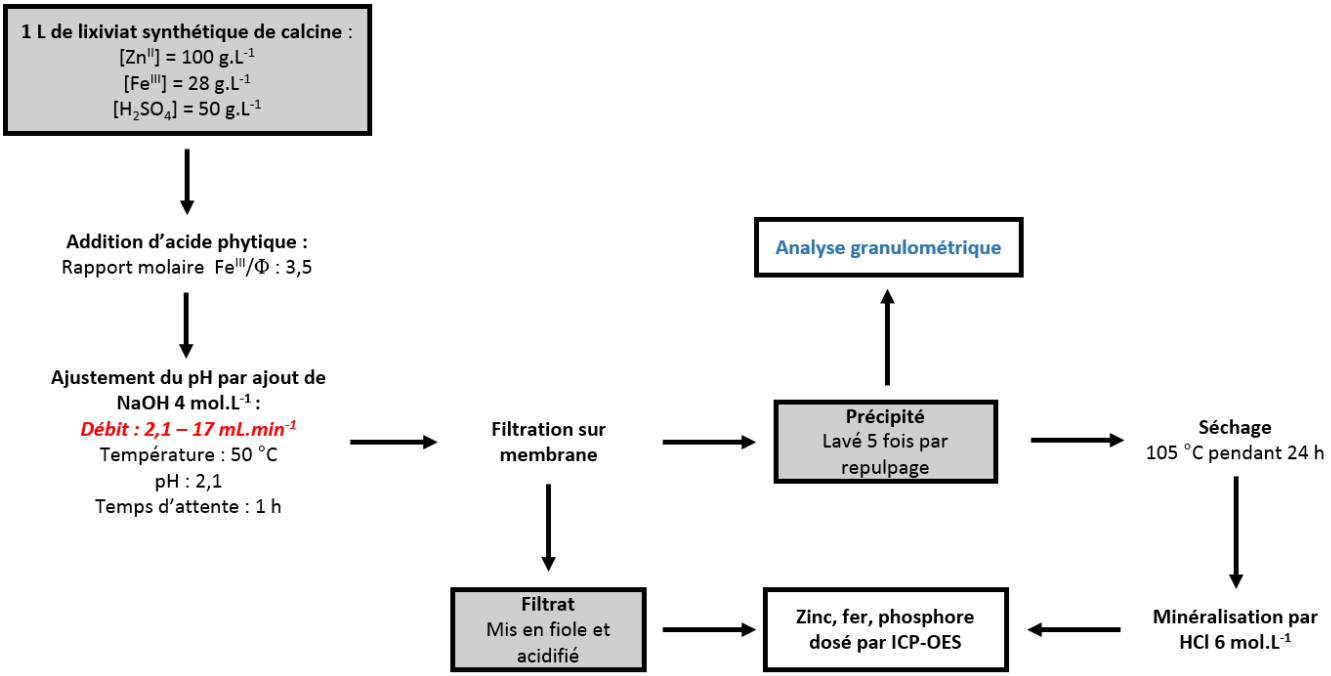



*Figure 40 : méthodologie mise en place*

Le paramètre en rouge sur la Figure 40 correspond au paramètre étudié au cours de ces essais. Les analyses des métaux et du phosphore dans les filtrats et solutions issues de la minéralisation des précipités ont été réalisées par ICP-OES. Des analyses granulométriques (en bleu sur la figure) ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern MasterSizer 2000.

Le rendement de précipitation du fer et le taux de zinc co-précipité ont été calculés pour chaque expérience à partir des mesures ICP.

# II) Analyse des résultats

## *1. Etude de l'influence du débit d'hydroxyde de sodium*

Les rendements de précipitation du fer et du zinc pour les différents essais pilotes réalisés sont présentés dans le Tableau LXVII.

*Tableau LXVII : rendements de précipitation*

| Débit de soude (mL.min$^{-1}$) | Rendement de précipitation du fer (%) | Taux de zinc co-précipité (%) |
|---|---|---|
| 2,1 | 99,6 | 0,7 |
| 3,5 | 99,4 | 0,6 |
| 16,8 | 99,3 | 0,5 |
| 17,4 | 99,2 | 0,4 |

Deux principaux points peuvent être soulignés :

- En comparant les résultats obtenus pour les deux essais avec un débit de réactif de 17 mL.min$^{-1}$ en moyenne, nous pouvons observer une bonne répétabilité des résultats, ce qui valide notre protocole.
- Au vu des résultats, le débit d'hydroxyde de sodium ne semble pas influencer la précipitation sélective du phytate de fer dans les lixiviats de calcine.

## 2. Etude de l'influence du temps de réaction

Le suivi des concentrations en fer et zinc pour le débit de réactif de 17,4 mL.min$^{-1}$ est présenté sur la Figure 41.

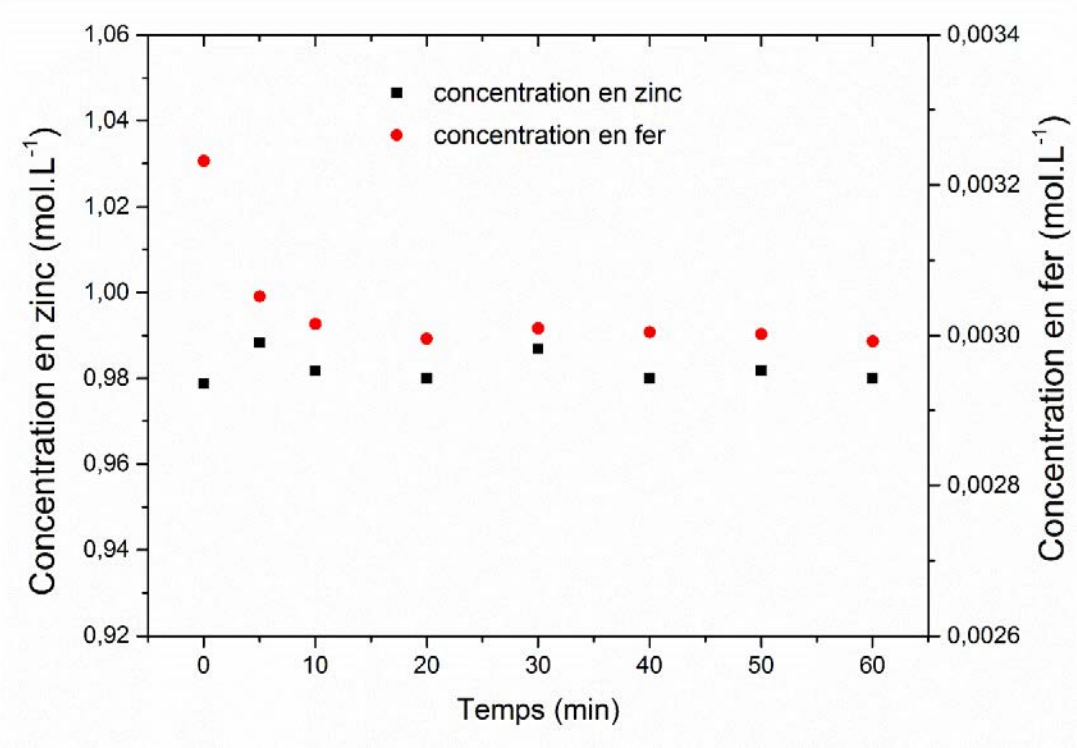



*Figure 41 : suivi des concentrations en fer et zinc après ajout rapide d'hydroxyde de sodium.*

La concentration en zinc varie très peu en fonction du temps d'attente (entre 0,98 et 0,99 $mol.L^{-1}$). Quant à la concentration en fer, elle diminue pendant les 20 premières minutes avant de se stabiliser. Un temps d'attente de 20 minutes, après ajout d'hydroxyde de sodium, semble donc être suffisant pour réaliser la précipitation sélective du phytate de fer.

En comparant ces résultats à ceux présentés dans le chapitre 4 (Figure 32), nous pouvons constater que dans le cadre des essais pilotes, les concentrations se stabilisent plus rapidement. Ceci peut s'expliquer par une agitation plus efficace grâce au changement de géométrie du mobile d'agitation.

### *3. Analyse granulométrique des précipités*

Pour réaliser ces analyses, une partie du précipité synthétisé est « réintroduite » dans le filtrat saturé en phytate de fer afin d'éviter sa solubilisation. C'est cette pulpe qui est analysée. La répartition granulométrique (la proportion de particules d'un diamètre donné en fonction de ce diamètre) est une répartition en volume pour les quatre précipités est présentée sur la Figure 42.

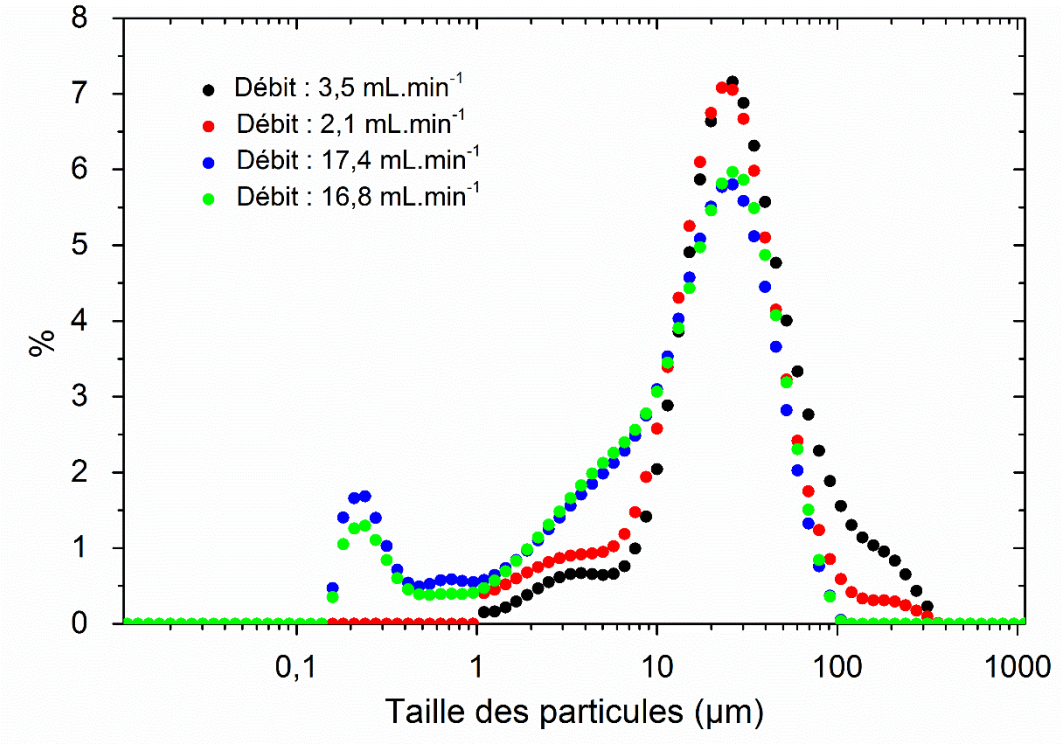



*Figure 42 : répartition granulométrique des précipités en fonction du débit d'hydroxyde de sodium*

L'influence du débit de soude sur la répartition granulométrique est notable. En effet, pour les ajouts rapides, deux types de particules sont formés : des particules très fines avec une taille de 0,2 µm et des particules plus grosses de 22 µm (agglomérats). Pour les débits de réactif lents, les fines particules ne sont plus observées. Ces particules pouvant gêner la filtration, il est important d'éviter leur formation. En effet, lorsque la soude est ajoutée de manière rapide (débit de réactif de 17,4 $mL.min^{-1}$), les phénomènes de nucléation sont prédominants par rapport aux phénomènes de croissance, entraînant la formation d'une grande quantité de fines particules dans le précipité. Dans le cas contraire, pour des ajouts lents de soude (débit de réactif de 2,1 et 3,5 $mL.min^{-1}$), les fines particules ne sont plus détectées en raison, a priori, de phénomènes de croissance, prédominant sur la nucléation primaire homogène.

Pour la suite de ce travail et puisque ce paramètre n'a qu'une très faible influence sur la sélectivité de la précipitation, nous avons choisi un débit de 17 $mL.min^{-1}$ pour limiter les temps de manipulation.

## 4. *Validation et répétabilité*

Trois expériences complémentaires ont été réalisées avec un débit d'hydroxyde de sodium rapide (17 $mL.min^{-1}$) et un temps de réaction de 20 minutes. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le Tableau LXVIII.

***Tableau LXVIII : répétabilité des essais pilotes***

| | | **1er essai** | **2ème essai** | **3ème essai** |
|---|---|---|---|---|
| Rendement de précipitation de fer (%) | | 99,55 | 99,59 | 99,59 |
| Moyenne | | 99,58 ± 0,02 | | |
| Taux de zinc co-précipité (%) | | 0,55 | 0,66 | 0,69 |
| Moyenne | | 0,63 ± 0,05 | | |
| Diamètre moyen des particules (µm) | | 18,2 | | |
| Composition du filtrat | $[Fe^{3+}]$ $(g.L^{-1})$ | 0,13 | 0,12 | 0,13 |
| | | 0,13 ± 0,01 | | |
| | $[Zn^{2+}]$ $(g.L^{-1})$ | 68,32 | 68,51 | 68,14 |
| | | 68,32 ± 0,12 | | |
| Composition des solides | % Fe | 18,42 | 18,60 | 18,59 |
| | | 18,54 ± 0,08 | | |
| | % Zn | 0,42 | 0,38 | 0,41 |
| | | 0,40 ± 0,02 | | |

Dans ces conditions, 99,6 % du fer a été éliminé de la solution, tandis que seulement 0,6 % du zinc a été co-précipité. Ces résultats confirment ceux obtenus à l'échelle laboratoire avec des temps d'attente après précipitation trois fois plus courts.

La bonne répétabilité observée permet de mettre en évidence que l'agitation mise en place durant ces expériences est suffisante afin d'avoir une bonne homogénéisation du milieu. La puissance dissipée (en W) peut alors être calculée selon l'équation (Eq.87) :

$$P = N_p \rho n d \qquad \textit{Eq. 87}$$

Où $N_p$ correspond au nombre de puissance (égal à 3 dans le cas d'une hélice à 4 pales inclinées, sans dimension), ρ la masse volumique du milieu ($kg.m^{-3}$), n la vitesse de révolution de l'agitateur ($s^{-1}$) et d le diamètre de l'agitateur (m). La puissance dissipée totale est de 0,6 W et en rapportant cette puissance à la masse, celle-ci est de 0,3 $W.kg^{-1}$ pour 2 L à mélanger. Au niveau industriel, cette puissance est souvent comprise entre 0,1 et 0,2 $W.kg^{-1}$. L'agitation mise en place semble être proche des conditions d'agitation idéales utilisés industriellement, ce qui valide le protocole de traitement.

## *5. Impact environnemental du phytate de fer*

Selon le catalogue européen des déchets, les résidus issus de l'hydrométallurgie du zinc sont considérés comme dangereux ; ils sont répertoriés sous le code 11.02.02* « boue issue de l'hydrométallurgie du zinc (incluant la jarosite et la goethite) ». La jarosite, par exemple, doit être stockée en Installation de Stockage pour Déchets Dangereux (ISDD). D'après Kangas *et al* [375], entre 5 et 6 Mt de jarosite ont été produites par voie électrolytique en 2017.

Plusieurs études se sont intéressées à démontrer la disponibilité des métaux contenus dans la jarosite, notamment en réalisant la procédure d'extraction séquentielle BCR (Community Bureau Reference) [406–409]. Ces extractions permettent d'évaluer le risque écologique potentiel de la jarosite en estimant les transferts du solide avec les différents compartiments environnementaux. Pour ce faire, quatre lixiviations sont réalisées : une première se déroule en milieu acide (acide acétique) pour accéder à la fraction soluble et mobilisable. Une seconde étape en milieu réducteur a ensuite lieu pour accéder à la fraction réductible avant une troisième lixiviation en milieu oxydant pour avoir la fraction oxydable. Le solide résiduel est alors caractérisé après minéralisation à l'eau régale. Les auteurs ont démontré le caractère mobilisable des métaux lourds de la jarosite, notamment dans les fractions réductibles et oxydables.

D'autres tests de lixiviation ont également été pratiqués sur la jarosite. Ils sont présentés dans le Tableau LXIX.

*Tableau LXIX : protocoles opératoires pour différents tests de lixiviation [410–412]*

| Procédé | Origine | Description | Réactifs | pH | Durée (h) | Rapport L/S (L/Kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) | USA | Simulation des conditions retrouvées dans les stockages des ordures ménagères | NaOH/acide acétique | 2,9 ou 4,9 | 18 | 20 |
| MWLP (Mine Water Leaching Procedure) | USA | Simulation des conditions de lixiviation par des eaux acides de mine | Eau acide de mine/$H_2SO_4$ | 3,5 | 18 | 20 |
| SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) | USA | Simulation des conditions de lixiviation par des pluies acides | $H_2SO_4$/$HNO_3$ | 4,2 ou 5 | 18 | 20 |
| EN 12 457 -2 | Union Européenne | Essais de conformité | Eau déionisée | 5 - 7 | 24 | 10 |
| HJ/T 299-2007 | Chine | Simulation des conditions de lixiviation par des pluies acides | $H_2SO_4$/$HNO_3$ | 3,2 | 18 | 10 |

Ces tests permettent d'appréhender le comportement des déchets dans différentes conditions (comportement vis-à-vis de l'eau, des pluies acides…).

Concernant le phytate de fer, nous avons réalisé le test de lixivation EN 12 457-2 (X30-40262), consistant en une lixiviation de 24 h dans l'eau déionisée. Pour ce faire, 100 grammes de précipité sec ont été introduits dans un flacon hermétique avec un litre d'eau ultrapure. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures dans un flacon agité grâce à un banc de lixiviation (Heidolph Reax 20) à température ambiante (20 °C). La pulpe est filtrée (0,45 µm), le pH de la solution est mesuré, et le fer et le zinc sont dosés en ICP.

Le Tableau LXX présente une comparaison des résultats de quelques tests de lixiviation réalisés sur la jarosite et des résultats du test de lixiviation EN 12 457-2 pour le phytate de fer. Les valeurs seuils présentées dans le Tableau LXX correspondent aux critères d'acceptation en Installation de Stockage de Déchets Dangereux [413].

*Tableau LXX : comparaison des résultats des tests de lixiviation réalisés sur la jarosite et le phytate de fer*

| Echantillon | Ref. | Procédure de lixiviation | Zinc | Plomb | Cuivre | Cadmium |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ($mg.Kg^{-1}$) | | | |
| Jarosite | [411] | TCLP * | 7530 | 500 | 20 | 200 |
| | | MWLP * | 9560 | 300 | 80 | 120 |
| | [414] | SPLP | 5047,5 | 135,37 | 122,41 | 58,78 |
| | | EN 12 457 -2 | 5060,8 | 117,46 | 99,63 | 57,65 |
| | [409] | SPLP | 4901,83 | 120 | 133,7 | 63,79 |
| | [408] | HJ/T 299-2007* | 35000 | 53 | 820 | 680 |
| | [410] | HJ/T 299-2007* | 8230,2 | 45 | 206,4 | 293,7 |
| | | TCLP * | | 57,6 | | 173,3 |
| Phytate de fer | Ce travail | EN 12 457 -2 (NF 402-2) | 42,3 ± 5,6 | | | |
| Valeur seuil du stockage des déchets en ISDD en France. [413] | | | 200 | 50 | 100 | 5 |

* calculé d'après les concentrations ($mg.L^{-1}$) et les rapports L/S pour les tests TCLP (ou MWLP) et HJ/T 299-2007 qui sont respectivement de 20 and 10 $L.Kg^{-1}$.

D'après ce tableau, nous pouvons constater que les concentrations en métaux résultant des tests de lixiviation EN 12 457 -2 (eau déionisée) et SPLP (mélange $H_2SO_4$/HCl à 4<pH <5) sont très proches. Les concentrations en zinc sont de l'ordre de 5000 $mg.Kg^{-1}$, celles en plomb de 120 $mg.Kg^{-1}$ et celles en cadmium de 60 $mg.Kg^{-1}$. Pour tous les tests de lixiviation, les concentrations de ces trois métaux sont supérieures aux seuils autorisés pour le stockage des déchets en ISDD. La jarosite ne pourrait pas être stockée en l'état et nécessiterait de subir un inertage par liants hydrauliques.

En ce qui concerne le phytate de fer, la réalisation du test EN 12 457 -2 conduit à un lixiviat contenant 42,3 $mg.Kg^{-1}$ de zinc. Nous avons travaillé avec un lixiviat synthétique ne contenant ni plomb, ni cuivre, ni cadmium. Nous avons déterminé cependant la solubilité des phytates de plomb et de cuivre, qui sont respectivement de 2,59 . $10^{-6}$ $mol.L^{-1}$ à pH 4,25, soit 5,37 $mg.Kg^{-1}$ et de 2,31 . $10^{-6}$ $mol.L^{-1}$ à pH 6,53, soit 1,47 $mg.Kg^{-1}$. Les solubilités de ces deux phytates métalliques sont dix fois plus faibles que la solubilité du zinc à son pH d'équilibre. Les concentrations de ces deux métaux dans le lixiviat issu du test EN 12 457-2 devraient donc

être bien inférieures à la concentration en zinc ainsi qu'aux valeurs seuils d'acceptation en installation de stockage pour déchets dangereux. Pour le cadmium, il est difficile de se prononcer sans résultats expérimentaux car son seuil d'acceptation est beaucoup plus faible que les autres métaux.

# Conclusion

Les résultats obtenus au stade pilote confirment ceux obtenus en laboratoire.

Au cours de ces essais, un nouveau paramètre a pu être étudié : le débit d'hydroxyde de sodium pour l'ajustement du pH. Ce dernier ayant un très faible impact sur la sélectivité de la précipitation, il a été possible de diminuer la durée de l'opération de 1 h 40 à une heure. En revanche, en augmentant les débits de soude, nous avons observé la formation d'un précipité constitué de fines particules et d'agglomérats. Ces fines particules constituent environ 5 % de la totalité du solide et pourraient entraîner des problèmes de filtration au niveau industriel. Il serait nécessaire d'optimiser la granulométrie afin d'augmenter les quantités de lixiviat à traiter ou travailler avec des réacteurs à classification de particules (réacteur à lit fluidisé ou réacteur à forte densité de particules), où les fines particules restent en suspension tandis que les agglomérats sont récupérés en cours de traitement.

Le schéma du procédé suivant (Figure 43) présente un récapitulatif du traitement mis au point au cours de cette étude avec les résultats obtenus.

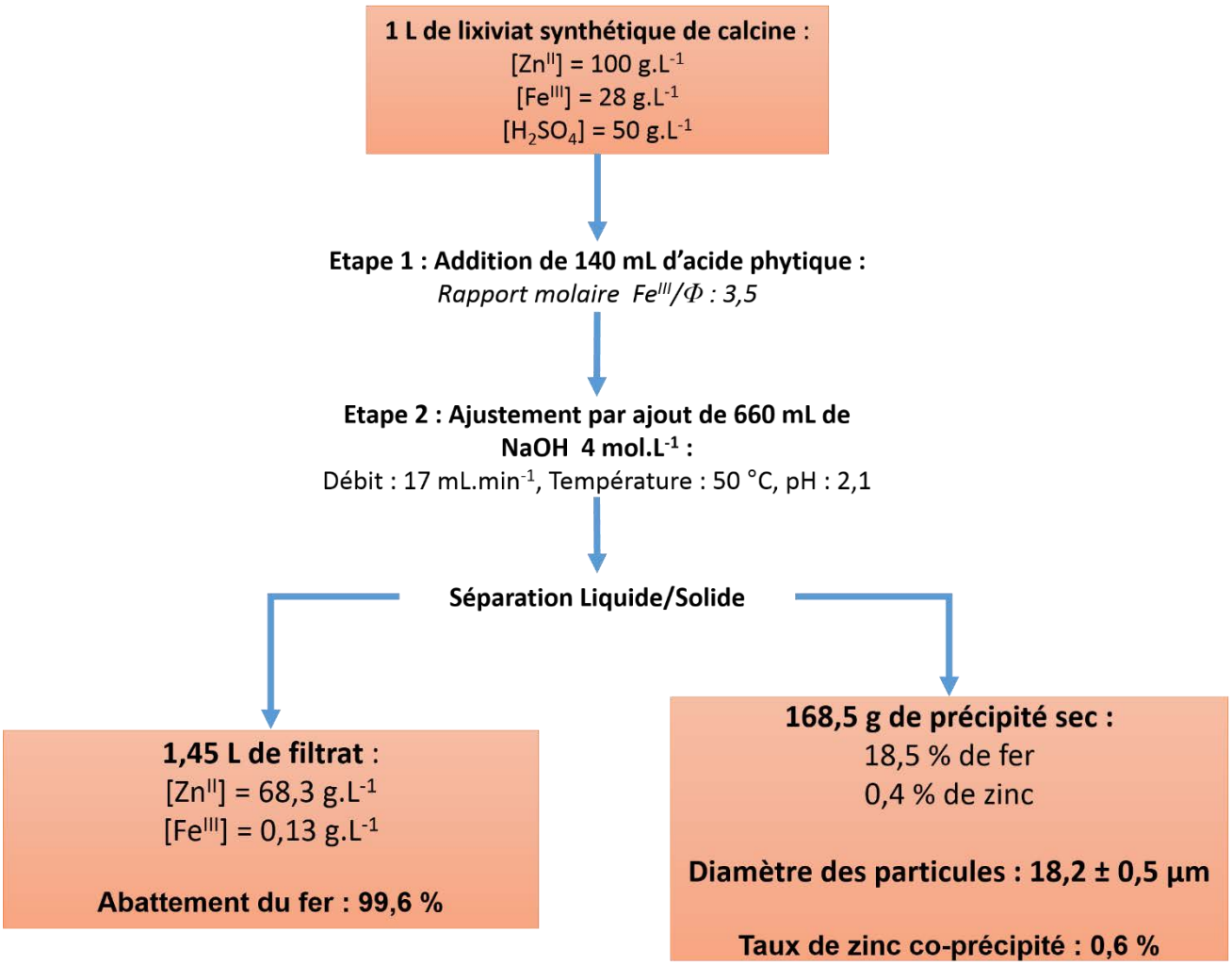



*Figure 43 : conditions opératoires de la précipitation sélective du phytate de fer avec les principaux résultats*

Les conditions opératoires mises en place et les résultats obtenus sont comparés aux trois procédés déjà mis en place dans l'hydrométallurgie du zinc (Tableau LXXI).

*Tableau LXXI : comparaison du protocole "phytate" avec les procédés industriels*

| Procédé | Jarosite | Goethite | Hématite | Phytate |
|---|---|---|---|---|
| Précipité | $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ($M = Na^+, NH_4^+, K^+$) | α-FeOOH | $\alpha$-$Fe_2O_3$ | $Fe_{3,5}\Phi,15H_2O$ |
| pH | 1,5 | 3,0 | Deux étapes (2 et 4-5) | 2,1 |
| Température (°C) | 95 | 90 | 200 | 50 |
| Pression (bar) | 1 | 1 | 20 | 1 |
| Temps (h) | 3 | 3 – 3.5 | 3 | 1 |
| Nombre d'étapes hors filtration | 3 | 3 | 5 | 1 |
| Récupération du fer | 95 % | > 96 % | 91 % | 99,6 % |
| Pourcentage de fer dans le précipité (%) | 25 – 30 | 40 – 45 | 50 – 60 | 18 - 19 |
| [Fe] dans le filtrat | < 1 $g.L^{-1}$ (souvent < 0,05) | 1 – 5 $g.L^{-1}$ | ≈ 3 $g.L^{-1}$ | 0,13 $g.L^{-1}$ |
| Masse de précipité (t) /tonne de zinc produit | 0,5 | 0,32 | 0,2 | 1,78 |
| Pourcentage de zinc co-précipité (%) | 4 – 6 | 5 – 8 | 0,5 – 1 | 0,4 – 0,7 |

Les rendements de précipitation du fer sont meilleurs pour notre protocole que dans les procédés jarosite, hématite et goethite avec une concentration résiduelle en fer de 130 $mg.L^{-1}$. En considérant le taux de zinc co-précipité, la sélectivité de la précipitation est similaire à celle du procédé hématite.

En ce qui concerne les conditions opératoires, le procédé « phytate », est un procédé en une étape qui permet un travail à pression atmosphérique, adapté à la température des lixiviats. La précipitation est réalisable en une heure et les conditions de pH requièrent des quantités modérées d'hydroxyde de sodium.

L’inconvénient majeur de notre protocole est la quantité de précipité généré par tonne de zinc produit. A partir d’un litre de lixiviat synthétique à 100 $g.L^{-1}$ de zinc, nous avons généré 168,5 grammes de phytate de fer. En extrapolant à une tonne de zinc, cette quantité s’élève à 1,70 tonnes, contre 0,5 tonne pour le procédé jarosite qui est le plus utilisé. Ce problème pourrait être résolu si on pouvait prouver le caractère non dangereux de ce précipité, en pratiquant notamment des tests éco-toxicologiques liés au critère H 14 [415] de la méthodologie de détermination de la dangerosité.

# Conclusion générale

Cette thèse s'est intéressée à l'utilisation de réactifs issus d'agro-ressources dans les étapes clés de l'hydrométallurgie. Il s'agit de réactifs bio-sourcés, pouvant être des matières premières issues de l'agriculture, de la sylviculture ou de l'aquaculture, mais également des coproduits ou des déchets issus de la transformation de ces matières premières. La première étape de ce travail a été de réaliser un recensement des agro-ressources qui sont ou pourraient être utilisées dans les différentes étapes clés de l'hydrométallurgie. Cette partie a mis en évidence que très peu d'agro-ressources sont utilisées industriellement. Ce sont les étapes de lixiviation, d'adsorption et de précipitation qui ont été les plus étudiées.

Nous avons choisi de nous intéresser à l'étape de précipitation en choisissant comme réactif bio-sourcé l'acide phytique. Ce dernier représente 80 % du phosphore contenu dans les végétaux (céréales, fruits et légumes) et peut être facilement extrait par simple trempage de ces derniers dans de l'eau, conduisant à des effluents qui pourraient permettre sa récupération. La précipitation sélective de cinq métaux ($Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$ et $Zn^{2+}$) a été étudiée, les trois premiers étant généralement considérés comme indésirables en hydrométallurgie.

Dans un premier temps, un protocole de synthèse des phytates d'aluminium, de fer, de plomb, de cuivre et de zinc a été mis en place. Les formules des phytates métalliques ont été établies, en couplant analyses élémentaires et thermogravimétriques : $Al_3C_6H_9P_6O_{24},7H_2O$, $Fe_7C_{12}H_{15}P_{12}O_{48},15H_2O$, $Pb_6C_6H_6P_6O_{24},10H_2O$, $Cu_6C_6H_6P_6O_{24},8H_2O$, $Zn_6C_6H_6P_6O_{24},6H_2O$.

Les solubilités dans l'eau des cinq phytates métalliques ont été déterminées. Elles sont très faibles, de l'ordre de $10^{-6}$ mol.L$^{-1}$, sauf pour le phytate de zinc qui est dix fois plus soluble ($2{,}14 \cdot 10^{-5}$ mol.L$^{-1}$). A partir des formules des phytates et des solubilités, les produits de solubilité ont pu être calculés et les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH pour chaque phytate établis. Ces diagrammes ont permis d'envisager deux applications potentielles de l'acide phytique en hydrométallurgie : la déferrisation des lixiviats de calcine et l'élimination des ions $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ et $Pb^{2+}$ dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés.

L'acide phytique a été utilisé pour réaliser la récupération du fer dans les lixiviats de calcine de l'hydrométallurgie du zinc. En effet, afin de pouvoir récupérer le zinc par électrolyse, il est nécessaire d'abattre le fer. Pour cela, trois procédés ont été développés au stade industriel : les procédés jarosite, goethite et hématite. Chacun d'entre eux pose des problèmes

environnementaux ou économiques. La déferrisation des lixivats de calcine a été étudiée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Celle-ci a permis de mettre en évidence que seul le pH avait une influence sur la sélectivité de la précipitation. Un pH de 2,1 correspond à un bon compromis entre un rendement de précipitation de fer le plus élevé possible et un taux de zinc co-précipité le plus faible possible. N'ayant pas d'influence sur la précipitation, le rapport molaire fer/acide phytique a été fixé à 3,5, la température à 50 °C et le rapport molaire Fe/Zn à 3. Dans ces conditions, 99,6 % du fer a pu être éliminé avec seulement 0,6 % de zinc co-précipité.

L'élimination des ions $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ et $Pb^{2+}$ dans les lixiviats nitriques de cartes de circuits imprimés a ensuite été étudiée. L'acide phytique a été utilisé pour précipiter sélectivement les phytates de fer, de plomb et d'aluminium tout en gardant un maximum de cuivre en solution. Seul le pH joue un rôle sur la précipitation des métaux indésirables ; celui-ci a été optimisé à 2,5. La température a été fixée à 50 °C, le rapport molaire métaux indésirables/acide phytique à 3,57 et la concentration en cuivre à 20 $g.L^{-1}$. Dans ces conditions, plus de 99,9 % du fer, 98 % de l'aluminium et 60 % du plomb ont été éliminés avec seulement 1 % du cuivre co-précipité. Afin d'éliminer le plomb restant, il est nécessaire de réaliser une seconde étape de précipitation à pH 3,5 sans changer les conditions opératoires. Le taux d'abattement du plomb est alors de 98 % avec seulement 2,5 % du cuivre co-précipité.

Ayant obtenu des résultats concluants en laboratoire, la déferrisation des lixiviats de calcine a été étudiée au stade pilote. Les expériences ont permis de mettre en évidence que le débit de réactif n'a qu'un très faible impact sur la précipitation sélective du phytate de fer. En une heure de traitement, il est possible de récupérer 99,6 % du fer avec seulement 0,6 % du zinc co-précipité. En comparant les résultats obtenus avec ceux des trois procédés connus déjà utilisés dans l'hydrométallurgie du zinc, nous pouvons mettre en évidence que le protocole de précipitation mis en place au cours de cette étude présente la même sélectivité que le procédé hématite, en considérant la teneur en zinc co-précipité. De plus, la récupération du fer dans le procédé « phytate » est plus efficace que dans les procédés jarosite, goethite et hématite.

Concernant la déferrisation des lixiviats de calcine, il sera nécessaire d'appliquer le traitement optimisé sur lixiviat synthétique à un lixiviat industriel, contenant également les éléments minoritaires que sont le plomb, le cuivre, le cadmium, le nickel et le cobalt. Des essais

étaient prévus au mois de mars avec un lixiviat fourni par le producteur de zinc NYRSTAR (Auby, 59) mais le confinement en a décidé autrement.

Le principal inconvénient du protocole de précipitation aux phytates est la génération d'une grande quantité de précipité. Il sera également nécessaire de caractériser ce précipité en dangerosité, par exemple par la réalisation de tests éco-toxicologiques, et de confronter les résultats à ceux obtenus sur les solides issus des procédés « classiques ». Pour cela, le solide étudié doit être produit à partir de véritables lixiviats pour que les micro-organismes utilisés dans les différents tests (daphnies, algues, brachionus…) soient confrontés aux éléments métalliques les plus toxiques. Une autre perspective intéressante sera d'utiliser l'acide phytique comme réactif de précipitation sélective pour d'autres applications en hydrométallurgie traditionnelle (à partir de minerais) mais surtout pour le recyclage des produits enfin de vie où malgré la mise en œuvre de procédés physiques de séparation (tri magnétique ou tri par courant de Foucault), les lixiviats contiennent souvent des teneurs importantes en aluminium et en fer. C'est le cas par exemple des lixiviats de black mass de batteries Li-Ion.

Enfin, nous avons discuté de la disponibilité de l'acide phytique mais au cours de cette thèse, toutes les expériences ont été réalisées avec de l'acide commercial. La disponibilité des réactifs bio-sourcés étant souvent un frein à leur l'utilisation, il est primordial à présent d'étudier la possibilité d'utiliser de l'acide phytique récupéré à partir des eaux de trempage du maïs, cette céréale étant susceptible de fournir le plus gros tonnage de réactif. Il sera donc important de travailler directement avec une solution issue du trempage des céréales.

Lorsque le procédé sera totalement optimisé, une Analyse de Cycle de Vie (ACV) devra être menée afin de réaliser un bilan environmental et économique de la précipitation par l'acide phytique. Ces données pourront alors être comparées avec celles des procédés utilisés industriellement afin d'évaluer l'intérêt de l'utilisation de cet acide au niveau industriel.

# Références

1. Habashi F, 1995. *Bayer's process for alumina production: a historical perspective.* Bull Hist Chem. 5.
2. Sun L-M, Meunier F, Brodu N, Manero M-H, 2016. *Adsorption - Aspects théoriques.* Techniques de l'ingénieur. 24.
3. ADEME, *Glossaire*, https://www.ademe.fr/glossaire/a. Consulté le 25 juin 2018.
4. Schütz J-P, 1990. *Sylviculture: Principes d'éducation des forêts.* PPUR presses polytechniques. 260 p.
5. INSEE, *Définition - Développement durable*, https://www.insee.fr/fr/metadonnees/definition/c1644. Consulté le 04 décembre 2020.
6. Réséda, 2017. *Gisements et valorisations des coproduits des industries agroalimentaires*. Enquête. http://idele.fr/fileadmin/medias/Documents/Reseda_rapport_complet_gisements_coproduits.pdf
7. Das RP, Anand S, Das SC, Jena PK, 1986. *Leaching of manganese nodules in ammoniacal medium using glucose as reductant*. Hydrometallurgy. 16(3):335–344.
8. Trifoni M, Toro L, Vegliò F, 2001. *Reductive leaching of manganiferous ores by glucose and H2SO4: effect of alcohols.* Hydrometallurgy. 59(1):1‑14.
9. Trifoni M, Veglio F, Taglieri G, Toro L, 2000. *Acid leaching process by using glucose as reducing agent: a comparison among the efficiency of different kinds of manganiferous ores.* Minerals Engineering, 13(2), 217-221.
10. Furlani G, Moscardini E, Pagnanelli F, Ferella F, Vegliò F, Toro L, 2009. *Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant.* Hydrometallurgy. 99(1‑2):115‑8.
11. Furlani G, Pagnanelli F, Toro L, 2006. *Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose: Identification of oxidation derivatives of glucose*. Hydrometallurgy. 81(3‑4):234‑40.
12. Ghafarizadeh B, Rashchi F, Vahidi E, 2011. *Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching.* Minerals Engineering. 24(2):174‑6.
13. Velardo A, Giona M, Adrover A, Pagnanelli F, Toro L, 2002. *Two-layer shrinking-core model: parameter estimation for the reaction order in leaching processes.* Chemical Engineering Journal. 90(3):231‑40.
14. Pagnanelli F, Moscardini E, Granata G, Cerbelli S, Agosta L, Fieramosca A, et al, 2014. *Acid reducing leaching of cathodic powder from spent lithium ion batteries: Glucose oxidative pathways and particle area evolution.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20(5):3201‑7.
15. Pettersson F, Biswas A, Sen PK, Saxén H, Chakraborti N, 2009. *Analyzing Leaching Data for Low-Grade Manganese Ore Using Neural Nets and Multiobjective Genetic Algorithms.* Materials & Manufacturing Processes. 24(3):320‑30.
16. Biswas A, Maitre O, Mondal DN, Das SK, Sen PK, Collet P, et al, 2011. *Data-Driven Multiobjective Analysis of Manganese Leaching from Low Grade Sources Using Genetic Algorithms, Genetic Programming, and Other Allied Strategies.* Materials & Manufacturing Processes. 26(3):415‑30.
17. Pagnanelli F, Furlani G, Valentini P, Vegliò F, Toro L, 2004. *Leaching of low-grade manganese ores by using nitric acid and glucose: optimization of the operating conditions.* Hydrometallurgy. 75(1‑4):157‑67.
18. Chagnes A, Pospiech B, 2013. *A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries: Technologies for recycling spent lithium-ion batteries.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 88(7):1191‑9.
19. Veglio F, Toro L, 1994. *Reductive leaching of a concentrate manganese dioxide ore in acid solution: stoichiometry and preliminary kinetic analysis.* International Journal of Mineral Processing. 40(3‑4):257–272.
20. Veglio F, Toro L, 1994. *Fractional factorial experiments in the development of manganese dioxide leaching by sucrose in sulphuric acid solutions.* Hydrometallurgy. 36(2):215–230.
21. Beolchini F, Papini MP, Toro L, Trifoni M, Vegliò F, 2001. *Acid leaching of manganiferous ores by sucrose: Kinetic modelling and related statistical analysis.* Minerals Engineering. 14(2):175‑84.
22. Wang Y, Jin S, Lv Y, Zhang Y, Su H, 2017. *Hydrometallurgical Process and Kinetics of Leaching Manganese from Semi-Oxidized Manganese Ores with Sucrose.* Minerals. 7(2):27.
23. Li Q, Rao X, Xu B, Yang Y, Liu T, Jiang T, et al, 2017. *Extraction of manganese and zinc from their compound ore by reductive acid leaching.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 27(5):1172‑9.

24. Vegliò F, Trifoni M, Pagnanelli F, Toro L, 2001. *Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose.* Hydrometallurgy. 60(2):167‐79.
25. Vegliò F, Volpe I, Trifoni M, Toro L, 2000. *Surface Response Methodology and Preliminary Process Analysis in the Study of Manganiferous Ore Leaching by Using Whey or Lactose in Sulfuric Acid Solutions.* Ind Eng Chem Res. 39(8):2947‐53.
26. De Michelis I, Ferella F, Beolchini F, Olivieri A, Vegliò F, 2009. *Characterisation and classification of solid wastes coming from reductive acid leaching of low-grade manganiferous ore.* Journal of Hazardous Materials. 162(2‐3):1285‐91.
27. De Michelis I, Ferella F, Beolchini F, Vegliò F, 2009. *Reducing acid leaching of manganiferous ore: Effect of the iron removal operation on solid waste disposal.* Waste Management. 29(1):128‐35.
28. Ismail AA, Ali EA, Ibrahim IA, Ahmed MS, 2008. *A Comparative Study on Acid Leaching of Low Grade Manganese Ore Using Some Industrial Wastes as Reductants.* The Canadian Journal of Chemical Engineering. 82(6):1296‐300.
29. Wu F, Zhong H, Wang S, Lai S, 2014. *Kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore using cellulose as reductant.* J Cent South Univ. 21(5):1763‐70.
30. Abdallah A, El KK, El AK, Darmane Y, Said K, 2015. *Kinetic study of the manganese mine tailings leaching by organic reductant in sulfuric acid solution*. Journal of Mining and Metallurgy A: Mining. 51(1):29‐39.
31. Sahoo RN, Naik PK, Das SC, 2001. *Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution.* Hydrometallurgy. 62(3):157‐63.
32. Hazek MNE, Gabr AA, 2016. *Dissolution of Manganese from Polymetallic Material Using Sulfuric-Oxalic Acid Medium.* American Journal of Analytical Chemistry. 7(5):469‐77.
33. Veglio F, Passariello B, Barbaro M, Plescia P, Marabini AM, 1998. *Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids.* International Journal of Mineral Processing. 54(3):183–200.
34. Ghafarizadeh B, Rashchi F, Vahidi E, 2011. *Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching.* Minerals Engineering. 24(2):174‐6.
35. Sayilgan E, Kukrer T, Ferella F, Akcil A, Veglio F, Kitis M, 2009. *Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc–carbon batteries in acidic media.* Hydrometallurgy. 97(1):73‐9.
36. Sayilgan E, Kukrer T, Yigit NO, Civelekoglu G, Kitis M, 2010. *Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants.* Journal of Hazardous Materials. 173(1):137‐43.
37. Ferella F, Michelis I, Pagnanelli F, Beolchini F, Furlani G, Navarra MA, et al, 2006. *Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems.* Acta Metallurgica Slovaca, 12:95 - 104.
38. Lu Y, Ma H, Huang R, Yuan A, Huang Z, Zhou Z, 2015. *Reductive Leaching of Low-Grade Pyrolusite with Formic Acid.* Metall and Materi Trans B. 46(4):1709‐15.
39. Sinha MK, Purcell W, 2019. *Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review.* Hydrometallurgy. 187:168‐86.
40. Lasheen TA, 2014. *Reductive leaching kinetics of low grade manganese deposits in H2SO4 solution using malonic acid as reducing agent.* International Journal of Sciences. 15(1):13.
41. Li L, Lu J, Ren Y, Zhang XX, Chen RJ, Wu F, et al, 2012. *Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries.* Journal of Power Sources. 218(Supplement C):21‐7.
42. Sinha MK, Purcell W, Van Der Westhuizen WA, 2020. *Recovery of manganese from ferruginous manganese ore using ascorbic acid as reducing agent*. Minerals Engineering. 154:106406.
43. Lourié Y, 1975. *Aide-mémoire de chimie analytique*, Editions de Moscou.
44. Sun L, Qiu K, 2012. *Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries.* Waste Management. 32(8):1575‐82.
45. Tzeferis PG, Agatzini-Leonardou S, 1994. *Leaching of nickel and iron from Greek non-sulphide nickeliferous ores by organic acids.* Hydrometallurgy. 36(3):345–360.
46. Li J, Tsang DCW, Wang Q, Fang L, Xue Q, Poon CS, 2017. *Fate of metals before and after chemical extraction of incinerated sewage sludge ash.* Chemosphere. 186(Supplement C):350‐9.

47. Masuda C, Yonezu K, Watanabe K, Yokoyama T, 2013. *Recovery of Platinum from Spent Reforming Catalyst by Acid Leaching and Coprecipitation.* Procedia Earth and Planetary Science. 6:435‑40.
48. Verma A, Kore R, Corbin DR, Shiflett MB, 2019. *Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review.* Industrial & Engineering Chemistry Research. 58(34):15381‑93.
49. Menoufy MF, Ahmed HS, 2008. *Treatment and Reuse of Spent Hydrotreating Catalyst.* Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 30(13):1213‑22.
50. Al-Sheeha H, Marafi M, Raghavan V, Rana MS, 2013. *Recycling and Recovery Routes for Spent Hydroprocessing Catalyst Waste.* Industrial & Engineering Chemistry Research. 52(36):12794‑801.
51. Lee FM, Knudsen RD, Kidd DR, 2002. *Reforming catalyst made from the metals recovered from spent atmospheric resid desulfurization catalyst.* Industrial & engineering chemistry research. 31(2), 487-490.
52. Mazurek K, 2013. *Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes.* Hydrometallurgy. 134‑135:26‑31.
53. Wu W, Wang C, Bao W, Li H, 2018. *Selective reduction leaching of vanadium and iron by oxalic acid from spent $V_2O_5$-$WO_3$/$TiO_2$ catalyst.* Hydrometallurgy. 179:52‑9.
54. Kursunoglu S, Kaya M, 2015. *Dissolution behavior of Caldag lateritic nickel ore subjected to a sequential organic acid leaching method.* International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. 22(11):1131‑40.
55. Sahu S, Kavuri NC, Kundu M, 2011. *Dissolution kinetics of nickel laterite ore using different secondary metabolic acids.* Brazilian Journal of Chemical Engineering. 28(2):251‑8.
56. McKenzie DI, Denys L, Buchanan A, 1987. *The solubilization of nickel, cobalt and iron from laterites by means of organic chelating acids at low pH.* International Journal of Mineral Processing. 21(3):275‑92.
57. Kalpakli AO, Ilhan S, Kahruman C, Yusufoglu I, 2012. *Dissolution behavior of calcium tungstate in oxalic acid solutions.* Hydrometallurgy. 121‑124:7‑15.
58. Behera SS, Parhi PK, 2016. *Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid.* Separation and Purification Technology. 160(Supplement C):59‑66.
59. Jensen PE, Ahring BK, Ottosen LM, 2007. *Organic acid enhanced electrodialytic extraction of lead from contaminated soil fines in suspension.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 82(10):920‑8.
60. Li L, Dunn JB, Zhang XX, Gaines L, Chen RJ, Wu F, et al, 2013. *Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment.* Journal of Power Sources. 233:180‑9.
61. Yao L, Yao H, Xi G, Feng Y, 2016. *Recycling and synthesis of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ from waste lithium ion batteries using D,L-malic acid*. RSC Adv. 6(22):17947‑54.
62. Li L, Ge J, Chen R, Wu F, Chen S, Zhang X, 2010. *Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries.* Waste Management. 30(12):2615‑21.
63. Li L, Qu W, Zhang X, Lu J, Chen R, Wu F, et al, 2015. *Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries.* Journal of Power Sources. 282:544‑51.
64. He L-P, Sun S-Y, Mu Y-Y, Song X-F, Yu J-G, 2017. *Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using l-Tartaric Acid as a Leachant.* ACS Sustainable Chem Eng. 5(1):714‑21.
65. Agarwal P, Srivastava S, Srivastava MM, Prakash S, Ramanamurthy M, Shrivastav R, et al, 1997. *Studies on leaching of Cr and Ni from stainless steel utensils in certain acids and in some Indian drinks.* Science of the total environment. 199(3):271–275.
66. Suanon F, Sun Q, Dimon B, Mama D, Yu C-P, 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. 166:341‑7.
67. Tanda BC, Eksteen JJ, Oraby EA, 2017. *An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions.* Hydrometallurgy. 167(Supplement C):153‑62.

68. Oraby EA, Eksteen JJ, Tanda BC, 2017. *Gold and copper leaching from gold-copper ores and concentrates using a synergistic lixiviant mixture of glycine and cyanide.* Hydrometallurgy. 169(Supplement C):339‑45.
69. Seaman B, Newton T, Oraby E, 2019. *Development of a glycine-cyanide leach process for gold-copper concentrate.* Alta2019 GoldPm.
70. Oraby EA, Eksteen JJ, 2014. *The selective leaching of copper from a gold–copper concentrate in glycine solutions.* Hydrometallurgy. 150:14‑9.
71. Tanda BC, Eksteen JJ, Oraby EA, O'Connor GM, 2019. *The kinetics of chalcopyrite leaching in alkaline glycine/glycinate solutions.* Minerals Engineering. 135:118‑28.
72. Tanda BC, Oraby EA, Eksteen JJ, 2018. *Kinetics of malachite leaching in alkaline glycine solutions.* Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 0(0):1‑9.
73. Oraby EA, Eksteen JJ, Karrech A, Attar M, 2019. *Gold extraction from paleochannel ores using an aerated alkaline glycine lixiviant for consideration in heap and in-situ leaching applications.* Minerals Engineering. 138:112‑8.
74. Eksteen JJ, Oraby EA, 2015. *The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type.* Minerals Engineering. 70(Supplement C):36‑42.
75. Feng D, van Deventer JSJ, 2011. *The role of amino acids in the thiosulphate leaching of gold.* Minerals Engineering. 24(9):1022‑4.
76. Li L, Ge J, Wu F, Chen R, Chen S, Wu B, 2010. *Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. Journal of Hazardous Materials.* 176(1):288‑93.
77. Chen X, Luo C, Zhang J, Kong J, Zhou T, 2015. *Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process.* ACS Sustainable Chem Eng. 3(12):3104‑13.
78. Aikawa T, Watanabe M, Aida Taku M, Smith RL, 2017. *Hydrothermal Leaching of $LiCoO_2$ with Sulfuric Acid, Nitric Acid, and Citric Acid.* Kag Kog Ronbunshu. 43(4):313‑8.
79. Yao L, Feng Y, Xi G, 2015. *A new method for the synthesis of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ from waste lithium ion batteries.* RSC Adv. 5(55):44107‑14.
80. Fattahi A, Rashchi F, Abkhoshk E, 2016. *Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue.* Hydrometallurgy. 161(Supplement C):185‑92.
81. Park H, Jung K, Alorro RD, Yoo K, 2013. *Leaching Behavior of Copper, Zinc and Lead from Contaminated Soil with Citric Acid.* Materials transactions, M2013038.
82. Bassi R, Prasher SO, Simpson BK, 2000. *Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. Environmental Progress.* 19(4):275‑82.
83. Zhu X, He X, Yang J, Gao L, Liu J, Yang D, et al, 2013. *Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid.* Journal of Hazardous Materials. 250‑251:387‑96.
84. Halli P, Hamuyuni J, Revitzer H, Lundström M, 2017. *Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust. Journal of Cleaner Production*. 164:265‑76.
85. Rodriguez M, Rivarola J, del C. Ruiz M, 2004. *The effects of carboxylic acid addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of a ferrocolumbite.* Hydrometallurgy. 74(1):39‑46.
86. del Mundo Dacera D, Babel S, 2006. *Use of citric acid for heavy metals extraction from contaminated sewage sludge for land application.* Water Science and Technology. 54(9):129‑35.
87. Gaber SE, Rizk MS, Yehia MM, 2011. *Extraction of certain heavy metals from sewage sludge using different types of acids.* Biokemistri. 23(1).
88. Wu C-H, Kuo C-Y, Lo S-L, 2004. *Removal of Metals from Industrial Sludge by Extraction with Different Acids.* Journal of Environmental Science and Health, Part A. 39(8):2205‑19.
89. McDonald RG, Whittington BI, 2008. *Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies.* Hydrometallurgy. 91(1):35‑55.
90. Wang H, Fan X, Wang Y, Li W, Sun Y, Zhan M, et al, 2018. *Comparative leaching of six toxic metals from raw and chemically stabilized MSWI fly ash using citric acid.* Journal of Environmental Management. 208:15‑23.
91. Larba R, Boukerche I, Alane N, Habbache N, Djerad S, Tifouti L, 2013. *Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution.* Hydrometallurgy. 134‑135:117‑23.

92. Valix M, Tang JY, Cheung WH, 2001. *The effects of mineralogy on the biological leaching of nickel laterite ores.* Minerals Engineering. 14(12):1629‑35.
93. Li G, Rao M, Li Q, Peng Z, Jiang T, 2010. *Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 20(8):1517‑20.
94. Ma L, Nie Z, Xi X, Han X, 2013. *Cobalt recovery from cobalt-bearing waste in sulphuric and citric acid systems.* Hydrometallurgy. 136:1‑7.
95. Astuti W, Hirajima T, Sasaki K, Okibe N, 2016. *Comparison of atmospheric citric acid leaching kinetics of nickel from different Indonesian saprolitic ores.* Hydrometallurgy. 161:138‑51.
96. Habbache N, Alane N, Djerad S, Tifouti L, 2009. *Leaching of copper oxide with different acid solutions.* Chemical Engineering Journal. 152(2):503‑8.
97. Das AP, Swain S, Panda S, Pradhan N, Sukla LB, 2012. *Reductive Acid Leaching of Low Grade Manganese Ores.* Geomaterials, 2(4).
98. Sonmez MS, Kumar RV, 2009. *Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of $PbSO_4$ by citric acid and sodium citrate solution.* Hydrometallurgy. 95(1):82‑6.
99. Jadhav U, Su C, Hocheng H, 2016. *Leaching of metals from large pieces of printed circuit boards using citric acid and hydrogen peroxide.* Environ Sci Pollut Res. 23(23):24384‑92.
100. Nayaka GP, Manjanna J, Pai KV, Vadavi R, Keny SJ, Tripathi VS, 2015. *Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids.* Hydrometallurgy. 151:73‑7.
101. Nayaka GP, Pai KV, Santhosh G, Manjanna J, 2016. *Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co.* Hydrometallurgy. 161:54‑7.
102. Nayaka GP, Pai KV, Manjanna J, Keny SJ, 2016. *Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries.* Waste Management. 51:234‑8.
103. Nayaka GP, Pai KV, Santhosh G, Manjanna J, 2016. *Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent.* Journal of Environmental Chemical Engineering. 4(2):2378‑83.
104. Chen X, Fan B, Xu L, Zhou T, Kong J, 2016. *An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries.* Journal of Cleaner Production. 112(Part 4):3562‑70.
105. Ismail AA, Ali EA, Ibrahim IA, Ahmed MS, 2004. *A comparative study on acid leaching of low grade manganese ore using some industrial wastes as reductants.* The Canadian journal of chemical engineering. 82(6):1296–1300.
106. Ekmekyapar A, Asin C, Demirkiran N, Künkül A, Baysar A, Ceylan K, 2012. *Reductive leaching of pyrolusite ore by using sawdust for production of manganese sulfate.* Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 53(3):211‑7.
107. Hariprasad D, Dash B, Ghosh MK, Anand S, 2007. *Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant. Minerals Engineering.* 20(14):1293‑5.
108. Xue J, Zhong H, Wang S, Li C, Li J, Wu F, 2015. *Reduction Leaching of Manganese Dioxide Ore Using Black Locust as Reductant in Sulfuric Acid Solution.* Korean Chemical Engineering Research. 53(4):509‑16.
109. Ali S, Iqbal Y, Ahmad K, Afridi B, 2018. *Phase, Microstructure and Beneficiation of Manganese Ore by Acid Leaching.* Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. 06(01):60.
110. Feng Y, Zhang S, Li H, 2016. *Reductive leaching of manganese from low-grade pyrolusite ore in sulfuric acid using pyrolysis-pretreated sawdust as a reductant*. Int J Miner Metall Mater. 23(3):241‑6.
111. Sun Y, Fu G, Jiang L, 2017. *Kinetic Study of the Leaching of Low-Grade Manganese Ores by Using Pretreated Sawdust as Reductant.* Minerals. 7(5):83.
112. Su H, Wen Y, Wang F, Li X, Tong Z, 2009. *Leaching of pyrolusite using molasses alcohol wastewater as a reductant.* Minerals Engineering.22(2):207‑9.
113. Su H, Wen Y, Wang F, Sun Y, Tong Z, 2008. *Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in $H_2SO_4$ using cane molasses as reductant.* Hydrometallurgy. 93(3‑4):136‑9.
114. Yi-Ju L, Jing S, Yan-Xuan W, Hai-Feng S, Ke-Di Y, Xiao-Yan L, 2011. *Leaching Kinetics of Pyrolusite by Macromolecular Melanoidins of Molasses Alcohol Wastewater in $H_2SO_4$.* Procedia Engineering. 18:107‑15.

115. Sumardi S, Mubarok MZ, Saleh N, Firdiyono F, 2012. *Pelindian reduktif bijih mangan nusa tenggara timur dengan menggunakan molases dalam suasana asam*. Majalah Metalurgi. 27(3) 287-294
116. Amalia D, Azhari A, 2017. *Potency of making the chemical manganese dioxide (CMD) from East Nusa Tenggara pyrolusite.* Indonesian Mining Journal. 19(2):79‐87.
117. Lasheen TA, El Hazek MN, Helal AS, 2009. *Kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore with molasses in nitric acid solution.* Hydrometallurgy. 98(3):314‐7.
118. Lasheen TA, El-Hazek MN, Helal AS, El-Nagar W, 2009. *Recovery of manganese using molasses as reductant in nitric acid solution.* International Journal of Mineral Processing. 92(3):109‐14.
119. Tian X, Wen X, Yang C, Liang Y, Pi Z, Wang Y, 2010. *Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution.* Hydrometallurgy. 100(3‐4):157‐60.
120. Yi A, Wu M, Liu P, Feng Y, Li H, 2015. *Reductive leaching of low-grade manganese ore with pre-processed cornstalk.* Int J Miner Metall Mater. 22(12):1245‐51.
121. Ali S, Iqbal Y, Farooq U, Ahmad S, 2016. *Leaching of manganese ores using corncob as reductant in $H_2SO_4$ solution.* Physicochemical Problems of Mineral Processing
122. Cheng Z, Zhu G, Zhao Y, 2009. *Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant.* Hydrometallurgy. 96(1):176‐9.
123. Hariprasad D, Ghosh MK, Anand S, 2009. *Dried leaves - Novel reductant for acid leaching of manganese ore.* Trans Indian Inst Met. 62(6):551‐4.
124. Xue J, Zhong H, Wang S, Li C, Li J, Wu F, 2016. *Kinetics of reduction leaching of manganese dioxide ore with Phytolacca americana in sulfuric acid solution.* Journal of Saudi Chemical Society. 20(4):437‐42.
125. Aripin H, Joni IM, Busaeri N, Usrah I, Sudiana IN, Sabchevski S, 2017. *Banana peel reductant for leaching medium grade manganese ore in sulfuric acid solution.* AIP Conference Proceedings. 1823(1):020020.
126. Tang Q, Zhong H, Wang S, Li J, Liu G, 2014. *Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant in sulfuric acid solution.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 24(3):861‐7.
127. Sun Y, Fu G, Jiang L, 2018. *Reductive leaching of low-grade manganese oxide ores using pretreated straw as reductant.* Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 0(0):1‐6.
128. Long YF, Su J, Ye XJ, Su HF, Wen YX, 2013. *Reduction-Roast Leaching of Low-Grade Pyrolusite Using Bagasse as a Reducing Agent.* Advanced Materials Research.
129. Zhang T, Wang H, Wang J, Zhao P, 2017. *Process for Reduction Leaching Pyrolusite Using Hull.* IOP Conf Ser: Earth Environ Sci. 94:012187.
130. Masri MS, Reuter FW, Friedman M, 1974. *Binding of metal cations by natural substances. Journal of Applied Polymer Science.* 18(3):675‐81.
131. Margarida Alves M, González Beça CG, de Carvalho RG, Castanheira JM, Sol Pereira MC, Vasconcelos LAT, 1993. *Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by Pinus sylvestris bark.* Water Research. 27(8):1333‐8.
132. Randall JM, Garett V, Bermann RL, Waiss AC JR, 1974. *Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions.* Forest prod.J. 24(9):80-84
133. Shukla SR, Skhardande VD, 1992. *Column studies on metal ion removal by dyed cellulosic materials.* Journal of Applied Polymer Science. 44(5):903‐10.
134. Zarraa MA, 1995. *A Study on the Removal of Chromium(VI) from Waste Solutions by Adsorption on to Sawdust in Stirred Vessels.* Adsorption Science & Technology. 12(2):129‐38.
135. Bryant PS, Petersen JN, Lee JM, Brouns TM, 1992. *Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust.* Appl Biochem Biotechnol. 34(1):777‐88.
136. Mishra V, Balomajumder C, Agarwal VK, 2012. *Kinetics, Mechanistic and Thermodynamics of Zn(II) Ion Sorption: A Modeling Approach.* CLEAN - Soil, Air, Water. 40(7):718‐27.
137. Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR, 2005. *Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon.* Journal of Hazardous Materials. 124(1):192‐9.
138. Randall JM, Hautala E, McDonald G, 1978. *Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins*. Journal of Applied Polymer Science. 22(2):379‐87.

139. Orhan Y, Büyükgüngör H, 1993. *The removal of heavy metals by using agricultural wastes.* Water Science and Technology, 28(2):247-255.
140. Pehlivan E, Altun T, Cetin S, Iqbal Bhanger M, 2009. *Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell.* Journal of Hazardous Materials. 167(1):1203‑8.
141. Babel S, Kurniawan TA, 2004. *Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan.* Chemosphere. 54(7):951‑67.
142. Anirudhan TS, Unnithan MR, 2007. *Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery.* Chemosphere. 66(1):60‑6.
143. Suksabye P, Thiravetyan P, 2012. *Cr(VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith.* Journal of Environmental Management. 102:1‑8.
144. Benaïssa H, Elouchdi MA, 2007. *Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 46(7):614‑22.
145. Elangovan R, Philip L, Chandraraj K, 2008. *Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies.* Journal of Hazardous Materials. 152(1):100‑12.
146. Shafqat F, Bhatt HN, Hanif MA, Zubair A, 2008. *Kinetic and equilibrium studies of Cr(III) and Cr(VI) sorption from aqueous solution using rosa gruss an teplitz (red rose) waste biomass.* Journal of the Chilean Chemical Society. 53(4):1667‑72.
147. Bhatti HN, Khadim R, Hanif MA, 2011. *Biosorption of Pb(II) and Co(II) on red rose waste biomass.* 30(460):81‑8.
148. Hossain MA, Ngo HH, Guo WS, Setiadi T, 2012. *Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass.* Bioresource Technology.121:386‑95.
149. Tazrouti N, Amrani M, 2009. *Chromium (VI) adsorption onto activated kraft lignin produced from alfa grass (stipa tenacissima).* BioResources. 19 avr 2009;4(2):740‑55.
150. Jiménez-Cedillo MJ, Olguín MT, Fall C, Colin-Cruz A, 2013. *As(III) and As(V) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from Petroselinum crispum (parsley).* Journal of Environmental Management. 117:242‑52.
151. Hu X, Zhao M, Song G, Huang H, 2011. *Modification of pineapple peel fibre with succinic anhydride for $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Pb^{2+}$ removal from aqueous solutions.* Environmental Technology. 32(7):739‑46.
152. Liang S, Guo X, Feng N, Tian Q, 2010. *Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of $Cu^{2+}$ from aqueous solutions by $Mg^{2+}/K^{+}$ type orange peel adsorbents.* Journal of Hazardous Materials. 174(1):756‑62.
153. Feng N, Guo X, 2012. *Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 22(5):1224‑31.
154. Feng N, Guo X, Liang S, Zhu Y, Liu J, 2011. *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel.* Journal of Hazardous Materials. 185(1):49‑54.
155. Gönen F, Serin DS, 2012. *Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution.* African Journal of Biotechnology.11(5):1250‑8.
156. Ajmal M, Rao RAK, Ahmad R, Ahmad J, 2000. *Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater.* Journal of Hazardous Materials. 79(1):117‑31.
157. Lasheen MR, Ammar NS, Ibrahim HS, 2012. *Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies.* Solid State Sciences. 14(2):202‑10.
158. Banerjee K, 2012. *A Novel Agricultural Waste Adsorbent, Watermelon Shell for the Removal of Copper from Aqueous Solutions.* Iranica Journal of Energy & Environment. 3(2):143-56.
159. Liu C, Ngo HH, Guo W, 2012. *Watermelon Rind: Agro-waste or Superior Biosorbent?* Appl Biochem Biotechnol. 167(6):1699‑715.
160. Saka C, Şahin Ö, Demir H, Kahyaoğlu M, 2011. *Removal of Lead(II) from Aqueous Solutions using Pre-boiled and Formaldehyde-Treated Onion Skins as a New Adsorbent.* Separation Science and Technology. 46(3):507‑17.

161. Iqbal M, Saeed A, Zafar SI, 2009. *FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of $Cd^{2+}$ and $Pb^{2+}$ removal by mango peel waste.* Journal of Hazardous Materials. 164(1):161‐71.
162. Marín-Rangel VM, Cortés-Martínez R, Cuevas Villanueva RA, Garnica-Romo MG, Martínez-Flores HE, 2012. *As (V) Biosorption in an Aqueous Solution Using Chemically Treated Lemon (Citrus aurantifolia Swingle) Residues.* Journal of Food Science. 77(1):T10‐4.
163. Kelly-Vargas K, Cerro-Lopez M, Reyna-Tellez S, Bandala ER, Sanchez-Salas JL, 2012. *Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex.* Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 37‐39:26‐9.
164. Marín ABP, Aguilar MI, Ortuño JF, Meseguer VF, Sáez J, Lloréns M, 2010. *Biosorption of Zn(II) by orange waste in batch and packed-bed systems.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 85(10):1310‐8.
165. Abbas M, Kaddour S, Trari M, 2014. *Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20(3):745-751.
166. Al-Ghouti MA, Li J, Salamh Y, Al-Laqtah N, Walker G, Ahmad MNM, 2010. *Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent.* Journal of Hazardous Materials. 176(1):510‐20.
167. Lau PS, Lee HY, Tsang CCK, Tam NFY, Wong YS, 1999. *Effect of Metal Interference, pH and Temperature on Cu and Ni Biosorption by Chlorella Vulgaris and Chlorella Miniata.* Environmental Technology. 20(9):953‐61.
168. Aksu Z, Açikel Ü, Kutsal T, 1999. *Investigation of Simultaneous Biosorption of Copper(II) and Chromium(VI) on Dried Chlorella Vulgaris from Binary Metal Mixtures: Application of Multicomponent Adsorption Isotherms.* Separation Science and Technology. 34(3):501‐24.
169. Klimmek S, Stan H-J, Wilke A, Bunke G, Buchholz R, 2001. *Comparative Analysis of the Biosorption of Cadmium, Lead, Nickel, and Zinc by Algae.* Environ Sci Technol. 35(21):4283‐8.
170. Çetinkaya Dönmez G, Aksu Z, Öztürk A, Kutsal T, 1999. *A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae.* Process Biochemistry. 34(9):885‐92.
171. Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA, 2007. *Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae.* Bioresource Technology. 98(17):3344‐53.
172. Holan ZR, Volesky B, 1994. *Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae.* Biotechnology and Bioengineering. 43(11):1001‐9.
173. Jalali R, Ghafourian H, Asef Y, Davarpanah S, Sepehr S, 2002. *Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae.* Journal of Hazardous Materials. 92(3):253‐62.
174. Holan ZR, Volesky B, Prasetyo I, 1993. *Biosorption of cadmium by biomass of marine algae.* Biotechnology and Bioengineering. 41(8):819‐25.
175. Hashim M, 2004. *Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds.* Chemical Engineering Journal. 97(2‐3):249‐55.
176. Henryk K, Jarosław C, Witold Ż, 2016. *Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewaters.* Environ Sci Pollut Res. 23(1):527‐34.
177. Lee S-J, Park JH, Ahn Y-T, Chung JW, 2015. *Comparison of Heavy Metal Adsorption by Peat Moss and Peat Moss-Derived Biochar Produced Under Different Carbonization Conditions.* Water Air Soil Pollut. 226(2):9.
178. Nagashanmugam KB, Srinivasan K, 2010. *Evaluation of carbons derived from gingelly oil cake for the removal of lead (II) from aqueous solutions.* Journal of Environmental Science & Engineering. 52(4):349-360.
179. Meneghel AP, Gonçalves Jr. AC, Strey L, Rubio F, Schwantes D, Casarin J, 2013. *Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (Moringa oleifera Lam.).* Química Nova. 36(8):1104‐10.
180. Daneshvar N, Salari D, Aber S, 2002. *Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake.* Journal of Hazardous Materials. 94(1):49‐61.
181. Roy D, Greenlaw PN, Shane BS, 1993. *Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls.* Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology. 28(1):37‐50.

182. Kumar U, Bandyopadhyay M, 2006. *Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk.* Bioresource Technology. 97(1):104‑9.
183. Zafar MN, Nadeem R, Hanif MA, 2007. *Biosorption of nickel from protonated rice bran.* Journal of Hazardous Materials. 143(1‑2):478‑85.
184. Oliveira EA, Montanher SF, Andrade AD, Nóbrega JA, Rollemberg MC, 2005. *Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran.* Process Biochemistry. 40(11):3485‑90.
185. Tan WT, Ooi ST, Lee CK, 1993. *Removal of chromium(VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres.* Environmental Technology. 14(3):277‑82.
186. Dodgen HW, Rollefson GK, 1949. *The complex ions formed by iron and thorium with fluoride in acid solution.* Journal of the American Chemical Society. 71(8):2600-07.
187. Sobhanardakani S, Parvizimosaed H, Olyaie E, 2013. *Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste—rice husk.* Environ Sci Pollut Res. 20(8):5265‑71.
188. Nakbanpote W, Thiravetyan P, Kalambaheti C, 2000. *Preconcentration of gold by rice husk ash*. Minerals Engineering. 13(4):391‑400.
189. Marshall WE, Champagne ET, Evans WJ, 1993. *Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution.* Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology. 28(9):1977‑92.
190. Feng J, YuHong Q, Green AES, 2006. *Analytical model of corn cob Pyroprobe-FTIR data.* Biomass and Bioenergy. 30(5):486‑92.
191. Farooq U, Khan MA, Athar M, Kozinski JA, 2011. *Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (Triticum aestivum) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution.* Chemical Engineering Journal. 171(2):400‑10.
192. Zheng L, Dang Z, Yi X, Zhang H, 2010. *Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk.* Journal of Hazardous Materials. 76(1):650‑6.
193. Zheng L, Zhu C, Dang Z, Zhang H, Yi X, Liu C, 2012. *Preparation of cellulose derived from corn stalk and its application for cadmium ion adsorption from aqueous solution.* Carbohydrate Polymers. 90(2):1008‑15.
194. Sun G, Shi W, 1998. *Sunflower Stalks as Adsorbents for the Removal of Metal Ions from Wastewater.* Ind Eng Chem Res. 37(4):1324‑8.
195. Jalali M, Aboulghazi F, 2013. *Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions.* J Mater Cycles Waste Manag. 15(4):548‑55.
196. Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A, 2009. *Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw.* Bioresource Technology. 100(1):211‑9.
197. Dhir B, Kumar R, 2010. *Adsorption of heavy metals by Salvinia biomass and agricultural residues.* International Journal Of Environmental Research. 4(3):427-32.
198. Farajzadeh MA, Monji AB, 2004. *Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations.* Separation and Purification Technology. 38(3):197‑207.
199. Farooq U, Khan MA, Athar M, Kozinski JA, 2011. *Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (Triticum aestivum) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution.* Chemical Engineering Journal. 171(2):400‑10.
200. Muxel AA, Gimenez SMN, Almeida FA de S, Alfaya RV da S, Alfaya AA da S, 2011. *Cotton Fiber/$ZrO_2$, A New Material for Adsorption of Cr(VI) Ions in Water.* CLEAN – Soil, Air, Water. 39(3):289‑95.
201. Masri MS, Friedman M, 1974. *Effect of chemical modification of wool on metal ion binding.* Journal of Applied Polymer Science. 18(8):2367‑77.
202. Freeland GN, Hoskinson RM, Mayfield RJ, 2002. *Adsorption of mercury from aqueous solutions by polyethylenimine modified wool fibers.* Environmental Science & Technology. 8(10):943-944.
203. Chang SH, Teng TT, Ismail N, 2010. *Extraction of Cu(II) from aqueous solutions by vegetable oil-based organic solvents.* Journal of Hazardous Materials. 181(1):868‑72.
204. Didi MA, Villemin D, Abderrahim O, Azzouz A, 2014. *Liquid–liquid extraction of thorium(IV) by fatty acids: a comparative study.* J Radioanal Nucl Chem. 299(3):1191‑8.

205. Spear SK, Griffin ST, Granger KS, Huddleston JG, Rogers RD, 2007. *Renewable plant-based soybean oil methyl esters as alternatives to organic solvents.* Green Chemistry. 9(9):1008.
206. Masuda Y, Zhang Y, Yan C, Li B, 1998. *Studies on the extraction and separation of lanthanide ions with a synergistic extraction system combined with 1, 4, 10, 13-tetrathia-7, 16-diazacyclooctadecane and lauric acid.* Talanta. 46(1):203–213.
207. Gasperov V, Gloe K, F. Lindoy L, S. Mahinay M, 2004. *Host–guest assembly of ligand systems for metal ion complexation. Synergistic solvent extraction of copper(II) and silver(I) by 1,4,8,11-tetrabenzyl-1,4,8,11-tetraazacyclodecane in combination with carboxylic acids.* Dalton Transactions. 0(22):3829‑34.
208. Cheng CY, Barnard KR, Zhang W, Robinson DJ, 2011. *Synergistic Solvent Extraction of Nickel and Cobalt: A Review of Recent Developments.* Solvent Extraction and Ion Exchange. 29(5‑6):719‑54.
209. Flett DS, Cox M, Heels JD, 1974. *Extraction of nickel by α-hydroxy oxime/lauric acid mixtures.* In: Proceedings of ISEC. p. 2560–2575.
210. Matsuyama H, Azis A, Fujita M, Teramoto M, 1996. *Enhancement in extraction rates by addition of organic acids to aqueous phase in solvent extraction of rare earth metals in presence of diethylenetriamine-pentaacetic acid.* Journal of chemical engineering of Japan. 29(1):126-133.
211. Apiratikul R, Pavasant P, 2008. *Batch and column studies of biosorption of heavy metals by Caulerpa lentillifera.* Bioresource Technology. 99(8):2766‑77.
212. Arief VO, Trilestari K, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S, 2008. *Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies.* CLEAN - Soil, Air, Water. 36(12):937‑62.
213. Tsao GT, Zheng Y, Lu J, Gong CS, 1997. *Adsorption of heavy metal ions by immobilized phytic acid.* Appl Biochem Biotechnol. 63‑65(1):731.
214. Malakul P, Srinivasan KR, Wang HY, 1998. *Metal Adsorption and Desorption Characteristics of Surfactant-Modified Clay Complexes.* Ind Eng Chem Res. 37(11):4296‑301.
215. Paull B, Nesterenko PN, 2005. *Novel ion chromatographic stationary phases for the analysis of complex matrices.* The Analyst. 130(2):134.
216. Dong L, Yanyan L, Junxia Y, Yigang D, 2017. *Removal of copper(II) from aqueous solution with rape stalk modified by citric acid.* Journal of Dispersion Science and Technology. 38(2):180‑6.
217. Chen S, Yue Q, Gao B, Li Q, Xu X, Fu K, 2012. *Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study.* Bioresource Technology. 113:114‑20.
218. Wang S, Vincent T, Faur C, Guibal E, 2016. *Alginate and Algal-Based Beads for the Sorption of Metal Cations: Cu(II) and Pb(II).* International Journal of Molecular Sciences. 17(9):1453.
219. Qin X, Zhou J, Huang A, Guan J, Zhang Q, Huang Z, et al, 2016. *A green technology for the synthesis of cellulose succinate for efficient adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions.* RSC Adv. 6(32):26817‑25.
220. Deans JR, Dixon BG, 1992. *Uptake of $Pb^{2+}$ and $Cu^{2+}$ by novel biopolymers.* Water Research. 26(4):469–472.
221. Pathania D, Thakur M, Sharma A, Agarwal S, Gupta VK, 2017. *Synthesis of lactic acid–Zr(IV) phosphate nanocomposite ion exchanger for green remediation.* Ionics. 23(3):699‑706.
222. Ramesh A, Hasegawa H, Sugimoto W, Maki T, Ueda K, 2008. *Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin.* Bioresource Technology. 99(9):3801‑9.
223. Syed S, 2012. *Recovery of gold from secondary sources - A review.* Hydrometallurgy. 115‑116(Supplement C):30‑51.
224. Fujiwara K, Ramesh A, Maki T, Hasegawa H, Ueda K, 2007. *Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin.* Journal of Hazardous Materials. 146(1):39‑50.
225. Yu C, Wang M, Dong X, Shi Z, Zhang X, Lin Q, 2017. *Removal of Cu(II) from aqueous solution using $Fe_3O_4$–alginate modified biochar microspheres.* RSC Adv. 7(84):53135‑44.
226. Mauchauffee S, Meux E, Schneider M, 2008. *Determination of the Solubility Products in Water at 20 °C of 32 Metallic Carboxylates.* Ind Eng Chem Res. 47(20):7533‑7.

227. Rup-Jacques S, 2009. *Oxydation catalytique de l'acide oléique sous ultrasons par le tétraoxyde de ruthénium : valorisation de l'acide pélargonique pour la précipitation sélective de cations métalliques.* Metz, thèse.
228. Pereira RFP, Valente AJM, Fernandes M, Burrows HD, 2012. *What drives the precipitation of long-chain calcium carboxylates (soaps) in aqueous solution?* Phys Chem Chem Phys. 14(20):7517‑27.
229. Husein MM, Vera JH, Weber ME, 1998. *Removal of Lead from Aqueous Solutions with Sodium Caprate*. Separation Science and Technology. 33(12):1889‑904.
230. Mauchauffée S, Meux E, Schneider M, 2008. *Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate.* Separation and Purification Technology. 62(2):394‑400.
231. Mauchauffée S, Meux E, 2007. *Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater.* Chemosphere. 69(5):763‑8.
232. Hunter KA, Liss PS, 1976. *Measurement of the solubility products of various metal ion carboxylates.* Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 73(3):347-58.
233. Hrust V, Kallay N, Težak D, 1985. *Precipitation and association of silver laurate in aqueous solutions.* Colloid & Polymer Science. 263(5):424–427.
234. Rai AK, Parashar GK, 1979. *Thermogravimetric analysis of some higher carboxylate derivatives of chromium (III).* Thermochimica Acta. 29(1):175–179.
235. Bossert RG, 1950. *The metallic soaps.* J Chem Educ. 27(1):10.
236. Hernández CMF, Banza AN, Gock E, 2007. *Recovery of metals from Cuban nickel tailings by leaching with organic acids followed by precipitation and magnetic separation.* Journal of Hazardous Materials. 139(1):25‑30.
237. Li L, Lu J, Zhai L, Zhang X, Curtiss L, Jin Y, et al, 2018. *A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid.* CSEE Journal of Power and Energy Systems. 4(2):219‑25.
238. Gyliene O, Salkauskas M, 1995. *Metal recovery from spent electroless plating solutions by oxalate precipitation.* Plating and surface finishing, 82(10):61-63.
239. Chen X, Chen Y, Zhou T, Liu D, Hu H, Fan S, 2015. *Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries.* Waste Management. 38:349‑56.
240. Nayaka GP, Pai KV, Santhosh G, Manjanna J, 2016. *Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co.* Hydrometallurgy. 161(Supplement C):54‑7.
241. Gyliené O, Šalkauskas M, 2006. *Precipitation of metal ions by organic acids as a mean for metal recovery and decontamination of wastewater.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 229(1‑2):123‑8.
242. Zielinski S, Buca M, Famulski M, 1998. *Precipitation–stripping processes for heavy metals.* Hydrometallurgy. 48(3):253‑63.
243. Liu J, Qiu Z, Yang J, Cao L, Zhang W, 2016. *Recovery of Mo and Ni from spent acrylonitrile catalysts using an oxidation leaching–chemical precipitation technique.* Hydrometallurgy. 164:64‑70.
244. Chi R, Xu Z, 1999. *A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid.* Metall and Materi Trans B. 30(2):189‑95.
245. Jorjani E, Shahbazi M, 2016. *The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid.* Arabian Journal of Chemistry. 9:S1532‑9.
246. Hirai T, Okamoto N, Komasawa I, 1998. *Preparation of Rare Earth Oxalate Ultrafine Particles in Emulsion Liquid Membrane System Using Carboxylic Acid as Cation Carrier.* Journal of Chemical Engineering of Japan. 31(3):474‑7.
247. Sung M-H, Choi I-S, Kim J-S, Kim W-S, 2000. *Agglomeration of yttrium oxalate particles produced by reaction precipitation in semi-batch reactor.* Chemical Engineering Science. 55(12):2173–2184.
248. Konishi Y, Noda Y, Asai S, 1998. *Precipitation Stripping of Yttrium Oxalate Powders from Yttrium-Loaded Carboxylate Solutions with Aqueous Oxalic Acid Solutions.* Ind Eng Chem Res. 37(6):2093‑8.
249. Wang N, Zhang X, Qiu G, Sun H, Liu Q, Mi X, et al, 2010. *Synthesis of $La^{3+}$ and $Nd^{3+}$ co-doped yttria nanopowder for transparent ceramics by oxalate precipitation method.* Journal of Rare Earths. 28(2):232‑6.

250. Zhang P, Yokoyama T, Itabashi O, Wakui Y, Suzuki TM, Inoue K, 1999. *Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries.* Journal of Power Sources. 77(2):116‑22.
251. Innocenzi V, Ferella F, De Michelis I, Vegliò F, 2015. *Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 24:92‑7.
252. Yang X, Zhang J, Fang X, 2014. *Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries.* Journal of Hazardous Materials. 279:384‑8.
253. Vander Hoogerstraete T, Blanpain B, Van Gerven T, Binnemans K, 2014. *From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid.* RSC Advances, 4(109):64099-64111.
254. Bhanushali RD, Pius IC, Mukerjee SK, Vaidya VN, 1999. *Removal of plutonium and americium from oxalate supernatants by co-precipitation with thorium oxalate.* J Radioanal Nucl Chem. 240(3):977‑9.
255. Greintz RM, Neal DH, 1978. *Plutonium(IV) oxalate precipitation and calcination process for plutonium nitrate to oxide conversion.* Atomics International Div., Golden, CO (United States)
256. Chen X, Chen Y, Zhou T, Liu D, Hu H, Fan S, 2015. *Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries.* Waste Management. 38:349‑56.
257. Kobayashi T, Sasaki T, Takagi I, Moriyama H, 2009. *Solid phase precipitates in (Zr,Th)-OH-(oxalate, malonate) ternary aqueous system.* Radiochimica Acta. 97(4‑5):237‑41.
258. Tapparo A, Heath SL, Jordan PA, Moore GR, Powell AK, 1996. *Crystal structure and solution-state study of $K[Al(mal)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ ($H_2mal$= malonic acid).* Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. (8):1601–1606.
259. Caires FJ, Lima LS, Carvalho CT, Giagio RJ, Ionashiro M, 2010. *Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions.* Thermochimica Acta. 497(1):35‑40.
260. Nagase K, Muraishi K, Sone K, Tanaka N, 1975. *Thermal Dehydration Reactions of Bivalent Transition Metal Malonate Dihydrates in Solid State*. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 48(11):3184-3187.
261. Devereux M, McCann M, Cronin JF, Ferguson G, McKee V, 1999. *Binuclear and polymeric copper (II) dicarboxylate complexes: syntheses and crystal structures of $[Cu_2(pda)(Phen)_4](ClO_4)_2\cdot 5H_2O\cdot C_2H_5OH$, $[Cu_2(oda)(Phen)_4](ClO_4)_2\cdot 2.67H_2O\cdot C_2H_5OH$ and $[Cu_2(pda)_2(NH_3)_4(H_2O)_2]\cdot 4H_2On$ ($odaH_2$ = octanedioic acid; $pdaH_2$ = pentanedioic acid; Phen = 1, 10-phenanthroline).* Polyhedron. 18(16):2141–2148.
262. Zimmermann F, Meux E, Oget N, Lecuire JM, Mieloszynski JL, 2004. *Précipitation sélective de cations métalliques au moyen d'acide azélaïque issu de l'oxydation de l'acide oléique.* Journal de Physique IV (Proceedings). 122:223‑8.
263. Zimmermann F, 2005. *Synthèse d'acide azélaïque à partir d'huile végétale pour la précipitation sélective de cations métalliques.* Thèse, université Paul Verlaine-Metz.
264. Zimmermann F, Meux E, Oget N, Lecuire J-M, Mieloszynski J-L, 2005. *Solubility of Ca, Cu, Ni, Pb, and Zn Azelates in Pure Water at 20 °C.* J Chem Eng Data. 50(6):1833‑6.
265. Rup S, Zimmermann F, Meux E, Sindt M, Oget N, 2007. *Vegetable Acids for Selective Precipitation of Metallic Cations: a Green Chemistry Application.* In New Achievements in Materials and Environmental Sciences Names. EDP Sciences. 107-110
266. Saladini M, Ferrari E, Menabue L, 2002. *Co-ordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study.* Journal of Inorganic Biochemistry. 92(2):121‑7.
267. Saladini M, Candini M, Iacopino D, Menabue L, 1999. *Binding ability of aldaric acid toward metal (II). X-ray study and solution state investigation on Cu (II)-galactaric acid system and its 2, 2'-bypiridine adduct.* Inorganica Chimica Acta. 292(2):189–197.
268. Gylien O, Aikait J, Nivinskien O, 2004. *Recycling of Ni(II)–citrate complexes using precipitation in alkaline solutions.* Journal of Hazardous Materials. 18 juin 2004;109(1):105‑11.
269. Menabue L, Saladini M, Ugoletti N, 1998. *Metal(II) binding by natural ionic glycosides: A solution study on 2,2'-bipyridine containing ternary systems of Cu(II) and Ni(II) with lactobionic acid.* Journal of Inorganic Biochemistry. 69(4):217‑22.

270. Corain B, Longato B, Sheikh-Osman AA, Bombi GG, Maccà C, 1992. *Aluminium carboxylates in aqueous solutions. Part 2. Metal speciation in the AlIII–lactate–OH—H2O system.* J Chem Soc, Dalton Trans. (1):169‑72.
271. Grassi M, Daquino V, 2005. *113Cd NMR and fluorescence studies of multiple binding mechanisms of Cd (II) by the Suwannee river fulvic acid.* Annali di chimica. 95(7‑8):579–591.
272. Escandar GM, Sala LF, 1992. *Complexes of Cu(II) with D-aldonic and D-alduronic acids in aqueous solution.* Can J Chem. 70(7):2053‑7.
273. Escandar GM, Sierra MG, Peregrin JMS, Labadie G, Santoro M, Frutos A, et al, 1994. *Interaction of zinc (II) ion with d-aldonic acids in the crystalline solid and aqueous solution.* Polyhedron. 13(6‑7):909–914.
274. PerkinElmer, *ChemDraw*, 2020. Disponible sur : https://www.perkinelmer.com/fr/product/chemdraw-professional-chemdrawpro.
275. Hotz C, Gibson RS, 2001. *Assessment of Home-Based Processing Methods To Reduce the Phytate Content and Phytate/Zinc Molar Ratio of White Maize (Zea mays).* J Agric Food Chem. 49(2):692‑8.
276. Pallauf J, Rimbach G, Pippig S, Schindler B, Höhler D, Most E, 1994. *Dietary effect of phytogenic phytase and an addition of microbial phytase to a diet based on field beans, wheat, peas and barley on the utilization of phosphorus, calcium, magnesium, zinc and protein in piglets.* Zeitschrift für Ernährungswissenschaft. 33(2):128–135.
277. Odani A, Takamido R, Yamauchi O, 1997. *Phytate, an Environmental Phosphate from Grain Source. Metal Complex Formation and Degradation by Phytase.* Journal of Inorganic Biochemistry. 67(1‑4):378.
278. Wise A, Gilburt DJ, 1981. *Binding of cadmium and lead to the calcium-phytate complex in vitro.* Toxicology Letters. 9(1):45‑50.
279. Gupta RK, Gangoliya SS, Singh NK, 2015. *Reduction of phytic acid and enhancement of bioavailable micronutrients in food grains.* J Food Sci Technol. 52(2):676‑84.
280. Emsley J, Niazi S, 1981. *The structure of myo-inositol hexaphosphate in solution: 31P NMR Investigation.* Phosphorus and Sulfur and the Related Elements. 10(3):401‑7.
281. Schlemmer U, Frølich W, Prieto RM, Grases F, 2009. *Phytate in foods and significance for humans: Food sources, intake, processing, bioavailability, protective role and analysis.* Molecular Nutrition & Food Research. 53(S2):S330‑75.
282. De Boland AR, Garner GB, O'Dell BL, 1975. *Identification and properties of phytate in cereal grains and oilseed products.* J Agric Food Chem. 23(6):1186‑9.
283. Franz KB, Kennedy BM, Fellers DA, 1980. *Relative Bioavailability of Zinc from Selected Cereals and Legumes using Rat Growth.* J Nutr. 110(11):2272‑83.
284. Harland BF, Prosky L, 1979. *Development of dietary fiber values for foods.* Cereal Foods World (USA). 24(9)387-94.
285. Harland BF, Oberleas D, 1987. *Phytate in Foods.* Energy Nutrition of Women. 52:235‑59.
286. Harland BF, Smikle-Williams S, Oberleas D, 2004. *High performance liquid chromatography analysis of phytate (IP6) in selected foods.* Journal of Food Composition and Analysis. 17(2):227‑33.
287. Kasim AB, Edwards HM, 1998. *The analysis for inositol phosphate forms in feed ingredients.* Journal of the Science of Food and Agriculture. 76(1):1‑9.
288. Khan N, Zaman R, Elahi M, 1991. *Effect of heat treatments on the phytic acid content of maize products.* Journal of the Science of Food and Agriculture. 54(1):153‑6.
289. Lestienne I, Icard-Vernière C, Mouquet C, Picq C, Trèche S, 2005. *Effects of soaking whole cereal and legume seeds on iron, zinc and phytate contents.* Food Chemistry. 89(3):421‑5.
290. Ravindran V, Ravindran G, Sivalogan S, 1994. *Total and phytate phosphorus contents of various foods and feedstuffs of plant origin.* Food Chemistry. 50(2):133‑6.
291. Shen Y, Yin Y, Chavez ER, Fan MZ, 2005. *Methodological Aspects of Measuring Phytase Activity and Phytate Phosphorus Content in Selected Cereal Grains and Digesta and Feces of Pigs.* J Agric Food Chem. 53(4):853‑9.
292. Spiller GA, 2001. *CRC handbook of dietary fiber in human nutrition.* CRC press. 3rd ed.

293. Frølich W, Nyman M, 1988. *Minerals, phytate and dietary fibre in different fractions of oat-grain.* Journal of Cereal Science. 7(1):73-82.
294. Kayodé APP, Linnemann AR, Hounhouigan JD, Nout MJR, van Boekel MAJS, 2006. *Genetic and Environmental Impact on Iron, Zinc, and Phytate in Food Sorghum Grown in Benin.* J Agric Food Chem. 54(1):256-62.
295. Singh B, Reddy NR, 1977. *Phytic Acid and Mineral Compositions of Triticales.* Journal of Food Science. 42(4):1077-83.
296. Joung H, Nam G, Yoon S, Lee J, Shim JE, Paik HY, 2004. *Bioavailable zinc intake of Korean adults in relation to the phytate content of Korean foods.* Journal of Food Composition and Analysis. 17(6):713-24.
297. Chen Q, 2004. *Determination of Phytic Acid and Inositol Pentakisphosphates in Foods by High-Performance Ion Chromatography.* J Agric Food Chem. 52(15):4604-13.
298. Lolas GM, Markakis P, 1975. *Phytic acid and other phosphorus compounds of beans (Phaseolus vulgaris L.).* J Agric Food Chem. 23(1):13-5.
299. Kon S, Sanshuck DW, 1981. *Phytate Content and Its Effect on Cooking Quality of Beans.* Journal of Food Processing and Preservation. 5(3):169-78.
300. Deshpande SS, Cheryan M, 1983. *Changes in phytic acid, tannins, and trypsin inhibitory activity on soaking of dry beans (Phaseolus vulgaris L.).* Nutrition Reports International. 27(2):371-377.
301. Proulx WR, Weaver CM, Bock MA, 1993. *Trypsin Inhibitor Activity and Tannin Content Do Not Affect Calcium Bioavailability of Three Commonly Consumed Legumes.* Journal of Food Science. 58(2):382-4.
302. Davies NT, Warrington S, 1986. *The phytic acid mineral, trace element, protein and moisture content of UK Asian immigrant foods.* Human nutrition. Applied nutrition. 40(1), 49.
303. Máñez G, Alegría A, Farré R, Frígola A, 2002. *Effect of traditional, microwave and industrial cooking on inositol phosphate content in beans, chickpeas and lentils.* International Journal of Food Sciences and Nutrition. 53(6):503-8.
304. Ferrando R, 1983. *Natural antinutritional factors present in European plant proteins.* Plant Food Hum Nutr. 32(3):455-67.
305. Gad SS, Mohamed MS, El-Zalaki ME, Mohasseb SZ, 1982. *Effect of processing on phosphorus and phytic acid contents of some Egyptian varieties of legumes.* Food Chemistry. 8(1):11-9.
306. Griffiths DW, 1982. *The phytate content and iron-binding capacity of various field bean (Vicia faba) preparations and extracts.* Journal of the Science of Food and Agriculture. 33(9):847-51.
307. Eskin NAM, Wiebe S, 1983. *Changes in Phytase Activity and Phytate During Germination of Two Fababean Cultivars.* Journal of Food Science. 48(1):270-1.
308. Henderson HM, Ankrah SA, 1985. *The relationship of endogenous phytase, phytic acid and moisture uptake with cooking time in Vicia faba minor cv.* Aladin. Food Chemistry. 17(1):1-11.
309. McKenzie-Parnell JM, Guthrie BE, 1986. *The phytate and mineral content of some cereals, cereal products, legumes, legume products, snack bars, and nuts available in New Zealand.* Biol Trace Elem Res. 10(2):107-21.
310. Aranda P, López-Jurado M, Fernández M, Moreu MDC, Porres JM, Urbano G, 2004. *Bioavailability of calcium and magnesium from faba beans (Vicia faba L var major), soaked in different pH solutions and cooked, in growing rats.* Journal of the Science of Food and Agriculture. 84(12):1514-20.
311. Al-Kaisey MT, Alwan A-KH, Mohammad MH, Saeed AH, 2003. *Effect of gamma irradiation on antinutritional factors in broad bean.* Radiation Physics and Chemistry. 67(3):493-6.
312. Kumar KG, Venkataraman LV, Java TV, Krishnamurthy KS, 1978. *Cooking Characteristics Of Some Germinated Legumes: Changes In Phytins, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ And Pectins.* Journal of Food Science. 43(1):85-8.
313. Ummadi P, Chenoweth WL, Uebersax MA, 1995. *The Influence Of Extrusion Processing On Iron Dialyzability, Phytates And Tannins In Legumes.* Journal of Food Processing and Preservation. 19(2):119-31.

314. Abebe Y, Bogale A, Hambidge KM, Stoecker BJ, Bailey K, Gibson RS, 2007. *Phytate, zinc, iron and calcium content of selected raw and prepared foods consumed in rural Sidama, Southern Ethiopia, and implications for bioavailability.* Journal of Food Composition and Analysis. 20(3):161‐8.
315. Reddy NR, Pierson MD, Sathe SK, Salunkhe DK, 1989. *Phytates in Cereals and Legumes.* CRC Press. 1st ed, 160.
316. Ertaş N, Türker S, 2014. *Bulgur processes increase nutrition value: possible role in in-vitro protein digestability, phytic acid, trypsin inhibitor activity and mineral bioavailability.* J Food Sci Technol. 51(7):1401‐5.
317. Mahgoub SEO, Elhag SA, 1998. *Effect of milling, soaking, malting, heat-treatment and fermentation on phytate level of four Sudanese sorghum cultivars.* Food Chemistry. 61(1):77‐80.
318. Lestienne I, Icard-Vernière C, Mouquet C, Picq C, Trèche S, 2005. *Effects of soaking whole cereal and legume seeds on iron, zinc and phytate contents.* Food Chemistry. 89(3):421‐5.
319. Haard NF, Nations F and AO of the U, 1999. *Fermented Cereals: A Global Perspective.* Food & Agriculture Org. 132 p.
320. Masud T, Mahmood T, Latif A, Sammi S, Hameed T, 2007. *Influence of Processing and Cooking Methodologies for Reduction of Phytic Acid Content in Wheat (triticum Aestivum) Varieties.* Journal of Food Processing and Preservation. 31(5):583‐94.
321. Demir MK, Elgün A, 2014. *Comparison of autoclave, microwave, IR and UV-C stabilization of whole wheat flour branny fractions upon the nutritional properties of whole wheat bread.* J Food Sci Technol. 51(1):59‐66.
322. Bieth H, Spiess B, 1986. *A comparative study of the protonation of myo-inositol hexakis(phosphate).* J Chem Soc, Faraday Trans 1. 82(6):1935‐43.
323. Brigando C, Mossoyan JC, Favier F, Benlian D, 1995. *Conformational preferences and protonation sequence of myo-inositol hexaphosphate in aqueous solution; potentiometric and multinuclear magnetic resonance studies.* J Chem Soc, Dalton Trans. 0(4):575‐8.
324. Bebot-Brigaud A, Dange C, Fauconnier N, Gérard C, 1999. *31P NMR, potentiometric and spectrophotometric studies of phytic acid ionization and complexation properties toward $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ and $Cd^{2+}$.* Journal of Inorganic Biochemistry. 75(1):71–78.
325. Li N, Wahlberg O, Puigdomenech I, 1989. *Equilibrium studies of phytate ions-metal ion phytate complexes formed in aqueous solution; methods and characterization of the phytate ligand.* Chem. Scr. 29, 91-95.
326. Torres J, Domínguez S, Cerdá MF, Obal G, Mederos A, Irvine RF, et al, 2005. *Solution behaviour of myo-inositol hexakisphosphate in the presence of multivalent cations. Prediction of a neutral pentamagnesium species under cytosolic/nuclear conditions.* Journal of Inorganic Biochemistry. 99(3):828‐40.
327. De Stefano C, Milea D, Sammartano S, 2003. *Speciation of Phytate Ion in Aqueous Solution. Protonation Constants in Tetraethylammonium Iodide and Sodium Chloride.* J Chem Eng Data. 48(1):114‐9.
328. De Stefano C, Milea D, Pettignano A, Sammartano S, 2003. *Speciation of phytate ion in aqueous solution. Alkali metal complex formation in different ionic media.* Anal Bioanal Chem. 376(7):1030‐40.
329. Crea P, De Stefano C, Milea D, Porcino N, Sammartano S, 2007. *Speciation of phytate ion in aqueous solution. Protonation constants and copper(II) interactions in $NaNO_{3aq}$ at different ionic strengths*. Biophysical Chemistry. 128(2):176‐84.
330. Crea F, Crea P, De Stefano C, Milea D, Sammartano S, 2008. *Speciation of phytate ion in aqueous solution. Protonation in $CsCl_{aq}$ at different ionic strengths and mixing effects in $LiCl_{aq}$+$CsCl_{aq}$.* Journal of Molecular Liquids. 138(1):76‐83.
331. Costello AJ, Glonek T, Myers TC, 1976. *31P Nuclear magnetic resonance-pH titrations of myo-inositol hexaphosphate*. Carbohydrate Research. 46(2):159-171.
332. Marini MA, Evans WJ, Martin CJ, 1981. *Thermal and Potentiometric Titrations of Phytic Acid.* Analytical Letters. 14(9):707‐17.
333. Evans WJ, McCourtney EJ, Shrager RI, 1982. *Titration studies of phytic acid.* Journal of the American Oil Chemists' Society. 59(4):189‐91.

334. Marini MA, Evans WJ, Morris NM, 1985. *Calorimetric and potentiometric studies on the binding of calcium by phytic acid.* Journal of applied biochemistry. 7(3):180-191.
335. Li N, Wahlberg O, 1989. *Equilibrium studies of phytate ions. 2. Equilibria between phytate ions, sodium ions and protons in sodium perchlorate media.* Acta Chem. Scand, 43:401-406.
336. Balogi Z, Làsztity L, 1991. *Potentiometric evaluation of the protonation constants of phytic acid.* Acta Chim Hung. 393‑400.
337. Siddiqi KS, Shah SA, Tabassum S, Zaidi SAA, 1983. *Equilibrium studies on interactions of rare earth ions with phytic acid.* NISCAIR-CSIR. 32A(05):421-23
338. Marolt G, Pihlar B, 2015. *Potentiometric Determination of Phytic Acid and Investigations of Phytate Interactions with Some Metal Ions*. Acta Chimica Slovenica. 62(2):319‑27.
339. Crea P, de Robertis A, de Stefano C, Sammartano S, 2006. *Speciation of phytate ion in aqueous solution. Sequestration of magnesium and calcium by phytate at different temperatures and ionic strengths, in $NaCl_{aq}$.* Biophysical Chemistry. 124(1):18‑26.
340. De Carli L, Rosso ND, Schnitzler E, Carneiro PIB, 2006. *Study of stability of phytic acid with Ni(II) complex.* Food Science and Technology. 26(1):19‑26.
341. Vasca E, Materazzi S, Caruso T, Milano O, Fontanella C, Manfredi C, 2002. *Complex formation between phytic acid and divalent metal ions: a solution equilibria and solid state investigation.* Analytical and Bioanalytical Chemistry. 1 sept 2002;374(1):173‑8
342. Cigala RM, Crea F, Stefano CD, Lando G, Milea D, Sammartano S, 2010. *Electrochemical Study on the Stability of Phytate Complexes with $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$, and $Ni^{2+}$: A Comparison of Different Techniques.* Journal of Chemical & Engineering Data. 55(11):4757‑67.
343. De Stefano C, Milea D, Porcino N, Sammartano S, 2006. *Speciation of phytate ion in aqueous solution. Cadmium(II) interactions in aqueous NaCl at different ionic strengths.* Anal Bioanal Chem. 386(2):346‑56.
344. De Stefano C, Milea D, Sammartano S, 2005. *Speciation of phytate ion in aqueous solution. Dimethyltin(IV) interactions in NaClaq at different ionic strengths.* Biophysical Chemistry. 116(2):111‑20.
345. Crea F, De Stefano C, Foti C, Milea D, Sammartano S, 2014. *Chelating Agents for the Sequestration of Mercury(II) and Monomethyl Mercury(II)*. Current Medicinal Chemistry. 21(33):3819‑36.
346. Bretti C, Cigala RM, Lando G, Milea D, Sammartano S, 2012. *Sequestering Ability of Phytate toward Biologically and Environmentally Relevant Trivalent Metal Cations.* J Agric Food Chem. 60(33):8075‑82.
347. Evans WJ, Martin CJ, 1991. *The interactions of inositol hexaphosphate with Fe(III) and Cr(III). A calorimetric investigation. XV.* Journal of Inorganic Biochemistry. 41(4):245‑52.
348. Evans WJ, Martin CJ, 1988. *Interactions of Mg (II), Co (II), Ni (II), and Zn (II) with phytic acid. VIII. A calorimetric study.* Journal of inorganic biochemistry. 32(4):259–268.
349. Evans WJ, Pierce AG, 1982. *Interaction of phytic acid with the metal ions, copper (II), cobalt (II), iron (III), magnesium (II), and manganese (II).* Journal of Food Science. 47(3):1014–1015.
350. Martin CJ, Evans WJ, 1986. *Phytic acid-zinc ion interactions: a calorimetric and titrimetric study.* Journal of inorganic biochemistry. 26(3):169–183.
351. Pierce AG, 1985. *Structure studies of phytate-zinc ion complexes: X-Ray diffraction and thermal analysis.* Inorganica Chimica Acta. 106(2):L9‑12.
352. Rodrigues-Filho UP, Vaz S, Felicissimo MP, Scarpellini M, Cardoso DR, Vinhas RCJ, et al, 2005. *Heterometallic manganese/zinc-phytate complex as a model compound for metal storage in wheat grains.* Journal of Inorganic Biochemistry. 99(10):1973‑82.
353. Persson H, Türk M, Nyman M, Sandberg A-S, 1998. *Binding of $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, and $Cd^{2+}$ to Inositol Tri-, Tetra-, Penta-, and Hexaphosphates.* J Agric Food Chem. 46(8):3194‑200.
354. Hyperquad simulation and speciation, 2020, Hyss, *http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm*
355. Hefter GT, Tomkins RPT, 2003. *The Experimental Determination of Solubilities.* John Wiley & Sons ; 660 p.
356. Grant DJW, 1990. *Solubility behavior of organic compounds.* John Wiley & Sons
357. Debye P, Hückel E, 1923. *The interionic attraction theory of deviations from ideal behavior in solution.* Z Phys.

358. Martell, AE, Hancock, RD, 2013. *Metal complexes in aqueous solutions*. Springer Science & Business Media. Modern Inorganic Chemistry.
359. Origin, 2020, origin 9.0, https://www.origin.com/fra/fr-fr/store/download.
360. Ismael MRC, Carvalho JMR, 2003. *Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy*. Minerals Engineering. 16(1):31‑9.
361. Shah K, Gupta K, Sengupta B, 2017. *Selective separation of copper and zinc from spent chloride brass pickle liquors using solvent extraction and metal recovery by precipitation-stripping.* Journal of Environmental Chemical Engineering. 5(5):5260‑9.
362. Zhang X, Zhai S, Yu Z, Wang S, Cai Z, 2018. *Mineralogy and geological significance of hydrothermal deposits from the Okinawa Trough.* Journal of Marine Systems. 180:124‑31.
363. Elementarium, https://www.lelementarium.fr/element-fiche/zinc/, consulté le 1er novembre 2020
364. Reach, 2010, *Fiche de données de sécurité, calcines de zinc,* https://www.reach-zinc.eu/doc/menu_161/UP_2010-10-05_06-00-43_COMP_calcine_zinc_ore.pdf
365. Darcy M, 1988. *Métallurgie du zinc.* Technique de l'ingénieur. 27.
366. Bidari E, Irannejad M, Gharabaghi M, 2013. *Solvent extraction recovery and separation of cadmium and copper from sulphate solution.* Journal of Environmental Chemical Engineering. 1(4):1269‑74.
367. Li X, Wei C, Deng Z, Li C, Fan G, Rong H, et al, 2015. *Extraction and separation of indium and copper from zinc residue leach liquor by solvent extraction.* Separation and Purification Technology. 156:348‑55.
368. Pappu A, Saxena M, Asolekar SR, 2006. *Jarosite characteristics and its utilisation potentials*. Science of The Total Environment. 359(1‑3):232‑43.
369. Davey PT, Scott TR, 1976. *Removal of iron from leach liquors by the "Goethite" process.* Hydrometallurgy. 2(1):25‑33.
370. Von Röpenack A, 1990. *Future changes in the physico- chemistry of zinc electrowinning.* Lead-Zinc. 90:641‑52.
371. Liu C, He HJ, Liang DQ, Su P, Luo CW, Li T, et al, 2012. *Removal of Iron in Hot Acid Leach Liquor by Hematite Process.* Advanced Materials Research.
372. Demopoulos GP, 2017. *Precipitation and cristallization in hydromettalurgy – part II-Arsenic, Iron and Gypsum*. Short course on hydrometallurgy; Liège, Belgique.
373. Arslan C, Arslan F, 2002. *Thermochemical Review of Jarosite and Goethite Stability Regions at 25 and 95°C.* Turkish J Eng Env Sci. 27(1):45‑52.
374. Monhemius AJ, 2016. *The iron elephant: A brief history of hydrometallurgists' struggles with element no. 26.* CIM Journal, Iron mineralogy and chemistry ; Quebec ; Canada.
375. Kangas P, Koukkari P, Wilson BP, Lundström M, Rastas J, Saikkonen P, et al, 2017. *Hydrometallurgical Processing Of Jarosite To Value-Added Products.* Minerals engineering conferences ; Lulea ; Suède.
376. Ju S, Zhang Y, Zhang Y, Xue P, Wang Y, 2011. *Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy.* Journal of Hazardous Materials. 192(2):554‑8.
377. Delmas F, Nogueira C, 1996. *Novel highly efficient selective extractants for iron in zinc hydrometallurgy.* Iron Control and Disposal. 381‑93.
378. Demopoulos GP, Molnar R, Rosato L, 1996. *Bench scale and mini-pilot investigations on the selective removal of iron from zinc process solutions by solvent extraction.* Iron control and disposal. 395‑416.
379. Sato T, Nakamura T, Ikeno M, 1985. *The extraction of iron(III) from aqueous acid solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid.* Hydrometallurgy. 15(2):209‑17.
380. Ismael MRC,1999. *Iron removal by liquid–liquid extraction.* Thesis. University of Lisbon.
381. Ehle M, Oppenlander K, 1998. *Use of hydrocarbon-soluble aminomethylene phosphonic acid derivatives in the solvent extraction of iron ions from aqueous solutions.* US5795482A, https://patents.google.com/patent/US5795482A/en
382. Alguacil FJ, Amer S, Luis A, 1987. *The influence of the diluent on the extraction of iron(III) from aluminium sulphate solutions by the amine primene 81R sulphate.* Hydrometallurgy. 18(1), 65-73.
383. Thorsen G, Svendsen HF, Grislingås A, 1984. *The Integrated Organic Leaching - Solvent Extraction Operation in Hydrometallurgy.* Boston, MA: Springer US; p. 269‑92.

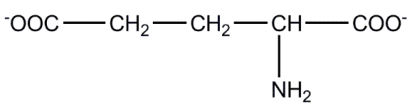
384. Principe F, Demopoulos GP, 2005. *Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate–sulphuric acid solutions using organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA: Part II. Stripping.* Hydrometallurgy. 79(3):97‑109.
385. Principe FT, Demopoulos GP, 1999. *The separation and concentration of iron from zinc process solutions.* JOM. 51(12):34‑5.
386. Van Der Zeeuw AJ, 1997. *Purification of zinc calcine leach solutions by exchange extraction with the zinc salt of "versatic" acid.* Hydrometallurgy. 2(3):275‑84.
387. Kershaw MG, 1995. *Modernisation of the leaching circuit at Pasminco metals—EZ.* Hydrometallurgy. 39(1):129‑45.
388. Goupy J, 1936. *Pratiquer les plans d'expériences.* Paris : Dunod.
389. Fisher RA, 1936. Design of Experiments. Br Med J. 1(3923):554‑554.
390. Finney DJ, 1943. *The Fractional Replication of Factorial Arrangements.* Annals of Eugenics. 12(1):291‑301.
391. Cui, J., & Zhang, L, 2008. *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review.* Journal of hazardous materials, 158(2-3), 228-256.
392. Lacoste-Bouchet P, Deschênes G, Ghali E, 1998. *Thiourea leaching of a copper-gold ore using statistical design.* Hydrometallurgy. 47(2):189‑203.
393. Alice D, Marion J, Mathilde B, Erwann F, 2018. *Rapport annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques.* Rapport ADEME, 112.
394. Directive 2002/96/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE, 2002) - *Déclaration conjointe du Parlement européen, du Conseil et de la Commission relative à l'Article 9.*
395. Li H, Eksteen J, Oraby E, 2018. *Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review.* Resources, Conservation and Recycling. 139:122‑39.
396. Lu Y, Xu Z, 2016. *Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective.* Resources, Conservation and Recycling. 113:28‑39.
397. Cui, H., & Anderson, C. G, 2016. *Literature review of hydrometallurgical recycling of printed circuit boards (PCBs).* Journal of Advanced Chemical Engineering, 6(1), 142-153.
398. Zhang L, Xu Z, 2016. *A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment.* Journal of Cleaner Production. 127:19‑36.
399. Jadhav UU, Hocheng H, 2012. *A review of recovery of metals from industrial waste.* Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 54(2):9.
400. Boursorama, *https://www.boursorama.com/bourse/matieres-premieres/cours/_GC/*, consulté le 15 novembre 2020
401. Kumar M, Lee J, Kim M-S, Jeong J, Yoo K, 2014. *leaching of metals from waste printed circuit boards (wpcbs) using sulfuric and nitric acids.* Environmental Engineering and Management Journal. 13(10):2601‑7.
402. Long Le H, Jeong J, Lee J-C, Pandey BD, Yoo J-M, Huyunh TH, 2011. *Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs).* Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 32(2):90‑104.
403. Choubey PK, Panda R, Jha MK, Lee J, Pathak DD, 2015. *Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded Printed Circuit Boards (PCBs).* Separation and Purification Technology. 156:269‑75.
404. Kumari A, Jha MK, Singh RP, 2016. *Recovery of metals from pyrolysed PCBs by hydrometallurgical techniques.* Hydrometallurgy. 165:97‑105.
405. Mercuria, 2015, *Fiche de données de sécurité, kérosène (pétrole)*, https://www.mercuria.com/sites/default/files/FR_SDS_Kerosine_SDS%20SGS%20GHS%20%28Reach%20ANNEXII%29_2015130_MERCURIA-14_NR__0.pdf
406. Kerolli–Mustafa M, Fajković H, Rončević S, Ćurković L, 2015. *Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepça Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure.* Journal of Geochemical Exploration. 148:161-8.

407. Martínez-Sánchez MJ, Solan-Marín AM, Hidalgo AM, Pérez-Sirvent C, 2019. *Characterization and mobilization of toxic metals from electrolytic zinc waste.* Chemosphere. 233:414-21.
408. Min X, Xie X, Chai L, Liang Y, Li M, Ke Y, 2013. *Environmental availability and ecological risk assessment of heavy metals in zinc leaching residue. Transactions of Nonferrous*. Metals Society of China. 23(1):208-18.
409. Kerolli-Mustafa M, Ćurković L, Fajković H, Rončević S, 2015. *Ecological Risk Assessment of Jarosite Waste Disposal*. Croatica Chemica Acta. 88(2):189-96.
410. Wang R, Yan Q, Su P, Shu J, Chen M, Xiao Z, et al, 2020. *Metal mobility and toxicity of zinc hydrometallurgical residues.* Process Safety and Environmental Protection. 44:366‑71.
411. Çoruh S, Ergun ON, 2010. *Use of fly ash, phosphogypsum and red mud as a liner material for the disposal of hazardous zinc leach residue waste.* Journal of Hazardous Materials. 173(1):468‑73.
412. BRGM, 2011. *Caractérisation du comportement à la lixiviation : quels essais pour quels objectifs ?* Rapport final BRGM.
413. Ministère de la transition écologique, 2016. *Code de l'environnement, Annexe II de l'article R541-8*.
414. Kerolli–Mustafa M, Ćurković L, Ujević Bošnjak M, Rezić T, 2017. *Environmental Hazard Assessment of Jarosite Waste Using Batch Leaching Tests.* Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. 31(4):403‑15.
415. BRGM, 2013. *Test du protocole d'écotoxicologie (critère H14) pour l'évaluation du caractère dangereux de sédiments destinés à une gestion à terre.* Rapport final BRGM.

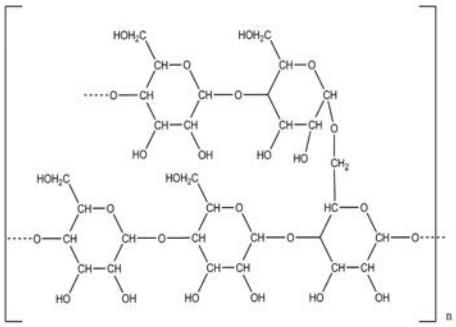
# Annexes

# Annexe I : Formules semi-développés des réactifs

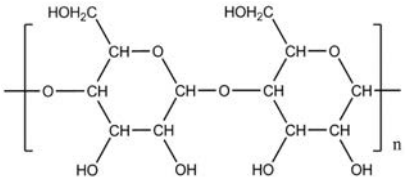
**1. Glutamate :**



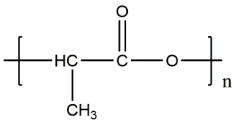
**2. Amidon :**



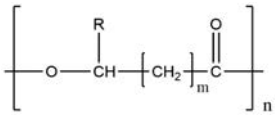
**3. Cellulose :**



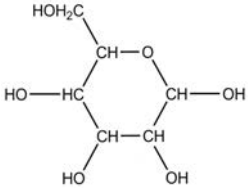
**4. PLA**



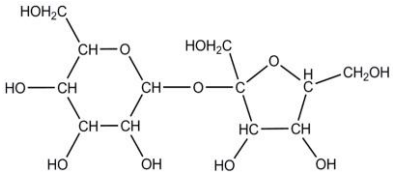
**5. PHA**



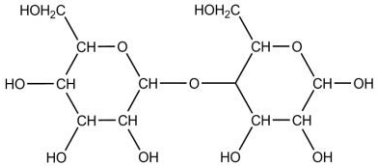
**6. Glucose**



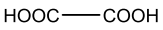
**7. Sucrose :**



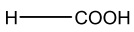
**8. Lactose**



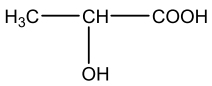
**9. Acide oxalique**



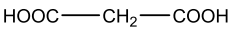
**10. Acide formique :**



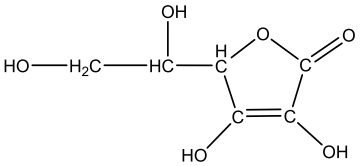
**11. Acide lactique :**



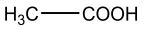
**12. Acide malonique :**



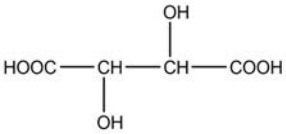
**13. Acide ascorbique :**



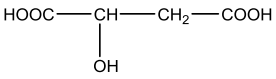
**14. Acide acétique :**



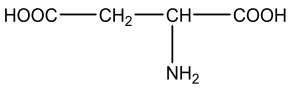
**15. Acide tartrique :**



**16. Acide malique :**



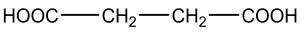
**17. Acide aspartique :**



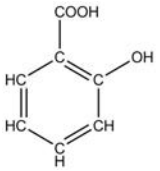
**18. Acide maléique :**



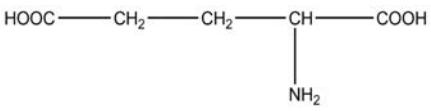
**19. Acide succinique :**



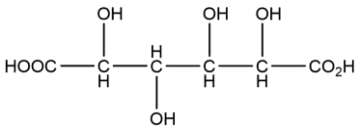
**20. Acide salicylique :**



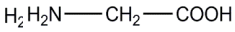
**21. Acide glutamique :**



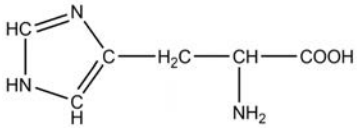
**22. Acide gluconique :**



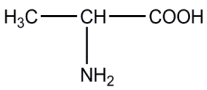
**23. Glycine :**



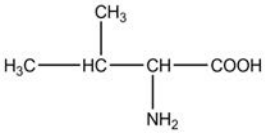
**24. Histidine :**



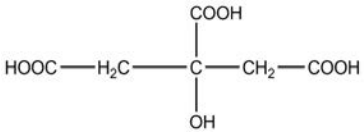
**25. Alanine :**



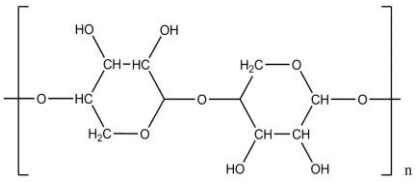
**26. Valine :**



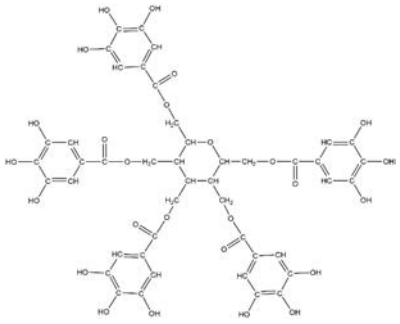
**27. Acide citrique :**



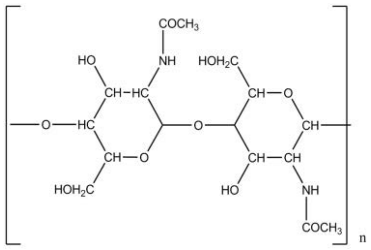
**28. Hémicelluloses :**



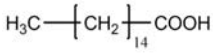
**29. Tannins**



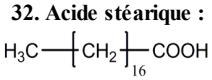
**30. Chitine :**



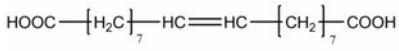
**31. Acide palmitique :**



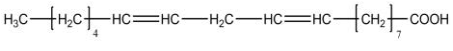
**32. Acide stéarique :**



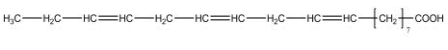
**33. Acide oléique :**



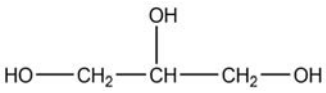
**34. Acide linoléique :**



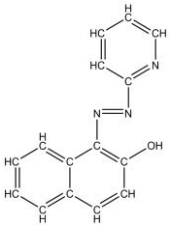
**35. Acide linolénique :**



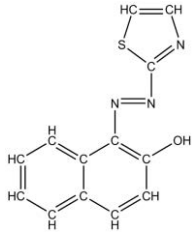
**36. Glycérol :**



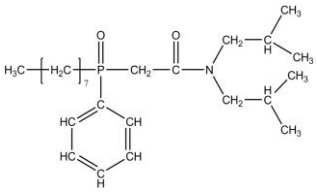
**37. PAN :**



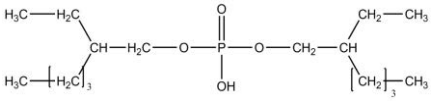
**38. TAN :**



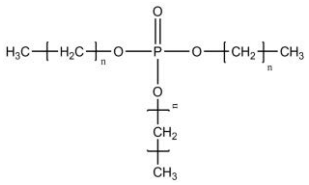
**39. CMPO :**



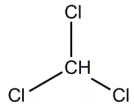
**40. D2EHPA :**



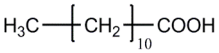
**41. TBP :**



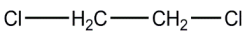
**42. Chloroforme :**



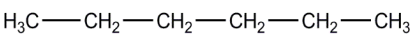
**43. Acide laurique :**



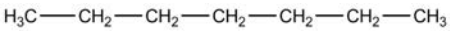
**44. 1,2 dichloroéthane :**



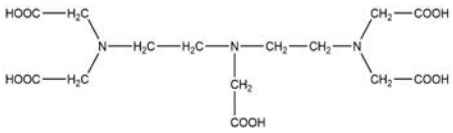
**45. Hexane :**



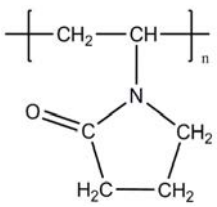
**46. Heptane :**



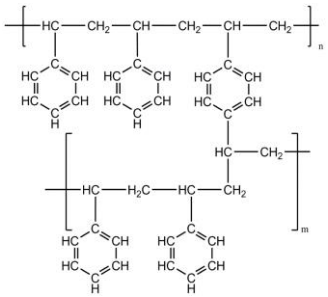
**47. DTPA**



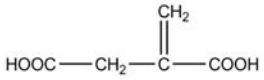
**48. PVP :**



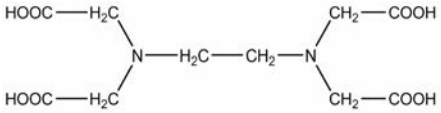
**49. PS-DVB :**



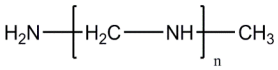
**50. Acide itaconique :**



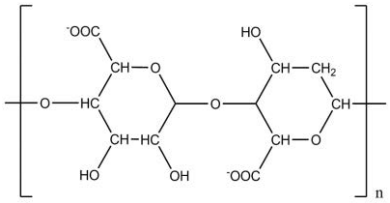
**51. EDTA :**



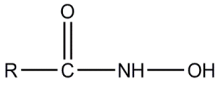
**52. PEI :**



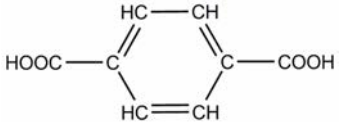
**53. Alginate :**



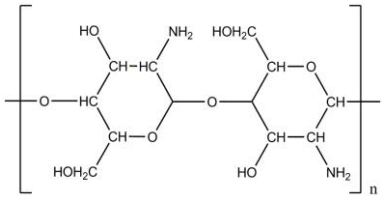
**54. Acide hydroxamique :**



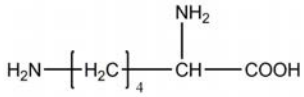
**55. Acide téréphtalique :**



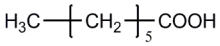
**56. Chitosane :**



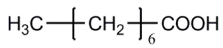
**57. Lysine :**



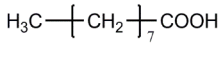
**58. Acide énanthique :**



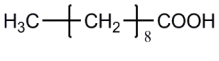
**59. Acide caprylique :**



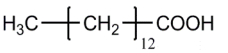
**60. Acide pélargonique :**



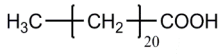
**61. Acide caprique :**



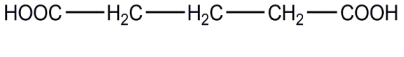
**62. Acide myristique :**



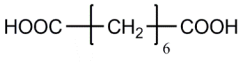
**63. Acide béhénique :**



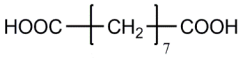
**64. Acide glutarique :**



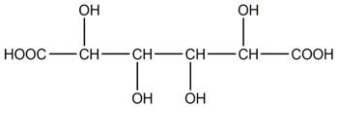
**65. Acide subérique :**



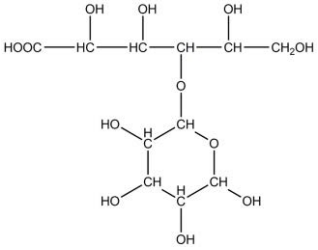
**66. Acide azélaïque :**



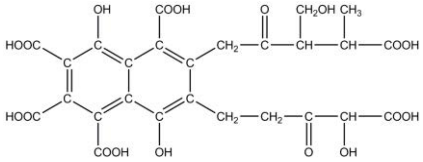
**67. Acide galactarique :**



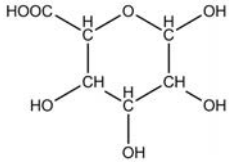
**68. Acide lactobionique :**



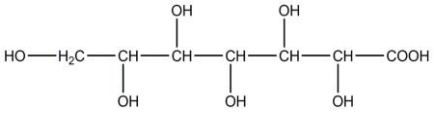
**69. Acide fulvique :**



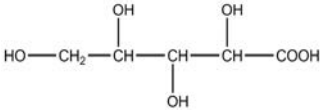
**70. Acide galacturonique :**



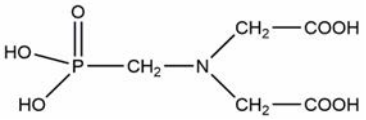
**71. Acide glucoheptonique :**



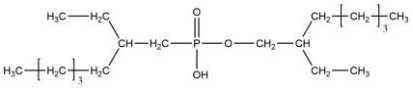
**72. Acide ribonique :**



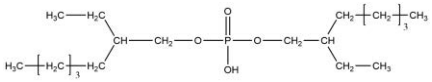
**73. alkylamine phosphométhyl**



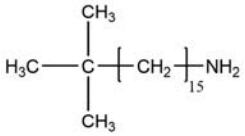
**74. MEHPA**



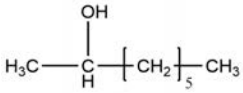
**75. DEHPA**



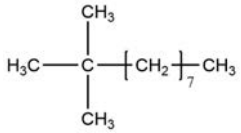
**76. Primène JMT**



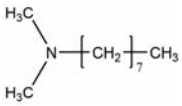
**77. 2-octanol**



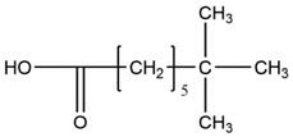
**78. Primène 81 R**



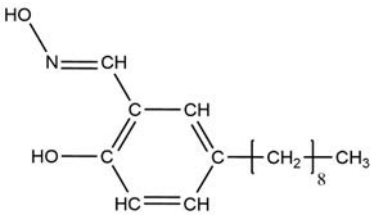
**79. Diméthyloctylamine**



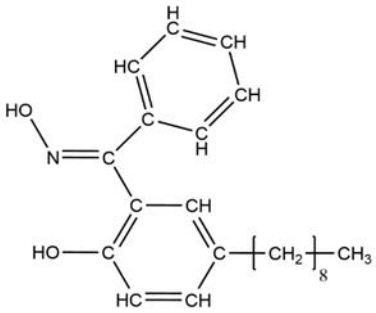
**80. acide versatique**



**81. 5-nonylsalicylidoxime**



**82. 2-hydroxy-5-nonylacétophénone**



# Annexe II : Evolution des teneurs massiques théoriques en zinc et phosphore en fonction de la composition hypothétique du précipité

## *Annexe II-1 : évolution théorique de la teneur massique en zinc en fonction de la composition du précipité.*

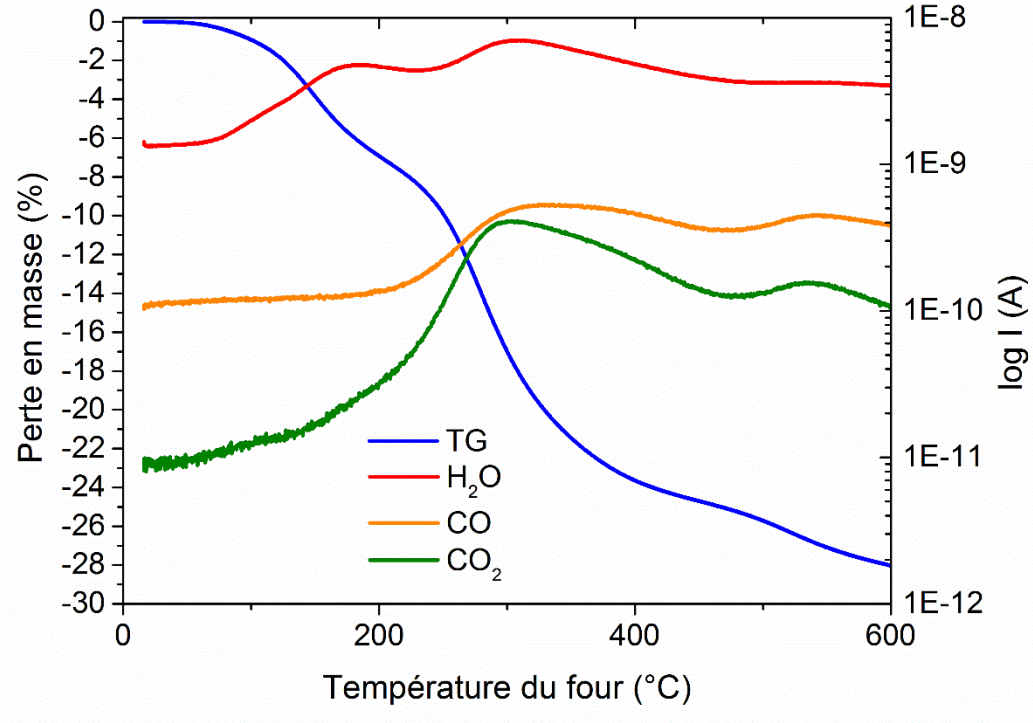
| $Zn_x\phi,nH_2O$ | | n $H_2O$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| x Zn II | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 0.2 | 1.94 | 1.89 | 1.85 | 1.80 | 1.76 | 1.71 | 1.68 | 1.64 | 1.60 | 1.57 | 1.53 | 1.50 | 1.47 | 1.44 | 1.41 | 1.39 | 1.36 | 1.34 | 1.31 | 1.29 | 1.27 |
| | 0.4 | 3.82 | 3.72 | 3.63 | 3.54 | 3.45 | 3.37 | 3.30 | 3.22 | 3.15 | 3.09 | 3.02 | 2.96 | 2.90 | 2.85 | 2.79 | 2.74 | 2.69 | 2.64 | 2.59 | 2.55 | 2.50 |
| | 0.6 | 5.62 | 5.48 | 5.34 | 5.22 | 5.10 | 4.98 | 4.87 | 4.76 | 4.66 | 4.56 | 4.47 | 4.38 | 4.29 | 4.21 | 4.13 | 4.05 | 3.98 | 3.91 | 3.84 | 3.77 | 3.71 |
| | 0.8 | 7.36 | 7.18 | 7.01 | 6.84 | 6.68 | 6.53 | 6.39 | 6.25 | 6.12 | 5.99 | 5.87 | 5.76 | 5.64 | 5.54 | 5.43 | 5.33 | 5.24 | 5.15 | 5.06 | 4.97 | 4.89 |
| | 1 | 9.04 | 8.82 | 8.61 | 8.41 | 8.22 | 8.04 | 7.87 | 7.70 | 7.54 | 7.39 | 7.24 | 7.10 | 6.96 | 6.83 | 6.70 | 6.58 | 6.47 | 6.35 | 6.24 | 6.14 | 6.04 |
| | 1.2 | 10.66 | 10.41 | 10.16 | 9.93 | 9.71 | 9.50 | 9.30 | 9.10 | 8.92 | 8.74 | 8.57 | 8.40 | 8.24 | 8.09 | 7.94 | 7.80 | 7.66 | 7.53 | 7.40 | 7.28 | 7.16 |
| | 1.4 | 12.23 | 11.94 | 11.67 | 11.40 | 11.15 | 10.91 | 10.69 | 10.47 | 10.25 | 10.05 | 9.86 | 9.67 | 9.49 | 9.32 | 9.15 | 8.99 | 8.83 | 8.68 | 8.53 | 8.39 | 8.26 |
| | 1.6 | 13.74 | 13.42 | 13.12 | 12.83 | 12.55 | 12.29 | 12.03 | 11.79 | 11.56 | 11.33 | 11.11 | 10.90 | 10.70 | 10.51 | 10.32 | 10.14 | 9.97 | 9.80 | 9.64 | 9.48 | 9.33 |
| | 1.8 | 15.20 | 14.86 | 14.53 | 14.21 | 13.91 | 13.62 | 13.34 | 13.08 | 12.82 | 12.57 | 12.34 | 12.11 | 11.89 | 11.68 | 11.47 | 11.27 | 11.08 | 10.90 | 10.72 | 10.55 | 10.38 |
| | 2 | 16.62 | 16.25 | 15.89 | 15.55 | 15.23 | 14.92 | 14.62 | 14.33 | 14.05 | 13.78 | 13.53 | 13.28 | 13.04 | 12.81 | 12.59 | 12.38 | 12.17 | 11.97 | 11.77 | 11.59 | 11.40 |
| | 2.2 | 17.99 | 17.60 | 17.22 | 16.86 | 16.51 | 16.17 | 15.85 | 15.54 | 15.25 | 14.96 | 14.69 | 14.42 | 14.17 | 13.92 | 13.68 | 13.45 | 13.23 | 13.01 | 12.80 | 12.60 | 12.41 |
| | 2.4 | 19.32 | 18.90 | 18.50 | 18.12 | 17.75 | 17.40 | 17.06 | 16.73 | 16.41 | 16.11 | 15.82 | 15.54 | 15.26 | 15.00 | 14.75 | 14.50 | 14.27 | 14.04 | 13.81 | 13.60 | 13.39 |
| | 2.6 | 20.61 | 20.17 | 19.75 | 19.35 | 18.96 | 18.58 | 18.23 | 17.88 | 17.55 | 17.23 | 16.92 | 16.62 | 16.33 | 16.06 | 15.79 | 15.53 | 15.28 | 15.03 | 14.80 | 14.57 | 14.35 |
| | 2.8 | 21.86 | 21.40 | 20.96 | 20.54 | 20.13 | 19.74 | 19.36 | 19.00 | 18.65 | 18.32 | 17.99 | 17.68 | 17.38 | 17.09 | 16.81 | 16.53 | 16.27 | 16.01 | 15.76 | 15.52 | 15.29 |
| | 3 | 23.07 | 22.60 | 22.14 | 21.70 | 21.27 | 20.87 | 20.47 | 20.10 | 19.73 | 19.38 | 19.04 | 18.72 | 18.40 | 18.09 | 17.80 | 17.51 | 17.24 | 16.97 | 16.71 | 16.45 | 16.21 |
| | 3.2 | 24.25 | 23.76 | 23.28 | 22.82 | 22.38 | 21.96 | 21.55 | 21.16 | 20.78 | 20.42 | 20.07 | 19.72 | 19.40 | 19.08 | 18.77 | 18.47 | 18.18 | 17.90 | 17.63 | 17.37 | 17.11 |
| | 3.4 | 25.39 | 24.88 | 24.39 | 23.92 | 23.46 | 23.03 | 22.60 | 22.20 | 21.81 | 21.43 | 21.06 | 20.71 | 20.37 | 20.04 | 19.72 | 19.41 | 19.11 | 18.82 | 18.53 | 18.26 | 17.99 |
| | 3.6 | 26.50 | 25.98 | 25.47 | 24.98 | 24.52 | 24.06 | 23.63 | 23.21 | 22.81 | 22.42 | 22.04 | 21.67 | 21.32 | 20.98 | 20.65 | 20.32 | 20.01 | 19.71 | 19.42 | 19.14 | 18.86 |
| | 3.8 | 27.58 | 27.04 | 26.52 | 26.02 | 25.54 | 25.08 | 24.63 | 24.20 | 23.78 | 23.38 | 22.99 | 22.61 | 22.25 | 21.89 | 21.55 | 21.22 | 20.90 | 20.59 | 20.29 | 19.99 | 19.71 |
| | 4 | 28.63 | 28.08 | 27.55 | 27.03 | 26.54 | 26.06 | 25.60 | 25.16 | 24.73 | 24.32 | 23.92 | 23.53 | 23.16 | 22.79 | 22.44 | 22.10 | 21.77 | 21.45 | 21.14 | 20.83 | 20.54 |
| | 4.2 | 29.65 | 29.09 | 28.54 | 28.02 | 27.51 | 27.02 | 26.55 | 26.10 | 25.66 | 25.24 | 24.83 | 24.43 | 24.04 | 23.67 | 23.31 | 22.96 | 22.62 | 22.29 | 21.97 | 21.66 | 21.35 |
| | 4.4 | 30.64 | 30.07 | 29.51 | 28.98 | 28.46 | 27.96 | 27.48 | 27.02 | 26.57 | 26.13 | 25.71 | 25.31 | 24.91 | 24.53 | 24.16 | 23.80 | 23.45 | 23.11 | 22.78 | 22.46 | 22.15 |
| | 4.6 | 31.61 | 31.02 | 30.46 | 29.91 | 29.39 | 28.88 | 28.39 | 27.91 | 27.45 | 27.01 | 26.58 | 26.17 | 25.76 | 25.37 | 24.99 | 24.62 | 24.27 | 23.92 | 23.58 | 23.25 | 22.93 |
| | 4.8 | 32.55 | 31.95 | 31.38 | 30.82 | 30.29 | 29.77 | 29.27 | 28.79 | 28.32 | 27.87 | 27.43 | 27.01 | 26.59 | 26.19 | 25.81 | 25.43 | 25.06 | 24.71 | 24.36 | 24.03 | 23.70 |
| | 5 | 33.47 | 32.86 | 32.28 | 31.71 | 31.17 | 30.64 | 30.14 | 29.64 | 29.17 | 28.71 | 28.26 | 27.83 | 27.41 | 27.00 | 26.60 | 26.22 | 25.85 | 25.48 | 25.13 | 24.79 | 24.45 |
| | 5.2 | 34.36 | 33.75 | 33.15 | 32.58 | 32.03 | 31.49 | 30.98 | 30.48 | 29.99 | 29.53 | 29.07 | 28.63 | 28.20 | 27.79 | 27.39 | 26.99 | 26.61 | 26.24 | 25.88 | 25.53 | 25.19 |
| | 5.4 | 35.23 | 34.61 | 34.01 | 33.43 | 32.87 | 32.33 | 31.80 | 31.30 | 30.80 | 30.33 | 29.87 | 29.42 | 28.98 | 28.56 | 28.15 | 27.75 | 27.37 | 26.99 | 26.62 | 26.27 | 25.92 |
| | 5.6 | 36.08 | 35.45 | 34.84 | 34.26 | 33.69 | 33.14 | 32.61 | 32.09 | 31.60 | 31.11 | 30.64 | 30.19 | 29.75 | 29.32 | 28.90 | 28.50 | 28.10 | 27.72 | 27.35 | 26.99 | 26.63 |
| | 5.8 | 36.91 | 36.27 | 35.66 | 35.06 | 34.49 | 33.93 | 33.40 | 32.87 | 32.37 | 31.88 | 31.40 | 30.94 | 30.50 | 30.06 | 29.64 | 29.23 | 28.83 | 28.44 | 28.06 | 27.69 | 27.33 |
| | 6 | 37.71 | 37.07 | 36.45 | 35.85 | 35.27 | 34.71 | 34.17 | 33.64 | 33.13 | 32.63 | 32.15 | 31.68 | 31.23 | 30.79 | 30.36 | 29.94 | 29.54 | 29.14 | 28.76 | 28.38 | 28.02 |

## *Annexe II-2 : évolution théorique de la teneur massique en phosphore en fonction de la composition du précipité.*

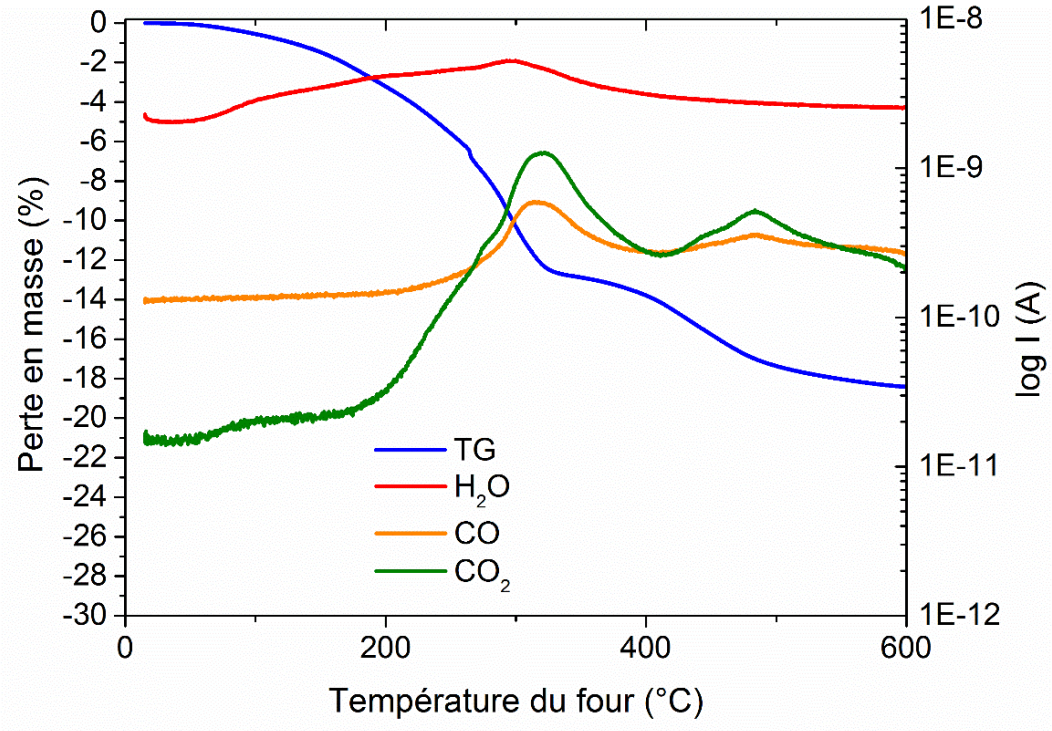
| $Zn_x\phi,nH_2O$ | | n $H_2O$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| x Zn II | 0 | 28.16 | 27.41 | 26.70 | 26.03 | 25.39 | 24.78 | 24.20 | 23.64 | 23.11 | 22.61 | 22.12 | 21.66 | 21.21 | 20.79 | 20.38 | 19.98 | 19.60 | 19.24 | 18.89 | 18.55 | 18.22 |
| | 0.2 | 27.63 | 26.91 | 26.22 | 25.57 | 24.96 | 24.37 | 23.80 | 23.27 | 22.76 | 22.26 | 21.79 | 21.34 | 20.91 | 20.50 | 20.10 | 19.71 | 19.34 | 18.99 | 18.65 | 18.31 | 18.00 |
| | 0.4 | 27.12 | 26.42 | 25.76 | 25.14 | 24.54 | 23.97 | 23.42 | 22.90 | 22.41 | 21.93 | 21.48 | 21.04 | 20.62 | 20.21 | 19.83 | 19.45 | 19.09 | 18.75 | 18.41 | 18.09 | 17.78 |
| | 0.6 | 26.62 | 25.95 | 25.32 | 24.71 | 24.13 | 23.58 | 23.06 | 22.55 | 22.07 | 21.61 | 21.17 | 20.74 | 20.33 | 19.94 | 19.56 | 19.20 | 18.85 | 18.51 | 18.18 | 17.87 | 17.56 |
| | 0.8 | 26.15 | 25.50 | 24.89 | 24.30 | 23.74 | 23.21 | 22.70 | 22.21 | 21.74 | 21.29 | 20.86 | 20.45 | 20.05 | 19.67 | 19.30 | 18.95 | 18.61 | 18.28 | 17.96 | 17.65 | 17.36 |
| | 1 | 25.69 | 25.07 | 24.47 | 23.91 | 23.36 | 22.85 | 22.35 | 21.88 | 21.42 | 20.99 | 20.57 | 20.17 | 19.78 | 19.41 | 19.05 | 18.71 | 18.37 | 18.05 | 17.74 | 17.44 | 17.15 |
| | 1.2 | 25.25 | 24.64 | 24.07 | 23.52 | 23.00 | 22.50 | 22.02 | 21.56 | 21.12 | 20.69 | 20.29 | 19.90 | 19.52 | 19.16 | 18.81 | 18.47 | 18.15 | 17.83 | 17.53 | 17.24 | 16.95 |
| | 1.4 | 24.82 | 24.24 | 23.68 | 23.15 | 22.64 | 22.16 | 21.69 | 21.24 | 20.82 | 20.41 | 20.01 | 19.63 | 19.26 | 18.91 | 18.57 | 18.24 | 17.93 | 17.62 | 17.32 | 17.04 | 16.76 |
| | 1.6 | 24.41 | 23.84 | 23.30 | 22.79 | 22.30 | 21.83 | 21.37 | 20.94 | 20.52 | 20.12 | 19.74 | 19.37 | 19.01 | 18.67 | 18.34 | 18.02 | 17.71 | 17.41 | 17.12 | 16.84 | 16.57 |
| | 1.8 | 24.01 | 23.46 | 22.94 | 22.44 | 21.96 | 21.51 | 21.07 | 20.65 | 20.24 | 19.85 | 19.48 | 19.12 | 18.77 | 18.43 | 18.11 | 17.80 | 17.50 | 17.21 | 16.92 | 16.65 | 16.39 |
| | 2 | 23.62 | 23.09 | 22.59 | 22.10 | 21.64 | 21.20 | 20.77 | 20.36 | 19.97 | 19.59 | 19.22 | 18.87 | 18.53 | 18.21 | 17.89 | 17.59 | 17.29 | 17.01 | 16.73 | 16.46 | 16.21 |
| | 2.2 | 23.25 | 22.73 | 22.24 | 21.77 | 21.32 | 20.89 | 20.48 | 20.08 | 19.70 | 19.33 | 18.97 | 18.63 | 18.30 | 17.98 | 17.67 | 17.38 | 17.09 | 16.81 | 16.54 | 16.28 | 16.03 |
| | 2.4 | 22.88 | 22.39 | 21.91 | 21.46 | 21.02 | 20.60 | 20.20 | 19.81 | 19.44 | 19.08 | 18.73 | 18.40 | 18.08 | 17.76 | 17.46 | 17.17 | 16.89 | 16.62 | 16.36 | 16.10 | 15.85 |
| | 2.6 | 22.53 | 22.05 | 21.59 | 21.15 | 20.72 | 20.31 | 19.92 | 19.55 | 19.18 | 18.83 | 18.49 | 18.17 | 17.86 | 17.55 | 17.26 | 16.97 | 16.70 | 16.43 | 16.18 | 15.93 | 15.68 |
| | 2.8 | 22.19 | 21.72 | 21.28 | 20.85 | 20.43 | 20.04 | 19.66 | 19.29 | 18.93 | 18.59 | 18.26 | 17.95 | 17.64 | 17.34 | 17.06 | 16.78 | 16.51 | 16.25 | 16.00 | 15.76 | 15.52 |
| | 3 | 21.86 | 21.41 | 20.97 | 20.55 | 20.15 | 19.77 | 19.40 | 19.04 | 18.69 | 18.36 | 18.04 | 17.73 | 17.43 | 17.14 | 16.86 | 16.59 | 16.33 | 16.07 | 15.83 | 15.59 | 15.36 |
| | 3.2 | 21.54 | 21.10 | 20.68 | 20.27 | 19.88 | 19.50 | 19.14 | 18.79 | 18.46 | 18.13 | 17.82 | 17.52 | 17.23 | 16.94 | 16.67 | 16.40 | 16.15 | 15.90 | 15.66 | 15.42 | 15.20 |
| | 3.4 | 21.23 | 20.80 | 20.39 | 19.99 | 19.61 | 19.25 | 18.90 | 18.56 | 18.23 | 17.91 | 17.61 | 17.31 | 17.03 | 16.75 | 16.48 | 16.22 | 15.97 | 15.73 | 15.49 | 15.26 | 15.04 |
| | 3.6 | 20.92 | 20.51 | 20.11 | 19.72 | 19.35 | 19.00 | 18.65 | 18.32 | 18.00 | 17.70 | 17.40 | 17.11 | 16.83 | 16.56 | 16.30 | 16.05 | 15.80 | 15.56 | 15.33 | 15.11 | 14.89 |
| | 3.8 | 20.63 | 20.22 | 19.84 | 19.46 | 19.10 | 18.75 | 18.42 | 18.10 | 17.79 | 17.48 | 17.19 | 16.91 | 16.64 | 16.38 | 16.12 | 15.87 | 15.63 | 15.40 | 15.17 | 14.95 | 14.74 |
| | 4 | 20.34 | 19.95 | 19.57 | 19.21 | 18.86 | 18.52 | 18.19 | 17.88 | 17.57 | 17.28 | 16.99 | 16.72 | 16.45 | 16.19 | 15.94 | 15.70 | 15.47 | 15.24 | 15.02 | 14.80 | 14.59 |
| | 4.2 | 20.06 | 19.68 | 19.31 | 18.96 | 18.62 | 18.29 | 17.97 | 17.66 | 17.36 | 17.08 | 16.80 | 16.53 | 16.27 | 16.02 | 15.77 | 15.54 | 15.30 | 15.08 | 14.86 | 14.65 | 14.45 |
| | 4.4 | 19.79 | 19.42 | 19.06 | 18.72 | 18.38 | 18.06 | 17.75 | 17.45 | 17.16 | 16.88 | 16.61 | 16.35 | 16.09 | 15.84 | 15.60 | 15.37 | 15.15 | 14.93 | 14.71 | 14.51 | 14.31 |
| | 4.6 | 19.53 | 19.17 | 18.82 | 18.48 | 18.16 | 17.84 | 17.54 | 17.25 | 16.96 | 16.69 | 16.42 | 16.17 | 15.92 | 15.67 | 15.44 | 15.21 | 14.99 | 14.78 | 14.57 | 14.37 | 14.17 |
| | 4.8 | 19.27 | 18.92 | 18.58 | 18.25 | 17.93 | 17.63 | 17.33 | 17.05 | 16.77 | 16.50 | 16.24 | 15.99 | 15.75 | 15.51 | 15.28 | 15.06 | 14.84 | 14.63 | 14.43 | 14.23 | 14.03 |
| | 5 | 19.02 | 18.68 | 18.35 | 18.03 | 17.72 | 17.42 | 17.13 | 16.85 | 16.58 | 16.32 | 16.06 | 15.82 | 15.58 | 15.35 | 15.12 | 14.90 | 14.69 | 14.49 | 14.28 | 14.09 | 13.90 |
| | 5.2 | 18.78 | 18.44 | 18.12 | 17.81 | 17.51 | 17.21 | 16.93 | 16.66 | 16.39 | 16.14 | 15.89 | 15.65 | 15.41 | 15.19 | 14.97 | 14.75 | 14.55 | 14.34 | 14.15 | 13.96 | 13.77 |
| | 5.4 | 18.54 | 18.21 | 17.90 | 17.59 | 17.30 | 17.01 | 16.74 | 16.47 | 16.21 | 15.96 | 15.72 | 15.48 | 15.25 | 15.03 | 14.82 | 14.61 | 14.40 | 14.20 | 14.01 | 13.82 | 13.64 |
| | 5.6 | 18.31 | 17.99 | 17.68 | 17.38 | 17.10 | 16.82 | 16.55 | 16.29 | 16.03 | 15.79 | 15.55 | 15.32 | 15.10 | 14.88 | 14.67 | 14.46 | 14.26 | 14.07 | 13.88 | 13.69 | 13.52 |
| | 5.8 | 18.08 | 17.77 | 17.47 | 17.18 | 16.90 | 16.63 | 16.36 | 16.11 | 15.86 | 15.62 | 15.39 | 15.16 | 14.94 | 14.73 | 14.52 | 14.32 | 14.13 | 13.93 | 13.75 | 13.57 | 13.39 |
| | 6 | 17.86 | 17.56 | 17.27 | 16.98 | 16.71 | 16.44 | 16.18 | 15.93 | 15.69 | 15.46 | 15.23 | 15.01 | 14.79 | 14.58 | 14.38 | 14.18 | 13.99 | 13.80 | 13.62 | 13.44 | 13.27 |

# Annexe III : Thermogrammes des phytates métalliques

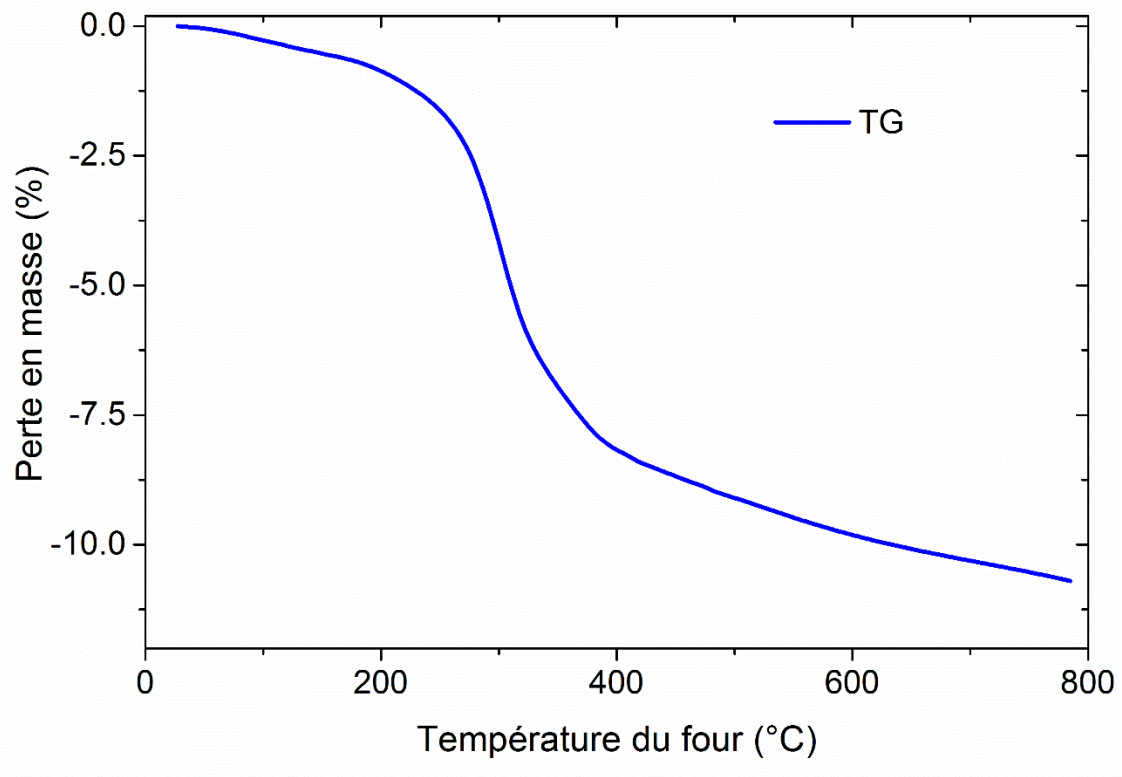
## *Annexe III-1 : analyse thermogravimétrique couplée SM du phytate de fer*



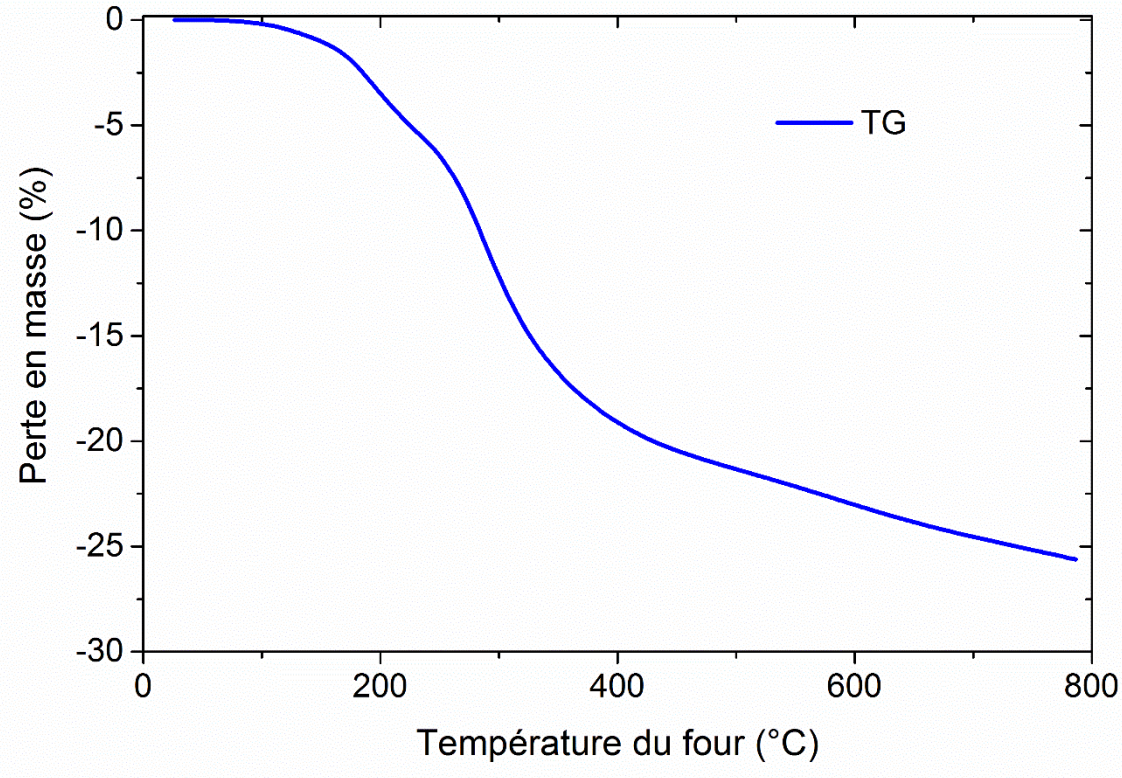

## *Annexe III-2 : analyse thermogravimétrique couplée SM du phytate du cuivre*



***Annexe III-3 : analyse thermogravimétrique du phytate du plomb***




***Annexe III-4 : analyse thermogravimétrique du phytate d'aluminium***



# Annexe IV : Feuille de calcul Hyss présentant la répartition du zinc et des phytates

| | total $Zn^{2+}$ | total $\phi^{12-}$ | total $H^{+}$ | free $Zn^{2+}$ | free $\phi^{12-}$ | pH | $Zn(OH)^{+}$ | $Zn(OH)_2$ | $Zn(OH)_3^{-}$ | $Zn(OH)_4^{2-}$ | $H\phi^{11-}$ | $H_2\phi^{10-}$ | $H_3\phi^{9-}$ | $H_4\phi^{8-}$ | $H_5\phi^{7-}$ | $H_6\phi^{6-}$ | $H_7\phi^{5-}$ | $H_8\phi^{4-}$ | $OH^{-}$ | $[Zn(H_3phy)]^{7-}$ | $[Zn(H_4phy)]^{6-}$ | $[Zn(H_5phy)]^{5-}$ | $[Zn(H_6phy)]^{4-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 1.80E+00 | 6.00E-01 | 8.03E-54 | 0 | 6.04E-10 | 9.64E-19 | 4.87E-29 | 1.95E-41 | 3.20E-44 | 6.38E-35 | 1.60E-25 | 1.43E-17 | 2.43E-11 | 2.21E-06 | 1.19E-03 | 9.88E-02 | 1.70E-14 | 1.52E-40 | 6.81E-42 | 5.66E-45 | 2.59E-48 |
| 2 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 1.52E+00 | 6.00E-01 | 1.05E-52 | 0.14 | 8.34E-10 | 1.84E-18 | 1.28E-28 | 7.08E-41 | 3.04E-43 | 4.39E-34 | 8.00E-25 | 5.16E-17 | 6.35E-11 | 4.20E-06 | 1.63E-03 | 9.84E-02 | 2.34E-14 | 2.00E-39 | 6.47E-41 | 3.90E-44 | 1.29E-47 |
| 3 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 1.32E+00 | 6.00E-01 | 1.38E-51 | 0.28 | 1.15E-09 | 3.50E-18 | 3.37E-28 | 2.57E-40 | 2.89E-42 | 3.02E-33 | 3.98E-24 | 1.86E-16 | 1.66E-10 | 7.95E-06 | 2.24E-03 | 9.78E-02 | 3.24E-14 | 2.62E-38 | 6.14E-40 | 2.68E-43 | 6.43E-47 |
| 4 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 1.18E+00 | 6.00E-01 | 1.81E-50 | 0.42 | 1.59E-09 | 6.67E-18 | 8.85E-28 | 9.34E-40 | 2.73E-41 | 2.07E-32 | 1.98E-23 | 6.71E-16 | 4.33E-10 | 1.50E-05 | 3.07E-03 | 9.69E-02 | 4.47E-14 | 3.42E-37 | 5.82E-39 | 1.84E-42 | 3.20E-46 |
| 5 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 1.07E+00 | 6.00E-01 | 2.35E-49 | 0.56 | 2.19E-09 | 1.27E-17 | 2.33E-27 | 3.39E-39 | 2.58E-40 | 1.42E-31 | 9.80E-23 | 2.41E-15 | 1.13E-09 | 2.83E-05 | 4.18E-03 | 9.58E-02 | 6.17E-14 | 4.46E-36 | 5.49E-38 | 1.26E-41 | 1.58E-45 |
| 6 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 9.94E-01 | 6.00E-01 | 3.05E-48 | 0.7 | 3.03E-09 | 2.42E-17 | 6.13E-27 | 1.23E-38 | 2.42E-39 | 9.65E-31 | 4.84E-22 | 8.60E-15 | 2.91E-09 | 5.30E-05 | 5.68E-03 | 9.43E-02 | 8.51E-14 | 5.79E-35 | 5.16E-37 | 8.56E-41 | 7.81E-45 |
| 7 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 9.37E-01 | 6.00E-01 | 3.93E-47 | 0.84 | 4.18E-09 | 4.62E-17 | 1.61E-26 | 4.47E-38 | 2.26E-38 | 6.53E-30 | 2.37E-21 | 3.05E-14 | 7.50E-09 | 9.88E-05 | 7.67E-03 | 9.22E-02 | 1.18E-13 | 7.47E-34 | 4.82E-36 | 5.80E-40 | 3.83E-44 |
| 8 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 8.94E-01 | 6.00E-01 | 5.04E-46 | 0.98 | 5.77E-09 | 8.79E-17 | 4.24E-26 | 1.62E-37 | 2.10E-37 | 4.39E-29 | 1.15E-20 | 1.08E-13 | 1.91E-08 | 1.83E-04 | 1.03E-02 | 8.95E-02 | 1.62E-13 | 9.55E-33 | 4.47E-35 | 3.89E-39 | 1.86E-43 |
| 9 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 8.62E-01 | 6.00E-01 | 6.38E-45 | 1.12 | 7.96E-09 | 1.68E-16 | 1.12E-25 | 5.89E-37 | 1.93E-36 | 2.92E-28 | 5.56E-20 | 3.76E-13 | 4.84E-08 | 3.35E-04 | 1.36E-02 | 8.60E-02 | 2.24E-13 | 1.21E-31 | 4.10E-34 | 2.59E-38 | 8.97E-43 |
| 10 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 8.36E-01 | 6.00E-01 | 7.97E-44 | 1.26 | 1.10E-08 | 3.19E-16 | 2.93E-25 | 2.14E-36 | 1.74E-35 | 1.91E-27 | 2.64E-19 | 1.29E-12 | 1.21E-07 | 6.05E-04 | 1.78E-02 | 8.16E-02 | 3.09E-13 | 1.51E-30 | 3.71E-33 | 1.70E-37 | 4.26E-42 |
| 11 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 8.15E-01 | 6.00E-01 | 9.79E-43 | 1.4 | 1.52E-08 | 6.08E-16 | 7.71E-25 | 7.77E-36 | 1.55E-34 | 1.23E-26 | 1.23E-18 | 4.37E-12 | 2.96E-07 | 1.07E-03 | 2.30E-02 | 7.60E-02 | 4.27E-13 | 1.86E-29 | 3.30E-32 | 1.09E-36 | 1.99E-41 |
| 12 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 7.96E-01 | 6.00E-01 | 1.18E-41 | 1.54 | 2.10E-08 | 1.16E-15 | 2.03E-24 | 2.82E-35 | 1.35E-33 | 7.77E-26 | 5.63E-18 | 1.45E-11 | 7.09E-07 | 1.86E-03 | 2.89E-02 | 6.93E-02 | 5.89E-13 | 2.23E-28 | 2.88E-31 | 6.90E-36 | 9.09E-41 |
| 13 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 7.79E-01 | 6.00E-01 | 1.38E-40 | 1.68 | 2.89E-08 | 2.21E-15 | 5.34E-24 | 1.02E-34 | 1.15E-32 | 4.77E-25 | 2.50E-17 | 4.66E-11 | 1.66E-06 | 3.15E-03 | 3.54E-02 | 6.15E-02 | 8.13E-13 | 2.61E-27 | 2.44E-30 | 4.24E-35 | 4.04E-40 |
| 14 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 7.63E-01 | 6.00E-01 | 1.56E-39 | 1.82 | 3.99E-08 | 4.21E-15 | 1.40E-23 | 3.72E-34 | 9.40E-32 | 2.84E-24 | 1.08E-16 | 1.46E-10 | 3.74E-06 | 5.17E-03 | 4.20E-02 | 5.29E-02 | 1.12E-12 | 2.96E-26 | 2.00E-29 | 2.52E-34 | 1.74E-39 |
| 15 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 7.47E-01 | 6.00E-01 | 1.70E-38 | 1.96 | 5.51E-08 | 8.02E-15 | 3.69E-23 | 1.35E-33 | 7.44E-31 | 1.63E-23 | 4.48E-16 | 4.38E-10 | 8.16E-06 | 8.16E-03 | 4.80E-02 | 4.38E-02 | 1.55E-12 | 3.23E-25 | 1.58E-28 | 1.44E-33 | 7.24E-39 |
| 16 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 7.30E-01 | 6.00E-01 | 1.79E-37 | 2.1 | 7.61E-08 | 1.53E-14 | 9.71E-23 | 4.90E-33 | 5.65E-30 | 8.96E-23 | 1.79E-15 | 1.27E-09 | 1.71E-05 | 1.24E-02 | 5.28E-02 | 3.49E-02 | 2.14E-12 | 3.39E-24 | 1.20E-27 | 7.95E-33 | 2.89E-38 |
| 17 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 7.14E-01 | 6.00E-01 | 1.80E-36 | 2.24 | 1.05E-07 | 2.91E-14 | 2.55E-22 | 1.78E-32 | 4.11E-29 | 4.72E-22 | 6.82E-15 | 3.50E-09 | 3.42E-05 | 1.80E-02 | 5.55E-02 | 2.66E-02 | 2.95E-12 | 3.41E-23 | 8.75E-27 | 4.19E-32 | 1.10E-37 |
| 18 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.99E-01 | 6.00E-01 | 1.72E-35 | 2.38 | 1.45E-07 | 5.55E-14 | 6.72E-22 | 6.46E-32 | 2.86E-28 | 2.38E-21 | 2.49E-14 | 9.25E-09 | 6.55E-05 | 2.49E-02 | 5.57E-02 | 1.93E-02 | 4.07E-12 | 3.27E-22 | 6.08E-26 | 2.11E-31 | 4.02E-37 |
| 19 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.83E-01 | 6.00E-01 | 1.58E-34 | 2.52 | 2.00E-07 | 1.06E-13 | 1.77E-21 | 2.35E-31 | 1.90E-27 | 1.14E-20 | 8.67E-14 | 2.33E-08 | 1.20E-04 | 3.30E-02 | 5.35E-02 | 1.34E-02 | 5.62E-12 | 2.99E-21 | 4.04E-25 | 1.02E-30 | 1.40E-36 |
| 20 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.69E-01 | 6.00E-01 | 1.38E-33 | 2.66 | 2.76E-07 | 2.01E-13 | 4.65E-21 | 8.51E-31 | 1.21E-26 | 5.26E-20 | 2.89E-13 | 5.64E-08 | 2.09E-04 | 4.18E-02 | 4.91E-02 | 8.93E-03 | 7.76E-12 | 2.63E-20 | 2.57E-24 | 4.67E-30 | 4.67E-36 |
| 21 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.56E-01 | 6.00E-01 | 1.16E-32 | 2.8 | 3.81E-07 | 3.84E-13 | 1.22E-20 | 3.09E-30 | 7.34E-26 | 2.32E-19 | 9.24E-13 | 1.31E-07 | 3.51E-04 | 5.08E-02 | 4.32E-02 | 5.70E-03 | 1.07E-11 | 2.21E-19 | 1.56E-23 | 2.06E-29 | 1.49E-35 |
| 22 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.44E-01 | 6.00E-01 | 9.41E-32 | 2.94 | 5.26E-07 | 7.31E-13 | 3.22E-20 | 1.12E-29 | 4.30E-25 | 9.85E-19 | 2.84E-12 | 2.91E-07 | 5.67E-04 | 5.94E-02 | 3.66E-02 | 3.50E-03 | 1.48E-11 | 1.79E-18 | 9.15E-23 | 8.74E-29 | 4.59E-35 |
| 23 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.34E-01 | 6.00E-01 | 7.36E-31 | 3.08 | 7.26E-07 | 1.39E-12 | 8.46E-20 | 4.08E-29 | 2.44E-24 | 4.04E-18 | 8.45E-12 | 6.26E-07 | 8.84E-04 | 6.71E-02 | 3.00E-02 | 2.07E-03 | 2.04E-11 | 1.40E-17 | 5.19E-22 | 3.59E-28 | 1.36E-34 |
| 24 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.26E-01 | 6.00E-01 | 5.59E-30 | 3.22 | 1.00E-06 | 2.66E-12 | 2.22E-19 | 1.48E-28 | 1.34E-23 | 1.61E-17 | 2.44E-11 | 1.31E-06 | 1.34E-03 | 7.36E-02 | 2.38E-02 | 1.19E-03 | 2.82E-11 | 1.06E-16 | 2.85E-21 | 1.43E-27 | 3.94E-34 |
| 25 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.18E-01 | 6.00E-01 | 4.14E-29 | 3.36 | 1.38E-06 | 5.06E-12 | 5.85E-19 | 5.37E-28 | 7.19E-23 | 6.26E-17 | 6.87E-11 | 2.67E-06 | 1.98E-03 | 7.89E-02 | 1.85E-02 | 6.71E-04 | 3.89E-11 | 7.85E-16 | 1.53E-20 | 5.56E-27 | 1.11E-33 |
| 26 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.12E-01 | 6.00E-01 | 3.00E-28 | 3.5 | 1.91E-06 | 9.64E-12 | 1.54E-18 | 1.95E-27 | 3.78E-22 | 2.39E-16 | 1.90E-10 | 5.34E-06 | 2.87E-03 | 8.27E-02 | 1.41E-02 | 3.70E-04 | 5.37E-11 | 5.70E-15 | 8.05E-20 | 2.12E-26 | 3.06E-33 |
| 27 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.07E-01 | 6.00E-01 | 2.14E-27 | 3.64 | 2.64E-06 | 1.84E-11 | 4.05E-18 | 7.08E-27 | 1.95E-21 | 8.92E-16 | 5.14E-10 | 1.05E-05 | 4.08E-03 | 8.52E-02 | 1.05E-02 | 2.00E-04 | 7.41E-11 | 4.06E-14 | 4.16E-19 | 7.92E-26 | 8.29E-33 |
| 28 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 6.02E-01 | 6.00E-01 | 1.50E-26 | 3.78 | 3.64E-06 | 3.50E-11 | 1.07E-17 | 2.57E-26 | 9.93E-21 | 3.29E-15 | 1.37E-09 | 2.03E-05 | 5.71E-03 | 8.65E-02 | 7.71E-03 | 1.06E-04 | 1.02E-10 | 2.85E-13 | 2.11E-18 | 2.92E-25 | 2.21E-32 |
| 29 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.98E-01 | 6.00E-01 | 1.04E-25 | 3.92 | 5.03E-06 | 6.67E-11 | 2.80E-17 | 9.34E-26 | 4.97E-20 | 1.19E-14 | 3.60E-09 | 3.86E-05 | 7.88E-03 | 8.64E-02 | 5.58E-03 | 5.58E-05 | 1.41E-10 | 1.97E-12 | 1.06E-17 | 1.06E-24 | 5.82E-32 |
| 30 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.93E-01 | 6.00E-01 | 7.09E-25 | 4.06 | 6.94E-06 | 1.27E-10 | 7.37E-17 | 3.39E-25 | 2.46E-19 | 4.27E-14 | 9.34E-09 | 7.25E-05 | 1.07E-02 | 8.52E-02 | 3.99E-03 | 2.89E-05 | 1.95E-10 | 1.34E-11 | 5.23E-17 | 3.79E-24 | 1.51E-31 |
| 31 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.88E-01 | 6.00E-01 | 4.76E-24 | 4.2 | 9.58E-06 | 2.42E-10 | 1.94E-16 | 1.23E-24 | 1.20E-18 | 1.51E-13 | 2.39E-08 | 1.34E-04 | 1.44E-02 | 8.27E-02 | 2.80E-03 | 1.47E-05 | 2.69E-10 | 9.03E-11 | 2.54E-16 | 1.34E-23 | 3.85E-31 |
| 32 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.83E-01 | 6.00E-01 | 3.14E-23 | 4.34 | 1.32E-05 | 4.62E-10 | 5.10E-16 | 4.47E-24 | 5.72E-18 | 5.21E-13 | 5.98E-08 | 2.44E-04 | 1.89E-02 | 7.89E-02 | 1.94E-03 | 7.36E-06 | 3.72E-10 | 5.96E-10 | 1.22E-15 | 4.63E-23 | 9.66E-31 |
| 33 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.76E-01 | 6.00E-01 | 2.03E-22 | 4.48 | 1.82E-05 | 8.79E-10 | 1.34E-15 | 1.62E-23 | 2.68E-17 | 1.77E-12 | 1.47E-07 | 4.35E-04 | 2.44E-02 | 7.38E-02 | 1.31E-03 | 3.62E-06 | 5.13E-10 | 3.86E-09 | 5.71E-15 | 1.57E-22 | 2.38E-30 |
| 34 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.69E-01 | 6.00E-01 | 1.29E-21 | 4.62 | 2.52E-05 | 1.68E-09 | 3.53E-15 | 5.89E-23 | 1.23E-16 | 5.88E-12 | 3.54E-07 | 7.58E-04 | 3.09E-02 | 6.75E-02 | 8.70E-04 | 1.74E-06 | 7.08E-10 | 2.44E-08 | 2.62E-14 | 5.22E-22 | 5.72E-30 |
| 35 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.60E-01 | 6.00E-01 | 7.93E-21 | 4.76 | 3.48E-05 | 3.19E-09 | 9.27E-15 | 2.14E-22 | 5.49E-16 | 1.90E-11 | 8.31E-07 | 1.29E-03 | 3.80E-02 | 6.02E-02 | 5.62E-04 | 8.12E-07 | 9.77E-10 | 1.51E-07 | 1.17E-13 | 1.69E-21 | 1.34E-29 |
| 36 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.51E-01 | 6.00E-01 | 4.75E-20 | 4.9 | 4.80E-05 | 6.08E-09 | 2.44E-14 | 7.77E-22 | 2.38E-15 | 5.99E-11 | 1.89E-06 | 2.12E-03 | 4.54E-02 | 5.21E-02 | 3.52E-04 | 3.69E-07 | 1.35E-09 | 9.02E-07 | 5.07E-13 | 5.31E-21 | 3.06E-29 |
| 37 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.41E-01 | 6.00E-01 | 2.76E-19 | 5.04 | 6.62E-05 | 1.16E-08 | 6.41E-14 | 2.82E-21 | 1.00E-14 | 1.82E-10 | 4.18E-06 | 3.40E-03 | 5.26E-02 | 4.38E-02 | 2.14E-04 | 1.63E-07 | 1.86E-09 | 5.24E-06 | 2.13E-12 | 1.62E-20 | 6.75E-29 |
| 38 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.30E-01 | 6.00E-01 | 1.55E-18 | 5.18 | 9.14E-05 | 2.21E-08 | 1.69E-13 | 1.02E-20 | 4.08E-14 | 5.38E-10 | 8.93E-06 | 5.26E-03 | 5.90E-02 | 3.56E-02 | 1.26E-04 | 6.93E-08 | 2.57E-09 | 2.95E-05 | 8.69E-12 | 4.78E-20 | 1.44E-28 |
| 39 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.19E-01 | 6.00E-01 | 8.43E-18 | 5.32 | 1.26E-04 | 4.21E-08 | 4.44E-13 | 3.72E-20 | 1.61E-13 | 1.53E-09 | 1.85E-05 | 7.87E-03 | 6.40E-02 | 2.79E-02 | 7.18E-05 | 2.86E-08 | 3.55E-09 | 1.60E-04 | 3.42E-11 | 1.36E-19 | 2.98E-28 |
| 40 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 5.05E-01 | 5.99E-01 | 4.41E-17 | 5.46 | 1.74E-04 | 8.01E-08 | 1.17E-12 | 1.35E-19 | 6.08E-13 | 4.21E-09 | 3.66E-05 | 1.13E-02 | 6.67E-02 | 2.11E-02 | 3.93E-05 | 1.13E-08 | 4.90E-09 | 8.35E-04 | 1.29E-10 | 3.73E-19 | 5.91E-28 |
| 41 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 4.79E-01 | 5.96E-01 | 2.17E-16 | 5.6 | 2.39E-04 | 1.52E-07 | 3.05E-12 | 4.86E-19 | 2.17E-12 | 1.09E-08 | 6.86E-05 | 1.54E-02 | 6.55E-02 | 1.50E-02 | 2.02E-05 | 4.23E-09 | 6.76E-09 | 4.08E-03 | 4.58E-10 | 9.57E-19 | 1.10E-27 |
| 42 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 4.06E-01 | 5.83E-01 | 9.23E-16 | 5.74 | 3.22E-04 | 2.83E-07 | 7.84E-12 | 1.73E-18 | 6.69E-12 | 2.43E-08 | 1.11E-04 | 1.80E-02 | 5.56E-02 | 9.23E-03 | 9.02E-06 | 1.37E-09 | 9.33E-09 | 1.70E-02 | 1.38E-09 | 2.09E-18 | 1.74E-27 |
| 43 | 6.00E-01 | 1.00E-01 | 2.49E-01 | 5.52E-01 | 2.75E-15 | 5.88 | 4.21E-04 | 5.10E-07 | 1.95E-11 | 5.94E-18 | 1.45E-11 | 3.80E-08 | 1.26E-04 | 1.48E-02 | 3.31E-02 | 3.98E-03 | 2.82E-06 | 3.09E-10 | 1.29E-08 | 4.80E-02 | 2.83E-09 | 3.10E-18 | 1.87E-27 |

# Résumé

Si de nombreux réactifs issus d'agro-ressources ont déjà été étudiés pour une utilisation potentielle en hydrométallurgie, très peu d'entre eux ont trouvé une application industrielle. Ces travaux étudient la possibilité d'utiliser l'acide phytique comme réactif de précipitation sélective. Cet acide qui constitue la principale source de phosphore présent dans les céréales, est considéré comme un agent antinutritionnel qui est éliminé par simple trempage à l'eau.

La précipitation de cinq cations métalliques ($Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$ et $Zn^{2+}$) a été étudiée, les trois premiers métaux étant souvent considérés comme indésirables en hydrométallurgie. Dans un premier temps, les formules des phytates métalliques ont été établies ($Al_3C_6H_9P_6O_{24},7H_2O$, $Fe_7C_{12}H_{15}P_{12}O_{48},15H_2O$, $Pb_6C_6H_6P_6O_{24},10H_2O$, $Cu_6C_6H_6P_6O_{24},8H_2O$, $Zn_6C_6H_6P_6O_{24},6H_2O$). Ensuite, la solubilité de ces composés a été déterminée dans l'eau à 20°C de manière à déterminer leur produit de solubilité puis à établir leur diagramme de solubilité conditionnelle permettant d'envisager deux cas d'étude possibles : la déferrisation des lixiviats de calcine (hydrométallurgie du zinc) et l'élimination de $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ et $Pb^{2+}$ dans les lixiviats nitriques des cartes électroniques. Ces séparations ont été optimisées en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Dans les deux cas, seul le pH a une influence sur la précipitation. Dans le cas du mélange Fer/Zinc, il est possible d'éliminer plus de 99,6 % du fer trivalent en co-précipitant moins de 0,6 % du zinc. Dans le deuxième cas, une précipitation en deux étapes permet d'éliminer 100 % du fer, 99 % de l'aluminium, 98 % du plomb avec une perte de cuivre inférieur à 2 %. La séparation Fe/Zn a été étudiée au stade pilote. Les résultats ont permis de confirmer ceux obtenus au stade laboratoire. Une comparaison avec les trois principaux procédés industriels existant a montré que l'acide phytique permettait d'obtenir de meilleurs rendements d'élimination du fer et d'entrainer moins de zinc dans le précipité en conduisant à un déchet solide ayant un impact environnemental moindre que la jarosite considérée comme un déchet dangereux.



# Abstract

Although many agro-resources reagents have already been studied for potential use in hydrometallurgy, very few have found industrial application. The possibility of using phytic acid as a selective precipitation reagent was investigated in this work. This acid, which is the main source of phosphorus present in cereals, is considered as an antinutritional agent, which is eliminated by simple water soaking.

The precipitation of five metal cations ($Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, and $Zn^{2+}$) was studied, the first three metals being often considered undesirable in hydrometallurgy. First, the formulae of the metal phytates were established ($Al_3C_6H_9P_6O_{24},7H_2O$, $Fe_{3,5}C_6H_{7,5}P_6O_{24},15H_2O$ $Pb_6C_6H_6P_6O_{24},10H_2O$, $Cu_6C_6H_6P_6O_{24},8H_2O$, $Zn_6C_6H_6P_6O_{24},6H_2O$). Then, the solubility of these compounds was determined in water at 20°C to determine their solubility product and establish their conditional solubility diagram to consider two possible study cases: iron removal in calcine leachate (zinc hydrometallurgy) and removal of $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ and $Pb^{2+}$ in nitric leachates from printed circuit board. These separations were optimized using design of experiment methodology. In both cases, only pH influences precipitation. In the case of the Iron/Zinc mixture, it is possible to remove more than 99,6 % of the trivalent iron with less than 0,6 % of the zinc co-precipitated. In the second case, a two-step precipitation allows to remove 100 % of the iron, 99 % of the aluminum, 98 % of lead with less than 2 % copper loss. Fe/Zn separation was studied at the pilot step. The results confirmed those obtained at the laboratory step. A comparison with the three main existing industrial processes demonstrated that phytic acid allowed to obtain better iron removal efficiency and reduced zinc in the precipitate, leading to solid waste with a less environmental impact than jarosite considered as hazardous waste.