



HAL
open science

Procédés innovants pour la valorisation du nickel directement extrait de plantes hyperaccumulatrices

Mathilde Guilpain

► **To cite this version:**

Mathilde Guilpain. Procédés innovants pour la valorisation du nickel directement extrait de plantes hyperaccumulatrices. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0179 . tel-01976484

HAL Id: tel-01976484

<https://theses.hal.science/tel-01976484>

Submitted on 10 Jan 2019

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>

Université de Lorraine

Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Energie

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules

Procédés innovants pour la valorisation du nickel directement extrait de plantes hyperaccumulatrices

Mathilde Guilpain

Soutenance publique prévue le 29 novembre 2018

Devant le jury composé de

Maria Aurora FERNANDEZ	Professeur, INSA Toulouse	Rapporteur
Gérard COTE	Professeur, Chimie ParisTech-PSL	Rapporteur
Lenka SVECOVA	Maître de conférence, Grenoble INP	Examineur
Jean Louis MOREL	Professeur émérite, Université de Lorraine	Président du jury
Marie-Odile SIMONNOT	Professeur, Université de Lorraine	Directeur de thèse
Baptiste LAUBIE	Maître de conférence, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
Laurence MUHR	Professeur, Université de Lorraine	Invitée
Alexandre CHAGNES	Professeur, Université de Lorraine	Invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Marie-Odile Simonnot et Baptiste Laubie, pour leur suivi, soutien, disponibilité et conseils. L'exigence qu'ils ont attendue de moi m'a permis de me dépasser et de toujours chercher à améliorer mon travail, et ce tout au long de ma thèse. Je garde précieusement leurs conseils en tête pour la suite.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Je les remercie pour leur relecture avisée ainsi que pour leurs remarques constructives qui ont abouti à une discussion très intéressante lors de la soutenance, ouvrant de nombreuses perspectives pour la suite de ce projet.

Je remercie aussi les membres de mon comité de suivi qui m'ont accompagnée tout au long de ces trois ans et qui ont eu des propositions éclairées quant aux pistes à suivre pour progresser dans ma thèse.

J'adresse aussi ma reconnaissance aux personnes sans qui ma thèse n'aurait pas pu avoir lieu : les agronomes qui m'ont fourni les plantes. Ces remerciements sont plus particulièrement adressés à Jean Louis Morel et l'ensemble du laboratoire LSE ainsi qu'à Aïda Baní.

Tout au long de ma thèse j'ai pu m'appuyer sur le soutien technique de nombreuses personnes, que ce soit au LRGP, Steve Pontvianne, Xavier Framboisier et Hélène Poirot, au LERMAB, Isabelle Ziegler ou au GISFI, merci pour vos formations et aide dans l'analyse de mes échantillons.

Au cours de ces trois ans de thèse j'ai eu la chance de partager un bureau avec des personnes qui ont toujours été là pour m'encourager, me soutenir et qui ont apporté leur bonne humeur. Ceux qui étaient là dès le début Claire H., Vivian H. et Jérémie R. merci pour votre accueil et votre intégration qui ont permis de nouer de nouvelles amitiés. Un merci tout particulier à Claire H. qui a pris le temps dès le début de me montrer « les ficelles du métier » et qui a toujours été là lorsque j'avais besoin d'aide. Plus ponctuellement présentes au bureau, Bérénice R. qui m'a gentiment légué son bureau ainsi que son super écran ;) et Marie R. qui a partagé son savoir sur les plantes. Et bien sûr une pensée particulière pour

Zeinab C. avec qui j'ai débuté ma thèse. Nous avons traversé cette étape côte à côte et c'est avec un réel plaisir et fierté que nous avons terminé ensemble cette aventure. Un certain nombre de stagiaires a également participé à la vie du bureau, je les remercie pour leur bonne humeur et pour l'implication qu'ils ont mise dans les travaux en relation avec ma thèse, Bastien J., Antonio de M. et Mathilde F.

Je n'oublie pas ceux qui ont également partagé mon quotidien. Le bureau d'en face Aurélia W., Maïa D. et Pauline L. merci pour votre bonne humeur, les bons moments partagés pendant les pauses café, repas et ainsi que les moments de décompression au tour d'un verre auquel se joignait régulièrement Edouard M., Lucie B. et Andrés P. Tous ces moments à parler de tout et de rien m'ont permis de m'échapper un peu du quotidien et de repartir avec une nouvelle motivation.

Je remercie également le BJC, Daniela F., Yohann le G., Edouard M., Assia S., Simon P., et Zeinab C. avec qui j'ai débuté cette aventure mais aussi les nouvelles recrues, Ludivine L., Sylvain N., Pauline L., Audrey S. et Charlotte G.. Que ce soit en réunion, lors de la JNE, de la SFGP, de l'AG je ne garde que de bons souvenirs de ces moments passés avec vous et je vous en remercie.

Je remercie également toutes les personnes qui ont fait le déplacement pour me soutenir le jour de la soutenance en particulier la « team Clermont » : Marine B., Matthieu B., Fabien D., Alice G., Rémi G., Florian H., Anaïs F. et Daniel M.. Mais je n'oublie pas toutes celles et ceux qui n'ont pas pu venir mais qui ont pensé à moi : Adrien A., Charlotte B., Floriane B., Romane B., Alexandre C., Marie-Astrid D., Thomas G., Bulle J., Clotilde J., Marion R et Jean-Baptiste S.. Je vous remercie pour votre présence et soutien tout au long de ces trois ans.

Je remercie également ma mère et mon frère qui ont toujours cru en moi et qui m'ont encouragée tout au long de ma thèse mais aussi avant et qui m'ont toujours soutenue dans mes choix.

Je finirais par remercier François qui a toujours été là pour moi et qui a su m'encourager et me reconforter dans les moments difficiles.

Table des matières

Table des matières.....	I
Table des figures.....	IV
Table des tableaux.....	IX
Liste des abréviations.....	XI
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	5
1 Introduction.....	7
2 Nickel et voies d'exploitation traditionnelles.....	7
2.1 Présentation générale du nickel.....	7
2.2 Gisements, ressources et voies d'exploitation traditionnelles du Ni.....	10
3 Une nouvelle perspective de ressources : les sols de serpentine et les plantes hyperaccumulatrices.....	13
3.1 Les roches ultramafiques et les sols de serpentine.....	14
3.2 La flore des sols de serpentine.....	15
3.3 Les plantes hyperaccumulatrices.....	16
3.4 Les mécanismes de l'hyperaccumulation.....	17
4 Développement d'une nouvelle voie d'exploitation : la filière agromine.....	19
4.1 Procédés agronomiques.....	20
4.2 Procédés de récupération du Ni à partir de la biomasse.....	26
5 Conclusions et perspectives.....	30
Chapitre 2 : Caractérisation des plantes et lixiviation du nickel.....	33
1 Introduction.....	35
2 Matériels et méthodes.....	35
2.1 Description des hyperaccumulateurs de Ni.....	35
2.2 Lixiviations.....	36
2.3 Analyses.....	38
3 Résultats et interprétations.....	42
3.1 Choix de l'hyperaccumulateur et définition des paramètres d'extraction à l'eau.....	42
3.2 Analyses de la matière organique dans le lixiviat d' <i>A. murale</i>	55
4 Conclusion et perspectives.....	59
Chapitre 3 : Calcul de la spéciation des métaux dans le lixiviat d' <i>A. murale</i>	61
1 Introduction.....	63
2 Description et fonctionnement du code de calcul utilisé.....	63

Table des matières

2.1	Présentation générale.....	63
2.2	Création de la base de données	64
2.3	Exemple d'application : cas du malate de Ni.....	66
3	Calcul des interactions entre les ACFPM, les acides aminés et les métaux dans le lixiviat d' <i>A. murale</i>	67
3.1	Calcul de la spéciation des métaux et ligands dans le lixiviat d' <i>A. murale</i>	67
3.2	Quels sont les principaux paramètres influençant la spéciation du Ni ?	70
4	Robustesse du modèle, entre simulation et expériences	74
4.1	Précipitation d'hydroxyde de Ni à partir du lixiviat global de <i>A. murale</i> : la simulation 75	
4.2	Précipitation d'hydroxyde de nickel à partir du lixiviat global d' <i>A. murale</i> : l'expérience.....	75
5	Estimation de la constante de formation du complexe Ni-MO	77
6	Validation du modèle et propositions de voie de récupération de Ni	80
7	Conclusion et perspectives	80
Chapitre 4 : Complexation du nickel par l'acide décanoïque.....		83
1	Introduction.....	85
2	Matériels et méthodes.....	86
2.1	Produits chimiques	86
2.2	Dosage du complexe Ni(C ₁₀) ₂	86
2.3	Précipitation du nickel dans les lixiviats d' <i>A. murale</i>	88
3	Détermination de la constante de complexation de Ni(C ₁₀) ₂	90
3.1	Détermination de la constante de complexation par la méthode de Martell.....	90
3.2	Détermination de la constante de complexation par le code de calcul Chess	94
4	Précipitation du Ni dans les lixiviats d' <i>A. murale</i>	95
4.1	Précipitation à partir du lixiviat de cendres	96
4.2	Précipitation à partir du lixiviat de plantes	97
5	Conclusion et perspectives	98
Chapitre 5 : Récupération du nickel dans le lixiviat d' <i>A. murale</i> par précipitation sélective sous la forme de sulfure de Ni (NiS)		99
1	Introduction.....	101
2	Matériels et méthodes.....	101
2.1	Produits chimiques	101
2.2	Préparation des solutions	101
2.3	Précipitation de NiS	102

Table des matières

3	Précipitation de NiS à partir de solutions synthétiques pour définir les paramètres de précipitation optimaux.....	105
3.1	Effet du pH.....	106
3.2	Effet du ratio molaire.....	110
4	Précipitation de NiS à partir du lixiviat d' <i>A. murale</i>	110
4.1	Précipitation directe.....	111
4.2	Précipitation avec ensemencement.....	113
5	Conclusion et perspectives.....	118
Chapitre 6 : Récupération du nickel à partir du lixiviat d' <i>A. murale</i> avec une résine chélatante.....		119
1	Introduction.....	121
2	Matériels et méthodes.....	121
2.1	Matériels.....	121
2.2	Détermination de la capacité de la résine.....	123
2.3	Adsorption/désorption du Ni contenu dans le lixiviat.....	124
2.4	Analyses.....	124
3	Détermination de la capacité de la résine.....	125
3.1	Influence du pH sur la capacité de la résine en milieu sulfate.....	125
3.2	Détermination de la capacité de la résine en milieu chlorure.....	127
3.3	Avec le lixiviat d' <i>A. murale</i>	128
4	Récupération du Ni à partir du lixiviat.....	130
4.1	Dimensionnement du lit de résine.....	130
4.2	Pré-conditionnement de la résine.....	131
4.3	Etape de saturation.....	131
4.4	Elution de la résine.....	133
5	Efficacité de la résine au cours d'un 2 ^{ème} cycle.....	134
6	Conclusion et perspectives.....	137
Conclusion et perspectives.....		139
1	Conclusion.....	141
2	Perspectives.....	143
Références bibliographiques.....		145
Annexe.....		155
Annexe 1.....		155
Annexe 2.....		160
Annexe 3.....		162

Table des figures

Figure 1 : Cours du nickel entre 2007 et 2018 (London Metal Exchange (25/09/18)).....	8
Figure 2 : Part de la consommation de Ni en fonction des différents produits (Le Nickel SLN - Groupe Eramet).....	9
Figure 3 : Schéma général présentant les principales méthodes d'extraction métallurgiques des minerais de Ni.....	11
Figure 4 : Schéma d'un exemple de procédé pour traiter un minerai sulfuré de Ni (d'après Eramet, 1996)	12
Figure 5 : Schéma d'un exemple de procédé pour traiter un minerai oxydé de Ni (d'après Eramet, 1996)	13
Figure 6 : Carte de la répartition des sols de serpentine (Oze et al. 2007).....	15
Figure 7 : Stratégies adoptées par les plantes face à la présence de métaux dans les sols (d'après Baker 1981).....	16
Figure 8 : Photographies de quelques hyperaccumulateurs de Ni	17
Figure 9 : Schéma représentant le principe de la phytoextraction.....	17
Figure 10 : Coupe d'une feuille (Wikipedia)	19
Figure 11 : Schéma du concept de l'agromine (Nkrumah et al. 2018).....	20
Figure 12 : Schéma présentant les trois voies pour valoriser le métal depuis la plante (d'après Simonnot et al. 2018)	28
Figure 13 : Schéma présentant le contexte dans le lequel s'inscrivent les travaux de recherche de cette thèse.....	32
Figure 14 : Photographies des deux HA considérés. A : plant d'A. murale cultivé dans un champ en Albanie B : branche d'un arbre de R. bengalensis, Malaisie.....	35
Figure 15 : Schéma du montage colonne permettant la lixiviation de Ni depuis A. murale....	37
Figure 16 : Profil de température (°C) lors de la minéralisation d'échantillons solides et liquides à l'aide du micro-onde Milestone Start D	38
Figure 17 : Evolution des concentrations (mg L ⁻¹) lors de la lixiviation de A. murale (A) et de R. bengalensis (B) en réacteur fermé (4 %)......	44
Figure 18 : Comparaison des rendements d'extraction des éléments majeurs après lixiviation par l'eau en réacteur fermé des plantes d'A. murale et R. bengalensis avec des ratios S/L de 4 et 8%.....	45
Figure 19 : Comparaison des rendements d'extraction lors de la lixiviation d'A. murale par l'eau en réacteur fermé (S/L = 4 %) à 20 et 100 °C.....	46
Figure 20 : Evolution de la concentration normée en traceur NaCl en sortie de colonne lors de l'injection du traceur à un débit de 3 BV ₁ h ⁻¹	47

Table des figures

Figure 21 : Evolution de la concentration normée en traceur NaCl en sortie de colonne en fonction de V/V_p à différents débits	49
Figure 22 : Profils des rendements d'extraction lors de la lixiviation en colonne C_1 pour Ni et Ca en A pour P et S en B et pour K et Mg en C à différents débits	50
Figure 23 : Concentration du Ni dans le lixiviat collecté en fonction du ratio S/L lors de la lixiviation d'A. murale en colonne	51
Figure 24 : Evolution des concentrations (mg L^{-1}) des éléments majeurs en sortie de la colonne C_1 pendant la lixiviation d'A. murale par de l'eau, au débit à $3 \text{ BV}_1 \text{ h}^{-1}$	51
Figure 25 : Loi cinétique caractérisant l'extraction de Ni en sortie de la colonne C_1 pendant la lixiviation d'A. murale par de l'eau, au débit à $3 \text{ BV}_1 \text{ h}^{-1}$	53
Figure 26 : Bilan massique durant l'extraction en colonne	53
Figure 27 : Evolution des concentrations (mg L^{-1}) des éléments majeurs en sortie de C_2 pendant la lixiviation d'A. murale par de l'eau, au débit de $1,75 \text{ BV}_2 \text{ h}^{-1}$	54
Figure 28 : Evolution des concentrations (g L^{-1}) en carbone organique dissous et Ni en sortie de la colonne C_1 pendant la lixiviation d'A. murale par de l'eau, au débit de $3 \text{ BV}_1 \text{ h}^{-1}$	55
Figure 29 : Concentration en C_{org} en fonction de la concentration en métaux en sortie de la colonne C_1 pendant la lixiviation d'A. murale par de l'eau, au débit de $3 \text{ BV}_1 \text{ h}^{-1}$	56
Figure 30 : Spéciation de Ni en pourcentage molaire dans une solution contenant 20 mM de malate et 10 mM de Ni	66
Figure 31 : Spéciation du malate en pourcentage molaire dans une solution contenant 20 mM de malate et 10 mM de Ni	66
Figure 32 : Calculs, effectués par Chess, de la spéciation en pourcentage molaire des métaux, Ni (A), K (B), Mg (C) et Ca (D), présents dans le lixiviat global d'A. murale à pH 5,7 d'après les concentrations données dans le Tableau 15	68
Figure 33 : Calculs, effectués par Chess, de la spéciation des ACFMP en pourcentage molaire, acide malique (A), acide malonique (B), acide citrique (C), acide acétique (D) et acide oxalique (E), présents dans le lixiviat global de A. murale à pH 5,7	69
Figure 34 : Calculs de la spéciation de Ni en pourcentage molaire avec un fort ajout d'anions (2 M), Cl^- (A), NO_3^- (B), SO_4^{2-} (C) et PO_4^{3-} (D), dans le lixiviat global de A. murale à pH 5,7	71
Figure 35 : Calculs de la spéciation de Ni en pourcentage molaire avec un ajout modéré de cations (0,1 M), Ca (A) et Mg (C), et avec un fort ajout de cations (2 M) de Ca (B) et Mg (D), dans le lixiviat global de A. murale à pH 5,7	73
Figure 36 : Modélisation par Chess de la spéciation de Ni dans le lixiviat global de A. murale lors d'une augmentation de pH de 2 à 13	75
Figure 37 : Schéma des manipulations lors de la précipitation de Ni sous forme d'hydroxyde à partir du lixiviat global d'A. murale	76
Figure 38 : Rendements de précipitation lors de l'ajout du lixiviat dans la soude (Précipité A) et de l'ajout de la soude dans le lixiviat (Précipité B)	76

Table des figures

Figure 39 : Concentrations calculées avec Chess en $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ (A), NiL' (B), Ni^{2+} (C) en fonction du pH pour différents log K, avec K la constante de complexation de NiL'	78
Figure 40 : Concentrations calculées avec Chess en $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ (A), NiL_2 (B) et Ni^{2+} (C) en fonction du pH pour différents log K, avec K la constante de complexation de NiL_2	79
Figure 41 : Photographie du titreur automatique (Titreur Excellence T5, Mettler Toledo).....	87
Figure 42 : Courbes obtenues lors du dosage de NaC_{10} par HCl (0,1 N) à l'aide du titreur automatique	89
Figure 43 : Suivi du pH avec le titreur automatique lors du dosage de HC_{10} par KOH (10 mM)	92
Figure 44 : Suivi du pH avec le titreur automatique lors du titrage de $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ par KOH (10 mM)	93
Figure 45 : Comparaison entre les courbes des pH mesuré et calculé pour la détermination des constantes de complexation (A) en absence de Ni (B) en présence de Ni	94
Figure 46 : Comparaison des courbes de dosage expérimentales et obtenues par Chess pour la détermination de la constante de formation de $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ pour différents couples (log K_3 ; log K_4)	95
Figure 47 : Bilan molaire lors de la précipitation de $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ à partir du lixiviat de plantes d'A. murale à pH 5,5.....	98
Figure 48 : Photographie du montage lors de la précipitation de NiS.....	103
Figure 49 : Schéma du montage de l'unité de filtration en surpression	104
Figure 50 : Schéma du protocole de précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. murale avec ensemencement.....	105
Figure 51 : Spéciation de S en fonction du pH ($[\text{S}_{\text{TOT}}] = 10 \text{ mM}$).....	106
Figure 52 : Simulation de l'effet du pH sur la précipitation de NiS depuis une solution synthétique.....	107
Figure 53 : Courbes de limite de solubilité et de sursaturation limite (d'après O'Sullivan et al. 2012).....	108
Figure 54 : Photographie des filtrats lors de la précipitation de NiS à partir de solutions synthétiques avec un rapport molaire Ni:S de 1:1 à pH 1,5 (A), 3,5 (B) et 5,5 (C)	109
Figure 55 : Bilan molaire lors de la précipitation de NiS à partir de solutions synthétiques à différents pH (1,5, 3,5 et 5,5) avec un rapport molaire de Ni:S de 1:1.....	109
Figure 56 : Bilan molaire lors de la précipitation de NiS à partir de solutions synthétiques à pH 3,5 à différentes rapports molaires Ni:S (1:1, 1:1,25 et 1:2)	110
Figure 57 : Photographie du filtrat à, de gauche à droite, 1,6 μm , 0,45 μm et 0,22 μm lors de la précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. murale avec un rapport molaire Ni:S de 1:1 à pH 5,5.....	111

Table des figures

Figure 58 : Bilan molaire lors de la précipitation de NiS à partir de lixiviats à différents pH (5,5 et 7,5) pour une rapport molaire Ni:S de 1:1	112
Figure 59 : Composition massique de NiS précipité à partir d'une solution de NiSO ₄ (P ₁ référant au précipité après filtration et P ₃ après le 2 ^{ème} lavage) sous air (O ₂) et sous atmosphère inerte (N ₂).....	113
Figure 60 : Photographies de NiS obtenu sous atmosphère inerte (A) et sous air : (B) précipité humide et (C) précipité sec.....	114
Figure 61 : Analyse DRX du composé vert à la surface du précipité (Mesure effectuée sur un diffractomètre D8-Discover Bruker avec une anode au cobalt ($\lambda_{\text{CoK}\alpha}$: 1,79 Å). Le détecteur est un détecteur linéaire. La puissance du générateur est fixée à 35 kV et 45 mA).....	114
Figure 62 : Bilan molaire sur les phases liquides lors de la réaction de précipitation de NiS depuis un lixiviat d'A. murale avec ensemencement à 100 g L ⁻¹ sous air et sous atmosphère inerte	115
Figure 63 : Composition massique de NiS précipité à partir du lixiviat d'A. murale avec ensemencement après les deux lavages sous atmosphère oxydante et inerte.....	116
Figure 64 : Suivi des quantités d'éléments (mmol) dans le lixiviat d'A. murale en fonction de la quantité de S ajoutée	117
Figure 65 : Schéma du montage expérimental avec la résine.....	123
Figure 66 : Schéma du protocole d'utilisation de la résine Dowex™ M4195	124
Figure 67 : Concentrations en sortie de colonne C ₃ . (A) Courbe de percée lors de la saturation de la résine avec une solution de NiSO ₄ à pH 2 et 4. (B) Concentrations lors de l'étape d'élution de la résine avec une solution d'HCl (1,6 M) de la résine chargée avec NiSO ₄ à pH 2 et 4	125
Figure 68 : Bilan molaire pour les fractions collectées lors de la saturation de la résine dans la colonne C ₃ avec une solution de NiSO ₄ à pH 2 (A) et pH 4 (B).....	126
Figure 69 : Concentration en sortie de colonne. (A) Courbes de percée lors de la saturation de la résine dans la colonne C ₃ avec une solution de NiCl ₂ à pH 2. (B) Concentration en Ni lors de l'étape d'élution avec une solution d'HCl (1,6 M)	127
Figure 70 : Courbes de percée lors de la saturation de la résine dans la colonne C ₃ avec un lixiviat d'A. murale concentré à pH 2.....	129
Figure 71 : Photographie du bouchon de matière organique en sortie de colonne provoquant un colmatage du filtre	129
Figure 72 : Suivi de la conductivité (mS cm ⁻¹) et du pH lors de l'étape de pré-conditionnement de la résine dans la colonne C ₄	131
Figure 73 : Courbes de percée lors de la saturation de la résine (colonne C ₄) avec 400 mL du lixiviat d'A. murale acidifié à pH 2 par ajout d'acide sulfurique	132
Figure 74 : Concentration en sortie de colonne C ₄ lors de l'élution de la résine avec une solution d'HCl à 1,6 M.....	133

Table des figures

Figure 75 : Courbes de percée lors 2 ^{ème} cycle de chargement de la résine dans la colonne C ₄ avec 400 mL d'un lixiviat d'A. murale à pH 2	134
Figure 76 : Courbes de percée en sortie de colonne C ₄ lors de l'élution de la résine avec une solution d'HCl 1,6 M lors du 2 ^{ème} cycle.....	136

Table des tableaux

Tableau 1 : Propriétés générales du nickel sous forme métal au degré d'oxydation 0 (Eramet 1996).....	8
Tableau 2 : Exemples de composés chimiques commercialisés à base de Ni.....	10
Tableau 3 : Seuils d'hyperaccumulation en fonction des métaux et éléments (Baker and Brooks 1989).....	16
Tableau 4 : Exemples de HA de Ni avec leur famille respective	17
Tableau 5 : Liste d' hyperaccumulateurs de Ni répondant aux critères de faisabilité de la filière agromine (d'après (Nkrumah et al. 2016))	22
Tableau 6 : Résumé des pratiques agricoles considérées dans l'agronomie d'HA dans le cadre de la filière agromine	25
Tableau 7 : Dimensions des deux colonnes utilisées pour les lixiviations des plantes	37
Tableau 8 : Longueurs d'onde sélectionnées lors de l'analyse ICP-AES des 16 éléments ...	39
Tableau 9 : Ensemble des incertitudes retenues pour quantifier les erreurs expérimentales et analytiques.....	42
Tableau 10 : Composition élémentaire (mg g ⁻¹) de la biomasse d'A. murale et des feuilles de R. bengalensis.....	43
Tableau 11 : Paramètres hydrodynamiques du système avec la colonne C ₁	48
Tableau 12 : Concentration en sucres simples et acides uroniques (mg L ⁻¹) et C (mgC L ⁻¹) dans le lixiviat.....	57
Tableau 13 : Concentrations en ACFPM (mg L ⁻¹) et en carbone organique issu de ces ACFPM (mgC L ⁻¹) dans le lixiviat	58
Tableau 14 : Concentration en acides aminés (mg L ⁻¹) et C issus de ces acides aminés (mgC L ⁻¹) dans le lixiviat.....	58
Tableau 15 : Données en entrée du calcul de la spéciation de la solution de lixiviation de A. murale obtenue en sortie de colonne C ₂ (Chapitre 2 Section 2.2.2)	67
Tableau 16 : Exemple de constantes de complexation de complexe de Ni.....	72
Tableau 17 : Composition des milieux réactionnels utilisés lors de la détermination de la constante de complexation.....	87
Tableau 18 : Paramètres entrés dans le titre automatique lors de la détermination des constantes et le dosage de NaC ₁₀	88
Tableau 19 : Ratio molaire [C ₁₀ -][HC ₁₀] en fonction du pH lors de l'ajout de NaC ₁₀ dans la solution à précipiter	89
Tableau 20 : Composition des solutions utilisées dans Chess pour simuler le dosage	95

Table des tableaux

Tableau 21 : Concentration (mM) dans le lixiviat de cendres avant et après augmentation du pH avec du lait de chaux ainsi que du lixiviat de plantes	96
Tableau 22 : Bilan molaire lors de la précipitation de $N(C_{10})_2$ à partir du lixiviat de cendres d'A. murale	97
Tableau 23 : Concentrations des majeurs (Ca, K, Mg, Ni) dans les solutions synthétiques à pH 1,5, 3,5 et 5,5 et dans le lixiviat d'A. murale.....	102
Tableau 24 : Durée d'ajout de Na_2S (50 mM) pour un débit de $26,9 \text{ mL h}^{-1}$ en fonction de la stœchiométrie de la réaction de précipitation à partir de la solution synthétique (100 mL) à pH 3,5.....	103
Tableau 25 : Concentrations du filtrat à 1,6 et $0,45 \mu\text{m}$ lors de la précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. murale avec un rapport molaire Ni:S de 1:1 à pH 5,5.....	112
Tableau 26 : Masse de NiS humide ajoutée pour atteindre un taux d'ensemencement de 100 g L^{-1}	115
Tableau 27 : Propriétés physicochimiques de la résine Dowex TM M4195 (Lenntech , Wołowicz and Hubicki 2012, Kołodyńska et al. 2014).....	122
Tableau 28 : Liste des réactifs utilisés pour la préparation des solutions	122
Tableau 29 : Dimensions des deux colonnes utilisées pour déterminer la capacité de la résine et récupérer Ni contenu dans le lixiviat d'A. murale	123
Tableau 30 : Résumé des conditions dans lesquelles la capacité de la résine a été calculée	123
Tableau 31 : Bilan molaire sur le Ni lors de la phase de chargement dans les différentes conditions étudiées.....	128
Tableau 32 : Concentrations dans le lixiviat concentré d'A. murale à pH 2 utilisé pour déterminer la capacité de la résine et quantités fixées lors de l'étape de saturation	128
Tableau 33 : Concentrations dans le lixiviat d'A. murale acidifié à pH 2 et rendement de fixation pour chacune des espèces.....	132
Tableau 34 : Concentrations dans l'éluat en sortie de colonne C_4 sur les 8 premiers BV_4 collectés et rendement d'élution pour chacune des espèces	134
Tableau 35 : Quantités d'éléments du lixiviat d'A. murale injectées dans la résine dans la colonne C_4 lors du 2 ^{ème} cycle de chargement et rendement de fixation pour chacune des espèces pour les 2 cycles	135
Tableau 36 : Concentrations dans l'éluat en sortie de colonne C_4 sur les 8 premiers BV_4 collectés et rendement d'élution pour chacune des espèces lors du 2 ^{ème} cycle.....	136
Tableau 37 : Avantages et inconvénients des deux procédés développés pour valoriser Ni depuis le lixiviat d'A. murale	142

Liste des abréviations

ACFPM	Acide carboxylique à faible poids moléculaire
ACV	Analyse du cycle de vie
BP	Bispicolylamine
C _{org}	Carbone organique
COT	Carbone organique total
d. i.	Diamètre interne
ESI+	Ionisation par électronébulisation
HA	Plantes hyperaccumulatrices
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
HPLC-MS	Chromatographie liquide haute performance à détection spectromètre de masse
ICP-AES	Spectroscopie à émission de plasma induit
MO	Matière organique
S/L	Ratio de la masse de plante lixiviée et de la masse de solution extractante
vol.	Volumique

Introduction

Découvert vers 1750, le nickel (Ni) est un métal dont les procédés d'extraction et de valorisation à partir de minerais sulfurés et oxydés sont maîtrisés. Ces minerais sont exploités par voie pyro ou hydrométallurgique, pour produire différents composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels et dans la vie quotidienne. Actuellement, la principale demande concerne la fabrication de l'acier inoxydable et autres alliages, mais le nickel est également utilisé sous différentes formes chimiques (e.g. hydroxyde, oxyde, sulfate) pour d'autres applications (Eramet, 1996). Dans le contexte actuel, la demande en nickel, comme en d'autres métaux augmente considérablement, tandis que les ressources s'amenuisent. Différentes voies sont explorées pour résoudre ce problème, en particulier celle du recyclage. Mais il existe aussi des ressources non exploitées jusqu'à présent, dans lesquels les métaux se trouvent à faible concentration.

Dans le cas du nickel, il s'agit notamment de sols de serpentine, qui contiennent quelques mg de Ni par kg, soit une teneur de quelques « pour mille ». Cette concentration est trop faible pour que ces sols puissent être considérés comme des ressources minières mais trop élevée pour cultiver des plantes « classiques ». La flore de ces sols a développé des mécanismes particuliers pour survivre à ces concentrations « élevées » en éléments toxiques (Baker 1981). Parmi ces mécanismes, certaines plantes sont capables d'extraire le métal, de le séquestrer et de le concentrer dans leurs parties aériennes (Kelly *et al.* 1975). Lorsque la concentration en Ni dans les tissus de la plante est supérieure à 0,1 % elle est qualifiée d'hyperaccumulatrice (Jaffré *et al.* 1976, Brooks and Wither 1977). A l'heure actuelle, plus de 450 hyperaccumulateurs de Ni ont été identifiés dans de nombreuses régions du monde (van der Ent *et al.* 2015a).

Dans ce contexte, une nouvelle filière a été développée pour récupérer et valoriser les métaux dispersés dans les sols et autres matrices environnementales (e.g. stériles miniers). Il s'agit de l'agromine (Morel 2013, van der Ent *et al.* 2018). L'agromine est une filière dont le premier volet consiste à cultiver des plantes hyperaccumulatrices pour extraire le métal du sol (« farming for metals ») et la seconde, à extraire le métal des tissus de la plante pour le valoriser. Elle associe donc les pratiques du génie agronomique et du génie des procédés.

Pour le nickel, il a été démontré qu'il était possible de cultiver des plantes à grande échelle : par exemple, plus de 100 kg de Ni par hectare sont extraits par la plante *Alyssum murale* cultivée sur des sols de serpentine en Albanie (Bani *et al.* 2015a). Des procédés ont déjà été conçus pour récupérer le nickel à partir de ces plantes. Ils comprennent une étape de combustion, conduisant à des cendres riches en nickel, ou « biominéral » dont le nickel est extrait par hydrométallurgie pour produire par exemple le sel double de sulfate d'ammonium et de nickel hexahydraté (Barbaroux *et al.* 2012). La combustion a l'avantage de produire de l'énergie et concentrer le nickel, mais en détruisant la matière organique de la plante, elle libère du dioxyde de carbone. De plus, la combustion peut être difficile à mettre en œuvre en toute sécurité dans certaines régions reculées dans lesquelles on pourrait envisager de mettre en œuvre l'agromine. Pour ces raisons, on peut se demander dans quelle mesure il est possible de valoriser le nickel sans brûler les plantes.

Cette question comporte de nombreux enjeux d'ordres scientifique et appliqué. Au plan scientifique, il s'agit de développer des procédés de séparation capables d'isoler le nickel sous des formes choisies. On peut se demander s'il est possible de le récupérer sous la (les) forme(s) chimique(s) sous laquelle (lesquelles) il se trouve dans les tissus de la plante et sous quelle(s) autre(s) forme(s) éventuelle(s) il est pertinent de le valoriser. Aux plans scientifiques et appliqués, l'enjeu est de développer des procédés à faible impact sur l'environnement, pour lesquels on puisse monter en échelle, et qui soient *in fine* non seulement faisables, mais aussi rentables.

Cette thèse se situe dans ce contexte et plus précisément dans le cadre du projet ANR « Agromine » (2014-2018). Ses objectifs se déclinent ainsi :

- optimiser l'extraction du nickel directement à partir de biomasse d'hyperaccumulateur, par lixiviation,
- caractériser la solution obtenue, en cherchant à comprendre la spéciation du nickel en présence de la matière organique issue de la plante,
- développer des procédés permettant de séparer le Ni et de produire des composés valorisables.

A chaque étape, il s'agira de contrôler les flux de matière et d'énergie de manière à minimiser l'impact environnemental du procédé.

Pour répondre à ces objectifs, la thèse a été organisée en six chapitres qui portent sur :

- une synthèse bibliographique : après une présentation générale du nickel sur son mode d'extraction et des composés et matériaux qui sont produits, la filière de l'agromine est détaillée depuis la présentation des mécanismes de l'hyperaccumulation, de la culture des plantes ainsi que de leur valorisation. Le chapitre se conclut par les verrous scientifiques soulevés lorsque l'extraction est effectuée directement depuis la plante ;
- l'optimisation de l'extraction et la caractérisation du lixiviat : la lixiviation est étudiée à partir de la plante *Alyssum murale* nouvellement appelée *Odontarrhena muralis* choisie comme modèle et sa transposition à une plante très différente, *Rinorea bengalensis*, est envisagée ; ²
- la compréhension des équilibres chimiques gouvernant la spéciation du nickel dans le lixiviat, à l'aide d'un code de calcul des équilibres en solution. A partir de là, trois voies de séparation sont proposées :
- la première voie consiste à précipiter les autres métaux par du décanoate afin d'obtenir un lixiviat ne contenant que du nickel, le décanoate de nickel possédant une plus grande solubilité,
- la seconde voie est la mise en œuvre de la précipitation sélective de sulfure de nickel,
- et la troisième, l'utilisation d'une résine complexante du nickel, la résine Dowex™ M4195.

Le manuscrit se terminera par une synthèse des résultats et la proposition de perspectives.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter brièvement l'état de l'art, qui sous-tend ce travail de thèse.

En premier lieu, il présente le nickel (Ni), ses propriétés et son utilisation et montre que ce métal est partout présent dans la vie quotidienne et dans de nombreux secteurs industriels. Il est question ensuite de son extraction à partir des minerais et des procédés pyro et hydrométallurgiques qui conduisent au métal ou à différents composés à base de Ni.

On s'intéresse ensuite à des ressources différentes des gisements traditionnels, il s'agit de sols naturellement riches en Ni, dans lesquels le métal est dispersé et présent à faible concentration. Sur ces sols s'est développée une flore particulière, qui comprend en particulier des plantes hyperaccumulatrices. Ces plantes sont capables de prélever le Ni du sol par leurs racines et le transporter vers leurs parties aériennes.

Une filière innovante s'est alors développée pour mettre à profit ce processus de phytoextraction, il s'agit de l'agromine. Cette filière comprend un volet agronomique, pour la culture des plantes en vue d'obtenir un rendement élevé en Ni, et un volet hydrométallurgique, destiné à récupérer et valoriser le Ni présent dans les tissus des plantes. Cette filière est détaillée ainsi que les différents procédés développés jusqu'à présent pour récupérer le Ni à partir de ces biomasses. Son impact environnemental est aussi présenté.

Ce chapitre se termine par la présentation des questions auxquelles cette thèse se propose d'apporter des réponses.

2 Nickel et voies d'exploitation traditionnelles

2.1 Présentation générale du nickel

2.1.1 *Découverte du nickel*

Le nickel a été découvert vers 1750 par le chimiste suédois Axel Frederik Cronstedt. Alors qu'il cherchait à extraire du cuivre d'un minerai verdâtre, il obtint un métal blanc brillant auquel il donna le nom de Kupfernickel, c'est-à-dire « cuivre endiablé ». C'est en observant la chimie de ce corps simple qu'il constata qu'il ne s'agissait pas de cuivre mais d'un nouvel élément chimique qu'il l'appela « nickel » signifiant « faux cuivre » (Jaffré *et al.* 1976, Eramet 1996).

2.1.2 *Propriétés générales*

Le Ni est un métal de transition de numéro atomique 28 qui ne s'oxyde pas à froid. Il résiste à la corrosion par les halogènes, les acides et les bases. C'est pourquoi, il est très utilisé dans les alliages et en traitement de surface. C'est un métal blanc, dur, malléable, ductile et magnétique. Ses propriétés générales sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés générales du nickel sous forme métal au degré d'oxydation 0 (Eramet 1996)

Paramètres	Caractéristiques
Masse molaire	58,69 g mol ⁻¹
Masse volumique	8 900 kg m ⁻³
Dureté Brinell ¹	85 HB
Module d'Young	210 GPa
Température de fusion	1454 °C
Capacité thermique ²	460 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Conductivité thermique	83,7 W m ⁻¹ K ⁻¹
Résistivité ³	9,2 10 ⁻⁸ Ω m

¹ sous une charge de 3000 kg, ² entre 0 et 100 °C, ³ à 20 °C

2.1.3 Marché du Ni

Le prix du nickel varie selon les fluctuations du marché, il était de l'ordre de 53 000 US\$ t⁻¹ à son prix le plus haut en 2007 et coûte actuellement 13 000 \$US t⁻¹ (London Metal Exchange (25/09/18)) (Figure 1).

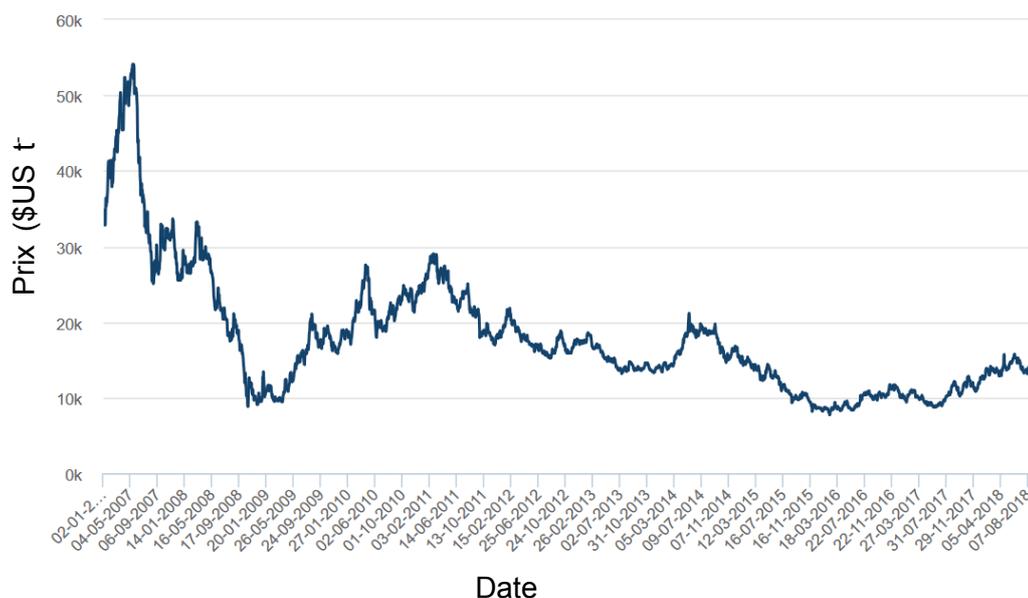


Figure 1 : Cours du nickel entre 2007 et 2018 (London Metal Exchange (25/09/18))

La métallurgie est le secteur qui consomme le plus de Ni. Les produits qui en sont issus sont des cathodes de Ni, des pellets, des briquettes, de la poudre ou des oxydes de Ni utilisés pour produire les alliages. Il leur apporte une meilleure tenue à la corrosion, de meilleures caractéristiques mécaniques et une facilité de traitement thermique. L'alliage le plus connu est **l'acier inoxydable**, qui représente plus de la moitié de la consommation du Ni. Il est utilisé dans l'industrie chimique (e.g. réacteurs, tuyaux, vannes), l'industrie agroalimentaire, les transports (e.g. carrosserie des trains, camions citernes, pots catalytiques des voitures), le

bâtiment (e.g. escaliers mécaniques, mobiliers urbains, rampes), les équipements domestiques (e.g. ustensiles de cuisine, machines à laver) etc. Parmi les alliages ferreux, on compte aussi les aciers laminés ou forgés, les aciers moulés au nickel-chrome, les aciers et les fontes alliées au nickel. Le Ni est aussi utilisé en métallurgie non ferreuse comme dans la production :

- de superalliages contenant entre 50 et 60 % de Ni, utilisés en aéronautique (réacteurs, turbines), dans l'industrie spatiale (moteurs de fusée) et nucléaire (générateurs de vapeur),
- d'alliages fer-nickel qui, selon leur teneur en Ni, ont différentes applications (transport de gaz liquéfiés, horlogerie (36 % de Ni), noyaux de bobines magnétiques (50 à 78 % de Ni), circuits imprimés (42 % de Ni) etc.),
- d'alliages nickel-chrome utilisés en électricité (rhéostats, radiateurs) contenant entre 20 et 80 % de Ni (Eramet 1996).

Les autres domaines d'applications concernent :

- les traitements de surface : la galvanoplastie, utilisée dans l'industrie automobile et aéronautique, permet de déposer par électrolyse du Ni à la surface d'un autre métal pour le rendre plus résistant à la corrosion,
- la décoration,
- la fabrication de pièces de monnaie,
- les batteries nickel-cadmium,
- les catalyseurs dans l'industrie pétrochimique.

La part d'utilisation de Ni en fonction des différents produits est présentée sur la Figure 2.

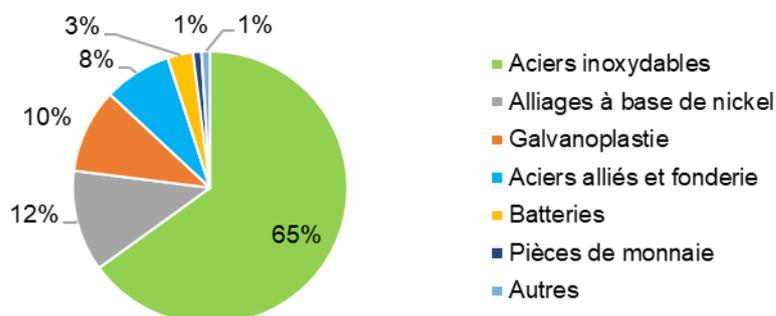


Figure 2 : Part de la consommation de Ni en fonction des différents produits (Le Nickel SLN - Groupe Eramet)

Les produits synthétisés par l'industrie chimique servent principalement pour le traitement de surface, les batteries et la fabrication de pigments. Le Tableau 2 liste les principaux composés de Ni. Leur prix dépend très fortement de leur pureté et peut aller de 233 € kg⁻¹ pour un

hydroxyde de Ni dont la composition massique en Ni est comprise entre 60 et 70 % (Sigma Aldrich) à 9 600 € kg⁻¹ pour un sulfate de Ni heptahydraté de pureté 99,999 % (Sigma Aldrich).

Tableau 2 : Exemples de composés chimiques commercialisés à base de Ni

Composés chimiques	Formule brute
Hydroxyde de nickel	Ni(OH) ₂
Acétate de nickel	Ni(OCOCH ₃) ₂ .4H ₂ O
Chlorure de nickel hexahydraté	NiCl ₂ .6H ₂ O
Nitrate de nickel hexahydraté	NiNO ₃ .6H ₂ O
Sulfate de nickel heptahydraté	NiSO ₄ .7H ₂ O
Sulfure de nickel	NiS
Oxyde de Ni	NiO
Sulfate de nickel et d'ammonium hexahydraté	Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O

2.2 Gisements, ressources et voies d'exploitation traditionnelles du Ni

2.2.1 Gisements et ressources

Le nickel est présent dans la croûte terrestre à hauteur de 0,008 à 0,02 %. Il se classe 24^{ème} par ordre décroissant d'importance par rapport à sa teneur massique. Il se trouve sous différentes formes minérales dont la teneur en Ni peut varier de 28 à 73 % selon qu'il soit sous forme de sulfure, arséniure, antimoniure, arséniate, silicate ou oxyde. Ces différentes formes sont retrouvées dans les gisements de Ni qui peuvent être classés en deux catégories : les **gisements sulfurés** et les **gisements oxydés**, parmi lesquels on retrouve deux principales familles celle des gisements silicatés (sapolites) et celle des gisements latéritiques (limonites). La nature des gisements dépend de leur localisation. Les minerais sulfurés représentent 30 % des réserves en Ni, estimées à 200 millions de tonnes, contre 70 % pour les minerais oxydés. Les ressources les plus importantes se trouvent en Nouvelle-Calédonie, Indonésie, Canada et Cuba (Eramet 1996). Une ressource secondaire importante provient du recyclage puisqu'il s'agit d'un des métaux les mieux recyclés. Le taux de récupération en France est de 80 % représentant 35 % des besoins de la production du pays.

2.2.2 Techniques d'exploitation traditionnelles

Les techniques d'exploitation dépendent de la nature du minerai. Bien que les minerais sulfurés soient moins abondants, leur extraction représente 55 % de la production mondiale. A la différence des minerais oxydés, ils peuvent être concentrés par voie hydrométallurgique, ce qui diminue le coût énergétique ramené à la tonne de Ni récupéré. Ils contiennent aussi d'autres métaux valorisables, ce qui permet de diminuer le coût d'exploitation. Cependant, comme les minerais oxydés ne contiennent pas d'autres métaux, leur exploitation est moins complexe, il s'agit souvent de gisements à ciel ouvert. Les coûts d'extraction sont donc moins

élevés que pour les minerais sulfurés se trouvant entre 1 000 et 2 000 m de profondeur (Eramet 1996).

Deux techniques fondamentales sont utilisées pour traiter les minerais : **la pyrométallurgie** et **l'hydrométallurgie**, qui s'appliquent respectivement aux minerais plus concentrés et moins concentrés. La Figure 3 représente un schéma général décrivant les principales méthodes d'extraction. Elles aboutissent à des produits finis comme les oxydes ou le ferronickel ou à des produits intermédiaires comme les mattes ou les concentrés, qui nécessitent une deuxième étape de transformation ou raffinage. Celle-ci repose sur des techniques de pyrométallurgie, vapométallurgie, électroraffinage, hydrométallurgie ou électrolyse.

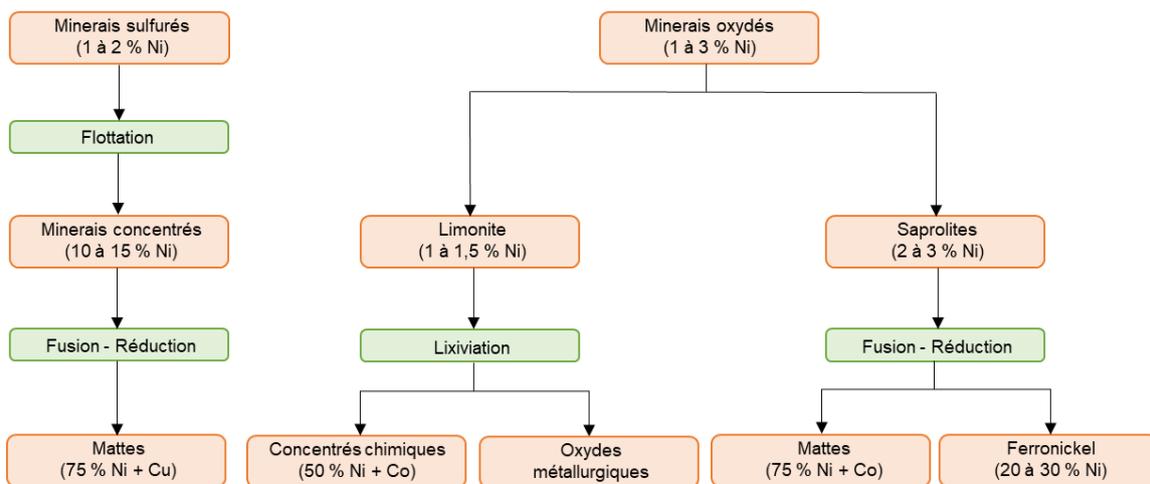


Figure 3 : Schéma général présentant les principales méthodes d'extraction métallurgiques des minerais de Ni

i. Exemples de technique d'exploitation d'un minerai sulfuré

Le procédé de l'usine canadienne de Copper Cliff (société INCO) traite les minerais sulfurés pour produire des oxydes de Ni et du Ni métal sous la forme de poudre et de pellets. Le procédé compte trois étapes d'élaboration :

- Préparation du minerai : le minerai est broyé et le sulfure de Fe éliminé par séparation magnétique et flottation. Cela permet de concentrer le minerai en Ni.
- Première étape de transformation métallurgique : il s'agit d'une étape pyrométallurgique. Le concentré mixte de Cu et Ni est fondu par fusion flash et enrichi en Ni par élimination du soufre dans des convertisseurs. La matte obtenue, une fois refroidie, est broyée. Le cuivre est éliminé par flottation, pour donner un concentré de Ni qui, une fois grillé, permet la production de Ni métal. Une partie de la matte broyée est envoyée vers une étape de raffinage pour aboutir à des produits finis de plus haute qualité.
- Deuxième étape de transformation métallurgique : elle est basée sur le procédé Mond, un raffinage par voie carbonyle. La matte concassée est mise en contact avec du monoxyde de carbone à 180 °C sous 6,9 MPa. Seuls le Fe et Ni forment des carbonyles volatils. Ils sont ensuite condensés puis séparés par distillation fractionnée.

Le $\text{Ni}(\text{CO})_4$ obtenu est décomposé à 200-300 °C pour produire du Ni de haute pureté sous la forme de poudre ou de pellets

Un schéma de ce procédé de production est présenté en Figure 4.

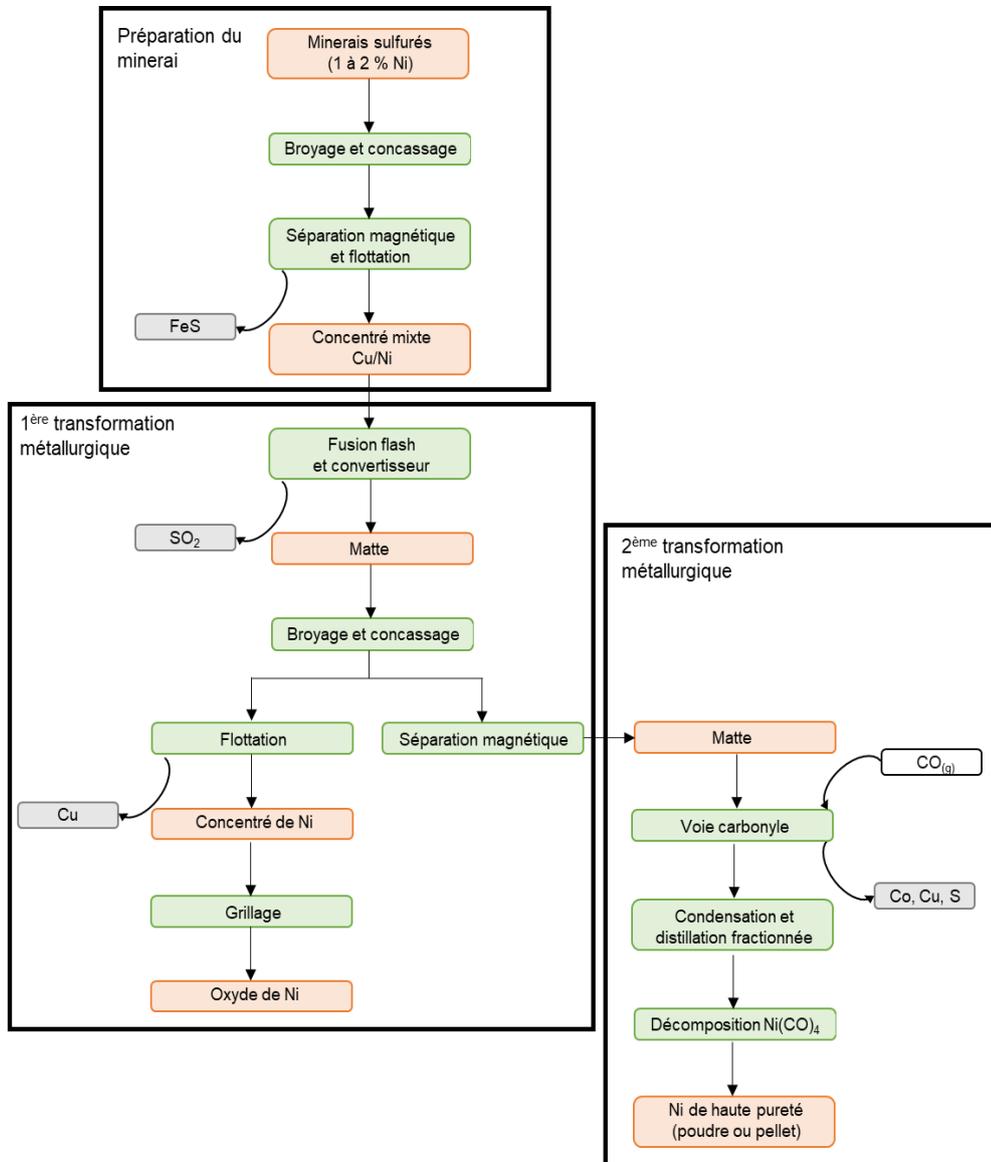


Figure 4 : Schéma d'un exemple de procédé pour traiter un minerai sulfuré de Ni (d'après Eramet, 1996)

ii. Exemple de technique d'exploitation d'un minerai oxydé

A Cuba, l'entreprise Cubaniquel en partenariat avec l'entreprise canadienne Sherritt International, traite un minerai oxydé par un procédé hydrométallurgique, le procédé de Moa, pour obtenir un concentré de sulfure mixte de Ni et Co, selon deux étapes :

- Préparation du minerai : les fractions les plus pauvres en Ni (serpentine) sont éliminées pour éviter une surconsommation d'acide. Le minerai est broyé et délité dans l'eau. La

pulpe est chauffée à 80 °C par la chaleur produite par une partie de l'installation de la deuxième étape.

- Procédé hydrométallurgique : la pulpe est lixiviée par une solution d'acide sulfurique concentrée à 250 °C et à 4 MPa. Après filtration, le pH du lixiviat est ajusté à 3 par ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Après filtration, H_2S gazeux est injecté pour précipiter Ni et Co sous forme de sulfure. La solution est filtrée pour obtenir un concentré mixte de Ni et Co.

Un schéma de ce procédé de production est présenté en Figure 5.

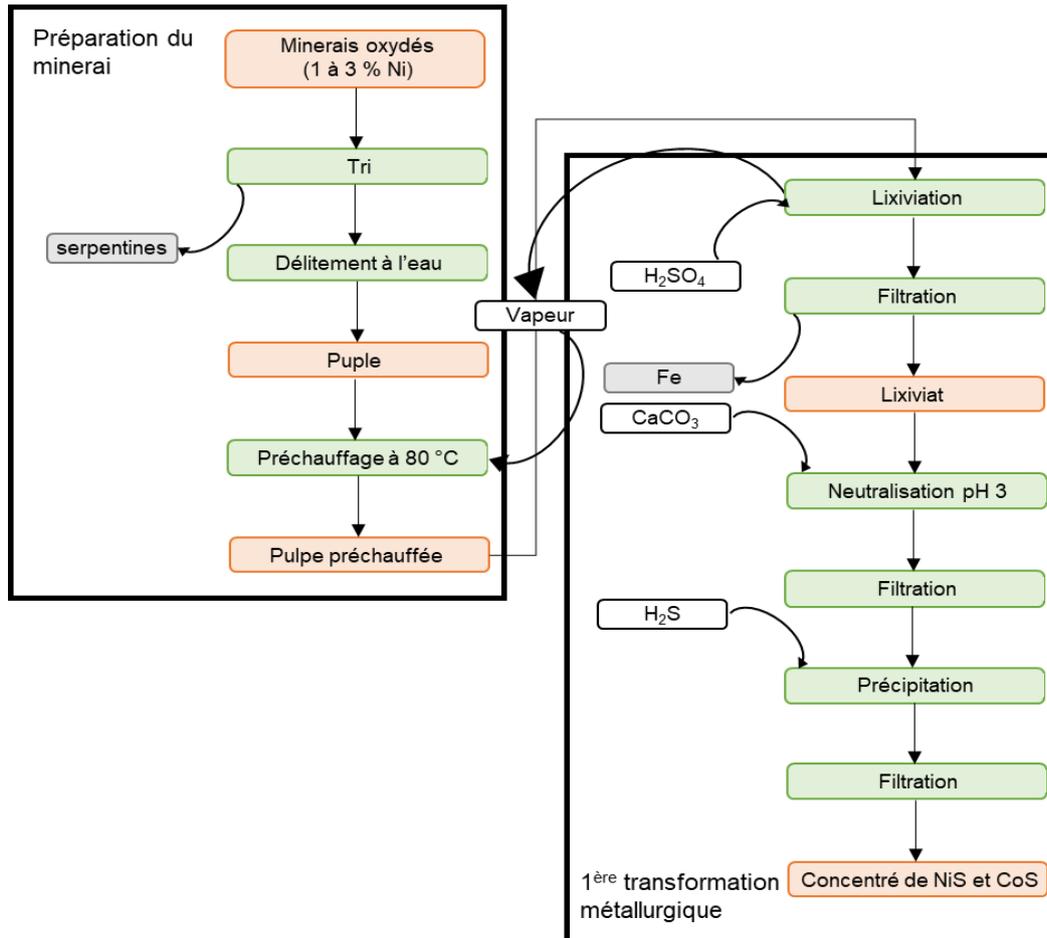


Figure 5 : Schéma d'un exemple de procédé pour traiter un minerai oxydé de Ni (d'après Eramet, 1996)

Ainsi, de nombreux procédés ont été développés pour extraire le Ni depuis les minerais sulfurés et oxydés. Cependant, ils ne sont pas adaptés pour des ressources en Ni de faible concentration (de l'ordre de 0,1 %).

3 Une nouvelle perspective de ressources : les sols de serpentine et les plantes hyperaccumulatrices

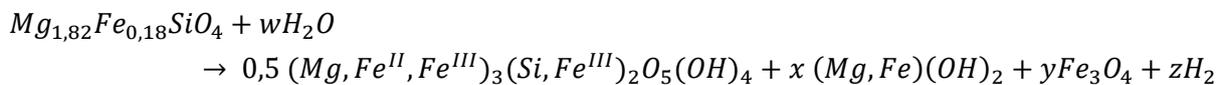
La consommation en Ni ne cesse d'augmenter dans le monde alors que ce métal est une ressource non renouvelable. C'est pourquoi de nombreux travaux de recherche sont engagés

pour trouver de nouvelles ressources. Le recyclage occupe une place importante dans cette thématique (Reck *et al.* 2008, Chagnes and Pospiech 2013, Hazotte *et al.* 2016) mais l'intérêt se porte aussi vers de nouvelles ressources, dites secondaires. Parmi elles, les sols de serpentine contiennent une forte teneur de Ni mais trop faibles néanmoins pour pouvoir être exploités au même titre que des minerais. Sur ces sols s'est développée une flore particulière, capable d'extraire le Ni. Dans ce paragraphe sont présentés les roches ultramafiques puis les sols de serpentines et les plantes hyperaccumulatrices de Ni.

3.1 Les roches ultramafiques et les sols de serpentine

Les roches ultramafiques ou ultrabasiqes sont des roches ignées qui contiennent peu de silice (moins de 45 %) et une grande quantité de minéraux riches en Fe et Mg, appelés minéraux mafiques, conférant à ces roches leur caractère basique (Wilson 1982, de Sequeira and da Silva 1992, Garnier 2008). Parmi elles, les péridotites sont composées d'olivine et de pyroxène, minéraux silicatés contenant du Fe et Mg (Le Bas and Streckeisen 1991). On les trouve à la surface des structures ophiolitiques, dont l'origine provient d'une collision entre les lithosphères océanique et continentale. Ces péridotites, lorsqu'elles sont altérées donnent lieu à la formation de serpentine. Un exemple de réaction de ce phénomène, appelé serpentinisation, est décrit par l'équation (1.1). Il correspond à l'hydrolyse de l'olivine présente dans les péridotites (Echevarria 2018).

Equation (1.1)



Les sols issus de l'altération des roches ultramafiques représentent 1 % de la surface terrestre. On les trouve notamment au Brésil, Cuba, Afrique, Nouvelle-Calédonie et dans les Balkans (Figure 6). Ils sont caractérisés par de fortes teneurs en magnésium (Mg) et fer (Fe) ainsi qu'en Ni, chrome (Cr) et cobalt (Co). Par contre, la teneur en nutriments (azote (N), phosphore (P) et potassium (K)) est faible (Proctor 1971).

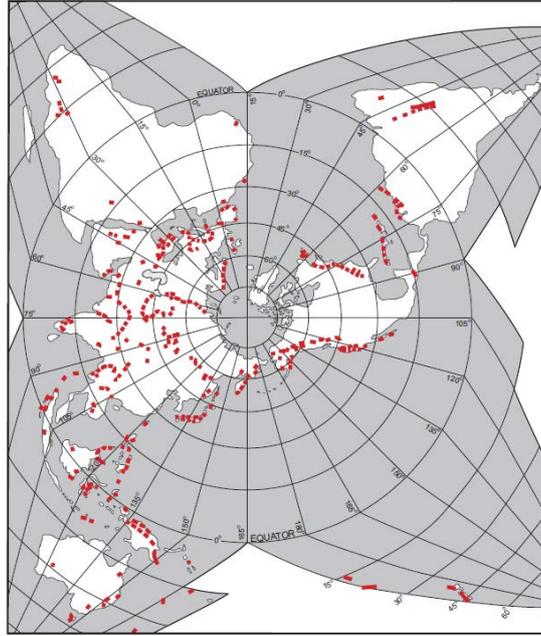


Figure 6 : Carte de la répartition des sols de serpentine (Oze et al. 2007)

3.2 La flore des sols de serpentine

Les sols de serpentines peuvent contenir entre 500 et 8 000 μg_{Ni} par $(\text{g}_{\text{matière sèche}})^{-1}$ (Proctor 1999, Ghaderian *et al.* 2007), ce qui les rend inexploitable pour un usage agricole. D'une manière générale, les plantes ne peuvent pas vivre sur des sols riches en métaux. Toutefois, certaines ont développé différents mécanismes pour s'adapter à ces conditions extrêmes. Ces mécanismes sont au nombre de trois (Figure 7) :

- Les plantes prélèvent le métal de sorte à ce que la concentration en métal dans la plante soit proportionnelle à celle disponible dans le sol, on parle alors de plantes indicatrices.
- Elles excluent le métal jusqu'à une certaine concentration dans le sol, au-delà de laquelle elles meurent.
- Elles hyperaccumulent le métal (Baker 1981).

Lorsque les plantes hyperaccumulent un métal, les mécanismes de gestion des métaux sont différents des plantes « normales ». En effet, pour qu'elles puissent vivre avec des concentrations si importantes dans leurs tissus (quelques pourcents massiques), les plantes ont dû développer de nouveaux mécanismes de transport, stockage et détoxification. Cette évolution des plantes est expliquée par deux hypothèses principales :

- la première, la plus soutenue, est que les plantes ont développé ce caractère dans le but de se protéger des herbivores (Jhee *et al.* 2006, Boyd 2007),

- la seconde est que les plantes ont dû se développer pour survivre et tolérer une teneur en métaux si importante en les stockant dans des organes d'activité physiologiques plus faibles (Boyd and Martens 1998).

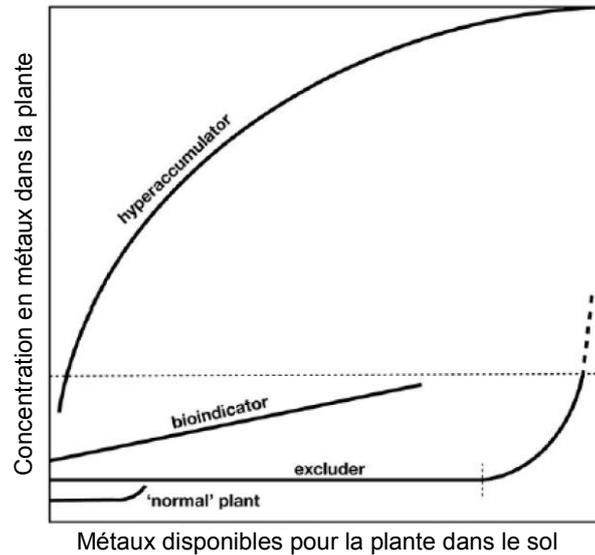


Figure 7 : Stratégies adoptées par les plantes face à la présence de métaux dans les sols (d'après Baker 1981)

3.3 Les plantes hyperaccumulatrices

Le terme de plante hyperaccumulatrice (HA) a été utilisé pour la première fois en 1976 (Jaffré *et al.* 1976). Elles contiennent 100 fois plus de métaux que des plantes dites normales. Le seuil d'hyperaccumulation est fonction de l'élément (Tableau 3). La plante est considérée comme hyperaccumulatrice lorsqu'au moins un spécimen dont au moins une partie contient plus de métal que le seuil d'hyperaccumulation (Reeves 1992).

Tableau 3 : Seuils d'hyperaccumulation en fonction des métaux et éléments (Baker and Brooks 1989)

Elément	Seuil d'hyperaccumulation (mg kg ⁻¹)
Mg, Zn	10
Co, Cu, Ni	1
Cd, Se	0,1

Avec plus de 450 espèces identifiées, Ni est le métal hyperaccumulé par le plus grand nombre de plantes (van der Ent *et al.* 2015a). La majeure partie appartient à la famille des *Brassicaceae*, mais on recense d'autres plantes, herbacées ou ligneuses. Quelques exemples de HA de Ni sont listés dans le Tableau 4 avec des photos en Figure 8. Des expéditions botaniques menées actuellement et l'analyse de collections d'herbiers donnent lieu à la découverte de nouveaux hyperaccumulateurs (van der Ent *et al.* 2013b, van der Ent *et al.* 2015c).

Tableau 4 : Exemples de HA de Ni avec leur famille respective

Plantes	Famille
<i>Alyssum murale</i> (<i>Odontarrhena muralis</i>) <i>Leptoplax emarginata</i> <i>Noccaea caerulescens</i>	<i>Brassicaceae</i>
<i>Bherkeya coddii</i>	<i>Asteraceae</i>
<i>Rinorea bengalensis</i>	<i>Violaceae</i>
<i>Phyllanthus securinegoides</i>	<i>Phyllanthaceae</i>



Figure 8 : Photographies de quelques hyperaccumulateurs de Ni

La concentration en Ni la plus élevée a été mesurée dans un arbre de 10 m de haut en Nouvelle-Calédonie, *Serbetia acuminata*, de la famille des *Sapotaceae*. Son latex contenait 26 % de Ni (Jaffré *et al.* 1976). Hormis ce cas extrême, les concentrations en Ni dans les HA sont comprises entre 0,1 et 4 % par rapport à la masse sèche de la plante (Reeves *et al.* 1980, Reeves *et al.* 1983, Reeves and Baker 1984, Morrey *et al.* 1989, Reeves *et al.* 1999, Bani *et al.* 2010, Zhang *et al.* 2014, van der Ent and Mulligan 2015, Rue 2017).

3.4 Les mécanismes de l'hyperaccumulation

Le schéma présenté en Figure 9 montre le principe de la phytoextraction :

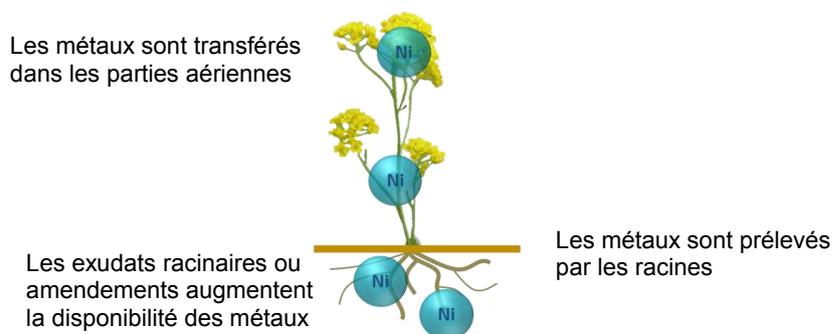


Figure 9 : Schéma représentant le principe de la phytoextraction

La concentration en métal hyperaccumulé par la plante n'est pas directement liée à la concentration en métal dans le sol. En effet, pour que le métal soit prélevé, il faut qu'il soit mobile et biodisponible, c'est-à-dire capable d'être assimilé par la plante. La mobilité et la biodisponibilité augmentent sous l'action des exsudats racinaires, composés de sidérophores et d'acides carboxyliques (Wenzel *et al.* 2003, Massoura *et al.* 2005). Elles sont aussi augmentées par l'action des microorganismes de la rhizosphère (Whiting *et al.* 2001, Lucisine *et al.* 2014, Lopez *et al.* 2017). Pour passer du sol aux racines, dans les membranes racinaires, le Ni a besoin de transporteurs transmembranaires. Leur synthèse par les hyperaccumulateurs a été mise en évidence par la surexpression de certains gènes encodant pour ces derniers, comparé à des plantes non hyperaccumulatrices (Rascio and Navari-Izzo 2011).

Une fois dans les racines, le métal est transloqué vers les parties aériennes (Verbruggen *et al.* 2008, Krämer 2010). Pour cela, une fois dans le cytoplasme des cellules de racine, le métal sous forme ionique est complexé par des ligands organiques et des acides aminés pour limiter sa précipitation (Haydon and Cobbett 2007). La nature des complexants fait encore l'objet de discussion. Lorsque le Ni est transloqué des racines vers les parties aériennes, il est complexé par l'histidine dans le xylème. Il a en effet été montré que la concentration en histidine de l'hyperaccumulateur *A. lesbiacum* était nettement supérieure à celle du non hyperaccumulateur *Brassica juncea* (Krämer *et al.* 1996, Kerkeb and Krämer 2003). Cette chélation pourrait supprimer son transport vers les vacuoles racinaires et favoriser son transport par le xylème. La spéciation de Ni dans le xylème a été étudiée à de nombreuses reprises. Les auteurs s'accordent pour dire que la majorité du Ni est sous forme d'ion hydraté libre 48 % (Alves *et al.* 2011). Le reste est complexé par des acides aminés (histidine, glutamine) et des carboxylates à faible poids moléculaire (citrate et malate) (Krämer *et al.* 1996, Alves *et al.* 2011). La part de Ni complexé par chacun des chélateurs n'a pas été clairement établie. Centofanti *et al.* (2013) trouvent par exemple que la proportion de Ni complexé par l'histidine est de 25 % inférieure à celle annoncée par Krämer *et al.* (1996). Ce qui peut être affirmé, c'est que les concentrations en chélateurs sont inférieures à celle en Ni, et qu'une grande partie est sous forme libre. Le mécanisme principal responsable du transport du Ni provient de la transpiration foliaire (Centofanti *et al.* 2012). Ce mécanisme consiste à puiser depuis le sol l'eau qui a été évacuée par évaporation.

Le Ni est ensuite stocké dans les feuilles et dans les fleurs puis dans les graines. Il est retenu dans les parties n'interférant pas avec le métabolisme de la plante. Il s'agit par exemple des vacuoles pour le genre *Alyssum* (Küpfer *et al.* 2001, Broadhurst *et al.* 2004a) ou le mésophylle spongieux pour *Rinorea bengalensis* (van der Ent *et al.* 2017). Un schéma d'une coupe de feuille est présenté en Figure 10 pour identifier ces différentes parties. Afin d'inhiber la toxicité du métal, il est cette fois-ci totalement complexé par des acides carboxyliques à faible poids moléculaire. Les majoritaires sont l'acide citrique pour les espèces ligneuses et les acides maliques et malonique pour les herbacées (Lee *et al.* 1977, Lee *et al.* 1978, Callahan *et al.* 2006, Montargès-Pelletier *et al.* 2008, McNear Jr *et al.* 2010, van der Ent *et al.* 2017).

Ainsi, s'ils sont récoltés, les HA permettent d'extraire le métal à partir de ressources dont les concentrations sont trop faibles pour être exploitées *via* les filières traditionnelles de la métallurgie. Ces ressources sont constituées de sols minéralisés (sols ultramafiques) et de sols pollués par les activités anthropiques, comme d'anciens sites miniers ou industriels.

Depuis une trentaine d'années, l'utilisation de ces plantes pour la dépollution des sols a été largement étudiée : la phytoextraction constitue l'une des voies de la phytoremédiation (Salt *et al.* 1995, Ali *et al.* 2013). Toutefois, la phytoextraction est peu utilisée pour la dépollution, pour différentes raisons qui ne seront pas développées ici. En revanche, la phytoextraction est mise à profit pour valoriser certains métaux présents dans les sols.

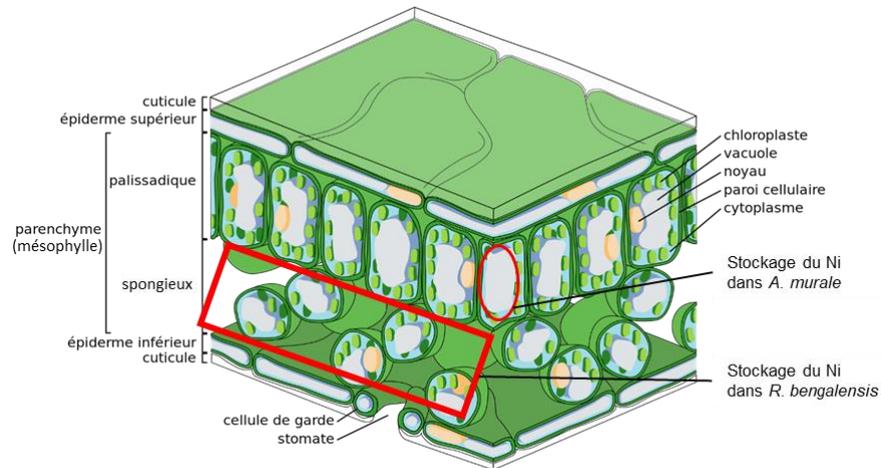


Figure 10 : Coupe d'une feuille (Wikipedia)

4 Développement d'une nouvelle voie d'exploitation : la filière agromine

Depuis 1983, les HA sont considérées comme une voie possible de remédiation de sols riches en métaux et comme une voie potentielle de récupération du Ni présent dans les sols (Chaney 1983). On parle alors de « phytomining » ou « phytomine ». En 2013, le terme d'agromine (« agromining ») a été proposé (Morel 2013). Il inclut la culture de HA dans l'objectif de récolter du métal « farming for metals » (van der Ent *et al.* 2015a) et le traitement de la biomasse pour produire des composés métalliques de haute valeur ajoutée, afin d'assurer la viabilité économique de la filière. L'agromine est une filière qui comporte :

- des procédés agronomiques, visant à sélectionner les meilleurs HA pour extraire un maximum de Ni et produire une quantité importante de biomasse,
- des procédés de transformation destinés à valoriser le métal par des approches innovantes à partir de ressources encore jamais exploitées.

Un schéma du concept de l'agromine est présenté en Figure 11.

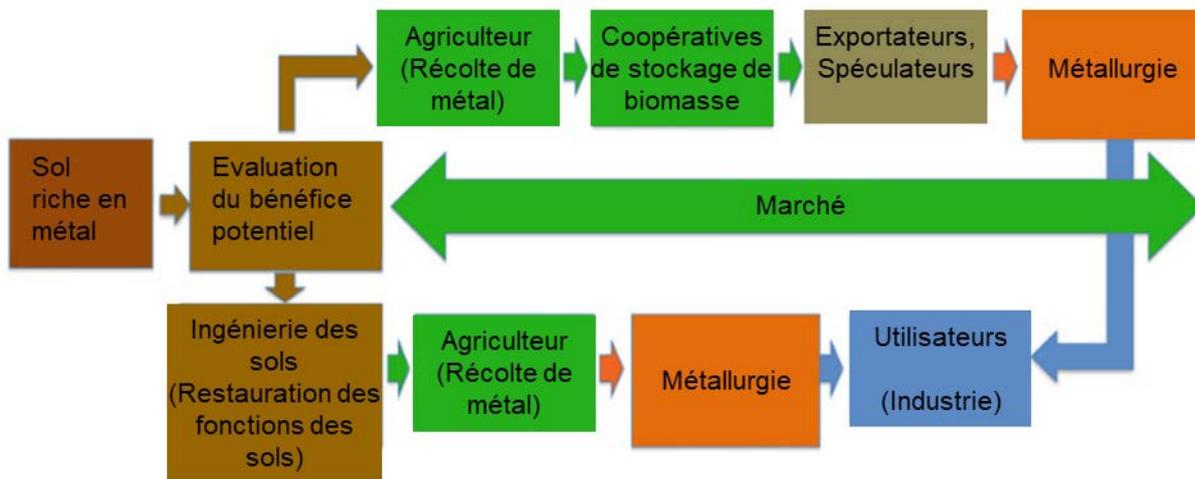


Figure 11 : Schéma du concept de l'agromine (Nkrumah et al. 2018)

Jusqu'à présent, l'agromine a essentiellement porté sur la valorisation du Ni principalement à partir de la plante *A. murale*, provenant de différentes régions du pourtour méditerranéen (Albanie, Grèce, Espagne) (Kidd and Monterroso 2005, Bani et al. 2009, Bani et al. 2013). Actuellement, des expérimentations (jusqu'à l'échelle de la parcelle) portent sur l'agromine du Ni à partir de plantes tropicales, provenant surtout de Malaisie (van der Ent et al. 2013b).

Dans la suite du paragraphe vont être présentés les procédés agronomiques puis hydrométallurgiques.

4.1 Procédés agronomiques

4.1.1 Sélection du meilleur HA

Les critères de sélection de l'hyperaccumulateur sont les suivants (Chaney et al. 2007, van der Ent et al. 2013a) :

- il doit extraire une quantité importante de Ni, autrement dit, le rendement en biomasse doit être élevée ET la concentration en Ni dans la plante également. On considère qu'elle doit être supérieure à 1%, on parle alors de nickelophores, pour assurer la viabilité économique de la filière,
- il doit atteindre « rapidement » le stade de floraison, stade où la plante est la plus chargée en Ni.

D'autres conditions sont en cours de définition. On sait par exemple qu'il faut éviter une concentration en chlore trop élevée si la plante est destinée à être brûlée, car cela provoque des problèmes de corrosion des matériaux des chaudières.

Les conditions de quantité élevée de biomasse et de forte concentration en Ni sont parfois antagonistes. C'est pourquoi des indicateurs ont été définis pour évaluer l'efficacité de la phytoextraction (McGrath and Zhao 2003, Ghosh and Singh 2005, Yoon *et al.* 2006, Lebeau *et al.* 2008, Liu *et al.* 2011) :

- le facteur de bioconcentration : il mesure la capacité d'une plante à extraire et transloquer les métaux depuis le sol. Il se calcule par le rapport entre les concentrations dans les parties aériennes de la plante et celles dans le sol,
- le facteur de translocation : il mesure la capacité d'une plante à transloquer les métaux dans les parties aériennes. Il correspond au ratio entre les concentrations en métal dans les racines et dans les parties aériennes. Il doit au moins être égal à l'unité.

Il est préférable de sélectionner des plantes locales qui n'auront pas à s'adapter aux conditions climatiques du lieu de culture. Toutefois, il faut veiller à ne pas disséminer des plantes invasives.

Le Tableau 5 liste les espèces répondant à ces critères.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Tableau 5 : Liste d'hyperaccumulateurs de Ni répondant aux critères de faisabilité de la filière agromine (d'après (Nkrumah et al. 2016))

Espèces	Potentielle zone d'application	Origine	Hauteur (m)	Mode de culture	Ni (%) dans les parties aériennes	Références
<i>Alyssum</i> spp.	Région méditerranéenne	Europe du Sud et du Sud-Est, Turquie, Arménie, Iraq, Syrie	0,5-1	Herbe pérenne	1-2,5	(Reeves <i>et al.</i> 1983, Brooks <i>et al.</i> 1998)
<i>Leptoplax</i> spp.	Région méditerranéenne	Grèce	1-1,5	Herbe pérenne	1-3,5	(Reeves <i>et al.</i> 1980)
<i>Bornmuellera</i> spp.	Région méditerranéenne	Grèce, Albanie, Turquie	0,3-0,5	Herbe pérenne	1-3	(Reeves <i>et al.</i> 1983)
<i>Buxus</i> spp.	Amérique centrale tropicale	Cuba	0,3-12	Arbuste ligneux	1-2,5	(Reeves <i>et al.</i> 1996)
<i>Leucocroton</i> spp.	Amérique centrale tropicale	Cuba	1-3,3	Arbuste ligneux	1-2,7	(Baker <i>et al.</i> 1992)
<i>Phyllanthus</i> spp.	Région pacifique-asiatique tropicale	Asie du Sud-Est et Amérique centrale	1-6	Arbuste ligneux	2-6	(Baker <i>et al.</i> 1992, van der Ent <i>et al.</i> 2015b)
<i>Rinorea bengalensis</i> spp.	Région pacifique-asiatique tropicale	Asie du Sud-Est	5-20	Arbuste ligneux	1-2,7	(Brooks and Wither 1977)
<i>Berkheyia coddii</i>	Afrique du Sud	Afrique du Sud, Zimbabwe	1-2	Herbe pérenne	1,1	(Morrey <i>et al.</i> 1989)
<i>Pearsonia metallifera</i>	Afrique du Sud	Zimbabwe	0,35-1,5	Herbe pérenne	1,4	(Wild 1974)

4.1.2 Culture de l'HA sélectionné

L'optimisation de la culture de l'HA sélectionné doit permettre de répondre aux critères de sélection définis précédemment pour une culture des plantes à grande échelle (Li *et al.* 2003, Bani *et al.* 2007, Nkrumah *et al.* 2016). Les choix agronomiques présentés ici concernent principalement la culture d'*A. murale* en milieu tempéré, qui fait l'objet de ce travail.

i. Mode de plantation des HA

Différents modes de plantation sont possibles pour les herbacées : le semis ou le repiquage. Comme les plantes seront entièrement récoltées une à deux fois par an, il faut les réimplanter. Le repiquage demande plus de temps mais assure une meilleure production de biomasse ainsi qu'une plus grande chance de survie (Kanso 2016). Une densité de 4 plants par m² est recommandé (Bani *et al.* 2015b).

Pour les arbres, une densité de 4 arbres dans 10 m² après avoir été semés et élevés un an en serre est recommandé (Losfeld *et al.* 2015). La récolte de Ni se fait par taillis à courte rotation, assurant une production de biomasse importante (Nkrumah *et al.* 2016).

ii. Utilisation de fertilisants minéraux (NPK)

Les sols sur lesquels sont cultivés les HA sont caractérisés par de faible teneur en N, P, K. L'utilisation de fertilisants minéraux permet de compenser ce manque pour maximiser la croissance de la plante et la quantité de Ni extrait (Álvarez-López *et al.* 2016). L'utilisation de fertilisants minéraux a permis d'extraire plus de 100 kg_{Ni} ha⁻¹ par *A. murale* sur des sols de serpentine (Bani *et al.* 2015a).

iii. Ajout de calcium et de soufre

Le calcium (Ca) et le soufre (S) sont des macronutriments dont la plante a besoin pour se développer. Ca est un composant de la paroi cellulaire des plantes il est donc nécessaire à sa croissance. Malgré sa faible concentration dans les sols ultramafiques, il est bien extrait et accumulé par *A. murale* (Broadhurst *et al.* 2004b). Cependant, la quantité de Ca phytodisponible pourrait diminuer au cours des récoltes et, dans ce cas, un amendement pourrait être favorable pour la culture des plantes (Chaney *et al.* 2007, Bani *et al.* 2015a).

Le soufre (S) est un élément particulièrement présent dans les plantes de la famille des *Brassicaceae*, particulièrement dans les acides aminés, et joue un rôle dans leur métabolisme. De plus, le S pourrait avoir un impact sur la tolérance de Ni. Il a été retrouvé dans les vacuoles de plante de genre *Noccaea*, où il joue le rôle de contre-ion lors du stockage de Ni (Broadhurst *et al.* 2009).

iv. Apport de matière organique

L'apport de la matière organique n'a pas montré d'effet remarquable sur la concentration en Ni extrait à partir de sols ultramafiques comparé à l'utilisation de fertilisant NPK (Álvarez-López *et al.* 2016, Broadhurst and Chaney 2016). Il a un impact positif sur la production de biomasse, ce qui permet d'extraire légèrement plus de Ni mais diminue la part de Ni phytodisponible dans

le sol (Álvarez-López *et al.* 2016). Cependant sur des sols de stérile minier ou des sols construits à partir de déchets industriels l'apport de matière organique est indispensable pour rendre le sol fertile (Séré *et al.* 2008).

v. *Optimisation du pH*

Le pH doit également être optimisé. Sur un sol dont le pH est trop acide, proche de 4, les plantes ne pourront pas se développer (Alvarenga *et al.* 2009). Cependant à pH trop basique, le Ni devient moins mobile et donc moins phytodisponible (Rue 2017). Ainsi, le pH est à optimiser pour permettre le développement des plantes sans trop immobiliser les métaux. une forte concentration en Ni dans *A. murale* a par exemple était observée pour une plante cultivée sur un sol à pH 6,5 (Chaney *et al.* 2007). Enfin, le pH est ajusté par ajout de CaCO₃ il faut donc bien contrôler cet apport car le Ca ajouté pourrait rentrer en compétition avec l'extraction de Ni (Robinson *et al.* 1999).

vi. *Inoculation de bactéries*

La communauté microbienne de la rhizosphère des HA est différente des non-HA (Lopez *et al.* 2018). Ces rhizobactéries sont appelées PGPR (plant growth promoting rhizobacteria). Elles rendent le sol moins toxique par la production de sidérophores par exemple pour complexer et solubiliser Ni dans la rhizosphère mais permettent aussi d'augmenter la disponibilité des nutriments (Abou-Shanab *et al.* 2003, Cabello-Conejo *et al.* 2014, Benizri and Kidd 2018). Il a été observé une corrélation entre la concentration de Ni disponible et la diversité de la communauté bactérienne de la rhizosphère (Lopez *et al.* 2017).

Certaines souches de ces bactéries ont été isolées de la rhizosphère d'*A. murale* et inoculées dans des semis de cette même plante en pots. Des semis non inoculés ont été utilisés comme contrôle. L'inoculation a permis d'augmenter de 40 % la phytoextraction de Ni. La concentration en Ni de la plante n'est que faiblement augmentée c'est grâce à l'augmentation de la biomasse produite que les quantités de Ni extrait ont été augmentées (Abou-Shanab *et al.* 2006, Durand *et al.* 2016).

4.1.3 *Plantation et récolte*

La méthode de plantation et de récolte dépend fortement de l'espèce considérée. Pour *A. murale*, des semis peuvent être effectués sous serre et plantés à la densité souhaitée à la saison des pluies. La « récolte de Ni » pourra ensuite se faire à la saison sèche, au stade de la floraison de la plante, et la biomasse pourra être mise à sécher au soleil en plein champ. La récolte peut se faire manuellement ou mécaniquement. Pour les arbres tropicaux, il s'agit de récupérer les feuilles des arbres avant qu'elles ne tombent au sol comme cela peut se faire pour les cultures thé et de tabac (Nkrumah *et al.* 2018).

Un récapitulatif de l'ensemble des pratiques agricoles étudiées pour optimiser la « culture de Ni » est présenté dans le Tableau 6.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Tableau 6 : Résumé des pratiques agricoles considérées dans l'agronomie d'HA dans le cadre de la filière agromine

Pratiques agricoles	Espèce	Essais en pot / essai sur le terrain	Localisation	Substrat	Effet sur l'extraction de Ni	Références
Fertilisants (NPK)	<i>A. bertolonii</i> , <i>B. coddii</i> , <i>Streptanthus polygaloides</i> , <i>A. murale</i> , <i>A. serpyllifolium</i> ssp. <i>Lusitanicum</i> , <i>A. serpyllifolium</i> ssp. <i>malacitanum</i> ,	Essais en pot et à l'échelle du terrain	Italie, N ^{elle} Zélande, Albanie, Espagne	Sols ultramafiques mélange d'écorce et de broyat de roche de serpentine	Positif par augmentation de la quantité de biomasse	(Robinson <i>et al.</i> 1997a, Robinson <i>et al.</i> 1997b, Bennett <i>et al.</i> 1998, Bani <i>et al.</i> 2015a, Álvarez-López <i>et al.</i> 2016)
Ajout de S	<i>B. coddii</i>	Essais en pot	N ^{elle} Zélande	Mélange de pierre ponce et sols ultramafique	Positif par augmentation de la phytodisponibilité	(Robinson <i>et al.</i> 1999)
Régulation du pH	<i>A. murale</i> , <i>A. corsicum</i>	Essais en pot	Canada	Sol contaminé en Ni par une raffinerie	Positif alors que la part de Ni phytodisponible diminue	(Li <i>et al.</i> 2003, Kukier <i>et al.</i> 2004)
Nature du substrat	<i>L. emarginata</i> , <i>B. tymphae</i> , <i>T. caerulescens</i> , <i>A. murale</i>	Essais en pots	France	Sols ultramafiques, sol acide calcaire	Positif par augmentation de la phytodisponibilité	(Chardot <i>et al.</i> 2005)
Inoculation de bactérie	<i>A. murale</i> , <i>N. tymphae</i> , <i>B. tymphae</i>	Essais en pots	Etats-Unis	Sols ultramafiques	Positif par augmentation de la quantité de biomasse	(Abou-Shanab <i>et al.</i> 2006, Durand <i>et al.</i> 2016)
Densité de plantes	<i>A. murale</i>	Essais à l'échelle du terrain	Albanie	Sols ultramafiques	Positif lorsque l'optimum de densité est trouvé	(Bani <i>et al.</i> 2015b)
Amendements de matière organique	<i>A. serpyllifolium</i> ssp. <i>Lusitanicum</i> , <i>A. serpyllifolium</i> ssp. <i>malacitanum</i> , <i>A. bertolonii</i> , <i>N. goesingense</i>	Essais en pots	Espagne	Sols ultramafiques	Positif par augmentation de la quantité de biomasse malgré une diminution de la concentration en Ni	(Kidd <i>et al.</i> 2015, Álvarez-López <i>et al.</i> 2016)

4.2 Procédés de récupération du Ni à partir de la biomasse

4.2.1 Présentation générale

Les recherches sur la récupération des métaux à partir de plantes concernent essentiellement le Ni, mais elles se développent aussi pour d'autres métaux et éléments comme l'or (Au), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le manganèse (Mn) et les terres rares. Les procédés développés dépendent de la composition des plantes et de la physico-chimie du système considéré. L'objectif est généralement d'arriver à assurer la faisabilité de la filière, ce qui peut être obtenu :

- via des procédés « simples » et peu coûteux traitant de grandes quantités de biomasse pour produire des composés de « faible valeur » (par exemple du Ni métal),
- ou via des procédés plus complexes et coûteux mais permettant d'arriver à des produits de grande pureté, à haute valeur ajoutée.

Assez tôt, des calculs de la quantité nécessaire de biomasse en fonction de la valeur du métal et de la concentration dans la plante ont été effectués, en vue de gagner au moins 500 USD par hectare cultivé (Brooks and Robinson 1998). Ces valeurs dépendent forcément du marché (London Metal Exchange) mais donnent un ordre d'idée des performances à atteindre quant à la phytoextraction des métaux.

Les procédés permettant la récupération du Ni sont présentés dans le paragraphe suivant, on donne ici quelques exemples de valorisation d'autres métaux ou éléments.

Concernant l'or : l'or se trouve à l'état dispersé dans les sols des stériles miniers au voisinage des exploitations, qui sont de petite taille. L'or est peu biodisponible et sa phytoextraction demande l'ajout de complexants comme l'EDTA (Anderson *et al.* 1998). Les plantes utilisées sont des plantes natives de la région considérée (comme le tabac). La concentration dans les plantes est de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g g}^{-1}$. La biomasse est ensuite brûlée et les cendres peuvent être traitées par différentes voies. Les travaux les plus récents décrivent un procédé pyrométallurgique rustique (mis en œuvre sur site) utilisant du borax et de l'argent pour collecter l'or (Krisnayanti *et al.* 2016). Des études économiques ont démontré l'intérêt de la récupération de l'or, en raison de sa valeur.

Différents métaux peuvent être récupérés pour fabriquer des catalyseurs, souvent multimétalliques. Par exemple, des catalyseurs au Ni ont été produits à partir de deux HA différents *Psychotria douarrei* et *Geissois pruinosa*. Les plantes sont incinérées et les cendres obtenues sont lixiviées avec HCl. Le lixiviat obtenu est ensuite déposé sur de la montmorillonite K10 pour produire des acides de Lewis catalyseurs. Leurs propriétés de catalyseurs ont été comparées à celle de NiCl_2 et le catalyseur valorisé à partir de *Psychotria douarrei* montre des résultats très proches et très encourageants (Losfeld *et al.* 2012, Grison *et al.* 2013). Ce procédé a été transposé à deux hyperaccumulateurs de Zn, *Nocceae caerulea* et *Anthyllis vulneria* (Escande *et al.* 2014), ainsi qu'à un hyperaccumulateur de Mn *Grevillea exul ssp rubiginosa* (Escande *et al.* 2015) et a donné de très bons résultats. Ces

catalyseurs permettent de mettre en œuvre des réactions en chimie organique dans des conditions plus « vertes ».

La valorisation d'autres métaux a été étudiée à l'échelle du laboratoire, comme la séparation et la récupération du Cd et Zn à partir de cendres de *Noccaea caerulescens* par cémentation (Hazotte *et al.* 2017) ou la récupération de terres rares à partir de *Dicranopteris dichotoma* par lixiviation de la plante, suivie d'une purification par échange d'ions (Chour *et al.* 2018).

4.2.2 Exemple détaillé de la valorisation de Ni

Etant donné l'abondance des HA de Ni, c'est pour ce métal que les recherches sur la récupération et la valorisation sont les plus avancées. La plante la plus étudiée jusqu'à présent est *A. murale* dont les concentrations en Ni sont comprises entre 0,5 à 2 % de Ni (Reeves *et al.* 1983, Barbaroux *et al.* 2012, Zhang *et al.* 2014, Guilpain *et al.* 2018). Pour ce qui concerne ce travail, la plante est cultivée en Albanie à Progradec, près du lac Ohrid, récoltée au stade de la floraison et séchée au champ (Bani *et al.* 2007).

Les parties aériennes de la plantes sont la tige (50 à 65 % massique), les feuilles (12 à 40 % massique), les fleurs (5 à 22 % massique) et potentiellement les graines, en fonction du moment de la récolte (10 % massique) (Zhang *et al.* 2014). Les feuilles sont les organes où la concentration en Ni est la plus élevée entre 8 et 15 mg_{Ni} (g plantes sèches)⁻¹. Les fleurs sont le deuxième réservoir de Ni, avec entre 7 et 11 mg_{Ni} (g plantes sèches)⁻¹ et les tiges sont les parties les moins concentrées avec une teneur en Ni comprise entre 2 et 5 mg_{Ni} (g plantes sèches)⁻¹ (Zhang *et al.* 2014). Lorsqu'elles sont présentes, les graines contiennent aussi une quantité importante de Ni, environ 10 mg_{Ni} (g plantes sèches)⁻¹ (Barbaroux *et al.* 2009). Il peut paraître plus intéressant de ne travailler qu'avec les organes les plus concentrés (feuilles et fleurs) mais les tiges représentent une fraction significative de la masse et la séparation des différentes parties de la plante serait difficile à grande échelle. Aussi a-t-il été choisi de travailler avec la totalité des parties aériennes.

Trois voies distinctes existent pour valoriser le métal : par pyrométallurgie, par hydrométallurgie à partir des cendres et par hydrométallurgie à partir de la plante directement (Figure 12).

La première voie a été peu étudiée, elle a fait l'objet d'une démonstration non quantitative (Li *et al.* 2003) : les plantes séchées ont été directement traitées à haute température dans un four produisant du ferronickel (32 % de Ni). Ce procédé n'a pas été optimisé car la plante contient beaucoup d'impuretés, différentes de celle d'un minerai, et il est difficile d'obtenir un ferronickel de bonne qualité. De plus, en raison des cycles de récoltes des plantes, il est difficile d'assurer un approvisionnement continu du four ce qui met en déficit économique c'est voie (Brooks and Robinson 1998). Cette voie n'a pas été poursuivie.

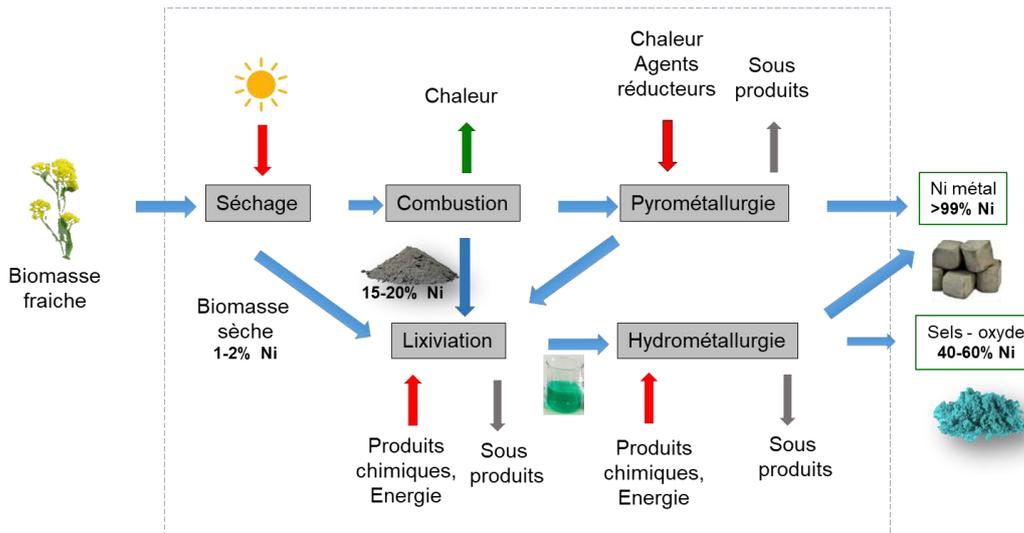


Figure 12 : Schéma présentant les trois voies pour valoriser le métal depuis la plante (d'après Simonnot et al. 2018)

4.2.3 Valorisation de Ni depuis les plantes par la voie hydrométallurgique

i. A partir des cendres de *A. murale*

- Combustion

Une fois sèche, la totalité de la plante est broyée puis brûlée. L'étape de combustion a été largement étudiée à l'échelle du laboratoire (Li *et al.* 2003, Sas-Nowosielska *et al.* 2004, Keller *et al.* 2005, Barbaroux *et al.* 2012, Zhang *et al.* 2014). Les enjeux sont tout d'abord de diminuer le volume de matière à transporter. Le facteur de perte de masse est d'environ 15, ce qui permet de concentrer le Ni de 1-2 % à 10-20 %. Les cendres contiennent aussi d'autres métaux comme du K ($126-128 \text{ g (kg}_{\text{cendres}})^{-1}$), du Ca ($131-172 \text{ g (kg}_{\text{cendres}})^{-1}$), du Mg ($42-71 \text{ g (kg}_{\text{cendres}})^{-1}$) et du Fe ($1-3 \text{ g (kg}_{\text{cendres}})^{-1}$) (Zhang *et al.* 2014). Les formes minéralogiques majoritaires sont des oxydes (NiO, MgO) et des carbonates (K_2CO_3 , CaCO_3 et $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) (Simonnot *et al.* 2018).

La température et la durée de la combustion sont des paramètres à optimiser. Elles doivent être suffisantes pour dégrader toute la matière organique mais pas trop élevées pour éviter la volatilisation des métaux. Zhang *et al.* (2014) ont établi qu'une température de 550 °C pendant 3 h permettait d'obtenir une bonne qualité de cendres.

La production de cendres a aussi été étudiée à l'échelle pilote (Koppolu *et al.* 2004, Houzelot *et al.* 2017). A cette échelle, l'énergie dégagée par la chaleur de combustion doit être récupérée. C'est pourquoi les plantes sont brûlées dans une chaudière avec une alimentation en continu permettant de brûler $7 \text{ kg}_{\text{plante}} \text{ h}^{-1}$. Le but d'une chaudière est de produire de la chaleur et non des cendres. La chaudière utilisée pour ce travail (KWB), installée sur la station expérimentale du GISFI à Homécourt (www.gisfi.univ-lorraine.fr) se régule par rapport au taux d'oxygène dans les fumées de sortie et non par une température de consigne, ce qui a un impact sur la composition des cendres. Cependant, avec une température moyenne mesurée de 900 °C, une qualité satisfaisante de cendres a été obtenue (Houzelot *et al.* 2017).

- *Lixiviation des cendres*

Le procédé commence par le lavage des cendres avec de l'eau pour éliminer K et limiter la surconsommation d'acide lors du transfert du Ni, et des autres métaux, de la phase solide vers la phase liquide. La lixiviation peut être effectuée à l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ce dernier présentant les avantages d'être moins cher, moins corrosif et moins volatil (Barbaroux *et al.* 2012, Losfeld *et al.* 2012). Le transfert presque complet de Ni a été obtenu avec les paramètres suivants : lixiviation à 95 °C avec une solution d'H₂SO₄ à 2 M pendant 2 h (Zhang *et al.* 2016). Le lixiviat est ensuite purifié pour obtenir le produit ciblé. Dans l'exemple de la synthèse d'un sel double d'ammonium et de sulfate de Ni (ANSH), il est neutralisé par ajout de Ca(OH)₂ ce qui permet d'éliminer le Fe en solution sous forme d'hydroxyde. Mg est précipité sous forme de MgF₂ par ajout de NaF. Enfin, ANSH est précipité avec une pureté supérieure à 99 % par ajout de (NH₄)₂SO₄ (Barbaroux *et al.* 2012, Zhang *et al.* 2016). Ce procédé a été optimisé à l'échelle laboratoire et développé à l'échelle pilote.

ii. *A partir de la plante directement*

- *Extraction à l'acide sulfurique*

Il est possible d'extraire directement Ni à partir d'*A. murale*. Barbaroux *et al.* (2009, 2011) ont lixivié des graines d'*A. murale* (taux de solide 15 %) avec une solution d'H₂SO₄ à 0,5 M à 90 °C pendant 2 h. Le procédé a permis d'extraire 99 % du Ni présent dans les graines (Barbaroux *et al.* 2009), mais des difficultés lors des étapes de purification ont été rencontrées. En effet, la forte présence de matière organique (MO) ([C_{org}] = 16 g L⁻¹ pour une concentration en Ni de 1 g L⁻¹) inhibe la récupération de Ni par des procédés classiques comme de la précipitation sélective ou l'électrodéposition. Les auteurs se sont donc orientés vers une extraction liquide-liquide, comme c'est souvent le cas en hydrométallurgie (Cote 2000), en utilisant du CYANEX 272. L'extraction a été efficace et le Ni a été récupéré sous la forme de métal par électrodéposition (Barbaroux *et al.* 2011). Ce procédé permet donc une valorisation du Ni extrait directement de la plante mais ne permet pas d'aboutir à un composé à haute valeur ajoutée. Le procédé est trop coûteux par rapport à la valeur du Ni métal, de plus, l'utilisation d'acide et de solvant organique lui confère un impact environnemental significatif.

- *Extraction à l'eau*

Zhang (2014) s'est ensuite orientée vers une voie d'extraction plus douce en cherchant à extraire le Ni avec de l'eau à ébullition. Différentes méthodes de chauffage ont été testées : ébullition simple, avec utilisation d'ultrasons et en autoclave. L'utilisation de l'autoclave (3 bar à 143 °C) a permis d'extraire 91 % du Ni mais aussi les autres métaux (Ca, Fe, K et Mg) et, là encore, une grande quantité de MO. Une partie de cette MO a été identifiée par la présence d'acides carboxyliques à faible poids moléculaire dont les majeurs étaient le malate, l'acétate et le citrate qui sont connus comme chélateurs du Ni dans *A. murale* (Montargès-Pelletier *et al.* 2008). Une étape de purification a été envisagée sous la forme de NiS par ajout de Na₂S car cet intermédiaire peut intégrer le procédé de synthèse de l'ANSH (Zhang 2014). La précipitation de NiS a eu lieu mais le précipité n'a pas pu être isolé car les particules formées étaient trop petites pour être récupérées par filtration ou centrifugation (Zhang 2014).

Deonarine *et al.* (2011) ont étudiés l'impact de la présence et de la nature de la MO sur la précipitation de particule de ZnS. La croissance des particules diminue d'un facteur 2, lorsque la concentration en MO augmente. La nature de la MO a une influence : si elle contient un plus grand nombre de groupements aromatiques, elle a un impact plus important sur la croissance des particules à cause de l'encombrement stérique occasionné. Les mécanismes responsables sont une adsorption de la MO à la surface des particules rendant leur surface négative et favorisant la répulsion plutôt que l'agrégation. Le même effet, et pour les mêmes raisons, a été observé lors de la précipitation de HgS en présence de matière organique (Ravichandran *et al.* 1999, Waples *et al.* 2005, Slowey 2010, Aiken *et al.* 2011).

4.2.4 Impact environnemental de l'agromine du Ni

Travailler à partir de plantes ne signifie pas qu'un procédé est « vert ». A l'heure actuelle, la seule méthode pour évaluer l'impact environnemental d'un procédé est l'analyse du cycle de vie (ACV). Cette méthode normée comprend quatre étapes (Norme ISO 14044 (2006)) :

- la définition du système et des objectifs de l'étude,
- l'inventaire des ressources et de l'énergie impliquée à toutes les étapes du procédé,
- l'analyse des impacts,
- la revue et les recommandations.

L'ACV de la filière agromine a été effectuée, dans le cas où la plante *A. murale* est cultivée en Albanie, traitée sur place (combustion et traitement des cendres) avec récupération de l'énergie (Rodrigues *et al.* 2016, Pons *et al.* 2018). Il a été démontré que cette filière avait de faibles impacts environnementaux, comparativement à l'exploitation minière traditionnelle. Les points de vigilance concernent la mise en œuvre d'une exploitation agricole (érosion du sol). Il est important de minimiser les transports et surtout de récupérer l'énergie.

5 Conclusions et perspectives

Ainsi, les ressources secondaires, comme les sols ultramafiques et les stériles miniers présentent un réel potentiel pour la valorisation du Ni qu'ils contiennent. L'utilisation de plantes hyperaccumulatrices permet d'extraire les métaux depuis ces sols et de les concentrer avant qu'ils ne soient récoltés. Les procédés agronomiques optimisés ont permis de produire une culture de plus de 100 kg_{Ni} ha⁻¹ avec l'HA *A. murale*. La plante est ensuite considérée comme une ressource à partir de laquelle le Ni doit être extrait. Un procédé hydrométallurgique a été développé, de l'échelle du laboratoire à celle du pilote, à partir des cendres de la plante pour produire des sels de Ni. Cette combustion permet d'éliminer la matière organique et de concentrer le métal mais soulève des verrous quant à la stabilité des cendres produites à cause du contrôle de la température, de la nature des gaz émis et de la nécessité de récupérer l'énergie dégagée.

C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse, il s'agit d'étudier l'extraction et la valorisation du Ni de la plante, sans l'étape de combustion. Les résultats préliminaires obtenus sur la lixiviation du Ni à partir de la biomasse d'*A. murale* montrent que cette étape n'est pas limitante, puisque

de très bons rendements ont déjà été obtenus. Toutefois la présence de matière organique à forte concentration rend la séparation difficile. L'idée directrice est de chercher à obtenir le Ni dans les mêmes formes chimiques que dans les tissus de la plante, autrement dit sans les détruire, mais en les séparant. Dans l'hypothèse où cette voie de valorisation est possible, ce travail va chercher à répondre aux questions suivantes :

- Est-il possible d'optimiser le rendement d'extraction de Ni depuis *A. murale* tout en utilisant des conditions « douces », c'est-à-dire en évitant l'utilisation de solvant organique, de températures élevées, d'acide concentré *etc.* ?
- Le procédé développé sera-t-il transposable à d'autres hyperaccumulateurs, et notamment en passant d'une espèce herbacée à une espèce ligneuse ?
- Quelle est la quantité et la composition de la MO présente dans le lixiviat et quelle est son influence sur la spéciation du Ni ?
- Est-il possible de développer un procédé pour séparer le Ni du lixiviat et sous quelles formes ? Est-il possible d'obtenir des carboxylates de Ni ?
- Le(s) procédé(s) proposés seront-ils plus intéressants du point de vue économique et environnemental que ceux qui comportent une étape de combustion ?

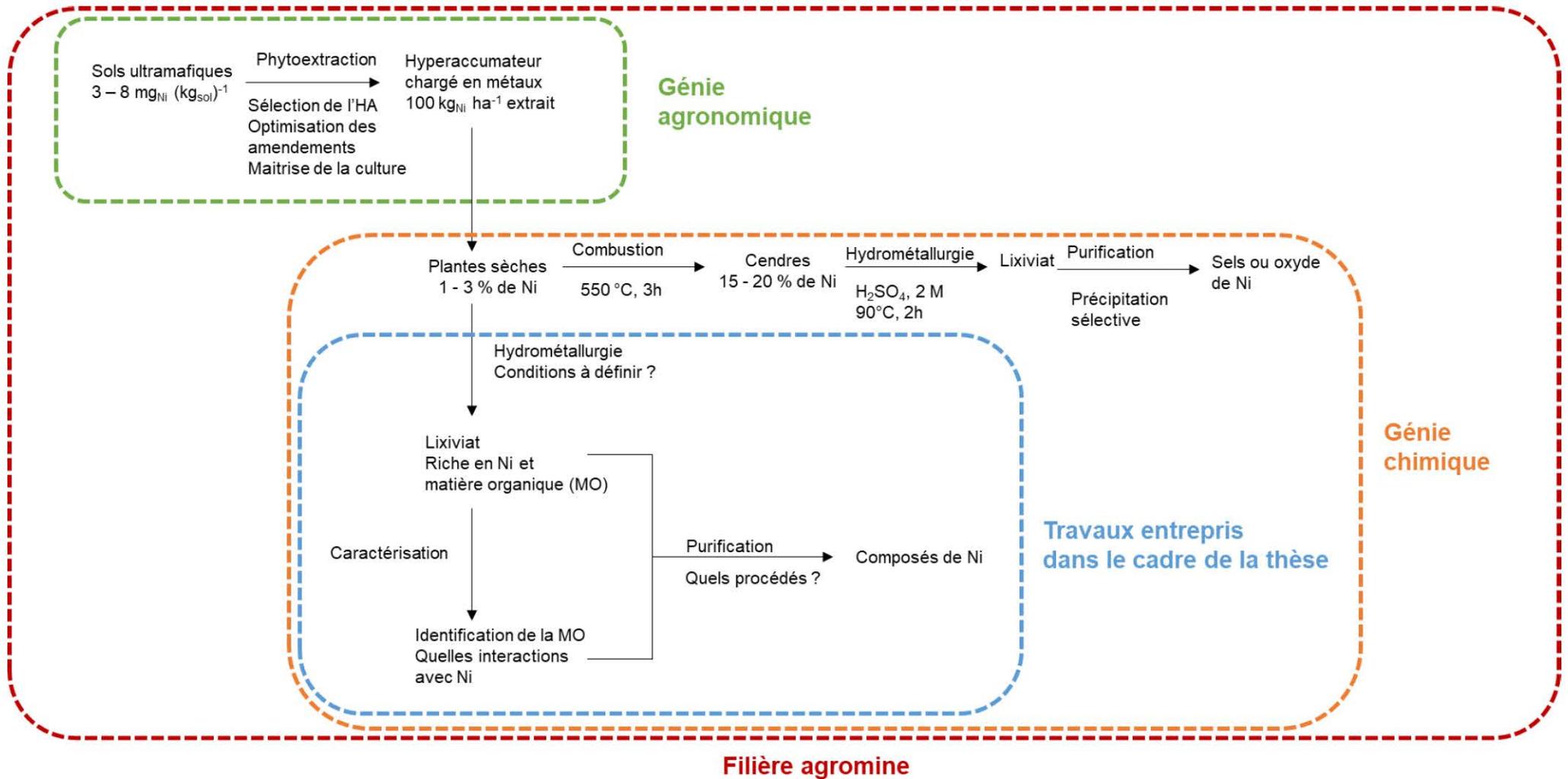


Figure 13 : Schéma présentant le contexte dans le lequel s'inscrivent les travaux de recherche de cette thèse

***Chapitre 2 : Caractérisation des plantes et lixiviation
du nickel***

1 Introduction

Ce chapitre a pour but de sélectionner l'HA de Ni présentant le meilleur potentiel quant à une extraction du métal dans des conditions peu impactantes pour l'environnement. Les plantes considérées appartiennent à deux familles différentes, l'une à la famille des *Brassicaceae*, *Alyssum murale* présente en région méditerranéenne et l'autre à la famille des *Violaceae*, *Rinorea bengalensis* qui se développe en Malaisie. Le travail débutera par une caractérisation des deux biomasses en terme de métaux contenus. Ensuite, des extractions avec de l'eau à température ambiante seront effectuées pour sélectionner le meilleur des deux candidats. Les critères permettant de sélectionner l'une des biomasses sont les suivants :

- obtenir un rendement d'extraction du Ni maximal,
- limiter l'extraction des autres composants,
- utiliser des réactifs et des conditions opératoires à faible impact environnemental *i.e.* travailler à faibles pression et température et limiter l'emploi de réactifs chimiques.

La suite du chapitre sera consacrée à optimiser l'extraction de Ni en terme de rendement mais aussi de concentration dans le lixiviat. Enfin, la matière organique (MO) présente dans le lixiviat sera analysée pour envisager des voies de récupération de Ni.

2 Matériels et méthodes

2.1 Description des hyperaccumulateurs de Ni

2.1.1 *Alyssum murale*

A. murale (Figure 14A), de la famille des *Brassicaceae*, a été cultivée en Albanie dans la région de Progradec. Les sols ultramafiques où poussent les plantes contiennent $3 \text{ à } 7 \text{ mg}_{\text{Ni}} (\text{kg}_{\text{sol sec}})^{-1}$ (Bani *et al.* 2010). Plusieurs centaines de kilogrammes de plantes ont été récoltés au stade de la floraison en juin 2015 et séchés au soleil au champ. La totalité de la plante (tiges, feuilles, fleurs et graines si présentes) a été broyée à 2 mm avec un broyeur industriel (Secomi) par lot de 500 kg. Les plantes ont été stockées au laboratoire à 20 °C. Avant chaque expérimentation, elles ont été séchées à 105 °C jusqu'à masse constante.

A



B



Figure 14 : Photographies des deux HA considérés. A : plant d'*A. murale* cultivé dans un champ en Albanie
B : branche d'un arbre de *R. bengalensis*, Malaisie

2.1.2 *Rinorea bengalensis*

R. bengalensis (Figure 14B), de la famille des *Violaceae*, est un arbre qui pousse en Malaisie, notamment à Bornéo dans la région de Sabah où les sols ultramafiques contiennent $3 \text{ mg}_{\text{Ni}} (\text{kg}_{\text{sol sec}})^{-1}$ (Galey *et al.* 2017). Quelques kilogrammes de feuilles ont été récoltés en mars 2017 et séchés au soleil. Certaines feuilles ramassées au sol, ont été lavées pour enlever la terre résiduelle. Une masse de 1 kg a été broyée à l'aide d'un moulin à café électrique (Seb type 8100) pour obtenir une granulométrie comprise entre 0,1 et 0,4 mm. La présence de morceaux de tiges dont la longueur peut atteindre quelques mm a aussi été observée. Dans le but d'homogénéiser les échantillons, les plantes broyées ont été mélangées à l'aide d'un mélangeur 3D (Turbula Wab, System Schatz). L'ensemble a été conservé à 20 °C. Avant chaque expérimentation les plantes ont été séchées à 105 °C jusqu'à obtenir une masse constante.

2.2 Lixiviations

2.2.1 Lixiviation en réacteur fermé d'*A. murale* et *R. bengalensis*

i. Cinétique de lixiviation de Ca, K, Mg, Ni, P et S

La cinétique de lixiviation des différents éléments a été suivie lors d'une expérience en réacteur fermé avec un rapport massique solide/liquide (S/L) de 4% où S est la masse de plante (g) et L la masse de liquide (g). Une masse de 40 g de plantes a été placée dans un bécher de 2 L avec 1000 mL d'eau ultra-pure sous agitation magnétique à 20 °C. Des prélèvements de 15 mL de surnageant ont été effectués toutes les 5 min pendant 30 min. La lixiviation a été conduite dans un grand volume pour que les prélèvements n'affectent pas significativement les caractéristiques du mélange. Les échantillons ont été filtrés sous vide à l'aide d'une pompe à vide, une fiole à vide et d'un entonnoir Büchner recouvert d'un filtre (diamètre 47 mm pour les prélèvements et 110 mm pour le lixiviat final) en cellulose régénérée (Whatman, Grade 40) avec une taille de pores de 8 μm . Les prélèvements ont ensuite été minéralisés et analysés par spectroscopie à émission de plasma induit (ICP-AES).

ii. Lixiviation à température ambiante (20 °C)

Deux ratios massiques S/L ont été considérés, 4 et 8 %. Une masse de 2 ou 4 g de plantes broyées a été introduite dans un bécher de 100 mL avec 50 mL d'eau ultra-pure. La lixiviation a duré 15 min sous agitation magnétique. La durée de la lixiviation a été fixée d'après les résultats du suivi de la cinétique. Pour les essais à 8 %, l'agitation a été amorcée à l'aide d'une baguette en verre pour immerger la totalité des plantes. Les phases solides et liquides ont ensuite été séparées par filtration sous vide comme décrit ci-dessus.

iii. Lixiviation à reflux

Les lixiviations à reflux ont été effectuées à un ratio S/L de 4 %. Pour cela, 2 g de plantes broyées ont été placés avec 50 mL d'eau ultra-pure dans un ballon de 100 mL, chauffé par un bain d'huile à 100 °C. L'extraction a été effectuée sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. La lixiviation a duré 15 min à partir du moment où le mélange était à reflux.

2.2.2 Lixiviation en colonne de laboratoire

i. Le montage expérimental

Le montage expérimental est présenté en Figure 15.

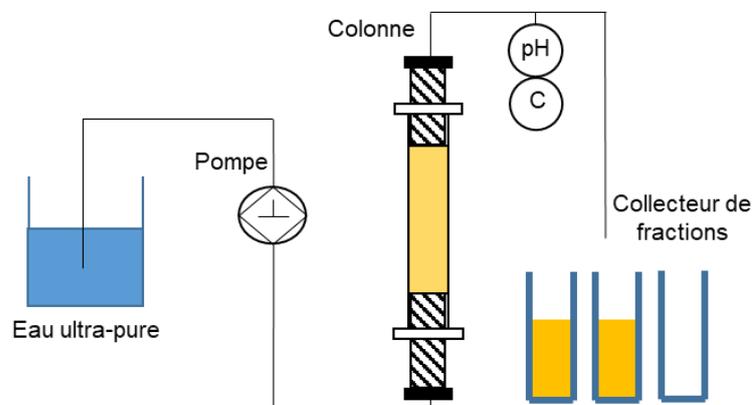


Figure 15 : Schéma du montage colonne permettant la lixiviation de Ni depuis *A. murale*

Il est composé d'une pompe à seringues (débit de 10 à 500 mL h⁻¹) (Pharmacia Biotech, Pump P-500), d'une colonne en verre à double enveloppe (GE Healthcare Life, Science XK), d'un pH-mètre (Standard pH Meter Materlab PH210), d'une électrode de pH (Mettler Toledo, pH 1 – 11, 0 – 80 °C) placée dans une cellule à circulation pour mesurer le pH en continu, d'un détecteur de conductivité en ligne et d'un collecteur de fractions (Gilson 206 Fraction collector). Deux colonnes ont été utilisées C₁ et C₂ (Tableau 7).

Tableau 7 : Dimensions des deux colonnes utilisées pour les lixiviations des plantes

	Diamètre de la colonne (cm)	Hauteur de la colonne (cm)	Hauteur du lit de plante (cm)	Volume du lit de plante (mL)
C ₁ (16/20)	1,6	20	14,5	29,2 (BV ₁)
C ₂ (50/20)	5,0	20	13,0	255,3 (BV ₂)

Une certaine masse de plantes broyées, 6 et 60 g respectivement pour C₁ et C₂, a été introduite dans la colonne. Dans le but de limiter les chemins préférentiels et d'assurer une totale mouillabilité du lit de plantes, une fois les plantes sèches placées dans la colonne, elles ont été imbibées par un mélange de 90% vol. d'eau et 10% vol. d'acétone. La masse volumique du co-solvant a été arrondie à 1 g cm⁻³ à 20 °C (pour une valeur exacte de 0,98 g cm⁻³). Le volume de co-solvant ajouté a une masse égale à la masse de plantes formant le lit. Les éléments sont ensuite extraits en injectant de l'eau ultra-pure du bas vers le haut pour limiter les chemins préférentiels. Lors des premiers essais, des fractions de 5 à 10 mL ont été collectées et différents débits ont été testés (1,5 à 9 BV h⁻¹) et différents volumes totaux de

lixiviat ont été récupérés. Une fois le débit et le temps de lixiviation optimaux déterminés, le lixiviat a été récupéré en une seule fraction dans une éprouvette.

ii. Distribution des temps de séjour

Pour caractériser l'hydrodynamique du réacteur, la distribution des temps de séjour a été mesurée. Pour cela, à la fin de la lixiviation, une solution de chlorure de sodium à 40 mM a été injectée en entrée de colonne en mode échelon. La concentration de traceur en sortie de colonne a été suivie en ligne par mesure de la conductivité.

2.3 Analyses

2.3.1 Analyses élémentaires

i. Détermination de la composition élémentaire

- *Préparation des échantillons*

Les échantillons analysés sont de deux natures, solide lorsqu'il s'agit des plantes et liquide lorsqu'il s'agit du lixiviat. Dans les deux cas, la première étape de préparation est une minéralisation. Pour les échantillons solides, cela permet de dissoudre la totalité de l'échantillon et d'analyser ensuite les métaux par spectroscopie à émission de plasma induit (ICP-AES). Pour les échantillons liquides la minéralisation permet de détruire la matière organique (MO) afin d'éviter les interférences lors de l'analyse ICP-AES.

- *Minéralisation d'échantillons solides*

Pour chaque échantillon solide, une masse de 0,1 g de solide a été introduite dans un tube en téflon avec 8,5 mL d'acide nitrique 63 % (Sigma Aldrich) et 1,5 mL de peroxyde d'hydrogène 50 % (VWR). Une fois scellés, les tubes ont été placés dans un micro-onde (Milestone Start D Microwave Digestion System) et la minéralisation a été opérée de la façon suivante : augmentation de la température à 120 °C en 10 min (10 °C min⁻¹), suivie d'une nouvelle augmentation de la température à 180 °C en 10 min (6 °C min⁻¹) puis d'un maintien de la température à 180 °C pendant 15 min (Figure 16). Le volume des solutions a ensuite été amené à 50 mL par dilution avec de l'eau ultra-pure.

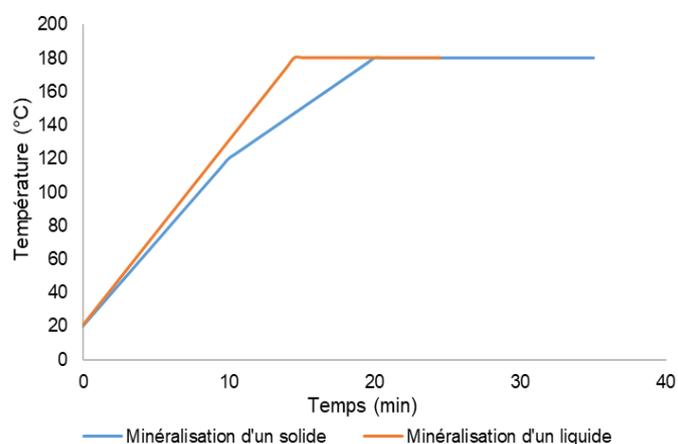


Figure 16 : Profil de température (°C) lors de la minéralisation d'échantillons solides et liquides à l'aide du micro-onde Milestone Start D

- *Minéralisation d'échantillons liquides*

Pour chaque échantillon liquide, 2 mL de solution ont été introduits dans un tube en téflon avec 1 mL d'acide nitrique 63 % (Sigma Aldrich). La même méthode de minéralisation a été utilisée avec un profil de température différent : augmentation de la température à 180 °C en 15 min (11 °C min⁻¹) puis maintien à 180 °C pendant 10 min (Figure 16).

- *Analyse élémentaire*

La composition élémentaire (Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S et Zn) a été mesurée par ICP-AES (Thermo ICAP 6000 Series ICP Spectrophotomètre). La visée axiale a été utilisée pour la détection de tous les éléments analysés. Les longueurs d'onde ont été sélectionnées (Tableau 8) de façon à limiter les interférences vis-à-vis des éléments présents dans les échantillons. Des étalons de 0,1 à 50 mg L⁻¹ ont été préparés à partir d'une solution certifiée (1000 mg L⁻¹ SCP science). Des solutions de contrôle à 5 mg L⁻¹ préparées à partir de la même solution certifiée ont été analysés tous les 15 échantillons.

Tableau 8 : Longueurs d'onde sélectionnées lors de l'analyse ICP-AES des 16 éléments

Longueur d'onde (nm)		Longueur d'onde (nm)		Longueur d'onde (nm)	
Al	396,1	K	766,4	P	178,2
Ca	431,8	K	769,8	P	178,7
Cd	214,4	Mg	270,9	Pb	220,3
Co	228,6	Mn	257,6	S	180,7
Cr	267,7	Na	818,3	S	182,0
Cu	324,7	Ni	216,5	Zn	206,2
Fe	259,9	Ni	243,7		

ii. *Analyse du carbone organique dissous*

Le carbone organique dissous a été analysé avec un COT mètre (Shimadzu TOC-V_{CSH}). Un volume de 40 mL d'échantillon a été placé dans un tube en verre fermé avec un septum. Quelques mL ont été prélevés et acidifiés à un pH de 2 à 3 avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 2 M. De l'air reconstitué de pureté 5.0 (contenant 20,9 % vol. d'O₂ et 79,1 % vol. de N₂ et moins de 1 ppm molaire de CO – CO₂) a été mis à barboter pour éliminer le carbone inorganique. L'échantillon a ensuite été introduit dans un tube de combustion et chauffé à 680 °C dans une atmosphère oxydante. Le CO₂ généré a été quantifié par infrarouge. L'étalonnage a été effectué à partir de solutions d'hydrogénophthalate tout comme les solutions de contrôle.

iii. *Analyse du C, H, N, S et O*

C, H, N, S et O ont été analysés par un CHNS-O Flash Analyzer (Flash EA 1112 Series). Une masse de 1,5 mg d'échantillon a été placée dans une capsule en étain pour les analyses de C, H, N et S et dans une capsule en argent pour les analyses en O. Les capsules ont été

brûlées à 960 °C et les gaz émis analysés par un détecteur TCD pour remonter à la composition massique en C, H, N, S et O. Environ 1 mg de pentoxyde de vanadium (Thermoscientifique) a été ajouté aux échantillons pour déterminer la teneur en S. L'étalonnage et les contrôles de qualité ont été réalisés avec un standard de sulfanilamide (Thermoscientific) et chaque mesure a été répétée cinq fois.

2.3.2 Analyses moléculaires

i. Analyse de la lignine de Klason

Une masse de 2,0 g de plantes finement broyées (moulin à café Seb type 8100) a été introduite dans une cartouche en cellulose placée dans un extracteur de Soxhlet monté sur un ballon de 1 L contenant 400 mL de toluène et 200 mL d'éthanol. Le montage a été porté à reflux pendant 8 h afin d'éliminer les extractibles de la biomasse. Le résidu a été séché à 105 °C et 0,17 g placé dans un tube de 50 mL avec 1,5 mL d'acide sulfurique concentré (72 %, Sigma Aldrich). L'ensemble a été placé dans un bain à 30 °C pendant 1 h et agité toutes les 5 min avec une baguette en verre. Après l'hydrolyse, 42 mL d'eau ultra-pure ont été ajoutés et la solution passée à l'autoclave à 121 °C à 2 bars. Enfin l'ensemble a été filtré sur un verre fritté de porosité 10 à 16 µm. Le résidu solide, contenant la lignine de Klason, a été séché. Le filtrat contenait les sucres simples issus de la dégradation de la cellulose, hémicellulose et pectine.

ii. Analyse des sucres simples et acides uroniques

Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) suivant le protocole décrit par Tahri *et al.* (2016).

iii. Analyses des acides carboxyliques à faible poids moléculaire

Les acides carboxyliques à faible poids moléculaire (ACFPM) (acides acétique, malique, malonique, citrique et oxalique) ont été identifiés et quantifiés par HPLC (Shimadzu, module Prominence). L'unité est composée d'une pompe (LC-20AD), d'un passeur d'échantillons (SIL-20AC), d'un four (CTO-20A) et d'un détecteur UV à barrette de diodes (SDP-M20A). La séparation a été effectuée à l'aide de deux colonnes en série, une Aminex HPX 87H (300 * 7,8 mm d.i., diamètre de particules 9 µm) suivie d'une Kinetex F5 (100 * 4,6 mm d.i., diamètre de particules 4,6 µm). La phase mobile aqueuse était H₂SO₄ 2 mM injectée à un débit de 0,3 mL min⁻¹. L'élution a été effectuée en mode isocratique à 30 °C. Les acides ont été détectés à 214 nm. La gamme d'étalonnage a été préparée à partir d'acides solides dilués dans une même solution, avec de l'eau ultra-pure, à des concentrations comprises entre 0,5 et 10 mM. L'acide malique (> 99 %) et l'acide malonique (> 98 %) ont été achetés chez Fluka, l'acide citrique (> 99,5 %) et l'acide oxalique (> 99,5 %) chez Labkem.

iv. Les acides aminés

Les acides aminés ont été analysés qualitativement et quantitativement par HPLC-MS (ThermoFisher Scientific, San Jose, CA, USA). Le système était composé d'une pompe délivrant un mélange binaire de solvant, un détecteur UV à barrette de diodes et d'un spectromètre de masse LTQ équipé d'une interface de ionisation à pression atmosphérique

fonctionnant en mode électrospray positif (ESI +). L'échantillon injecté (10 µL) est séparé sur une colonne de graphite poreuse (150 * 2,1 mm d.i.) (Hypercarb, Thermofisher). Le débit a été fixé à 200 µl min⁻¹ et les phases mobiles étaient constituées d'eau modifiée avec du NFPA (20 mM) pour A et de l'acétonitrile pour B. Les acides aminés ont été élués avec un gradient de solvant. La composition en B a été augmenté à 5 % en 10 min puis à 27 % en 2 min, maintenue ainsi pendant 17 min, pour être ensuite augmentée à 70 % sur 5 min et pendant 16 min, la composition en B est ensuite ramenée à 0 en 0,5 min pendant 6 min.

Les conditions de spectrométrie de masse étaient les suivantes : la tension de pulvérisation était réglée à 4,5 kV ; les gaz sources ont été réglés (en unités arbitraires min⁻¹) à 20, 5 et 5 pour respectivement les gaz de gaine, les gaz auxiliaires et les gaz de balayage ; la température capillaire a été réglée à 250 °C ; la tension capillaire à 16 V, les tensions des lentilles tubulaires, des lentilles divisées et de la lentille frontale à 50 V, - 60 V et - 5,75 V, respectivement. Les paramètres ioniques optiques ont été optimisés par ajustement automatique en utilisant une solution standard de norleucine à 0,1 g L⁻¹ perfusée en phase mobile (A/B : 50/50) à un débit de 5 µL min⁻¹. Les spectres MS complets (100 à 300 m/z) et les balayages manuels MS2 pour le criblage hautement sensible ont été effectués sur un quadripôle linéaire (LTQ). Les données brutes ont été traitées à l'aide du logiciel XCALIBUR (version 2.1, <http://www.thermoscientific.com>).

2.3.3 Quantification des incertitudes de mesures

Pour déterminer la composition élémentaire d'un solide, la mesure a été réalisée entre 3 et 14 fois. Les incertitudes ont été calculées à l'aide d'un coefficient de Student. L'intervalle de confiance est de 95 % et le degré de liberté, dans le cas du calcul d'une moyenne, correspond au nombre de valeurs utilisées moins 1. L'incertitude de mesure a ensuite été calculée selon l'équation (2.1).

$$I = \frac{S * F}{\sqrt{n - 1}} \quad \text{Equation (2.1)}$$

avec S l'écart type de la série, F le coefficient de Student et n le nombre de valeurs de la série.

Pour les échantillons liquides, l'incertitude a été calculée à partir des incertitudes expérimentales de chaque étape n du procédé qui ont précédé sa production (équation (2.2)).

$$\Delta x = x \sum_{i=0}^n \frac{\Delta y_i}{y_i} \quad \text{Equation (2.2)}$$

avec Δx l'incertitude recherchée de la valeur x et Δy_i l'incertitude de la mesure y_i de l'étape i du procédé.

Les incertitudes retenues pour les différentes étapes sont listées dans le Tableau 9. Pour la verrerie elles correspondent à la précision renseignée sur les contenants, pour la pesée

l'incertitude est propre à la balance enfin, pour la quantification, l'incertitude correspond à l'écart maximal accepté lors de passage de solution de contrôle.

Tableau 9 : Ensemble des incertitudes retenues pour quantifier les erreurs expérimentales et analytiques

Opération	Appareil / verrerie utilisé	$\frac{\Delta y_i}{y_i}$
Pesée	Balance de précision	$0,0001/m_{\text{plante}}$
Récupération du lixiviat	Eprouvette 500 mL	$2,5/V_{\text{lixiviat}}$
Ajout d'eau	Eprouvette 50 mL	$0,5/50$
Dilution	Micropipette 0,5 – 5 mL	$0,036/2$
Dilution	Fiole 50 mL	$0,06/50$
Quantification	ICP-AES	10 %

3 Résultats et interprétations

3.1 Choix de l'hyperaccumulateur et définition des paramètres d'extraction à l'eau

3.1.1 Composition des biomasses

La totalité de la plante *A. murale* a été analysée (tiges, feuilles et fleurs). La composition est donnée en Tableau 10. L'élément majoritaire est le K suivi par le Ni puis le Ca et le Mg. La concentration en Ni dans le lot de plantes utilisé est inférieure à celle déterminée par Barbaroux (2010) mais semblable à celle déterminée par Zhang (2014). La teneur en Ni dépend du lieu où la plante a été cultivée, de la teneur en Ni dans le sol, et de la plante elle-même, car il y a une certaine variabilité entre les individus (Shallari *et al.* 1998, Bani *et al.* 2010). La teneur en élément est aussi fonction de l'utilisation ou non de fertilisants, qui permettent d'augmenter la production de biomasse et la phytoextraction du Ni (Bani *et al.* 2007).

Dans le cas de *R. bengalensis*, seule une faible quantité de feuilles a été considérée. Les concentrations sont présentées dans le Tableau 10. La concentration en Ni est presque trois fois supérieure à celle des tissus d'*A. murale*. Les feuilles de *R. bengalensis* contiennent également beaucoup de Ca, plus de quatre fois plus et plus de deux fois plus de Mg. Les concentrations déterminées ici sont proches de celles trouvées par Vaughan *et al.* (2017) même si les feuilles ont été récoltées à une localisation et une période différentes. Considérer seulement les feuilles de l'arbre permet de récolter le Ni plus rapidement et sans endommager l'arbre. De plus, ce mode de récolte peut être envisagé à plus grande échelle.

Tableau 10 : Composition élémentaire (mg g⁻¹) de la biomasse d'*A. murale* et des feuilles de *R. bengalensis*

	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Na	P	S
<i>A. murale</i>	4,05 ± 0,74	0,89 ± 0,20	6,65 ± 0,74	2,40 ± 0,50	0,02 ± 0,01	5,05 ± 0,92	0,31 ± 0,05	1,66 ± 0,44	1,16 ± 0,19
<i>R. bengalensis</i>	18,45 ± 1,32	0,09 ± 0,04	12,16 ± 0,60	5,50 ± 0,17	0,30 ± 0,23	13,66 ± 0,73	0,24 ± 0,25	0,72 ± 0,08	2,45 ± 0,12

Les deux plantes sélectionnées sont donc bien des hyperaccumulateurs de Ni, puisque leur teneur en Ni est supérieure à 1 mg (g_{plantes sèches})⁻¹. La teneur en Ni est plus élevée dans les feuilles de *R. bengalensis* que dans la biomasse d'*A. murale*. De plus, la proportion massique de Ni par rapport aux autres éléments majeurs est légèrement plus élevée dans les feuilles de *R. bengalensis* que dans la biomasse d'*A. murale*. Ainsi, à première vue, *R. bengalensis* semble présenter plus d'atouts qu'*A. murale* pour développer un procédé de récupération de Ni. Toutefois, la teneur en Ni n'est pas le seul critère à prendre en compte, le rendement d'extraction est également à considérer.

3.1.2 Extraction à l'eau dans un réacteur fermé

i. Suivi cinétique de la lixiviation à 20 °C avec un ratio S/L de 4 %

L'évolution des concentrations en éléments majeurs lors de la lixiviation des deux hyperaccumulateurs est présentée en Figure 17. Elle est semblable pour les deux plantes. Plus de 95 % de ce qui peut être extrait l'est après 5 min et les concentrations restent constantes après 15 min. Ainsi, la durée de lixiviation a été fixée à 15 min.

La Figure 17 permet aussi de comparer les compositions des lixiviats obtenus à partir des deux plantes. Respectivement pour *A. murale* et *R. bengalensis*, K est l'élément majoritaire (269,8 et 537,3 mg L⁻¹), suivi par Ni (165,1 et 285,3 mg L⁻¹) ; les concentrations en Ca (78,2 et 66,0 mg L⁻¹) et en S (29,7 et 52,1 mg L⁻¹) sont proches. En revanche, la concentration en Mg est environ trois fois plus faible pour *A. murale* que pour *R. bengalensis* tandis que celle en P est trois fois plus élevée. Ni représente 26 % des éléments majeurs dans le lixiviat d'*A. murale* contre 25 % dans celui de *R. bengalensis*. Le ratio massique de Ni par rapport aux autres éléments est donc proche dans les deux lixiviats.

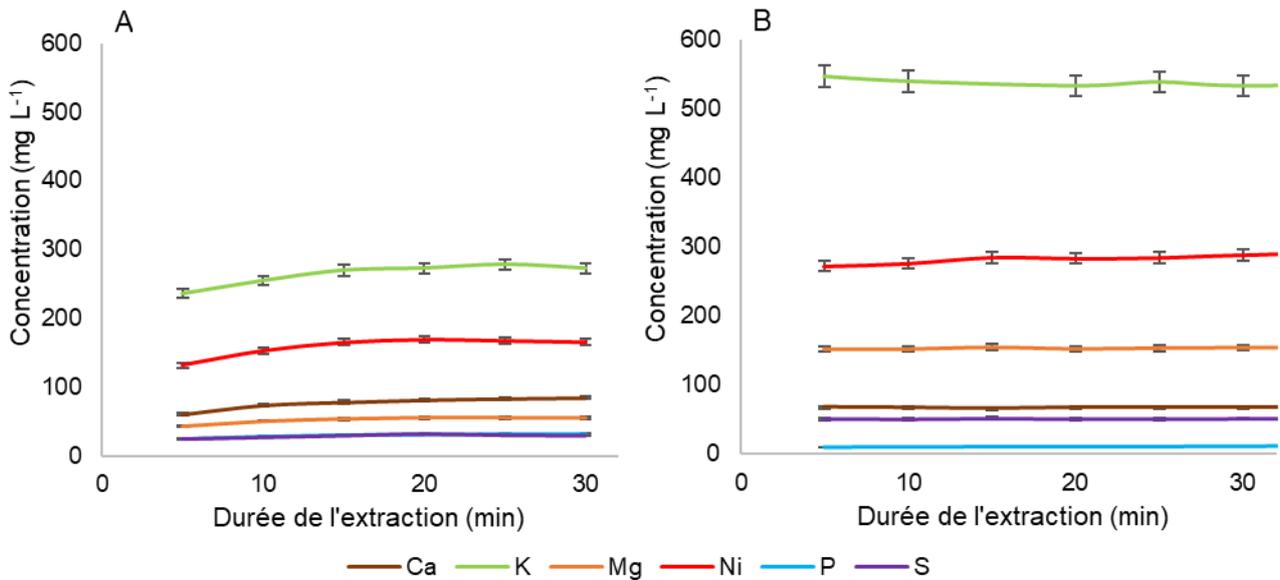


Figure 17 : Evolution des concentrations (mg L⁻¹) lors de la lixiviation de *A. murale* (A) et de *R. bengalensis* (B) en réacteur fermé (4 %)

Ensuite, dans le but d'évaluer la performance des lixiviations sur les deux hyperaccumulateurs les rendements d'extraction pour chacune des deux plantes ont été calculés selon l'équation (2.3) :

$$\text{Rendement d'extraction}_i(\%) = \frac{m_{il}}{C_{ip}m_p} \times 100 \quad \text{Equation (2.3)}$$

avec m_{il} la masse d'élément i dans le lixiviat (g), C_{ip} la concentration de i dans la plante (g de i par g_{plantes sèches}) et m_p la masse de plantes sèches lixiviées (g).

Les résultats sont présentés sur la Figure 18. Le rendement d'extraction pour un même élément diffère selon la plante. En effet, à part pour K et Mg pour lesquels les rendements d'extraction sont proches (95 et 90 % pour K et 63 et 58% pour Mg depuis respectivement *A. murale* et *R. bengalensis*) les résultats sont différents d'une plante à l'autre pour les autres éléments majeurs. Les rendements d'extraction de S et P sont de 20 % supérieurs lors de la lixiviation d'*A. murale* comparée à celle de *R. bengalensis*. Ca est extrait à 55 % depuis *A. murale* contre 8 % depuis *R. bengalensis*. Enfin, pour Ni, seulement 46 % sont extraits de *R. bengalensis* contre 94 % d'*A. murale*. Ainsi, en terme de rendement d'extraction du Ni, la lixiviation d'*A. murale* avec un ratio de 4% à 20 °C est plus performante. Cependant, la concentration en Ni est supérieure dans le lixiviat de *R. bengalensis* il est donc envisageable que les 54 % de Ni non extraits ne le soient pas car le lixiviat serait saturé. Ceci va être vérifié en doublant le ratio S/L, si la concentration augmente cela signifie que la lixiviation du Ni est vraiment limitée par le transfert de Ni vers la solution.

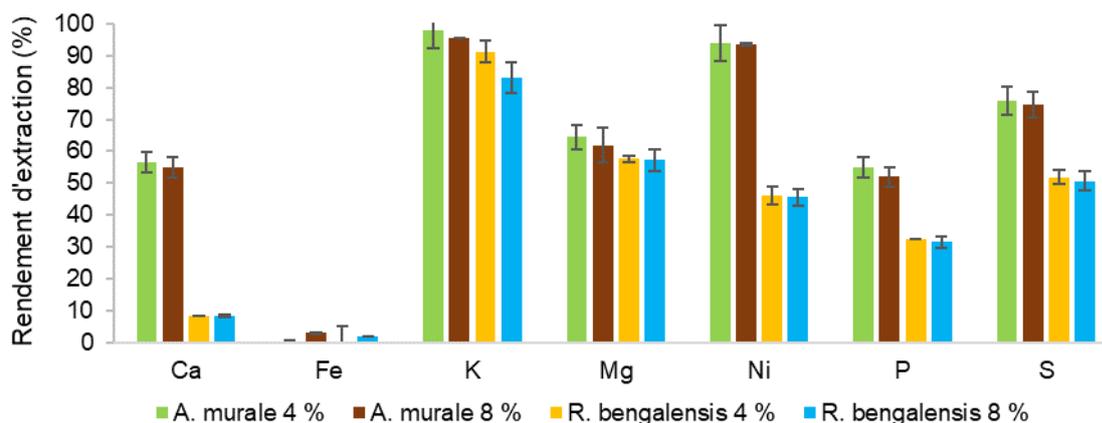


Figure 18 : Comparaison des rendements d'extraction des éléments majeurs après lixiviation par l'eau en réacteur fermé des plantes d'*A. murale* et *R. bengalensis* avec des ratios S/L de 4 et 8%

ii. Extraction à l'eau dans un réacteur fermé avec un rapport S/L de 8 %

La Figure 18 montre que les rendements d'extraction pour les deux plantes sont les mêmes à 4 et 8 %. Les solutions n'étaient donc pas à saturation lors des lixiviations à un ratio S/L de 4 % et les concentrations ont doublé dans chacun des deux lixiviats.

Ainsi, dans les conditions actuelles, sur plantes sèches à l'eau et à 20 °C, il est possible d'extraire au plus 94 % du Ni depuis *A. murale* et 46 % depuis *R. bengalensis*. Cela peut venir de la localisation du Ni dans les plantes, plus ou moins accessibles, ou de leur spéciation dans la plante, sous des formes plus ou moins solubles dans l'eau à 20 °C.

Dans les tissus d'*A. murale*, le Ni est majoritairement complexé par des acides carboxyliques à faible poids moléculaire (ACFPM) sous forme déprotonée (Kersten *et al.* 1980, Schaumlöffel *et al.* 2003, Bhatia *et al.* 2005, Callahan *et al.* 2008, Montargès-Pelletier *et al.* 2008, Alves *et al.* 2011), principalement le citrate et le malate qui sont des carboxylates très solubles dans l'eau à 20 °C (Linke 1958). Il en est de même dans les feuilles de *R. bengalensis* (van der Ent and Mulligan 2015). Ainsi, la différence des rendements d'extraction de Ni à partir des deux plantes ne s'explique pas par une différence de spéciation dans les plantes. Considérons maintenant la localisation du Ni dans les plantes. Dans les tissus d'*A. murale*, une fois transloqué dans les parties aériennes, le Ni est stocké majoritairement dans les vacuoles (Broadhurst *et al.* 2004a, McNear *et al.* 2005, Montargès-Pelletier *et al.* 2008) (Figure 10), qui sont principalement composées d'eau. Dans les tissus de *R. bengalensis*, on retrouve le Ni dans les vacuoles mais une grande partie est stockée dans le mésophylle spongieux (van der Ent *et al.* 2017) (Figure 10). Il est composé de cellules séparées les unes des autres par des poches d'air. Dans ce cas, le Ni pourrait se montrer moins disponible à la lixiviation en raison de la limitation des transferts de la plante vers la solution due à la présence de ces poches d'air.

Le choix de l'hyperaccumulateur pour la suite des travaux s'est porté sur *A. murale*. Cette biomasse permet d'obtenir de meilleures performances de lixiviation en terme de

rendement d'extraction de Ni. De plus, *A. murale* est l'une des plantes à partir de laquelle l'agromine de Ni a été développée. Sa culture est maîtrisée, ce qui écarte le souci d'approvisionnement, et de nombreux travaux de recherches ont été effectués pour comprendre comment elle extrait les métaux du sol et comment elle les accumule.

iii. Effet de la température, de la pression et des ultrasons sur le rendement d'extraction en Ni

Il est possible d'extraire la quasi-totalité de Ni depuis *A. murale* par lixiviation à l'eau à 20 °C en réacteur fermé, avec un taux de solide allant jusqu'à 8%. Zhang (2014) a testé différents procédés pour maximiser le rendement d'extraction de Ni tout en utilisant de l'eau. Des extractions avec un ratio S/L de 4 % (10 g d'*A. murale* séchées et broyées à 2 mm dans 240 mL d'eau) ont été effectuées en réacteur fermé en utilisant un autoclave et des ultrasons. Les résultats montrent que les ultrasons ont très peu d'effet sur les rendements d'extraction. L'autoclave (3,0 bar, 143 °C pendant 1 h) permet d'augmenter légèrement les rendements d'extraction cependant, son utilisation n'a pas été poursuivie car elle augmentait peu le taux d'extraction du Ni mais facilitait grandement l'extraction des autres éléments, pour l'ensemble des éléments majeurs les rendements d'extraction dépassaient 85 %. **Ainsi, il apparaît qu'extraire simplement Ni à l'eau à 20 °C permet d'obtenir un très bon rendement d'extraction, supérieur à 90 %, tout en évitant l'utilisation de produits chimiques et d'apport énergétique.**

iv. Influence de la température sur les rendements d'extraction

Les extractions avec un rapport S/L de 4 % ont été effectuées à la température d'ébullition de l'eau (100 °C), dans un montage à reflux. Augmenter la température de l'extraction se traduit par un apport d'énergie qui pourrait faciliter l'extraction de Ni. La comparaison avec une extraction à 20 °C est présentée sur la Figure 19.

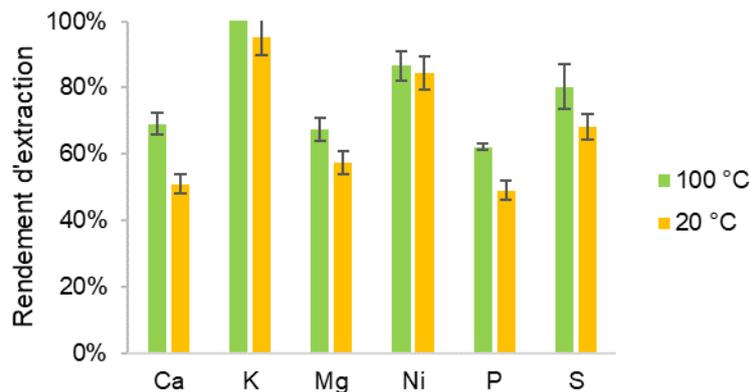


Figure 19 : Comparaison des rendements d'extraction lors de la lixiviation d'*A. murale* par l'eau en réacteur fermé (S/L = 4 %) à 20 et 100 °C

Le rendement d'extraction en Ni à 20 °C est inférieur à celui présenté précédemment (Figure 18). La différence provient de l'hétérogénéité qu'il peut y avoir entre les plantes utilisées pour les différentes extractions. Cependant, la comparaison de ces deux extractions effectuées à

partir du même lot montre que l'apport thermique a un faible impact sur les rendements de lixiviation. Ils ont augmenté de 18, 5, 11, 3, 13 et 12 % pour le Ca, K, Mg, Ni, P et S respectivement comparativement à l'extraction à 20 °C.

3.1.3 Extraction à l'eau dans un réacteur ouvert de type colonne de laboratoire

Dans le but d'augmenter les concentrations en Ni dans le lixiviat d'*A. murale*, un type différent de réacteur est considéré. On a vu précédemment que doubler le ratio S/L de 4 à 8 % permettaient de doubler les concentrations des éléments extraits. Il faut donc chercher à augmenter ce ratio S/L. Or à partir d'un ratio d'environ 10 %, la quantité d'eau n'est plus suffisante pour mouiller correctement les plantes, une partie reste en surface. Ceci a déjà été observé par Barbaroux (2010) et Zhang (2014). Pour surmonter cette difficulté, il a été proposé d'effectuer la lixiviation dans un réacteur ouvert à lit fixe, à l'aide d'une colonne de laboratoire.

i. Détermination des conditions opératoires

En premier lieu, l'hydrodynamique de la colonne a été étudiée à l'aide de mesures de distributions des temps de séjour (DTS). A la fin de la lixiviation, la colonne C₁ a été alimentée par une solution de NaCl à 40 mM, par un signal échelon. Cette expérience a été effectuée à différents débits (1,5 ; 3,0 ; 4,5 et 9,0 BV h⁻¹). Un exemple de courbe réponse est présenté en Figure 20, C(t) est la conductivité (mS cm⁻¹) mesurée à l'instant t, C₀ est la conductivité (mS cm⁻¹) résiduelle due à la lixiviation de la biomasse et C₁ est la conductivité maximale (mS cm⁻¹).

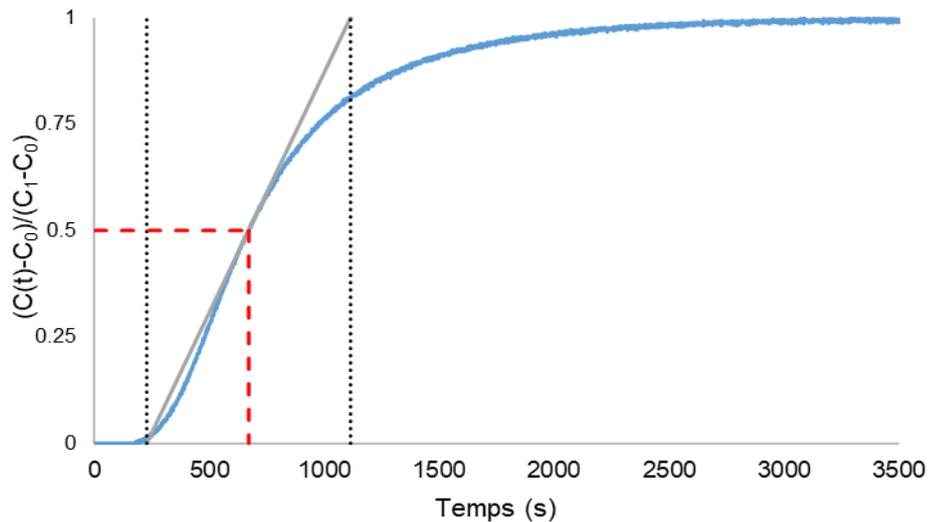


Figure 20 : Evolution de la concentration normalisée en traceur NaCl en sortie de colonne lors de l'injection du traceur à un débit de 3 BV h⁻¹

A partir de cette courbe, les moments statistiques peuvent être déterminés graphiquement ou par calcul (Villiermaux 1993). La méthode par le calcul a été choisie ici.

Le moment d'ordre 1, μ_1 , est égal au volume poreux calculé selon l'équation (2.4).

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c(t) - c_0}{c_1 - c_0}\right) dV = V_p \quad \text{Equation (2.4)}$$

Le moment d'ordre 2 est défini par l'équation (2.5).

$$\mu_2 = 2 \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c(t) - c_0}{c_1 - c_0}\right) V \cdot dV \quad \text{Equation (2.5)}$$

Et permet de calculer la variance de la distribution selon l'équation (2.6) :

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad \text{Equation (2.6)}$$

Le temps de séjour moyen est calculé selon l'équation (2.7).

$$t_m = \frac{V_p}{Q} \quad \text{Equation (2.7)}$$

La porosité du lit ϵ est calculée selon l'équation (2.8).

$$\epsilon = \frac{V_p}{BV} \quad \text{Equation (2.8)}$$

Théoriquement, un réacteur à écoulement type piston idéal équivaut à une infinité de réacteurs parfaitement agités en cascade. En conditions expérimentales, il ne s'agit pas d'un écoulement piston idéal, ainsi on peut supposer en première approximation que la colonne peut être représentée par une série de J réacteurs agités continus. L'équation (2.9) permet de calculer ce nombre J.

$$J = \frac{V_p^2}{\sigma^2} \quad \text{Equation (2.9)}$$

Pour chacun des débits, ces paramètres hydrodynamiques ont été calculés (Tableau 11) et les courbes sont présentées en Figure 21. La comparaison des courbes DTS et des valeurs du tableau montre que les paramètres hydrodynamiques sont proches pour chacun des débits en particulier pour les débits plus élevés de 3,0 à 9,0 BV h⁻¹.

Tableau 11 : Paramètres hydrodynamiques du système avec la colonne C₁

Q (BV ₁ h ⁻¹)	Q (mL h ⁻¹)	V _p (mL)	μ ₂ (mL ²)	σ ² (mL ²)	J	ε	t _m (min)
1,5	45	18,3	367	33	10	0,63	24 min 22 s
3,0	90	20,1	497	92	4	0,69	13 min 25 s
4,5	135	22,1	689	200	2	0,72	9 min 49 s
9,0	270	19,9	542	144	3	0,68	4 min 26 s

La porosité du lit ne devrait pas changer en fonction du débit. Les différences observées peuvent s'expliquer de deux façons. Les DTS, n'ont pas été effectuées sur les mêmes lits de plantes, le tassage peut donc être un peu différent à chaque fois. De plus, la masse de plante n'est pas toujours exactement la même, à 0,2 g près. Conformément à ce qui est attendu, on remarque une augmentation du volume poreux lorsque la masse de plantes diminue. Concernant le nombre de réacteurs en cascade, les faibles valeurs, comprises entre 2 et 4, indiquent que nous sommes à la limite d'application du modèle. Cependant, pour ce calcul la variance impacte fortement la valeur de J pour un même temps de séjour moyen. Cela peut expliquer pourquoi J est supérieur à un débit de $9,0 \text{ BV}_1 \text{ h}^{-1}$ comparé à $4,5 \text{ BV}_1 \text{ h}^{-1}$, la variance étant élevée à $4,5 \text{ BV}_1 \text{ h}^{-1}$.

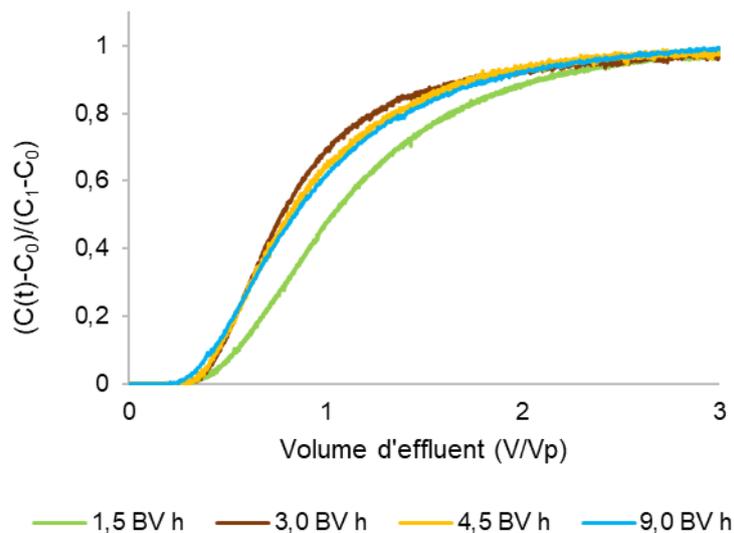


Figure 21 : Evolution de la concentration normalisée en traceur NaCl en sortie de colonne en fonction de V/V_p à différents débits

Le modèle des mélangeurs n'est pas le plus adapté, cela se voit à partir de la forme des courbes, qui ne sont pas symétriques par rapport au point d'ordonnée 0,5. On aurait pu envisager d'utiliser un autre modèle, comme celui des mélangeurs en cascade avec échange. Mais complexifier le modèle revient à utiliser un plus grand nombre de paramètres, ce qui ne se justifie pas ici.

Pour observer si la différence de débit avait une influence sur l'extraction de Ni, les rendements d'extraction des éléments majeurs ont été calculés au cours de la lixiviation pour les différents débits (Figure 22).

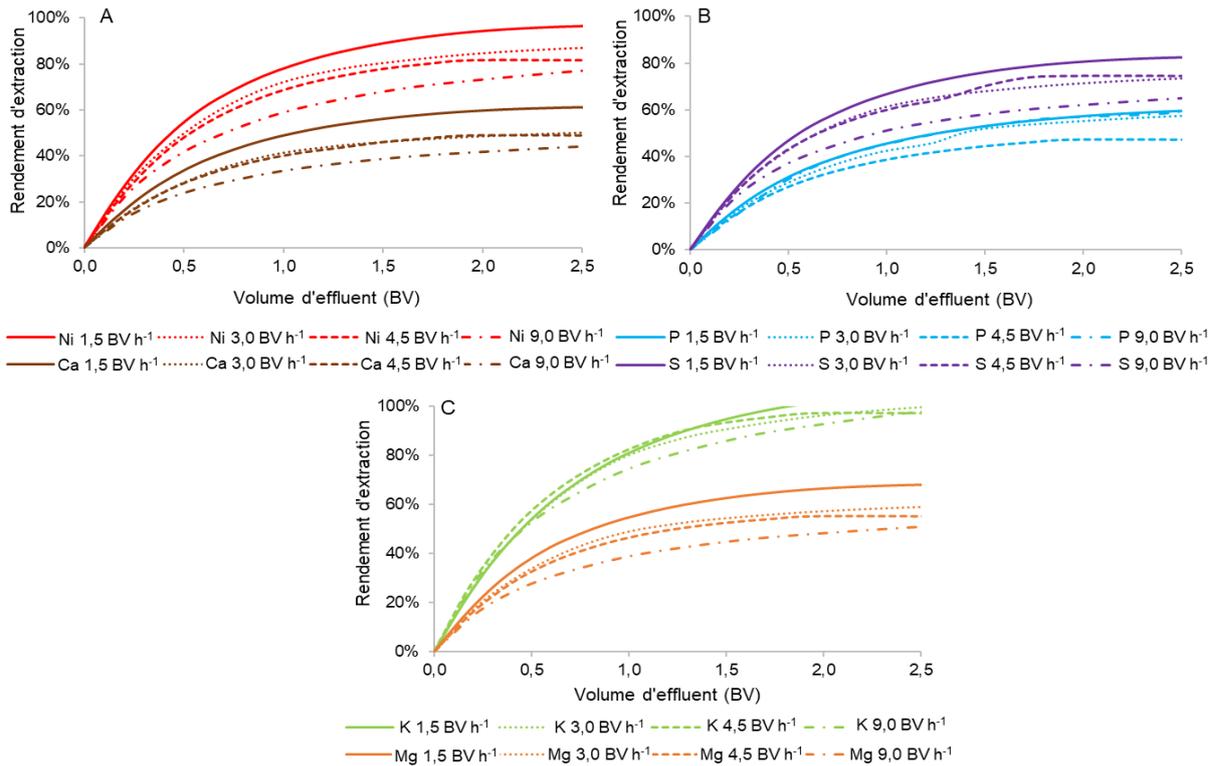


Figure 22 : Profils des rendements d'extraction lors de la lixiviation en colonne C₁ pour Ni et Ca en A pour P et S en B et pour K et Mg en C à différents débits

Pour le Ni, quel que soit le débit utilisé, le rendement d'extraction est supérieur à 80 % avec un maximum de 97 % à 1,5 BV₁ h⁻¹ et un minimum de 85 % à 9 BV₁ h⁻¹. Mis à part pour K où l'on obtient un rendement d'extraction de 100 % à partir de 2,5 BV₁ de lixiviat collecté, pour tous les débits testés, les autres éléments adoptent le même comportement que le Ni. A 2,5 BV₁, on extrait entre 50 et 61 % du Ca, entre 71 et 83 % du S, entre 51 et 72 % du P et entre 57 et 68 % du Mg, avec une augmentation du rendement d'extraction, à un moment donné, lorsque le débit diminue. Ainsi pour un temps de contact inférieur, il est nécessaire de collecter un volume d'effluent supérieur pour atteindre les mêmes rendements d'extraction. Or, dans le cas d'un réacteur colonne, le ratio S/L dépend de la masse de lixiviat collecté donc si le volume de lixiviat augmente, S/L diminue, tout comme la concentration en Ni dans le lixiviat (Figure 23). Il faut donc sélectionner un débit intermédiaire pour limiter la durée d'extraction, afin de conserver un ratio S/L élevé en limitant le volume de lixiviat collecté et en gardant un bon rendement d'extraction. **Les lixiviations suivantes sont donc conduites à 3 BV h⁻¹ et 1,5 BV de lixiviat sont collectés.**

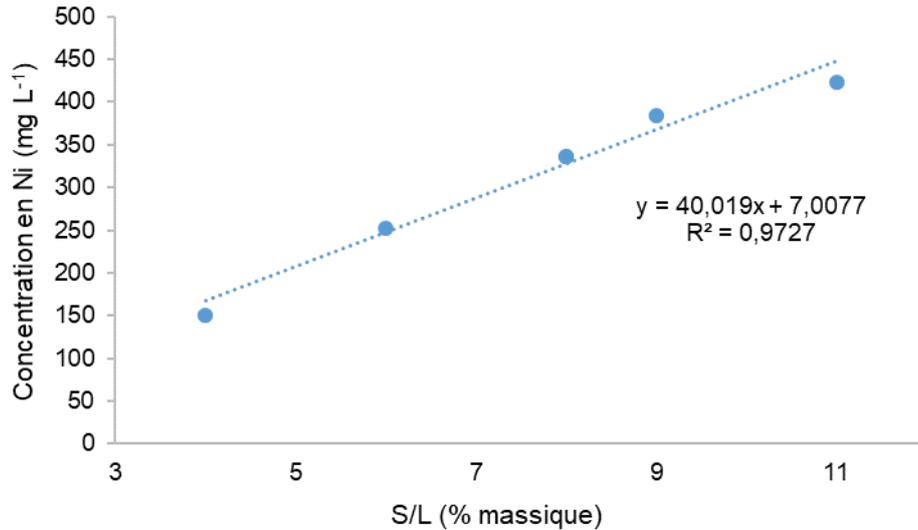


Figure 23 : Concentration du Ni dans le lixiviat collecté en fonction du ratio S/L lors de la lixiviation d'A. murale en colonne

ii. Mise en application des paramètres de lixiviation dans la colonne de laboratoire
C₁

L'objectif de cette partie est de vérifier qu'avec les paramètres déterminés précédemment, lixiviation à un débit intermédiaire de 3 BV₁ h⁻¹ pendant 1,5 BV₁ représentant un ratio S/L de 16 %, on augmente la concentration du Ni dans le lixiviat.

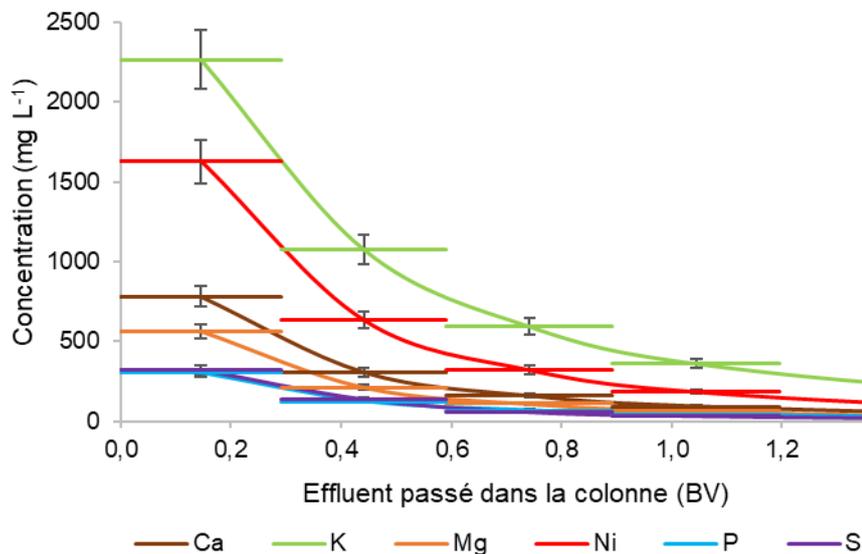


Figure 24 : Evolution des concentrations (mg L⁻¹) des éléments majeurs en sortie de la colonne C₁ pendant la lixiviation d'A. murale par de l'eau, au débit à 3 BV₁ h⁻¹

L'évolution des concentrations des éléments majeurs en sortie de colonne est présentée en Figure 24. Dans tous les cas, on observe une décroissance des concentrations en fonction du

volume percolé. Comme attendu, l'élément majoritaire est K suivi par Ni, Ca, Mg, S et P. Cela représente sur la totalité du lixiviat des concentrations moyennes de 308, 998, 216, 632, 126 et 124 mg L⁻¹ pour respectivement Ca, K, Mg, Ni, P et S. Ainsi, les rendements d'extraction sont respectivement de 46, 90, 54, 80, 52 et 68 % pour Ca, K, Mg, Ni, P et S. Le volume total de lixiviat est de 38 mL pour une quantité de plante de 6,25 g ce qui permet bien d'atteindre un ratio S/L de 16 %. Les rendements d'extraction ne sont pas aussi élevés que pour l'extraction en réacteur fermé mais ils auraient été augmentés si la lixiviation avait été poursuivie au-delà de 1,5 BV₁.

Pour estimer le volume de lixiviat à collecter pour extraire la totalité de Ni, la lixiviation de Ni a été simulée par une loi cinétique du premier ordre. Le bilan molaire sur le Ni en réacteur piston peut s'exprimer selon l'équation (2.10) :

$$r = \frac{dC(V)}{dV} = k C(V) \quad \text{Equation (2.10)}$$

Avec r la vitesse de réaction (rapportée au volume parcouru et non au temps) en mg L⁻², $C(V)$ la concentration de Ni (mg L⁻¹) pour un volume V d'effluent passé dans la colonne (L) et k la constante de vitesse de la réaction (L⁻¹).

Ainsi, après intégration, on peut exprimer la concentration en Ni ($C(V)$) en fonction de C_0 la concentration théorique en Ni (mg L⁻¹) pour $V = 0$ qui s'apparente expérimentalement à la concentration de la première goutte de lixiviat collectée, la constante de vitesse de la réaction (k) et du volume (V) de lixiviat à collecter (équation (2.11)) :

$$C(V) = C_0 e^{-k \cdot V} \quad \text{Equation (2.11)}$$

La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales (Figure 25) montre que l'extraction de Ni s'apparente fortement à une loi cinétique d'ordre 1, avec comme paramètres $C_0 = 2265 \text{ mol L}^{-1}$ et $k = 0,07 \text{ mL}^{-1}$.

Au cours de la lixiviation, 23,75 mg de Ni ont été récupérés dans 38 mL de lixiviat. Il reste 7,83 g de Ni à extraire dans les 6,25 g de plantes. A partir de l'équation (2.11), le volume de lixiviat qu'il faudrait collecter pour extraire la totalité de Ni est estimé par l'équation (2.12) :

$$m_{\text{restante}} = dC(V) \cdot dV = \int_{V_i}^{V_j} C_0 e^{-k \cdot V} \cdot dV = -\frac{C_0}{k} (e^{-V_j \cdot k} - e^{-V_i \cdot k}) \quad \text{Equation (2.12)}$$

Ainsi avec $m_{\text{restante}} = 7,83 \text{ g}$ masse de Ni qu'il reste à extraire et $V_i = 38 \text{ mL}$, on peut calculer le volume nécessaire V_j pour extraire la totalité de Ni. Il faudrait collecter 38 mL de lixiviat de plus. Cela conduirait à une concentration globale en Ni de 416 mg L⁻¹ contre 632 mg L⁻¹ lorsque le rendement de lixiviation était de 80 % après 38 mL. Ainsi, l'extraction complète de

Ni n'est pas avantageuse, car elle conduit à la diminution de deux tiers de la concentration en Ni dans le lixiviat.

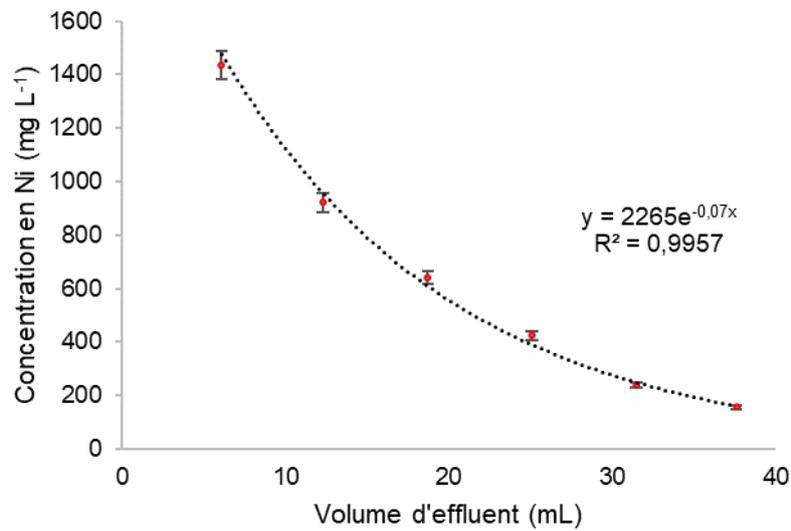


Figure 25 : Loi cinétique caractérisant l'extraction de Ni en sortie de la colonne C₁ pendant la lixiviation d'A. murale par de l'eau, au débit à 3 BV₁ h⁻¹

Un bilan massique a été calculé pour chaque élément, à partir des concentrations dans le lixiviat et de la composition élémentaire de la plante avant et après lixiviation (Figure 26). Le bilan étant cohérent, cela permet de valider les concentrations des éléments extraits dans le lixiviat.

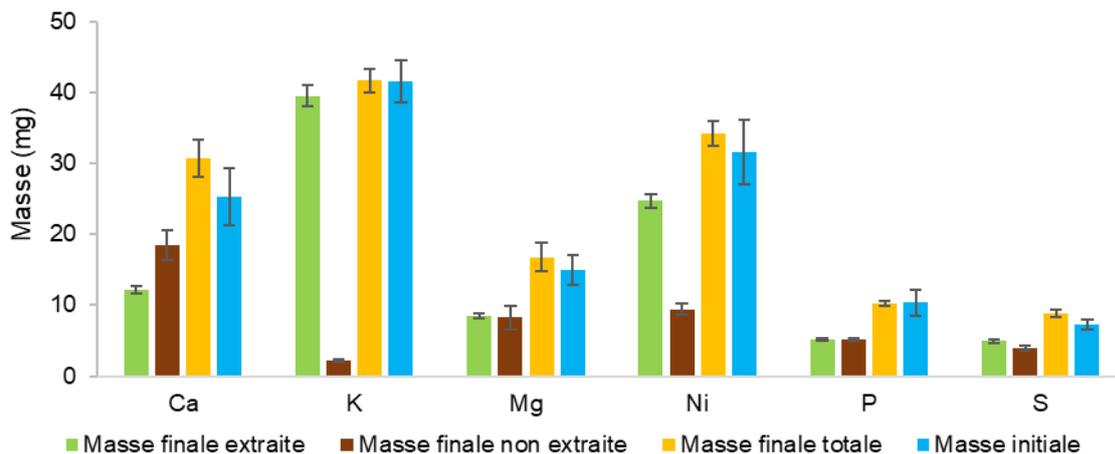


Figure 26 : Bilan massique durant l'extraction en colonne

Ainsi, l'objectif qui était d'augmenter la concentration en Ni dans le lixiviat a été atteint. Elle a été multipliée par presque quatre par rapport à une lixiviation en réacteur fermé avec un ratio S/L de 4 %. Ceci est encourageant pour un éventuel changement d'échelle où l'utilisation de réacteurs ouverts est plus commode. L'utilisation de la colonne permet par exemple de s'affranchir de l'étape de filtration et facilite le remplissage du réacteur.

iii. *Augmentation du volume de lixiviat en utilisant la colonne C₂*

L'utilisation de la colonne C₁ permet de récupérer 38 mL de lixiviat, ce qui n'est pas suffisant pour envisager un travail de purification du Ni. La lixiviation a donc été effectuée avec la colonne C₂, qui permet de travailler avec un lit de plante de 255,3 mL pour une masse de 60 g, soit 10 fois supérieur à C₁. Le débit a été diminué à 1,75 BV₂ h⁻¹, soit 447 mL h⁻¹, en raison des limites de la pompe utilisée. La mesure de la distribution des temps de séjour a permis de déterminer un temps de séjour moyen de 23 min équivalant à l'utilisation de 9 réacteurs en cascade.

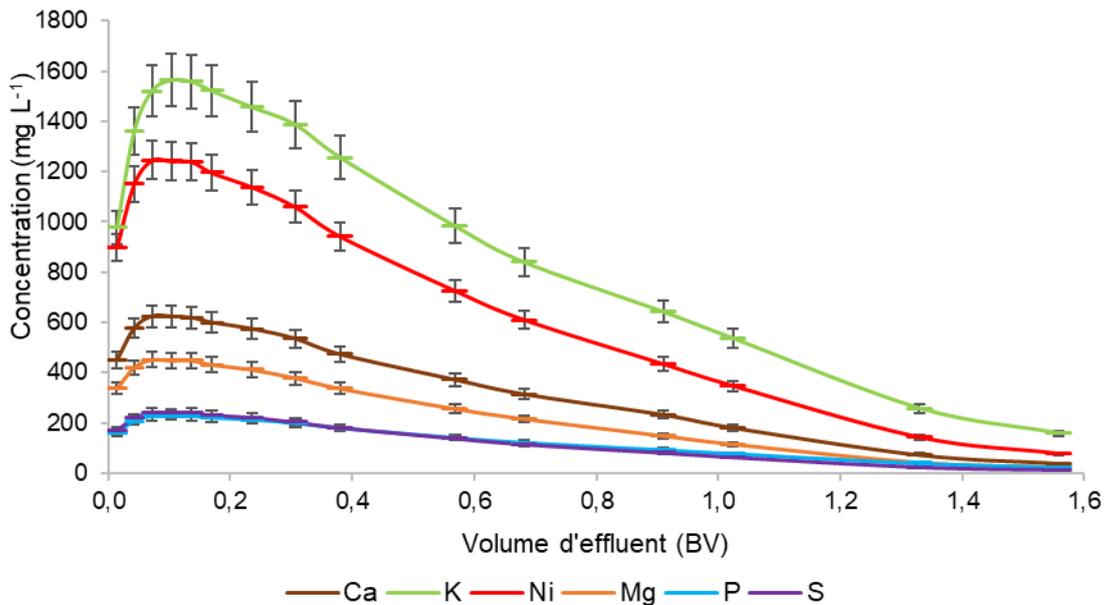


Figure 27 : Evolution des concentrations (mg L⁻¹) des éléments majeurs en sortie de C₂ pendant la lixiviation d'A. murale par de l'eau, au débit de 1,75 BV₂ h⁻¹

L'évolution des concentrations des différents éléments est présentée en Figure 27. On observe un début de courbe différent par rapport à la Figure 24, dû au fait que plus de fractions ont été collectées entre 0 et 0,2 BV₂. Les premières fractions correspondent à l'eau qui était présente dans la colonne. Les volumes des fractions collectées étant proche (8,9 mL pour C₁ et 9,5 mL pour C₂) l'eau initialement présente dans C₁ est collectée uniquement dans la première fraction et affecte peu les concentrations en sortie alors que pour C₂ elle dilue les échantillons jusqu'à la fraction 4. Le maximum d'extraction est atteint à 0,1 BV₂ où les concentrations sont de 448, 1521, 625, 1106, 227 et 241 mg L⁻¹ pour Ca, K, Mg, Ni, P et S respectivement, pour une concentration globale moyenne du lixiviat de 172, 474, 117, 330, 70 et 65 mg L⁻¹ respectivement et un volume de lixiviat collecté de 420 mL. Cela représente des rendements d'extraction de 54, 90, 62, 83, 56 et 74 % pour respectivement Ca, K, Mg, Ni, P et S. Les performances d'extraction restent donc les mêmes lorsque l'on augmente la taille de la colonne. Les concentrations maximales obtenues étaient plus importantes avec la colonne C₁ mais le ratio S/L étant un peu plus faible des concentrations globales plus élevées ont été obtenus. Ainsi, 200 mg de Ni ont été récupérés de la plante contre 27 avec la colonne précédente.

Cette première partie a donc permis de sélectionner *A. murale* comme HA pour extraire le Ni directement à l'eau. Les conditions opératoires optimisées sont d'extraire à 20 °C avec un ratio S/L élevé. Pour s'affranchir des problèmes d'agitation un réacteur ouvert de type colonne de laboratoire a été utilisé et a permis d'augmenter la concentration en Ni ainsi que la quantité de lixiviat produit.

3.2 Analyses de la matière organique dans le lixiviat d'*A. murale*

Comme la lixiviation est appliquée directement sur *A. murale* de la MO a été extraite. Pour observer l'évolution de l'extraction de cette MO, le carbone organique dissous a été analysé au cours de la lixiviation issue de la colonne C₁. Ensuite des analyses moléculaires ont été effectuées sur le lixiviat global issu de la colonne C₂.

3.2.1 Analyse du carbone organique dissous

La concentration en carbone organique dissous en sortie de colonne C₁ varie exactement comme les métaux (Figure 28), ce qui montre une extraction d'une partie de la MO de la plante au même titre que les métaux.

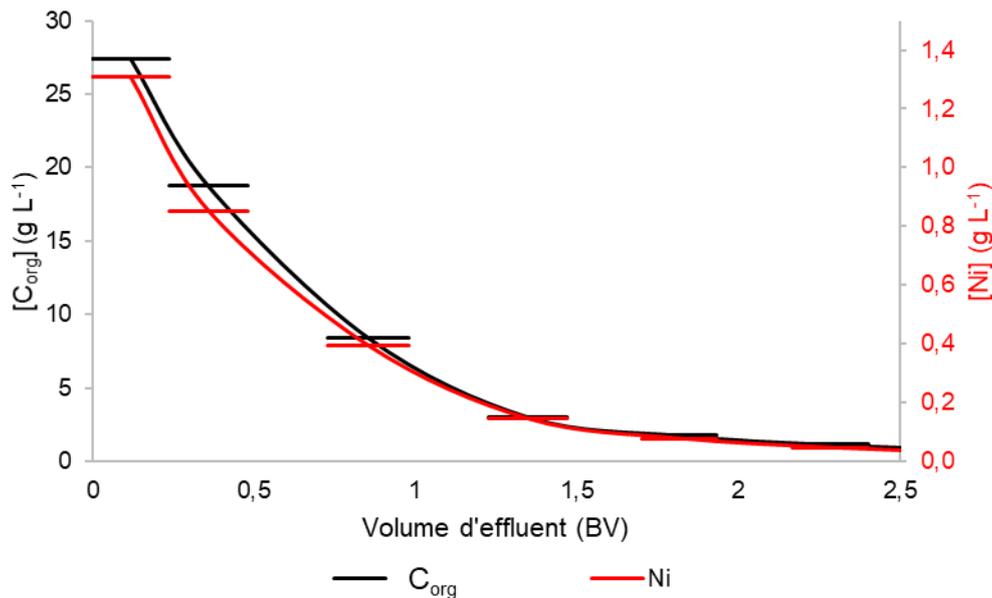


Figure 28 : Evolution des concentrations (g L⁻¹) en carbone organique dissous et Ni en sortie de la colonne C₁ pendant la lixiviation d'*A. murale* par de l'eau, au débit de 3 BV₁ h⁻¹

Les concentrations en C_{org} ont été tracées en fonction de celles en Ca, Mg, Ni (Figure 29). **Les résultats montrent une vraie proportionnalité entre métaux et C extraits.** A partir de ces résultats, on peut faire l'hypothèse que les métaux sont extraits en étant chélatés par des ligands organiques. Une interaction en Ni et MO avait déjà été décelée par Barbaroux *et. al* (2011). Lorsqu'ils avaient essayé de flocculer Ni à la suite d'une lixiviation acide à partir d'*A. murale* (S/L = 15 %, H₂SO₄ 0,5 M, à 90 °C pendant 2h), ils avaient alors démontré que l'abattement de Ni suivait l'abattement de C_{org}. Ils avaient alors émis l'hypothèse que Ni était complexé par cette MO dans le lixiviat. Avec ces nouveaux résultats, il est raisonnable de

penser que Ni est extrait sous forme complexée lorsqu'il est lixivié et qu'il garde cette spéciation une fois dans le lixiviat.

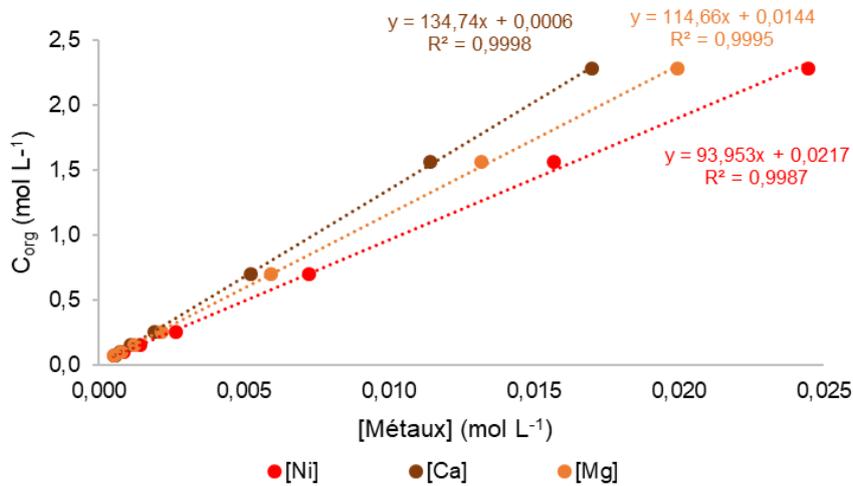


Figure 29 : Concentration en C_{org} en fonction de la concentration en métaux en sortie de la colonne C_1 pendant la lixiviation d'*A. murale* par de l'eau, au débit de $3 BV_1 h^{-1}$

Dans le lixiviat global, la concentration en C_{org} est $11\ 130\ mgC\ L^{-1}$, soit environ $0,93\ M$, ce qui est presque 100 fois supérieure à celle en Ni. Des analyses CHONS ont montré que *A. murale* était composée à 45,99 % de C. La lixiviation des plantes extrait 15 % du C présent dans la plante.

Lors de la lixiviation des plantes, 19 % massiques de la biomasse sont lixiviés. Parmi ces 19 %, 1,4 % ont été identifiés comme étant des métaux et 17 % comme étant du C. L'extraction de la MO est donc le phénomène majoritaire en terme de composés extraits impliquant une très grande concentration de C_{org} dans le lixiviat. Dans le but d'appréhender son effet sur le comportement de Ni en vue d'une future récupération, une partie de cette MO a été caractérisée. Les analyses ont d'abord été orientées vers les sucres simples issus de la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses. Ces deux bio-polymères, avec la lignine, sont les constituants majoritaires de la biomasse et ils pourraient donc être à l'origine du C_{org} dans le lixiviat. Les sucres issus de la dégradation de la lignine n'ont pas été analysés, car la lignine, très peu hydrolysable, n'est pas dégradée lors d'une lixiviation à l'eau. Les analyses ont ensuite été orientées vers les chélateurs connus de Ni dans les HA. Les majoritaires sont le citrate et le malate (Montargès-Pelletier *et al.* 2008, Alves *et al.* 2011), les ACFPM ont donc été analysés. Certaines références ont aussi identifié certains acides aminés comme chélateur de Ni (Bhatia *et al.* 2005, Callahan *et al.* 2008), les analyses ont donc été orientées aussi vers ces molécules.

3.2.2 Analyse des sucres simples et des acides uroniques

Dans les plantes, une grande quantité de C provient des trois principaux polymères constitutifs des biomasses lignocellulosiques : la cellulose (entre 30 et 50 % massique), l'hémicellulose (entre 15 et 30 % massique) et la lignine (entre 10 et 30 % massique) (Godin *et al.* 2010,

Vassilev *et al.* 2013). La détermination de la lignine par la méthode de Klason, a montré qu'A. murale en était composée à 12 % massique. La cellulose est un homopolymère linéaire d'unités glucose. Les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires lui confèrent une meilleure résistance thermique et mécanique que l'hémicellulose. L'hémicellulose est un hétéropolymère constitué de sucres à cinq carbones (xylose et arabinose) et de sucres à six carbones (mannose, glucose et galactose). Sa nature dépend de la nature de la biomasse. Enfin, la lignine est composée de différents polymères phénoliques dont les compositions sont fonction de la nature de la biomasse et ne sont pas encore très bien connues (Anca-Couce 2016).

Ces cinq sucres, xylose, arabinose, mannose, glucose et galactose, ont donc été analysés. A ceux-là ont été ajoutés le fucose et le rhamnose qui sont des désoxyhexoses du galactose et du mannose respectivement. Deux acides uroniques ont aussi été recherchés, l'acide glucuronique qui est issu de l'oxydation du glucose et l'acide galacturonique qui est un constituant de la pectine (Kurita *et al.* 2008). Les résultats sont présentés dans le Tableau 12. La cellulose ne semble pas avoir été hydrolysée car le glucose est absent du lixiviat. Cependant, certaines hémicelluloses et la pectine ont été dégradées puisque le mannose, galactose, rhamnose et l'acide galacturonique sont les composés majoritaires retrouvés dans le lixiviat. La concentration en C_{org} issu de tous ces sucres et acides uroniques compte pour au total 44 mgC L⁻¹, soit moins de 1 % du C_{org}. (Tableau 12).

Tableau 12 : Concentration en sucres simples et acides uroniques (mg L⁻¹) et C (mgC L⁻¹) dans le lixiviat

	Fucose	Rhamnose	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	Ac. galac. ^a	Ac. glucu. ^b
mg L ⁻¹	0,74	12,27	0,00	14,26	0,00	0,35	41,90	41,90	1,60
mgC L ⁻¹	0,32	5,39	0,00	5,70	0,00	0,14	16,76	15,55	0,59

^a Ac. galac. pour acide galacturonique ^b Ac. glucu. pour acide glucuronique

3.2.3 Analyse des acides carboxyliques à faible poids moléculaire

Une autre source de C_{org} du lixiviat pourrait être les chélateurs de Ni dans la plante. Ces composés, principalement le malate et le citrate sont connus pour avoir des solubilités dans l'eau à 20 °C importantes et pourraient donc au même titre que Ni, être extraits pendant la lixiviation.

Les acides oxalique, malonique, citrique, malique et acétique ont été quantifiés par HPLC dans le lixiviat (Tableau 13). Malgré des solubilités proches et élevées, supérieures à 3 M (Furia 1973), on retrouve une concentration presque quatre fois plus importante pour l'acide malique que pour l'acide citrique et nettement inférieure à la solubilité des deux composés (presque 1000 fois). Une présence importante d'acide malonique est aussi à noter. Les compositions en chélateur de Ni dans la plante et dans le lixiviat semble donc différer légèrement. Ces ACFPM représentent 14 % du C_{org} analysé précédemment, soit 1681 mgC L⁻¹ (Tableau 13).

Tableau 13 : Concentrations en ACFPM (mg L^{-1}) et en carbone organique issu de ces ACFPM (mgC L^{-1}) dans le lixiviat

	Ac. oxalique	Ac. malonique	Ac. citrique	Ac. malique	Ac. acétique
mg L^{-1}	99	1197	694	2538	149
mgC L^{-1}	26	427	260	909	60

3.2.4 Analyse des acides aminés

Même si ce ne sont pas les chélateurs majoritaires de Ni dans les HA, certains acides aminés sont susceptibles de complexer des métaux (Bhatia *et al.* 2005, Callahan *et al.* 2008). Le lixiviat a donc été analysé pour identifier et quantifier les acides aminés. L'acide aminé majoritaire est la proline ($113,8 \text{ mg L}^{-1}$), suivi par l'alanine ($32,6 \text{ mg L}^{-1}$) et la glutamine ($47,7 \text{ mg L}^{-1}$) (Tableau 14). Les autres acides aminés sont quantifiés à des concentrations inférieures même pour l'histidine identifiée comme un complexant de Ni dans le phloème et le xylème des plantes lors de son transport vers les parties aériennes. La concentration en C_{org} issue de ces acides aminés compte pour au total 155 mgC L^{-1} soit moins de 2 % du C_{org} .

Tableau 14 : Concentration en acides aminés (mg L^{-1}) et C issus de ces acides aminés (mgC L^{-1}) dans le lixiviat

	Glycine	Sérine	Alanine	Ac. aspa. ^a	Proline	Glutamine	Ac. glut. ^b	Valine
mg L^{-1}	16,0	16,67	32,6	27,3	113,8	47,7	17,5	9,5
mgC L^{-1}	5,1	5,7	13,2	9,8	59,4	19,6	7,2	4,9
	Lysine	Méthionine	Leucine*	Histidine	Arginine	Phénylalanine	Tyrosine	
mg L^{-1}	2,6	1,3	5,8	23,9	10,4	12,7	1,9	
mgC L^{-1}	1,3	0,5	3,2	11,1	4,3	8,3	1,1	

^a Ac. aspa. pour acide aspartique ^b Ac. glut. pour acide glutamique

* La concentration en leucine est un mélange entre leucine et isoleucine qui ne sont pas séparées lors de l'analyse.

Ainsi, suite à ces analyses 17 % du C_{org} ont été identifiés. Une faible proportion est composée de molécules issues de la dégradation de macromolécules présentes dans la biomasse, hémicellulose et pectine (1 %). Le reste de la MO identifiée correspond aux chélateurs de Ni dans les HA, ACFPM sous forme de carboxylates (14 %) et acides aminés (2 %). Il est donc possible que Ni soit extrait sous la forme sous laquelle il est accumulé dans la plante. Ceci pourrait avoir des conséquences pour les futures étapes de valorisation de Ni. Si le Ni est sous une forme chélatée dans le lixiviat, il pourrait se montrer moins réactif et disponible quant aux procédés de purification envisagés.

4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons démontré qu'il était possible de s'affranchir de l'étape de combustion et que le Ni pouvait être extrait directement de la plante en utilisant de l'eau à température ambiante. Le rendement d'extraction dépend de l'HA considéré : il est de plus de 80 % pour *A. murale*, mais plus faible avec *R. bengalensis*, ce qui indique que pour les plantes ligneuses, d'autres méthodes doivent être envisagées.

Les extractions en réacteur fermé ont montré que pour augmenter la quantité de Ni dans le lixiviat, il fallait augmenter le ratio S/L, or ce n'est pas possible de l'augmenter fortement, car rapidement, les plantes ne sont plus suffisamment mouillées par l'eau. Il a donc été choisi de travailler en conditions dynamiques, en utilisant une colonne de laboratoire. On arrive ainsi à un ratio S/L de 16%. Des ratios supérieurs pourraient être atteints en diminuant le volume d'eau passé dans la colonne mais on abaisserait aussi le rendement global d'extraction.

La lixiviation des plantes conduit aussi à l'extraction d'une forte proportion de matière organique. La caractérisation de cette MO a permis d'en identifier 17 %, dont 14 % sont des acides carboxyliques à faible poids moléculaire, connus pour être les chélateurs majoritaires du Ni dans *A. murale*. Le reste de la MO n'a pu être identifié, et cela reste une perspective de recherche, car cette fraction qui pourrait comporter des protéines et des coumarines pourrait influencer la spéciation du nickel en solution.

***Chapitre 3 : Calcul de la spéciation des métaux dans
le lixiviat d'A. murale***

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de calculer les équilibres chimiques en solution dans le lixiviat global d'A. *murale*. Cela permettra de connaître la spéciation du Ni et des métaux majeurs, *i.e* Ca, Mg et K et d'identifier les interactions entre composés organiques et métaux. Les calculs seront effectués au moyen d'un logiciel de simulation des équilibres en solution, en se basant sur les compositions déterminées au chapitre précédent. Pour évaluer la sensibilité des résultats calculés à différents paramètres, on fera varier des données comme les concentrations en anions et cations minéraux et en ligands organiques. L'influence sera particulièrement étudiée, en comparant les résultats expérimentaux et calculés de l'ajout d'hydroxyde de sodium dans le lixiviat. Cette permettra d'évaluer la possibilité de séparer le Ni de la solution par précipitation sélective de l'hydroxyde de Ni.

2 Description et fonctionnement du code de calcul utilisé

2.1 Présentation générale

Chess, Chemical Equilibrium with Species and Surfaces, est un logiciel de simulation des équilibres complexes géochimiques aqueux. Ce modèle a été développé par J. van der Lee et L. De Windt et la version utilisée est la 3.0 (van der Lee and De Windt 2002).

Il permet de calculer l'état d'équilibre d'un système défini par sa pression, sa température et les concentrations totales des espèces chimiques ou éléments présents dans les trois phases liquides, solides et gazeuses. Les interactions sont régies par l'équilibre thermodynamique ; ainsi, les activités des espèces obéissent à des lois d'actions de masse. Elles comprennent :

- les réactions en phase homogène, comme les réactions de dissociation en phase aqueuse, d'oxydo-réduction, de complexation,
- les réactions en phases hétérogènes, comme les réactions d'adsorption et d'échange d'ions, de précipitation/dissolution, d'évaporation/dissolution de gaz.

Les cinétiques chimiques ou de transfert ne sont pas prises en compte.

La relation entre l'activité a_i et la concentration C_i d'une espèce i en solution est donnée par l'équation (3.1).

$$a_i = \mu_i \cdot C_i \quad \text{Equation (3.1)}$$

où μ_i est le coefficient d'activité, calculé par l'équation de Davis, donnée en équation (3.2).

$$\text{Log} (\mu) = A \cdot z^2 \cdot B \quad \text{Equation (3.2)}$$

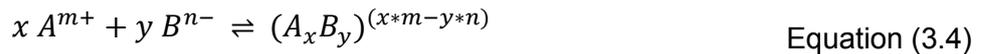
Où $A = 0,5114$ à 25°C , z est la valence du réactif ou produit et B donné par l'équation (3.3).

$$B = \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \quad \text{Equation (3.3)}$$

avec I la force ionique.

Le calcul de l'état d'équilibre repose sur l'utilisation d'une base de données thermodynamiques. Chess propose plusieurs bases (chess, eq36, minteq, nea, phreeqc, wateq4f) et nous avons choisi EQ/36 car c'est celle qui contient le plus grand nombre d'espèces chimiques entrant en jeu dans les équilibres considérés.

Les équilibres chimiques ajoutés dans Chess sont exprimés selon l'équation (3.4).



Avec une constante de complexation exprimée selon l'équation (3.5).

$$K = \frac{[(A_x B_y)^{(x*m-y*n)}]}{[A^{m+}]^x [B^{n-}]^y} \quad \text{Equation (3.5)}$$

Les données sont entrées dans la base de données sous le format suivant :

$(A_x B_y)^{(x*m-y*n)}$ composition = x A[m+], y B[n-] $\log K = \log \left(\frac{[(A_x B_y)^{(x*m-y*n)}]}{[A^{m+}]^x [B^{n-}]^y} \right)$ (T) où A[m+] et B[n-] sont les espèces de base et avec (T) la température en degrés Celsius à laquelle la constante a été déterminée. Il est possible d'incrémenter plusieurs logK en fonction de la température.

Chess peut être utilisé en mode spéciation et en mode diagramme. Le mode « spéciation » permet de déterminer les concentrations des espèces qui composent un système et les paramètres physico-chimiques associés, comme le pH et la conductivité. Le mode « diagramme » permet de tracer des diagrammes pour déterminer l'espèce prédominante en fonction de deux variables, comme des diagrammes de Pourbaix, ou de solubilité.

Dans le cadre de la thèse, le logiciel a été utilisé en mode « spéciation ». Les concentrations des différentes espèces considérées ont été entrées en « total-concentration ». La concentration d'un élément comprend ainsi toutes les formes sous lesquelles il peut se trouver dans la solution. Le mode spéciation va permettre ici aussi de calculer la spéciation des éléments majeurs de la solution *i.e.* Ca, K, Mg et Ni mais aussi de modéliser des réactions lorsque le système est modifié par l'ajout d'un réactif ou un changement de pH.

2.2 Création de la base de données

La base de données EQ3/6 (Lawrence Livermore National Laboratory) contient 1220 espèces aqueuses dont 98 couples redox, 1126 espèces minérales, 91 gaz, 74 sites, 3 colloïdes inorganiques et 3 colloïdes organiques. Malgré le nombre important d'entités répertoriées, celles qui nous intéressent, ACFPM et acides aminés complexant avec des métaux, sont absentes, il a donc fallu les ajouter. Pour la majorité, elles sont listées dans le « Critical

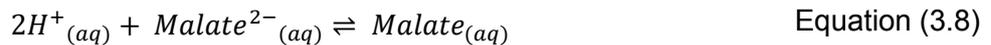
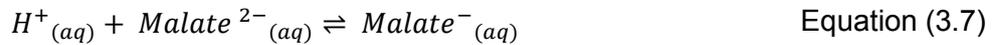
Database »(Martell *et al.* 2008). Les constantes ont été ajoutées pour une force ionique nulle, valeur par défaut. Lorsqu'une valeur était donnée dans une référence pour une force ionique différente, elle a été recalculée grâce à l'équation (3.6) :

$$K_{I=0} = K_I \cdot \frac{\prod_p \mu_p^\beta}{\prod_r \mu_r^\alpha} \quad \text{Equation (3.6)}$$

Où $K_{I=0}$ est la constante de complexation pour une force ionique de 0, K_I la constante de complexation pour une force ionique I, et μ_p^β le coefficient d'activité du produit p de stœchiométrie β et μ_r^α le coefficient d'activité du réactif r de stœchiométrie α .

Chess recalcule ensuite la force ionique de la solution en fonction de sa composition et des conditions.

Dans les bases de données de Chess, les espèces sont réparties en quatre catégories : espèces aqueuses, minéraux, colloïdes et gaz. A celles-ci, s'ajoute la catégorie des « espèces de base » à partir desquelles Chess effectue tous les calculs. Ces espèces de base sont les formes les plus déprotonées de la molécule. Par exemple pour les complexes de malate de ($^- \text{OOC-CH}_2\text{CHOH-COO}^-$)Ni, noté MalateNi, et ($\text{HOOC-CH}_2\text{CHOH-COO}^-$)Ni⁺, noté MalateNi⁺, les espèces de base sont $^- \text{OOC-CH}_2\text{CHOH-COO}^-$, noté Malate²⁻ et Ni²⁺. Dans les espèces aqueuses sont tout d'abord ajoutés HOOC-CH₂CHOH-COO⁻, noté Malate⁻ et HOOC-CH₂CHOH-COOH, noté Malate, avec leur constante d'acidité correspondant aux équilibres chimiques suivant les équations (3.7) et (3.8) respectivement.

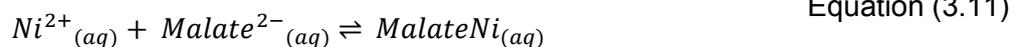


dont les constantes d'acidité sont exprimées respectivement selon les équations (3.9) et (3.10).

$$K_{A1} = \frac{[\text{Malate}^-]}{[H^+][\text{Malate}^{2-}]} \quad \text{Equation (3.9)}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{Malate}]}{[H^+]^2[\text{Malate}^{2-}]} \quad \text{Equation (3.10)}$$

Sont ensuite ajoutés dans cette même catégorie, les complexes de Ni dont les équilibres sont exprimés par les équations (3.11) et (3.12).



dont les constantes sont exprimées respectivement selon les équations (3.13) et (3.14).

$$K_1 = \frac{[MalateNi]}{[Ni^{2+}][Malate^{2-}]} \quad \text{Equation (3.13)}$$

$$K_2 = \frac{[MalateNi^+]}{[Ni^{2+}][Malate^{2-}][H^+]} \quad \text{Equation (3.14)}$$

Les équations (3.11) et (3.12) montrent que pour que Chess valide les équilibres, il suffit que les charges soient conservées. Il ne tient pas compte du formalisme des réactifs et produits ni de la stœchiométrie de la réaction.

L'ensemble des espèces ajouté à la base de données EQ3/6 est listé en Annexe 1.

2.3 Exemple d'application : cas du malate de Ni

Ainsi, avec ces données, Chess peut calculer la spéciation de Ni^{2+} et du malate dans une solution. Pour illustrer, un exemple est présenté : une solution contenant 20 mM de malate et 10 mM de Ni^{2+} (concentration en mode « total-concentration ») est créée dans le logiciel et celui-ci va calculer la spéciation des espèces pour les différents pH qu'on lui aura assignés. Les résultats de la modélisation sont présentés en Figure 30 et Figure 31.

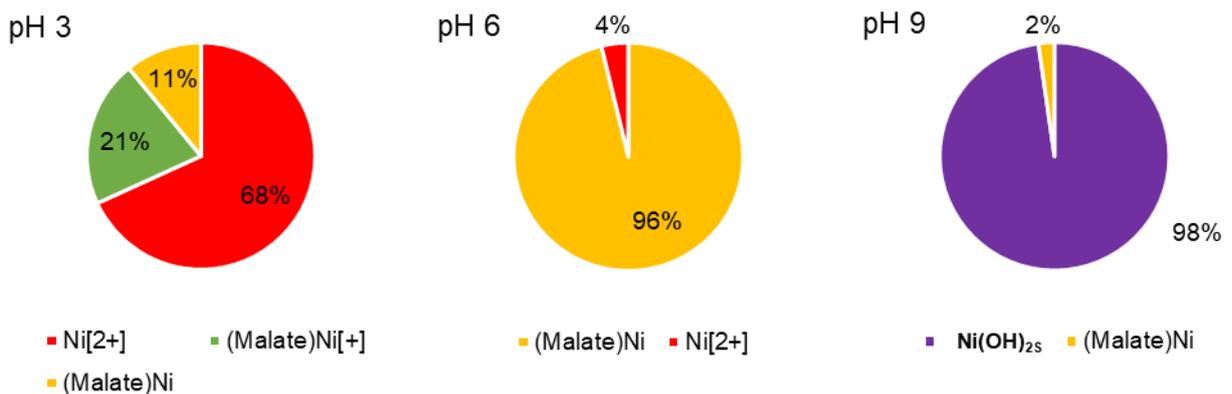


Figure 30 : Spéciation de Ni en pourcentage molaire dans une solution contenant 20 mM de malate et 10 mM de Ni

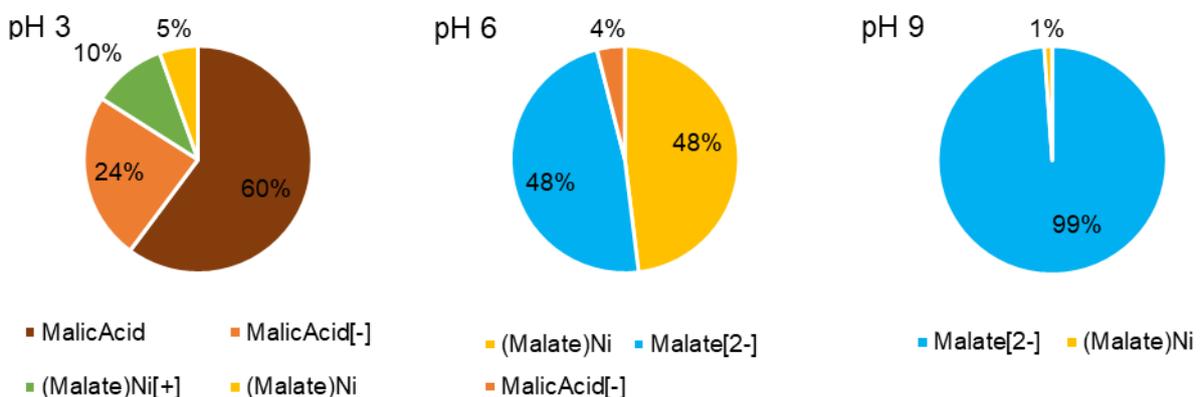


Figure 31 : Spéciation du malate en pourcentage molaire dans une solution contenant 20 mM de malate et 10 mM de Ni

Les Figure 30 et 31 présentent respectivement la spéciation de Ni et du malate en pourcentage molaire. D'après le code de calcul, à pH 6 la quasi-totalité de Ni est complexé par le malate sous la forme de MalateNi (Figure 30B), et la partie du malate non complexée est sous la forme de Malate²⁻ (Figure 31B). De plus, si seulement 32 % du Ni est complexé à pH 3 (Figure 30A) c'est parce que le malate n'est pas majoritairement sous forme protonée (Figure 31A).

3 Calcul des interactions entre les ACFPM, les acides aminés et les métaux dans le lixiviat d'*A. murale*

3.1 Calcul de la spéciation des métaux et ligands dans le lixiviat d'*A. murale*

Les constantes de complexation des ACFPM et des acides aminés avec les métaux ayant été incrémentées dans la base de données, Chess est à même de calculer la spéciation des métaux dans le lixiviat global. Les données en entrée sont les concentrations en éléments, ACFPM et acides aminés déterminées dans le chapitre précédent. Elles sont rappelées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Données en entrée du calcul de la spéciation de la solution de lixiviation de *A. murale* obtenue en sortie de colonne C₂ (Chapitre 2 Section 2.2.2)

	Ni ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Oxalate ²⁻
Concentration (mM)	9,56	6,97	7,83	24,64	3,81	3,35	1,10
	Malonate ²⁻	Citrate ²⁻	Malate ²⁻	Acetate ⁻	Alanine	Glycine	Serine
Concentration (mM)	11,84	3,61	18,93	2,48	0,37	0,21	0,16
	Glutamate ²⁻	Valine	Lysine	Methionine	Leucine	Histidine	Arginine
Concentration (mM)	0,12	0,08	0,02	0,01	0,04	0,15	0,06
	Proline	Aspartate	Glutamine	Phénylalanine			
Concentration (mM)	0,99	0,20	0,33	0,08			

Les calculs ont été effectués au pH du lixiviat, c'est-à-dire 5,7. Bien que S et P aient été analysés sous forme élémentaire à l'aide de l'ICP, ils ont été ajoutés sous la forme de phosphate et sulfate, puisque que ce sont les formes sous lesquelles ces éléments se trouvent dans la plante, et donc la forme la plus probable sous laquelle ils peuvent se trouver en solution. Pour les acides carboxyliques, qu'ils soient entrés sous forme protonée ou non, le logiciel va recalculer leur spéciation. Ainsi, à partir des concentrations du Tableau 15, des constantes de complexation de la base de données EQ3/6 et de celles ajoutées et listées en Annexe 1, les calculs de spéciation ont été effectués et sont présentés en Figure 32.

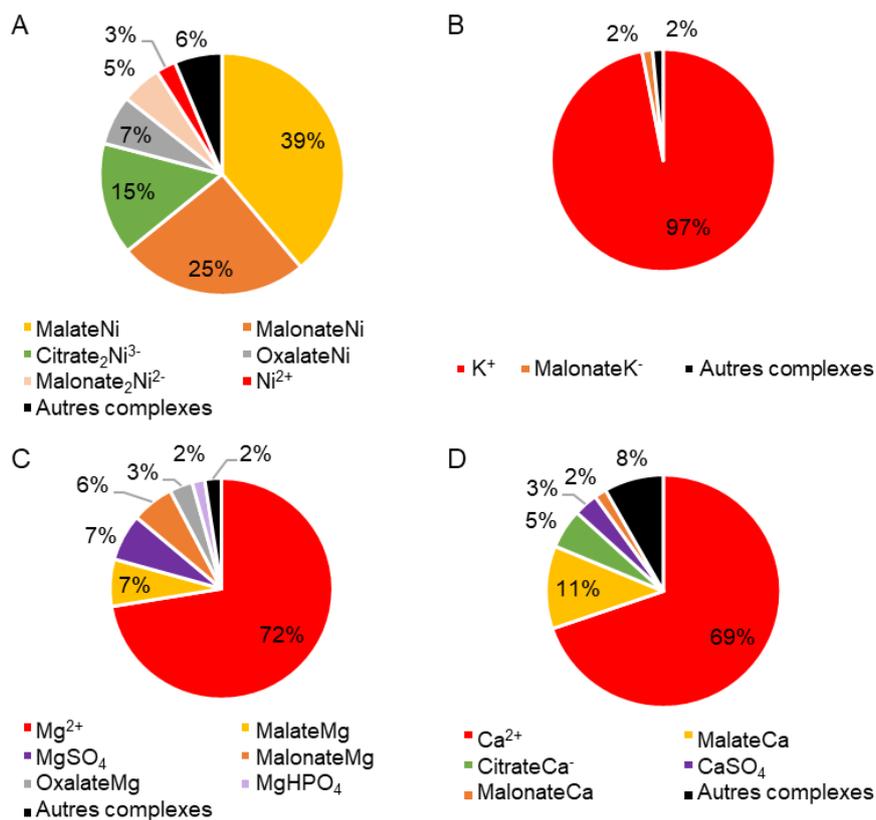


Figure 32 : Calculs, effectués par Chess, de la spéciation en pourcentage molaire des métaux, Ni (A), K (B), Mg (C) et Ca (D), présents dans le lixiviat global d'A. murale à pH 5,7 d'après les concentrations données dans le Tableau 15

Cette figure montre que les métaux ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis des ligands présents en solution. En effet, la proportion de cations libres, *i.e* non complexé dans le lixiviat, en solution dépend fortement de l'élément. Elle est de 3, 97, 72 et 69 % pour respectivement Ni, K, Mg et Ca. Conformément aux constantes de complexation, plus élevées dans le cas de Ni, c'est cet élément qui a le plus d'affinité avec la matière organique. A l'inverse, K, seul métal monovalent majeur, ne complexe pas avec les ACFPM. En effet, les constantes de complexation sont très faibles : $\log K = 0,9$, $\log K = 0,6$, $\log K = -0,3$ et $\log K = 0,2$ avec respectivement le malonate, le citrate, l'acétate et le malate. Le complexant majoritaire étant celui dont la constante de complexation est la plus élevée.

Mg et Ca ont des comportements similaires. Pour ces deux éléments, plus des deux tiers sont sous forme libre, et le reste est complexé par les différents ligands. Le majoritaire est le malate avec une constante de complexation $\log K = 1,7$ et $\log K = 2,0$ respectivement pour Ca et Mg. De plus, ces deux métaux complexent aussi sous forme de sels minéraux comme les sulfates et les phosphates dont les $\log K$ sont compris entre 2,1 et 2,9.

Enfin, pour le Ni, le complexe majoritaire est le malate de Ni, suivi par le malonate de Ni et le citrate de Ni avec des constantes de complexation supérieures aux précédentes, 3,9, 4,1, 17,2 respectivement. Ici, ce n'est pas le complexant, le plus fort, c'est-à-dire le citrate, qui est majoritaire, car il est en faible concentration dans le lixiviat contrairement au malate. De plus, le Ni ne complexe pas avec des ligands minéraux car les constantes de complexation sont plus faibles, $\log K = 2,1$ avec les sulfates et $\log K = 3,1$ avec les phosphates. Les résultats ont été présentés par rapport à la quantité de chaque métal mais il est aussi intéressant de regarder par rapport à la quantité de chaque carboxylate (Figure 33). Ainsi, pour le malate, le malonate et l'acétate, la majorité de l'espèce se trouve sous forme déprotonée mais non complexée avec un métal. Le citrate et l'oxalate sont fortement complexés. De plus, pour les carboxylates issus de di- ou tri-acides, l'élément qui est le plus complexé est Ni.

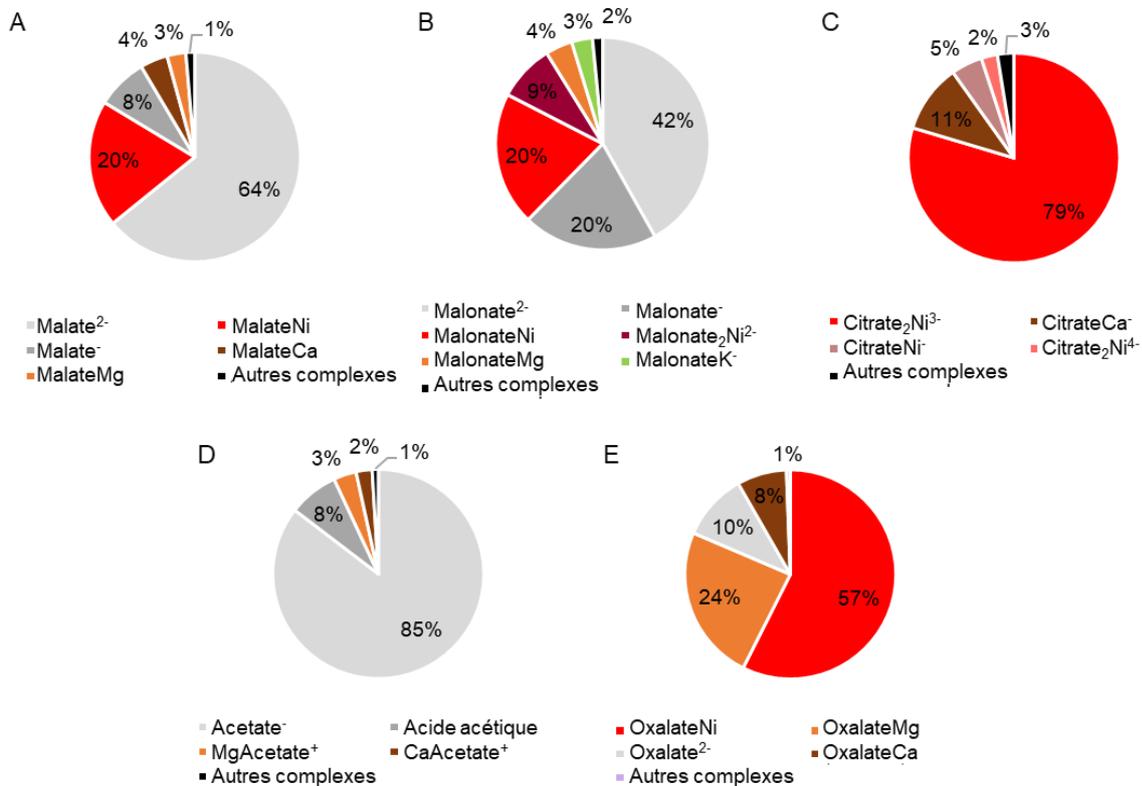


Figure 33 : Calculs, effectués par Chess, de la spéciation des ACFMP en pourcentage molaire, acide malique (A), acide malonique (B), acide citrique (C), acide acétique (D) et acide oxalique (E), présents dans le lixiviat global de A. murale à pH 5,7

La robustesse du modèle de calcul utilisé par Chess, repose principalement sur deux piliers :

- le système est à l'équilibre thermodynamique,
- et l'ensemble des espèces du lixiviat a été identifié et pris en compte, en d'autres termes, elles sont renseignées dans la base de données.

Pour la première hypothèse, les réactions chimiques mises en jeu dans notre cas sont des réactions acido-basiques et de complexation / dissociation. Ces réactions sont caractérisées par des temps de réaction très courts, il donc raisonnable de penser que l'équilibre thermodynamique est atteint.

Pour la seconde hypothèse, l'ensemble de la matière organique n'a pas pu être caractérisé, cependant avec 17 % de C_{org} caractérisés, le Ni ne se trouve et ne se trouvera jamais sous forme libre dans le lixiviat. Il forme des complexes plus ou moins forts avec la matière organique comme avec le citrate ou le malate. Le malate de Ni est un complexe de force modérée mais il est majoritaire car il est en concentration plus importante dans le lixiviat. On remarque donc que la spéciation d'un élément dépend d'un nombre important de paramètres. Afin de déterminer ceux dont l'impact est le plus important, Chess a été utilisé pour simuler des modifications de concentrations et de pH pour observer leurs effets sur la spéciation de Ni.

3.2 Quels sont les principaux paramètres influençant la spéciation du Ni ?

3.2.1 Influence de la nature et de la concentration des anions minéraux

L'influence des anions minéraux sur la spéciation de Ni a été étudiée. Les anions pris en compte dans cette analyse sont : NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , et SO_4^{2-} . La composition en nitrate et chlorure du lixiviat n'a pas été discutée précédemment car la forte présence de carboxylates empêchait leur analyse par chromatographie ionique. Il est donc d'autant plus important d'observer leur influence sur la spéciation des métaux.

Le système de base en entrée du logiciel est le même que précédemment : composition du lixiviat (Tableau 15) à pH 5,7. Pour chacun des anions considérés, l'existence d'une quantité significativement supérieure, 2 M, a été modélisée dans la solution, tout en maintenant le pH à 5,7. Les effets sur la spéciation, calculés par Chess, sont présentés en Figure 34. On observe une différence si l'anion est mono-, di- ou trivalent. En effet, une forte concentration en Cl^- et NO_3^- n'affecte que très peu la spéciation de Ni. Moins de 1 % du Ni complexe avec Cl^- et les équilibres sont très peu modifiés, les constantes de complexation étant effectivement très faibles ($\log K = -1,0$ pour $NiCl^+$, $\log K = -8,6$ pour $NiCl_2$). A 2 M en NO_3^- , 5 % de Ni sont complexés par les nitrates ($\log K = 0,4$), les équilibres sont ici déplacés à cause de la forte concentration en nitrate mais le complexe formé est de faible force. Le Ni complexé par les nitrates provient des complexes de force modérée comme celui avec le malate et le malonate ($\log K = 3,9$ et $\log K = 4,1$) dont les proportions ont diminué. A l'inverse, avec une forte concentration de sulfate, ils vont former avec Ni^{2+} un complexe ($\log K = 2,1$) à hauteur de 36 % de la quantité totale de Ni. La quantité de citrate ne change pas car c'est un complexe très stable ($\log K = 17,2$). Là encore, le Ni complexant avec SO_4^{2-} provient des complexes de malate et de malonate qui se sont dissociés. L'effet est encore plus remarquable avec PO_4^{3-} qui complexe 69 % de Ni ($\log K = 6,6$). La majorité des complexes de malate et malonate sont dissociés, mais le complexe de citrate reste à la même proportion.

Ainsi, il apparaît que les anions non analysés dans la section précédente, Cl^- et NO_3^- n'ont qu'un très faible impact sur la spéciation de Ni. De plus, ces calculs ont été effectués à une forte concentration (2 M), à des concentrations moindres, leur effet est quasi nul. En revanche, l'ajout de sulfate ou phosphate peut modifier les espèces présentes en solution, et cela même à plus faible concentration en ce qui concerne les phosphates, 26 % de Ni sont sous la forme de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ pour $[\text{PO}_4^{3-}\text{Tot}] = 100 \text{ mM}$.

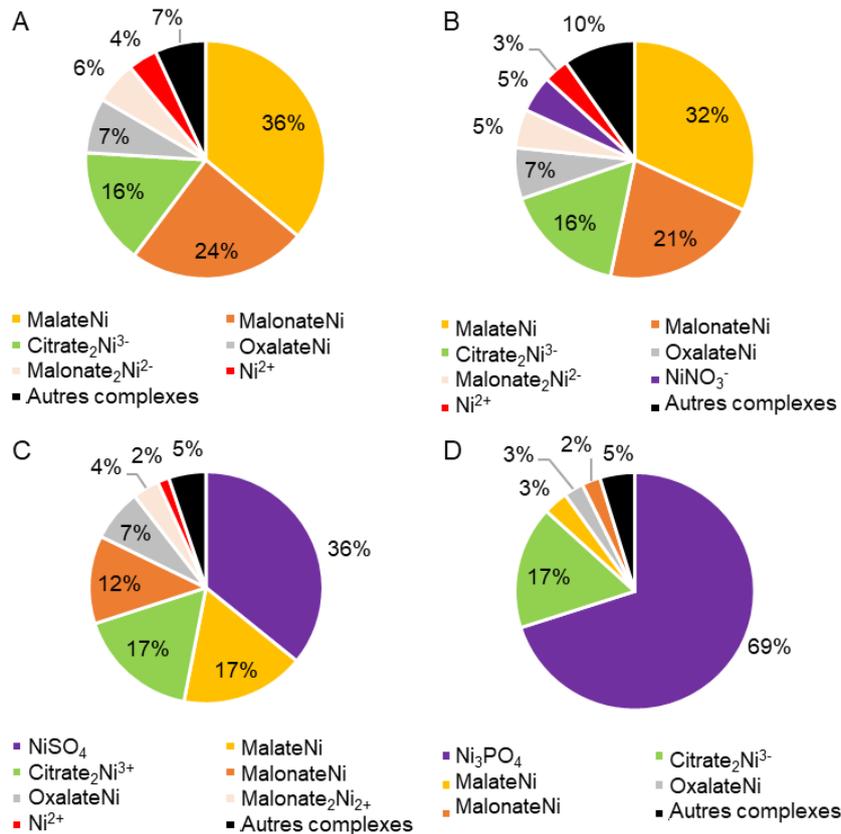


Figure 34 : Calculs de la spéciation de Ni en pourcentage molaire avec un fort ajout d'anions (2 M), Cl^- (A), NO_3^- (B), SO_4^{2-} (C) et PO_4^{3-} (D), dans le lixiviat global de *A. murale* à pH 5,7

Les calculs ont été effectués avec des ligands minéraux, mais il en est de même pour les ligands organiques. Dans le Tableau 16 ont été listées les constantes de complexation des ligands organiques identifiés dans le lixiviat avec Ni. Pour chacun d'eux, plusieurs stœchiométries de complexes sont possibles, il n'a été renseigné que la stœchiométrie du complexe dont la constante de formation est la plus élevée.

Les acides aminés ont des constantes de complexation avec le Ni supérieures à celle des ACFPM, hormis le citrate. Pour certains, ces constantes de complexation atteignent une valeur très importante. Par exemple pour l'histidine, le log K est 10 fois supérieur à celui du complexe NiSO_4 . Ainsi, dans le cas où ces ligands seraient en plus grande concentration, ils resteraient

complexés avec Ni quelle que soit la concentration d'un autre ligand ajouté, comme c'était le cas pour le Citrate₂Ni³⁻ précédemment.

Tableau 16 : Exemple de constantes de complexation de complexe de Ni

Complexe	Cysteine ₄ Ni ₃ ²⁻	Lysine ₃ Ni ²⁺	Tyrosine ₃ Ni ⁻	Histidine ₂ Ni ⁺	ArginineNi ²⁺
Log K	48,3	44,5	36,5	21,2	17,3
Complexe	Citrate ₂ Ni ³⁻	Trypto ₃ Ni ⁻	Glycine ₃ Ni ⁻	Threonine ₃ Ni ⁻	Aspa ₃ Ni ⁻
Log K	17,2	14,9	14,6	13,9	13,7
Complexe	Aspartate ₂ Ni ²⁻	Alanine ₃ Ni ⁻	Methio ₃ Ni ⁻	Valine ₃ Ni ⁻	Glumate ₃ Ni ⁴⁻
Log K	13,7	13,3	12,8	12,2	12,0
Complexe	Proline ₂ Ni	Glycine ₂ Ni	Phenylala ₂ Ni	Leucine ₂ Ni	MalateNi ⁺
Log K	11,4	11,1	10,2	9,7	7,1
Complexe	MalonateNi ⁺	OxalateNi ⁺	Oxalate ₂ Ni ²⁻	Acetate ₂ Ni	
Log K	7,1	7,8	6,6	2,4	

NB : Trypto pour tryptophane, Aspa pour acide aspartique, Methio pour méthionine et Phenylala pour phénylalanine.

3.2.2 Influence de la nature et concentration des cations majeurs

La spéciation de Ni a été observée en fonction de la concentration de deux cations, Ca et Mg. Cela permet d'envisager les effets sur la spéciation de Ni si un hyperaccumulateur contient plus ou moins de ces deux cations. Les simulations ont été effectuées à partir des mêmes concentrations que précédemment (Tableau 15) et les deux cations ont été ajoutés à deux concentrations différentes, 0,1 M et 2 M tout en maintenant un pH de 5,7. Les résultats sont présentés en Figure 35.

D'une manière générale, la concentration en Ni libre augmente avec la quantité de cations en solution car ils vont complexer avec les acides carboxyliques à la place de Ni. Pour une concentration en cation modérée (0,1 M), les modifications de la spéciation de Ni sont faibles car les complexes de Ni avec les ACFPM sont plus forts que ceux avec Ca et Mg. La seule différence notable concerne le Citrate₂Ni³⁻, qui est en proportion moins importante car Ca complexe 55 % du citrate contre 11 % à une concentration de 6,97 mM (Figure 33C). Le Ni qui n'est plus complexé par le citrate est complexé par du malonate. Pour des concentrations élevées en cations (2 M), les changements sont plus importants. Les proportions en Ni libre sont nettement supérieures, presque un tiers contre 3 % précédemment (Figure 32A). En effet, même si Ca et Mg ont des constantes de complexation plus faibles, leur grande concentration déplace les équilibres vers la complexation de Ca et Mg. A 2 M en Ca, Ca complexe 88 % de l'acétate, 97 % du citrate, 83 % du malate, 54 % du malonate et 80 % de l'oxalate. La moitié du malonate étant disponible, il devient le complexe majoritaire de Ni et le complexe

Citrate₂Ni³⁻ ne demeure plus au profit du complexe de citrate de calcium (CitrateCa⁻, log K = 12,56) qui compte pour 94 % du citrate. A 2 M en Mg, Mg complexe 90 % de l'acétate, 41 % du citrate, 74 % du malate, 81 % du malonate et 92 % de l'oxalate. Mg interagissant moins que Ca avec le citrate (CitrateMg⁻, log K = 11,86), le citrate de Ni est toujours présent mais en plus faible proportion.

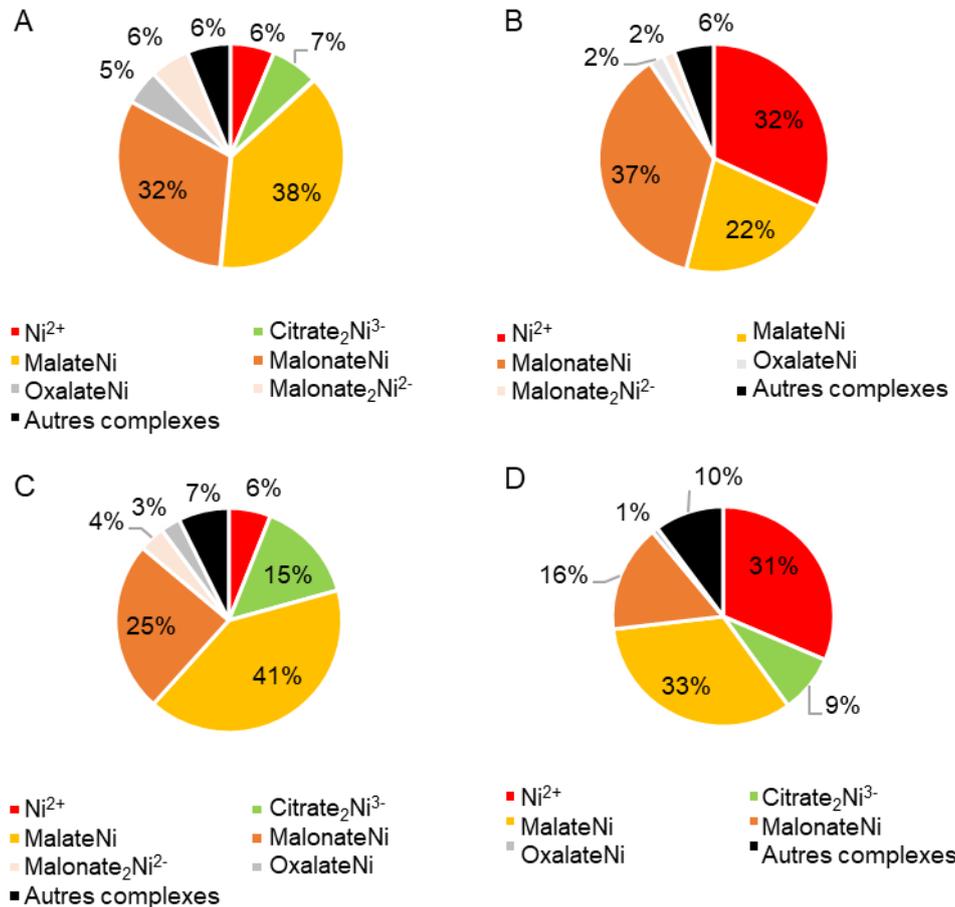


Figure 35 : Calculs de la spéciation de Ni en pourcentage molaire avec un ajout modéré de cations (0,1 M), Ca (A) et Mg (C), et avec un fort ajout de cations (2 M) de Ca (B) et Mg (D), dans le lixiviat global de A. murale à pH 5,7

3.2.3 Influence de la stœchiométrie du complexe

La Figure 32A et le Tableau 16 montrent que pour un même ligand, le complexe majoritaire dans le lixiviat n'est pas celui avec la constante de complexation la plus élevée. En effet, le complexant majoritaire dans le lixiviat est le MalateNi avec un log K = 3,9 alors qu'il existe un complexe MalateNi⁺ avec un log K = 7,1.

D'après les équations (3.15) et (3.16) il est possible de calculer les concentrations en MalateNi et MalateNi⁺.

$$[\text{MalateNi}] = K_1 [\text{Ni}^{2+}][\text{Malate}^{2-}] \quad \text{Equation (3.15)}$$

$$[\text{MalateNi}^+] = K_2 [\text{Ni}^{2+}][\text{Malate}^{2-}][\text{H}^+] \quad \text{Equation (3.16)}$$

En faisant le rapport de ces deux équations et en se plaçant à pH 5,7 on obtient le ratio suivant :

$$\frac{[MalateNi]}{[MalateNi^+]} = \frac{K_1}{K_2[H^+]} = \frac{10^{3,9}}{10^{7,1} \cdot 10^{-5,7}} = 316$$

Ainsi à pH 5,7 il y a toujours plus de MalateNi que de MalateNi⁺. Le rapport n'est pas exactement de 316, car, dans ce cas, seuls les équilibres entre Ni et le malate ont été considérés, mais cela démontre bien que même si une constante de formation est supérieure ce n'est pas forcément ce complexe qui est majoritaire.

L'influence de la température n'a pas été étudiée car les constantes de complexation n'ont pas toujours pu être trouvées pour des températures différentes de 20 ou 25 °C. L'influence du pH est observée dans le paragraphe suivant. Les paramètres étudiés montrent bien que le calcul de la spéciation des éléments repose sur plusieurs paramètres et que les variations peuvent être importantes.

4 Robustesse du modèle, entre simulation et expériences

La validité du modèle de spéciation de Ni établi précédemment est testée en simulant et effectuant une précipitation de Ni sous forme d'hydroxyde de Ni. La précipitation de l'hydroxyde fait intervenir deux réactions chimiques. Tout d'abord une réaction de complexation en phase aqueuse décrite par l'équation (3.17).



dont la constante de complexation est exprimée par l'équation (3.18).

$$K_3 = \frac{[Ni(OH)_2]}{[Ni^{2+}][OH^-]^2} \quad \text{Equation (3.18)}$$

Avec en parallèle une réaction de précipitation décrite par l'équation (3.19).



dont la constante de réaction est exprimée par l'équation (3.20).

$$K_4 = \frac{1}{[Ni^{2+}][OH^-]^2} \quad \text{Equation (3.20)}$$

4.1 Précipitation d'hydroxyde de Ni à partir du lixiviat global de *A. murale* : la simulation

A partir de la composition du lixiviat, décrite dans le Tableau 15, une augmentation de pH est simulée de 2 à 13. Les résultats de la simulation sont présentés en Figure 36. Trois zones sont observées sur le graphique. Pour un pH inférieur à 4, Ni est sous forme libre Ni^{2+} . Lorsque le pH est compris entre 4 et 8, Ni est complexé par les ACFPM, avec, comme précédemment, le majoritaire MalateNi suivi par le MalonateNi, le Citrate₂Ni³⁻ et l'OxalateNi. Enfin pour un pH supérieur à 8, Ni précipite sous forme d'hydroxyde de Ni.

Très peu de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ est observé, la concentration calculée est inférieure à 10^{-5} mM, car les constantes de complexation et précipitation sont très proches, $\log K_3 = 12,7$ et $\log K_4 = 12,5$ respectivement. Ainsi dès que $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ est complexé, il précipite.

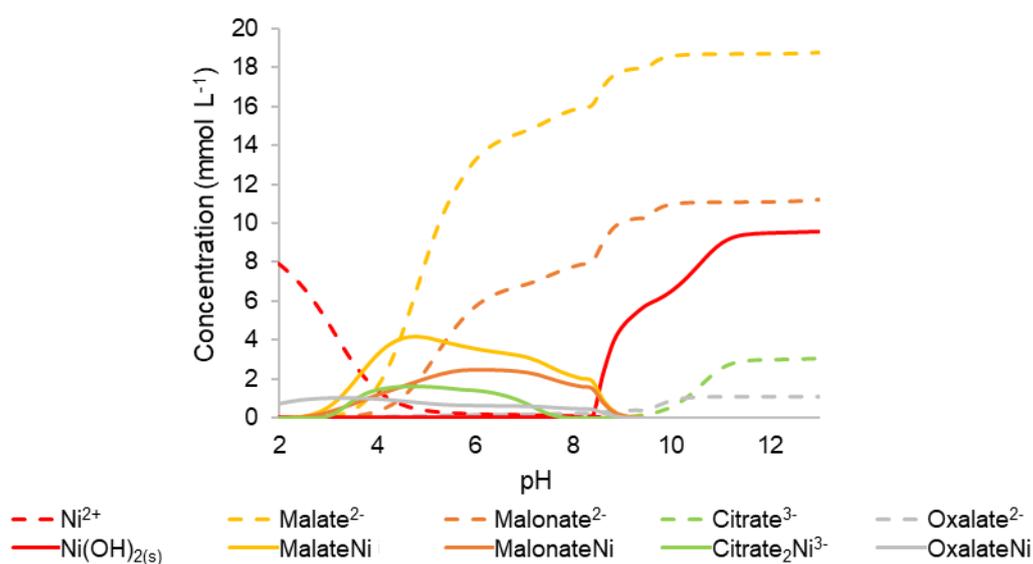


Figure 36 : Modélisation par Chess de la spéciation de Ni dans le lixiviat global de *A. murale* lors d'une augmentation de pH de 2 à 13

4.2 Précipitation d'hydroxyde de nickel à partir du lixiviat global d'*A. murale* : l'expérience

La précipitation de l'hydroxyde de Ni a été effectuée selon deux protocoles. Dans un premier temps, un lixiviat d'*A. murale* a été ajouté à une solution de NaOH à 10 M et dans un second temps, l'inverse, une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 10 M a été ajoutée à un lixiviat de *A. murale*. Dans les deux cas, les solutions ont été ajoutées goutte à goutte à l'aide d'une burette. Le volume de solution d'hydroxyde est de 50 mL et le volume de lixiviat de 100 mL pour l'expérience A et de 200 mL pour la B.

A la fin de la réaction, solide et liquide ont été séparés par filtration Büchner à l'aide d'une pompe à vide sur un filtre de cellulose régénérée grade 40 (8 μm). Les précipités ont été minéralisés et analysés par ICP-AES comme décrit dans le chapitre 2, section 2.3.1.

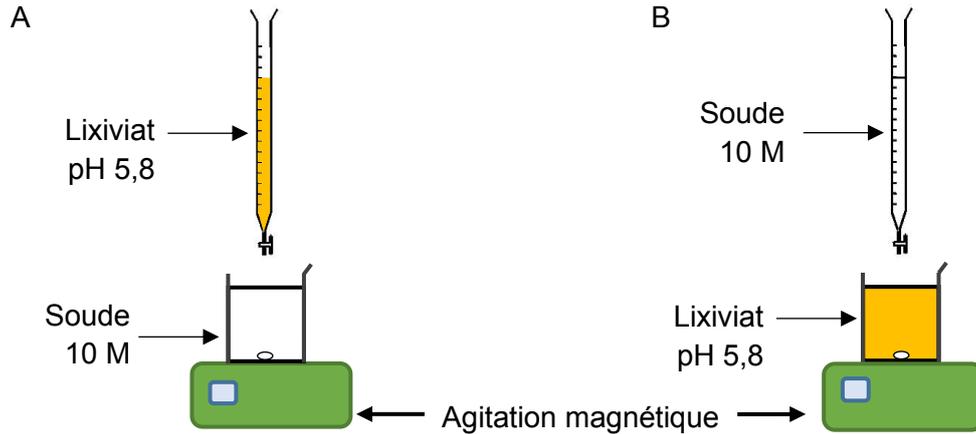


Figure 37 : Schéma des manipulations lors de la précipitation de Ni sous forme d'hydroxyde à partir du lixiviat global d'A. murale

Dans le premier cas, tous les métaux qui pouvaient précipiter sous forme d'hydroxyde sont censés réagir car, à chaque goutte de lixiviat ajoutée, les ions OH^- sont en large excès, cela a pour but de déplacer les équilibres chimiques et de favoriser la précipitation des hydroxydes dont celui de Ni. Cela ne permet pas de précipiter sélectivement Ni mais de voir quels paramètres pourraient limiter la précipitation. Le deuxième cas est le protocole habituel pour précipiter des cations métalliques sous forme d'hydroxyde.

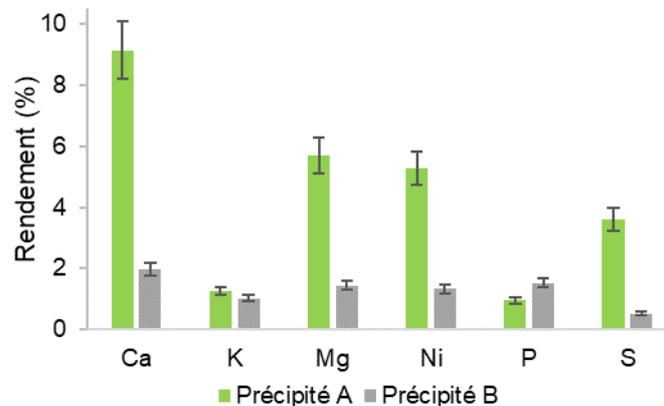


Figure 38 : Rendements de précipitation lors de l'ajout du lixiviat dans la soude (Précipité A) et de l'ajout de la soude dans le lixiviat (Précipité B)

Dans chacun des cas, le pH final mesuré était supérieur à 12,5 et le système a été laissé sous agitation toute une nuit (16 h). Les rendements de précipitation calculés à partir de l'analyse du précipité sont présentés en Figure 38. L'ajout du lixiviat dans la soude est plus efficace en terme de quantité d'éléments précipitée. Cependant, dans les deux cas les rendements de précipitation sont faibles et non sélectifs. Cela confirme l'hypothèse de Barbaroux *et al.* (2011). Seulement 14 % du Ni étaient précipités depuis leur solution de lixiviation de *A. murale* après une augmentation de pH jusqu'à 14 après ajout de soude (10 M). Les auteurs avaient alors

fait l'hypothèse que le précipité obtenu provenait de la floculation de la matière organique qui emprisonnait certains éléments.

Ainsi, simulation et expérimentation ne concordent pas dans ce cas. La question de l'équilibre n'est pas à discuter ici. En effet, le système a été laissé sous agitation toute une nuit, ce qui est suffisant pour atteindre l'équilibre. Ainsi, la différence entre simulation et expérimentation doit provenir de l'existence d'un ligand non identifié en solution qui empêche la précipitation de Ni(OH)_{2(s)}.

5 Estimation de la constante de formation du complexe Ni-MO

Cette partie a pour but d'estimer la force de ce complexe non identifié. Pour cela, l'idée est de construire un mécanisme phénoménologique mettant en jeu un ligand plus fort que les ligands considérés jusqu'à présent, et de chercher la valeur de la constante de complexation qui permet de refléter le comportement observé expérimentalement.

Un nouveau système est alors créé dans Chess. Il est composé d'un ligand L⁻ ou L'²⁻, à une concentration de 30 mM, et de Ni, à une concentration de 10 mM. Une concentration de 30 mM a été choisie pour que le ligand soit en excès par rapport à Ni. Les équilibres considérés sont décrits par les équations (3.21), (3.22), (3.17) et (3.19).



dont les constantes de complexation sont exprimées par les équations (3.23) et (3.24) :

$$K = \frac{[NiL_2]}{[Ni^{2+}][L^{-}]^2} \quad \text{Equation (3.23)}$$

$$K = \frac{[NiL']}{[Ni^{2+}][L'^{2-}]} \quad \text{Equation (3.24)}$$

Pour différentes constantes de formation de ces complexes, dont le log K est compris entre 1 et 16, la simulation d'une augmentation du pH est effectuée pour observer quels sont les impacts sur la précipitation de Ni(OH)_{2(s)}.

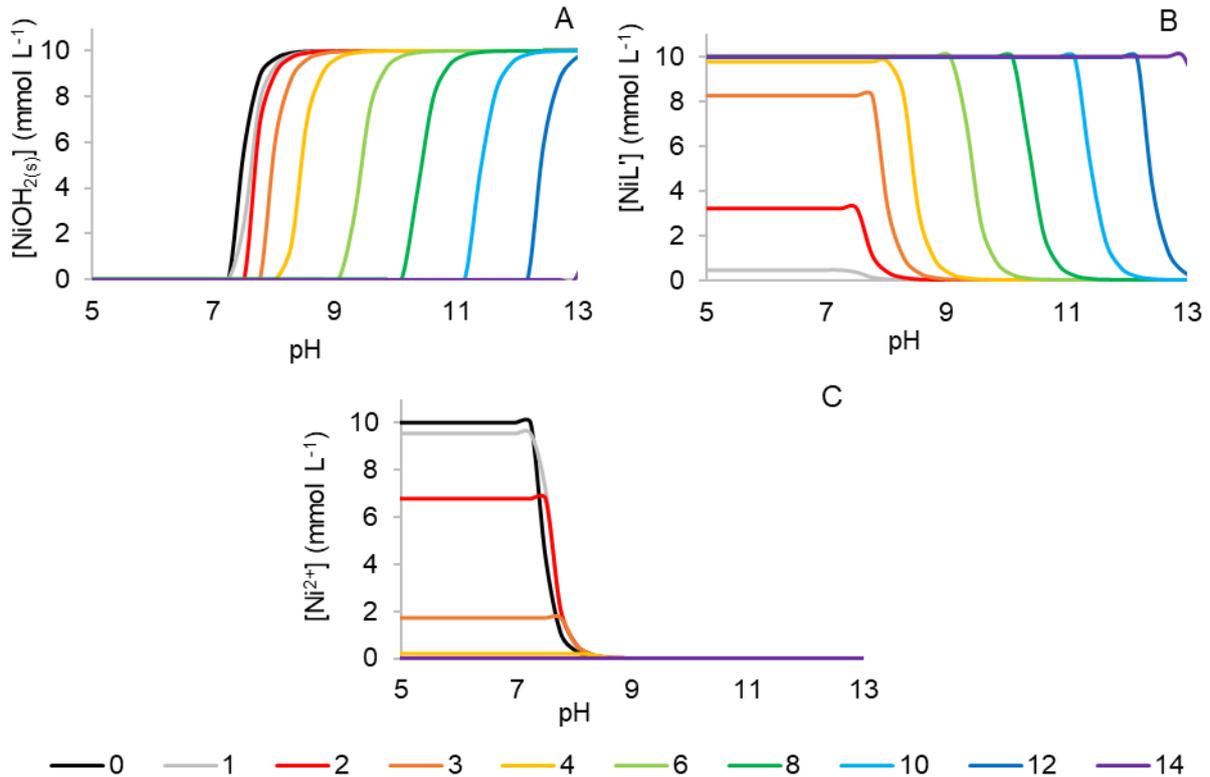


Figure 39 : Concentrations calculées avec Chess en $Ni(OH)_{2(s)}$ (A), NiL' (B), Ni^{2+} (C) en fonction du pH pour différents $\log K$, avec K la constante de complexation de NiL'

La première série de simulations a été effectuée pour un complexe de la forme NiL' . Sur la Figure 39A, ont été tracées les concentrations en $Ni(OH)_{2(s)}$ en fonction du pH pour différents $\log K$. Sur la Figure 39B, apparaissent les concentrations en NiL' et sur la Figure 39C, les concentrations en Ni^{2+} . Dans le cas où aucun complexe ne se forme, *i.e.* le $\log K$ est égal à 0, $Ni(OH)_{2(s)}$ précipite à partir de pH 7,5 ce qui est différent de ce qui est observé dans la Figure 36. Cela signifie que les ACFPM identifiés ont déjà un effet sur la précipitation de l'hydroxyde de Ni puisque, dans la simulation précédente, la précipitation commence à partir de pH 8. Ensuite, lorsque le ligand est ajouté et que la constante de complexation est augmentée, le pH de précipitation est décalé vers des pH supérieurs. L'effet est notable à partir de $\log K$ égal à 6, le début de précipitation est décalé de deux unités de pH. La précipitation de $Ni(OH)_{2(s)}$ est inhibée pour un $\log K$ supérieur ou égal à 14.

Pour un complexe de la forme NiL_2 (Figure 40), les résultats suivent la même tendance qu'avec le complexe NiL' mais les valeurs sont différentes. En effet, avec un ligand bidentate, pour décaler le début de la précipitation de $Ni(OH)_{2(s)}$ de deux unités de pH, il faut un complexe dont le $\log K$ est au moins égal à 8 au lieu de 6 précédemment. Cela impacte aussi la concentration en Ni^{2+} , même avec un complexe dont le $\log K$ est égal à 4, 40 % du Ni restent sous forme libre en solution, alors que 80 % étaient complexés avec un complexe NiL' dont le $\log K$ est égal à 3. Enfin, la précipitation de $Ni(OH)_{2(s)}$ est totalement inhibée pour un complexe NiL_2 dont le $\log K$ est supérieur ou égal à 16.

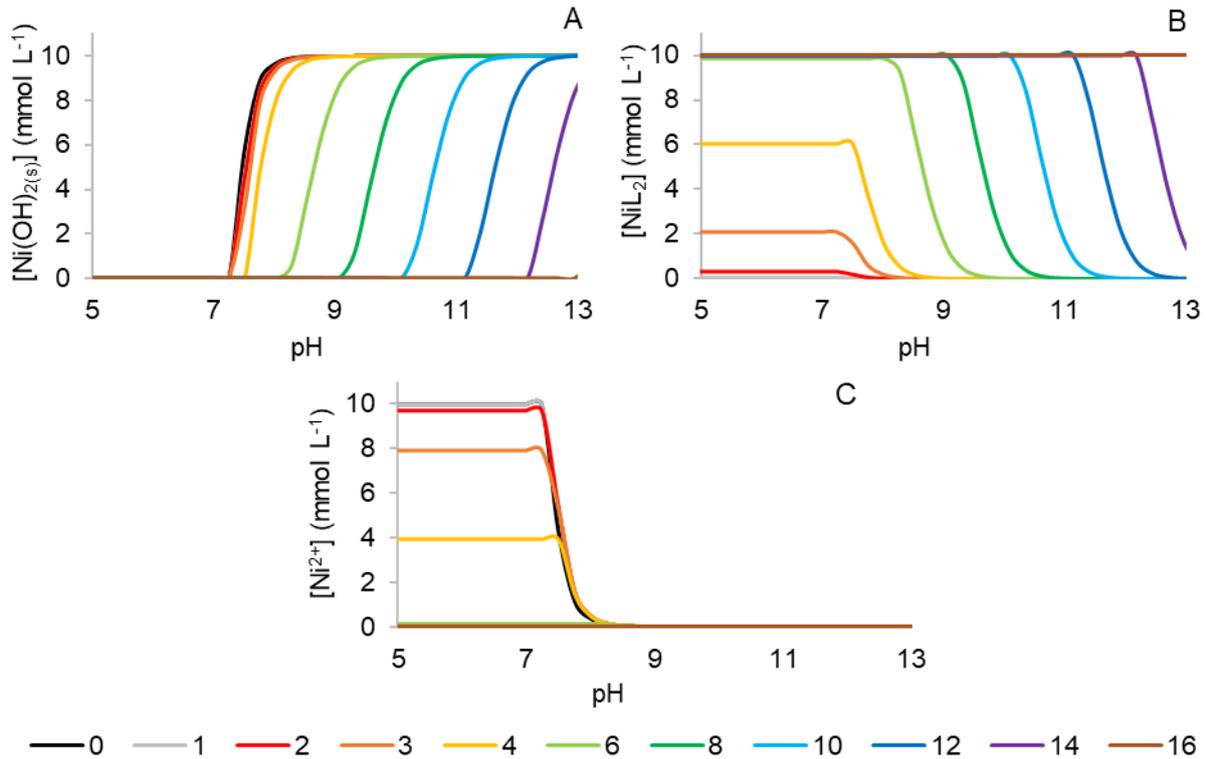


Figure 40 : Concentrations calculées avec Chess en $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ (A), NiL_2 (B) et Ni^{2+} (C) en fonction du pH pour différents log K, avec K la constante de complexation de NiL_2

Dans le système ainsi créé, le ligand complexant avec Ni a été ajouté sous forme déprotonée quel que soit le pH. Par comparaison avec les ligands qui ont été identifiés dans le lixiviat :

- pour le complexe de la forme NiL' , cela correspondrait à un complexe de malate, MalateNi , où le malate ne pourrait être que sous la forme Malate^{2-} ou MalateNi dont le log K est de 6, alors qu'il est en réalité de 3,90,
- pour le complexe de la forme NiL_2 , cela correspondrait à un complexe d'acétate de Ni, $\text{Acetate}_2\text{Ni}$, où l'acétate ne pourrait être que sous la forme d' Acétate^- ou $\text{Acétate}_2\text{Ni}$ dont le log K est de 8, alors qu'il est en réalité de 2,40.

Le système à partir duquel les simulations ont été effectuées est relativement simple, il est composé d'un ligand et d'un cation métallique Ni^{2+} . D'après la matière organique identifiée, le système créé pour décrire la solution de lixiviation (Tableau 15) est plus complexe et permet déjà d'observer un effet sur la précipitation de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$, elle est décalée d'une unité de pH par rapport à une solution sans ligand. En sachant, que les concentrations et la stœchiométrie entrent fortement en compte dans la présence des complexes en solution, il est raisonnable d'affirmer qu'un complexe dont le log K est au moins égal à 8 est présent en solution et qu'il pourrait être responsable de l'absence de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$.

6 Validation du modèle et propositions de voie de récupération de Ni

Afin de valider la constante de formation de ce complexe encore inconnu, un faible complexant de Ni est envisagé pour le récupérer : le décanoate. Sa constante de complexation n'est pas encore connue mais c'est le décanoate métallique le plus soluble parmi ceux de Co, Mn, Cd, Zn, Cu, Pb (Mauchauffée 2007). Une fois sa constante de complexation déterminée, il sera utilisé sur une solution de Ni provenant d'une lixiviation de cendres d'A. *murale* puis sur le lixiviat global de la plante directement. Cette expérience a pour but de valider qu'un faible complexant de Ni est capable d'isoler Ni dans une matrice sans matière organique, le lixiviat de cendre, mais qu'en présence de matière organique, si son log K est inférieur à 8, le Ni restera en solution. Enfin, deux complexants forts de Ni seront considérés pour l'isoler selon deux procédés différents :

- **la précipitation sélective** : le réactif utilisé est le sulfure de sodium (Na_2S) pour précipiter Ni sous forme de sulfure de Ni ($\text{NiS}_{(s)}$). Une simulation Chess a été conduite avec un log K de 8,03 et un pK_s de 21 (Linke 1958) pour la formation respective de $\text{NiS}_{(aq)}$ et $\text{NiS}_{(s)}$. Le système en entrée est décrit en Tableau 15 auquel s'ajoute une concentration en ligand L' à une concentration 30 mM, et formant un complexe avec Ni, NiL' dont le log K est de 8, une concentration en S^{2-} également de 30 mM et un pH de 12. La simulation a montré que la totalité de Ni précipitait sous forme de NiS,
- **la complexation sur résine complexante** fonctionnalisée par le groupement bispicolylamine (BP). BP et Ni formant un complexe $\text{BP}_2\text{Ni}^{2+}$ dont le log K est égal à 9,30. Un calcul Chess a été effectué en utilisant les mêmes données que précédemment en remplaçant le sulfure par BP à une concentration de 30 mM et à un pH 2. Ici encore les calculs prédisent une totale complexation de Ni par BP.

7 Conclusion et perspectives

L'utilisation de Chess a permis de calculer la spéciation du Ni, dans le lixiviat global d'A. *murale*, en se basant sur la composition déterminée au chapitre précédent. On rappelle qu'un peu moins de 20 % de la matière organique ont été identifiés. Avec cette composition, les calculs montrent que le Ni est quasiment complètement complexé par la matière organique, puisque seulement 4 % sont sous forme libre en solution.

On a montré expérimentalement que le Ni ne pouvait pas être séparé du lixiviat par précipitation sélective d'hydroxyde. On a alors fait l'hypothèse de l'existence d'un complexant « fort » du Ni, tel que la compétition entre complexation et précipitation d'hydroxyde soit en défaveur de la précipitation. Un mécanisme phénoménologique a alors été proposé, et les calculs ont montré que la complexation du Ni avec ce ligand (sous forme NiL_2 ou NiL') l'emportait dès lors que logarithme de la constante de complexation était au moins égal à 8.

Ces résultats importants permettent d'envisager plusieurs voies de récupération du Ni, en mettant en jeu différents ligands. Pour un complexe dont la constante de complexation est inférieure à 8, le Ni reste en solution, sinon le Ni est isolé. Ainsi, trois réactifs ont été sélectionnés pour valider le modèle. Le premier, le décanoate avec une faible constante de formation qui ne permet pas de complexer Ni et deux autres devraient permettre de l'isoler et de le valoriser : le sulfure de sodium pour précipiter NiS et une résine chélatante avec comme groupement fonctionnel une bispicolylamine qui fixera sélectivement le Ni.

***Chapitre 4 : Complexation du nickel par l'acide
décanoïque***

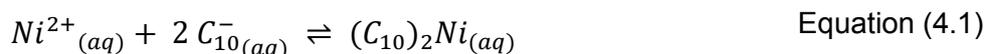
1 Introduction

Le chapitre précédent a montré que dans les lixiviats d'*A. murale*, le Ni était complexé par des ligands organiques avec une constante de formation de 10^8 . Afin de confirmer ce résultat, un complexant du Ni avec une constante proche mais inférieure à cette valeur a été cherché. L'acide décanoïque (un carboxylate à 10 atomes de carbone) semble être un bon candidat.

Les carboxylates métalliques sont étudiés depuis une vingtaine d'années (McCann *et al.* 1995, McCann *et al.* 1997, Rueff *et al.* 2002) et sont envisagés comme réactifs de précipitation sélective depuis une dizaine d'années (Pénéliou 2003, Zimmermann *et al.* 2005, Mauchauffée and Meux 2007, Mauchauffée *et al.* 2008). Ils concernent un ensemble d'acides carboxyliques avec une longueur de chaîne alkyle non substituée de 7 à 12 carbones. Parmi eux, il est possible de distinguer deux groupes de molécules : (i) des acides carboxyliques liquides à température ambiante (comme les acides nonanoïque ou octanoïque) et (ii) ceux solides à températures inférieures à 35°C (comme l'acide décanoïque). Les travaux antérieurs (Mauchauffée and Meux 2007) ont montré un intérêt à utiliser l'acide décanoïque comme complexant des métaux afin de les isoler sélectivement, car :

- cette molécule a la capacité de se complexer sélectivement aux métaux lorsque le logarithme des rapports des concentrations des éléments cibles est supérieur à deux,
- après complexation, tous les décanoates métalliques précipitent car ils sont peu solubles dans l'eau à température ambiante. Ainsi, les métaux peuvent être isolés sélectivement après filtration,
- la récupération du métal en solution se fait de façon « simple » par dissolution du solide récupéré, en milieu acide (pH < 2). Alors que le métal se retrouve dans la phase aqueuse, à ce pH, le décanoate précipite sous forme d'acide décanoïque insoluble dans l'eau et solide à température ambiante. Il est alors aisé de le récupérer par filtration pour le réutiliser de nouveau comme complexant.

Le décanoate de Ni ($\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$) possède une solubilité plus élevée que d'autres décanoates métalliques, $K_{sp} = 10^{-9,17}$ contre par exemple $10^{-16,05}$ pour le décanoate de Pb (Mauchauffée and Meux 2007). Leur classement de solubilité est le suivant : $\text{Ca} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ (Mauchauffée 2007). Or, la constante de solubilité englobe deux phénomènes distincts que l'on peut dissocier. Il y a tout d'abord la complexation du métal avec le décanoate (Equation (4.1)), pour former un décanoate métallique soluble, puis la précipitation de cette molécule lorsque la limite de solubilité du composé est atteinte (Equation (4.2)). La première réaction est caractérisée par la constante de réaction K_1 (Equation (4.3)) et la seconde par K_2 (Equation (4.4)).



$$K_1 = \frac{[(C_{10})_2Ni]}{[Ni^{2+}][C_{10}^-]^2} \quad \text{Equation (4.3)}$$

$$K_2 = \frac{1}{[(C_{10})_2Ni]} \quad \text{Equation (4.4)}$$

Ainsi, l'inverse de K_{sp} correspond au produit de ces deux constantes (pour une même température). Autrement dit $\log(K_1K_2) = 9,17$. Par conséquent, il est raisonnable d'envisager que $\log K_1$, qui correspond à la réaction de complexation, soit inférieur à 8. Cependant cette valeur n'a encore jamais été déterminée.

L'objectif de ce chapitre est de s'assurer que la complexation entre l'acide décanoïque et le Ni soit thermodynamique moins favorable que la complexation de cet élément par la matière organique d'*A. murale*. Pour cela, il semble nécessaire de :

- déterminer la constante de complexation entre le décanoate et le Ni. Deux méthodes sont employées pour atteindre cet objectif. Suite à un dosage expérimental, les résultats sont comparés à des valeurs théoriques obtenues en faisant varier la constante, soit par (i) une modélisation des équilibres par Matlab, soit par (ii) les simulations obtenues par le code calcul Chess.

Il est à noter, qu'expérimentalement, cette détermination ne peut se faire qu'à une température supérieure à 35 °C, permettant de solubiliser l'acide décanoïque ;

- de s'assurer que la précipitation du Ni dans le lixiviat d'*A. murale* est impossible avec ce réactif. Au préalable, il est indispensable de vérifier, que sans matière organique, il est possible au contraire, d'isoler Ni. Ce blanc sera réalisé sur des lixiviats de cendres de cette même plante, afin d'essayer d'avoir des rapports de concentrations d'éléments métalliques cohérents.

Il est à noter que ces expériences sont effectuées à température ambiante. Ainsi, afin d'obtenir des solutions de décanoate, l'acide décanoïque est solubilisé dans une solution de soude. Du décanoate de sodium soluble à température ambiante est ainsi obtenu.

2 Matériels et méthodes

2.1 Produits chimiques

HC₁₀ (≥ 98 %) et H₂SO₄ (96 – 98 %) sont fournis par Sigma Aldrich, les solutions volumétriques de KOH 1 M et d'HCl 0,1 M par Fisher Chemicals, Ca(OH)₂ (≥ 96 %) par Fluka, NaOH (≥ 97 %) par Carlo Erba, KCl (≥ 99 %) par Rectapur et Ni(NO₃)₂ (≥ 99,9985 %) par Alfa Aesar.

2.2 Dosage du complexe Ni(C₁₀)₂

2.2.1 Préparation des solutions de dosage

Les concentrations des différents éléments dans les milieux réactionnels permettant de déterminer les constantes thermodynamiques ont été choisies et ajustées selon les principes suivants :

- les produits formés doivent être solubles à tout temps dans les milieux réactionnels,
- la force ionique doit être relativement stable tout au long des dosages,
- les sauts de pH doivent être repérables et significatifs.

Pour cela, une solution à 0,6 mM de HC₁₀ a été préparée à 40 °C. Après dissolution complète (agitation pendant 16 h), la solution a été conservée à 40 °C. Deux milieux réactionnels S₁ et S₂ ont été préparés (Tableau 17) afin de déterminer la constante d'acidité et la constante de complexation, respectivement. L'expérience de détermination de la constante d'acidité, permet de valider les protocoles expérimentaux et plus spécifiquement de confirmer la concentration de HC₁₀ dans la solution initiale.

Les dosages sont effectués avec une solution de KOH en ampoule (certifiée à 1 M) diluée 100 fois juste avant l'expérience afin de limiter la carbonatation.

Tableau 17 : Composition des milieux réactionnels utilisés lors de la détermination de la constante de complexation

Solution	Réactifs	Concentration dans la solution initiale (mM)	Volume (mL)
S ₁ 35 mL	HC ₁₀	0,6	20,0
	KCl	650	5,0
	Eau-ultrapure	--	10,0
S ₂ 35 mL	HC ₁₀	0,6	20,0
	KCl	650	5,0
	Ni(NO ₃) ₂ ⁻	0,6	10,0

2.2.2 Conditions de titration

Le montage expérimental est présenté sur la Figure 41. Les paramètres du titreur automatique (Titreur Excellence T5, Mettler Toledo) pour effectuer les dosages sont listés dans le Tableau 18.

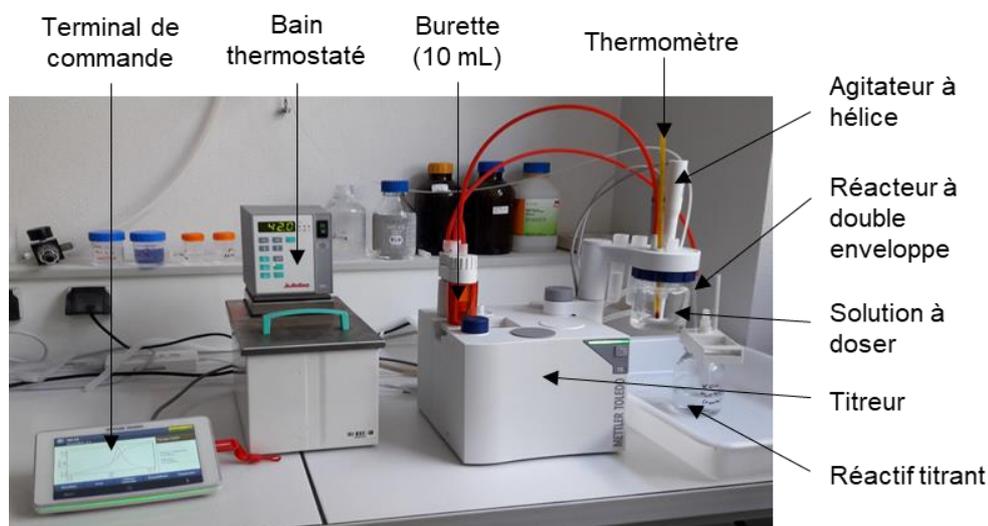


Figure 41 : Photographie du titreur automatique (Titreur Excellence T5, Mettler Toledo)

Chapitre 4 : Complexation du nickel par l'acide décanoïque

Tableau 18 : Paramètres entrés dans le titreur automatique lors de la détermination des constantes et le dosage de NaC₁₀

	Détermination des constantes de complexation	Dosage de NaC ₁₀
Fonction	Titration EQP	Titration EQP
Addition de réactif	Dynamique	Dynamique
dE(consigne)	10,0 mV	10,0 mV
dV(min)	0,005 mL	0,005 mL
dV(max)	0,2 mL	0,2 mL
Reprise VM	Contrôle à l'équilibre	Contrôle à l'équilibre
dE	0,2 mV	0,3 mV
dt	2 s	1 s
t(min)	30 s	2 s
t(max)	60 s	10 s
Conditions d'arrêt	pH = 10 ou V = 4 mL	pH = 1 ou V = 30 mL

EQP : titrage à point d'équivalence, dE(consigne) : consigne de différence de potentiel entre deux ajouts, dV(min) : ajout minimal de réactif, dV(max) : ajout maximal de réactif, dE : variation maximale du potentiel pour que le système soit considéré comme stable, dt : intervalle de temps sur lequel, dE : doit être inférieure à la valeur indiquée, t(min) : temps minimal entre deux ajouts, t(max) : temps maximal entre deux ajouts.

2.3 Précipitation du nickel dans les lixiviats d'A. murale

2.3.1 Préparation des lixiviats d'A. murale

Deux lixiviats d'A. murale sont préparés afin d'évaluer le taux de récupération du Ni par ajout de décanoate. Le premier (L₁) est un lixiviat de cendres obtenu comme le décrit Zhang *et. al.* (2016). Après combustion à 900 °C, les cendres sont lavées avec de l'eau ultra-pure afin d'éliminer une grande partie du K. Après filtration, elles sont lixiviées par de l'acide sulfurique 2 M à chaud (90 °C) pendant 2 h. Le pH est alors augmenté à 6 avec du lait de chaux. Cette étape permet d'éliminer le Fe (qui précipite sous forme d'hydroxyde), ainsi qu'une part importante de sulfate sous forme de CaSO₄. Le second lixiviat (L₂), avec la matière organique, a été préparé comme décrit dans le chapitre 2 section 2.2.2 et concentré par 4 avec un évaporateur rotatif sous vide à 60 °C.

2.3.2 Préparation de la solution de décanoate

La solution de décanoate de sodium NaC₁₀ (0,5 M) a été préparée par dissolution de HC₁₀ dans 800 mL de solution de NaOH (0,5 M) dans un bécher de 1 L sous agitation magnétique et chauffée à 40 °C jusqu'à ce que la solution devienne translucide. Une fois à 20 °C, les 800 mL sont versés dans une fiole jaugée de 1 L et le volume est ajusté par ajout de NaOH à 0,5 M. La solution de NaC₁₀ (0,5 M) a été diluée par 10 et dosée par une solution certifiée de HCl à 0,1 M à l'aide du titreur automatique (Figure 42). Les conditions sont explicitées dans le Tableau 18. Le volume équivalent, correspondant au maximum de la dérivée du pH par rapport

au volume d'HCl ajouté est de 24,497 mL. Cela permet de calculer, en prenant en compte la dilution par 10 de la solution, une concentration en C_{10}^- de $0,49 \pm 0,02$ M.

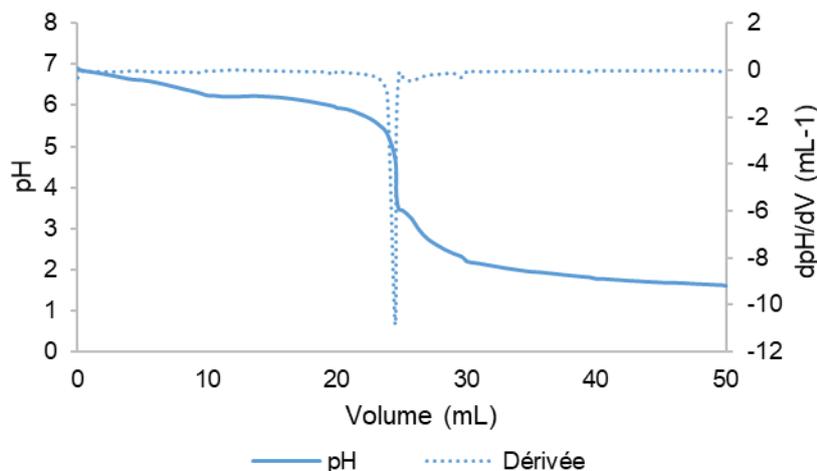


Figure 42 : Courbes obtenues lors du dosage de NaC_{10} par HCl (0,1 N) à l'aide du titreur automatique

2.3.3 Précipitation de $Ni(C_{10})_2$

La solution de décanoate de sodium a été ajoutée goutte à goutte dans les lixiviats (40 mL pour L_1 et 50 mL pour L_2). Les ajouts se sont faits selon les stœchiométries suivantes : pour L_1 , $Ni:C_{10}^- = 1:3$ et pour L_2 , $(Ni + Ca):C_{10}^- = 1:2$. Le pH de réaction a été régulé à 6 ou 5,5 par ajout d'une solution d' H_2SO_4 à 0,5 M. Ce pH a été choisi pour s'assurer que l'acide décanoïque soit bien sous forme déprotonée dans les conditions de l'expérience. Le Tableau 19 montre qu'il faut être *a minima* à un pH supérieur à 5 pour avoir plus de décanoate que d'acide conjugué.

Tableau 19 : Ratio molaire $\frac{[C_{10}^-]}{[HC_{10}]}$ en fonction du pH lors de l'ajout de NaC_{10} dans la solution à précipiter

pH	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$\frac{[C_{10}^-]}{[HC_{10}]}$	0,13	0,40	1,26	3,98	12,59	39,81	125,89

Après 1 h, le solide obtenu est filtré (filtre de porosité $0,45 \mu m$) et lavé (50 mL d'eau ultra-pure sous agitation). Après une seconde filtration, la phase liquide est analysée par ICP-AES, afin de déterminer la concentration élémentaire. Le solide (1 g), quant à lui, est placé dans 20 mL d'une solution d' HNO_3 (7 M) et porté à ébullition, jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, l'acide décanoïque cristallise et est séparé du milieu contenant les éléments qu'il a complexés par filtration. Le filtrat est complété à 50 mL avant d'être analysé par ICP-AES.

3 Détermination de la constante de complexation de Ni(C₁₀)₂

Pour déterminer la constante de complexation de l'acide décanoïque avec Ni deux méthodes qui reposent sur la même démarche ont été mises en œuvre : les courbes de dosage obtenues expérimentalement sont comparées aux courbes théoriques qui prennent en compte la constante de complexation. Ainsi, en minimisant les écarts, il est possible de la déterminer.

La première méthode s'appuie sur le travail de Martell et Motekaitis (1992). Le pH est calculé à partir de l'expression des équilibres chimiques considérés. La constante de complexation est déterminée comme étant la valeur permettant d'atteindre la plus faible différence entre le pH mesuré et le pH calculé (méthode des moindres carrés). Un programme Matlab a été développé pour cela (Annexe 2). Comme, les expériences se déroulent à 40 °C, il est nécessaire au préalable de déterminer la constante d'acidité de l'acide décanoïque à cette température. La méthodologie est alors exactement la même. Les résultats sont présentés dans la partie suivante. Alors qu'il a été possible de déterminer le pK_a à 40 °C, le programme n'est pas fonctionnel pour la constante de complexation. Il a quand même été décidé de présenter ces résultats afin de les faire évoluer.

Finalement, la constante de complexation du Ni avec le carboxylate en question a été estimée de façon empirique. La modularité du code de calcul Chess, permet de modifier les constantes thermodynamiques et une comparaison graphique des résultats expérimentaux et théoriques a été faite. La valeur exacte n'est donc pas connue mais une bonne approximation est ainsi obtenue. Ces résultats sont présentés dans un second temps.

3.1 Détermination de la constante de complexation par la méthode de Martell

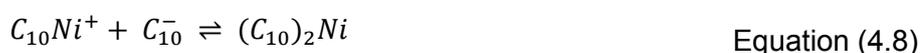
3.1.1 Détermination théorique des pH

Afin de comparer le pH mesuré au pH calculé, il faut établir une expression du pH à partir des réactions mises en jeu. La réaction de dissociation de HC₁₀ est décrite par l'équation (4.5), dont la constante d'acidité est exprimée par l'équation (4.6).



$$K_a = \frac{[C_{10}^-][H^+]}{[HC_{10}]} \quad \text{Equation (4.6)}$$

Deux équations de complexation (4.7) et (4.8) entre l'acide décanoïque et le nickel sont considérées, avec respectivement les constantes associées K₃ et K₄ (4.9) et (4.10).



$$K_3 = \frac{[C_{10}Ni^+]}{[C_{10}^-][Ni^{2+}]} \quad \text{Equation (4.9)}$$

$$K_4 = \frac{[(C_{10})_2Ni]}{[C_{10}^-][C_{10}Ni^+]} \quad \text{Equation (4.10)}$$

La méthode de Martell repose sur l'écriture de la conservation des concentrations totales de protons, de ligands et de métal présentes à tout instant du dosage, respectivement exprimées par T_H , T_L et T_M . Ces relations sont définies par les équations (4.11), (4.12) et (4.13).

$$T_H = [HC_{10}] + [BASE] + [H^+] - [OH^-] \quad \text{Equation (4.11)}$$

$$T_L = [HC_{10}] + [C_{10}^-] + [C_{10}Ni^+] + 2[(C_{10})_2Ni] \quad \text{Equation (4.12)}$$

$$T_{Ni} = [Ni^{2+}] + [C_{10}Ni^+] + [(C_{10})_2Ni] \quad \text{Equation (4.13)}$$

La première égalité provient de l'électroneutralité de la solution qui implique que la concentration en proton et potassium (dosage par KOH) est égale à celle de carboxylate et d'hydroxyde. Or la concentration totale introduite en protons est due à l'ajout de l'acide décanoïque dans le milieu réactionnel qui reste sous cette forme ou se dissocie pour donner des H^+ . La concentration de ces H^+ correspond à la concentration de C_{10}^- . Enfin, dans cette équation, [BASE] représente la quantité de base titrante KOH.

A l'aide des équations (4.6), (4.9) et (4.10), les équations (4.11), (4.12) et (4.13) sont réécrites respectivement dans les équations (4.14), (4.15) et (4.16).

$$T_H = \frac{[H^+][C_{10}^-]}{K_a} + \frac{[KOH]V}{V_{TOT}} + [H^+] - \frac{K_e}{[H^+]} \quad \text{Equation (4.14)}$$

$$T_L = \frac{[H^+][C_{10}^-]}{K_a} + [C_{10}^-] + K_1 [C_{10}^-] [Ni^{2+}] + 2 K_1 K_2 [C_{10}^-]^2 [Ni^{2+}] \quad \text{Equation (4.15)}$$

$$T_{Ni} = [Ni^{2+}] + K_1 [C_{10}^-] [Ni^{2+}] + K_1 K_2 [C_{10}^-]^2 [Ni^{2+}] \quad \text{Equation (4.16)}$$

Où V est le volume de base titrante ajouté (mL), V_{TOT} le volume total de la solution (qui augmente à chaque ajout) (mL) et K_e la constante d'autoprotolyse de l'eau ($10^{-14} M^2$ à 25 °C).

Il faut noter que, dans le cas présent, $T_H = T_L$ et que les trois concentrations T_H , T_L , T_{Ni} , sont différentes à chaque ajout de solution titrante, car le volume du milieu réactionnel augmente. De plus, lorsqu'il s'agit de déterminer la constante d'acidité (c'est-à-dire sans ajout de nickel dans le milieu), l'équation (4.16) n'a pas lieu d'être et la (4.12) devient la (4.17).

$$T_L = [HC_{10}] + [C_{10}^-] \quad \text{Equation (4.17)}$$

Le programme développé sous Matlab (Annexe 2) résout le système d'équations (4.14), (4.15) et (4.16) à 3 inconnues qui sont les concentrations en protons, en décanoate et en nickel

libre (Ni^{2+}), pour chaque ajout de KOH, et avec des constantes de complexation fixées. Le pH est alors directement calculé avec la quantité de protons présents. Il compare ensuite les valeurs calculées à celles obtenues expérimentalement et recommence le processus avec un nouveau jeu de constantes de complexation, jusqu'à ce que la différence soit la plus petite possible.

3.1.2 Détermination expérimentale des pH

La Figure 43 présente deux répliquats du dosage de l'acide décanoïque par la solution de KOH (confondus ici). Seules ces courbes sont présentées ici car les autres essais ont donné des résultats tout à fait similaires. En particulier, la vitesse d'ajout, l'inertage (par de l'azote) du ciel gazeux n'ont pas eu d'influence notable. Ces courbes serviront de référence pour calculer la constante d'acidité de HC_{10} .

Ce dosage permet également de vérifier la concentration en HC_{10} dans la solution S_1 . Le point d'équivalence a été déterminé par rapport à la valeur maximale de la dérivée. Le volume à l'équivalence est de 0,747 mL de KOH ajouté, ce qui correspond à une concentration de $0,37 \pm 0,05$ mM en HC_{10} . Ceci est cohérent avec la valeur théorique attendue de cette solution (à savoir 0,34 mM).

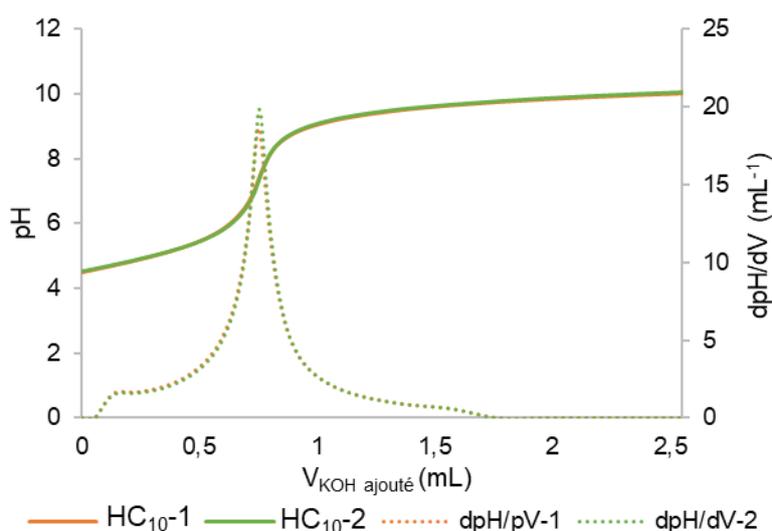


Figure 43 : Suivi du pH avec le titreur automatique lors du dosage de HC_{10} par KOH (10 mM)

La Figure 44 quant à elle, montre deux exemples de courbes obtenues lorsque le Ni est présent en solution pour des rapports molaires $\text{Ni}:\text{C}_{10}^-$ de 1:2. En comparaison avec le titrage de l'acide seul, on observe une diminution des pH obtenus après le saut de pH (lors des ajouts compris entre 1 et 1,7 mL de KOH). Ceci s'explique par le fait que le Ni se complexe avec le ligand, engendrant une diminution de la quantité de ce dernier en solution et donc un rééquilibrage par la réaction de déprotonation (libérant des H^+).

D'autres expériences ont été effectuées en augmentant la proportion d'acide carboxylique,

mais ne sont pas présentées ici, car le phénomène décrit précédemment est moins prononcé. Ce sont ces courbes qui vont servir de référence pour la comparaison avec les pH théoriques.

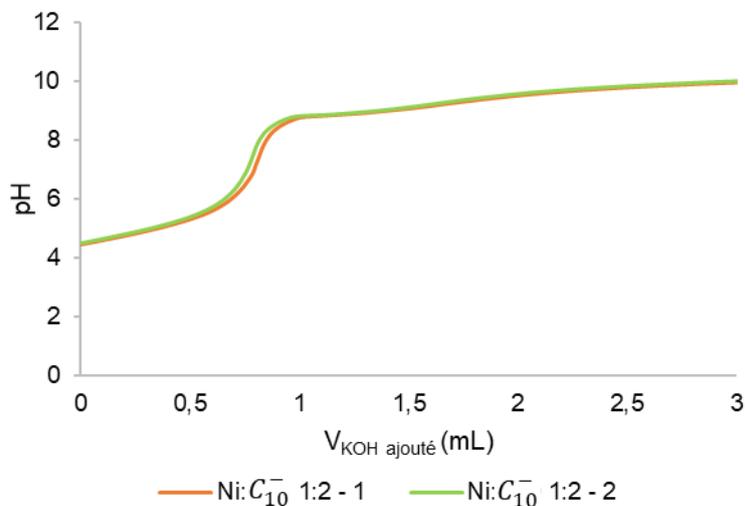


Figure 44 : Suivi du pH avec le titreur automatique lors du titrage de $Ni(C_{10})_2$ par KOH (10 mM)

3.1.3 Détermination des constantes de stabilité

La Figure 45 montre les courbes de titration théoriques déterminées via le programme Matlab. Elles sont superposées à un des réplicats obtenus expérimentalement. Plus particulièrement, les Figure 45A et 45B sont respectivement en absence et en présence de Ni.

Ainsi le pK_a déterminé est de $5,22 \pm 0,01$, pour une force ionique de 0,1 à 40 °C (Figure 45A). Il a été recalculé pour une force ionique de 0 grâce à l'équation de Davies (Equation 3.2). La valeur obtenue est de 4,99 à 40 °C, ce qui est proche de la valeur théorique de 4,90 pour une force ionique de 0 à 25 °C (Barratt 1996). La comparaison des deux courbes est très informative : en effet, on observe un écart significatif entre les deux courbes pour des ajouts de KOH importants et un saut de pH expérimental moins prononcé. Ce phénomène pourrait être expliqué par une carbonatation rapide du titrant, malgré sa préparation juste avant l'expérience. Il serait également intéressant de refaire l'expérience avec un acide de plus haute pureté. En revanche, cette différence n'a pas d'influence sur la valeur de pK_a obtenue, car ce dernier se situe à la demi-équivalence.

En revanche, la Figure 45B montre clairement un écart entre les courbes de titration modélisées et expérimentales lorsque le Ni est présent dans le milieu réactionnel. En effet, seule la courbe expérimentale présente une inflexion pour un volume de KOH ajouté de 1,5 mL. Plusieurs modifications au modèle ont été apportées afin de résoudre ce problème. En particulier un autre « solver » a été utilisé, et les équilibres de précipitation du Ni sous forme d'hydroxyde métallique ont été ajoutés. Ces essais n'ont cependant pas permis de résoudre le problème. Ainsi, pour obtenir la constante recherchée, une autre méthode a été employée, s'appuyant sur le logiciel Chess.

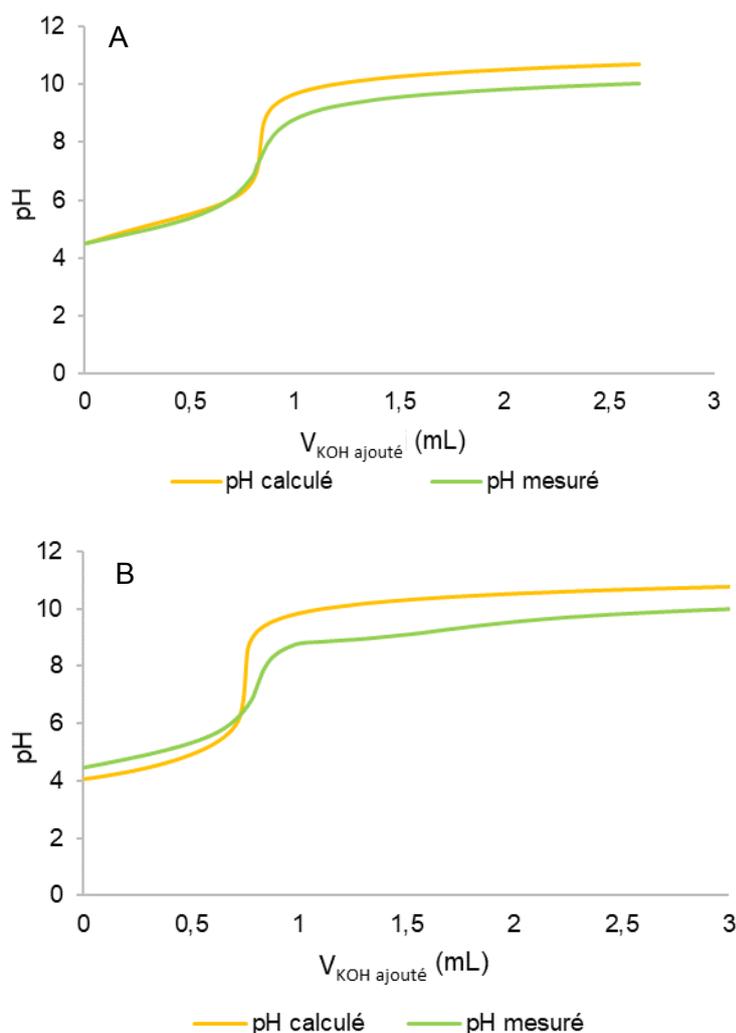


Figure 45 : Comparaison entre les courbes des pH mesuré et calculé pour la détermination des constantes de complexation (A) en absence de Ni (B) en présence de Ni

3.2 Détermination de la constante de complexation par le code de calcul Chess

En intégrant les équilibres dans la base de données du logiciel Chess, et en faisant varier les constantes K_3 et K_4 , il est possible de simuler les courbes de pH théorique, obtenues par titration à la potasse. La composition des solutions est décrite dans le Tableau 20. Des exemples de résultats sont présentés sur la Figure 46. Il n'est pas simple de déterminer les constantes par itération, mais les principales observations sont les suivantes :

- K_3 a un rôle prédominant dans l'allure de la courbe par rapport à K_4 , tant que celui reste faible,
- plus K_3 augmente, plus l'amplitude ($pH_{max} - pH_{min}$) est grande.

Deux critères ont été fixés afin de déterminer le couple de constantes correspondant le mieux aux résultats expérimentaux : (i) l'amplitude du pH sur l'ensemble du domaine balayé et (ii) l'amplitude du point d'inflexion situé autour de 1,5 mL de KOH ajouté. Finalement, les courbes

obtenues par Chess sont très proches de celles obtenues expérimentalement lorsque $K_3 : K_4 = 5.5 : 1$. Ceci permet d'affirmer que la **constante de formation globale de $Ni(C_{10})_2$** dont l'équation est décrite par l'équation (4.1) **est proche de 6,5** ($\log(K_3K_4)$) à 40°C. Cette valeur sera d'autant plus faible que la température sera basse. Ainsi, il est possible d'affirmer qu'elle est bien inférieure à 8. Par conséquent, l'ajout de décanoate dans les lixiviats d'*A. murale* sèche, ne devrait pas avoir d'effet sur le Ni présent.

Tableau 20 : Composition des solutions utilisées dans Chess pour simuler le dosage

Solution	Réactifs	Concentration (mM)
S ₂ 35 mL	Ni ²⁺	0,175
	NO ₃ ⁻	0,350
	K ⁺	93,0
	Cl ⁻	93,0
	HC ₁₀	0,214
S ₃ 3 mL	K ⁺	10,0
	OH ⁻	10,0

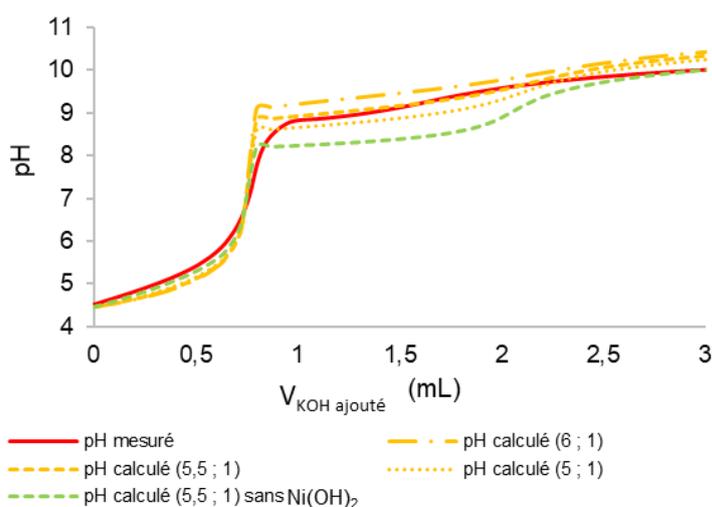


Figure 46 : Comparaison des courbes de dosage expérimentales et obtenues par Chess pour la détermination de la constante de formation de $Ni(C_{10})_2$ pour différents couples ($\log K_3 ; \log K_4$)

4 Précipitation du Ni dans les lixiviats d'*A. murale*

Deux types de lixiviats d'*A. murale* ont été préparés. Il s'agit d'un lixiviat obtenu à partir de plantes sèches (L₂) mais également obtenu à partir de cendres de cette plante (L₁). Ce dernier a pour objectif d'effectuer un blanc, à savoir de produire un milieu sans matière organique mais avec des teneurs en éléments dans des proportions retrouvées dans la plante. Il est à noter que cette expérience est indispensable, car, dans la littérature, le décanoate n'est généralement pas utilisé pour précipiter le Ni. Dans les procédés de séparation, le décanoate de Ni possédant une solubilité plus importante que les autres métaux, ces derniers sont

précipités et le Ni est récupéré en solution. Il faut donc être sûr que la précipitation est possible sans présence de matière organique.

4.1 Précipitation à partir du lixiviat de cendres

4.1.1 Augmentation du pH du lixiviat de cendres

Le pH du lixiviat est très acide (0,96) puisque la lixiviation des cendres a été effectuée avec une solution d' H_2SO_4 à 2 M. Pour permettre la précipitation de $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$, le pH est préalablement augmenté à 6 par ajout de lait de chaux. L'avantage d'utiliser ce réactif est qu'il engendre la précipitation de CaSO_4 ($K_S = 3,3 \cdot 10^{-5}$ (Martell *et al.* 2008)), ce qui conduit à une diminution drastique de la concentration en sulfate (Tableau 21).

Tableau 21 : Concentration (mM) dans le lixiviat de cendres avant et après augmentation du pH avec du lait de chaux ainsi que du lixiviat de plantes

Concentration (mM)	Ca	K	Mg	Na	Ni	P	S
Lixiviat pH acide (100 mL)	15,3	155,6	283,4	6,9	158,7	156,7	1983
Lixiviat pH 6 (762 mL)	15,6	26,6	53,2	0,8	20,3	1,3	108,9
Lixiviat de plantes sèches	33,8	97,2	38,2	1,9	46,3	18,7	15,5

Un facteur de dilution de 7,5 est observé pour la concentration en Ni, dû à cet ajout. Il est sensiblement le même pour K. La quantité en Mg a légèrement augmentée. Ceci peut provenir du lait de chaux lui-même. Ce dernier est pur à 96 % mais n'a pas de spécification sur cet élément. Il peut donc représenter jusqu'à 4 % de la masse introduite. Le phosphore, quant à lui, précipite en partie, très certainement sous forme de phosphate de fer. En conclusion, Ni n'est pas impacté par la précipitation de CaSO_4 .

A titre de comparaison, le Tableau 21 donne également la concentration des éléments dans le lixiviat obtenu à partir de plantes sèches. Globalement, et à l'exception du K et du S, les ordres de grandeurs sont cohérents. L'ajout de décanoate va donc se faire dans des milieux avec des teneurs en éléments principaux similaires. La grande différence sera la présence de matière organique.

4.1.2 Précipitation de $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ depuis le lixiviat de cendres

Le précipité de décanoate de Ni a une stœchiométrie Ni: C_{10} de 1:2. Cependant, le lixiviat de cendres contient aussi une quantité importante de Ca. Or, comme les constantes de solubilités de $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ et $\text{Ca}(\text{C}_{10})_2$ sont proches (Mauchauffée 2007), il a été décidé d'augmenter la stœchiométrie. Comme le décanoate de calcium est plus soluble que celui du nickel, un excès de décanoate a été ajouté pour atteindre une stœchiométrie 1:3. Ceci n'empêchera pas le calcium de précipiter mais augmentera le taux de récupération de Ni. Ainsi, les taux de précipitation devraient théoriquement être de 95,3 et 65,3 % respectivement pour le Ni et le Ca. La masse de précipité serait alors de 0,592 g.

Le bilan molaire de la réaction est présenté dans le Tableau 22. Un lavage du solide a été effectué, mais non analysé, ce qui fausse le bilan. Il est possible d'observer que, comme attendu, Ni et Ca ont précipité. Cependant, alors que le rendement est conforme aux attentes pour Ca (avec 56,4 %), il est bien inférieur pour Ni (49,5 %). Finalement, la masse de solide obtenue expérimentalement est de 0,453 g, soit 76 % de la masse attendue. La piste privilégiée pour expliquer ces résultats sont des différences de cinétiques de complexation et / ou de précipitation entre les deux carboxylates. Il a été observé, dans des expériences qui ne sont pas présentées ici, que la durée d'une expérience, pour obtenir un équilibre est d'environ 4 h. Dans notre cas, l'expérience a duré 1 h comme préconisé par Mauchauffée et Meux (2007).

Tableau 22 : Bilan molaire lors de la précipitation de $N(C_{10})_2$ à partir du lixiviat de cendres d'*A. murale*

Quantité (mmol)	Ca	K	Mg	Na	Ni	P	S
Lixiviat pH 6 (50 mL)	0,78	1,40	2,66	0,04	1,01	0,06	5,44
Précipité (0,453 g)	0,44	0,02	0,05	0,05	0,50	0,04	0,04
Filtrat (56 mL)	0,04	0,39	0,59	0,96	0,33	0,30	4,17

Pour les autres éléments, on observe des quantités non négligeables emprisonnées dans le solide. Ils sont tous dans le même ordre de grandeur de concentrations, et le sodium, utilisé pour préparer le décanoate, devient une impureté. La forte présence de phosphore n'a pas pu être expliquée. Ces expériences montrent également toute l'importance des lavages, puisqu'une part importante des éléments n'est pas identifiée. Il serait d'ailleurs sans doute nécessaire d'en faire un second pour atteindre de plus hautes puretés.

Bien des optimisations restent à faire pour obtenir des rendements et des puretés plus élevés en Ni. Il est par exemple possible de jouer sur la stœchiométrie et sur le pH de précipitation. Ce travail a été entrepris, mais il a été choisi de ne pas le présenter, car il est à la marge du sujet exposé ici. Il présente d'ailleurs des perspectives séduisantes quant à une voie de valorisation de Ni depuis les cendres d'*A. murale*. **Mais, ce qu'il faut retenir, c'est qu'aux concentrations des lixiviats, et dans les conditions opératoires choisies (pH, temps, etc.), il est possible de précipiter une quantité importante de Ni.**

4.2 Précipitation à partir du lixiviat de plantes

La même réaction de précipitation a été effectuée sur un lixiviat de plantes, afin d'évaluer l'effet de la matière organique sur la formation du complexe. Dans le but de maximiser les chances de précipitation, la quantité de décanoate ajoutée a été augmentée pour atteindre un rapport (Ca + Ni): C_{10}^- de 1:2.

Le bilan molaire de la précipitation est présenté sur la Figure 47. Le précipité est pratiquement exclusivement composé de Ca, dont le rendement de précipitation est de presque 67 %. En

revanche, le Ni n'est présent dans le précipité qu'en très faible quantité (2% de précipitation). Les autres éléments tels que K, Mg et P ne réagissent pas avec C_{10}^- et restent en solution.

Ces résultats confirment donc que Ni et Ca n'ont pas la même spéciation dans le lixiviat d'*A. murale*. **En effet, le Ni est lié à des molécules organiques avec lesquelles il forme des complexes dont les constantes de formation sont supérieures à celle du décanoate de Ni.** En revanche, le Ca dont la proportion libre dans le lixiviat est nettement plus élevée que celle de Ni (Chapitre 3 section 3.1) précipite.

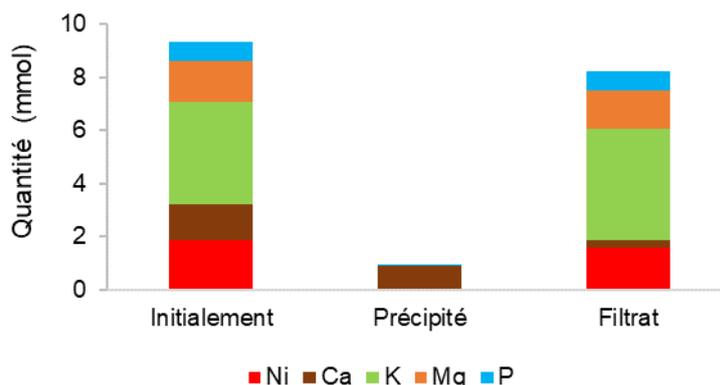


Figure 47 : Bilan molaire lors de la précipitation de $Ni(C_{10})_2$ à partir du lixiviat de plantes d'*A. murale* à pH 5,5

5 Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans ce chapitre a permis, dans un premier temps, d'estimer la constante de formation de $Ni(C_{10})_2$ à 40°C. Le logarithme de cette dernière est proche de 6,5, et est donc légèrement plus faible à température ambiante. Dans un second temps, il a été montré que cette molécule permettait de précipiter Ni lorsque celui-ci était dans un lixiviat minéral de cendres d'*A. murale*, alors que cette précipitation n'était pas possible dans un lixiviat de cette même plante sèche.

Par conséquent, la matière organique joue un rôle prédominant dans la spéciation du Ni en solution, contrairement à Ca, qui semble bien moins impacté. L'ensemble de ces résultats confirme qu'il existe de très forts complexants du Ni dans les lixiviats de plante, avec des log K proches de 8. Dans les chapitres suivants, des réactifs avec des constantes plus élevées sont utilisés afin d'isoler le Ni.

Chapitre 5 : Récupération du nickel dans le lixiviat d'A. murale par précipitation sélective sous la forme de sulfure de Ni (NiS)

1 Introduction

Les calculs de la composition à l'équilibre du lixiviat de plantes ont montré que le Ni était majoritairement lié à un ligand organique. Il a été démontré que le logarithme de la constante de formation du complexe était au moins égal à 8, pour cette raison, il n'est pas possible de récupérer le Ni par précipitation sélective d'hydroxyde ni par précipitation au décanoate.

En hydrométallurgie, la précipitation de sulfures métalliques est souvent préférée à celle d'hydroxydes pour récupérer des métaux dissous. Elle présente en effet plusieurs avantages : les sulfures métalliques ont des solubilités plus faibles que celles des hydroxydes (Sampaio *et al.* 2009), les vitesses de réaction sont plus rapides, et la décantation des précipités est plus facile (Lewis 2010). De plus, la précipitation de sulfure métallique peut s'opérer sur une plus large plage de pH. En effet, elle est efficace même pour des pH acides (Bhattacharyya *et al.* 1979). Enfin, contrairement aux hydroxydes, il a été démontré qu'il était possible de précipiter des métaux sous la forme de sulfure même en présence de complexant fort comme l'EDTA (Bhattacharyya *et al.* 1979).

L'objectif de ce chapitre est de chercher à extraire le Ni du lixiviat de plante sous la forme de sulfure de nickel, NiS. Sa constante de formation, exprimée en log, est de 8,03 à 25 °C (base de données EQ3/6 (Lawrence Livermore National Laboratory)), ce qui devrait satisfaire à la condition exprimée ci-dessus. Pour former NiS, plusieurs sources de soufre, sous forme sulfure (S^{2-}), peuvent être ajoutées à la solution contenant Ni : i) sous forme solide : sulfure de fer (FeS), car FeS est plus soluble que NiS (Linke 1958), ii) sous forme aqueuse : sulfure de sodium (Na_2S) ou d'ammonium (NH_4S) ou iii) sous forme gazeuse : sulfure d'hydrogène (H_2S) (Lewis 2010). Dans ce chapitre, le réactif choisi est Na_2S car il est peu coûteux (28,5 € kg^{-1}) mais aussi pour des raisons d'installation et de sécurité car H_2S est un gaz très toxique (Afrox).

En premier lieu, la précipitation sera étudiée à partir de solutions synthétiques, pour bien comprendre l'effet des conditions opératoires, comme le pH et la quantité de réactif à ajouter par rapport à la stœchiométrie de la réaction. Cette étude permettra de choisir des conditions optimales pour la précipitation à partir de lixiviat de plante.

2 Matériels et méthodes

2.1 Produits chimiques

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ($\geq 99\%$), K_2SO_4 ($\geq 98\%$), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ($\geq 98\%$) ont été fournis par Prolabo, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($\geq 99\%$) par Merck et $Na_2S \cdot xH_2O$ ($\geq 60\%$), $Na(OH)$ ($\geq 97\%$), $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ($\geq 99\%$) et H_2SO_4 (96 – 98 %) par Sigma Aldrich.

2.2 Préparation des solutions

Les solutions de Na_2S (50 mM et 1 M) ont été préparées à partir de $Na_2S \cdot xH_2O$ dilué dans de l'eau ultra-pure dont le pH a été augmenté à 12 par ajout d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) 5 M.

Trois solutions synthétiques ont été préparées par dissolution de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, à différents pH : 1,5, 3,5 et 5,5. Le pH a été ajusté par ajout d'acide sulfurique (H_2SO_4) 2 M. Les concentrations des solutions ont été mesurées par ICP-AES et comparées à celles du lixiviat (Tableau 23). La différence majeure entre les deux solutions concerne la concentration en S, due à l'ajout de H_2SO_4 pour ajuster le pH.

Tableau 23 : Concentrations des majeurs (Ca, K, Mg, Ni) dans les solutions synthétiques à pH 1,5, 3,5 et 5,5 et dans le lixiviat d'A. murale

Concentration (mM)	Ca	K	Mg	Ni	S
Solutions synthétiques	6,8	18,4	9,0	10,3	30 - 50
Lixiviat d'A. murale	7,0	24,6	6,3	9,6	3,4

La solution de sulfate de Ni (NiSO_4) (1 M) a été préparée par dissolution de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le pH a été ajusté à 5,5 par ajout d'une solution de NaOH à 5 M.

2.3 Précipitation de NiS

Pour chacune des précipitations, effectuées à 20 °C, la solution de Na_2S (50 mM) a été ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec JPN, 8 canaux) à un débit de 26,9 mL h⁻¹ depuis la solution synthétique et le lixiviat et à 76,9 mL h⁻¹ lors de la préparation du NiS d'ensemencement. Après ajout du réactif, la solution a été maintenue sous agitation pendant 1 h, puis solide et liquide ont été séparés par filtration. Le précipité a été séché jusqu'à masse constante à 100 °C dans une étuve (pour les réactions sous air) ou à 80 °C dans un dessiccateur purgé plusieurs fois à l'azote puis mis sous vide (pour les réactions en atmosphère inerte). Le précipité a ensuite été analysé par CHONS et minéralisé pour être analysé, de même que le filtrat et les eaux de lavage, par ICP-AES.

2.3.1 Précipitation de NiS à partir des solutions synthétiques

i. Effet du pH

Les trois solutions synthétiques à précipiter à pH 1,5, 3,5 et 7,5 ont été placées sous agitation magnétique (400 tr min⁻¹), la solution de Na_2S a été ajoutée goutte à goutte pour atteindre un rapport molaire Ni:S de 1:1 (Tableau 24). Une photographie du montage est présentée en Figure 48. Solide et liquide ont ensuite été séparés par filtration sous vide avec un filtre en acétate de cellulose de taille de pores de 0,45 µm.



Figure 48 : Photographie du montage lors de la précipitation de NiS

ii. Effet de la stœchiométrie

L'effet de la stœchiométrie a été étudié sur une solution synthétique de 100 mL à pH 3,5. La quantité de Na_2S ajoutée a été contrôlée par le volume d'ajout du réactif (Tableau 24).

Tableau 24 : Durée d'ajout de Na_2S (50 mM) pour un débit de $26,9 \text{ mL h}^{-1}$ en fonction de la stœchiométrie de la réaction de précipitation à partir de la solution synthétique (100 mL) à pH 3,5

Stœchiométrie (Ni:S)	$n(\text{S}^{2-})$ (mmol)	$V(\text{Na}_2\text{S})$ (mL)	Durée de l'ajout (min)
1:1	1,03	20,5	45,7
1:1,25	1,29	25,7	57,2
1:1,5	1,55	30,9	81,8

2.3.2 Précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. murale

i. Précipitation de NiS sans ensemencement

Deux solutions de lixiviat d'A. murale de 150 mL à pH 5,5 et 7,5, dont le pH a été ajusté avec une solution de H_2SO_4 2 M, ont été placées sous agitation magnétique à 400 tr min^{-1} . La solution de Na_2S a été ajoutée à chacun des deux lixiviats pour atteindre une stœchiométrie Ni:S de 1:1. La suspension a été filtrée sous vide à l'aide d'un filtre en fibre de verre de taille de pores $1,6 \mu\text{m}$ (diamètre 70 mm). La nature du filtre et la taille de pores ont été changées car la présence de matière organique ne permettait pas une filtration à $0,45 \mu\text{m}$, en raison d'un colmatage.

ii. *Précipitation de NiS avec ensemencement*

- *Préparation de NiS pour ensemercer*

Une solution de 500 mL de NiSO_4 1 M ainsi qu'une solution de 500 mL de Na_2S 1 M ont été ajoutées goutte à goutte dans 250 mL d'eau ultra-pure agités à l'aide d'un agitateur à 4 pales inclinées (vitesse d'agitation : 400 tr min^{-1}) (agitateur à pale OS20). Une fois filtré en surpression (2 bar d'azote) à l'aide d'une colonne en acier et d'un filtre en cellulose régénérée de taille de pores de $8 \mu\text{m}$ (Figure 49), le précipité a été lavé deux fois.

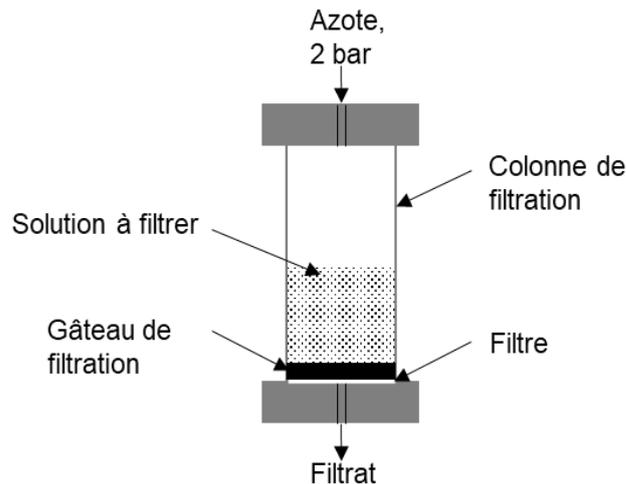


Figure 49 : Schéma du montage de l'unité de filtration en surpression

Lorsqu'elle est conduite sous atmosphère inerte, la réaction est effectuée dans une boîte à gants purgée plusieurs fois à l'azote puis mise sous vide.

- *Protocole de précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. murale avec ensemencement*

Le NiS d'ensemencement a été ajouté humide à 300 mL de lixiviat. La masse ajoutée a été déterminée par rapport à la teneur en eau du précipité de sorte à ensemercer à une concentration en NiS sec de 100 g L^{-1} . La solution de Na_2S (50 mM) a été ajoutée goutte à goutte pour obtenir un rapport molaire de Ni:S de 1:1. Le précipité a ensuite été lavé plusieurs fois dans 500 mL d'eau. Solide et liquide ont été séparés par filtration en surpression avec un filtre en cellulose régénérée de taille de pores $8 \mu\text{m}$. Le schéma du protocole est décrit en Figure 50.

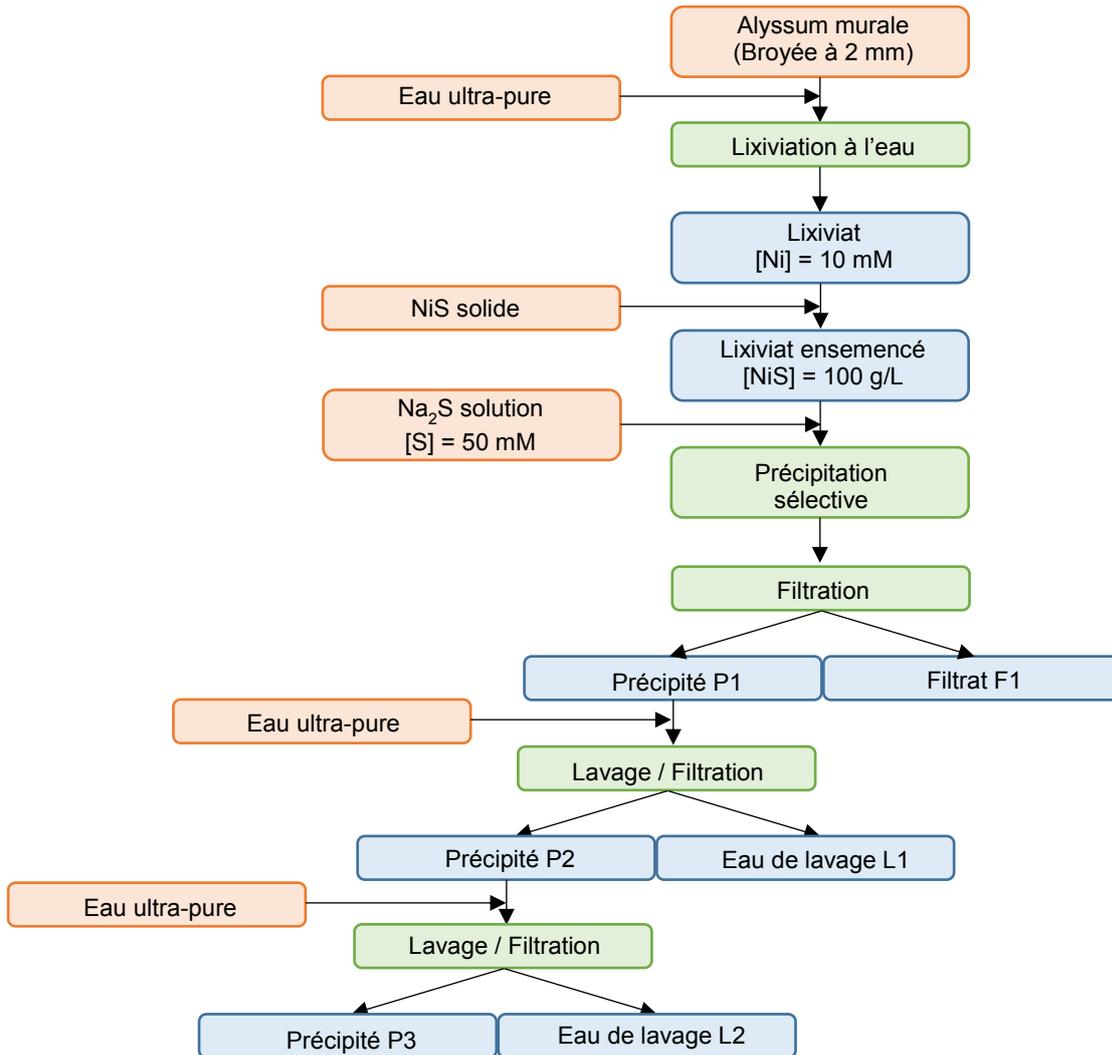


Figure 50 : Schéma du protocole de précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. murale avec ensemencement

- *Précipitation de NiS avec ajout de Na₂S en excès*

Un volume de 300 mL de lixiviat d'A. murale a été ensemencé comme précédemment à 100 g L⁻¹ de NiS sec. Une solution de Na₂S (50 mM) a été ajoutée goutte à goutte de sorte à obtenir un rapport molaire Ni:S de 1:2,4. Des prélèvements de 2 mL ont été effectués toutes les 30 min et filtrés à 0,45 µm avec un filtre seringue en cellulose régénérée.

3 Précipitation de NiS à partir de solutions synthétiques pour définir les paramètres de précipitation optimaux

Les principaux paramètres à étudier pour optimiser la précipitation de NiS sont l'effet du pH et de la stœchiométrie. S se présente sous plusieurs formes en fonction du pH. La solution de Na₂S doit donc être préparée de façon à favoriser une des formes déprotonées de H₂S pour permettre la réaction avec Ni. Un deuxième pH à contrôler est celui des solutions à précipiter. En effet, il peut avoir un impact sur la forme des particules générées (Wang *et al.* 1997). Enfin,

le dernier paramètre étudié sera le rapport molaire Ni:S dans le but de maximiser le rendement de précipitation tout en minimisant la quantité d'impuretés précipitée.

3.1 Effet du pH

3.1.1 Spéciation de S

Dans ce système, le soufre peut se trouver en solution sous les formes H_2S , HS^- et S^{2-} . Les réactions mises en jeu sont décrites par les équations (5.1) et (5.2).



dont les pK_1 et pK_2 sont exprimés respectivement par les équations (5.3) et (5.4).

$$pK_1 = -\log K_1 = -\log \left(\frac{[H_2S]}{[HS^-][H^+]} \right) \quad \text{Equation (5.3)}$$

$$pK_2 = -\log K_2 = -\log \left(\frac{[HS^-]}{[S^{2-}][H^+]} \right) \quad \text{Equation (5.4)}$$

Les pK_1 et pK_2 sont respectivement de 6,99 et 12,94 à 25 °C et pour une force ionique de 0, d'après la base de données EQ3/6 (Lawrence Livermore National Laboratory).

Le domaine de prédominance de chacune des espèces est représenté sur la Figure 51.

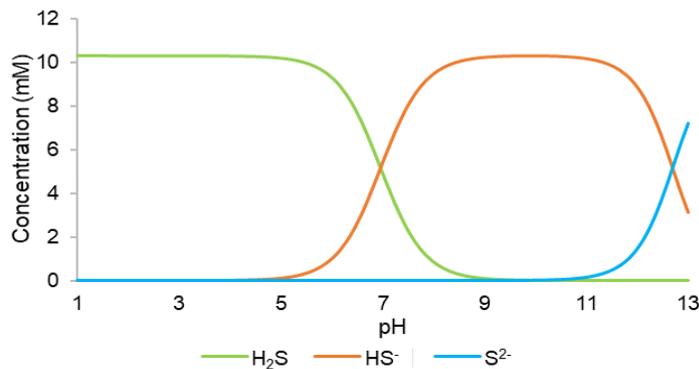
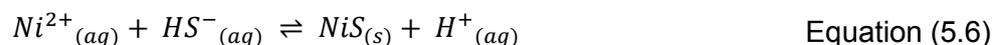
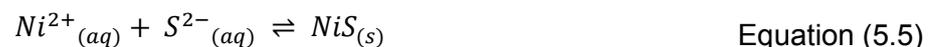


Figure 51 : Spéciation de S en fonction du pH ($[S_{TOT}] = 10 \text{ mM}$)

Pour former du sulfure de Ni, seules les formes anioniques réagissent, les réactions considérées sont présentées par les équations (5.5) et (5.6).



dont les logarithmes de constante de formation sont respectivement de 8,53 et 8,03 à 25 °C pour une force ionique nulle (Martell *et al.* 2008).

Ainsi pour favoriser la précipitation de NiS, le pH de la solution de sulfures doit être compris entre 8 et 14. C'est pourquoi celle-ci a été préparée à pH 12, la forme $H_2S_{(aq)}$ est inhibée et le soufre peut précipiter avec Ni. Le risque de former du $H_2S_{(g)}$ est ainsi aussi limité.

3.1.2 Précipitation à partir de solutions synthétiques à différents pH

i. Etude théorique

La précipitation a été simulée par Chess à partir des données du Tableau 23 avec un ajout de S^{2-} en stœchiométrie avec Ni. L'effet du pH a été observé entre 1 et 13 (Figure 52).

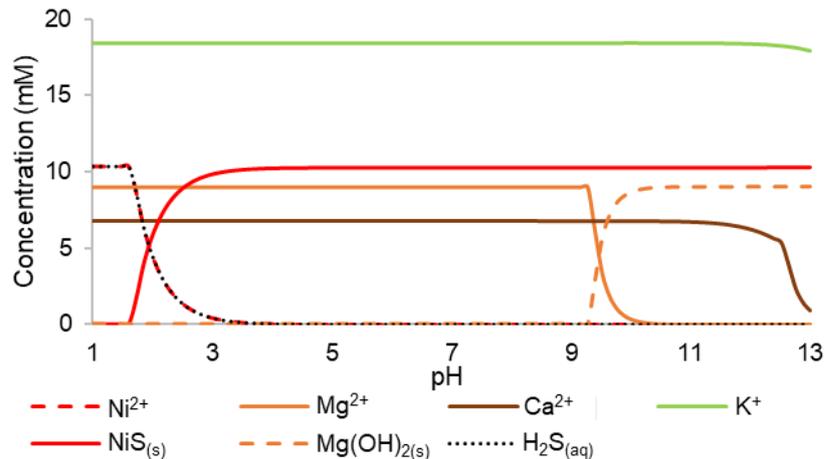


Figure 52 : Simulation de l'effet du pH sur la précipitation de NiS depuis une solution synthétique

D'après les simulations, la précipitation de NiS est totale pour un pH supérieur à 1,7. D'après les équations (5.1) à (5.6), la présence de Ni déplace fortement les équilibres en faveur de la déprotonation de H_2S . En effet, la précipitation de NiS devrait être favorisée pour un $pH > pK_1$ or la conversion totale de Ni est observée à partir de 1,75. Grâce à la très faible solubilité de NiS, $pK_s = 21$ (Linke 1958), même à très faible concentration les ions HS^- réagissent avec Ni et permettent la précipitation de NiS. Il faut donc se placer entre pH 1,75 et 9 pour éviter la précipitation de $Mg(OH)_2$. Ainsi, il est possible de précipiter NiS à pH acide, contrairement à l'hydroxyde.

ii. Etude expérimentale

L'un des principaux verrous observés lors la précipitation de sulfure métallique est la formation de fines particules (Wang *et al.* 1997, Lewis 2006) due à un état de sursaturation (Lewis and van Hille 2006, Mokone *et al.* 2010).

Lors d'une réaction de précipitation le système peut être qualifié de :

- **stable**, si les concentrations des ions impliqués dans la réaction sont inférieures aux limites de solubilité. Aucun précipité ne se forme,

- **métastable**, si les concentrations sont supérieures aux limites de solubilité, le système est saturé. Les concentrations sont trop faibles pour favoriser l'apparition spontanée des précipités, seules les particules présentes en solution grossissent (croissance),
- **instable**, les concentrations sont nettement supérieures aux limites de solubilité. Le système est sursaturé, nucléation et croissance sont favorisées. Plus la saturation est importante, plus la nucléation est favorisée au détriment de la croissance. La limite entre la zone métastable et instable est la courbe de sursaturation limite (Figure 53) (Gerbaud 1996, O'Sullivan *et al.* 2012).

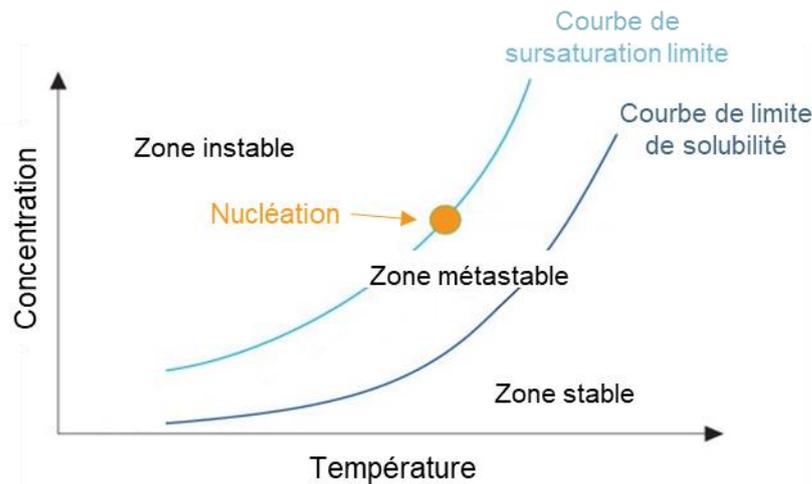


Figure 53 : Courbes de limite de solubilité et de sursaturation limite (d'après O'Sullivan *et al.* 2012)

Lorsque la nucléation est favorisée, de nombreux germes ou *nuclei* sont formés et ne s'agglomèrent pas, ce qui aboutit à la formation de particules fines difficiles à filtrer. Dans le cas des sulfures métalliques, l'état de sursaturation est favorisé par leur très faible solubilité.

Pour étudier les effets du pH sur l'efficacité de la précipitation ainsi que sur la morphologie des particules formées, la réaction a été effectuée à partir des trois solutions synthétiques à trois pH initiaux différents : 1,5, 3,5 et 5,5. La première différence observée est visuelle. En effet, les filtrats n'ont pas tous la même apparence (Figure 54). Celui obtenu à partir de la solution à pH 1,5 est vert, ce qui indique la présence de NiSO_4 en solution et montre clairement que la réaction n'est pas totale. Celui obtenu à partir de la solution à pH 3,5 est noir, indiquant que des particules de NiS n'ont pas été retenues par le filtre et qu'elles sont donc de dimensions inférieures à $0,45 \mu\text{m}$. Au contraire, celui obtenu à partir de la solution à pH 5,5 est transparent, le précipité a bien été retenu par le filtre.

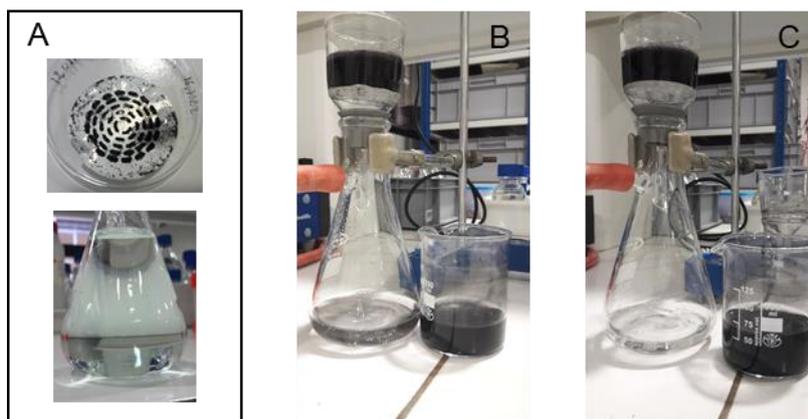


Figure 54 : Photographie des filtrats lors de la précipitation de NiS à partir de solutions synthétiques avec un rapport molaire Ni:S de 1:1 à pH 1,5 (A), 3,5 (B) et 5,5 (C)

Une analyse ICP-AES a permis d'effectuer un bilan sur la précipitation : est appelé « filtrat » tout ce qui est passé à travers le filtre, *i. e* le liquide et les particules de dimensions inférieures à 0,45 μm , et « précipité » tout ce qui a été retenu par le filtre. Ainsi, le bilan molaire ne représente pas uniquement le bilan de la réaction, mais il prend en compte aussi les difficultés rencontrées lors de l'étape de filtration. Il caractérise la quantité de NiS qui a réagi et a pu être récupérée (Figure 55).

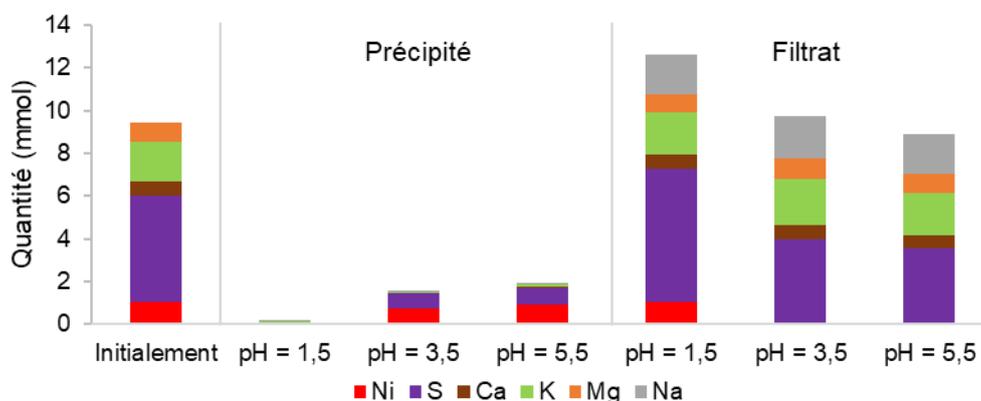


Figure 55 : Bilan molaire lors de la précipitation de NiS à partir de solutions synthétiques à différents pH (1,5, 3,5 et 5,5) avec un rapport molaire de Ni:S de 1:1

A pH 1,5, comme annoncé par la simulation et observé dans le filtrat, NiS ne précipite pas car le soufre est sous forme H_2S et les HS^- sont en quantité trop faible pour réagir avec Ni et atteindre la limite de solubilité. Pour un pH de 3,5, le rendement de précipitation en Ni est de 71 % contre 87 % pour un pH de 5,5. Or, comme seule la masse retenue par le filtre est prise en compte, aucune conclusion ne peut être tirée quant à l'efficacité propre de la réaction. Cependant, d'un point de vue procédé, les meilleurs rendements de précipitation sont obtenus à pH 5,5.

3.2 Effet du ratio molaire

Le deuxième paramètre observé est l'effet du ratio molaire Ni:S sur la précipitation de NiS à partir d'une solution synthétique à pH 3,5, le but étant d'augmenter le rendement de précipitation au niveau de la réaction. La totalité des particules a été retenue par le filtre à 0,45 μm pour les rapports molaires 1:1,25 et 1:2, mais comme ce n'est pas le cas pour le rapport molaire 1:1, les bilans molaires ont été effectués comme précédemment.

L'augmentation du rapport molaire de 1:1 à 1:1,25 et 1:2 a permis de récupérer respectivement 71, 80 et 85 % du Ni. Cependant, cela a aussi provoqué la précipitation d'impuretés, leur composition massique est passée de 5 à 8 et 12 % respectivement. La différence provenant principalement de la précipitation de Ca et Mg qui pourraient réagir sous forme de sulfure (CaS et MgS) ou d'un plus grand nombre d'inclusions dans le précipité.

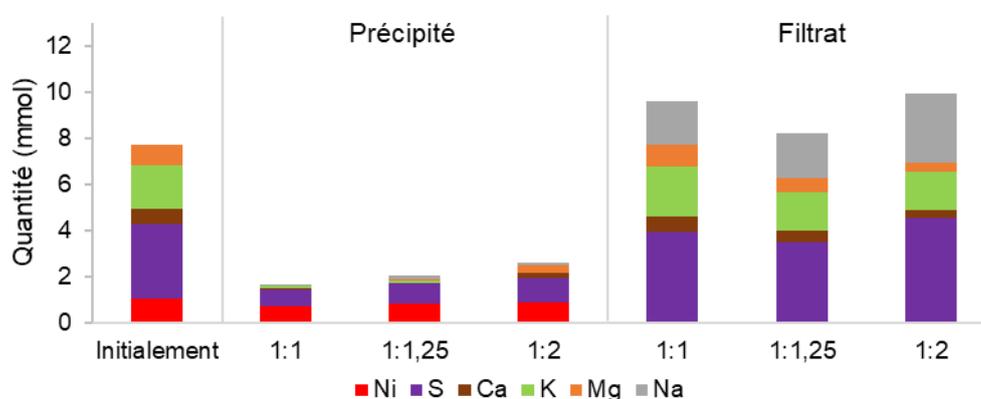


Figure 56 : Bilan molaire lors de la précipitation de NiS à partir de solutions synthétiques à pH 3,5 à différents rapports molaires Ni:S (1:1, 1:1,25 et 1:2)

Ainsi, les paramètres permettant d'obtenir le meilleur rendement de récupération de Ni et la plus faible quantité d'impuretés dans le précipité tout en évitant les problèmes de filtration sont d'utiliser une solution initiale à pH 5,5 et d'ajouter S en stœchiométrie par rapport à la quantité de Ni.

4 Précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. murale

Dans le cas de NiS, la présence de matière organique ne devrait pas inhiber la précipitation puisque le log de la constante de formation de NiS est supérieur à celui de Ni-MO. Cependant, la matière organique a aussi un impact sur la formation des particules même si elle est thermodynamiquement favorisée. En effet, la présence de matière organique limite le phénomène d'agrégation des cristaux formés (Deonarine *et al.* 2011). Ravichandran *et al.* (1999) ont rencontré ce problème lors de la précipitation du sulfure de mercure. En absence de matière organique, la précipitation a eu lieu aux concentrations prévues par la constante de solubilité. En présence de matière organique, la précipitation a eu lieu, mais les particules n'étaient pas retenues par un filtre à 0,1 μm . Ils ont émis l'hypothèse qu'à faible concentration en mercure ($< 5 \cdot 10^{-8}$ M), celui-ci était complexé à la matière organique et restait dans la fraction dissoute. A concentration plus élevée ($5 \cdot 10^{-5}$ M), lorsque les particules de sulfure

précipitent, elles présentent une surface moins négative à tel point que la matière organique est adsorbée à la surface. La surface des particules ayant été modifiée, l'agrégation n'a pas lieu ce qui empêche la croissance des particules. Le même phénomène a été observé par Horzempa et Helz (1979) lors de la précipitation de sulfure de cuivre, où des acides humiques d'origine marine s'adsorbaient sur la surface des particules, ce qui limitait leur agrégation et facilitait leur transport.

4.1 Précipitation directe

La précipitation a été effectuée sur un lixiviat d'A. *murale* préparé comme décrit dans le chapitre 2 section 2.2.2. Deux pH ont été testés, 5,5 comme préconisé dans la partie précédente et 7,5 car l'augmentation du pH favorise la production de plus grosses particules. Le pH a pu être augmenté jusqu'à 7,5 car Ni(OH)₂ ne précipite pas dans le lixiviat d'A. *murale*. La présence de matière organique ayant un fort impact sur la taille des particules, la filtration a été effectuée à différents seuils de coupure : 0,22 µm (filtre seringue en PVDF), 0,45 µm (filtre seringue en cellulose régénérée) et 1,6 µm (filtre en fibres de verre, filtration sous vide) (Figure 57). La totalité de la solution n'a pu être filtrée qu'à 1,6 µm, car la présence de matière a colmaté immédiatement les filtres de plus petit seuil de coupure.

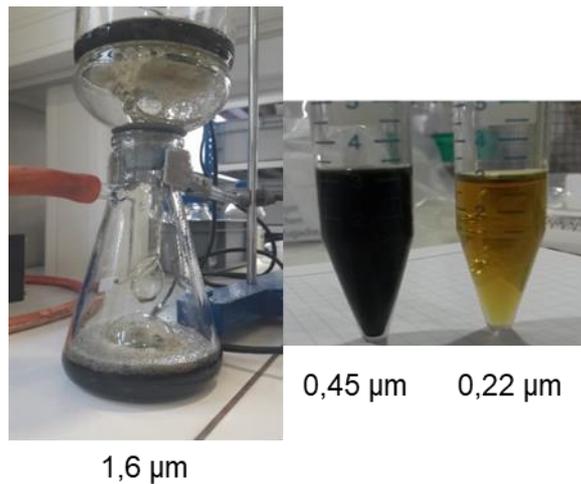


Figure 57 : Photographie du filtrat à, de gauche à droite, 1,6 µm, 0,45 µm et 0,22 µm lors de la précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. *murale* avec un rapport molaire Ni:S de 1:1 à pH 5,5

La totalité des particules de NiS a été retenue uniquement par le filtre à 0,22 µm. Aucune différence visuelle n'a été observée entre les filtrations à 0,45 et 1,6 µm. Le filtrat à 0,45 µm a été analysé et les concentrations ont été comparées à celles du filtrat à 1,6 µm (Tableau 25). Les concentrations de Ca, K, Mg et Ni étaient inférieures dans le filtrat à 0,45 µm. La différence ne provient pas seulement de la plus forte rétention de particules de NiS puisque toutes les concentrations ont diminué. L'écart provient aussi de la rétention d'une partie de la matière organique à 0,45 µm, emprisonnant avec elle certains cations métalliques. Ainsi, la différence de concentration en Ni entre les deux filtrats ne démontrent pas forcément que plus de particules de Ni aient été retenues à 0,45 µm.

Chapitre 5 : Récupération du nickel dans le lixiviat d'A. murale par précipitation sélective sous la forme de sulfure de Ni (NiS)

Tableau 25 : Concentrations du filtrat à 1,6 et 0,45 μm lors de la précipitation de NiS à partir du lixiviat d'A. murale avec un rapport molaire Ni:S de 1:1 à pH 5,5

Concentration (mM)	Ca	K	Mg	Ni
Filtrat 0,45 μm	4,5	16,1	5,3	4,2
Filtrat 1,6 μm	6,3	20,3	7,6	6,3

Ainsi, diminuer le seuil de coupure permet de retenir une plus grande quantité de particules puisqu'elles sont de dimensions supérieures à 0,22 μm mais aussi plus de matière organique, ce qui engendre plus d'impuretés dans le précipité. C'est pourquoi la filtration à 1,6 μm a été maintenue.

Le bilan des précipitations à pH 5,5 et 7,5 (Figure 58) a été effectué en considérant comme précédemment comme « précipité » tout ce qui a été retenu et par « filtrat » tout ce qui a traversé le filtre. Les rendements de récupération en Ni sont respectivement 18 et 30 % à pH 5,5 et 7,5. Lorsque le pH augmente, la proportion de Ca, Mg et P augmente aussi dans le précipité, à cause de précipitation de CaS, MgS et d'inclusions de phosphate.

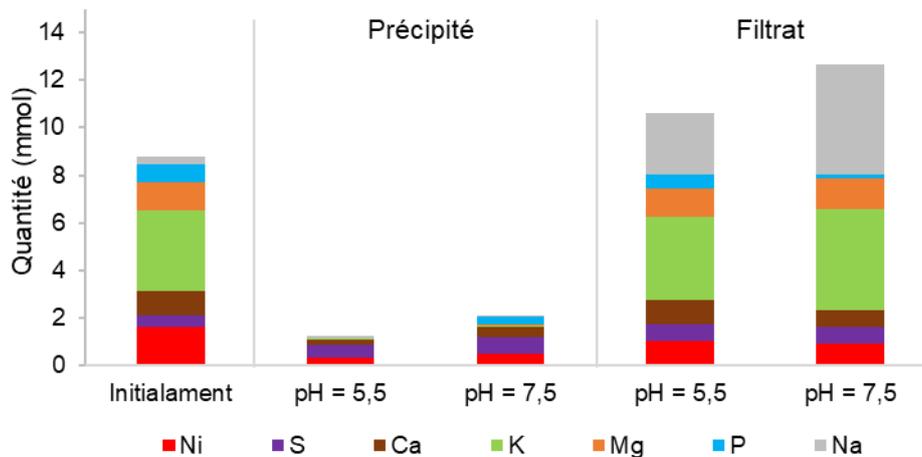


Figure 58 : Bilan molaire lors de la précipitation de NiS à partir de lixiviats à différents pH (5,5 et 7,5) pour un rapport molaire Ni:S de 1:1

Ainsi, il apparaît clairement que la matière organique joue un rôle important dans le taux de récupération de Ni. Comme, il n'est pas possible de filtrer à une taille de pores inférieure, il faut augmenter la taille des particules produites. Pour cela, les précipitations suivantes ont été effectuées avec ensemencement. La présence de particules dans le milieu va favoriser la nucléation secondaire, c'est-à-dire la formation de nouveaux germes à la surface des particules et par conséquent la croissance des particules.

4.2 Précipitation avec ensemencement

Les ensemencements ont été effectués à une teneur de 100 g L^{-1} de NiS sec. Avant précipitation, l'apport du solide représente une concentration en Ni de 1,7 M contre 10 mM à précipiter dans le lixiviat. Par conséquent, la moindre dissolution du NiS d'ensemencement fausserait le rendement de précipitation. Le NiS commercial est très peu soluble ($pK_s = 21$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Linke 1958)) et stable. Cependant, celui utilisé ici est synthétisé à partir de NiSO_4 au laboratoire et pourrait donc ne pas avoir exactement les mêmes propriétés et être sujet à une oxydation rendant soluble une partie du précipité. Ainsi pour étudier cet effet, les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte (en boîte à gants) et oxydante (air).

4.2.1 Préparation du NiS d'ensemencement

Le NiS d'ensemencement a été préparé à partir de solutions de NiSO_4 (1 M) et de Na_2S (1 M). Comme les concentrations et les débits d'ajout ont été augmentés pour accélérer la production de NiS, les deux solutions ont été ajoutées goutte à goutte dans un bécher contenant 250 mL d'eau ultra-pure pour limiter la sursaturation et la production de fines particules (Veeken *et al.* 2003, Al-Tarazi *et al.* 2004). Une partie du précipité a été séchée à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air ou $80 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmosphère inerte et le reste a été gardé sous forme humide. La composition massique des précipités est donnée sur la Figure 59.

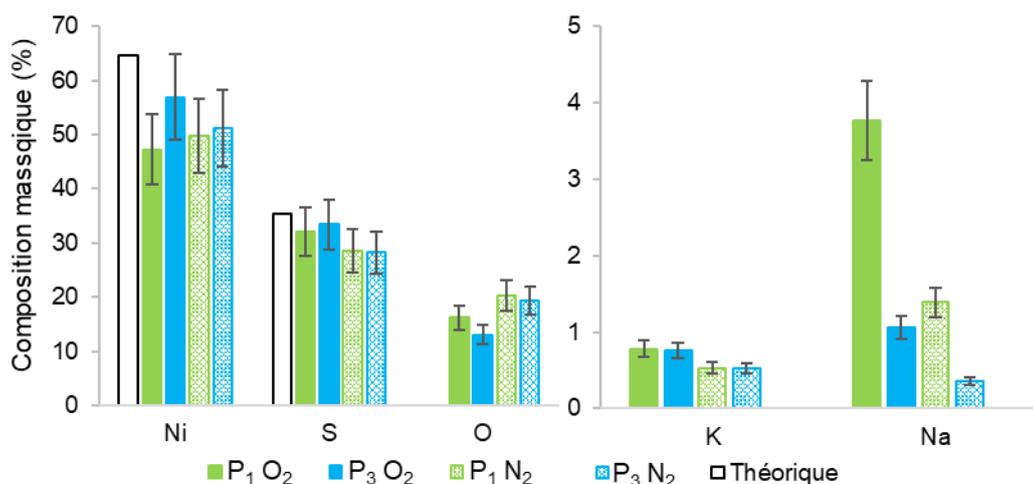


Figure 59 : Composition massique de NiS précipité à partir d'une solution de NiSO_4 (P_1 référant au précipité après filtration et P_3 après le 2^{ème} lavage) sous air (O_2) et sous atmosphère inerte (N_2)

Les compositions massiques des deux précipités, respectivement sous air et sous atmosphère inerte, sont de 61 et 51 % en Ni et 36 et 28 % en S après deux lavages du précipité, pour une composition théorique attendue de 65 % en Ni et 35 % en S. La réaction sous air semble donc être favorable à la précipitation d'un NiS de stœchiométrie 1:1. Dans les deux cas, les impuretés représentent moins de 1 % pour K et moins de 2 % pour Na. Le lavage a un effet très positif sur l'élimination des impuretés car il permet d'éliminer plus de la moitié de Na qui était présent dans P_1 . Enfin pour O, la composition du précipité obtenu sous air est de 13 % alors qu'elle est de 19 % massique sous atmosphère inerte. Pour le précipité obtenu sous air,

l'origine de O peut provenir d'inclusions résiduelles de NiSO₄ mais aussi d'une oxydation partielle de NiS qui peut avoir lieu lors de la phase de séchage ou lors de la réaction de précipitation (Legrand *et al.* 1998, Nielsen *et al.* 2008). En effet, une oxydation a été observée à la surface du précipité (Figure 60).



Figure 60 : Photographies de NiS obtenu sous atmosphère inerte (A) et sous air : (B) précipité humide et (C) précipité sec

Une analyse DRX du précipité a permis d'identifier cette couche verte comme étant du NiSO₄ (Figure 61). Pour le précipité obtenu en atmosphère inerte, la présence de O provient d'inclusions de NiSO₄ résiduel dans le précipité de NiS qu'il n'est pas possible d'éliminer lors des lavages.

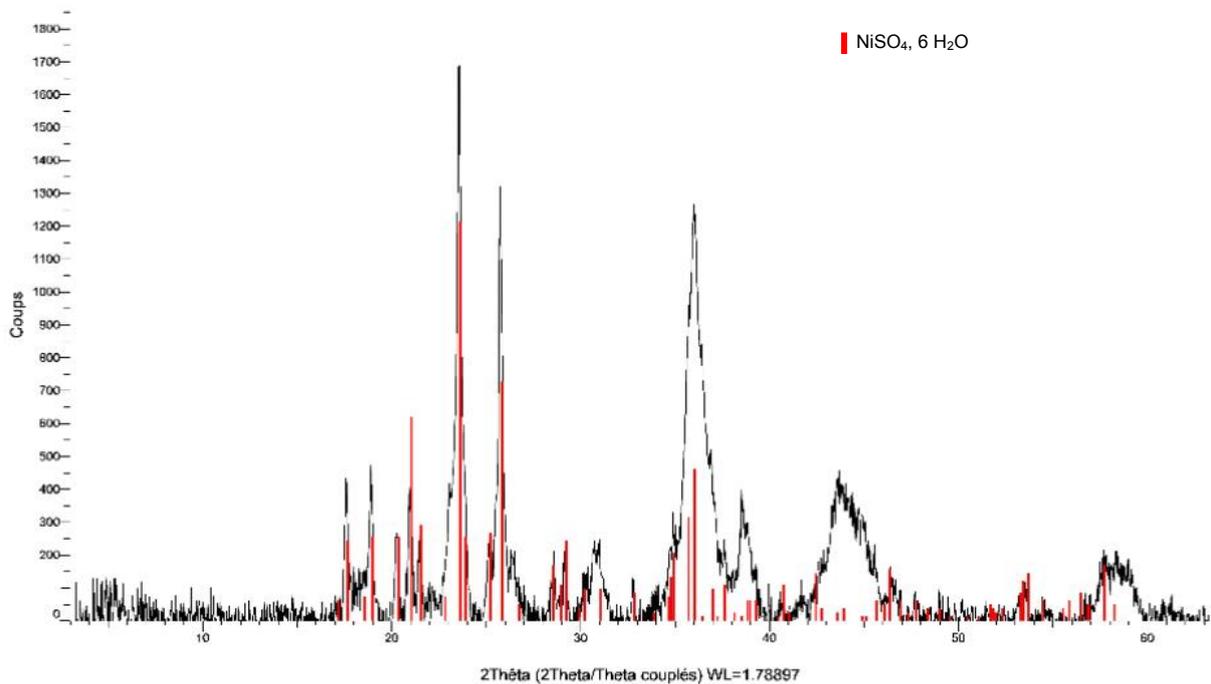


Figure 61 : Analyse DRX du composé vert à la surface du précipité (Mesure effectuée sur un diffractomètre D8-Discover Bruker avec une anode au cobalt ($\lambda_{CoK\alpha}$: 1,79 Å). Le détecteur est un détecteur linéaire. La puissance du générateur est fixée à 35 kV et 45 mA)

Ainsi, la précipitation sous atmosphère inerte permet de limiter l'oxydation de NiS, mais ce n'est pas le phénomène majeur responsable de la présence de O dans le précipité. Il s'agit d'inclusions de NiSO₄ qu'il n'est pas possible d'éliminer au lavage. Leur présence peut être due aux concentrations en réactifs plus importantes utilisées ainsi qu'au débit d'ajout plus rapide.

4.2.2 Précipitation depuis le lixiviat d'A. murale

Les quantités de NiS humide ajoutées en fonction du taux d'humidité du précipité, pour atteindre une concentration d'ensemencement de 100 g L⁻¹ de NiS sec dans 300 mL de lixiviat d'A. murale sont présentées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Masse de NiS humide ajoutée pour atteindre un taux d'ensemencement de 100 g L⁻¹

Atmosphère	Taux d'humidité (% m)	Masse (g)
Oxydante	62	72,44
Inerte	67	92,94

Après l'ajout de Na₂S et les deux lavages, un bilan molaire a été effectué sur les phases liquides. Sont présentées sur la Figure 62 les quantités d'élément dans le filtrat et les eaux de lavages 1 et 2 par rapport à la quantité présente dans le lixiviat d'A. murale. Ainsi, concernant Ni, lors de la précipitation avant les lavages 60% sont précipités sous atmosphère oxydante et 31% sous atmosphère inerte, mais une grande quantité de Ni est relarguée lors du lavage, ainsi les rendements de précipitation après lavage sont de 37% sous atmosphère oxydante et 30% sous atmosphère inerte. NiS a été oxydé pendant la réaction de précipitation. Pour rappel, l'ajout de Na₂S dure 2h20 et est suivi de 1 h d'agitation. Le NiS oxydé est ensuite éliminé lors des étapes de lavage. Ainsi travailler sous atmosphère inerte permet de limiter les phénomènes d'oxydation mais ne permet pas d'augmenter le rendement de précipitation. Enfin, l'effet de l'ensemencement est positif car il permet de précipiter presque deux fois plus de Ni que sans.

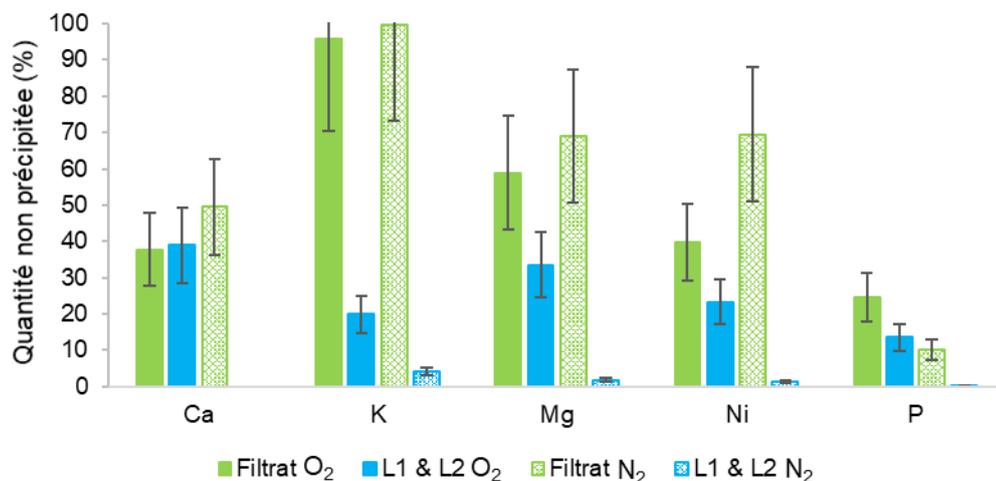


Figure 62 : Bilan molaire sur les phases liquides lors de la réaction de précipitation de NiS depuis un lixiviat d'A. murale avec ensemencement à 100 g L⁻¹ sous air et sous atmosphère inerte

En ce qui concerne les impuretés, il est difficile de tirer des conclusions précises concernant la précipitation car le bilan est exprimé par rapport à la quantité d'éléments présents dans le lixiviat. Par exemple, pour K sous atmosphère oxydante, la somme des quantités dans le filtrat et les eaux de lavage est supérieure à celle dans le lixiviat. Cela induit qu'une part de K provient du NiS qui a été utilisé pour l'ensemencement. Ainsi la part de K issue du lixiviat d'A. murale qui a précipité n'est pas connue. C'est pourquoi pour considérer les impuretés il est plus intéressant d'étudier la composition massique des précipités (Figure 63). Elles sont très proches de celles des NiS d'ensemencement puisque la quantité de NiS précipitée à partir du lixiviat représentant moins de 1 % massique de la masse totale récupérée. L'O résiduel des inclusions est toujours présent. L'impureté majeure est Na dans le précipité sous atmosphère inerte à cause d'un lavage moins efficace. Pour K, il s'agit du K présent dans le NiS d'ensemencement. Ainsi, ni Ca, ni K, ni Mg ne sont pas précipités. Les faibles quantités de C et H proviennent d'une partie de la matière organique qui s'est adsorbée à la surface du précipité (Horzempa and Helz 1979, Ravichandran *et al.* 1999).

De même qu'il n'est pas possible de connaître les origines des impuretés qui se trouvaient dans le filtrat et les eaux de lavages, le Ni présent en solution, peut provenir du lixiviat, il représenterait la part qui n'est pas disponible à la précipitation à cause de la matière organique, ou bien provenir de l'ensemencement suite à un relargage. Ainsi, une étude du ratio molaire Ni:S a été effectuée lors d'une réaction de précipitation avec ensemencement sous atmosphère inerte pour précipiter le Ni resté en solution.

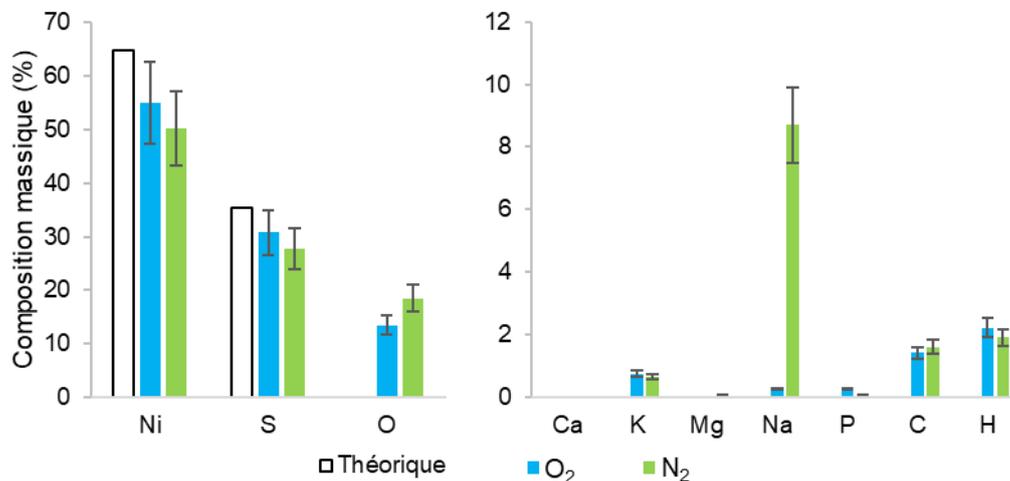


Figure 63 : Composition massique de NiS précipité à partir du lixiviat d'A. murale avec ensemencement après les deux lavages sous atmosphère oxydante et inerte

4.2.3 Précipitation depuis le lixiviat d'A. murale avec ajout de Na₂S en excès

L'ensemencement a été effectué à hauteur de 100 g L⁻¹ de NiS sec. Na₂S est ajouté pendant 4h43 et des prélèvements ont été effectués toutes les demi-heures. L'évolution des quantités d'éléments dans le lixiviat en fonction de la quantité de S²⁻ ajoutée est présentée en Figure 64.

La quantité de Ni augmente en début de précipitation, le NiS d'ensemencement relargue du Ni lorsqu'il est ajouté dans le lixiviat. Cependant, l'ajout en excès de S permet de précipiter ce Ni et d'atteindre un rendement de précipitation de 72 % après une nuit d'agitation. Les quantités de Mg et Ca diminuent aussi, une partie est donc précipitée. La concentration en K reste constante, il ne réagit pas avec le sulfure. En début de réaction, une forte augmentation de la concentration en S est observée. Elle ne provient pas seulement de l'ajout de Na_2S . En effet, pour une quantité de S ajoutée par rapport à la quantité de Ni dans le lixiviat de 0,25, la quantité de S devrait être de 1,82 mmol (0,72 mmol par ajout de Na_2S et 1,1 mmol présentes dans le lixiviat) or elle est de 8,61 mmol. Ainsi une grande quantité de S a été relarguée par le NiS d'ensemencement, représentant moins de 1 % de sa masse. La concentration en S reste ensuite constante car le soufre ajouté réagit avec le Ni du lixiviat. L'augmentation croissante de Na est proportionnelle à l'ajout de Na_2S . L'ajout en excès de S^{2-} permet d'augmenter le rendement de précipitation, 72 % contre 30 % mais provoque aussi la précipitation d'impuretés comme Ca et Mg.

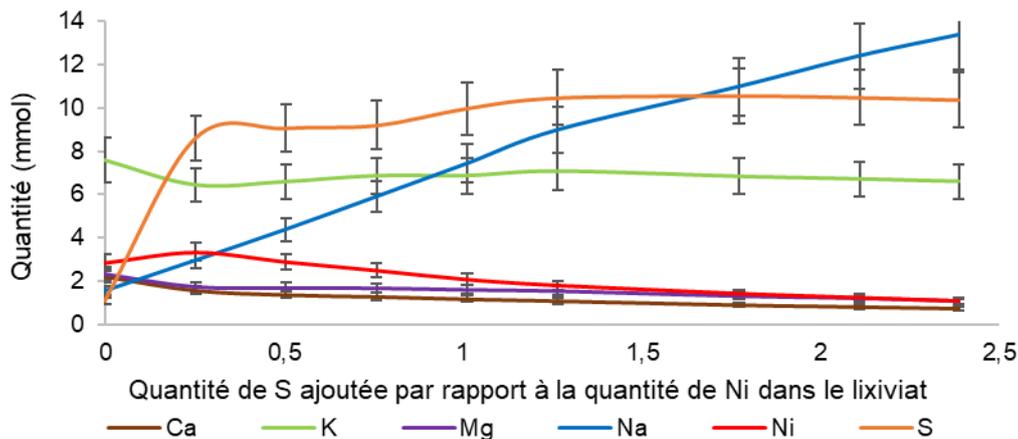


Figure 64 : Suivi des quantités d'éléments (mmol) dans le lixiviat d'A. murale en fonction de la quantité de S ajoutée

Ainsi, la précipitation avec ajout de Na_2S en excès permet de produire 3,9 g de NiS à partir de 1 kg de plantes avec un ensemencement à 100 g L^{-1} . Le sulfure de Ni est un composé de Ni relativement cher, $10\,500 \text{ € kg}^{-1}$ et peut être utilisé directement en tant que catalyseur. Il peut aussi servir de produit intermédiaire pour la synthèse de NiSO_4 dans le procédé de synthèse du sel double de sulfate et d'ammonium de Ni (ANSH) comme l'a démontré Zhang (2014).

La réussite du procédé de précipitation repose sur la pureté et la stabilité du NiS utilisé pour ensemercer. En effet, lors de l'ensemencement le problème majeur rencontré est la dissolution d'une partie du NiS et la présence d'inclusions de NiSO_4 dans le précipité d'ensemencement. C'est pourquoi l'étape de synthèse de NiS pour ensemercer doit être optimisée. Dans notre cas, l'ajout des réactifs a été effectué à plus fort débit et en concentration plus importante que les paramètres déterminés lors des expériences préliminaires pour accélérer la production de NiS, ce qui a pu engendrer la présence

d'inclusions. En travaillant avec des réactifs de faible concentration (50 mM) ajoutés à un faible débit, synthétiser 30 g de NiS demanderait la préparation de 6,2 L de solution de Na₂S ce qui représenterait une durée d'ajout de presque 10 jours.

Débits et concentrations ont été définis ainsi pour limiter la sursaturation du système et la production de fines particules. Pour modérer ce phénomène, une technique largement utilisée est l'emploi de H₂S_(g) comme source de S²⁻. Lors de l'utilisation du gaz, l'étape limitante de la réaction devient la dissolution de H₂S_(g) dans la phase aqueuse ce qui permet de réguler la concentration en ions S²⁻. Cependant, l'inconvénient majeur dans ce cas est l'importante toxicité de H₂S qui requiert une installation et des manipulations extrêmement sécurisées.

5 Conclusion et perspectives

Bien que la précipitation de sulfures apparaisse plus efficace que celle d'hydroxydes, certains verrous ont dû être levés. Tout d'abord, des problèmes de filtration ont été rencontrés. Les particules formées étaient trop petites pour être séparées par filtration. Le phénomène responsable de cette production de fines particules est la sursaturation du milieu causée par une très faible solubilité des sulfures métalliques. En effet, les concentrations en S et Ni peuvent facilement dépasser la courbe de sursaturation limite, favorisant ainsi la nucléation plutôt que la croissance. C'est pourquoi la précipitation de sulfure est souvent effectuée avec comme source de soufre du H₂S_(g), car cela permet de contrôler la concentration en S²⁻. H₂S étant un gaz très toxique il n'a pas été possible de monter une telle installation au laboratoire.

La sursaturation a été limitée par d'autres moyens. Sur solution synthétique, le changement de pH s'est avéré efficace puisqu'en augmentant le pH à 5,5 la totalité des particules était retenue. Avec le lixiviat, l'augmentation de pH n'a pas suffi à favoriser la croissance des germes car la présence de matière organique empêchait l'agrégation des particules. Pour résoudre ce problème, la solution a étéensemencée à 100 g L⁻¹ de NiS sec, ce qui a résolu le problème de filtration. Cependant, la quantité de NiS utilisée était 100 fois plus élevée que la quantité de Ni à précipiter. Ainsi, la moindre dissolution de NiS rendait les bilans molaires inexploitable. Pour limiter cette dissolution, la stœchiométrie de la réaction a été augmentée et l'atmosphère contrôlée pour atteindre un rendement de récupération en Ni de 72 %. L'impureté majeure du précipité (10 – 20 % massique) provient d'O qu'il est impossible d'éliminer par des lavages. Son origine est due à l'utilisation de NiSO₄ pour synthétiser le NiS d'ensemencement. L'utilisation de réactifs moins concentrés ainsi qu'un débit d'ajout plus lent devraient permettre d'y remédier. Le NiS ainsi produit peut ensuite être considéré comme un produit intermédiaire pour la production d'hydroxyde ou sel double d'ammonium de Ni (Zhang 2014).

Chapitre 6 : Récupération du nickel à partir du lixiviat d'A. murale avec une résine chélatante

1 Introduction

Les précédents chapitres ont démontré que la récupération du Ni était difficile du fait de la présence de matière organique dans le lixiviat d'A. *murale* et que seuls des complexants forts parviendraient à isoler le Ni. L'utilisation de résine chélatrice est un procédé couramment utilisé pour séparer les métaux en solution (Fernandez Fernandez 1992, Deepatana and Valix 2008, Hubicki and Kołodyńska 2012, Wołowicz and Hubicki 2012) C'est ainsi qu'a été choisie la résine DOWEX™ M4195. Son réseau macroporeux de styrène divinylbenzène est recouvert d'un groupement fonctionnel bispicolylamine capable de fixer le Ni (Rosato *et al.* 1984, Nagib *et al.* 1999, Mendes and Martins 2004, Diniz *et al.* 2005) avec un log K de 9,30 (Martell *et al.* 2008). Il s'agit d'une résine chélatante mais aussi échangeuse d'anions, le mécanisme n'a pas encore été totalement identifié mais il a été observé que les métaux fixés étaient chélatés avec un contre-ion, un sulfate de préférence (Koivula *et al.* 2000, Hubicki and Kołodyńska 2012, Kołodyńska *et al.* 2014). La sélectivité de cette résine est la suivante (à pH 2) : Cu > Ni > Fe(III) > Zn > Co > Cd > Fe(II) (Lenntech). Le lixiviat ne contient pas de cuivre, la résine semble donc adaptée pour isoler le Ni. Dans le cas contraire, il aurait fallu jouer sur les conditions d'élution pour séparer le Cu et le Ni (Diniz *et al.* 2005). De plus, il a été démontré qu'il était possible de fixer le Ni et de l'éluer sous forme complexée (Kołodyńska *et al.* 2014). Ainsi les objectifs de ce chapitre sont doubles, il s'agit :

- dans un premier temps, d'isoler le Ni des autres éléments depuis le lixiviat d'A. *murale* avec, si possible, un bon rendement de récupération (supérieur à 90 %),
- dans un deuxième temps, d'étudier la possibilité de récupérer le Ni sous une forme complexée. Il s'agit ici de voir s'il est possible d'isoler une molécule organométallique totalement biosourcée.

Afin d'atteindre ces objectifs, la première étape du travail consiste à caractériser la résine utilisée et particulièrement à étudier sa capacité d'adsorption de Ni en fonction des conditions expérimentales. Ensuite, le comportement des éléments et molécules présents dans le lixiviat d'A. *murale* est suivi lors des phases de chargement et d'élution. On étudiera aussi la possibilité de réutilisation de la résine au cours de cycles successifs.

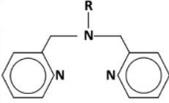
2 Matériels et méthodes

2.1 Matériels

2.1.1 Résine Dowex™ M4195

La résine utilisée, aussi appelée résine Dow XFS 4195 (Dow Chemical Co, distribuée par Sigma Aldrich), est composée d'une matrice macroporeuse de styrène divinylbenzène et du groupement fonctionnel bispicolylamine. Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 27 : Propriétés physicochimiques de la résine Dowex™ M4195 (Lenntech, Wołowicz and Hubicki 2012, Kołodyńska et al. 2014)

Paramètres	Propriétés
Groupement fonctionnel	
pK _a	pK ₁ = 1,1, pK ₂ = 2,6, pK ₃ = 7,3
Forme	Sulfate
Couleur	Marron
Taille des billes	0,3 – 0,8 mm
Capacité en Cu	1,4 eq L ⁻¹
Humidité	40 – 60 %

2.1.2 Solutions

Les solutions suivantes ont été préparées à partir des produits listés dans le Tableau 28 :

- une solution de NiCl₂ 43 mM, pH 2, dont le pH a été diminué de 6,4 à 2,0 par ajout de HCl 1,6 M,
- une solution de NiSO₄ 52 et 54 mM, dont le pH a été porté de 5,3 à 2,0 et 4 respectivement par ajout de H₂SO₄ 2 M,
- un lixiviat de plante, comme décrit dans le chapitre 2 section 2.2.2. Il est acidifié par ajout d'une solution de H₂SO₄ 2 M. Pour la détermination de la capacité, il a été concentré par 3,3 à l'aide d'un évaporateur rotatif (sous-vide, 60 °C).

Tableau 28 : Liste des réactifs utilisés pour la préparation des solutions

Réactifs	NiCl ₂ , 6 H ₂ O	NiSO ₄ , 7 H ₂ O	HCl	H ₂ SO ₄
Pureté	≥ 98%	≥ 98 %	≥ 37 %	95 -97 %
Fournisseur	Acros organics	Prolabo	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich

2.1.3 Dispositif expérimental

Le montage expérimental est composé d'une pompe à seringues (débit de 10 à 500 mL h⁻¹) (Pharmacia Biotech, Pump P-500), d'une colonne en verre à double enveloppe (GE Healthcare Life, Science XK), d'un pHmètre (Standard pH Meter Materlab PH210), d'une électrode de pH (Mettler Toledo, pH 1 – 11, 0 – 80 °C) placée dans une cellule à circulation pour mesurer le pH en continu, d'un détecteur de conductivité en ligne et d'un collecteur de fractions (Gilson 206 Fraction collector). Les solutions sont injectées dans la colonne du bas vers le haut. Un schéma du montage est présenté en Figure 65. Toutes les expériences ont été conduites à 20 °C. Deux colonnes ont été utilisées : C₃ pour la détermination de la capacité de la résine et C₄ pour la récupération de Ni depuis le lixiviat (Tableau 29). La colonne C₃ est de dimensions plus petites pour atteindre la saturation plus rapidement, les dimensions de la colonne C₄ ont été définies une fois la capacité déterminée afin de fixer la totalité du Ni présent dans le lixiviat.

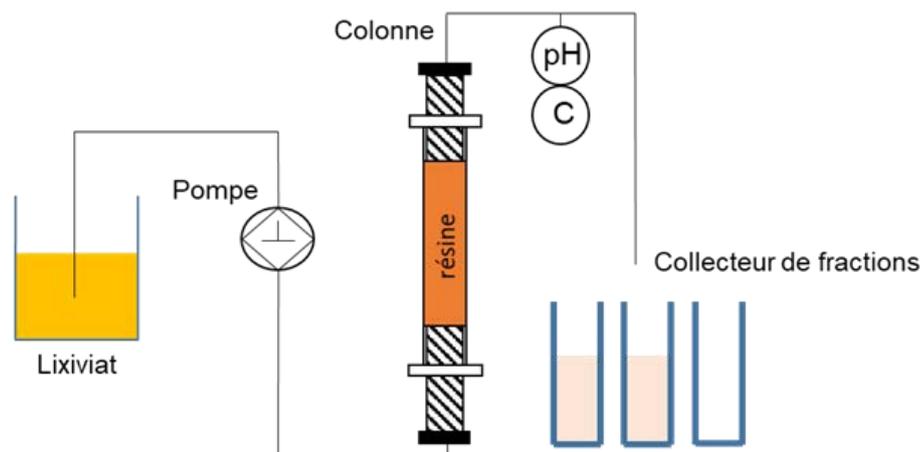


Figure 65 : Schéma du montage expérimental avec la résine

Tableau 29 : Dimensions des deux colonnes utilisées pour déterminer la capacité de la résine et récupérer Ni contenu dans le lixiviat d'A. murale

	Diamètre de la colonne (cm)	Hauteur de la colonne (cm)	Hauteur du lit de résine (cm)	Volume du lit de résine (mL)	Masse de résine (g)
C ₃ (10/10)	1,00	10,0	6,40	5,00 (BV ₃)	2,93
C ₄ (16/20)	1,60	20,0	14,9	30,0 (BV ₄)	18,48

Une fois la résine placée dans la colonne, un fort courant (30 mL min^{-1}) d'eau ultra-pure a été injecté du bas vers le haut pour éliminer les bulles d'air. La résine a ensuite été pré-équilibrée en injectant une solution de $1,6 \text{ M}$ d'HCl jusqu'à ce que la conductivité en entrée soit égale à celle en sortie.

2.2 Détermination de la capacité de la résine

L'objectif de la première série d'expériences était de mesurer la capacité de la résine à fixer le nickel. Pour cela, la colonne C₃ a été alimentée par une solution contenant du Ni puis le Ni a été élué en alimentant la colonne par une solution de HCl $1,6 \text{ M}$.

La capacité a été déterminée dans différentes conditions (Tableau 30). Dans chacun des cas, les solutions ont été injectées à un débit de $0,1 \text{ BV}_3 \text{ min}^{-1}$, soit 30 mL h^{-1} , jusqu'à ce que la conductivité en sortie soit égale à celle en entrée, signifiant que plus rien n'est fixé par la résine et que la saturation de la résine est atteinte. A la sortie de la colonne, l'effluent a été collecté sous forme de fractions de 2 à 3 mL.

Tableau 30 : Résumé des conditions dans lesquelles la capacité de la résine a été calculée

Milieu	Cl ⁻	Matière org	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
pH	2	2	2	4

[Ni] (mM)	43	33	52	55
[Contre-ion] (mM)	90	-	55	46

2.3 Adsorption/désorption du Ni contenu dans le lixiviat

Un schéma général du protocole d'utilisation de la résine pour purifier le nickel est présenté sur la Figure 66.

Le protocole compte quatre étapes successives.

- 1) La colonne C_4 a été pré-équilibrée avant d'être alimentée par le lixiviat. Pour cela, une solution d'HCl 1,6 M a été utilisée, car elle correspond aux conditions d'éluion. Ainsi, en régime cyclique, la phase d'éluion d'un cycle correspond à la phase de pré-conditionnement du cycle suivant.
- 2) Lors de la saturation, la colonne a été alimentée par un volume de 400 mL (13,3 BV_4) de lixiviat acidifié à pH 2 (H_2SO_4 2 M), au débit 0,1 $BV_4 \text{ min}^{-1}$, soit 180 mL h^{-1} . L'effluent a été récupéré sous forme de fractions de 10 mL.
- 3) Ensuite, la colonne a été rincée à l'eau ultra-pure (0,1 $BV_4 \text{ min}^{-1}$, 678 mL) pour éliminer la solution interstitielle.
- 4) L'éluion a été effectuée en injectant une solution d'HCl 1,6 M au débit de 0,07 $BV_4 \text{ min}^{-1}$, soit 21 mL h^{-1} pour C_3 et 126 mL h^{-1} pour C_4 . L'éluat a été récupéré sous forme de fractions de 2 à 3,5 mL pour C_3 et 10 mL pour C_4 .

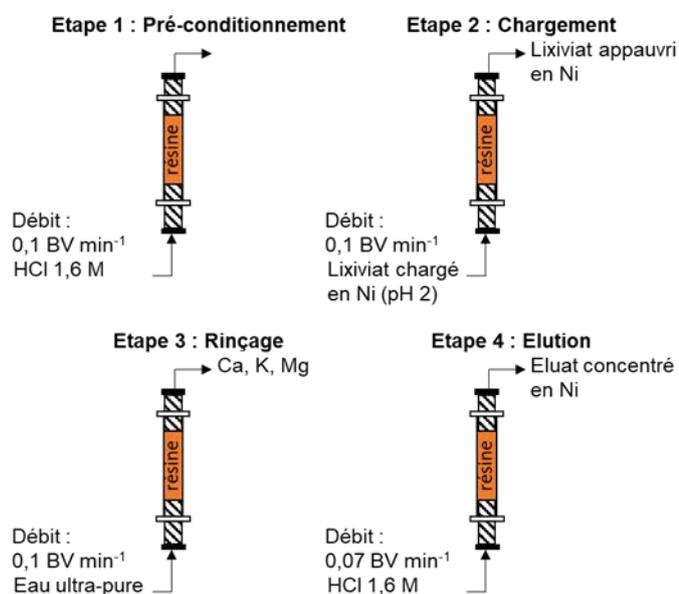


Figure 66 : Schéma du protocole d'utilisation de la résine Dowex™ M4195

2.4 Analyses

Afin d'effectuer les bilans sur la phase de chargement et d'éluion, les fractions ont été analysées :

- directement par ICP-AES pour déterminer la concentration en métaux et par chromatographie ionique pour déterminer la concentration en Cl^- pour celles issues des solutions synthétiques,
- au COT-mètre pour quantifier le carbone organique dissous, par HPLC pour quantifier les ACFPM et ont été minéralisées et analysées par ICP-AES pour déterminer la concentration en métaux pour celles issues du lixiviat.

Le bilan sur l'étape de saturation a été effectué après élimination de la solution interstitielle.

3 Détermination de la capacité de la résine

3.1 Influence du pH sur la capacité de la résine en milieu sulfate

En fonction du pH, les groupements de la fonction bispicolylamine ne sont pas sous la même forme ; les pKa sont de 1,1, 2,6 et 7,3 à 25°C pour une force ionique de 0 (Martell *et al.* 2008) ce qui pourrait avoir une influence sur la fixation de Ni et des autres métaux (Mendes and Martins 2004). L'adsorption de Ni en milieu sulfate a donc été comparée à pH 2 et 4.

3.1.1 Comparaison des étapes de saturation

La comparaison des concentrations obtenues en sortie de colonne C_3 lors de la phase de saturation et d'éluion de la résine est présentée en Figure 67.

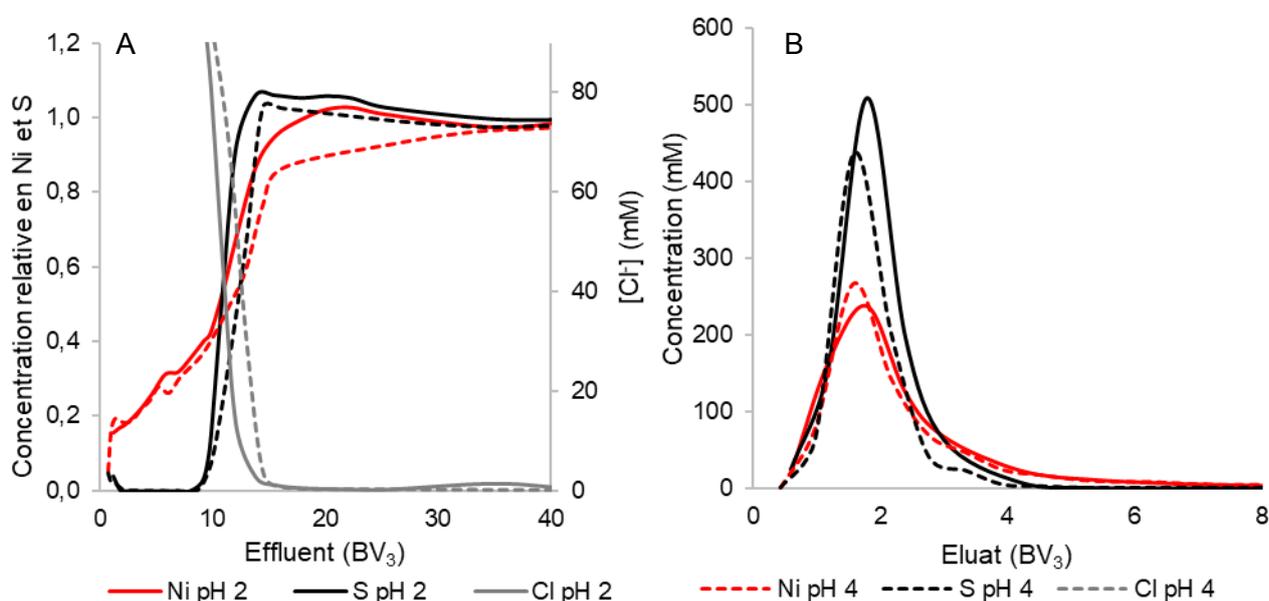


Figure 67 : Concentrations en sortie de colonne C_3 . (A) Courbe de percée lors de la saturation de la résine avec une solution de NiSO_4 à pH 2 et 4. (B) Concentrations lors de l'étape d'éluion de la résine avec une solution d' HCl (1,6 M) de la résine chargée avec NiSO_4 à pH 2 et 4

Les courbes de percée présentent le même profil pour les deux pH étudiés mais sont légèrement décalées vers la gauche (faibles BV) à pH 2. La saturation est d'ailleurs atteinte plus tard à pH 4, 40 BV₃ contre 18 BV₃ à pH 2. La résine a donc une affinité plus forte pour le

Ni à pH 2 qu'à pH 4, ce qui peut s'expliquer par une plus forte ionisation des groupements amines à pH plus faible.

Le soufre est lui aussi fixé par la résine, puisqu'en début de saturation la concentration en sortie de colonne est de 0 pour les 2 pH : la totalité du soufre injecté est donc fixé par la résine. A l'inverse, des ions Cl⁻ sont élués, ce qui montre l'existence d'un échange entre les deux anions. Les ions Cl⁻ proviennent du pré-conditionnement. Un bilan par fraction a été effectué pour chacun des deux pH et est présenté en Figure 68.

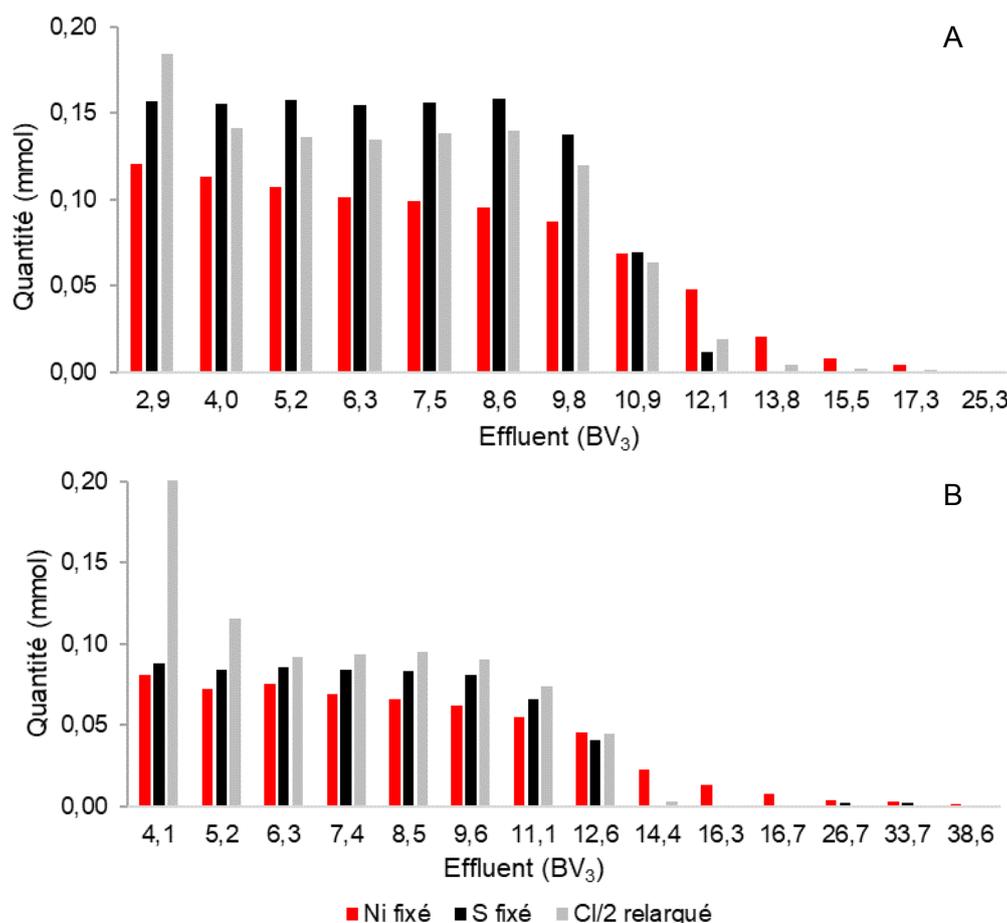


Figure 68 : Bilan molaire pour les fractions collectées lors de la saturation de la résine dans la colonne C₃ avec une solution de NiSO₄ à pH 2 (A) et pH 4 (B)

Ces bilans ne peuvent être faits sur les premières fractions car la forte concentration en Cl (liée au pré-conditionnement avec HCl) interfère dans les mesures. Ainsi, il est bien observé un échange entre 1 anion sulfate et 2 anions chlorure. La quantité de Ni fixée reste inférieure à celle de S. Afin de calculer la capacité de la résine, un bilan global a été fait sur l'étape de saturation (Tableau 31). La capacité est déterminée à partir de la quantité de Ni fixée par unité de volume de lit de résine, elle est ensuite divisée par 2 afin de prendre en compte la double charge portée par Ni sur forme ionique.

La capacité est la même pour les deux pH, 0,9 eq L⁻¹ mais il a fallu charger plus de Ni à pH 4

pour atteindre la même saturation qu'à pH 2. **La résine est donc plus efficace à pH 2 qu'à pH 4.**

3.1.2 Comparaison des étapes d'élution

Les courbes d'élution pour Ni et S sont très semblables, que ce soit à pH 2 ou 4. Les concentrations maximales sont obtenues pour respectivement 1,8 et 1,6 BV₃ et sont de 240 mM pour Ni et 510 mM pour S à pH 2 et de 266 mM pour Ni et 437 pour S à pH 4 (Figure 67). En ne collectant que les 5 premiers BV₃, cela permet d'obtenir des concentrations moyennes de 87 mM et 122 mM respectivement pour Ni et S à pH 2 et de 73 mM et 85 mM respectivement pour Ni et S à pH 4. Cela représente des rendements d'élution de 93 et 88 %.

Le pH de l'alimentation lors du chargement de la résine n'a donc pas d'impact sur les rendements d'élution. De plus, **l'utilisation d'HCl 1,6 M est efficace pour éluer Ni et S** puisque de bons rendements d'élution sont atteints dès le début de l'élution.

Un échange entre les anions Cl⁻ et SO₄²⁻ a été observé lors de l'étape de saturation. Afin, d'observer si le Ni pouvait se fixer à la résine sans présence de sulfate le chargement a été effectué avec une solution de NiCl₂ dans une résine toujours reconditionnée avec HCl 1,6 M.

3.2 Détermination de la capacité de la résine en milieu chlorure

La résine a été saturée en injectant une solution de NiCl₂ à pH 2 avec une concentration en Ni de 43 mM. Les concentrations obtenues en sortie de colonne lors de la phase de saturation et d'élution de la résine dans la colonne C₃ sont présentées en Figure 69.

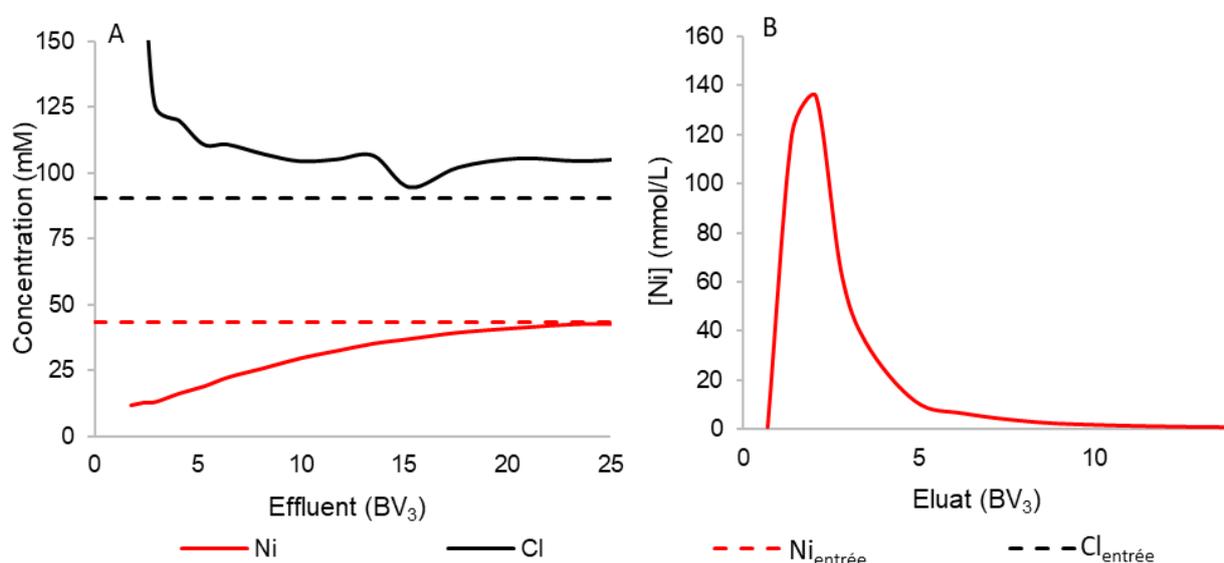


Figure 69 : Concentration en sortie de colonne. (A) Courbes de percée lors de la saturation de la résine dans la colonne C₃ avec une solution de NiCl₂ à pH 2. (B) Concentration en Ni lors de l'étape d'élution avec une solution d'HCl (1,6 M)

Les courbes de percées indiquent que dans ces conditions, le Ni n'est pas correctement fixé par la résine. La concentration en Ni augmente presque linéairement, indiquant qu'il n'est pas

chélaté correctement par la résine. La saturation est aussi à partir de 25 BV₃. Le Cl⁻, à l'inverse du SO₄²⁻, n'est pas fixé par la résine. Les ions relargués proviennent de la phase de pré-conditionnement avec la solution de HCl 1,6 M, ce qui explique pourquoi la concentration en sortie de colonne est plus élevée que celle en entrée. Un bilan molaire global a été effectué lors de la phase de saturation (Tableau 31). La capacité est plus de deux fois plus faible qu'en milieu sulfate.

Tableau 31 : Bilan molaire sur le Ni lors de la phase de chargement dans les différentes conditions étudiées

Conditions	Quantité injectée pour atteindre la saturation (mmol)		Quantité fixée (mmol)		Capacité (eq L ⁻¹)
	Ni	S	Ni	S	Ni
SO ₄ ²⁻ pH 2	6,6	6,9	2,4	2,7	0,9
SO ₄ ²⁻ pH 4	13,9	11,6	2,2	2,1	0,9
Cl ⁻ pH 2	5,6	--	1,1	--	0,4
Lixiviat pH 2	4,3	--	0,9	--	0,4

L'éluat de la résine avec la solution de HCl à 1,6 M a permis d'atteindre une concentration maximale en Ni de 140 mM dans l'éluat à 2,0 BV₃. En récupérant les 5 premiers BV₃ cela permet de récupérer plus de 95 % du Ni fixé et d'obtenir un éluat dont la concentration en Ni est de 63 mM.

3.3 Avec le lixiviat d'*A. murale*

Dans le lixiviat d'*A. murale*, la concentration en Ni est de l'ordre de 10 mM. Le lixiviat a été concentré à l'évaporateur rotatif par 3 pour atteindre plus rapidement la saturation et diminuer le volume d'alimentation à faire percoler. Le pH du lixiviat a été diminué à 2 à l'aide d'une solution de H₂SO₄ 2 M. Les concentrations du lixiviat utilisé sont présentées dans le Tableau 32. La forte concentration en S est due à l'acidification.

Tableau 32 : Concentrations dans le lixiviat concentré d'*A. murale* à pH 2 utilisé pour déterminer la capacité de la résine et quantités fixées lors de l'étape de saturation

Eléments	Ca	K	Mg	Ni	P	S
Concentration (mM)	22,9	82,0	28,0	32,7	12,4	145,0
Quantité fixée (mmol)	0	0	0	0,90	0	0

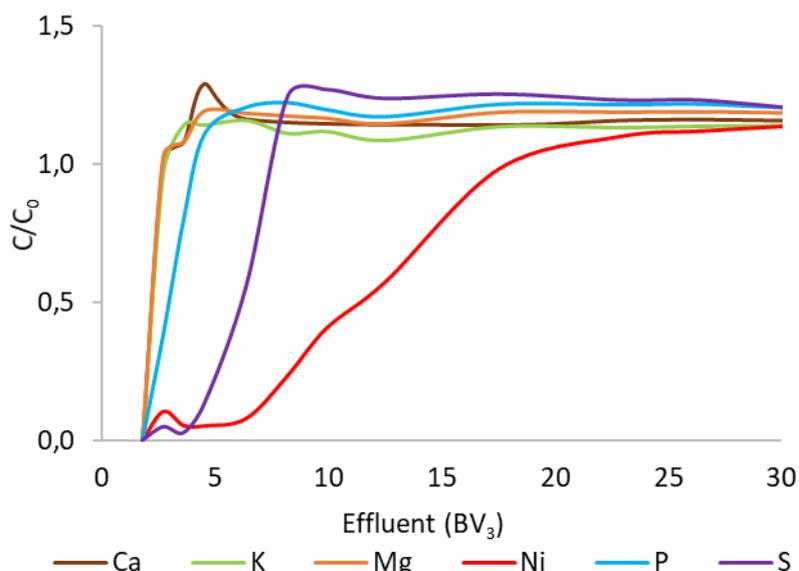


Figure 70 : Courbes de percée lors de la saturation de la résine dans la colonne C_3 avec un lixiviat d'A. murale concentré à pH 2

Les courbes de percée (Figure 70) indiquent que le Ni est fixé jusqu'à 6,4 BV_3 alors que Ca, K, Mg et P ne sont pas du tout retenus. S est fixé par la résine jusqu'à 3,6 BV_3 ; cependant, à partir de 8,2 BV_3 la concentration en sortie est supérieure à celle en entrée. Le S relargué provient du S soit du lixiviat, soit de la forme initiale de la résine. Le bilan molaire sur l'étape de saturation est présenté dans le Tableau 32. Le Ni est le seul élément retenu, et 0,9 mmol est chélatée. La capacité de la résine dans ces conditions est de 0,4 eq L^{-1} (Tableau 31).

Lors de l'éluion, la totalité de l'éluat n'a pas pu être récupérée à cause d'un colmatage du filtre en sortie de colonne par la matière organique qui a provoqué une fuite (Figure 71). Le bilan n'a donc pas pu être effectué.

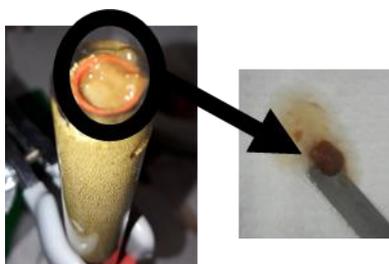
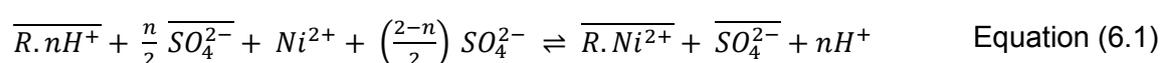


Figure 71 : Photographie du bouchon de matière organique en sortie de colonne provoquant un colmatage du filtre

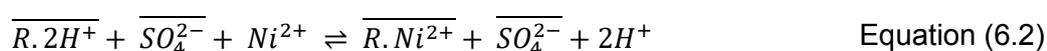
La capacité de la résine est donc fortement impactée par la nature du contre ion (Kołodzyńska *et al.* 2014). Ces auteurs ont démontré que sur des faibles concentration en Cu (1 mM) la capacité de d'adsorption à l'équilibre de la résine Dowex™ M4195 pouvait être trois fois inférieure en milieu chlorure comparativement au milieu sulfate. Ici aussi, elle est plus élevée

en milieu sulfate, tout en restant inférieure à la capacité théorique (Tableau 27). Ainsi, il semblerait que le Ni doive être « accompagné » d'un anion divalent pour être fixé efficacement par la résine (Grinstead 1984, Sengupta and Zhu 1992, Mendes and Martins 2004). En effet, afin d'assurer l'électroneutralité lors de l'échange et des pH considérés la fixation du métal engendre un échange d'anions. A pH très acide (conditionnement), les groupements porteurs d'azote sont protonés, des anions (Cl⁻) sont donc adsorbés pour assurer l'électroneutralité. Lors du chargement à pH 2, deux groupements restent sous forme protonée. Lorsque la résine fixe le métal, les groupements deviennent doublement chargé positivement, ce qui nécessite soit de fixer un deuxième anion monovalent soit d'échanger l'anion monovalent avec un anion divalent. Cela avait bien été observé sur la Figure 67 où les sulfates étaient fixés par la résine pour permettre la chélation de Ni. Certains mécanismes cohérents avec les observations précédentes ont été mis en évidence (Grinstead 1984) et sont décrits par l'équation (6.1).



Avec R représentant la résine, n dépendant du nombre de N protonés sur le groupement fonctionnel, et les espèces avec une barre représentant les espèces fixées par la résine.

D'après Grinstead 1984 et Wołowicz and Hubicki 2012 à pH 2, deux des N du groupement fonctionnel, ceux portés par les pyridines, devraient être protonés. Ainsi n=2 et l'équation (6.1) devient l'équation (6.2).



Dans notre cas, en raison du lavage à l'acide chlorhydrique, la résine est sous forme Cl⁻ avant la saturation. Elle va donc d'abord fixer les sulfates correspondant à l'échange entre les ions sulfates et chlorures pour pouvoir ensuite fixer Ni.

Enfin, le pH ne joue pas un rôle sur la capacité de la résine, mais sur la l'efficacité de la fixation. En effet, la résine est saturée avec une quantité de Ni injectée deux fois plus faible à pH 2 qu'à pH 4. Enfin, la détermination de la capacité avec le lixiviat d'A. murale va permettre de dimensionner le lit de résine pour permettre de fixer la totalité du Ni présent dans les 400 mL de lixiviat.

4 Récupération du Ni à partir du lixiviat

4.1 Dimensionnement du lit de résine

L'objectif est de récupérer le Ni à partir du lixiviat d'A. murale. Un volume de lixiviat de 0,4 L, avec une concentration en Ni de 10 mM contient 4 mmol de Ni soit 8 meq. La concentration en Ni est estimée au départ, car toutes les analyses sont effectuées en fin d'expérience. D'après la capacité de la résine déterminée (0,4 eq L⁻¹), il faut 23 mL de résine pour fixer la totalité de Ni. Pour ne pas atteindre la saturation de la résine et prendre en compte l'incertitude sur la concentration en Ni dans le lixiviat, un lit de résine de 30 mL a été préparé.

4.2 Pré-conditionnement de la résine

Dans le but de commencer chaque expérience dans les mêmes conditions, la résine a été pré-conditionnée par une solution de HCl 1,6 M, jusqu'à ce que la conductivité en sortie de colonne soit égale à celle en entrée soit 348 mS cm^{-1} . Pour cela, il a été nécessaire d'injecter 246 mL. L'analyse ICP-AES a montré que la solution collectée en sortie contenait 8,2 mmol de S et 0,1 mmol de K. Les suivis du pH et de la conductivité sont présentés en Figure 72.

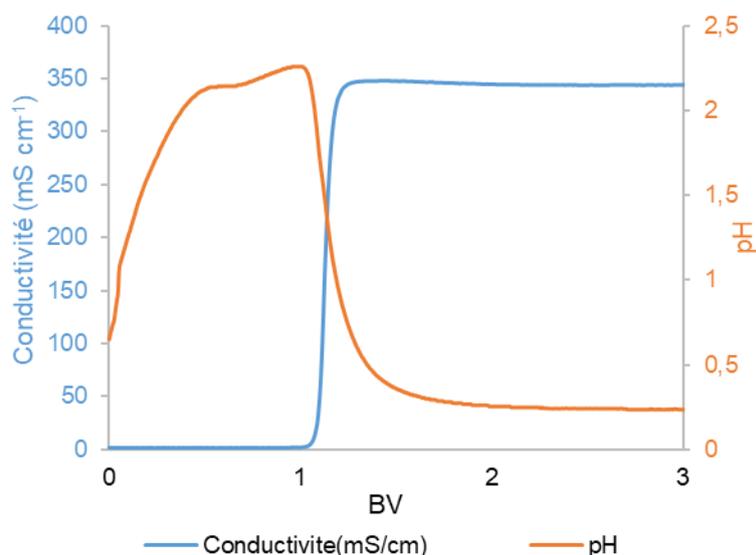


Figure 72 : Suivi de la conductivité (mS cm^{-1}) et du pH lors de l'étape de pré-conditionnement de la résine dans la colonne C_4

4.3 Etape de saturation

Un volume de 400 mL de lixiviat (composition donnée dans le Tableau 33), a été injecté. En sortie, 40 fractions de 9,9 mL et une dernière de 5 mL ont été collectées. Les concentrations relatives de l'éluat en sortie de colonne sont présentées sur la Figure 73.

Ca, Mg et K sortent immédiatement aux mêmes concentrations que celles d'entrée, ils ne sont pas retenus par la résine. P adopte un comportement intermédiaire : jusqu'à 6 BV₄ une partie est retenue par la résine. Les mécanismes mis en jeu n'ont pas été clairement identifiés, mais il se pourrait que la fixation de P soit due à une fixation de phosphate lors de l'échange d'anions. Concernant, C_{org} et N, ils sont fixés respectivement à 80 et 60 % sans atteindre la saturation de la résine. Enfin pour les acides carboxyliques à faible poids moléculaires (ACFMP), l'acide acétique est fixé à 40 %, les acides malique et malonique à 85 %, et les acides oxalique et citrique quasiment totalement retenus. Le Ni est quasiment totalement fixé par la résine, il commence à percer à partir de 10 BV₄. La fixation de Ni semble être plus efficace que lors des tests de mesure de capacité, ce qui peut s'expliquer par la force ionique dans le lixiviat supérieure à celles des solutions synthétiques (Sengupta and Zhu 1992).

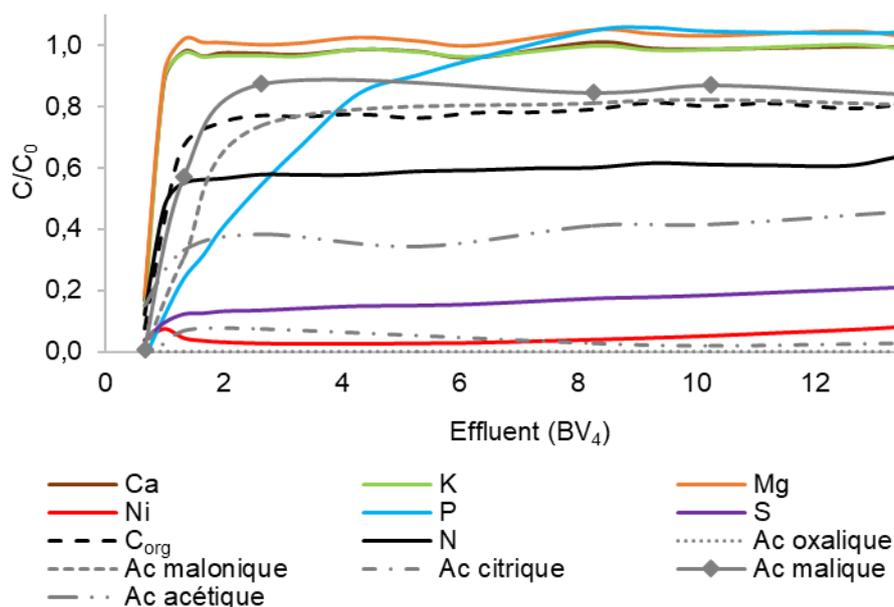


Figure 73 : Courbes de percée lors de la saturation de la résine (colonne C₄) avec 400 mL du lixiviat d'A. murale acidifié à pH 2 par ajout d'acide sulfurique

Le lavage à l'eau (678 mL), a ensuite permis de « chasser » les éléments non fixés à la résine (0,1 mmol de Ca, 0,5 mmol de K, 0,2 mmol de Mg et 0,1 mmol de P). Un bilan molaire global sur l'étape de saturation a ensuite permis de calculer la quantité de chaque espèce fixée par la résine (Tableau 33).

Tableau 33 : Concentrations dans le lixiviat d'A. murale acidifié à pH 2 et rendement de fixation pour chacune des espèces

Eléments	Ca	K	Mg	Ni	P	S	C _{org}	N
Concentration (mM)	7,0	24,6	7,8	9,6	3,8	3,4	926,7	30,8
Quantité fixée (%)	11,3	9,7	6,3	95,5	16,4	*	34,8	49,9

Eléments	Ac. oxalique	Ac. malonique	Ac. citrique	Ac. malique	Ac. Acétique
Concentration (mM)	1,1	11,8	3,6	18,9	2,5
Quantité fixée (%)	100	43,6	93,7	35,8	66,4

* La quantité fixée n'a pas pu être calculée car la concentration en S n'a pas été mesurée après la diminution de pH.

Les éléments majoritairement fixés sont Ni (3,66 mmol) et S (1,09 mmol). Une partie de la matière organique a aussi été fixée, 129,6 mmol de C_{org} dont 21 % ont été identifiés par du C provenant des ACFPM et 6,16 mmol de N. Ainsi, le ratio Ni:S est ici proche de 4 alors qu'il était proche de 1 lors de la saturation de la résine sans matière organique. Une partie du Ni

pourrait donc être chélatée par la résine sous une forme complexée par de la matière organique.

4.4 Elution de la résine

Les variations des concentrations en sortie de colonne lors de l'éluion sont présentées en Figure 74. L'éluat est composé majoritairement de C_{org} , Ni et S. La concentration de l'éluat dans les 8 premiers BV₄ est présentée dans le Tableau 34 ainsi que le rendement d'éluion.

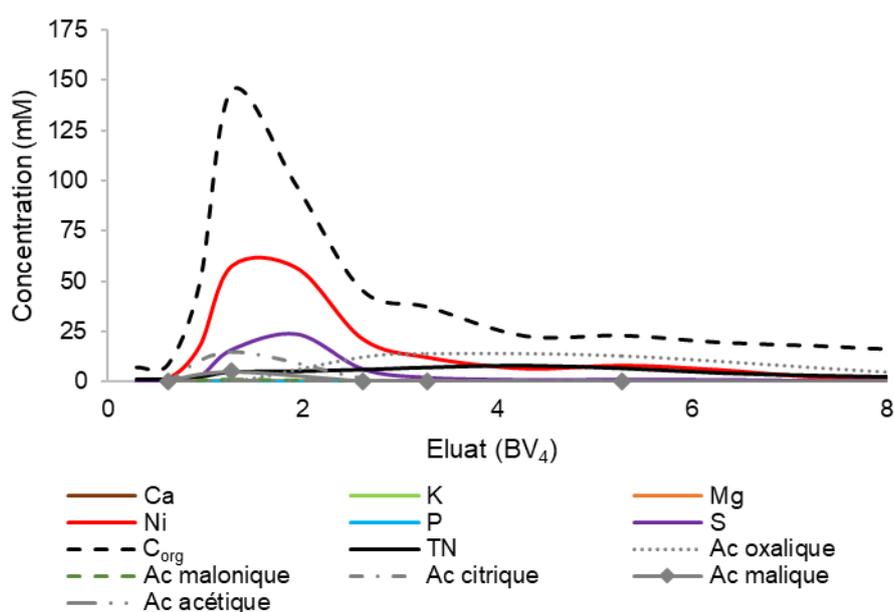


Figure 74 : Concentration en sortie de colonne C₄ lors de l'éluion de la résine avec une solution d'HCl à 1,6 M

Le rendement d'éluion du Ni est de 94,5 % mais atteint 99 % après 15 BV d'éluat collecté. L'arrêt de l'éluion à 8 BV₄ permet d'obtenir un éluat plus concentré, presque deux fois plus que le lixiviat d'A. murale, alors qu'après 15 BV₄ la concentration en Ni est de 10,7 mM. La concentration en Ni dans l'éluat est trois fois supérieure à celle en S alors que pour les effluents sans matière organique, l'éluat est deux fois plus concentré en S qu'en Ni. La présence de matière organique impacte donc, là encore, la spéciation du Ni. Concernant la composition de la matière organique dans l'éluat, 89 % du C_{org} correspondent à des ACFPM, le majoritaire est l'acide oxalique qui n'est pas élué en même temps que Ni (Figure 74). De plus, la quantité d'acide oxalique élue est nettement supérieure à celle injectée. L'acide oxalique étant un acide carboxylique de petite taille (C₂H₂O₄), une dégradation des autres ACFPM pourrait être à l'origine de sa production. En effet, les autres ACFPM sont élués en très faible quantité. Ils sont donc soit restés chélatés sur la résine et/ou ont été élués sous une forme dégradée. Le bilan sur le C issu des acides carboxyliques montre que sur 27,5 mmol fixées, 7,96 mmol ont été éluées, 71 % sont donc restés chélatés par la résine. Cela a aussi été observé concernant le C_{org} total, en effet 94,3 % n'ont pas été élués. Cela peut poser problème pour l'utilisation à plusieurs reprises de la même résine. En effet, la présence résiduelle de matière organique pourrait altérer les sites de la résine et limiter la chélation de Ni.

Tableau 34 : Concentrations dans l'éluat en sortie de colonne C₄ sur les 8 premiers BV₄ collectés et rendement d'élution pour chacune des espèces

Eléments	Ca	K	Mg	Ni	P	S	C _{org}	N
Concentration (mM)	0	0,3	0,1	17,10	< 0,1	4,8	43,1	4,4
Quantité éluée (%)	0	7,5	5,9	94,5	2,5	*	6,9	18,0

Eléments	Ac. oxalique	Ac. malonique	Ac. citrique	Ac. malique	Ac. Acétique
Concentration (mM)	7,7	0,2	3,4	1,1	0,2
Quantité éluée (%)	--	1,6	38,2	5,8	5,4

* La quantité éluée est 1,0 mmol mais comme la quantité fixée n'était pas connue le pourcentage élué n'a pas pu être calculé

5 Efficacité de la résine au cours d'un 2^{ème} cycle

Pour comparer l'efficacité de la résine sur plusieurs cycles, 400 mL de lixiviat d'A. murale acidifié à pH 2 (H₂SO₄) ont de nouveau été injectés dans la même résine. Le deuxième cycle (saturation et élution) a été effectué sans étape intermédiaire, directement après l'étape d'élution du 1^{er} cycle. Le bilan sur les quantités injectées est présenté dans le Tableau 35. La grande quantité de S injectée provient de H₂SO₄ qui a servi à acidifier le lixiviat dont la concentration a été mesurée après acidification. Les variations des concentrations en C_{org} et azote en sortie de colonne sont présentées en Figure 75.

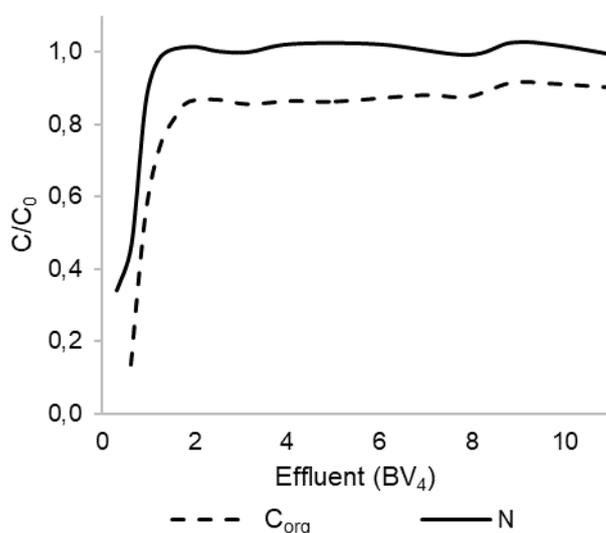


Figure 75 : Courbes de percée lors 2^{ème} cycle de chargement de la résine dans la colonne C₄ avec 400 mL d'un lixiviat d'A. murale à pH 2

Contrairement au 1^{er} cycle, N n'est pas fixé par la résine. Dès le début de la saturation, sa concentration en sortie est égale à celle en entrée. Pour C_{org}, un peu moins de 20 % sont fixés. Pour les concentrations en métaux, seule une analyse de l'effluent global a pu être effectuée,

en raison d'un incident expérimental. Le bilan molaire concernant la saturation est présenté dans le Tableau 35. Les quantités fixées lors du 1^{er} cycle sont rappelées à titre de comparaison. La présence résiduelle de matière organique n'a pas influencé la capacité de la résine quant à la fixation de Ni, puisque la quasi-totalité du Ni injecté a été chélatée. Aucun autre élément métallique n'a été fixé par la résine. Cependant, concernant la matière organique, les rendements de fixation ont nettement diminué. Dix fois moins de N et deux fois moins de C ont été fixés. La tendance est la même pour les ACFPM dont les rendements de fixation ont diminué jusqu'à trois fois, excepté pour l'acide oxalique qui a été totalement fixé. La matière organique non éluée lors du premier cycle a donc un impact seulement sur la fixation de C_{org} et N et n'altère pas les sites de fixation de Ni.

Tableau 35 : Quantités d'éléments du lixiviat d'A. murale injectées dans la résine dans la colonne C₄ lors du 2^{ème} cycle de chargement et rendement de fixation pour chacune des espèces pour les 2 cycles

Eléments		Ca	K	Mg	Ni	P	S	C _{org}	N
Cycle 2	Quantité injectée (mmol)	2,77	9,31	3,23	3,90	1,71	20,8 5	379,7 3	9,85
	Quantité fixée (%)	0	0	0	98,1	5,2	79,8	16,8	3,6
Cycle 1	Quantité fixée (%)	11,3	9,7	6,3	95,5	16,4	*	34,8	49,9

Eléments		Ac. oxalique	Ac. malonique	Ac. citrique	Ac. malique	Ac. Acétique
Cycle 2	Quantité injectée (mmol)	0,41	5,33	1,30	7,99	0,63
	Quantité fixée (%)	100	26,6	50,0	11,1	58,8
Cycle 1	Quantité fixée (%)	100	43,6	93,7	35,8	66,4

Après rinçage, la résine a été éluée. Les courbes de concentration en sortie de colonne sont présentées en Figure 76. Le pic d'éluion est plus étroit que lors de l'éluion du 1^{er} cycle, les concentrations maximales sont donc plus élevées. Tout particulièrement pour S qui atteint 730 mM, les concentrations en Ni et C_{org} sont aussi deux fois plus élevées. Le bilan sur l'éluion est présenté en Tableau 36.

Tableau 36 : Concentrations dans l'éluat en sortie de colonne C₄ sur les 8 premiers BV₄ collectés et rendement d'éluion pour chacune des espèces lors du 2^{ème} cycle

Eléments	Ca	K	Mg	Ni	P	S	C _{org}	N
Concentration (mM)	0,1	0,3	0,1	18,5	0,2	83,4	57,3	5,3
Quantité éluée (%)	-	-	-	115,8	76,2	112,4	4,3	13,2
Eléments	Ac. oxalique	Ac. malonique	Ac. citrique	Ac. malique	Ac. Acétique			
Concentration (mM)	10,9	1,4	1,2	0,5	1,1			
Quantité éluée (%)	> 100	22,1	41,7	12,4	69,9			

Le rapport molaire Ni:S a donc fortement évolué comparativement au 1^{er} cycle : il est passé de 3,5 à 0,2 alors que la concentration en Ni n'a pas changé dans l'éluat, la concentration en S est passée de 4,8 à 83,4 mM. Ce phénomène peut être dû à la plus faible quantité de C_{org} fixée par la résine. Elle est passée de 129,6 à 63,9 mmol, ce qui a pu permettre de fixer plus de S qu'au 1^{er} cycle. Ainsi, comme Ni semble être fixé avec un contre-ion par la résine, il est possible que la spéciation du Ni dans l'éluat soit différente. Enfin, le même phénomène de dégradation des ACFPM au profit de l'acide oxalique est de nouveau observé puisque la quantité éluée est encore supérieure à celle fixée, et la courbe d'éluion de l'acide présente le même profil que lors du cycle 1.

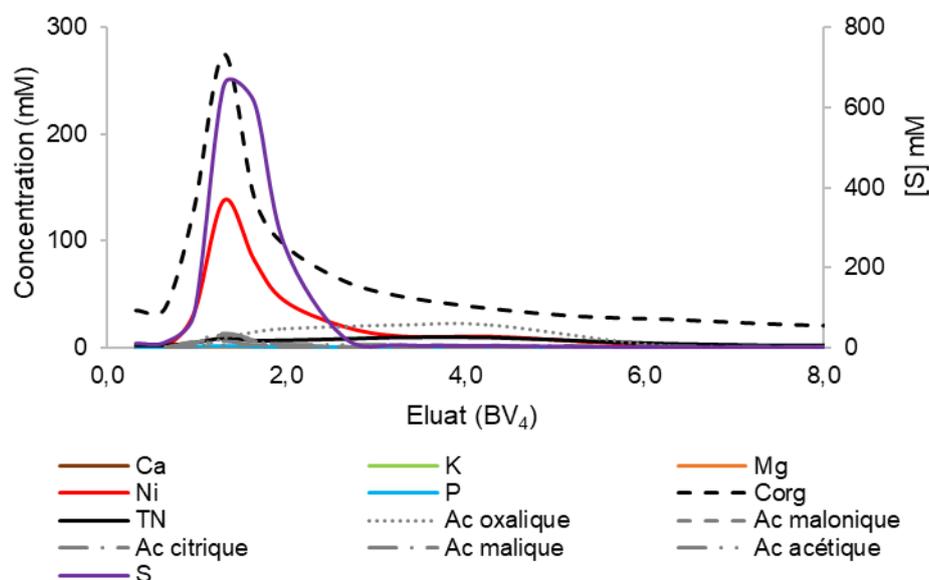


Figure 76 : Courbes de percée en sortie de colonne C₄ lors de l'éluion de la résine avec une solution d'HCl 1,6 M lors du 2^{ème} cycle

6 Conclusion et perspectives

Au plan scientifique, de nombreuses questions restent à résoudre. En particulier, il faudra chercher à écrire des schémas réactionnels permettant de refléter les observations expérimentales, d'une part pour progresser dans la compréhension des processus et d'autre part pour pouvoir modéliser le fonctionnement de la résine dans différentes situations. Pour valider ce modèle et les constantes d'équilibres associées, il faudra effectuer des expériences astucieusement choisies pour mettre en évidence des comportements particuliers.

Pour évaluer la faisabilité de ce type de séparation, il faudra tester la résine sur un grand nombre de cycles pour vérifier la réversibilité de la sorption.

Enfin, au plan appliqué, les études préconisées ci-dessus permettront de dimensionner une installation de traitement destinée à valoriser le Ni à partir du lixiviat des plantes, à donner les conditions opératoires et chiffrer l'ensemble.

Par ailleurs, l'impact environnemental de la récupération du nickel à partir de la plante par lixiviation à l'eau de la plante puis adsorption/désorption sur cette résine devra être évalué par analyse du cycle de vie et comparé aux autres méthodes.

Conclusion et perspectives

1 Conclusion

Cette thèse avait l'ambition de répondre à trois questions principales. Dans un premier temps, l'extraction du nickel depuis des hyperaccumulateurs devait être étudiée et optimisée. Ensuite, le lixiviat obtenu devait être caractérisé pour déterminer la spéciation du nickel. Enfin à partir de cette dernière, des procédés hydrométallurgiques de récupération de cet élément devaient être proposés et testés.

Tout d'abord, il a été démontré qu'il était possible d'extraire Ni depuis des HA, avec de très bons rendements, dans des conditions très douces (eau à 20 °C). Cependant, cette extraction est très dépendante de la biomasse considérée. En effet, plus de 80 % de Ni sont extraits depuis *A. murale* contre seulement 50 % pour *R. bengalensis*. Cette différence peut s'expliquer par des lieux de stockage du métal dans la plante (respectivement dans la vacuole et dans le mésophile spongieux). Les rendements pourraient très certainement être améliorés par une légère acidification du milieu d'extraction et par la réduction de la granulométrie de la plante, mais il est clair que l'extraction directe n'est pas une solution pour toutes les biomasses d'hyperaccumulateurs. Le travail a donc été poursuivi avec le meilleur candidat des deux, à savoir *A. murale*.

En terme de procédés, il a été montré que l'obtention d'un extrait chargé en métal impliquait un changement de type de réacteur. En effet, pour augmenter la concentration en Ni dans le lixiviat, il est nécessaire d'augmenter la proportion de solide dans le milieu. L'utilisation d'un réacteur colonne permet d'atteindre cet objectif, sans perte de rendement (plus de 80 %) pour *A. murale*. L'extrait atteint alors une concentration en nickel de 0,5 g L⁻¹.

Dans un second temps, un travail d'identification des composés (éléments et molécules) co-extraits a été entrepris (en particulier sur les acides carboxyliques à chaînes courtes). Il a été ainsi montré que les éléments majeurs constitutifs de la plante (Ca, Mg, K etc.) et le Ni sont extraits proportionnellement à la quantité de matière organique. Complétés avec des simulations d'équilibres en phase aqueuse, les résultats ont permis de mettre en évidence, que, contrairement à d'autres éléments, le Ni n'est pas libre en solution. Certes, une proportion significative du carbone organique co-extrait n'a pas été identifié, mais l'étude a prouvé que toute opération de récupération de cet élément par hydrométallurgie est en compétition directe avec la réaction de complexation Ni – matière organique dissoute. Il a d'ailleurs été démontré que le logarithme de la constante de cette réaction était au moins égal à 8.

Ce résultat a été validé par des essais de précipitation du Ni par l'acide décanoïque. Après avoir estimé le logarithme de la constante de complexation à 6,5, des expériences ont été menées en présence et en l'absence de la matière organique. Elles ont clairement montré l'impossibilité d'isoler le nickel dans les extraits de plantes par cette méthode. En revanche, ce réactif pourrait faire l'objet d'une voie élégante de récupération du nickel depuis les cendres. Il reste à la chiffrer pour évaluer sa faisabilité.

Finalement, deux procédés de récupération du nickel ont été développés en prenant soin de choisir des techniques adaptées à la présence de ces complexes forts du métal en solution. Les avantages et inconvénients de chacun sont résumés dans le Tableau 37. Tout d'abord, un procédé de précipitation de NiS a été étudié. Certes, la formation de ce composé très peu

Conclusion et perspectives

soluble dans l'eau se fait de façon sélective, mais la présence de matière organique joue un rôle prépondérant sur la taille des particules obtenues (inférieures à 0,45 μm). Seul un ensemencement préalable à 100 g L⁻¹, avec ajout d'un excès de Na₂S, permet de récupérer techniquement NiS. 72 % du nickel est alors isolé, avec comme impureté majeure l'oxygène, provenant du sulfate de Ni utilisé pour l'ensemencement.

Un procédé impliquant une résine chélatante (Dowex™ 4195) a été ensuite développé. Son groupement fonctionnel, une bispicolylamine (de logarithme de constante de complexation avec le nickel de 9,30) a permis d'isoler Ni à hauteur de 95 % avec une très faible présence d'impuretés dans l'éluat. Parmi elles, une faible quantité de matière organique a été identifiée ((moins de 0,5 gC L⁻¹ contre 11 g L⁻¹ initialement)). La quasi-totalité du carbone organique récupérée provient des acides carboxyliques à chaîne courte, et particulièrement de l'acide oxalique. Cette voie, avec des rendements importants, semble très prometteuse. Cependant, le mécanisme réactionnel n'est pas complètement compris et donc les conditions opératoires pas totalement maîtrisées. De plus, une quantité non négligeable de matière organique reste piégée dans la résine, pouvant provoquer un empoisonnement très rapide de cette dernière. Mais l'isolement du nickel et de l'acide oxalique montre qu'il serait envisageable de récupérer une molécule entièrement biosourcée et ouvre de grandes perspectives pour l'agromine.

Tableau 37 : Avantages et inconvénients des deux procédés développés pour valoriser Ni depuis le lixiviat d'A. murale

Echange d'ion (bispicolylamine)		Précipitation sélective (NiS)	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
Permet la mise en série des procédés aisément	Forte adsorption de la matière organique Compréhension des mécanismes partielle	Obtention d'un composé dont la transformation est maîtrisée	Nécessite un ensemencement pour obtenir des particules de taille correcte
Valorisation d'une molécule biosourcée depuis la plante	Coût éventuellement élevé (fonction du nombre de cycles d'utilisation)	Procédé classiquement utilisé en hydrométallurgie	Faible robustesse du procédé car les conditions de sursaturation sont fonction de la composition de la plante

Ainsi, l'extraction à l'eau du Ni depuis les plantes directement offre de nouvelles possibilités de valorisation du Ni dans le cadre de la filière agromine. La simplicité et l'efficacité du procédé d'extraction développé en conditions douces le rendent compétitifs avec celui développé à partir des cendres. Les procédés de valorisation ne sont pas totalement optimisés mais présentent des perspectives intéressantes tout particulièrement l'utilisation de la résine qui permet de valoriser un complexe de Ni biosourcé. *In fine*, une analyse du cycle de vie ainsi qu'une analyse technico-commerciale permettront de trancher sur la nécessité de brûler la plante.

2 Perspectives

Ce travail a donc répondu à la question essentielle qui était de savoir si la récupération du nickel était possible, par extraction directe à partir d'une plante hyperaccumulatrice, sans combustion. C'est effectivement envisageable et même avec des rendements élevés. Cette conclusion est déjà intéressante pour la mise en œuvre de l'agromine. En effet, sur certains sites, il peut être plus facile d'extraire le Ni à l'eau et d'obtenir une solution qui peut éventuellement être concentrée, que de brûler la plante. En termes de sécurité, cela devrait poser moins de difficultés, car il n'est pas forcément possible de disposer d'une chaudière performante à proximité d'un site de production de plantes.

Ce travail a aussi mis en évidence de nombreuses questions qu'il reste à résoudre. D'abord, il a montré que le rendement d'extraction dépendait du type de plante. C'est un point à explorer. Il faudrait non seulement tester différents hyperaccumulateurs, mais surtout comprendre plus précisément les facteurs influençant les rendements obtenus. Des essais par organes, avec des suivis microscopiques et EDX, permettraient très certainement d'apporter des réponses quant à la localisation du nickel extrait. Quelle que soit la plante, il est impératif d'atteindre des rendements d'extraction élevés pour aboutir à une filière économiquement viable.

De plus, il apparaît clairement qu'il est nécessaire d'identifier le(s) complexant(s) principal(aux) du nickel dans le milieu aqueux. Pour cela, des investigations analytiques plus poussées, par chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse doivent être entreprises. Il sera sans doute nécessaire au préalable d'isoler la fraction de matière organique contenant le nickel, par ultrafiltration. L'identification de ce ou ces complexants pourra donner des indications permettant d'envisager la séparation autrement. Serait-il possible par exemple de séparer ou dégrader ce complexant, ou bien encore de substituer le nickel par un autre cation ?

Parmi les deux procédés étudiés, la précipitation du sulfure de nickel semble la plus rapide à mettre en œuvre à une échelle pilote, puisque les problèmes techniques sont résolus. Le taux d'oxygène devrait diminuer rapidement après plusieurs cycles de précipitation (enrichissement en NiS). Ce procédé est très intéressant à court terme, car il correspond à un produit facilement repris par les producteurs conventionnels de nickel. A la condition de bien maîtriser le pH (et s'assurer ainsi de l'absence de formation de H₂S), il ne semble pas difficile de le transposer sur des petites unités, proches du lieu de production des plantes.

Le procédé de séparation par résine complexante n'est pas encore mature. Au plan scientifique, il reste à mieux comprendre les mécanismes impliqués pour être capable de simuler le fonctionnement de la résine dans différentes conditions. De plus, il est indispensable d'étudier des cycles de fonctionnement pour déterminer le nombre de cycles d'adsorption/élution possibles avec une même résine. De ce nombre de cycles (et de la quantité de produits chimiques nécessaires) dépendra la rentabilité du procédé.

A court terme, c'est une voie à poursuivre. En effet, une succession de deux colonnes (l'une contenant la plante, l'autre la résine) permettrait d'extraire et concentrer le nickel. La partie non adsorbée (riche en matière organique et autres éléments) pourrait être valorisée en méthanisation par exemple. L'éluion contrôlée devrait alors permettre de produire le premier complexe organométallique totalement biosourcé, à savoir l'oxalate de nickel.

Ces deux procédés devraient faire l'objet d'une étude technico-économique et d'une analyse de cycle de vie pour évaluer leur impact environnemental. Ainsi, on pourra véritablement conclure sur la pertinence de l'extraction directe comparativement à la combustion.

Références bibliographiques

- Abou-Shanab, R., J. Angle and R. Chaney (2006). "Bacterial inoculants affecting nickel uptake by *Alyssum murale* from low, moderate and high Ni soils." *Soil Biology and Biochemistry* 38(9): 2882-2889.
- Abou-Shanab, R., J. Angle, T. Delorme, R. Chaney, P. Van Berkum, H. Moawad, K. Ghanem and H. Ghazlan (2003). "Rhizobacterial effects on nickel extraction from soil and uptake by *Alyssum murale*." *New Phytologist* 158(1): 219-224.
- Afrox. "Material safety data sheet H₂S." http://www.afrox.co.za/en/images/Hydrogen_Sulphide_tcm266-27660.pdf. Consulté le 20/09/18.
- Aiken, G. R., H. Hsu-Kim and J. N. Ryan (2011). "Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids." *Environment Science & Technology* 45(8): 3196-3201.
- Al-Tarazi, M., A. B. M. Heesink, M. O. Azzam, S. A. Yahya and G. F. Versteeg (2004). "Crystallization kinetics of ZnS precipitation; an experimental study using the mixed-suspension-mixed-product-removal (MSMPR) method." *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography* 39(8): 675-685.
- Ali, H., E. Khan and M. A. Sajad (2013). "Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications." *Chemosphere* 91(7): 869-881.
- Alvarenga, P., A. P. Gonçalves, R. M. Fernandes, A. de Varennes, G. Vallini, E. Duarte and A. C. Cunha-Queda (2009). "Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics." *Chemosphere* 74(10): 1292-1300.
- Álvarez-López, V., Á. Prieto-Fernández, M. Cabello-Conejo and P. Kidd (2016). "Organic amendments for improving biomass production and metal yield of Ni-hyperaccumulating plants." *Science of The Total Environment* 548-549: 370-379.
- Alves, S., C. Nabais, M. d. L. Simões Gonçalves and M. M. Correia dos Santos (2011). "Nickel speciation in the xylem sap of the hyperaccumulator *Alyssum serpyllifolium* ssp. *lusitanicum* growing on serpentine soils of northeast Portugal." *Journal of Plant Physiology* 168(15): 1715-1722.
- Anca-Couce, A. (2016). "Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis." *Progress in Energy and Combustion Science* 53: 41-79.
- Anderson, C. W. N., R. R. Brooks, R. B. Stewart and R. Simcock (1998). "Harvesting a crop of gold in plants." *Nature* 395: 553-554.
- Baker, A. and R. Brooks (1989). "Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry." *Biorecovery*. 1(2): 81-126.
- Baker, A., J. Proctor, M. Van Balgooy and R. Reeves (1992). "Hyperaccumulation of nickel by the flora of the ultramafics of Palawan, Republic of the Philippines." *The vegetation of ultramafic (serpentine) soils*. (Eds AJM Baker, J Proctor, RD Reeves) pp: 291-304.
- Baker, A. J. M. (1981). "Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals." *Journal of Plant Nutrition* 3(1-4): 643-654.
- Bani, A., G. Echevarria, A. Mullaj, R. Reeves, J. L. Morel and S. Sulçe (2009). "Nickel hyperaccumulation by Brassicaceae in serpentine soils of Albania and northwestern Greece." *Northeastern Naturalist*: 385-404.
- Bani, A., G. Echevarria, S. Sulçe and J. L. Morel (2015a). "Improving the Agronomy of *Alyssum murale* for Extensive Phytomining: A Five-Year Field Study." *International Journal of Phytoremediation* 17(2): 117-127.
- Bani, A., G. Echevarria, S. Sulçe, J. L. Morel and A. Mullai (2007). "In-situ phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania)." *Plant and Soil* 293(1): 79-89.
- Bani, A., G. Echevarria, X. Zhang, E. Benizri, B. Laubie, J. L. Morel and M.-O. Simonnot (2015b). "The effect of plant density in nickel-phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania." *Australian Journal of Botany* 63(2): 72-77.

Références bibliographiques

- Bani, A., A. Imeri, G. Echevarria, D. Pavlova, R. D. Reeves, J. L. Morel and S. Sulçe (2013). "Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Albania." *Fresenius Environmental Bulletin* 22(6): 1792-1801.
- Bani, A., D. Pavlova, G. Echevarria, A. Mullaj, R. D. Reeves, J. L. Morel and S. Sulçe (2010). "Nickel hyperaccumulation by the species of *Alyssum* and *Thlaspi* (Brassicaceae) from the ultramafic soils of the Balkans." *Botanica Serbica* 34(1): 3-14.
- Barbaroux, R. (2010). "Développement d'un procédé hydrométallurgique de récupération du nickel." Thèse de doctorat Génie des procédés et des produits, Université de Lorraine, Thèse de doctorat Génie des procédés et des produits Université du Québec: 190p.
- Barbaroux, R., G. Mercier, J. F. Blais, J. L. Morel and M. O. Simonnot (2011). "A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*." *Separation and purification technology* 83: 57-65.
- Barbaroux, R., N. Meunier, G. Mercier, V. Taillard, J. L. Morel, M. O. Simonnot and J. F. Blais (2009). "Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyperaccumulator plant *Alyssum murale*." *Hydrometallurgy* 100(1): 10-14.
- Barbaroux, R., E. Plasari, G. Mercier, M. O. Simonnot, J. L. Morel and J. F. Blais (2012). "A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*." *Science of The Total Environment* 423: 111-119.
- Barratt, M. D. (1996). "Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for skin corrosivity of organic acids, bases and phenols: Principal components and neural network analysis of extended datasets." *Toxicology in Vitro* 10(1): 85-94.
- Benizri, E. and P. S. Kidd (2018). The role of the rhizosphere and microbes associated with hyperaccumulator plants in metal accumulation. *Agromining: Farming for Metals*, Springer: 157-188.
- Bennett, F. A., E. K. Tyler, R. R. Brooks, P. E. H. Gregg and R. B. Stewart (1998). "Fertilisation of hyperaccumulators to enhance their potential for phytoremediation and phytomining." Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Bhatia, N. P., K. B. Walsh and A. J. M. Baker (2005). "Detection and quantification of ligands involved in nickel detoxification in a herbaceous Ni hyperaccumulator *Stackhousia tryonii* Bailey." *Journal of Experimental Botany* 56(415): 1343-1349.
- Bhattacharyya, D., A. Jumawan Jr and R. Grieves (1979). "Separation of toxic heavy metals by sulfide precipitation." *Separation Science and Technology* 14(5): 441-452.
- Boyd, R. S. (2007). "The defense hypothesis of elemental hyperaccumulation: status, challenges and new directions." *Plant and Soil* 293(1-2): 153-176.
- Boyd, R. S. and S. N. Martens (1998). "Nickel hyperaccumulation by *Thlaspi montanum* var. *montanum* (Brassicaceae): a constitutive trait." *American journal of botany* 85(2): 259-265.
- Broadhurst, C. L. and R. L. Chaney (2016). "Growth and metal accumulation of an *Alyssum murale* nickel hyperaccumulator ecotype co-cropped with *Alyssum montanum* and perennial ryegrass in serpentine soil." *Frontiers in plant science* 7: 451.
- Broadhurst, C. L., R. L. Chaney, J. S. Angle, E. F. Erbe and T. K. Mangel (2004a). "Nickel localization and response to increasing Ni soil levels in leaves of the Ni hyperaccumulator *Alyssum murale*." *Plant and Soil* 265(1): 225-242.
- Broadhurst, C. L., R. L. Chaney, J. S. Angle, T. K. Mangel, E. F. Erbe and C. A. Murphy (2004b). "Simultaneous hyperaccumulation of nickel, manganese, and calcium in *Alyssum* leaf trichomes." *Environmental Science & Technology* 38(21): 5797-5802.
- Broadhurst, C. L., R. V. Tappero, T. K. Mangel, E. F. Erbe, D. L. Sparks and R. L. Chaney (2009). "Interaction of nickel and manganese in accumulation and localization in leaves of the Ni hyperaccumulators *Alyssum murale* and *Alyssum corsicum*." *Plant and Soil* 314(1-2): 35-48.
- Brooks, R. and E. Wither (1977). "Nickel accumulation by *Rinorea bengalensis* (Wall.) OK." *Journal of Geochemical Exploration* 7: 295-300.

- Brooks, R. R., A. Chiarucci and T. Jaffré (1998). Revegetation and stabilisation of mine dumps and other degraded terrain. Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining. R. R. Brooks: 227-247.
- Brooks, R. R. and B. H. Robinson (1998). The potential use of hyperaccumulators and other plants for phytomining. Plants that hyperaccumulate heavy metals. R. R. Brooks: 327-356.
- Cabello-Conejo, M., C. Becerra-Castro, A. Prieto-Fernández, C. Monterroso, A. Saavedra-Ferro, M. Mench and P. Kidd (2014). "Rhizobacterial inoculants can improve nickel phytoextraction by the hyperaccumulator *Alyssum pintodasilvae*." *Plant and Soil* 379(1-2): 35-50.
- Callahan, D. L., A. J. M. Baker, S. D. Kolev and A. G. Wedd (2006). "Metal ion ligands in hyperaccumulating plants." *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 11(1): 2-12.
- Callahan, D. L., U. Roessner, V. Dumontet, N. Perrier, A. G. Wedd, A. Richard, A. J. Baker and S. D. Kolev (2008). "LC-MS and GC-MS metabolite profiling of nickel (II) complexes in the latex of the nickel-hyperaccumulating tree *Sebertia acuminata* and identification of methylated aldaric acid as a new nickel (II) ligand." *Phytochemistry* 69(1): 240-251.
- Centofanti, T., Z. Sayers, M. I. Cabello-Conejo, P. Kidd, N. K. Nishizawa, Y. Kakei, A. P. Davis, R. C. Sicher and R. L. Chaney (2013). "Xylem exudate composition and root-to-shoot nickel translocation in *Alyssum* species." *Plant and Soil* 373(1): 59-75.
- Centofanti, T., M. G. Siebecker, R. L. Chaney, A. P. Davis and D. L. Sparks (2012). "Hyperaccumulation of nickel by *Alyssum corsicum* is related to solubility of Ni mineral species." *Plant and Soil* 359(1-2): 71-83.
- Chagnes, A. and B. Pospiech (2013). "A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 88(7): 1191-1199.
- Chaney, R. L. (1983). "Plant uptake of inorganic waste." *Land Treatment of Hazardous Wastes*.
- Chaney, R. L., J. S. Angle, C. L. Broadhurst, C. A. Peters, R. V. Tappero and D. L. Sparks (2007). "Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies." *Journal of Environmental Quality* 36(5): 1429-1443.
- Chardot, V., S. T. Massoura, G. Echevarria, R. D. Reeves and J.-L. Morel (2005). "Phytoextraction potential of the nickel hyperaccumulators *Leptoplax emarginata* and *Bornmuellera tymphaea*." *International Journal of Phytoremediation* 7(4): 323-335.
- Chour, Z., B. Laubie, J. L. Morel, Y. Tang, R. Qiu, M.-O. Simonnot and L. Muhr (2018). "Recovery of Rare Earth Elements from *Dicranopteris dichotoma* by an enhanced ion exchange leaching process." *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* 130: 208-213.
- Cote, G. (2000). "Hydrometallurgy of strategic metals." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 18(4): 703-727.
- de Sequeira, E. M. and A. P. da Silva (1992). Ecology of serpentinized areas of north-east Portugal. The ecology of areas with serpentinized rocks. B. A. Roberts and J. Proctor, Springer: 169-197.
- Deepatana, A. and M. Valix (2008). "Comparative adsorption isotherms and modeling of nickel and cobalt citrate complexes onto chelating resins." *Desalination* 218(1-3): 334-342.
- Deonarine, A., B. L. T. Lau, G. R. Aiken, J. N. Ryan and H. Hsu-Kim (2011). "Effects of Humic Substances on Precipitation and Aggregation of Zinc Sulfide Nanoparticles." *Environmental Science & Technology* 45(8): 3217-3223.
- Diniz, C. V., V. S. T. Ciminelli and F. M. Doyle (2005). "The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions." *Hydrometallurgy* 78(3-4): 147-155.
- Durand, A., S. Piutti, M. Rue, J. Morel, G. Echevarria and E. Benizri (2016). "Improving nickel phytoextraction by co-cropping hyperaccumulator plants inoculated by plant growth promoting rhizobacteria." *Plant and Soil* 399(1-2): 179-192.
- Echevarria, G. (2018). Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry. Agromining: Farming for Metals. A. Van der Ent, G. Echevarria, A. J. M. Baker and J. L. Morel, Springer: 135-156.

Références bibliographiques

- Eramet, S. (1996). "Métallurgie du nickel." Techniques de l'ingénieur Métallurgie extractive et recyclage des métaux de transition base documentaire : TIB369DUO(ref. article : m2250).
- Escande, V., T. K. Olszewski and C. Grison (2014). "Preparation of ecological catalysts derived from Zn hyperaccumulating plants and their catalytic activity in Diels–Alder reaction." *Comptes Rendus Chimie* 17(7-8): 731-737.
- Escande, V., E. Petit, L. Garoux, C. Boulanger and C. Grison (2015). "Switchable Alkene Epoxidation/Oxidative Cleavage with H₂O₂/NaHCO₃: Efficient Heterogeneous Catalysis Derived from Biosourced Eco-Mn." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3(11): 2704-2715.
- Fernandez Fernandez, M. A. (1992). "Analysis of metal recovery by ionic exchange with imidodiacetate complexing resin." Thèse de doctorat
- Furia, T. E. (1973). CRC handbook of food additives, CRC press.
- Galey, M., A. Van der Ent, M. Iqbal and N. Rajakaruna (2017). "Ultramafic geocology of South and Southeast Asia." *Botanical Studies* 58(18): 28p.
- Garnier, J. (2008). "Sources et dynamique du chrome dans les sols ultramafiques de Niquelandia, Brésil." Thèse de doctorat Sciences de la terre, Université de Paris-Sud: 219p.
- Generalic, E. "Constantes du produit de solubilité." https://www.periodni.com/fr/constantes_du_produit_de_solubilite.html. Consulté le 19/09/18.
- Gerbaud, V. (1996). "Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins." Thèse de doctorat Génie des Procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse: 198p.
- Ghaderian, S., A. Mohtadi, R. Rahiminejad, R. Reeves and A. Baker (2007). "Hyperaccumulation of nickel by two Alyssum species from the serpentine soils of Iran." *Plant and Soil* 293(1-2): 91-97.
- Ghosh, M. and S. Singh (2005). "A comparative study of cadmium phytoextraction by accumulator and weed species." *Environmental pollution* 133(2): 365-371.
- Godin, B., F. Ghysel, R. Agneessens, T. Schmit, S. Gofflot, S. Lamaudière, G. Sinnaeve, J.-P. Goffart, P. A. Gerin and D. Stilmant (2010). "Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération/Cellulose, hemicelluloses, lignin, and ash contents in various lignocellulosic crops for second generation bioethanol production." *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 14: 549-560.
- Grinstead, R. R. (1984). "Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195." *Hydrometallurgy* 12(3): 387-400.
- Grison, C., V. Escande, E. Petit, L. Garoux, C. Boulanger and C. Grison (2013). "Psychotria douarrei and Geissois pruinosa, novel resources for the plant-based catalytic chemistry." *RSC Advances* 3(44): 22340-22345.
- Guilpain, M., B. Laubie, X. Zhang, J. L. Morel and M.-O. Simonnot (2018). "Speciation of nickel extracted from hyperaccumulator plants by water leaching." *Hydrometallurgy* 180: 192-200.
- Haydon, M. J. and C. S. Cobbett (2007). "Transporters of ligands for essential metal ions in plants." *New Phytologist* 174(3): 499-506.
- Hazotte, C., B. Laubie, F. Rees, J. L. Morel and M.-O. Simonnot (2017). "A novel process to recover cadmium and zinc from the hyperaccumulator plant *Noccaea caerulea*." *Hydrometallurgy* 174: 56-65.
- Hazotte, C., N. Leclerc, E. Meux and F. Lapique (2016). "Direct recovery of cadmium and nickel from Ni-Cd spent batteries by electroassisted leaching and electrodeposition in a single-cell process." *Hydrometallurgy* 162: 94-103.
- Horzempa, L. M. and G. R. Helz (1979). "Controls on the stability of sulfide sols: Colloidal covellite as an example." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43(10): 1645-1650.

Références bibliographiques

- Houzelot, V., B. Laubie, S. Pontvianne and M.-O. Simonnot (2017). "Effect of up-scaling on the quality of ashes obtained from hyperaccumulator biomass to recover Ni by agromining." *Chemical Engineering Research and Design* 120: 26-33.
- Hubicki, Z. and D. Kołodyńska (2012). Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods. *Ion Exchange Technologies*, InTech: 193-238.
- Jaffré, T., R. Brooks, J. Lee and R. Reeves (1976). "*Sebertia acuminata*: a hyperaccumulator of nickel from New Caledonia." *Science* 193(4253): 579-580.
- Jhee, E. M., R. S. Boyd and M. D. Eubanks (2006). "Effectiveness of metal-metal and metal-organic compound combinations against *Plutella xylostella*: implications for plant elemental defense." *Journal of chemical ecology* 32(2): 239-259.
- Kanso, A. (2016). "Optimisation des cultures d'agromine du Cd et du Zn sur des Technosols construits." Thèse de doctorat Université de Lorraine p.
- Keller, C., C. Ludwig, F. Davoli and J. Wochele (2005). "Thermal Treatment of Metal-Enriched Biomass Produced from Heavy Metal Phytoextraction." *Environmental Science & Technology* 39(9): 3359-3367.
- Kelly, P., R. Brooks, S. Dilli and T. Jaffré (1975). "Preliminary observations on the ecology and plant chemistry of some nickel-accumulating plants from New Caledonia." *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 189(1094): 69-80.
- Kerkeb, L. and U. Krämer (2003). "The Role of Free Histidine in Xylem Loading of Nickel in *Alyssum lesbiacum* and *Brassica juncea*." *Plant physiology* 131(2): 716-724.
- Kersten, W. J., R. R. Brooks, R. D. Reeves and A. Jaffré (1980). "Nature of nickel complexes in *Psychotria douarrei* and other nickel-accumulating plants." *Phytochemistry* 19(9): 1963-1965.
- Kidd, P., M. Mench, V. Álvarez-López, V. Bert, I. Dimitriou, W. Friesl-Hanl, R. Herzig, J. Olga Janssen, A. Kolbas and I. Müller (2015). "Agronomic practices for improving gentle remediation of trace element-contaminated soils." *International Journal of Phytoremediation* 17(11): 1005-1037.
- Kidd, P. and C. Monterroso (2005). "Metal extraction by *Alyssum serpyllifolium* ssp. *lusitanicum* on mine-spoil soils from Spain." *Science of The Total Environment* 336(1-3): 1-11.
- Koivula, R., J. Lehto, L. Pajo, T. Gale and H. Leinonen (2000). "Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers." *Hydrometallurgy* 56(1): 93-108.
- Kołodyńska, D., W. Sofińska-Chmiel, E. Mendyk and Z. Hubicki (2014). "DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP 220 in heavy metal ions removal from acidic streams." *Separation Science and Technology* 49(13): 2003-2015.
- Koppolu, L., R. Prasad and L. Davis Clements (2004). "Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part III: pilot-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass." *Biomass and Bioenergy* 26(5): 463-472.
- Krämer, U. (2010). "Metal hyperaccumulation in plants." *Annual review of plant biology* 61: 517-534.
- Krämer, U., J. D. Cotter-Howells, J. M. Charnock, A. J. M. Baker and J. A. C. Smith (1996). "Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel." *Nature* 379: 635-638.
- Kukier, U., C. A. Peters, R. L. Chaney, J. S. Angle and R. J. Roseberg (2004). "The effect of pH on metal accumulation in two *Alyssum* species." *Journal of Environmental Quality* 33(6): 2090-2102.
- Küpper, H., E. Lombi, F. J. Zhao, G. Wieshammer and S. P. McGrath (2001). "Cellular compartmentation of nickel in the hyperaccumulators *Alyssum lesbiacum*, *Alyssum bertolonii* and *Thlaspi goesingense*." *Journal of Experimental Botany* 52(365): 2291-2300.
- Kurita, O., T. Fujiwara and E. Yamazaki (2008). "Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid." *Carbohydrate Polymers* 74(3): 725-730.
- Krisnayanti, DB., Anderson, WC., Sukartono, S., Afandi, Y., Suheri, H., Ekawanti, A. (2016). "Phytomining for artisanal gold mine tailings management." *Minerals* 6: 84.
- Le Bas, M. and A. L. Streckeisen (1991). "The IUGS systematics of igneous rocks." *Journal of the Geological Society* 148(5): 825-833.

Références bibliographiques

- Le Nickel SLN - Groupe Eramet. "A quoi sert le nickel?". <https://www.sln.nc/connaitre-le-nickel>. Consulté le 26/09/18.
- Lebeau, T., A. Braud and K. Jézéquel (2008). "Performance of bioaugmentation-assisted phytoextraction applied to metal contaminated soils: a review." *Environmental pollution* 153(3): 497-522.
- Lee, J., R. D. Reeves, R. R. Brooks and T. Jaffré (1977). "Isolation and identification of a citrato-complex of nickel from nickel-accumulating plants." *Phytochemistry* 16(10): 1503-1505.
- Lee, J., R. D. Reeves, R. R. Brooks and T. Jaffré (1978). "The relation between nickel and citric acid in some nickel-accumulating plants." *Phytochemistry* 17(6): 1033-1035.
- Legrand, D. L., H. W. Nesbitt and G. M. Bancroft (1998). "X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine millerite (NiS) surface and the effect of air and water oxidation." *American Mineralogist* 83(12): 1256-1265.
- Lenntech. "Material safety data sheet Dowex M4195 ". <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-M-4195-L.pdf>. Consulté le 20/08/2018.
- Lewis, A. (2006). "Fines formation (and prevention) in seeded precipitation processes." *KONA Powder and Particle Journal* 24: 119-125.
- Lewis, A. and R. van Hille (2006). "An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal." *Hydrometallurgy* 81(3-4): 197-204.
- Lewis, A. E. (2010). "Review of metal sulphide precipitation." *Hydrometallurgy* 104(2): 222-234.
- Li, Y.-M., R. Chaney, E. Brewer, R. Roseberg, J. S. Angle, A. Baker, R. Reeves and J. Nelkin (2003). "Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations." *Plant and Soil* 249(1): 107-115.
- Linke, W. F. (1958). *Solubilities of inorganic and organic compounds; a compilation of solubility data from the periodical literature.*
- Liu, L., Y. Li, J. Tang, L. Hu and X. Chen (2011). "Plant coexistence can enhance phytoextraction of cadmium by tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) in contaminated soil." *Journal of Environmental Sciences* 23(3): 453-460.
- London Metal Exchange (25/09/18). "LME Nickel." <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/Nickel#tabIndex=2>. Consulté le 25/09/2018.
- Lopez, S., X. Goux, A. van der Ent, P. D. Erskine, G. Echevarria, M. Calusinska, J. L. Morel and E. Benizri (2018). "Bacterial community diversity in the rhizosphere of nickel hyperaccumulator species of Halmahera Island (Indonesia)." *Applied Soil Ecology*.
- Lopez, S., S. Piutti, J. Vallance, J.-L. Morel, G. Echevarria and E. Benizri (2017). "Nickel drives bacterial community diversity in the rhizosphere of the hyperaccumulator *Alyssum murale*." *Soil Biology and Biochemistry* 114: 121-130.
- Losfeld, G., V. Escande, P. V. de La Blache, L. L'Huillier and C. Grison (2012). "Design and performance of supported Lewis acid catalysts derived from metal contaminated biomass for Friedel-Crafts alkylation and acylation." *Catalysis today* 189(1): 111-116.
- Losfeld, G., R. Mathieu, L. L'Huillier, B. Fogliani, T. Jaffré and C. Grison (2015). "Phytoextraction from mine spoils: insights from New Caledonia." *Environmental Science and Pollution Research* 22(8): 5608-5619.
- Lucisine, P., G. Echevarria, T. Sterckeman, J. Vallance, P. Rey and E. Benizri (2014). "Effect of hyperaccumulating plant cover composition and rhizosphere-associated bacteria on the efficiency of nickel extraction from soil." *Applied Soil Ecology* 81: 30-36.
- Martell, A., R. Smith and R. Motekaitis (2008). *Database 46: NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, V8.* Texas A&M University, College Station, TX 77843-3255.
- Martell, A. E. and R. J. Motekaitis (1992). *Determination and use of stability constants*, VCH publishers.
- Massoura, S. T., G. Echevarria, E. Leclerc-Cessac and J. L. Morel (2005). "Response of excluder, indicator, and hyperaccumulator plants to nickel availability in soils." *Soil Research* 42(8): 933-938.

Références bibliographiques

- Mauchauffée, S. (2007). "Etude et caractérisation de carboxylates métalliques : application à la séparation sélective." Thèse de doctorat Chimie Université Paul Verlaine - Metz: 198p.
- Mauchauffée, S. and E. Meux (2007). "Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater." *Chemosphere* 69(5): 763-768.
- Mauchauffée, S., E. Meux and M. Schneider (2008). "Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate." *Separation and purification technology* 62(2): 394-400.
- McCann, M., M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran and V. McKee (1997). "Manganese (II) complexes of hexanedioic and heptanedioic acids: X-ray crystal structures of [Mn (O 2 C (CH 2) 4 CO 2 (phen) 2 H 2 O)]· 7H 2 O and [Mn (phen) 2 (H 2 O) 2][Mn (O 2 C (CH 2) 5 CO 2)(phen) 2 H 2 O](O 2 C (CH 2) 5 CO 2)· 12.5 H 2 O." *Polyhedron* 16(16): 2741-2748.
- McCann, M., J. F. Cronin, M. Devereux and G. Ferguson (1995). "Copper (II) complexes of heptanedioic acid (hdaH2) and octanedioic acid (odaH2): X-ray crystal structures OF [Cu (η2-hda)(phen) 2]· 11.73 H2O and [Cu (η2-oda)(phen) 2]· 12H2O (phen= 1, 10-Phenanthroline)." *Polyhedron* 14(17-18): 2379-2387.
- McGrath, S. P. and F.-J. Zhao (2003). "Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils." *Current opinion in biotechnology* 14(3): 277-282.
- McNear, D. H., E. Peltier, J. Everhart, R. L. Chaney, S. Sutton, M. Newville, M. Rivers and D. L. Sparks (2005). "Application of quantitative fluorescence and absorption-edge computed microtomography to image metal compartmentalization in *Alyssum murale*." *Environmental Science & Technology* 39(7): 2210-2218.
- McNear Jr, D. H., R. L. Chaney and D. L. Sparks (2010). "The hyperaccumulator *Alyssum murale* uses complexation with nitrogen and oxygen donor ligands for Ni transport and storage." *Phytochemistry* 71(2-3): 188-200.
- Mendes, F. D. and A. H. Martins (2004). "Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins." *International Journal of Mineral Processing* 74(1-4): 359-371.
- Mokone, T., R. Van Hille and A. Lewis (2010). "Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation." *Journal of colloid and interface science* 351(1): 10-18.
- Montargès-Pelletier, E., V. Chardot, G. Echevarria, L. J. Michot, A. Bauer and J.-L. Morel (2008). "Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: An X-ray spectroscopic study." *Phytochemistry* 69(8): 1695-1709.
- Morel, J.-L. (2013). "Using plants to "micro-mine"." <http://www.inra.fr/en/Scientists-Students/Biomass/All-the-news/Using-plants-to-micro-mine-metals>. Consulté le 17/01/2018.
- Morrey, D., K. Balkwill and M. Balkwill (1989). "Studies on serpentine flora: Preliminary analyses of soils and vegetation associated with serpentinite rock formations in the south-eastern Transvaal." *South African Journal of Botany* 55(2): 171-177.
- Nagib, S., K. Inoue, T. Yamaguchi and T. Tamaru (1999). "Recovery of Ni from a large excess of Al generated from spent hydrodesulfurization catalyst using picolylamine type chelating resin and complexane types of chemically modified chitosan." *Hydrometallurgy* 51(1): 73-85.
- Nielsen, A. H., T. Hvitved-Jacobsen and J. Vollertsen (2008). "Effects of pH and iron concentrations on sulfide precipitation in wastewater collection systems." *Water Environment Research* 80(4): 380-384.
- Nkrumah, P. N., A. J. Baker, R. L. Chaney, P. D. Erskine, G. Echevarria, J. L. Morel and A. Van Der Ent (2016). "Current status and challenges in developing nickel phytomining: an agronomic perspective." *Plant and Soil* 406(1-2): 55-69.
- Nkrumah, P. N., R. L. Chaney and J. L. Morel (2018). *Agronomy of 'Metal Crops' Used in Agromining. Agromining: Farming for Metals*, Springer: 19-38.
- Norme ISO 14044 (2006) *Management environnemental -- Analyse du cycle de vie -- Exigences et lignes directrices*. Organisation internationale de normalisation: 49 p.
- O'Sullivan, B., B. Smith and G. Baramidze (2012). "Recent advances for seeding a crystallization process." *Mettler Toledo Auto-Chem*.
-

Références bibliographiques

- Pénéliou, F. R. (2003). "Les carboxylates de sodium: réactifs de précipitation sélective des cations métalliques contenus dans les effluents liquides." Thèse de doctorat Chimie Université de Metz: 224pp.
- Pons, M.-N., J. Rodrigues and M.-O. Simonnot (2018). Life Cycle Assessment and Ecosystem Services of Agromining. Agromining: Farming for Metals, Springer: 53-73.
- Proctor, J. (1971). "The plant ecology of serpentine: III. The influence of a high magnesium/calcium ratio and high nickel and chromium levels in some British and Swedish serpentine soils." *The Journal of Ecology* 59(3): 827-842.
- Proctor, J. (1999). "Toxins, nutrient shortages and droughts: the serpentine challenge." *Trends in Ecology & Evolution* 14(9): 334-335.
- Rascio, N. and F. Navari-Izzo (2011). "Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting?" *Plant science* 180(2): 169-181.
- Ravichandran, M., G. R. Aiken, J. N. Ryan and M. M. Reddy (1999). "Inhibition of Precipitation and Aggregation of Metacinnabar (Mercuric Sulfide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades." *Environmental Science & Technology* 33(9): 1418-1423.
- Reck, B. K., D. B. Müller, K. Rostkowski and T. E. Graedel (2008). "Anthropogenic Nickel Cycle: Insights into Use, Trade, and Recycling." *Environmental Science & Technology* 42(9): 3394-3400.
- Reeves, R., A. Baker, A. Bgrhidi and R. Berazain (1996). "Nickel-accumulating plants from the ancient serpentine soils of Cuba." *New Phytologist* 133(2): 217-224.
- Reeves, R., A. Baker, A. Borhidi and R. Berazain (1999). "Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba." *Annals of Botany* 83(1): 29-38.
- Reeves, R. D. (1992). Hyperaccumulation of nickel by serpentine plants. The vegetation of ultramafic (serpentine) soils. P. J. Baker AJM, Reeves RD, Intercept, Andover UK: 253-277.
- Reeves, R. D. and A. J. Baker (1984). "Studies on metal uptake by plants from serpentine and non-serpentine populations of *Thlaspi goesingense* halacsy (caryuferar)." *New Phytologist* 98(1): 191-204.
- Reeves, R. D., R. R. Brooks and T. R. Dudley (1983). "Uptake of nickel by species of *Alyssum*, *Bornmuellera*, and other genera of old world tribus *Alysseae*." *Taxon*: 184-192.
- Reeves, R. D., R. R. Brooks and J. R. Press (1980). "Nickel accumulation by species of *Peltaria* Jacq.(Cruciferae)." *Taxon*: 629-633.
- Robinson, B., R. Brooks and B. Clothier (1999). "Soil amendments affecting nickel and cobalt uptake by *Berkheya coddii*: potential use for phytomining and phytoremediation." *Annals of Botany* 84(6): 689-694.
- Robinson, B., R. Brooks, A. Howes, J. Kirkman and P. Gregg (1997a). "The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining." *Journal of Geochemical Exploration* 60(2): 115-126.
- Robinson, B., A. Chiarucci, R. Brooks, D. Petit, J.-H. Kirkman, P. Gregg and V. De Dominicis (1997b). "The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel." *Journal of Geochemical Exploration* 59(2): 75-86.
- Rodrigues, J., V. Houzelot, F. Ferrari, G. Echevarria, B. Laubie, J.-L. Morel, M.-O. Simonnot and M.-N. Pons (2016). "Life cycle assessment of agromining chain highlights role of erosion control and bioenergy." *Journal of cleaner production* 139: 770-778.
- Rosato, L., G. Harris and R. Stanley (1984). "Separation of nickel from cobalt in sulphate medium by ion exchange." *Hydrometallurgy* 13(1): 33-44.
- Rue, M. (2017). "Hyperaccumulation du nickel sur des substrats élaborés pour l'agromine." Thèse de doctorat Sciences Agronomiques Université de Lorraine: 281pp.
- Rueff, J. M., N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi and A. Skoulios (2002). "Synthesis, Structure and Magnetism of Homologous Series of Polycrystalline Cobalt Alkane Mono-and Dicarboxylate Soaps." *Chemistry—A European Journal* 8(8): 1813-1820.
- Salt, D. E., M. Blaylock, N. P. B. A. Kumar, V. Dushenkov, B. D. Ensley, I. Chet and I. Raskin (1995). "Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants." *Nat Biotech* 13(5): 468-474.

- Sampaio, R., R. Timmers, Y. Xu, K. Keesman and P. Lens (2009). "Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor." *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3): 256-265.
- Sas-Nowosielska, A., R. Kucharski, E. Małkowski, M. Pogrzeba, J. Kuperberg and K. Kryński (2004). "Phytoextraction crop disposal—an unsolved problem." *Environmental pollution* 128(3): 373-379.
- Schaumloffel, D., L. Ouerdane, B. Bouyssiere and R. Lobinski (2003). "Speciation analysis of nickel in the latex of a hyperaccumulating tree *Sebertia acuminata* by HPLC and CZE with ICP MS and electrospray MS-MS detection." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18(2): 120-127.
- Sengupta, A. K. and Y. Zhu (1992). "Metals sorption by chelating polymers: a unique role of ionic strength." *AIChE journal* 38(1): 153-157.
- Séré, G., C. Schwartz, S. Ouvrard, C. Sauvage, J.-C. Renat and J. L. Morel (2008). "Soil construction: a step for ecological reclamation of derelict lands." *Journal of Soils and Sediments* 8(2): 130-136.
- Shallari, S., C. Schwartz, A. Hasko and J. L. Morel (1998). "Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania." *Science of The Total Environment* 209(2): 133-142.
- Simonnot, M.-O., J. Vaughan and B. Laubie (2018). *Processing of Bio-ore to Products. Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*. A. Van der Ent, G. Echevarria, A. J. M. Baker and J. L. Morel, Springer International Publishing: 39-51.
- Slowey, A. J. (2010). "Rate of formation and dissolution of mercury sulfide nanoparticles: The dual role of natural organic matter." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(16): 4693-4708.
- Tahri, I., I. Ziegler-Devin, J. Ruelle, C. Segovia and N. Brosse (2016). "Extraction and Characterization of Fibers from Palm Tree." *BioResources* 11(3): 7016-7025.
- van der Ent, A., A. J. Baker, R. D. Reeves, A. J. Pollard and H. Schat (2013a). "Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction." *Plant and Soil* 362(1-2): 319-334.
- van der Ent, A., A. J. M. Baker, R. D. Reeves, R. L. Chaney, C. W. N. Anderson, J. A. Meech, P. D. Erskine, M.-O. Simonnot, J. Vaughan, J. L. Morel, G. Echevarria, B. Fogliani, Q. Rongliang and D. R. Mulligan (2015a). "Agromining: Farming for Metals in the Future?" *Environmental Science & Technology* 49(8): 4773-4780.
- van der Ent, A., D. L. Callahan, B. N. Noller, J. Mesjasz-Przybyłowicz, W. J. Przybyłowicz, A. Barnabas and H. H. Harris (2017). "Nickel biopathways in tropical nickel hyperaccumulating trees from Sabah (Malaysia)." *Nature Scientific Reports* 7: 21p.
- van der Ent, A., G. Echevarria, A. J. Baker and J. L. Morel (2018). *Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*, Springer.
- van der Ent, A., P. Erskine and S. Sumail (2015b). "Ecology of nickel hyperaccumulator plants from ultramafic soils in Sabah (Malaysia)." *Chemoecology* 25(5): 243-259.
- van der Ent, A. and D. Mulligan (2015). "Multi-element concentrations in plant parts and fluids of Malaysian nickel hyperaccumulator plants and some economic and ecological considerations." *Journal of chemical ecology* 41(4): 396-408.
- van der Ent, A., D. Mulligan and P. Erskine (2013b). Discovery of nickel hyperaccumulators from Kinabalu Park, Sabah (Malaysia) for potential utilization in phytomining. *Proceedings of the 3rd International Seminar on Environmental Issues in Mining*.
- van der Ent, A., R. Repin, J. Sugau and K. M. Wong (2015c). "Plant diversity and ecology of ultramafic outcrops in Sabah (Malaysia)." *Australian Journal of Botany* 63(4): 204-215.
- van der Lee, J. and L. De Windt (2002). *CHESS Tutorial and Cookbook*. Updated for version 3.0. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau, France, Technical Report n LHM/RD/02/13.
- Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen and C. G. Vassileva (2013). "An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase—mineral and chemical composition and classification." *Fuel* 105: 40-76.
- Vaughan, J., J. Riggio, J. Chen, H. Peng, H. H. Harris and A. van der Ent (2017). "Characterisation and hydrometallurgical processing of nickel from tropical agromined bio-ore." *Hydrometallurgy* 169: 346-355.

Références bibliographiques

- Veeken, A. H., L. Akoto, L. W. H. Pol and J. Weijma (2003). "Control of the sulfide (S²⁻) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor." *Water Research* 37(15): 3709-3717.
- Verbruggen, N., C. Hermans and H. Schat (2008). "Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants." *New Phytologist* 181(4): 759-776.
- Villiermaux, J. (1993). *Génie de la réaction chimique-conception et fonctionnement des réacteurs*.
- Wang, L., M. Schultz and E. Matijević (1997). "Preparation and properties of uniform amorphous and crystalline colloidal nickel sulfide." *Colloid and Polymer Science* 275(6): 593-598.
- Waples, J. S., K. L. Nagy, G. R. Aiken and J. N. Ryan (2005). "Dissolution of cinnabar (HgS) in the presence of natural organic matter." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(6): 1575-1588.
- Wenzel, W., M. Bunkowski, M. Puschenreiter and O. Horak (2003). "Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil." *Environmental pollution* 123(1): 131-138.
- Whiting, S. N., M. P. de Souza and N. Terry (2001). "Rhizosphere Bacteria Mobilize Zn for Hyperaccumulation by *Thlaspi caerulescens*." *Environmental Science & Technology* 35(15): 3144-3150.
- Wikipedia. "Feuille." <https://fr.wikipedia.org/wiki/Feuille>. 18/07/19.
- Wild, H. (1974). "Indigenous plants and chromium in Rhodesia." *Kirkia*: 233-241.
- Wilson, A. H. (1982). "The Geology of the Great 'Dyke', Zimbabwe: The Ultramafic Rocks." *Journal of Petrology* 23(2): 240-292.
- Wołowicz, A. and Z. Hubicki (2012). "The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions." *Chemical Engineering Journal* 197: 493-508.
- Yoon, J., X. Cao, Q. Zhou and L. Q. Ma (2006). "Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site." *Science of The Total Environment* 368(2-3): 456-464.
- Zhang, X. (2014). "Procédé hydrométallurgique pour la valorisation du nickel contenu dans les plantes hyperaccumulatrices." Thèse de doctorat Génie des procédés et des produits Université de Lorraine: 154p.
- Zhang, X., V. Houzelot, A. Bani, J. L. Morel, G. Echevarria and M.-O. Simonnot (2014). "Selection and Combustion of Ni-Hyperaccumulators for the Phytomining Process." *International Journal of Phytoremediation* 16(10): 1058-1072.
- Zhang, X., B. Laubie, V. Houzelot, E. Plasari, G. Echevarria and M.-O. Simonnot (2016). "Increasing purity of ammonium nickel sulfate hexahydrate and production sustainability in a nickel phytomining process." *Chemical Engineering Research and Design* 106: 26-32.
- Zimmermann, F., E. Meux, N. Oget, J.-M. Lecuire and J.-L. Mieloszynski (2005). "Solubility of Ca, Cu, Ni, Pb, and Zn azelates in pure water at 20° C." *Journal of Chemical & Engineering Data* 50(6): 1833-1836.

Annexe

Annexe 1

Liste des espèces ajoutées à la base de données Chess EQ3/6

Les espèces de bases :

Nom	Alanine ⁻	Cysteine ²⁻	Arginine ⁻	Glutamine ⁻	Glycine ⁻	Histidine ⁻	Lysine ⁻	Valine ⁻	Leucine ⁻
Masse molaire (g mol ⁻¹)	88,0821	119,142	173,193	145,137	74,0587	154,147	145,18	116,143	130,165
Formule brute	C ₃ H ₆ NO ₂	C ₃ H ₅ NO ₂ S	C ₆ H ₁₃ N ₄ O ₂	C ₅ H ₉ N ₂ O ₃	C ₂ H ₄ NO ₂	C ₆ H ₈ N ₃ O ₂	C ₆ H ₁₃ N ₂ O ₂	C ₅ H ₁₀ NO ₂	C ₆ H ₁₂ NO ₂
Nom	Isoleucine ⁻	Methionine ⁻	Phenylalanine ⁻	Proline ⁻	Serine ⁻	Threonine ⁻	Tryptophane ⁻	Tyrosine ²⁻	AcAspartic ²⁻
Masse molaire (g mol ⁻¹)	130,165	148,203	164,182	114,123	104,085	118,111	203,217	180,181	131,094
Formule brute	C ₆ H ₁₂ NO ₂	C ₅ H ₁₀ NO ₂ S	C ₉ H ₁₀ NO ₂	C ₅ H ₈ NO ₂	C ₃ H ₆ NO ₃	C ₄ H ₈ NO ₃	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O ₂	C ₉ H ₁₀ NO ₃	C ₄ H ₅ NO ₄
Nom	AcGlutamic ²⁻	Asparagine ⁻	Acetate ⁻	Citrate ⁻	Formate ⁻	Fumarate ²⁻	Lactate ⁻	Malate ²⁻	Maleate ²⁻
Masse molaire (g mol ⁻¹)	145,114	131,11	59,052	189,124	45,052	116,073	89,078	132,088	114,07
Formule brute	C ₅ H ₇ NO ₄	C ₅ H ₇ NO ₄	C ₂ H ₃ O ₂	C ₆ H ₅ O ₇	CH ₂ O ₂	C ₄ H ₂ O ₄	C ₃ H ₅ O ₃	C ₄ H ₄ O ₅	C ₄ H ₄ O ₅
Nom	Malonate ²⁻	Oxalate ²⁻	Pyruvate ⁻	Succinate ²⁻	Tartrate ²⁻				
Masse molaire (g mol ⁻¹)	104,062	88,03	87,062	118,089	148,086				
Formule brute	C ₃ H ₃ O ₄	C ₂ O ₄	C ₃ H ₄ O ₃	C ₄ H ₄ O ₄	C ₄ H ₄ O ₆				

Les complexes :

Lorsque la température n'est pas spécifiée il s'agit de constante de complexation déterminée à 25 °C, sinon elle renseignée entre parenthèse à côté de la valeur.

Annexe

Complexe	Alanine	Alanine ⁺	(Alanine)Ni ⁺	(Alanine) ₂ Ni	(Alanine) ₃ Ni ⁻	(Alanine)Ca ⁺	(Alanine)Mg ⁺	Arginine	Arginine ⁺
Composition	1 H ⁺ + 1 Alanine ⁻	2 H ⁺ + 1 Alanine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Alanine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Alanine ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Alanine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Alanine ⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Alanine ⁻	1 H ⁺ + 1 Arginine ⁻	2 H ⁺ + 1 Arginine ⁻
Log K	9,868	12,212	5,82	10,51	12,81	1,3	1,96	12,2	21,311
Complexe	Arginine ²⁺	(Arginine)Ni ²⁺	(Arginine) ₂ Ni ²⁺	(Arginine)Mg ²⁺	(Arginine)Ca ²⁺	Asparagine	Asparagine ⁺	(Asparagine)Ni ⁺	(Asparagine) ₂ Ni
Composition	3 H ⁺ + 1 Arginine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Arginine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 H ⁺ + 2 Arginine ⁻	1 Mg ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Arginine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Arginine ⁻	1 H ⁺ + 1 Asparagine ⁻	2 H ⁺ + 1 Asparagine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Asparagine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Asparagine ⁻
Log K	23,136	17,25	33,59	13,5	14,74	8,95	11,11	6,11	10,95
Complexe	(Asparagine) ₃ Ni ⁻	Cysteine ⁻	Cysteine	Cysteine ⁺	(Cysteine)Ni	(Cysteine) ₂ Ni ²⁻	(Cysteine)Ni ⁺	(Cysteine) ₃ Ni ₂ ²⁻	(Cysteine) ₄ Ni ₃
Composition	1 Ni ²⁺ + 3 Asparagine ⁻	1 H ⁺ + 1 Cysteine ²⁻	2 H ⁺ + 1 Cysteine ²⁻	3 H ⁺ + 1 Cysteine ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Cysteine ²⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Cysteine ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Cysteine ²⁻	2 Ni ²⁺ + 3 Cysteine ²⁻	3 Ni ²⁺ + 4 Cysteine ²⁻
Log K	13,73	10,74	19,1	20,8	10,65	20,76	15,5(20)	34,71(20)	48,26(20)
Complexe	(Cysteine)Ca	(Cysteine)Mg	Glutamine	Glutamine ⁺	(Glutamine)Ni ⁺	(Glutamine) ₂ Ni	(Glutamine) ₃ Ni ⁻	Glycine	Glycine ⁺
Composition	1 Ca ²⁺ + 1 Cysteine ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Cysteine ²⁻	1 H ⁺ + 1 Glutamine ⁻	2 H ⁺ + 1 Glutamine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Glutamine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Glutamine ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Glutamine ⁻	1 H ⁺ + 1 Glycine ⁻	2 H ⁺ + 1 Glycine ⁻
Log K	3,35(20)	3,6(20)	9,22	11,41	5,59	10,07	12,98	9,778	12,128
Complexe	(Glycine)Ni ⁺	(Glycine) ₂ Ni	(Glycine) ₃ Ni ⁻	(Glycine)Ca ⁺	(Glycine)Ca ₂ ⁺	(Glycine)Mg ⁺	(Glycine) ₂ Mg	(Glycine)Mg ²⁺	Histidine
Composition	1 Ni ²⁺ + 1 Glycine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Glycine ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Glycine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Glycine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Glycine ⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Glycine ⁻	1 Mg ²⁺ + 2 Glycine ⁻	1 Mg ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Glycine ⁻	1 H ⁺ + 1 Histidine ⁻
Log K	6,15	11,12	14,6	1,39	9,52	2,08	1,44	10,158	9,28
Complexe	Histidine ⁺	Histidine ²⁺	(Histidine)Ni ⁺	(Histidine) ₂ Ni	(Histidine)Ni ²⁺	(Histidine) ₂ Ni ⁺	(Histidine)Ca ⁺	(Histidine)Ca ²⁺	Lysine
Composition	2 H ⁺ + 1 Histidine ⁻	3 H ⁺ + 1 Histidine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Histidine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Histidine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Histidine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 H ⁺ + 2 Glutamine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Histidine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Histidine ⁻	1 H ⁺ + 1 Lysine ⁻
Log K	15,25	16,85	9,09	16,17	12,49	21,2	1,64	9,94	10,82
Complexe	Lysine ⁺	Lysine ²⁺	(Lysine)Ni ²⁺	(Lysine) ₂ Ni ²⁺	(Lysine) ₃ Ni ²⁺	(Lysine)Ca ⁺	(Lysine)Ca ²⁺	Valine	Valine ⁺
Composition	2 H ⁺ + 1 Lysine ⁻	3 H ⁺ + 1 Lysine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Lysine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 H ⁺ + 2 Lysine ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 H ⁺ + 3 Lysine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Lysine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Lysine ⁻	1 H ⁺ + 1 Valine ⁻	2 H ⁺ + 1 Valine ⁻
Log K	19,89	21,66	15,72	30,84	44,46	1,4	11,67	9,719	12,005
Complexe	(Valine)Ni ⁺	(Valine) ₂ Ni	(Valine) ₃ Ni ⁻	Leucine	Leucine ⁺	(Leucine)Ni ⁺	(Leucine) ₂ Ni	Isoleucine	Isoleucine ⁺
Composition	1 Ni ²⁺ + 1 Valine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Valine ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Valine ⁻	1 H ⁺ + 1 Leucine ⁻	2 H ⁺ + 1 Leucine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Leucine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Leucine ⁻	1 H ⁺ + 1 Isoleucine ⁻	2 H ⁺ + 1 Isoleucine ⁻
Log K	5,3	9,65	12,2	9,744	12,072	5,33	9,71	9,758	12,076
Complexe	(Isoleucine)Ni ⁺	(Isoleucine) ₂ Ni	(Isoleucine) ₃ Ni ⁻	Methionine	Methionine ⁺	(Methionine)Ni ⁺	(Methionine) ₂ Ni	(Methionine) ₃ Ni ⁻	Phenylalanine
Composition	1 Ni ²⁺ + 1 Isoleucine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Isoleucine ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Isoleucine ⁻	1 H ⁺ + 1 Methionine ⁻	2 H ⁺ + 1 Methionine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Methionine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Methionine ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Methionine ⁻	1 H ⁺ + 1 Phenylalanine ⁻

Annexe

Log K	5,83	10,35	13,35	9,3	11,48	5,7	10,44	12,24	9,31
Complexe	Phenylalanine ⁺	(Phenylalanine)Ni ⁺	(Phenylalanine) ₂ Ni	Proline	Proline ⁺	(Proline)Ni ⁺	(Proline) ₂ Ni	Serine	Serine ⁺
Composition	2 H ⁺ + 1 Phenylalanine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Phenylalanine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Phenylalanine ⁻	1 H ⁺ + 1 Proline ⁻	2 H ⁺ + 1 Proline ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Proline ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Proline ⁻	1 H ⁺ + 1 Serine ⁻	2 H ⁺ + 1 Serine ⁻
Log K	11,21	5,56	10,22	10,64	11,396	6,37	11,41	9,209	11,396
Complexe	(Serine)Ni ⁺	(Serine) ₂ Ni	(Serine) ₃ Ni	(Serine)Ca ⁺	(Serine)Mg ⁺	Threonine	Threonine ⁺	(Threonine)Ni ⁺	(Threonine) ₂ Ni
Composition	1 Ni ²⁺ + 1 Serine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Serine ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Serine ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Serine ⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Serine ⁻	1 H ⁺ + 1 Threonine ⁻	2 H ⁺ + 1 Threonine ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Threonine ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Threonine ⁻
Log K	5,83	10,52	13,65	1,43	0,49	9,1	11,188	5,89	10,64
Complexe	(Threonine) ₃ Ni	Tryptophane	Tryptophane ⁺	(Tryptophane)Ni ⁺	(Tryptophane) ₂ Ni	(Tryptophane) ₃ Ni	Tyrosine ⁻	Tyrosine	Tyrosine ⁺
Composition	1 Ni ²⁺ + 3 Threonine ⁻	1 H ⁺ + 1 Tryptophane ⁻	2 H ⁺ + 1 Tryptophane ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Tryptophane ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Tryptophane ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Tryptophane ⁻	1 H ⁺ + 1 Tyrosine ²⁻	2 H ⁺ + 1 Tyrosine ²⁻	3 H ⁺ + 1 Tyrosine ²⁻
Log K	13,85	9,545	11,915	5,91	11,045	14,875	10,47	19,66	21,9
Complexe	(Tyrosine)Ni ⁺	(Tyrosine) ₂ Ni	(Tyrosine) ₃ Ni	(Tyrosine)Ca ⁺	AcAspartic ⁻	AcAspartic	AcAspartic ⁺	(AcAspartic)Ni	(AcAspartic) ₂ Ni ²⁻
Composition	1 Ni ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Tyrosine ²⁻	1 Ni ²⁺ + 2 H ⁺ + 2 Tyrosine ²⁻	1 Ni ²⁺ + 3 H ⁺ + 3 Tyrosine ²⁻	1 Ca ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 Tyrosine ²⁻	1 H ⁺ + 1 AcAspartic ²⁻	2 H ⁺ + 1 AcAspartic ²⁻	3 H ⁺ + 1 AcAspartic ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 AcAspartic ²⁻	1 Ni ²⁺ + 2 AcAspartic ²⁻
Log K	15,54	26,01	36,48	11,95	10,002	13,902	15,892	8,02	13,28
Complexe	(AcAspartic)Ni ⁺	(AcAspartic)Ca	(AcAspartic)Ca ⁺	(AcAspartic)Mg	AcGlutamic ⁻	AcGlutamic	AcGlutamic ⁺	(AcGlutamic)Ni	(AcGlutamic) ₂ Ni ²⁻
Composition	1 Ni ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 AcAspartic ²⁻	1 Ca ²⁺ + 1 AcAspartic ²⁻	1 Ca ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 AcAspartic ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 AcAspartic ²⁻	1 H ⁺ + 1 AcGlutamic ²⁻	2 H ⁺ + 1 AcGlutamic ²⁻	3 H ⁺ + 1 AcGlutamic ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 AcGlutamic ²⁻	1 Ni ²⁺ + 2 AcGlutamic ²⁻
Log K	11,952	2,5	11,402	3,26	9,96	14,26	16,42	6,47	10,68
Complexe	(AcGlutamic) ₃ Ni ⁴⁻	(AcGlutamic)Ca	(AcGlutamic)Ca ⁺	(AcGlutamic)Mg	AceticAcid	CitricAcid ²⁻	CitricAcid ⁻	CitricAcid	FormicAcid
Composition	1 Ni ²⁺ + 3 AcGlutamic ²⁻	1 Ca ²⁺ + 1 AcGlutamic ²⁻	1 Ca ²⁺ + 1 H ⁺ + 1 AcGlutamic ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 AcGlutamic ²⁻	1 H ⁺ + 1 Acetate ⁻	1 H ⁺ + 1 Citrate ³⁻	2 H ⁺ + 1 Citrate ³⁻	3 H ⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 H ⁺ + 1 Formate ⁻
Log K	12	2,06	11,13	2,76	4,756	6,396	11,157	14,285	3,745
Complexe	FumaricAcid ⁻	FumaricAcid	LacticAcid	MalicAcid ⁻	MalicAcid	MaleicAcid ⁻	MaleicAcid	MalonicAcid ⁻	MalonicAcid
Composition	1 H ⁺ + 1 Fumarate ²⁻	2 H ⁺ + 1 Fumarate ²⁻	1 H ⁺ + 1 Lactate ⁻	1 H ⁺ + 1 Malate ²⁻	2 H ⁺ + 1 Malate ²⁻	1 H ⁺ + 1 Maleate ²⁻	2 H ⁺ + 1 Maleate ²⁻	1 H ⁺ + 1 Malonate ²⁻	2 H ⁺ + 1 Malonate ²⁻
Log K	4,48	7,50	3,860	5,097	8,556	6,28	8,21	5,696	8,543
Complexe	OxalicAcid ⁻	OxalicAcid	PyruvicAcid	SuccinicAcid ⁻	SuccinicAcid	TartricAcid ⁻	TartricAcid	LiAcetate	NaAcetate
Composition	1 H ⁺ + 1 Oxalate ²⁻	2 H ⁺ + 1 Oxalate ²⁻	1 H ⁺ + 1 Pyruvate ⁻	1 H ⁺ + 1 Succinate ²⁻	2 H ⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 H ⁺ + 1 Tartrate ²⁻	2 H ⁺ + 1 Tartrate ²⁻	1 Li ⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Na ⁺ + 1 Acetate ⁻
Log K	4,266	5,516	2,48	5,636	9,843	4,366	7,402	0,28	-0,12
Complexe	KAcetate	MgAcetate ⁺	CaAcetate ⁺	FeAcetate ⁺	(Acetate)Co ⁺	(Acetate) ₂ Co	(Acetate)Ni ⁺	(Acetate) ₂ Ni	(Acetate)Cu ⁺

Annexe

Composition	1 K ⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Fe ²⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Co ²⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Co ²⁺ + 2 Acetate ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Acetate ⁻	1 Cu ²⁺ + 1 Acetate ⁻
Log K	-0,27	1,26	1,18	0,57	0,86	0,88	1,44	2,40	1,79
Complexe	(Acetate) ₂ Cu	(Acetate) ₃ Cu ⁻	(Acetate)Zn ⁺	(Acetate) ₂ Zn	(Acetate) ₃ Zn ⁻	(Acetate)Fe ²⁺	(Acetate)Fe ⁺	(Acetate) ₆ Fe ₃ (OH) ²⁺	(Acetate) ₂ Fe ₃ (OH) ³⁺
Composition	1 Cu ²⁺ + 2 Acetate ⁻	1 Cu ²⁺ + 3 Acetate ⁻	1 Zn ²⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Zn ²⁺ + 2 Acetate ⁻	1 Zn ²⁺ + 3 Acetate ⁻	1 Fe ³⁺ + 1 Acetate ⁻	1 Fe ³⁺ + 2 Acetate ⁻	3 Fe ³⁺ + 6 Acetate ⁻ + -2 H ⁺ + 2 H ₂ O	3 Fe ³⁺ + 2 Acetate ⁻ + -3 H ⁺ + 3 H ₂ O
Log K	2,8	3,3	1,07	1,1	1,57	3,6	6,5	20,0(20)	5,87(20)
Complexe	(Citrate)Li ²⁻	(Citrate)Na ²⁻	(Citrate)K ²⁻	(Citrate)Mg ⁻	(Citrate)Mg	(Citrate)Mg ⁺	(Citrate)Fe ⁻	(Citrate)Fe	(Citrate)Fe ⁺
Composition	1 Li ⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 Na ⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 K ⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 H ⁺ + 1 Mg ²⁺ + 1 Citrate ³⁻	2 H ⁺ + 1 Mg ²⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 Fe ²⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 H ⁺ + 1 Fe ²⁺ + 1 Citrate ³⁻	2 H ⁺ + 1 Fe ²⁺ + 1 Citrate ³⁻
Log K	0,83	0,75	0,60	3,64	8,20	11,86	4,8	9,3	12,26
Complexe	(Citrate) ₂ Fe ³⁻	(CitrateH) ₂ Fe ₂ ⁴⁻	(Citrate)Co ⁻	(Citrate)Co	(Citrate)Co ⁺	(Citrate)Ni ⁻	(Citrate) ₂ Ni ⁴⁻	(Citrate)Ni	(Citrate)Ni ⁺
Composition	1 H ⁺ + 1 Fe ²⁺ + 2 Citrate ³⁻	2 Fe ²⁺ + 2 Citrate ³⁻ + -2 H ⁺	1 Co ²⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 Co ²⁺ + 1 Citrate ³⁻ + 1 H ⁺	1 Co ²⁺ + 1 Citrate ³⁻ + 2 H ⁺	1 Ni ²⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Citrate ³⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Citrate ³⁻ + 1 H ⁺	1 Ni ²⁺ + 1 Citrate ³⁻ + 2 H ⁺
Log K	12,49	-5,4	4,90	9,59	12,36	5,79	9,3	10,41	13,50
Complexe	(Citrate) ₂ Ni ³⁻	(CitrateH) ₂ Ni ₂ ⁴⁻	(Citrate)Cu	(CitrateH) ₂ Cu ₂ ⁴⁻	(Citrate) ₂ Cu ₂ ²⁻	(Citrate)(CitrateH)Cu ₂ ³⁻	(Citrate)Zn ⁻	(Citrate) ₂ Zn ⁴⁻	(Citrate)Fe
Composition	1 H ⁺ + 1 Ni ²⁺ + 2 Citrate ³⁻	2 Ni ²⁺ + 2 Citrate ³⁻ + -2 H ⁺	1 Cu ²⁺ + 1 Citrate ³⁻ + 1 H ⁺	2 Cu ²⁺ + 2 Citrate ³⁻ + -2 H ⁺	2 Cu ²⁺ + 2 Citrate ³⁻	2 Cu ²⁺ + 2 Citrate ³⁻ + -1 H ⁺	1 Zn ²⁺ + 1 Citrate ³⁻	1 Zn ²⁺ + 2 Citrate ³⁻	1 Fe ³⁺ + 1 Citrate ³⁻
Log K	17,23	-1,19	10,3	5,30	1,48	10,54	4,93	6,8	11,19
Complexe	(Citrate)Fe ⁺	(Citrate)FeOH ⁻	(Citrate) ₂ Fe ₂ (OH) ₂ ²	(Formate)Ni ⁻	(Fumarate)Ca	(Fumarate)Cu	(Lactate)Li	(Lactate)Mg ⁺	(Lactate) ₂ Mg
Composition	1 Fe ³⁺ + 1 Citrate ³⁻ + 1 H ⁺	1 Fe ³⁺ + 1 Citrate ³⁻ + -1 H ⁺ + 1 H ₂ O	2 Fe ³⁺ + 2 Citrate ³⁻ + -2 H ⁺ + 2 H ₂ O	1 Ni ²⁺ + 1 Formate ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Fumarate ²⁻	1 Cu ²⁺ + 1 Fumarate ²⁻	1 Li ⁺ + 1 Lactate ⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Lactate ⁻	1 Mg ²⁺ + 2 Lactate ⁻
Log K	13,1	8,49	21,2	0,94	2,00	2,51	-0,20	0,98	1,34
Complexe	(Lactate)Ca ⁺	(Lactate) ₂ Ca	(Lactate)Co ⁺	(Lactate) ₂ Co	(Lactate) ₃ Co ⁻	(Lactate)Ni ⁺	(Lactate) ₂ Ni	(Lactate) ₃ Ni ⁻	(Lactate)Cu ⁺
Composition	1 Ca ²⁺ + 1 Lactate ⁻	1 Ca ²⁺ + 2 Lactate ⁻	1 Co ²⁺ + 1 Lactate ⁻	1 Co ²⁺ + 2 Lactate ⁻	1 Co ²⁺ + 3 Lactate ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Lactate ⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Lactate ⁻	1 Ni ²⁺ + 3 Lactate ⁻	1 Cu ²⁺ + 1 Lactate ⁻
Log K	1,12	1,62	1,90	2,37	2,5	2,20	3,29	3,90	2,52
Complexe	(Lactate) ₂ Cu	(Lactate) ₃ Cu ⁻	(LactateH)(Lactate) ₂ Cu ₂	(Lactate)Zn ⁺	(Lactate) ₂ Zn	(Lactate) ₃ Zn ⁻	(Malate)Li ⁻	(Malate)Na ⁻	(Malate)K ⁻
Composition	1 Cu ²⁺ + 2 Lactate ⁻	1 Cu ²⁺ + 3 Lactate ⁻	2 Cu ²⁺ + 3 Lactate ⁻ + -1 H ⁺	1 Zn ²⁺ + 1 Lactate ⁻	1 Zn ²⁺ + 2 Lactate ⁻	1 Zn ²⁺ + 3 Lactate ⁻	1 Li ⁺ + 1 Malate ²⁻	1 Na ⁺ + 1 Malate ²⁻	1 K ⁺ + 1 Malate ²⁻
Log K	4,84	4,7	4,28	1,86	3,75	3,4	0,38	0,28	0,18
Complexe	(Malate)Mg	(Malate)Mg ⁺	(Malate)Ca	(Malate)Ca ⁺	(Malate)Fe	(Malate)Co	(Malate)Co ⁺	(Malate)Ni	(Malate)Ni ⁺
Composition	1 Mg ²⁺ + 1 Malate ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Malate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Ca ²⁺ + 1 Malate ²⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Malate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Fe ²⁺ + 1 Malate ²⁻	1 Co ²⁺ + 1 Malate ²⁻	1 Co ²⁺ + 1 Malate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Ni ²⁺ + 1 Malate ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Malate ²⁻ + 1 H ⁺
Log K	1,71	6,01	1,95	6,17	2,6(20)	2,86	6,75(20)	3,90(20)	7,127(20)

Annexe

Complexe	(Malate)Cu	(Malate)Cu ⁺	(MalateH)(Malate) Cu ₂ ⁻	(Malate)Zn	(Malate)Zn ²⁻	(Malate)Zn ⁺	(Malate)Fe ⁺	(MalateH) ₂ Fe ₂	(MalateH) ₂ (Malate) Fe ₂ ²⁻
Composition	1 Cu ²⁺ + 1 Malate ²⁻	1 Cu ²⁺ + 1 Malate ²⁻ + 1 H ⁺	2 Cu ²⁺ + 2 Malate ²⁻ + -1 H ⁺	1 Zn ²⁺ + 1 Malate ²⁻	1 Zn ²⁺ + 2 Malate ²⁻	1 Zn ²⁺ + 1 Malate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Fe ³⁺ + 1 Malate ²⁻	2 Fe ³⁺ + 2 Malate ²⁻ + -2 H ⁺	2 Fe ³⁺ + 3 Malate ²⁻ + -2 H ⁺
Log K	3,63	7,23	5,15	2,93	5,32(37)	6,77	7,1(20)	12,85(20)	17,85(20)
Complexe	(MalateH) ₄ Fe ₃ [3-]	(Malonate)Li ⁻	(Malonate)Na ⁻	(Malonate)K ⁻	(Malonate)Mg	(Malonate)Mg ⁺	(Malonate)Ca	(Malonate)Ca ⁺	(Malonate)Fe
Composition	3 Fe ³⁺ + 4 Malate ²⁻ + -4 H ⁺	1 Li ⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Na ⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 K ⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Malonate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Ca ²⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Malonate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Fe ²⁺ + 1 Malonate ²⁻
Log K	26,0(20)	1,1	0,54	0,9	2,05	6,60	1,50	6,20	2,17
Complexe	(Malonate) ₂ Fe ²⁻	(Malonate)Co	(Malonate) ₂ Co ²⁻	(Malonate)Co ⁺	(Malonate)Ni	(Malonate) ₂ Ni ²⁻	(Malonate)Ni ⁺	(Malonate)Cu	(Malonate) ₂ Cu ²⁻
Composition	1 Fe ²⁺ + 2 Malonate ²⁻	1 Co ²⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Co ²⁺ + 2 Malonate ²⁻	1 Co ²⁺ + 1 Malonate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Ni ²⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Malonate ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Malonate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Cu ²⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Cu ²⁺ + 2 Malonate ²⁻
Log K	3,21	2,92	4,49	6,52	4,10	5,72	7,076	5,04	7,8
Complexe	(Malonate)Cu ⁺	(Malonate)Zn	(Malonate) ₂ Zn ²⁻	(Malonate)Zn ⁺	(Malonate)Fe ⁺	(Malonate)Fe ⁻	(Malonate)Fe ³⁻	(Oxalate)Mg	(Oxalate) ₂ Mg ²⁻
Composition	1 Cu ²⁺ + 1 Malonate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Zn ²⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Zn ²⁺ + 2 Malonate ²⁻	1 Zn ²⁺ + 1 Malonate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Fe ³⁺ + 1 Malonate ²⁻	1 Fe ³⁺ + 2 Malonate ²⁻	1 Fe ³⁺ + 3 Malonate ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Oxalate ²⁻	1 Mg ²⁺ + 2 Oxalate ²⁻
Log K	7,78	2,91	4,4	6,61	8,12	14,0	16,93	3,43	4,24
Complexe	(Oxalate)Ca	(Oxalate) ₂ Ca ²⁻	(Oxalate)Ni	(Oxalate) ₂ Ni ²⁻	(Pyruvate)Mg ⁺	(Pyruvate)Ca ⁺	(Pyruvate)Fe ⁺	(Pyruvate)Co ⁺	(Pyruvate)Ni ⁺
Composition	1 Ca ²⁺ + 1 Oxalate ²⁻	1 Ca ²⁺ + 2 Oxalate ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Oxalate ²⁻	1 Ni ²⁺ + 2 Oxalate ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Pyruvate ⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Pyruvate ⁻	1 Fe ²⁺ + 1 Pyruvate ⁻	1 Co ²⁺ + 1 Pyruvate ⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Pyruvate ⁻
Log K	3,00	2,69	5,16	6,6	1,1	0,8	0,69	0,60	1,40
Complexe	(Pyruvate) ₂ Ni	(Pyruvate)Cu ⁺	(Pyruvate) ₂ Cu	(Pyruvate)Zn ⁺	(Pyruvate) ₂ Zn	(Succinate)Li ⁻	(Succinate)Na ⁻	(Succinate)K ⁻	(Succinate)Mg
Composition	1 Ni ²⁺ + 2 Pyruvate ⁻	1 Cu ²⁺ + 1 Pyruvate ⁻	1 Cu ²⁺ + 2 Pyruvate ⁻	1 Zn ²⁺ + 1 Pyruvate ⁻	1 Zn ²⁺ + 2 Pyruvate ⁻	1 Li ⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 Na ⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 K ⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 Mg ²⁺ + 1 Succinate ²⁻
Log K	1,18	1,64	2,6	1,26	1,98	1,1	0,85	0,86	1,47
Complexe	(Succinate)Mg ⁺	(Succinate)Ca	(Succinate)Ca ⁺	(Succinate)Fe	(Succinate)Co	(Succinate)Co ⁺	(Succinate)Ni	(Succinate)Ni ⁺	(Succinate)Cu
Composition	1 Mg ²⁺ + 1 Succinate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Ca ²⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 Ca ²⁺ + 1 Succinate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Fe ²⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 Co ²⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 Co ²⁺ + 1 Succinate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Ni ²⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Succinate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Cu ²⁺ + 1 Succinate ²⁻
Log K	6,26	1,24	6,29	1,4(37)	1,72	6,63(20)	2,5	6,936	2,7
Complexe	(Succinate)Cu ⁺	(Succinate)Zn	(Succinate) ₂ Zn ²⁻	(Succinate)Zn ⁺	(Succinate)Fe ⁺	(Tartrate)Ni	(Tartrate)Ni ⁺		
Composition	1 Cu ²⁺ + 1 Succinate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Zn ²⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 Zn ²⁺ + 2 Succinate ²⁻	1 Zn ²⁺ + 1 Succinate ²⁻ + 1 H ⁺	1 Fe ³⁺ + 1 Succinate ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Tartrate ²⁻	1 Ni ²⁺ + 1 Tartrate ²⁻ + 1 H ⁺		
Log K	7,44	1,8	2,00	6,58	6,88	3,46	5,756		

Annexe 2

Programmes Matlab pour la détermination de constante de complexation à base de HC₁₀ à 40° à force ionique 0,1

Fonction permettant de calculer le pH :

```
function pH= funpHmonoacide(K, volume_ajoute)
syms x;
syms y;
```

```
pKaeau=14;
betaOH=10^(-pKaeau);
```

Conditions initiales :

```
volume_initial=0.035; (volume initial de la solution (L))
conc_initiale_KOH=0.01; (concentration de la solution titrante KOH (M))
conc_initiale_ligand=0.000214; (concentration initiale de ligand (M))
volume_total=volume_initial+volume_ajoute; (volume total de la solution (L) pour tous les ajouts)
conc_ajoute_KOH=conc_initiale_KOH.*volume_ajoute./volume_total; (concentration ajoutée pour chaque point par rapport au volume total (M))
TI=conc_initiale_ligand.*volume_initial./volume_total, (concentration total de ligand à chaque point (M))
Th=TI; (concentration total de H+ à chaque point (M))
```

Système d'équations :

```
eqn1= y + x.*y./(10.^(-K(1)))- TI;
eqn2= x.*y./(10.^(-K(1)))+ conc_ajoute_KOH - Th - betaOH.*x.^(-1)+x;
eqns=[eqn1,eqn2];
```

Résolution du système :

```
[solx,soly]=vpasolve(eqns,[x,y],[0.00000000001 1;0 1]);
if logical(solx)==1;
    pH=-log10(solx);
else pH=1;
end;
```

Fonction permettant de faire la différence entre pH observé et calculé pour chaque point :

```
function diff= funres(K,volume_ajoute,pHobs)
    diff= (pHobs - funpHmonoacide(K,volume_ajoute)).^2 ;
end
```

- Fonction permettant de faire la somme des différences :

```
function sigma=funsigma(K,volume_ajoute,pHobs,n)
    dif=zeros(1,n);
    for h=1:n dif(h)= funres(K, volume_ajoute(h),pHobs(h));
    end
    dif;
    sigma=sum(dif)
end
```

Programme principal permettant de minimiser la somme des différences :

n=42 (nombre de points de mesure)

K0=[4] (constante estimée)

volume_ajoute=[0...];

pHobs=[4.535...];

K_sol=fminsearch(@(K)funsigma(K, volume_ajoute,pHobs,n), K0)

Annexe 3

Publication acceptée

Hydrometallurgy 180 (2018) 192–200



Contents lists available at ScienceDirect

Hydrometallurgy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydromet

Speciation of nickel extracted from hyperaccumulator plants by water leaching



Mathilde Guilpain^a, Baptiste Laubie^a, Xin Zhang^b, Jean Louis Morel^c, Marie-Odile Simonnot^{a,*}

^a Université de Lorraine, CNRS, LRGF, F-54000 Nancy, France

^b Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

^c Université de Lorraine, INRA, LSE, F-54000 Nancy, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Agromining

Nickel recovery

Alyssum murale recently renamed *Odontarrhena muralis*

Water leaching

Speciation at equilibrium

ABSTRACT

Agromining combines agronomic and hydrometallurgical processes to extract metals from secondary resources using hyperaccumulator plants (HA) and produce high value compounds. Agromining has been primarily developed for nickel (Ni) recovery from ultramafic soils. Most often, the dry HAs, containing ca 1 wt% of Ni are burnt to concentrate Ni in ashes (15–20 wt%) and remove organic matter; then the ashes are treated to give Ni metal, oxide or salts. This work was undertaken to investigate the recovery of Ni without any combustion stage in eco-friendly conditions.

Ni extraction was tested with two HAs, the former grown in a temperate latitude (*A. murale*) the latter in a tropical climate (*R. bengalensis*), using water as an extracting agent in batch reactor, at two solid to liquid (S/L) ratios (4 and 8%). Ni extraction yield was higher from the former HA (90%) than from the latter (50%). Ni concentration in the leachates increased with the S/L ratio. Therefore column experiments were run with *A. murale* to work with the highest possible S/L ratio. Other main cations (K, Ca, Mg) and dissolved organic compounds were solubilized as well. Knowing that Ni is mainly chelated by malate and citrate in the plant tissues, low molecular weight carboxylic acids (LMWCAs) were analyzed in the leachates; they accounted for 14% of the dissolved organic carbon.

The composition of the leachate at thermodynamic equilibrium was computed using the Chess software, dedicated to the simulation of the equilibrium of complex solutions, including gases, minerals, organics and colloids. Results showed that Ni was almost entirely complexed with LMWCAs. Further simulations were conducted to elucidate why Ni could not be simply recovered by precipitation of Ni hydroxide from the leachate. This behavior was interpreted by the contribution of a strong Ni ligand preventing the hydroxide precipitation. Calculations enabled us to obtain the minimum value of the complexation constant.

The evidence that Ni can be extracted from HAs by water leaching and a better understanding of the equilibrium of the leaching liquor are important stages for further Ni recovery and purification.

1. Introduction

Agromining is an emerging technology, composed of agronomic and hydrometallurgical processes designed to allow the recovery of metals from soils or secondary resources, using plants (Morel, 2013; Morel et al., 2018; Van der Ent et al., 2015, 2017b). It gives access to elements that cannot be recovered by conventional mining techniques, because of their low concentrations in the solid matrix. So far, agromining has mainly been developed for nickel (Ni). As a matter of fact, ultramafic soils, typically enriched in Ni and deficient in essential nutrients, cover large areas worldwide. Agromining uses hyperaccumulators (HAs) able

to concentrate Ni in their tissues at rather high concentrations, the hyperaccumulation threshold being set at 1 g of Ni per kg of dry plant. More than 450 species have been documented. In temperate latitudes, they mainly belong to the Brassicaceae family, from which the plant species *Alyssum murale* recently renamed *Odontarrhena muralis*, has been widely investigated. Field experiments have proven that it can be cultivated in various countries (e.g. Albania, Greece, Spain, USA) (Bani et al., 2010; Kidd et al., 2015; Chaney et al., 2018) and yields > 100 kg of Ni per hectare can be achieved (Bani et al., 2015). In tropical latitudes (e.g. Malaysia), hyperaccumulators are mostly trees, like *Rinorea bengalensis* (Van der Ent et al., 2017a; Nkrumah et al., 2018).

* Corresponding author.

E-mail address: marie-odile.simonnot@univ-lorraine.fr (M.-O. Simonnot).

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.024>

Received 9 March 2018; Received in revised form 18 June 2018; Accepted 27 July 2018

Available online 30 July 2018

0304-386X/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Ni localization and speciation have been studied for both types of plants. *A. murale* accumulates Ni in its vacuoles while in *R. bengalensis* Ni is found in spongy mesophyll and in phloem at higher concentrations than in *A. murale* tissues (Van der Ent and Mulligan, 2015). In both cases, Ni is complexed by low molecular weight carboxylic acids (LMWCAs), which alleviates Ni toxicity (Callahan et al., 2006; McNear Jr et al., 2010; Montargès-Pelletier et al., 2008; Van der Ent et al., 2017a). The mechanisms of hyperaccumulation have been widely studied (Verbruggen et al., 2008) but still barely understood.

Since the early 2000's, efforts have been made to recover Ni from the biomass of HAs, to obtain Ni metal, Ni-based catalysts or Ni salts (Barbaroux et al., 2011, 2009, 2012; Chaney et al., 2007; Grison et al., 2013; Li et al., 2003). Most often, the plants are burnt to produce ashes (Simannot et al., 2018). Ashing has several advantages: ash is a true bio-ore containing 15 to 20% of Ni, which is higher than any Ni ore, without organic matter (Zhang et al., 2014), while the energy produced from burning can be recovered. Ni is extracted from the ash by acid leaching and separated from the other main elements to produce Ni compounds, for instance ANSH (ammonium and nickel sulfate hexahydrate) (Barbaroux et al., 2012; Zhang et al., 2016). This process has been studied from lab to pilot scale (Houzelot et al., 2017, 2018).

Therefore, this work was undertaken to test an alternative procedure to recover Ni from plant biomass, without changing the original chemical forms. To the best of our knowledge, direct extraction of Ni has been tested with different chemicals, acids or ligands, from *A. murale* (Barbaroux et al., 2009) and from *R. bengalensis* (Vaughan et al., 2017). Here, leaching is conducted with water to preserve as far as possible the original Ni-complexes, save chemicals and make the process more eco-friendly. Batch and column extraction experiments were run to assess the possibility of extracting Ni directly from the dry plants. Afterwards, Ni speciation in solution, in the presence of LMWCAs, was investigated at thermodynamic equilibrium, using Chess computer software, to calculate the composition of the solutions.

2. Materials and methods

2.1. Hyperaccumulator plants

Alysaum murale (Fig. 1), recently renamed *Odontarrhena muralis*, is a plant from the *Brassicaceae* family. Plants were collected in the Prograde area (Albania) on ultramafic soils containing 3 to 7 mg_{Ni} (kg_{dry soil})⁻¹ (Bani et al., 2010). Harvest occurred at the flowering stage in June 2015. The aerial parts were sun-dried and 500 kg were ground with an industrial grinder (SECOMI) to a particle size of 2 mm.

Rinorea bengalensis (Fig. 1) is a tree from the *Violaceae* family, grown in Sabah (Malaysia), on ultramafic soils containing about 3 mg_{Ni} (kg_{dry soil})⁻¹ (Galey et al., 2017). A few kilograms of leaves were collected in March 2017. They were sun-dried and ground in the lab with a blade grinder (Seb type 8100) to particle sizes between 0.1 and 0.4 mm.

Both ground materials were stored at room temperature (20 °C), the relevant amounts were taken and dried overnight at 100 °C (Heat chamber Hareaus Instruments Typ T6) before experiments.

2.2. Chemicals

Malic acid (> 99%), malonic acid (> 98%) and hydrogenophthalate (analytical grade) were provided by Fluka, citric acid (> 99.5%) and oxalic acid (> 99.5%) by Labkem, Ni acetate (> 99%) by Acros organics, NaOH (97–100.5%) by Carlo Erba, NH₃ (> 65%) by Sigma Aldrich and H₂O₂ (> 50%) by VWR. Ultra-pure water (Elga – Purelab Chorus) was used for all the experiments.

2.3. Leaching experiments

2.3.1. Batch experiments

The ground plants were leached with 50 mL of ultra-pure water in beakers of 100 mL at a pulp density of 4 or 8%, at 20 °C. Leaching was proceeded during 15 min under stirring. A magnetic stirrer was used at the pulp density of 4%, but a glass rod was needed at 8% to improve mixing. Solid and liquid fractions were separated by vacuum filtration (Phenomenex, cellulose regenerated filter, 47 mm disks, pore size 8 μm) before analysis.

To monitor kinetics, leaching was performed with 40 g of ground plants and 1 L of ultra-pure water in a 2 L beaker, under magnetic agitation. Aliquots of 15 mL were sampled every 5 min during 30 min and filtered as previously before analysis.

Reflux extractions were also performed from *A. murale* with water heated at 100 °C at a pulp density of 4%. Two g of ground-dried plants were placed into a 100 mL round-bottom flask with 50 mL of ultra-pure water. A condenser was placed on the flask and the system heated with an oil bath at 100 °C. Extraction lasted 15 min counted from boiling.

2.3.2. Column experiments

The experimental set up was composed of a syringe pump, a glass column (GE Healthcare Life Science XK 50/20, 20*5 cm id), on line pH (electrode Mettler Toledo, 1–11 pH, 0–80 °C/T, Standard pH Meter Materlab PH210) and conductivity detectors and a fraction collector (Gilson 206 Fraction collector) (Fig. 1). A mass of 60 g of ground plants was introduced into the column (bed height: 13 cm, bed volume (BV): 255 mL). The column was fed with ultra-pure water upwards at a flow rate of 450 mL h⁻¹ (1.76 BV h⁻¹).

2.4. Selective precipitation

Selective precipitation was performed by adding 10 M sodium hydroxide to an aliquot of 200 mL of leachate, prepared as described in Section 2.3.2, under magnetic stirring, until reaching pH 13. pH was continuously measured (electrode Hamilton Filtrode, 0–14 pH, 0–60 °C/T, Standard pH Meter Materlab PH210). The suspension was then filtered as previously before analysis.

2.5. Analysis

2.5.1. Elemental composition

Solid samples (0.1 g) were digested with 8.5 mL of HNO₃ and 1.5 mL of H₂O₂ in a microwave oven (Milestone Start D Microwave Digestion



Fig. 1. Scheme on the packed bed column experiment.

System). Digestion was performed as follows: temperature increase to 120 °C during 10 min, then to 180 °C during 10 min and a stage at 180 °C during 15 min. Liquid samples (2 mL) were digested with 1 mL of HNO₃ (temperature was increased to 180 °C during 15 min and kept at 180 °C during 10 min). Digestates were diluted to 50 mL with ultra-pure water and filtered (Phenomenex, regenerated cellulose, 25 mm disks, pore size 0.45 µm).

Samples were analyzed by plasma emission spectroscopy (ICP-AES) (Thermo ICAP 6000 Series ICP Spectrometer). Quality controls were performed with standard solutions prepared from a multi-element certified solution (1000 mg L⁻¹ SCP sciences).

2.5.2. Dissolved organic carbon (DOC)

Liquid samples (40 mL) were analyzed by an organic carbon analyzer TOC-NCB (Shimadzu). Hydrogenophthalate was used for standardization.

2.5.3. Low molecular weight carboxylic acids (LMWCAs)

LMWCAs were analyzed by HPLC (Shimadzu, prominence modular, 20A series). HPLC conditions were as follows: Kinetex F5 column (100*4.6 mm id, packing diameter: 2.6 µm) in series with an Aminex HPLC 87H column (300*7.8 mm id, packing diameter: 9 µm); diode array detector at 214 nm; mobile phase: H₂SO₄ 2 mM at 0.3 mL min⁻¹, 60 min isocratic mode, temperature 30 °C. Standardization was performed with a solution containing malic, malonic, citric, oxalic acids and nickel acetate salts, at concentrations range from 0.5 to 10 mM for each species.

2.6. Nickel speciation modeling

Nickel speciation was calculated using the Chess software (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces, version 4.0.5, Mines ParisTech) designed to perform a variety of aqueous geochemical calculations, to determine the equilibrium state of multicomponent systems (Van der Lee and De Windt, 2002). Concentrations and pH can be fixed or variable, which enables us to observe the effect of the variation of one parameter on the speciation. In order to calculate the composition of the present systems, the database used was the Chess-formatted version of EQ3/6, initially supplied with the software, containing 1200 aqueous species including 98 redox couples, 1126 minerals, 91 gases, 74 types of adsorption sites, 3 inorganic colloids and 3 organic colloids. Metal carboxylate complex constants were missing, therefore the database was completed by the values of thermodynamic stability constants found in the Critical database to input carboxylate complexes (Martell et al., 1997). The following metals were added: Li, Na, K, Mg, Co, Ni, Cu and Zn as well as the following ligands: acetate, citrate, formate, fumarate, lactate, malate, maleate, malonate, oxalate, pyruvate, succinate and tartrate. The complexation constants relevant to our experimentation are listed in Table 1. They refer to the general chemical reaction described by Eq. (1):



where A^{m+} and Bⁿ⁻ are the reactants, and A_xB_y^(x+m-y+n) the formed complex, with a formation constant expressed as in Eq. (2):

$$K = \frac{[(A_x B_y)^{(x+m-y+n)}]}{[x A^{m+}]^x [y B^{n-}]^y} \quad (2)$$

In the database, formation constants were input at zero ionic strength and at 25 °C; the truncated Davies formulation is used for non-ideality correction.

The user has to input the total concentrations of each element present in the solution, as well as the needed physico-chemical parameters (e.g. pH and temperature). Then the program selects all the possible reactions of the database in which the elements are involved and the system of equations is solved, including mass action laws and

mass and charge conservation. Results are given as a list of chemical species and concentrations in the liquid, solid and gas phases at thermodynamic equilibrium. The accuracy of the calculations depends on two main hypothesis: 1) all the involved species and reactions are taken into account (or, in other words, are listed in the database) and 2) the system is really at thermodynamic equilibrium (not limited by chemical kinetics or mass transfer).

3. Results and discussions

3.1. Biomass composition

The entirety of the aerial parts of *A. murale* (stems, leaves plus flowers) was tested. Among the main cations, K was the major element, followed by Ni, Ca, Mg and Fe (Table 2). Zhang et al. (2014) obtained comparable results but the concentrations measured by Barbaroux et al. (2012) were higher (e.g. 9.73 ± 1.22 g kg⁻¹ for Ni). Actually the concentrations of minerals in the plants are related to soil type, localization and composition (Bani et al., 2013).

For *R. bengalensis*, only limited amounts of leaves were studied. The concentrations of the major cations were ca 2 to 5 times higher than for *A. murale* and no Fe was detected (Table 2). They were in the same range as obtained by Vaughan et al. (2017), even if the plants had not been collected at the same location and time.

3.2. Nickel leaching by water in batch reactors

3.2.1. Choice of the operating conditions

Preliminary experiments were performed to monitor leaching kinetics; a typical curve is shown in supplementary materials (S1). The monitored metals exhibited identical behavior: their concentration in solution increased to reach an asymptote at ca 10 min; hence a contact time of 15 min was chosen.

The S/L ratio was increased from 4 to 8%; this value could not be increased, because of difficulties in mixing. At a higher ratio, the plants were not correctly immersed and had a tendency to float.

3.2.2. Extraction yields of the major cations

The extraction yield of element *i* is defined following Eq. (3):

$$\text{Extr. yield}_i (\%) = \frac{w_{i,l}}{C_{i,p} w_p} \times 100 \quad (3)$$

where *w*_{*i,l*} is the mass of element *i* in solution after leaching (g), *C*_{*i,p*} the concentration of *i* in the plant tissues (g of *i* (g_{dry plant})⁻¹) and *w*_{*p*} the mass of dry plant in the batch reactor (g).

Fig. 2 presents the extraction yields obtained with *A. murale* and *R. bengalensis* at S/L ratios of 4 and 8% at 20 °C.

Extractions at 100 °C were not significantly more efficient than at 20 °C (results not shown). The extraction yield of Ni was only increased by 3%; therefore, in order to save energy and facilitate further up-scaling, the temperature of 20 °C was chosen.

The extraction yields of all elements were higher with *A. murale* than with *R. bengalensis* (Fig. 2). The extraction yields of K and Mg were comparable for both plants. However the extraction of Ni and Ca were drastically different. At a S/L ratio of 4%, 90% of the Ni and > 50% of the Ca were extracted from *A. murale*. Lower extraction rates were recorded from *R. bengalensis*, ca 50% of the Ni and 10% of the Ca. For both plants, nearly the same yields were obtained at both S/L ratios. The concentration of the major elements in the leach liquors of both plants are listed in Table 2.

The ability of a given element to be leached depends on its status in plant tissues. Ni is mainly complexed by low molecular weight carboxylic acids: malate and citrate in *A. murale* (Alves et al., 2011; Centofanti et al., 2013; Kersten et al., 1980; Montargès-Pelletier et al., 2008) and malate in *R. bengalensis* (Van der Eer et al., 2017a). But its localization depends on the plant. In *A. murale*, Ni is transported to the

Table 1
Example of stability constants added to the Chess-formatted version of EQ3/6 database (25 °C, ionic strength equal to 0).

Complex	MalateNi	MalonateNi	CitrateNi ³⁻	OxalateNi	Malonate ₂ Ni ²⁻	CitrateNi ⁻
Reactants	Malate ²⁻ Ni ²⁺	Malonate ²⁻ Ni ²⁺	2 Citrate ³⁻ Ni ²⁺ + H ⁺	Oxalate ²⁻ Ni ²⁺	2 Malonate ²⁻ Ni ²⁺	Citrate ³⁻ Ni ²⁺
Log K	3.90	4.10	17.23	7.83	5.72	5.79
Complex	Citrate ₂ Ni ⁴⁻	MalateNi ⁺	CitrateNi	MalonateNi ⁺	AcetateNi ⁺⁺	Oxalate ₂ Ni ²⁻
Reactants	2 Citrate ³⁻ Ni ²⁺	Malate ²⁻ Ni ²⁺ + H ⁺	1 Citrate ³⁻ Ni ²⁺ + H ⁺	Malonate ²⁻ Ni ²⁺ + H ⁺	1 Acetate ⁻ Ni ²⁺	2 Oxalate ²⁻ Ni ²⁺
Log K	9.3	7.13	10.41	7.08	1.44	6.6
Complex	CitrateNi ⁺	Acetate ₂ Ni	(CitrateH) ₂ Ni ₄ ⁴⁻	MalateCa	MalonateCa	OxalateCa
Reactants	1 Citrate ³⁻ Ni ²⁺ + 2H ⁺	2 Acetate ⁻ Ni ²⁺	2 Citrate ³⁻ 2 Ni ²⁺ + 2H ⁺	Malate ²⁻ Ca ²⁺	Malonate ²⁻ Ca ²⁺	Oxalate ²⁻ Ca ²⁺
Log K	13.50	2.40	-1.19	1.95	1.50	3.00
Complex	AcetateCa ⁺	MalateCa ⁺	MalonateCa ⁺	Oxalate ₂ Ca ²⁻	MalateMg	MalonateMg
Reactants	Acetate ⁻ Ca ²⁺	Malate ²⁻ Ca ²⁺ + H ⁺	Malonate ²⁻ Ca ²⁺ + H ⁺	2 Oxalate ²⁻ Ca ²⁺	Malate ²⁻ Mg ²⁺	Malonate ²⁻ Mg ²⁺
Log K	1.18	6.17	6.20	2.69	1.71	2.05
Complex	OxalateMg	AcetateMg ⁺	CitrateMg ⁻	Oxalate ₂ Mg ²⁻	CitrateMg ⁺	MalonateK ⁻
Reactants	Oxalate ²⁻ Mg ²⁺	Acetate ⁻ Mg ²⁺	Citrate ³⁻ Mg ²⁺	2 Oxalate ²⁻ Mg ²⁺	Citrate ³⁻ Mg ²⁺ + 2H ⁺	Malonate ²⁻ K ⁺
Log K	3.43	1.26	3.64	4.24	11.86	0.9
Complex	MalateK ⁻	AcetateK	CitrateK ²⁻			
Reactants	Malate ²⁻ K ⁺	Acetate ⁻ K ⁺	Citrate ³⁻ K ⁺			
Log K	0.18	-0.27	0.60			

Table 2
Elemental composition in major elements in the whole *A. murale* plant and in the leaves of *R. bengalensis* (mg g⁻¹) and leachate concentration (mg L⁻¹) of batch extractions for both plants.

	Plant composition (g kg ⁻¹)		Leaching liquor composition (mg L ⁻¹)			
	<i>A. murale</i>	<i>R. bengalensis</i>	<i>A. murale</i>		<i>R. bengalensis</i>	
			S/L = 4%	S/L = 8%	S/L = 4%	S/L = 8%
K	6.7 ± 0.5	12.2 ± 0.5	260 ± 7	510 ± 15	458 ± 13	808 ± 23
Ni	5.1 ± 0.7	13.7 ± 0.7	190 ± 5	379 ± 11	267 ± 8	500 ± 14
Ca	4.1 ± 0.6	18.5 ± 1.2	92 ± 3	178 ± 5	64 ± 2	125 ± 4
Mg	2.4 ± 0.3	5.5 ± 0.2	62 ± 2	119 ± 4	135 ± 4	252 ± 7
Fe	0.9 ± 0.2	ND ^a	ND ^a	2.1 ± 0.1	ND ^a	ND ^a

^a ND meaning below the quantification threshold.

aerial parts by the xylem and once in the leaves, it is mainly stored in the epidermal vacuoles (Broadhurst et al., 2004; McNear et al., 2005; Montargès-Pelletier et al., 2008). In *R. bengalensis*, Ni is translocated by the xylem as well but in the leaves, it is mainly stored in the spongy mesophyll, even if a high enrichment is also observed in epidermal vacuoles (Van der Ent et al., 2017a). Vacuoles are mainly composed of water; hence Ni should be in the form of a water-soluble complex like with malate and citrate. Moreover, epidermal vacuoles are located at the leaf surface, probably making Ni more available for extraction. Spongy mesophyll is deeper in the leaves and composed of cells, where

Ni is stored. Cells are separated from each other by large intercellular air spaces for oxygen and carbon dioxide to diffuse, which could explain a limited transfer of Ni to the extraction solvent.

Concerning *A. murale*, water leaching had been previously tested by Zhang et al. (2014). To the best of our knowledge, it is the only case where water was used, since most often acid was preferred (Barbaroux et al., 2009). With *R. bengalensis*, Vaughan et al. (2017) have tested different extractants (ammonium and several acids) but not water at a S/L ratio of 5%, for 16 h at 20 °C. In these conditions, the extraction yield of Ni was between 43 and 59%: the use of extractant has led to

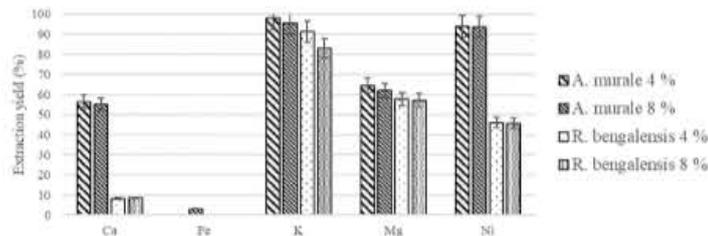


Fig. 2. Extraction yields of the major cations from *R. bengalensis* and *A. murale* after batch leaching at S/L ratios of 4 and 8%.

extraction yields of the same order of magnitude as with water.

To finish, the results also show that the concentrations of the major cations in the leachates were roughly proportional to the S/L ratio (Fig. 4). Therefore, for further application, S/L ratio should be as high as possible. But practically, it is not possible in a batch reactor, as already observed (Barbaroux et al., 2009).

3.3. Nickel leaching by water in laboratory column

In order to increase the S/L ratio, a laboratory column was used instead of a batch reactor. *A. murale* was chosen as the model plant, since the extraction yield of Ni was higher than with *R. bengalensis*. In the operating conditions, the S/L ratio was equal to 16% corresponding to the mass of plant in the column divided by the whole volume of collected leach liquor. The flowrate and experiment duration have been chosen (thanks to preliminary trials) at 450 mL min^{-1} and 52 min. The volume flow rate corresponded to 1.76 BV h^{-1} , BV being the bed volume (255 mL) and the experiment duration to 1.5 BV. The mean residence time previously measured was 23 min.

3.3.1. Elution of the major cations

The elution curves of the major elements at the column outlet are displayed in Fig. 3. The concentrations followed the same pattern; the highest concentrations were achieved at 0.16 BV: 2.0, 1.5, 0.8 and 0.6 g L^{-1} for K, Ni, Ca and Mg respectively. The extraction yields were in the same range as for batch experiments: 95, 87, 53, 61% for K, Ni, Ca and Mg respectively. The total collected volume was 370 mL, the average concentrations 0.96, 0.70, 0.36 and 0.25 g L^{-1} for K, Ni, Ca and Mg respectively at a pH of 5.7. Indeed, these concentrations increased linearly with the S/L ratio (Fig. 4). In this S/L range, the transfer was not limited by the chemical equilibria in solution. However, Ni extraction from the plant was not total. We assume that Ni could be bound to compounds that are not extractable with water and/or sequestered in the solid residue.

To sum-up, static and dynamic extraction enabled us to extract 80 to 90% of the Ni present in the tissues of *A. murale*, and the concentrations in the leachate increased linearly with the S/L ratio.

3.3.2. Dissolved organic carbon

Dissolved organic carbon (C_{org}) was eluted with the same pattern as the main metals. Indeed, throughout the column experiment, C_{org} concentration was proportional to the metal concentrations (Fig. 5), supporting the assumption that the metals are complexed with organic ligands.

In the global leachate, C_{org} concentration reached 12 g L^{-1} , far higher than Ni concentration, the molar ratio C/Ni being close to 100.

During the leaching of *A. murale*, 19% of the plant were solubilized, about 17% were organic matter, 1.4% major elements analyzed by ICP and 0.5% is N.

It is difficult to elucidate the complete composition of the dissolved organic compounds, since many ligands may be present. Knowing that Ni is complexed by LMWCAs in the plant (Alves et al., 2011; Centofanti et al., 2013; Kersten et al., 1980; Montargès-Pelletier et al., 2008), these acids have been analyzed in the global leachate. The main species were malic acid, followed by malonic, citric, acetic and oxalic acids at respectively 18.93, 11.84, 3.61, 2.48 and 1.10 mmol L^{-1} for a Ni concentration of 9.56 mmol L^{-1} . Thus, different LMWCAs of close solubility (Furia, 1973) were transferred into solution, not only the malic and citric acids, identified as the main Ni-bearing species in the plant. A balance on C showed that these organic acids represent 14% of the total C_{org} concentration.

To compare, LMWCAs were also analyzed in the leach liquor of *R. bengalensis* obtained after batch extraction (S/L = 4%, extraction with water during 20 min at 20°C). The main species were malonic and malic acids at 13.18 and 4.13 mmol L^{-1} respectively, as for *A. murale*; low amounts of acetic (0.17 mmol L^{-1}) and oxalic (0.08 mmol L^{-1}) acids were also found for a Ni concentration of 4.43 mmol L^{-1} . The mole ratios (sum of the LMWCAs concentrations)/(Ni concentration) was close to 4 for both plants.

3.4. Calculation of Ni speciation in the leachate

Despite the little knowledge of the composition of the organic matter, calculations have been run in order to improve the understanding of Ni speciation. The values of the concentrations of i) the main cations and ii) the LMWCAs were input into the Chess software, to calculate the composition at pH 5.7 (Table 3). In this system, only dissociation and complexation reactions in the liquid phase are taken into account; these reactions are known to be very fast, therefore the hypothesis of thermodynamic equilibrium is reasonable.

The results give the speciation of Ni at thermodynamic equilibrium: 40% are complexed with malate, 25% with malonate, 17% with citrate (bidentate complex), 7% with oxalate, 4% with malonate (bidentate complex) while 3% are free (Fig. 6).

Other complexes refer to other carboxylate complexes but with different stoichiometries (e.g. Citrate Ni^{4+} , Malate Ni^+ , Malonate Ni , Malonate Ni^+ , Acetate Ni^+ , Oxalate Ni^{2+} , Citrate Ni^+ , Acetate Ni , NiCl^+ , Citrate $\text{H}_2\text{Ni}_2^{4+}$) and some minerals Ni compounds (e.g. $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ and $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$) at very low concentrations (order of magnitude 10^{-10} mM). The speciation calculated for K, Ca and Mg are provided in supplementary materials (S2).

The detailed anionic composition was not input for the calculation of the speciation but anion sensitivity was considered. High concentration in S (SO_4^{2-}), P (PO_4^{3-}) and Cl (Cl^-) (40 mM) were added to the data to observe their behavior regarding Ni speciation. They did not complex with Ni at pH 5.7. Cl was in the Cl^- form at 100%. S was in the SO_4^{2-} form at 86%, the remaining part being complexed by Mg (8%), K (5%) and Ca (2%). P was in the H_2PO_4^- form at 85% and HPO_4^{2-} at

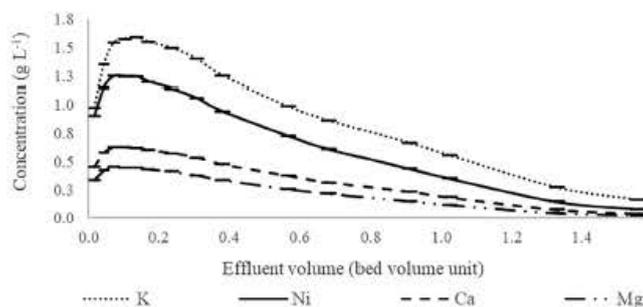


Fig. 3. Evolution of elements concentration (mg L^{-1}) during *A. murale* column leaching.

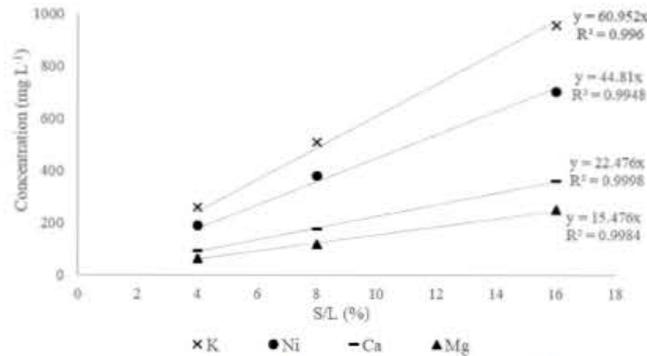


Fig. 4. Concentrations (mg L⁻¹) of K, Ni, Ca, Mg in the leachate against the S/L ratio.

6% the remaining part being complexed by Ca and Mg (6%), Mg (2%) and Ca (1%). Minerals anions did not complex with Ni because their formation constants were lower than Ni carboxylates ones (Martell et al., 1997).

Despite only taking the LMWCAs into account, it is sufficient to explain that almost 100% of Ni is complexed, mainly by three acids. The citrate complex is the most stable (log K = 17.23) (Martell et al., 1997), followed by the malonate complex (log K = 3.90) (Martell et al., 1997) and the malate complex (log K = 3.90) (Martell et al., 1997). Actually, 98% of the citrate in the leach liquor is complexed with Ni against only 20% and 27% for malate and malonate. These results clearly show that Ni is never in the Ni²⁺ form but bound by organic matter.

Results were different for K, Ca and Mg: K was mainly in the K⁺ form (98%) while ca 20% of Ca and Mg were chelated to malate and ca 80% free (supplementary materials S2).

3.5. Is it possible to recover Ni by selective precipitation?

Experiments were performed to assess the possibility of recovering Ni as nickel hydroxide by selective precipitation (section 2.4). No precipitate was obtained, which was consistent with previous results (Barbaroux et al., 2011). In this reference, 14% of Ni vanished from the leachate, but there was no evidence of hydroxide precipitation. Organic matter could have adsorbed Ni while flocculation had been observed.

The experiments were simulated with Ghess, in order to explain the involved processes. The initial composition of the solution is given in Table 3. A pH increase from 2 to 13 was simulated, considering the same equilibria as previously

Table 3
Global leachate concentrations input in Ghess to calculate Ni speciation.

Concentration (mmol L ⁻¹)			
Elements	Carboxylic acid		
K	24.64	Malic acid	18.93
Ni	9.56	Malonic acid	11.84
Ca	6.97	Citric acid	3.61
Mg	7.83	Acetic acid	2.48
Fe	0.02	Oxalic acid	1.10

Results are displayed in Fig. 7, exhibiting the variations of the concentrations of the LMWCAs and of the Ni species: the free form Ni²⁺ was mainly observed at pH lower than 4; from pH 3 to 8, Ni was complexed by citrate and malate, and the precipitation of Ni(OH)_{2s} started from pH 8.5. Results for Ca and Mg are displayed in supplementary S3.

As expected, the Ni(OH)_{2aq} complex was never observed since its formation constant at 25 °C (log K₁ = 12.7485) is very close to the one of Ni(OH)_{2s} (log K₂ = 12.4719), corresponding to the equilibria expressed with Eqs. (4 and 5):



which formation constant is expressed by Eq. (5):

$$K_2 = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_{2aq}]}{[\text{Ni}^{2+}_{aq}] * [\text{OH}^{-}_{aq}]^2} \quad (5)$$

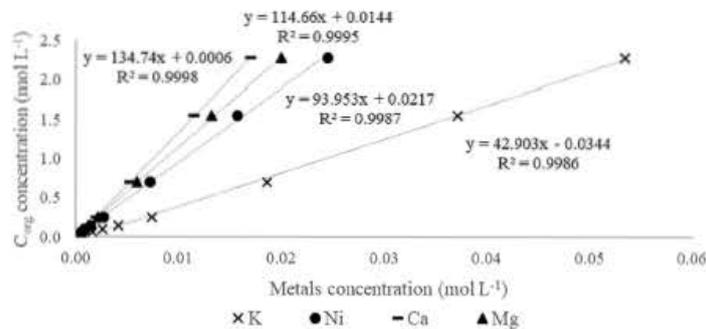


Fig. 5. C_{org} concentration plotting against metals concentration (mol L⁻¹).

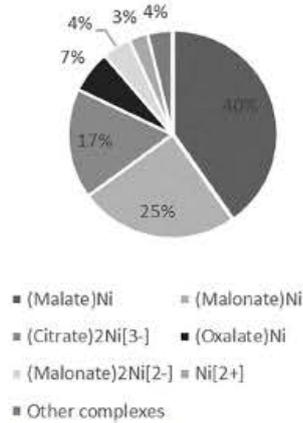


Fig. 6. Ni speciation in global leachate calculated with Chess from data given in Table 2.



which formation constant is expressed by Eq. (7):

$$K_2 = \frac{1}{[\text{Ni}_{\text{aq}}^{2+}] * [\text{OH}_{\text{aq}}^-]^2} \quad (7)$$

These calculated results were not in agreement with experimental data: the precipitation of Ni(OH)₂ was predicted at pH higher than 8.5, but not observed. This difference can be due to kinetic reasons and/or to the presence of another chelating agent of Ni, which has not been identified yet. To support this assumption, simulations were performed, considering the formation of an additional complex.

Assuming that this complex was formed with monodentate ligands (NiL₂), this new reaction following Eq. (8), and its formation constant K₃ were added into the database:



with its formation constant expressed by Eq. (9):

$$K_3 = \frac{[\text{NiL}_{2\text{aq}}]}{[\text{Ni}_{\text{aq}}^{2+}] * [\text{L}_{\text{aq}}^-]^2} \quad (9)$$

The dissociation constant of the ligand was set to pKa = 0.5, to ensure that the ligand was always in the deprotonated form L⁻.

Then, simulations were run with different values of log K₃, considering an excess of ligand compared to Ni ([Ni²⁺] = 10 mM, [L⁻] = 30 mM). The results are shown in Fig. 8, for six values of log K₃ (1, 4, 5, 8, 10, 15). For log K₃ = 1, no NiL₂ is formed and Ni hydroxide precipitation starts from pH 7.5. If log K₃ is increased to 4 and 5, NiL₂ complexation occurs but Ni is not totally complexed

([NiL₂] < 10 mmol L⁻¹) and Ni hydroxide precipitation is slightly shifted to higher pH, respectively 7.8 and 8.0. For log K₃ equal or higher than 8, Ni²⁺ is totally complexed at low pH and Ni hydroxide is significantly shifted to higher pH or even inhibited. In other words, in the presence of a strong chelating agent, the precipitation of Ni(OH)_{2(s)} occurred at higher pH or was prevented. Similar results were obtained by considering a monodentate ligand (to obtain a NiL complex). Therefore, the presence of a strong chelating agent (log K₃ > 8) in the plant leachate could explain that nickel hydroxide did not precipitate by increasing the pH. These results also indicate that such a chelating agent coated on a resin should enable us to recover Ni from the leachate.

4. Conclusion

This contribution has clearly shown that Ni could be extracted from dry hyperaccumulator plants by water leaching at 20 °C. No acid or complexing agent is required. Two contrasted hyperaccumulators (*A. murale* and *R. bengalensis*) belonging to very different families were compared. The highest extraction yield was reached with *A. murale*, because of the more superficial localization of Ni in its tissues. The other main elements (K, Ca, Mg) were also transferred into the solution as well as dissolved organic matter. The characterization of the solution showed that LMWCAs were present. Simulations of speciation at equilibrium indicated that Ni was chelated by these LMWCAs, like in the plant tissues. If Ni was only bound to these acids, it could be recovered by selective precipitation of Ni hydroxide. However, experimentally, precipitation failed, suggesting that Ni could be partly bound to a stronger ligand, the logarithm of the formation constant of the complex being at least equal to 15.

From a scientific point of view, this work has brought a better understanding of the chemical equilibria governing the composition of the leachate, which should be of great help to explore the strategies for Ni recovery in valuable forms. The methodology is quite general and can be applied to a variety of other hyperaccumulators and elements. Considering practical applications, the total chain must be developed in order to assess its global efficiency, cost and environmental impacts that will be compared to the processes involving ashing.

Acknowledgement

This work was supported by the French National Research Agency through the ANR-14-CE-04-0005 Project "Agromine" and by the French ministry of higher education and research. The work is also a contribution to the French National Research Agency through the national "Investissements d'avenir" program (ANR-10-LABX-21 - LABEX RESSOURCES21). The authors are grateful to Pr A. Bani (UAT, Albania) for providing *A. murale*, biomass and to M. Richard Ismane of Monggis village where *R. bengalensis* was sampled, and are debtful to Dr. van der Ent for having created the conditions for the collaboration with Sabah Parks (Malaysia) and to M. Sukaibin Sumail (Sabah Parks, Malaysia) for his continuous support to improve knowledge and applications about

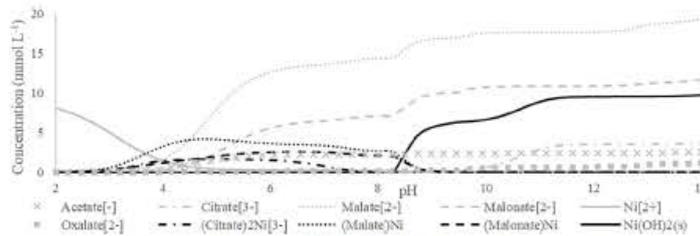


Fig. 7. Modeling of Ni speciation during pH increase simulation (Chess).

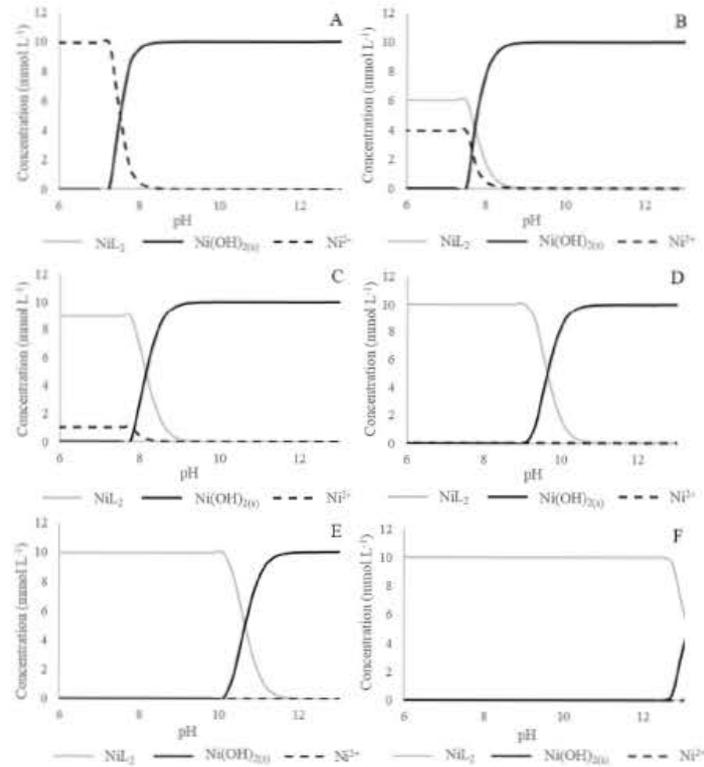


Fig. 8. Ni speciation against NiL_2 formation constant variation.

tropical hyperaccumulator plants. They authors wish to thank the GISFI and the STEVAL platform and technical staff for the pre-processing of the plant biomass.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.024>.

References

- Alves, S., et al., 2011. Nickel speciation in the xylem sap of the hyperaccumulator *Alyssum serpyllifolium* sp. *hustanicum* growing on serpentine soils of Northeast Portugal. *J. Plant Physiol.* 168 (15), 1715–1722.
- Bani, A., et al., 2010. Nickel hyperaccumulation by the species of *Alyssum* and *Thlaspi* (Brassicaceae) from the ultramafic soils of the Balkans. *Bot. Serb.* 34 (1).
- Bani, A., et al., 2013. Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Albania. *Fresenius Environ. Bull.* 22 (6), 1792–1801.
- Bani, A., et al., 2015. Improving the agronomy of *Alyssum murale* for extensive phytomining: a five-year field study. *Int. J. Phytoremediat.* 17 (2), 117–127.
- Barbaroux, R., et al., 2009. Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyperaccumulator plant *Alyssum murale*. *Hydrometallurgy* 100 (1), 10–14.
- Barbaroux, R., et al., 2011. A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*. *Sep. Purif. Technol.* 83, 57–65.
- Barbaroux, R., et al., 2012. A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*. *Sci. Total Environ.* 423, 111–119.
- Braudhurst, C.L., et al., 2004. Nickel localization and response to increasing Ni soil levels in leaves of the Ni hyperaccumulator *Alyssum murale*. *Plant Soil* 265 (1), 225–242.
- Callahan, D.L., et al., 2006. Metal ion ligands in hyperaccumulating plants. *J. Biol. Inorg. Chem.* 11 (1), 2–12.
- Cenofanti, T., et al., 2013. Xylem exudate composition and root-to-shoot nickel

- translocation in *Alyssum* species. *Plant Soil* 373 (1), 99–75.
- Chaney, R.L., et al., 2007. Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. *J. Environ. Qual.* 36 (5), 1429–1443.
- Chaney, R.L., et al., 2018. The long road to developing agronomy/phytomining. In: Van der Ent, A., Echeverria, G., Baker, A.J.M., Morel, J.L. (Eds.), *Agronomy: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*. Springer International Publishing, Cham, pp. 1–17.
- Furia, T.F., 1973. *CRC Handbook of Food Additives*, 1. CRC press.
- Galey, M., et al., 2017. Ultrasonic geoecology of South and Southeast Asia. *Bot. Stud. Int.* 3, 58 (1), 18.
- Grison, C., et al., 2013. *Psychotria douarrei* and *Galinsoga pumila*, novel resources for the plant-based catalytic chemistry. *RSC Adv.* 3 (44), 22340–22345.
- Hauzacht, V., et al., 2017. Effect of upscaling on the quality of ashes obtained from hyperaccumulator biomass to recover Ni by agronomy. *Chem. Eng. Res. Des.* 130, 26–33.
- Hauzacht, V., et al., 2018. Agronomy of hyperaccumulator biomass: study of leaching kinetics of extraction of nickel, magnesium, potassium, phosphorus, iron, and manganese from *Alyssum murale* ashes by sulfuric acid. *Chem. Eng. Res. Des.* 129, 1–11.
- Kersten, W.J., et al., 1980. Nature of nickel complexes in *psychotria douarrei* and other nickel-accumulating plants. *Phytochemistry* 19 (9), 1963–1965.
- Kidd, P., et al., 2015. Agronomic practices for improving gentle remediation of trace element-contaminated soils. *Int. J. Phytoremediat.* 17 (11), 1005–1037.
- Li, Y.-M., et al., 2003. Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. *Plant Soil* 249 (1), 107–115.
- Martell, A., 1997. *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*. (College Station TX).
- McNear Jr., D.H., et al., 2010. The hyperaccumulator *Alyssum murale* uses complexation with nitrogen and oxygen donor ligands for Ni transport and storage. *Phytochemistry* 71 (2–3), 188–200.
- McNear, D.H., et al., 2005. Application of quantitative fluorescence and absorption-edge computed microtomography to image metal compartmentalization in *Alyssum murale*. *Environ. Sci. Technol.* 39 (7), 2210–2218.
- Mentagès-Pelletier, E., et al., 2008. Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: an X-ray spectroscopic study. *Phytochemistry* 69 (8),

- 1695–1709.
- Morel, J.L., 2013. Using Plants to "Micro-Mine". <http://www.inra.fr/en/Scientists-Students/Biomass/All-the-news/Using-plants-to-micro-mine-metals>.
- Morel, J.L., et al., 2018. Conclusions and outlook for agromining. In: Van der Ent, A., Echevarria, G., Baker, A.J.M., Morel, J.L. (Eds.), *Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*. Springer International Publishing, Cham, pp. 309–312.
- Nkrumah, P.N., et al., 2018. Agronomy of 'metal crops' used. In: Van der Ent, A., Echevarria, G., Baker, A.J.M., Morel, J.L. (Eds.), *Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*. Springer International Publishing, Cham, pp. 19–38.
- Simonneau, M.-O., et al., 2018. Processing of bio-ore to products. In: Van der Ent, A., Echevarria, G., Baker, A.J.M., Morel, J.L. (Eds.), *Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*. Springer International Publishing, Cham, pp. 39–51.
- Van der Ent, A., Mulligan, D., 2015. Multi-element concentrations in plant parts and fluids of Malaysian nickel hyperaccumulator plants and some economic and ecological considerations. *J. Chem. Ecol.* 41 (4), 396–408.
- Van der Ent, A., et al., 2015. Agromining: farming for metals in the future? *Environ. Sci. Technol.* 49 (8), 4773–4780.
- Van der Ent, A., et al., 2017a. Nickel biopathways in tropical nickel hyperaccumulating trees from Sabah (Malaysia). *Sci. Rep.* 7, 41861.
- Van der Ent, A., et al., 2017b. *Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*. Springer.
- Van der Lee, J., De Windt, L., 2002. *Chess Tutorial and Cookbook. Updated for Version 3.0. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau, France, Technical Report n LHM/RD/02/13*. <http://chem.geosciences.mines-paristech.fr>.
- Vaughan, J., et al., 2017. Characterisation and hydrometallurgical processing of nickel from tropical agromined bio-ore. *Hydrometallurgy* 169, 346–355.
- Verbruggen, N., et al., 2008. Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytol.* 181 (4), 759–776.
- Zhang, X., et al., 2014. Selection and combustion of Ni-hyperaccumulators for the phytomining process. *Int. J. Phytoremediat.* 16 (10), 1058–1072.
- Zhang, X., et al., 2016. Increasing purity of ammonium nickel sulfate hexahydrate and production sustainability in a nickel phytomining process. *Chem. Eng. Res. Des.* 106, 26–32.

RESUME - Procédés innovants pour la valorisation du nickel directement extrait de plantes hyperaccumulatrices

L'agromine est une filière destinée à valoriser des métaux dispersés dans des sols ou autres matrices, à l'aide de plantes hyperaccumulatrices (HA). La première étape consiste à cultiver ces plantes pour obtenir des rendements élevés en métaux et la seconde, à produire des composés métalliques d'intérêt à partir de la biomasse. L'agromine a surtout été développée pour valoriser le nickel (Ni). Jusqu'à présent, la biomasse était brûlée pour concentrer le métal et éliminer les matières organiques. L'enjeu de cette recherche est de concevoir des procédés de récupération du Ni par extraction directe depuis la biomasse, sans brûler la plante. Il s'agit de comprendre les processus impliqués lors de l'extraction du Ni de la biomasse sèche à l'aide d'un solvant et déterminer les formes chimiques des espèces en solution. A partir de là seront mises en œuvre des opérations de séparation adaptées, pour isoler le Ni sous une forme intéressante pour des applications ultérieures.

Les expériences de lixiviation à l'eau à 20 °C, menées avec deux HA contrastées, ont démontré qu'il était possible de transférer en solution jusqu'à 80% du Ni présent dans les tissus des plantes. Celui-ci est accompagné des ions majeurs et de composés organiques. L'analyse des composés et la modélisation des équilibres chimiques en solution ont montré que le Ni était complexé à plus de 95% par des ligands organiques, acides carboxyliques, porteurs du Ni dans la plante, ainsi que des complexants plus forts. A partir de ces résultats, des procédés de séparation ont été sélectionnés : la précipitation sélective et l'adsorption sur résine complexante. Ils ont permis de récupérer respectivement 75 et plus de 95% du nickel sous forme sulfure ou composé carboxylique. En revanche, la purification à l'aide de décanoate n'a pas permis d'isoler le Ni.

Ainsi, ce travail a permis de mieux comprendre l'extraction du Ni directement à partir de plantes, la spéciation du Ni en solution multiconstituant en présence de ligands organiques, et de valoriser le nickel par des voies jusqu'alors inexplorées avec ce type de matière première.

Mots clefs : *hydrométallurgie, nickel, plantes hyperaccumulatrices, génie des séparations, modélisation des équilibres en solution*

ABSTRACT - Innovative processes for the recovery of nickel, directly extracted from hyperaccumulator plants

Agromining is a chain allowing the recovery of metals dispersed in soils or other matrices, using hyperaccumulator plants (HA). The first step is to grow these plants to achieve high yields of metals and the second to produce metal compounds of interest from the plant biomass. Agromining has mainly been developed to value nickel (Ni). Until now, biomass was burnt to concentrate the metal and remove organic matter. The challenge of this research is to design processes for Ni recovery by direct extraction from biomass, without burning the plant. It will allow a better understanding of the processes involved in the extraction of Ni from dry biomass using a solvent and the determination of the the speciation in the solution. Then, appropriate separation operations will be implemented to isolate the Ni in an interesting form for subsequent applications.

Water leaching experiments, run at 20 °C with two contrasted HAs, demonstrated that up to 80% of Ni could be transferred from the plant tissues to the solution. Ni is accompanied by major ions and organic compounds. The analysis of these compounds and the modeling of the chemical equilibria in solution showed that more than 95% of Ni was complexed by organic ligands, carboxylic acids (Ni carriers in the plant) as well as stronger complexing agents. From these results, separation processes were selected: selective precipitation and adsorption on complexing resin. They made it possible to recover respectively 75 and more than 95% of the nickel in sulphide or carboxylic compound forms. In contrast, purification with decanoate did not isolate the Ni.

Thus, this work has made it possible to better understand the extraction of Ni directly from plants, the speciation of Ni in a multicomponent solution in the presence of organic ligands, and to valorize nickel by ways previously unexplored with this type of material.

Key words: *hydrometallurgy, nickel, hyperaccumulator plants, separation engineering, modeling of solution equilibrium*