



HAL
open science

Étude cinétique des réactions de précipitation et dissolution de la K-Jarosite $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$

Mateus de Souza Buriti

► **To cite this version:**

Mateus de Souza Buriti. Étude cinétique des réactions de précipitation et dissolution de la K-Jarosite $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$. Génie des procédés. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2023. Français. NNT : 2023PAUU3025 . tel-04496977

HAL Id: tel-04496977

<https://theses.hal.science/tel-04496977>

Submitted on 9 Mar 2024

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.

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale des sciences exactes et leurs applications – ED211

Soutenue le 08 décembre 2023

par **Mateus DE SOUZA BURITI**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : Génie des procédés

ÉTUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE PRECIPITATION ET DISSOLUTION DE LA K-JAROSITE [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$]

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- André Luis LOPES MORIYAMA Maître de Conférences / Universidade Federal do Rio Grande do Norte
- Karine BALLERAT BUSSEROLLES Ingénieure de Recherche CNRS HDR / Université Clermont Auvergne

EXAMINATEURS

- Daniel BRITO Professeur des Universités / Université de Pau et des Pays de l'Adour
- Pascale BENEZETH Directrice de Recherche CNRS / Géosciences Environnement Toulouse
- Pierre CEZAC Professeur des Universités / Université de Pau et des Pays de l'Adour

INVITÉS

- Yannick MENARD Ingénieur de Recherche / Dir. unité Déchets Matière première BRGM

DIRECTEURS

- Lidia CASAS MARTINEZ Maître de Conférences / Université de Pau et des Pays de l'Adour



REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers E2S et l'Institut Carnot pour leur soutien financier qui a rendu possible la réalisation de cette thèse.

Je souhaite également adresser mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, Lidia Casas, ainsi qu'à Pierre Cézac, pour la confiance qu'ils ont placée en moi dès mon recrutement. Lidia, je suis très reconnaissant pour ton engagement, pour tes corrections rigoureuses lors de la rédaction, ainsi que pour tes contributions à l'amélioration de ce travail. Pierre, je te remercie d'avoir consacré ton temps précieux pour suivre l'avancement de cette thèse malgré tes lourdes responsabilités professionnelles.

Mes remerciements vont aussi aux membres de mon jury de thèse pour le temps et l'attention qu'ils ont accordés à l'évaluation de mes travaux, ainsi que pour les discussions enrichissantes lors de la soutenance. Je tiens à exprimer ma gratitude envers Madame Karine Ballerat et Monsieur André Moriyama pour avoir accepté d'agir en tant que rapporteurs, ainsi qu'à Madame Pascale Bénézech pour ses précieux conseils sur le texte de la thèse, et à Monsieur Yannick Ménard et Monsieur Daniel Brito pour leur intérêt et leurs remarques pertinentes lors de la soutenance.

Je suis reconnaissant à toute l'équipe du LaTEP et de l'ENSGTI pour leur assistance technique inestimable tout au long de ces trois années de thèse. Un merci particulier à Marc Bagole, Anne-Laure Le Floch, Patricia Capdet, Stéphanie Courtois et Jean-Michel Sorbet pour leur soutien constant. Je tiens également à remercier François Contamine pour nos discussions toujours enrichissantes sur le cinéma et le génie des procédés, ainsi que pour l'honneur d'avoir travaillé avec lui sur les TD de Transfert de Matière. Merci à Franck Castéran pour son accompagnement lors des travaux pratiques que nous avons menés ensemble. Un grand merci à Marion Ducouso pour sa gentillesse quotidienne et sa participation à mes points d'étape. Mes remerciements vont également à Madame Virginie Pellerin pour son assistance avec le MEB et à Madame Marie Pierre Isaure pour son aide avec le DRX. Merci à Marc et Rémy, nos stagiaires, pour avoir partagé l'ICP avec moi à plusieurs reprises.

Je souhaite exprimer ma gratitude à tous mes amis du laboratoire pour leur patience, leurs conseils et les moments partagés ensemble en France, que ce soit autour d'un repas, lors de sorties, de soirées et de pauses café. Un merci tout particulier à Sonia, Alix, Malik, Perla, Amina, Salaheddine, Jean, Régis, ainsi qu'à Oriane, Lorène, Simon, Lucas, Svetan et Thibault. Mes remerciements vont également à ma famille brésilienne en France, je pourrais écrire un livre seulement en vous remerciant, je vais juste citer vos noms pour dire que j'apporterai dans mon cœur les moments passés ensemble. Pedro, Matheus Cruz, Jefferson, Giovanna, Cassie, Carol, Arthur, Jessyka, Fernanda, Alexandre (Pink), Gabriel Bastos, João Vinícius, Marina, Heitor, Roberta, Gabriel Cardoso, Pedro Moura, Raphael, Aline, Paulo, Felipe, Bhanca, Anna, Isabella, Giberto, José, Gustavo, João Torres, Victor, Camilla et Theo, merci beaucoup ! Je tiens également à remercier mes amis Gustavo et Kévin pour les moments partagés ensemble, en particulier au Festival de Cannes avec Gustavo. Merci à mes amis brésiliens qui se trouvent au Brésil et qui ont été une partie intégrante de mon histoire, même à distance. Un merci très spécial à Luiz pour son soutien tout au long de ces trois années de thèse, tous les appels, sa patience et sa compréhension, tu as été très important pour moi.

Je voudrais remercier spécialement Marie Poulain pour tous les moments que nous avons passé ensemble, tous les moments que tu m'as aidé avec des idées, avec l'ICP, le DRX, les manips et les problèmes techniques. Tu es une force de la nature, ton intelligence et la facilité avec laquelle tu raisones les problèmes sont remarquables. Mais surtout, je te remercie pour notre amitié, je garderai nos souvenirs toute ma vie !

Je tiens à remercier l'UFRN, l'ENSGTI et l'USP, ainsi que leurs corps enseignants, pour les connaissances acquises au sein de ces institutions. Mes remerciements vont également à l'État brésilien et au peuple brésilien pour son soutien financier continu à mes études et à mes recherches. Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude envers l'État français pour son accueil et son soutien financier à mes recherches.

La thèse a été réalisée au cours de trois années de travail acharné, au cours desquelles de nombreuses personnes m'ont aidé. Cependant, la thèse a rencontré un être humain "presque" prêt grâce aux personnes que je remercie ci-dessous en portugais, elles sont la base de tout, de ma formation en tant que citoyen et professionnel.

Aos meus pais, Angela e Dinarte, obrigado por terem me dado o suporte necessário para que eu pudesse caminhar com minhas próprias pernas e pelos sacrifícios feitos durante esses 28 anos, tenho muito orgulho de ser filho de vocês e de vocês serem quem são. Cada dia longe de casa foi sentido com muita dor, que esse tempo "perdido" tenha valido a pena. Amo vocês para sempre. Dedico esta tese a vocês.

À minha irmã Juliana, tenho muito orgulho de ser seu irmão, de ter tido a oportunidade de crescer com você durante sua infância e visto seu desenvolvimento para se tornar quem é, obrigado pelo suporte nos momentos difíceis, amo você. Aos meus avós, Livramento, Pedro, Eunice e Hermes, e às minhas tias, tios, primas e primos, obrigado pela infância feliz que vocês me proporcionaram e pela rede de apoio que vocês ofertaram aos meus pais para que eles pudessem nos criar. Gostaria de agradecer especialmente Tia Ana e Deia, pela presença, carinho e amor nesses anos de vida, pelo suporte educacional e o suporte para mainha.

Obrigado a Deus, pela graça da vida e por ter me dado saúde, discernimento, paciência e força de vontade durante esses três anos para que eu pudesse chegar ao seu final com êxito.

RÉSUMÉ DE THÈSE

La transition énergétique menée par l'Union Européenne (UE) visant la réduction des effets du réchauffement climatique a conduit à l'augmentation du besoin de métaux critiques utilisés dans les technologies moins polluantes. Parmi ces métaux en risque d'approvisionnement, le cobalt est l'un des plus importants pour l'industrie française. Le cobalt est présent à faible teneur dans les roches et sa récupération nécessite souvent de procédés hydrométallurgiques. Pour faire face aux défis de la pénurie de cobalt dans les secteurs de l'énergie et de l'exploitation minière, des nouvelles sources minières et des nouveaux procédés sont étudiés pour améliorer la récupération de ce métal. Une source alternative de cobalt, la pyrite cobaltifère, suscite de l'intérêt depuis des nombreuses années. Le procédé de biolixiviation est utilisé pour récupérer le cobalt à partir de la pyrite. Toutefois, pendant le procédé et grâce aux conditions favorables d'acidité, de la présence de fer et de sulfate, un nouveau solide appelé jarosite se forme, pouvant impacter le rendement d'extraction du métal souhaité. Par conséquent, il est essentiel d'acquérir des données cinétiques pour comprendre et contrôler la précipitation de la jarosite et, dans un sens plus large, sa dissolution dans des conditions présentes dans des procédés industriels ou dans l'environnement. Ainsi, l'acquisition de données cinétiques et l'étude des effets des paramètres sont primordiales pour une maîtrise de ces procédés industriels et du devenir de ce minerai dans l'environnement. Cependant, de telles données, bien que très importantes, restent rares dans la littérature, notamment dans les conditions ambiantes, car les taux cinétiques sont lents. Dans ce travail, des données cinétiques ont été acquises par des expériences de dissolution et de précipitation de la K-jarosite. Dans l'étude de dissolution, la K-jarosite a été dissoute dans une solution d'acide sulfurique à différents pH, températures et rapports solide-liquide. Les résultats ont montré que l'utilisation des températures plus élevées et d'un pH plus bas augmente les taux cinétiques de dissolution. Des rapports solide-liquide plus faibles ont entraîné une légère augmentation des taux de dissolution, néanmoins, leur influence était moins significative par rapport aux autres variables étudiées. Trois modèles différents ont été utilisés pour ajuster les données cinétiques. Les modèles dérivative (DVKM), et de Noyes-Whitney (NWKM) représentent bien l'effet des paramètres étudiés. Cependant, seul le modèle du Cœur Rétrécissant (SCKM) a permis d'obtenir une équation cinétique décrivant le processus de dissolution. Les énergies d'activation élevées trouvées avec les modèles et l'équation d'Arrhenius ont mis en évidence une forte dépendance de la dissolution par rapport à la température. En ce qui concerne la précipitation, trois étapes principales ont été observées : une précipitation instantanée, suivie d'une dissolution et ensuite une reprécipitation. Des paramètres

tels que la concentration initiale des ions, l'agitation et l'ensemencement ont été analysés à température ambiante pour observer leurs effets sur la précipitation de la K-jarosite. L'effet du changement de température a également été étudié pour déterminer les taux cinétiques de la précipitation et son énergie d'activation. Ce travail montre que l'augmentation du rapport des concentrations de K/Fe augmente la vitesse de la réaction et le rendement de la K-jarosite précipitée. Bien que l'agitation et l'ensemencement aient eu moins d'influence sur la cinétique à température ambiante, l'augmentation de la température a considérablement accéléré la vitesse de réaction et une énergie d'activation a été trouvée. Les données obtenues dans cette thèse ont été discutées et comparées avec celles de la littérature et permettront une meilleure compréhension de la cinétique de formation et de la dissolution de la jarosite dans les systèmes naturels ou industriels.

Mots-clés : Cinétique ; Jarosite ; Précipitation ; Dissolution.

ABSTRACT

The energy transition led by the European Union (EU) to reduce the effects of global warming has led to an increased need for critical metals used in less polluting technologies. Among these metals at risk of supply, cobalt is one of the most important for French industry. Cobalt is present at low degree ores and its recovery often requires hydrometallurgical processes. Improving these processes is key to meeting challenges of cobalt scarcity in the energy and mining sectors, hence new mining sources and new processes are being studied to improve the recovery of this metal. An alternative source of cobalt, cobaltiferous pyrite, has been of interest for many years. The bioleaching process is used to recover cobalt from pyrite. However, during the process and thanks to the favorable conditions of acidity, the presence of iron and sulphate, a new solid called jarosite is formed, potentially impacting the extraction yield of the desired metal. Therefore, it is essential to acquire kinetic data to understand and control the precipitation of jarosite and, in a broader sense, its dissolution under conditions close to industrial processes or the environment. Thus, the acquisition of kinetic data and the study of the parameters are essential for perfect control of these industrial processes and the fate of this ore in the environment. However, such data, although very important, remain scarce in the literature, especially under ambient conditions, because kinetic rates are slow. In this work, kinetic data were acquired by dissolution and precipitation experiments of K-jarosite. In the dissolution study, K-jarosite was dissolved in sulfuric acid solution at different pH, temperatures and solid-to-liquid ratios. The results showed that the use of higher temperatures and lower pH increases the kinetic rates of dissolution. Lower solid-to-liquid ratios increased rates slightly, but had less impact than the other variables. Three different models were used to fit the kinetic data. The derivative (DVKM) and Noyes-Whitney (NWKM) models describe well the effect of the parameters studied. However, only Shrinking Core (SCKM) provided a kinetic equation describing the dissolution process. The high activation energies found with the models showed the strong dependence of dissolution on temperature. In terms of precipitation, three main steps were observed: instantaneous precipitation, followed by dissolution, and then reprecipitation. Parameters such as initial ion concentration ratio, agitation, and seeding were analyzed at room temperature to observe their effects on K-jarosite precipitation. The impact of temperature variation was also investigated to determine the kinetic rates of precipitation and its activation energy. This study demonstrates that an increase in the K/Fe concentration ratio leads to higher reaction rates and greater yields of precipitated K-jarosite. While stirring and seeding had a lesser impact on kinetics at room temperature, raising the temperature

significantly accelerated the reaction rate and an activation energy was found. The data obtained in this thesis are discussed and compared to those found on literature and will allow a better understanding of the kinetics of formation and dissolution of jarosite in natural or industrial systems.

Keywords: Kinetics; Jarosite; Precipitation; Dissolution.

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1. Usages mondiaux du cobalt en 2019 selon Darton Commodities (BRGM, 2021).
- Figure 1.2. Chronologie de la production et du prix de cobalt (Dias et al., 2018).
- Figure 1.3. Prix du cobalt depuis 2019 (*Trading Economics*, 2023).
- Figure 1.4. Véhicules électriques vendus en Europe entre 2011 et 2017 (Dias et al., 2018). BEV concerne les véhicules à batterie électrique et PHEV un véhicule hybride.
- Figure 1.5. Les évolutions de la demande de cobalt en 2030 et en 2050 (Bobba et al., 2020).
- Figure 1.6. Carte de prédiction du potentiel des minerais de cobalt (Dias et al., 2018).
- Figure 1.7. Positionnement de la criticité du cobalt en France (BRGM, 2021).
- Figure 1.8. Influence de la source de nitrogène dans la cinétique de dissolution du cobalt (Morin et D'Hugues, 2007).
- Figure 1.9. Les solubilités de Co, Cu, Ni et Fe versus pH dans une solution de biolixiviation neutralisée par $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- Figure 2.1. Représentation du protocole de précipitation (adapté de Lewis et al., 2015).
- Figure 2.2. Le paradigme de la recherche sur la précipitation aqueuse (adapté de Demopoulos, 2009)
- Figure 2.3. Les changements de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la taille (Mullin, 1997).
- Figure 2.4. Les régimes de précipitation en fonction du taux de sursaturation (Demopoulos, 2009)
- Figure 2.5. Les procédés de dissolution-recristallisation (Blesa et Matijevic, 1989).
- Figure 2.6. Diagramme énergie vs. coordonnée d'une réaction quelconque.
- Figure 2.7. Comportement différent des particules solides en réaction (adapté de Levenspiel, 2000).
- Figure 3.1. Structure de la jarosite (a) cellule unitaire, (b) structure cristalline de sulfate tétraédrique et FeO_6 octaèdre, (c) schème des couches de coordination octaèdre Fe-O, (d) jarosite (Eftekhari, 2020 ; Xu, 2010)
- Figure 3.2. Courbes de dissolution de la K-jarosite pour (a) Baron and Palmer (1996) et (b) Smith et al. (2006).
- Figure 3.3. Courbes de dissolution de la K-jarosite selon Welch et al. (2008) à pH 3 en utilisant (a) HCl et (b) H_2SO_4 .
- Figure 3.4. Variation du taux de vitesse ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$) de dissolution de K-jarosite avec le pH à température ambiante (20-25 °C).

Figure 3.5. MEB de la jarosite synthétique anhydrique (a) par Smith et al. (2006) et naturelle euhédrique (b) par Welch et al. (2005).

Figure 3.6. Chrome-jarosites synthétisés par Reyes et al. (2016).

Figure 4.1. Appareillage de synthèse utilisé.

Figure 4.2. Pilote expérimental utilisé lors des expériences.

Figure 4.3. Images MEB montrant des particules de K-jarosite synthétisée. a) Agrandissement 50x b) Agrandissement 10000x.

Figure 4.4. Diffractogramme de diffraction des rayons X de la jarosite synthétisée comparée avec le diffractogramme de la jarosite.

Figure 4.5. (a) Concentrations de K^+ et Fe^{3+} dans l'expérience de dissolution avec une solution initiale à pH 2 ($H_2SO_4 = 0,006 \text{ mol/kg}$), température ambiante (23 °C) et de concentration initiale de 1g de jarosite/kg de solution.

Figure 4.5. (b) Évolution dans le temps des rapports molaires des éléments (Fe/K) pendant la dissolution.

Figure 4.6. Image MEB après 45 jours de dissolution à pH 2 dans un milieu d'acide sulfurique.

Figure 4.7. (a) Concentrations de K^+ et Fe^{3+} au fil du temps dans l'expérience de dissolution avec une solution initiale à pH 1,00 ($H_2SO_4 = 0,07 \text{ mol/kg}$) à température ambiante (23 °C) et concentration initiale de 1g de K-jarosite/kg de solution.

Figure 4.7. (b) Évolution dans le temps du rapport molaire des éléments (Fe/K) pendant la dissolution.

Figure 4.8. (a) et (c) Concentrations de K^+ et Fe^{3+} au cours du temps dans l'expérience de dissolution [solution initiale pH 2 ($H_2SO_4 = 0,006 \text{ mol/kg}$)] à 50 et 70 °C, respectivement. (b) et (d) Évolution dans le temps du rapport molaire des éléments (Fe/K) au cours de la dissolution à 50 et 70 °C, respectivement.

Figure 4.9. Données de dissolution de K-jarosite utilisant PHREEQC et la base de données Thermoddem.dat (version 2017). (a) Effet de la température sur la solubilité (b) Effet de la température sur les indices de saturation.

Figure 4.10. Données de dissolution de K-jarosite utilisant PHREEQC et la base de données Thermoddem.dat (version 2017). (a) Effet du pH sur la solubilité (b) Effet du pH sur les indices de saturation.

Figure 4.11. Graphique tracé pour déterminer le pseudo-ordre de réaction (n) pour l'acidité à pH 1 et 2 et à température constante (23 °C) pour les deux rapports solide/liquide : (a) 0,4 et (b) 1,0 g de K-jarosite/kg de solution.

Figure 4.12. Linéarisation de l'équation d'Arrhenius tracée pour déterminer l'énergie d'activation à pH 1 à partir des données présentées dans le tableau 4.2 avec la méthode DVKM.

Figure 4.13. Courbe de linéarisation d'Arrhenius utilisée pour déterminer l'énergie d'activation à pH 1 à partir des données présentées dans le tableau 4.4 en utilisant NWKM.

Figure 4.14. Courbes de conversion de la dissolution des éléments obtenues en utilisant l'Eq. 2.23 et les données des expériences à température ambiante et à (a) pH 2 et (b) pH 1.

Figure 4.15. (a) Courbe concentration-temps obtenue à partir de la dissolution dans des conditions acides (pH 1/ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,07 \text{ mol/kg}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, 0,4 g de K-jarosite/kg de solution et $\text{RPM} = 600 \text{ min}^{-1}$). (b) Détermination de l'étape de contrôle de la dissolution.

Figure 4.16. Traçage pour la détermination de l'ordre de la réaction (n) pour la période de conversion progressive et pour la période d'induction. (a) K et (b) t_{ind} .

Figure 4.17. Détermination de l'énergie d'activation (E_a) à partir de la linéarisation de l'équation d'Arrhenius pour l'étape de conversion progressive lors de la dissolution de la K-jarosite.

Figure 4.18. Détermination de l'énergie d'activation (E_a) à partir de la linéarisation de l'équation d'Arrhenius pour l'étape du temps d'induction lors de la dissolution de K-jarosite.

Figure 4.19. Comparaison de la prédiction SCKM avec des données expérimentales. (a) $23 \text{ }^\circ\text{C}$ et pH 2, (b) $23 \text{ }^\circ\text{C}$ et pH 1, (c) $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et pH 1, (d) $70 \text{ }^\circ\text{C}$ et pH 1. (Ligne noire – modèle ; cercles colorés - données expérimentales, inclus répétitions).

Figure 5.1. Schéma du dispositif expérimental conçu. a) Vue de face : 1. Bain cryothermostat (Lauda Proline RP855); 2. Bouteilles en verre ; 3. Bac d'eau ; 4. Agitateur multi-positions (VELP Scientifica); b) Vue supérieure du bac d'eau.

Figure 5.2. Types de protocole de mélange des réactifs.

Figure 5.3. Largeur à mi-hauteur (FWHM).

Figure 5.4. Étape de nucléation instantanée.

Figure 5.5. Étape de dissolution.

Figure 5.6. Étape de re-précipitation.

Figure 5.7. Effet du rapport de concentration initiale (K/Fe) sur les courbes de précipitation.

Figure 5.8. Effet du rapport de concentration initiale (K/Fe) focalisé sur les premières heures dans les courbes de précipitation à température ambiante.

Figure 5.9. Effet de l'agitation sur les courbes de précipitation à température ambiante.

Figure 5.10. Effet de l'ensemencement sur les courbes de précipitation à température ambiante.

Figure 5.11. Effet de la température sur les courbes de précipitation à rapport molaire K/Fe de 1,55.

Figure 5.12. Effet de la température focalisé sur les premières heures dans les courbes de précipitation à rapport molaire K/Fe de 1,55.

Figure 5.13. Comparaison des diffractogrammes pour l'expérience à différentes températures et différents rapport K/Fe : (a) 1,55 et (b) 1,11.

Figure 5.14. Images MEB lors de l'augmentation de la température avec un agrandissement de 1000x, 5000x, 10000x, 50000x, respectivement, pour un rapport K/Fe de 1,11. (a) 23 °C, (b) 35 °C, (c) 50 °C et (d) 70 °C.

Figure 5.15. Images MEB lors de l'augmentation de la température avec un agrandissement de 1000x, 5000x, 20000x, 50000x respectivement pour un rapport K/Fe de 1,55. (a) 23 °C, (b) 35 °C, (c) 50 °C et (d) 70 °C.

Figure 5.16. Graphique tracé pour déterminer le pseudo-ordre de réaction (n) selon le rapport de concentration initiale K/Fe à température ambiante.

Figure 5.17. Linéarisation de l'équation d'Arrhenius tracée pour déterminer l'énergie d'activation de la précipitation à partir du tableau 5.6.

LISTE DES FIGURES EN ANNEXE

Figure A.4.1. Dosage de la pureté de KOH solide.

Figure A.4.2. Quantité de N₂ adsorbée versus la pression relative.

Figure A.4.3. Calcul de la pente et de l'interception en utilisant l'équation A.4.4 échantillon 1.

Figure A.4.4. Courbes d'étalonnage des expériences de dissolution pour (a) le fer et (b) le potassium.

Figure A.4.5. Schéma du réacteur.

Figure A.4.6. Données de l'expérience pH 2 / 23 °C / 1,0 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.7. Données de l'expérience pH 2 / 23 °C / 1,0 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.8. Données de l'expérience pH 2 / 23 °C / 0,4 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.9. Données de l'expérience pH 1 / 23 °C / 1,0 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.10. Données de l'expérience pH 1 / 23 °C / 0,4 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.11. Données de l'expérience pH 1 / 50 °C / 0,4 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.12. Données de l'expérience pH 1 / 50 °C / 0,4 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.13. Données de l'expérience pH 1 / 70 °C / 0,4 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.14. Données de l'expérience pH 1 / 70 °C / 0,4 g de K-jarosite/kg solution modélisées avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

Figure A.4.15. Résultats expérimentaux à pH 2 / 70 °C / 0,4 g de K-jarosite/kg de solution. (a) expérience 1 et (b) expérience 2.

Figure A.4.16. Résultats expérimentaux à pH 2 / 50 °C / 0,4 g de K-jarosite/kg de solution. (a) expérience 1 et (b) expérience 2.

Figure A.4.17. DRX de la K-jarosite synthétisée et utilisée pour la dissolution.

Figure A.4.18. DRX de la K-jarosite dissoute à pH 2 et 70 °C.

Figure A.5.1. (a) Bain thermostaté Lauda, (b) Bac d'eau, agitateur multiposte et bouteilles utilisées pour les réactions de précipitations.

Figure A.5.2. Courbe d'étalonnage des expériences de précipitation pour le fer.

Figure A.5.3. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,78, 23 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.4. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 23 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.5. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,16, 23 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.6. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 23 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.7. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 23 °C et 200 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.8. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 23 °C et 200 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.9. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 23 °C, 600 rpm avec ensemencement. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.10. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 35 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.11. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 50 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.12. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 70 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.13. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 35 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.14. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 50 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.15. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 70 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

Figure A.5.16. Image MEB de l'expérience 2 à rapport K/Fe 1,11 et 70 °C. Agrandissement de (a) 5000x et (b) 10000x.

Figure A.5.17. Comparaison des graphiques pour les deux rapports à différentes températures a) 23 °C, b) 35 °C, c) 50 °C et d) 70 °C.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1. Constantes de solubilité des jarosites trouvées dans la littérature.

Tableau 3.2. Données cinétiques (log r) de la dissolution de la jarosite.

Tableau 3.3. Littérature utilisant le modèle du cœur rétrécissant pour décrire la dissolution de composés de type jarosite.

Tableau 4.1. Formule chimique déterminée en utilisant la formule fournie par Kubisz (1970).

Tableau 4.2. Taux de dissolution de la K-jarosite utilisant la méthode cinétique de la dérivée DVKM (cette étude et littérature).

Tableau 4.3. Paramètres de la linéarisation de la dépendance des constantes de vitesse par rapport à la concentration d'acide et au rapport solide-liquide.

Tableau 4.4. Paramètres génériques pour la détermination des taux cinétiques de Noyes-Whitney avec la méthode de Noyes-Whitney avec la méthode des taux intégrés.

Tableau 4.5. Taux de dissolution de la K-jarosite utilisant NWKM (cette étude et littérature).

Tableau 4.6. Valeurs des paramètres calculées à partir du SCKM.

Tableau 4.7. Taux de libération de Fe par le SCKM (cette étude et littérature).

Tableau 5.1. Effet des concentrations initiales sur la cristallinité.

Tableau 5.2. Effet de la vitesse d'agitation sur la cristallinité.

Tableau 5.3 Effet de l'ensemencement sur la cristallinité.

Tableau 5.4 Effet de la température sur la cristallinité.

Tableau 5.5 Taux initiaux de la précipitation de la K-jarosite utilisant la méthode cinétique de la dérivée (DVKM).

Tableau 5.6. Constantes des taux de précipitation selon la température de réaction.

Tableau A.4.1. Valeurs de surface BET de la jarosite disponibles dans la littérature.

NOMENCLATURE

a Activité chimique

A_e Facteur pré-exponentiel du taux d'un procédé

a_{H_2O} Activité de l'eau

b Coefficient stœchiométrique dans le modèle SCKM

C Concentration en molalité

C_o Rapport solide-liquide en g de K-jarosite/kg de solution

C_p capacité calorifique (J/K)

D Coefficient de diffusion moléculaire (m^2/min)

d_0 Diamètre de particule (μm)

D_e Coefficient de diffusion effectif des pores (m^2/min)

D_{AB} Diffusivité de l'espèce A dans un milieu B (m^2/s)

E_a Énergie d'activation (kJ/mol)

f Fugacité

f_{max} Hauteur maximale du pic

G Énergie de Gibbs (J)

$g(\Delta rG)$ Fonction de l'affinité chimique

ΔG_f° Énergie libre de Gibbs de formation (J)

G_s Énergie libre de la surface en excès (J)

G_v Énergie libre du volume en excès (J)

H Enthalpie (kJ/mol)

h_m Coefficient de transfert de matière (m/s)

K Constante de taux cinétique

k Facteur de forme dans l'équation de Scherrer

K_- Constante cinétique de la réaction inverse

K_+ Constante cinétique de la réaction directe

K_{ind} Facteur de fréquence de collisions dans le SCKM pour le temps d'induction

K_{pro} Facteur de fréquence de collisions dans le SCKM pour le temps de progression

K_{ps} Produit des coefficients d'activités à l'équilibre, constante d'équilibre

ΔG_{max} Énergie libre de Gibbs maximum lorsque le rayon est critique

ΔG_v Différence de potentiel chimique par molécule ajoutée

m Masse

n Dépendance de la réaction par une ordre

\dot{N}_A Flux molaire de l'espèce A (mol/s)

P Pression

p Dépendance du temps d'induction en relation à l'acidité

PIA Produit ionique des activités

pKa Constante d'acidité

R Constante universelle des gaz (J/mol K)

r Vitesse de la réaction

$Rapp\ K/Fe$ Rapport de la quantité des ions de K et Fe dans l'étude de la précipitation (Chapitre 5)

$Rapp.\ Fe/K$ Rapport stœchiométrique de Fe et K dans la structure du solide (Chapitre 4)

r_{cr} Rayon critique

RPM Vitesse d'agitation

S Entropie (J/K)

T Température (°C)

t temps

$t_{crystallite}$ Taille de cristallites du solide

t_{pro} Temps de la période progressive de la réaction dans le SCKM

TC Théorie des Collisions

t_{ind} temps d'induction

TST Théorie de l'État Transitoire

V Volume

X Conversion

e Distance (m)

Δ Variation

Ω Taux de sursaturation pour un seul composant

Ω_m Taux de sursaturation pour un système multi-constituant

$FWHM$ La largeur à mi-hauteur

n Nombre de mol

v Stœchiométrie

x Fraction molal

α Nombre stœchiométrique moyen de Temkin

β Ordre de la réaction de l'affinité chimique

γ Coefficient d'activité

γ_s Énergie libre interfacial
 θ L'angle associé au pic étudié
 λ Longueur d'onde des rayons X
 μ Potentiel chimique
 σ Paramètre de correction de l'affinité chimique

SUBSCRIPT/SUPERSCRIPT

f° Propriété standard de formation
 ∞ Phase loin de l'équilibre
cr critique
eq État à l'équilibre
homo Homogène
 i Composant

ABRÉVIATIONS

AR Acidité Retenue
ATG Analyse Thermogravimétrique
BET Méthode de Brunauer-Emmet-Teller
BEV Véhicule à batterie électrique
BRGM Bureau des Recherches Géologiques et Minières
C3v Symétrie Pyramide Trigonal
COMES Comité pour les Métaux Stratégiques
CSTR Réacteur Parfaitement Mélangé
DMA Drainage Acide Minier
DRA Drainage Rocheux Acide
DRX Diffraction à Rayons X
DVKM Modèle Cinétique de la Dérivée
FBRM Focused Beam Reflectant Measurement
ICP-MS ICP couplé à un spectromètre de masse
ICP-OES Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif
IPREM Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux
KCC Kasese Cobalt Company

MEB Microscopie Électronique à Balayage
MES Tampon Acide 2-(N-morpholino)éthanosulfonique
MET Microscopie Électronique en Transmission
MFA Microscopie à Force Atomique
NWKM Modèle Cinétique de Noyes-Whitney
ONU Organisation des Nations Unis
PHEV Véhicule Hybride
PTFE Polytetrafluoroethylene
RDC République Démocratique du Congo
RF Radiofréquence
SCKM Modèle Cinétique du Cœur Rétrécissant
SSA Spectrométrie d'Absorption Atomique
Td Symétrie Tétraèdre
T-O-T Structure Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique
Tris Tampon Tris(hydroxyméthyl)aminométhane
UE Union Européenne
USGS United States Geological Survey

TABLE DE MATIÈRES

Introduction	1
1. Chapitre 1. Contexte de la thèse.....	7
1.1. L'environnement et les métaux critiques.....	9
1.1.1. Le cobalt.....	11
1.1.2. La demande de cobalt en France.....	17
1.2. L'industrie métallurgique.....	18
1.3. Le procédé de récupération de cobalt à partir de la pyrite cobaltifère	20
1.3.1. L'étape de biolixiviation.....	22
1.3.2. Les étapes postérieures à la biolixiviation.....	25
1.3.3. La problématique de la biolixiviation.....	26
1.4. Objectifs de la thèse.....	27
1.4.1. Objectif général.....	27
1.4.2. Objectifs spécifiques.....	28
2. Chapitre 2. Étude bibliographique de la thermodynamique et cinétique des systèmes solide-liquide.....	31
2.1. Thermodynamique.....	33
2.2. La dissolution et la précipitation.....	36
2.2.1. La dissolution.....	36
2.2.2. La précipitation.....	37
2.2.2.1. <i>La nucléation.....</i>	<i>39</i>
2.2.2.2. <i>La croissance.....</i>	<i>41</i>
2.2.2.3. <i>L'agglomération.....</i>	<i>41</i>
2.2.2.4. <i>L'ensemencement.....</i>	<i>42</i>
2.2.2.5. <i>La règle de Stranski et le mûrissement d'Ostwald.....</i>	<i>42</i>
2.3. Paramètres opératoires influençant les phénomènes.....	43
2.3.1. pH.....	43
2.3.2. Température.....	43
2.3.3. Agitation.....	44
2.3.4. Surface de contact des particules.....	44
2.3.5. Rapport solide-liquide.....	44
2.3.6. Microorganismes.....	45
2.3.7. Potentiel redox.....	45

2.3.8.	Écoulement du fluide.....	45
2.3.9.	Effets de la matrice des solutions.....	46
2.3.10.	Effets de impuretés dans le solide.....	46
2.3.11.	Taille de particules.....	46
2.3.12.	Nature du soluté et du solvant.....	47
2.3.13.	Pression.....	47
2.3.14.	Agents complexants.....	47
2.4.	Cinétiques de dissolution et précipitation.....	47
2.4.1.	Le transfert de matière.....	48
2.4.2.	Modèle global de la cinétique de la réaction.....	50
2.4.3.	Modèle cinétique de Noyes et Whitney.....	51
2.4.4.	Modèle de la théorie de l'état transitoire.....	52
2.4.5.	Modèle du cœur rétrécissant.....	55
2.4.6.	D'autres modèles.....	59
3.	Chapitre 3. Étude bibliographique de la cinétique et thermodynamique de dissolution/précipitation de la jarosite.....	61
3.1.	La jarosite et sa structure.....	63
3.2.	La jarosite dans l'environnement terrestre.....	64
3.3.	La jarosite dans l'environnement martien.....	66
3.4.	La stabilité de la jarosite et ses transformations.....	68
3.5.	La thermodynamique de la jarosite.....	68
3.6.	Les cinétiques de dissolution.....	77
3.6.1.	Cinétique dans des milieux environnementaux.....	77
3.6.2.	Cinétiques de dissolution dans des milieux industriels.....	83
3.6.3.	Les jarosite employés dans les procédés.....	91
3.6.3.1.	<i>Jarosites synthétiques.....</i>	<i>91</i>
3.6.3.2.	<i>Jarosites naturelles.....</i>	<i>92</i>
3.7.	Les cinétiques de précipitation.....	93
3.8.	Les analyses solides des particules de jarosite.....	98
3.9.	Conclusion, défis et perspectives.....	100
4.	Chapitre 4. Résultats expérimentaux de la dissolution de la K-jarosite.....	103
4.1.	Introduction.....	105
4.2.	Matériaux et méthodes.....	106
4.2.1.	Réactifs et solvants.....	106

4.2.2.	Synthèse de la K-jarosite.....	106
4.2.3.	Caractérisation de la K-jarosite.....	107
4.2.3.1.	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	107
4.2.3.2.	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	108
4.2.3.3.	<i>Méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET)</i>	108
4.2.3.4.	<i>Composition chimique</i>	109
4.2.4.	Méthode de contrôle de la dissolution/précipitation	109
4.2.4.1.	<i>ICP-OES (Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif)</i>	110
4.2.5.	Pilote expérimentale.....	112
4.2.6.	Démarche expérimentale.....	113
4.3.	Résultats.....	116
4.3.1.	Analyse du solide synthétisé.....	116
4.3.2.	Dissolution à température ambiante.....	118
4.3.3.	Dissolution à des températures plus élevées.....	121
4.3.4.	Simulation en PHREEQC.....	123
4.3.5.	Modélisation de la cinétique de dissolution.....	126
4.3.5.1.	<i>La méthode cinétique de la dérivée (DVKM)</i>	127
4.3.5.2.	<i>Le modèle cinétique de Noyes-Whitney (NWKM)</i>	132
4.3.5.3.	<i>Le modèle cinétique du cœur rétrécissant (SCKM)</i>	134
4.4.	Conclusions.....	145
5.	Chapitre 5. Résultats expérimentaux de la précipitation de la K-jarosite.....	147
5.1.	Introduction.....	149
5.2.	Matériaux et méthodes.....	150
5.2.1.	Réactifs et solvants.....	150
5.2.2.	Le pilote expérimentale.....	150
5.2.3.	Choix des réactifs.....	151
5.2.4.	Choix du procédé de mélange des réactifs.....	152
5.2.5.	Démarche expérimentale.....	153
5.2.6.	Caractérisation de la phase aqueuse.....	156
5.2.7.	Caractérisation de la K-jarosite précipitée.....	157
5.3.	Résultats.....	158
5.3.1.	Étapes de précipitation de la K-jarosite.....	158
5.3.1.1.	<i>Nucléation instantanée</i>	158

5.3.1.2.	<i>Dissolution</i>	159
5.3.1.3.	<i>Reprécipitation</i>	160
5.3.2.	Effet du rapport de concentration initiale.....	161
5.3.2.1.	<i>Effet du rapport de concentration sur la cristallinité</i>	163
5.3.3.	Effet de l'agitation.....	164
5.3.3.1.	<i>Effet de l'agitation sur la cristallinité</i>	165
5.3.4.	Effet de l'ensemencement.....	165
5.3.4.1.	<i>Effet de l'ensemencement sur la cristallinité</i>	166
5.3.5.	Effet de la température.....	167
5.3.5.1.	<i>Effet de la température sur la cristallinité</i>	168
5.3.5.2.	<i>Effet de la température sur la morphologie des cristaux</i>	171
5.3.6.	Cinétique de précipitation.....	175
5.4.	Conclusions	178
	Conclusions et perspectives	181
	Références bibliographiques	189
	Annexes – Chapitre 4	223
	Annexes – Chapitre 5	243

Introduction

L'un des objectifs des acteurs mondiaux, qu'il s'agisse des États ou des entreprises, est de réduire les émissions de gaz à effet de serre afin de maintenir la hausse de la température moyenne mondiale en dessous de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels d'ici à 2050. Cet objectif est essentiel pour respecter les accords de Paris sur le climat, adoptés en 2015, un traité international négocié par 196 nations qui couvre la réduction de l'impact de la crise climatique, l'adaptation aux défis et le financement de la lutte contre le changement climatique. Ainsi, le mouvement vers la transition écologique et énergétique souhaite mettre en place des programmes, des pratiques et des technologies durables à faible émission de carbone pour atteindre cet objectif (Conseil européen, 2023).

Pour réussir la transition écologique, il est primordial d'investir dans des technologies de production d'énergie propre, telles que les éoliennes, les panneaux solaires, ainsi que les véhicules électriques. Toutefois, le développement de ces technologies requiert des minerais qui sont à risque en raison de leurs réserves limitées et de leur localisation dans des pays où l'instabilité politique peut compromettre leur disponibilité. Ces métaux, connus sous le nom de métaux critiques, sont évalués à partir de leur importance industrielle et des risques d'approvisionnement. C'est pourquoi l'Union européenne et ses États membres ont créé un plan stratégique visant à éviter que leurs industries nationales ne souffrent de pénuries dans leurs chaînes de production. Pour faire face à ce risque d'approvisionnement, plusieurs actions ont été mises en place, notamment des incitations au recyclage, de nouveaux investissements dans les activités minières, ainsi que des incitations à la recherche et au développement pour améliorer les procédés de récupération des matières premières dont ils sont les plus dépendants ou pour trouver des substituts garantissant l'approvisionnement (Bobba et al., 2020).

En France, l'un des métaux les plus importants pour la transition énergétique et écologique est le cobalt (BRGM, 2021). Le besoin de ce métal est dû principalement à son utilisation dans les véhicules électriques, et sa demande est en train de dépasser la production mondiale actuelle. En outre, l'extraction présente plusieurs risques, notamment parce que près de 60% de la production mondiale se concentre en République Démocratique du Congo (RDC), où les conditions d'exploitation suscitent des nombreuses questions sociétales et géopolitiques. De plus, le cobalt est extrait en tant que sous-produit ou co-produit, ce qui rend parfois sa récupération non rentable (COMES - Comité pour les métaux stratégiques, 2018 ; Dias et al., 2018).

Le risque de pénurie conduit à la recherche de minerais alternatifs pour la récupération du cobalt. Un des types de roches étudiées pour la récupération alternative du cobalt est la pyrite, qui présente plusieurs variétés, notamment la pyrite cobaltifère de formule $(\text{Fe},\text{Co})\text{S}_2$ et la variété cobalt-nickel-pyrite de formule $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})\text{S}_2$, contenant 2 à 3% de cobalt et 2 à 6% de nickel. L'extraction du cobalt de ces roches alternatives conduit à la conception de procédés hydrométallurgiques adaptés aux particularités du type de roche (Dehaine et al., 2021).

Un procédé de biolixiviation utilisant des bactéries dans des réacteurs continus a été étudié pour la récupération du cobalt à partir de la pyrite cobaltifère à Kasese, en Ouganda. Dans ce procédé, la pyrite cobaltifère est attaquée par un milieu acide en présence de fer ferrique (Fe^{3+}). Au cours de ce procédé, le fer est réduit en fer ferreux (Fe^{2+}). Le Fe^{2+} est utilisé par les bactéries présentes dans l'environnement pour gagner de l'énergie, et de cette façon, il est retransformé en Fe^{3+} qui attaque le minerai, augmentant ainsi la lixiviation du cobalt (Morin et D'Hugues, 2007). Les conditions de pH et de température utilisées au cours du procédé peuvent varier selon le type de microorganisme utilisé.

Cependant, au cours du procédé, les conditions acides propices et la concentration élevée en sulfate et en fer ferrique entraînent la précipitation de jarosite. Cette jarosite peut agir de deux manières nuisant le procédé de récupération du cobalt : elle peut soit créer une couche au-dessus du minerai, ce qui rend difficile le travail des bactéries, soit réduire la quantité de fer ferrique dans le milieu utilisé pour attaquer le minerai. De cette façon, il n'y a pas de production de fer ferreux, et les bactéries meurent (Morin et D'Hugues, 2007).

La jarosite est une espèce minérale connue pour se former à partir de l'oxydation de sulfures de fer tels que la pyrite. Ce minéral est aussi couramment trouvé comme sous-produit de purification dans les raffineries de zinc, dans les drainages miniers acide et dans les environnements aux sols sulfatiques et acides. Bien que sa précipitation et sa dissolution à haute température ($> 90\text{ }^\circ\text{C}$) aient déjà fait l'objet d'une vaste étude dans les procédés hydrométallurgiques, l'étude de sa cinétique à basses et moyennes températures (20 à 70 $^\circ\text{C}$) est plus limitée en raison de la lenteur à atteindre l'équilibre thermodynamique (Das et al., 1996 ; Dutrizac et Jambor, 2000 ; Arslan et Arslan, 2003 ; Eftekhari et al., 2020 ; Cruells et Roca, 2022).

De cette façon, les objectifs principaux de ce travail de thèse sont de réaliser l'étude d'un système solide-liquide complexe (K-jarosite- H_2O - H_2SO_4), d'acquérir des données cinétiques à basse et moyenne température, et d'examiner l'influence des différents paramètres sur les taux

de formation et de dissolution de la jarosite. Ces données sont utiles pour les géochimistes et les ingénieurs afin de mieux comprendre, concevoir, simuler et modéliser des systèmes acides en présence de fer ferrique, et selon leurs objectifs, d'éviter ou promouvoir cette précipitation dans des procédés ou dans l'environnement.

Cette thèse comprend cinq chapitres principaux :

Le premier chapitre contextualise le sujet de la thèse en présentant les défis de la transition énergétique, le besoin en métaux critiques, le développement de procédés métallurgiques, et aborde enfin la récupération du cobalt à partir des pyrites cobaltifères. Il expose également la problématique de la formation de la jarosite lors de ce procédé et les objectifs de ce travail.

Le deuxième chapitre présente les fondements de la thermodynamique, du transfert de matière et des modèles cinétiques d'équilibres solide-liquide dans le but de mieux comprendre les résultats obtenus par les chercheurs dans le chapitre suivant. De plus, il est décrit les différents paramètres qui influencent le changement d'équilibre et la cinétique.

Le troisième chapitre porte sur une étude bibliographique exhaustive sur la jarosite : sa structure, son environnement, son utilisation industrielle, ainsi que l'état de l'art des données thermodynamiques et cinétiques de formation et de dissolution acquises par la communauté scientifique jusqu'à présent.

Le quatrième et le cinquième chapitres de cette thèse sont consacrés à la présentation des résultats expérimentaux obtenus. Les dispositifs expérimentaux, les protocoles opératoires et les techniques d'analyse sont également discutés. Le quatrième chapitre se concentre principalement sur l'étude de la dissolution de la K-jarosite dans des milieux acides (H_2SO_4), dans des conditions environnementales et des procédés de biolixiviation. Des paramètres tels que le pH, la température et le rapport solide-liquide ont été étudiés, et différents modèles ont été utilisés pour décrire les comportements des courbes cinétiques. Le cinquième chapitre porte enfin sur l'étude de la précipitation de la K-jarosite dans des conditions de température ambiante et moyenne. Les cinétiques de précipitation ont été acquises à partir du changement du rapport des concentrations initiales des réactifs, de l'agitation, de l'effet de l'ensemencement et de la température. Les courbes ont été ajustées avec un polynôme de deuxième degré.

Chapitre 1. Contexte de la thèse

1.1. L'environnement et les métaux critiques

Le monde est actuellement confronté à une crise sociale à tous les niveaux de l'organisation humaine. Sur le plan politique, la démocratie représentative montre des signes de crise avec la montée de l'extrême-droite à l'échelle mondiale et le retour de la guerre en Europe et au Moyen-Orient. La crise sanitaire, qui a touché le monde depuis 2020 a révélé la fragilité humaine face à une maladie contagieuse ainsi que la fragilité des marchés et de l'économie face aux mesures d'isolement imposées par les différents gouvernements. En raison de ces facteurs, des conséquences ont été remarquées sur le plan économique, notamment une augmentation de l'inflation, la réduction du niveau de bien-être conquis en Europe occidentale au cours du XX^e siècle, et une augmentation de la pauvreté dans le monde.

Dans un même temps, les changements sans précédent au niveau climatique mettent en exergue les défis à relever pour lutter contre le réchauffement climatique et les problèmes environnementaux. L'intensification de la demande en ressources, résultant de l'augmentation de la population mondiale, ainsi que la prise de conscience que l'activité humaine a un fort impact sur la planète, ont mis en évidence le besoin d'études techniques par tous les acteurs globaux. Ces études ont pour but d'éviter les coûts élevés que les changements climatiques entraînent sur l'économie et sur la chaîne de production alimentaire, et de les coupler à des plans d'action visant à garantir l'urbanisation, l'accès à l'énergie, le développement de l'infrastructure et la réduction de la pauvreté, tout en garantissant l'équilibre avec l'environnement et les ressources naturelles, conformément aux objectifs de l'Organisation des Nations Unies (ONU) (The World Bank, 2017 ; Commission Européenne, 2020 ; Conseil européen, 2023).

Afin de répondre à cette problématique générale, plusieurs réunions entre les nations du monde ont lieu chaque année pour discuter des solutions à ce problème commun à tous. En décembre 2015, 170 pays ont signé l'Accord de Paris sur le Changement Climatique, qui prévoit des mesures pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et vise à éviter que la température moyenne global n'augmente de plus de 2 °C d'ici 2050. L'Union européenne (UE), parmi plusieurs actes d'engagements publiques, s'est engagée à atteindre la neutralité climatique d'ici 2050 via un pacte vert (Green Deal, 2019), adaptant les politiques économiques européennes dans divers secteurs. La loi sur cette neutralité carbone en 2050 a été adoptée le 24 juin 2021. Les États membres de l'UE, pour atteindre un objectif intermédiaire, ont proposé une réduction des émissions de gaz à effet de serre d'au moins 55% en 2030 par rapport à leurs émissions de 1990, et ont créé un paquet de 13 propositions législatives le 28 juin 2022. La

finalité est de transformer l'ambition de faire de l'Europe le premier continent neutre en carbone en action politique concrète (Ministère de la transition écologique et énergétique, 2022).

La réalisation d'une neutralité climatique ainsi que le développement d'une économie numérique pour une Europe forte dépendent de matières premières disponibles, abordables et des sources responsables. La haute demande de ces ressources permet d'élever les prix, ce qui transforme les projets d'exploration minière et de raffinage, et même la substitution et le recyclage commercial, plus attractifs et viables (Bobba et al., 2020). L'étude de la problématique de la transition énergétique doit donc prendre en compte la compréhension de la dynamique géopolitique issue de la décarbonation des économies pour mener une politique scientifique efficiente dans le domaine des technologies. Un des plus grands enjeux est lié à la criticité des matériaux intégrant les technologies de la transition énergétique qui seront capables de répondre à l'ambition climatique, mais aussi à la croissance démographique, à l'industrialisation et à la demande croissante des pays en développement (Commission Européenne, 2020).

Selon Ali et al. (2017), la transition vers une société décarbonée demande une grande quantité de minerais et métaux, car le monde ne peut pas vaincre le changement climatique sans disposer d'une offre adéquate de matières premières pour la production de technologies vertes. Le progrès de la technologie, par exemple, compte sur l'accès à certaines matières premières qui contribuent à la réduction de la taille des équipements, à leur légèreté et fonctionnement. Ces matières sont aussi liées à des technologies propres comme les panneaux solaires, les turbines éoliennes, et les voitures électriques (Grandell et al., 2016 ; European Commission, 2022). Ainsi, selon la Banque Mondiale, la demande croissante de métaux critiques augmenterait d'au moins 1000% d'ici 2050, si un scénario de réchauffement climatique de 2 °C maximum est visé (The World Bank, 2017 ; Commission Européenne, 2020).

Depuis ces dernières années, les métaux critiques ont gagné de l'espace dans la discussion économique, scientifique et géologique. Un métal critique peut être défini comme un métal dont l'abondance moyenne sur l'écorce terrestre est faible. Il arrive que ces métaux critiques soient très stratégiques pour la politique économique des États, que ce soit au niveau énergétique, industriel, de la sécurité, ou même de la défense. C'est-à-dire que le manque d'un métal critique entraîne des impacts économiques négatifs, et son niveau de criticité est lié au risque d'approvisionnement et à son importance économique.

De cette façon, dans une étude récente, la Commission européenne a porté un intérêt particulier à la chaîne d'approvisionnement de neuf technologies (batterie au lithium, pile à combustible à hydrogène, énergie éolienne, moteurs électriques, technologie photovoltaïque, robotique, drones, impression 3D et technologies numériques) pour quatre domaines stratégiques : l'énergie renouvelable, l'e-mobilité, la défense et l'espace aérien (Bobba et al., 2020).

Selon la Commission européenne du marché interne, de l'industrie et de l'entrepreneuriat, les métaux critiques sont d'importance fondamentale pour l'économie européenne. Ils constituent une base industrielle forte, car ils font partie de la production de plusieurs produits et applications qui sont utilisés dans la vie quotidienne et dans les technologies modernes. Par conséquent, l'accès à ces métaux est sujet d'une préoccupation croissante au sein de l'UE et dans le monde (European Commission, 2022).

La quatrième et plus récente liste créée par l'UE présente 30 matières premières critiques au développement de l'économie et de la transition énergétique. En 2011, le nombre de métaux était de 14 et il a augmenté à 20 en 2014 et à 27 en 2017. Actuellement les matières premières listées sont les suivantes : antimoine, hafnium, phosphore, barytine, métaux rares lourds ou légers, scandium, béryllium, silicium, bismuth, indium, tantale, borate, magnésium, tungstène, cobalt, graphite naturel, charbon à coke, caoutchouc naturel, bauxite, fluorine, niobium, lithium, gallium, platine, titane, germanium, strontium, phosphorite.

Cette liste vise à attirer l'attention sur les métaux nécessaires pour renforcer la compétitivité de l'industrie européenne dans le cadre de la stratégie industrielle renouvelée de l'Europe pour : (i) stimuler la production à partir de l'exploration minière ou du recyclage dans l'UE, (ii) augmenter la sensibilisation aux risques potentiels associés à l'insuffisance appropriée de l'offre des matières premières, (iii) mettre en évidence les opportunités pour les pays européens, les compagnies et les investisseurs, et (iv) établir des protocoles pour la mise en œuvre des objectifs de développement durable (European Commission, 2022).

1.1.1. Le cobalt

Au début du XX^{ème} siècle, le cobalt a commencé à être utilisé dans différents alliages et comme catalyseur dans l'industrie chimique, ce qui a entraîné une croissance importante de sa production au milieu du dernier siècle. En 1990, son utilisation était destinée à produire des très forts superalliages avec des propriétés magnétiques et résistants à haute température (Dehaine et al., 2021).

Depuis 2011, le cobalt est un de métaux qui intègrent la liste des métaux critiques. Il est utilisé dans les batteries, non seulement celles faites pour les voitures électriques, mais aussi celles qui stockent l'énergie produite par différentes sources d'énergie renouvelable telles que le soleil et le vent. De plus, le cobalt est utilisé dans les technologies numériques (les disques durs, semi-conducteurs et circuits intégrés), dans le domaine de la défense (systèmes électro-optiques et moteurs), mais aussi comme matière première dans l'impression 3D (des superalliages présents dans des turbines à gaz, dans des moteurs, dans le domaine dentaire et médical) (Dias et al., 2018 ; Bobba et al., 2020).

Selon Darton Commodities (2020), les batteries rechargeables représentaient déjà 58% du total de la consommation globale de cobalt, comme le montrent les données obtenues par le BRGM dans la figure 1.1.

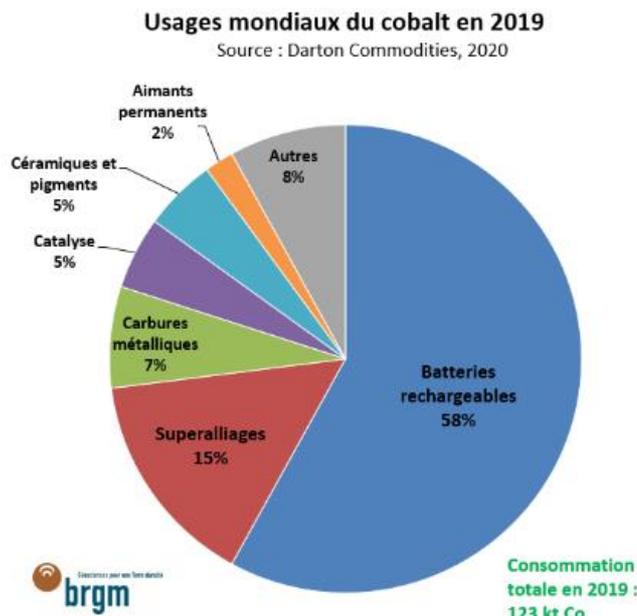


Figure 1.1. Usages mondiaux du cobalt en 2019 selon Darton Commodities (BRGM, 2021).

L'exploitation du cobalt est une source de préoccupation au niveau global vu que ce métal est concentré en République Démocratique du Congo (RDC), représentant plus de 60 % de la production minière mondiale de cobalt. De plus, il est estimé que 50 % de la production de cobalt en RDC est liée à des financements chinois. D'un autre côté, le cobalt n'est pas transformé sur place. Après un premier traitement hydrométallurgique conjoint à celui du cuivre, le cobalt est exporté sous forme d'hydroxydes et raffiné majoritairement en Chine (plus de 60 %), suivi par la Finlande (~11 %) et le Canada (~ 5%) (Dehaine et al., 2021).

Cependant, plusieurs problèmes peuvent entraver la capacité de répondre aux demandes futures en matières premières de ressources minérales. Ces problèmes incluent une faible gouvernance alliée à une forte instabilité, notamment parce que 10 à 20 % de l'exploitation minière au Congo se fait à petite échelle ou même de manière artisanale. De plus, il existe des pratiques peu éthiques de la part des pays producteurs et le développement de nouveaux projets miniers prend beaucoup de temps. Il est essentiel de noter que la réponse à ces demandes dépendra du fonctionnement des batteries chimiques en vigueur et de la substitution de leurs composants. Par conséquent, de nouveaux projets miniers pourront être nécessaires pour éviter un déficit sur le marché à partir de 2025 (Dias et al., 2018 ; Bobba et al., 2020 ; Chalmin et Jégourel, 2022).

Depuis les années 2000, la production minière et de raffinage augmentent, comme vu dans la Figure 1.2, démontrant l'augmentation de l'intérêt pour ce composant. Le prix, quant à lui, varie en fonction de la forte demande connue par le monde et des décisions géopolitiques, comme le déstockage de 2012 en Chine, mais qui a connu une nouvelle forte hausse entre 2015 et 2018.

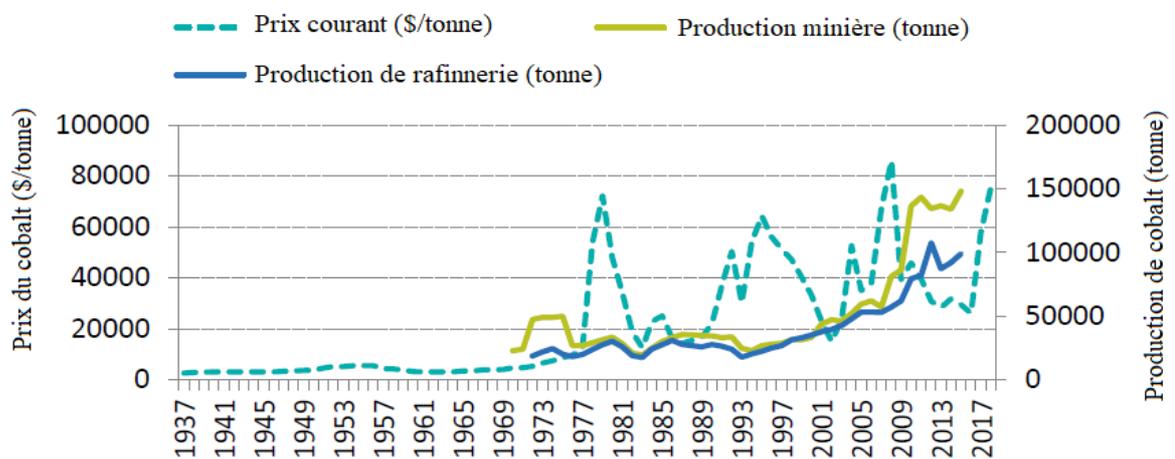


Figure 1.2. Chronologie de la production et du prix de cobalt (Dias et al., 2018).

La crise sanitaire a contribué à la diminution de la demande en 2020, mais une nouvelle hausse a été remarquée en 2021 avec la levée des confinements dans le monde, comme le montre la Figure 1.3.

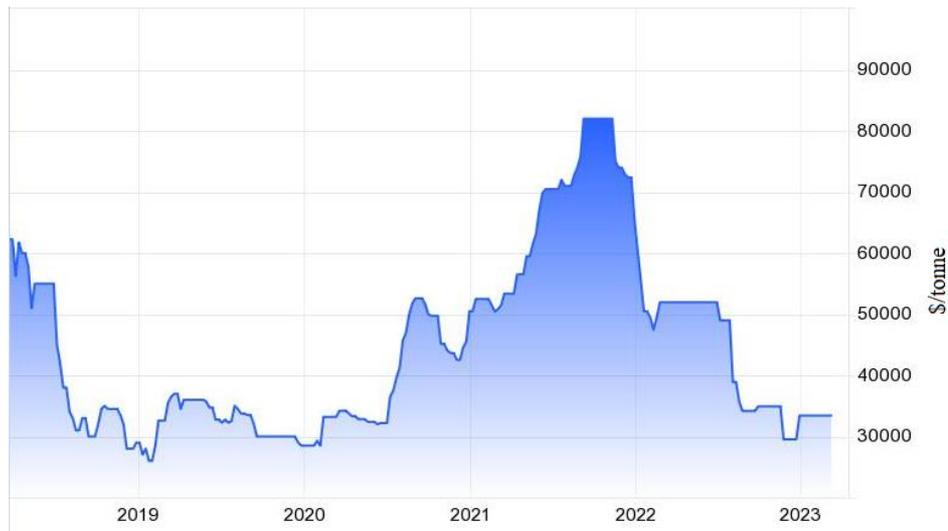


Figure 1.3. Prix du cobalt depuis 2019 (Trading Economics, 2023).

Selon Dias et al. (2018), la forte croissance de la demande en cobalt provient de son utilisation dans les batteries des véhicules électriques et des énergies renouvelables. La figure 1.4 montre l'augmentation des ventes de ce type de véhicule, qui a connu une hausse significative en quantité entre 2011 et 2017.

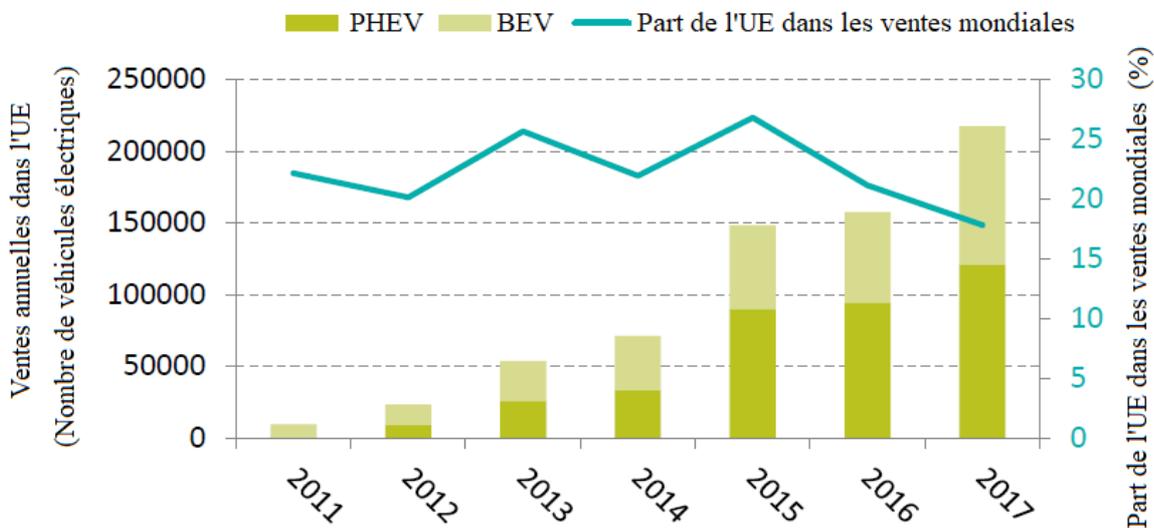


Figure 1.4. Véhicules électriques vendus en Europe entre 2011 et 2017 (Dias et al., 2018). BEV concerne les véhicules à batterie électrique et PHEV un véhicule hybride.

Selon Bobba et al. (2020), dans le pire des scénarios, la demande de cobalt dans l'UE va augmenter cinq fois d'ici 2030 et quinze fois d'ici 2050 en comparaison à la consommation actuelle de cobalt par l'Union Européenne dans toutes les applications dans les domaines de l'e-mobilité et des matériaux renouvelables (Figure 1.5).

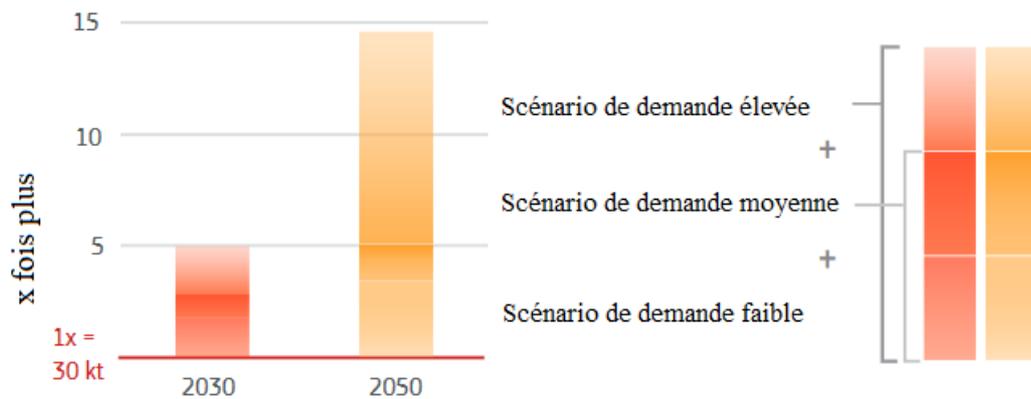


Figure 1.5. Les évolutions de la demande de cobalt en 2030 et en 2050 (Bobba et al., 2020).

En 2016, 126 mille tonnes de cobalt ont été produites dans le monde dont, 55% provenant de la RDC, et seulement 2,3 mille tonnes ont été produites en Europe, entièrement obtenues par la Finlande. L'estimation est que le taux de croissance de la demande variera entre 7 et 13% de 2017 à 2030. Dans l'UE, la demande en cobalt peut atteindre 53,5 mille tonnes en 2025, augmentant à 108 mille tonnes en 2030. Dans le monde, il est attendu que la demande croître à 390 mille tonnes en 2030. En revanche, le monde sera capable de produire seulement de 193 à 237 mille tonnes, en tenant compte des mines opérationnelles existantes aujourd'hui et celles en voie de développement. Cela va conduire à des problèmes de pénuries si des projets de substitution du cobalt dans les batteries Li-ion et des projets de recyclage du cobalt n'entrent pas en jeu pour pallier cette hausse de demande (Dias et al., 2018). De plus, le taux de production globale actuelle de cobalt est d'environ 140 kt Co/année, il est aussi probable que l'augmentation des besoins par rapport à l'industrie d'e-mobilité augmente encore plus la demande actuelle.

Le cobalt est rencontré en faibles concentrations dans les roches et il est fréquemment considéré comme un métal secondaire, ce qui conduit à un intérêt économique limité. La majeure partie de la production globale de cobalt émane comme un sous-produit de l'extraction d'autres marchandises comme le cuivre (~ 55%), le nickel (~ 35%) et l'arsenic (Azevedo et al., 2018 ; Smith, 2001). En raison de son rôle secondaire, l'efficacité de la récupération est variable, ce qui entraîne la production de résidus ou de scories (De Cuyper, 1981 ; Dehaine et al., 2021). Selon Hazen et al. (2017), plus de soixante types de minerais contenant du cobalt existent dans la croûte terrestre. Parmi ces minerais, il y a d'autres éléments qui sont coexistants dans la matrice de la roche, tels que le fer, le cuivre et le nickel. Le groupe de minerais sulfurés est très important car il contient souvent du cobalt dans sa structure. Un des exemples est

l'exploitation des minerais sulfurés à Bou Azzer au Maroc qui fournit 8% du cobalt mondial (Gervilla et al., 2012).

Comme le cobalt est un sous-produit, sa récupération avec profit dépend de plusieurs conditions telles que : le type de produit, l'efficacité du procédé et le coût de la récupération. Tous ces conditions sont liées à la complexité des propriétés de la roche qui est, pour sa part, liée au type de dépôt et à la minéralogie de la roche. La minéralogie du cobalt a un fort impact métallurgique sur la performance de l'hydrométallurgie. Une meilleure compréhension des minerais de cobalt actuellement extraits des mines et leurs propriétés fondamentales, qui affectent leur comportement pendant les procédés, réduirait la variation du taux de récupération du cobalt et améliorerait les taux d'extraction (Dehaine et al., 2021).

La caractérisation de la chimie et de la minéralogie des espèces de cobalt est essentielle afin de sélectionner le procédé le plus adapté à son traitement. Cependant, la quantité des données disponibles dans la littérature par rapport à la lixiviation des minerais de cobalt est limitée. En générale, la récupération du cobalt commence après l'extraction du métal primaire, et il y a trois procédés qui peuvent être utilisés : l'hydrométallurgie, la pyrométallurgie, la vapométallurgie (Dehaine et al., 2021).

Une source potentiellement importante de cobalt provient des ressources secondaires telles que les résidus miniers ou les scories de fonderie. Le taux de récupération du cobalt en utilisant un procédé de flottation est relativement faible, ce qui signifie qu'une quantité non négligeable de cobalt est perdue dans les résidus. Le même problème est rencontré dans les usines pyrométallurgiques, où le cobalt n'est souvent pas récupéré pendant la fusion et se perd dans les scories. En conséquence, il y a un intérêt pour la récupération du cobalt à partir du retraitement des résidus de flottation ou des scories de fonderie en utilisant des procédés hydrométallurgiques (Dehaine et al., 2021).

Selon Schulz et al. (2017), une bonne perspective future pour la production de cobalt réside dans le développement de procédés de récupération efficaces et économiques du cobalt de la gangue des minerais sulfurés, telle que la pyrite, si le taux de récupération du cobalt est optimisé. La biolixiviation de la pyrite cobaltifère a déjà été étudié à Kasese (Ouganda), où la biolixiviation dans des réacteurs parfaitement mélangés (CSTR) a été utilisée pour récupérer le cobalt provenant de concentrés de pyrite qui ont été produits pendant l'exploitation minière du cuivre. Récemment, de nouveaux projets miniers ont montré un potentiel d'exploitation, comme les massifs cobaltifères de pyrite, notamment le projet *Broken-Hill* (Thackaringa) en

Australie, qui possède une ressource minérale mondiale de 11 millions de tonnes à une teneur de 859 ppm de cobalt équivalent (Cobalt Blue Holdings, 2023; Dehaine et al., 2021).

La Figure 1.6 représente le potentiel de l'exploitation du cobalt en Europe. Un fort potentiel est trouvé principalement dans les pays Nordiques, les Balkans et à la frontière du Portugal avec le sud de l'Espagne. En France métropolitaine, le potentiel est faible. En revanche, l'exploitation a un petit potentiel dans le Pyrénées, à la frontière avec l'Espagne, et au nord-ouest, en Bretagne.

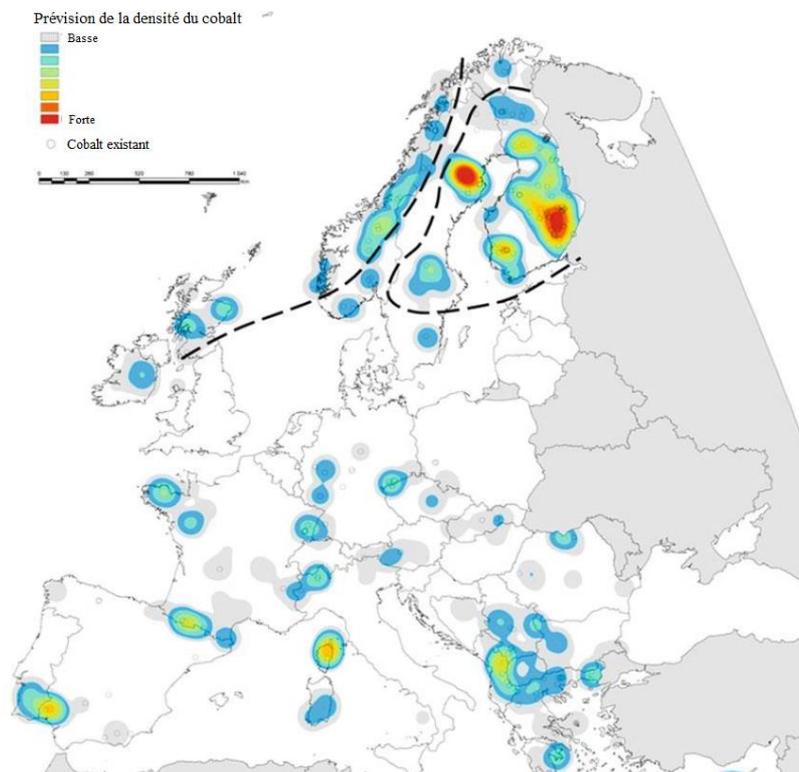


Figure 1.6. Carte de prédiction du potentiel des minerais de cobalt (Dias et al., 2018).

1.1.2. La demande de cobalt en France

Selon le COMES - Comité pour les métaux stratégiques (2018), les matières qui sont en état élevé de criticité en France sont le tungstène, les terres rares, l'antimoine, les platinoïdes, le cobalt, le scandium et le rhénium. De plus, les éléments considérés comme stratégiques comprennent le tungstène, certaines terres rares (praséodyme, néodyme, dysprosium), le cobalt, le cuivre, le chrome, le nickel, le molybdène, le titane, le lithium, le tantale, le béryllium et certains platinoïdes (platine, palladium et rhodium). Le cobalt est l'un des éléments les plus à risque en raison de sa forte participation dans l'industrie française et de son risque d'approvisionnement (Figure 1.7).

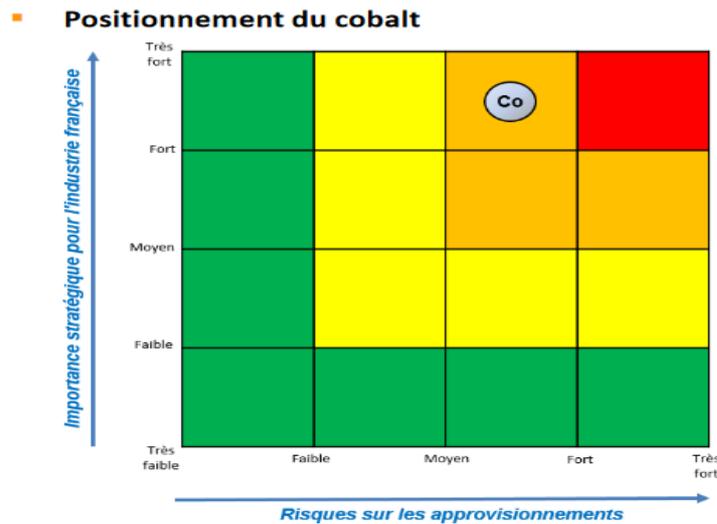


Figure 1.7. Positionnement de la criticité du cobalt en France (BRGM, 2021).

La France métropolitaine ne possède pas de production minière de cobalt. En revanche, le cobalt est produit en Nouvelle-Calédonie comme un sous-produit des latérites nickélifères. En 2019, l'extraction de latérite s'est élevée à 1,7 millions de tonnes (tonnage humide). Eramet produit également des composés de cobalt à Sandouville à partir de mattes de Ni-Co. La capacité théorique de l'usine est de 400 t/an de cobalt.

1.2. L'industrie métallurgique

L'industrie métallurgique est tenue de rassembler les études de la science des matériaux, de leurs propriétés et de leurs traitements. Ses activités de production sont très larges et vont de l'extraction des métaux à leur transformation en produits finaux. Il y a deux types de stratégies pour la récupération des métaux, la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. Ces procédés sont utilisés fréquemment en fonction du type de minerai utilisé et de sa teneur en métal à extraire. Les minerais peuvent être classés en deux catégories : ceux qui ont une forte teneur en métal ou ceux qui ont une faible teneur (Nkuna et al., 2022).

Les procédés pyrométallurgiques, qui utilisent une grande quantité d'énergie pour monter à des températures très élevées, ont connu un grand succès dans le XX^{ème} siècle. Néanmoins, au cours des dernières années, les métallurgistes ont davantage porté leur attention sur des procédés de traitement plus durables et respectueux de l'environnement. Ce changement est dû à l'épuisement des minerais à forte teneur en métal couplé à la problématique de la production de sous-produits nuisibles pour l'environnement, tels que le dioxyde de soufre. De plus, ces procédés ont besoin d'une grande quantité de combustible et de systèmes de récupération de la chaleur. Par conséquent, les procédés hydrométallurgiques ont gagné de l'espace dans

l'industrie au cours du siècle dernier principalement pour le traitement des minerais à faible teneur en métal (Habashi, 2018).

Un exemple de problématique courante se trouve dans le traitement des minerais sulfurés. Lorsque les minerais sulfurés sont à forte concentration, le traitement par la voie pyrométallurgique peut être utilisé, et en ajoutant des nouvelles opérations unitaires, il peut produire de l'acide sulfurique. Néanmoins, à faible concentration, il n'est pas rentable d'exploiter cette production, et les sous-produits sont libérés dans l'environnement, provoquant ainsi des dommages. Un procédé hydrométallurgique semble résoudre cette problématique, car il n'engendre pas la formation du dioxyde de soufre, et par conséquent, il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre une unité de production d'acide sulfurique (Habashi, 2018).

L'hydrométallurgie est une branche de la métallurgie extractive qui récupère des métaux à partir de concentrés de minerais et d'autres intermédiaires métallurgiques par des méthodes humides. Pendant ces procédés, la matière première d'intérêt est transférée à une phase aqueuse. Cette matière est ensuite récupérée à partir d'autre type de procédés (électrolyse, extraction liquide-liquide ; précipitation) de façon à séparer seulement celle qui est valorisable (Havlik et Skrobjan, 1999).

L'hydrométallurgie est née à la fin du XIX^{ème} siècle avec deux procédés importants : le procédé Bayer de production d'alumine et le procédé MacArthur-Forrest de récupération d'or (Habashi, 2005). Plus tard, le développement de l'industrie nucléaire pendant la seconde guerre mondiale a accéléré la conception de procédés tels que l'extraction par solvant et l'échange d'ions. En 1950, le procédé de lixiviation sous pression a été développé pour le traitement de roches sulfurées. En outre, les technologies électrochimiques et microbiologiques ont amplifié les branches de l'hydrométallurgie au cours des années suivantes.

Plus récemment, des procédés de biolixiviation, une nouvelle branche des procédés hydrométallurgiques, ont pris de l'importance dans l'industrie minière et métallurgique à cause de la croissance continue de dépôts de roches métalliques étudiés, de l'accumulation de résidus qui ne peuvent pas être traités conventionnellement en raison de la faible teneur en métaux présente dans la roche, et des exigences de plus en plus strictes en matière de protection de l'environnement.

Selon Olson et al. (2003), depuis les années 80, des procédés commerciaux de récupération de métaux utilisant des microorganismes ont progressé de la lixiviation incontrôlée à l'oxydation et à la lixiviation de minerais dans des réacteurs biologiques dimensionnés. Ce

développement a été rendu possible grâce aux avancées dans la connaissance de la biologie moléculaire, de la caractérisation des populations microbiennes et du comportement des procédés lors de l'utilisation de ces microorganismes clés. Le contrôle de cette connaissance a également permis la conception de procédés plus économiquement favorables et, dans certains cas, les réductions des problèmes environnementaux par rapport aux procédés conventionnels de récupération de métaux, comme les scories de fonderie.

Ces nouveaux procédés de biolixiviation utilisent des microorganismes oxydants du fer et du soufre afin de catalyser la régénération des agents réactifs comme le fer ferrique pendant la lixiviation du métal souhaité, tels que le cuivre, l'uranium et des métaux stratégiques comme l'or, l'argent et le cobalt (Baldi et al., 1991 ; van Hille et al., 2010).

1.3. Le procédé de récupération de cobalt à partir de la pyrite cobaltifère

Comme mentionné auparavant, le cobalt est récupéré comme un co/sous-produit dans les roches de cuivre/nickel, dû à sa minéralisation typique dans des minerais sulfurés ou des roches oxydes de Cu-Co, dans des minerais sulfurés magmatiques de Ni-Cu et dans des latérites de Ni-Co. Le traitement conventionnel hydrométallurgique des oxydes de cuivre, des roches sulfurées et des latérites de nickel est constitué des étapes suivantes : la lixiviation (en tas ou sous pression) du cuivre et du nickel à partir de la roche broyée ou concentrée pour produire une solution aqueuse impure en cuivre/nickel ; le transfert du cuivre ou du nickel de la solution impure à une solution pure en utilisant un solvant extractif ; ensuite l'électrodéposition du cuivre/nickel pur à partir de l'électrolyte (Norgate et Jahanshahi, 2010).

Outre la production de cobalt à partir des minerais de cobalt susmentionnés, le cobalt peut être extrait d'autres minerais dans lesquels il a été substitué, comme la pyrite et l'arséno-pyrite. La pyrite est le minerai sulfuré le plus abondant et peut contenir une quantité non négligeable de cobalt sous la forme de pyrite cobaltifère. La pyrite est disséminée dans une forme non définie $(\text{Co}, \text{Fe})\text{S}$, mais aussi dans des faibles quantités sous forme de pentlandite $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})_9\text{S}_8$ et de bravoite $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$ (De Cuyper, 1981 ; Dehaine et al., 2021). Chaque type de roche doit donc être traité différemment en fonction de ses particularités. En effet, chaque roche met en exergue le besoin de la conception d'un nouveau procédé. Or, le développement d'un procédé d'exploitation minière et hydrométallurgique est un travail complexe et qui peut prendre plusieurs années pour être mis en œuvre.

Quelques études ont déjà été menées pour récupérer du cobalt à partir des pyrites. Baldi et al. (1991) ont déterminé l'efficacité de la récupération du Co et du Zn à partir des pyrites dans

une mine à Campiano (Italie), et ont évalué l'effet des carbonates dans la bio-extraction du Co et du Zn. Une autre étude menée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) a étudié et conçu la mise en œuvre d'un procédé de biolixiviation du dépôt sulfuré dans le district de Kasese, au sud-ouest de l'Ouganda. Avant cette étude, une mine de production de cuivre avait été exploitée pendant 26 ans et avait produit 16 millions de tonnes de minerai de cuivre ainsi qu'un concentré de pyrite contenant du cobalt. La quantité de concentré était de 900 kt et contenait 80% de pyrite et 1,38% de cobalt. Les pluies ont disséminé le concentré de pyrite, libérant des métaux lourds et l'acide sulfurique, ce qui a provoqué des dommages environnementaux dans la région. En 1988, les études sur l'exploitation de cette pyrite ont commencé grâce au BRGM afin de développer un procédé viable techniquement et économiquement. Une société appelée *Kasese Cobalt Company* (KCC) a été créée en 1992, et en 1998, le projet a été réalisé avec l'inoculation des cuves réactionnelles sur place (Morin et D'Hugues, 2007).

Des tests d'optimisation ont été mis en œuvre dans des réacteurs discontinus, et l'influence des paramètres d'optimisation a été étudiée, tels que le pH, la quantité de fer et de cobalt dissous, mais aussi l'optimisation du milieu nutritif, la concentration de solides, la distribution de la taille des particules, la taille de l'inoculum et la température. L'optimum de la température de croissance pour les bactéries utilisées était de 35 °C avec une thermotolérance jusqu'à 46 °C. La concentration en solide était de 10 à 15%, la taille des particules inférieure à 63 µm et le pH compris entre 1,3 et 2,0. Enfin, pour atteindre un niveau de 80% de récupération du cobalt dissous en solution, un temps de résidence de 6 à 8 jours est nécessaire, selon la Figure 1.8 (Morin et D'Hugues, 2007).

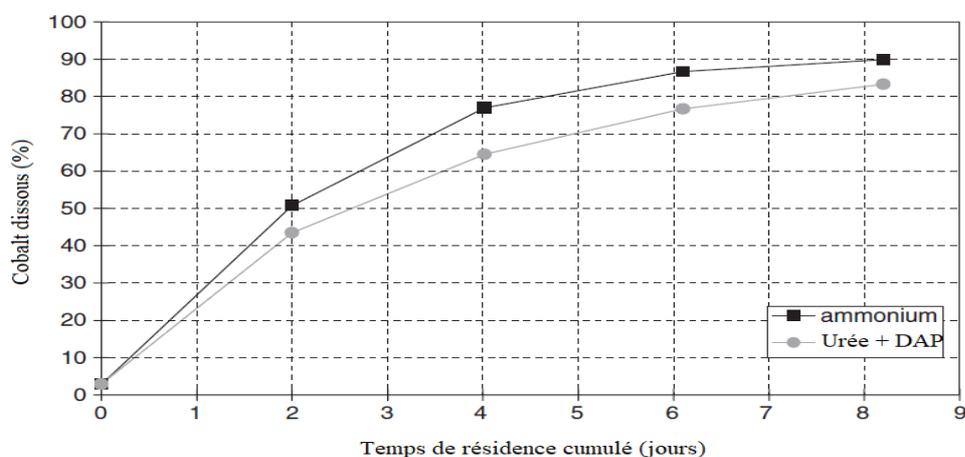
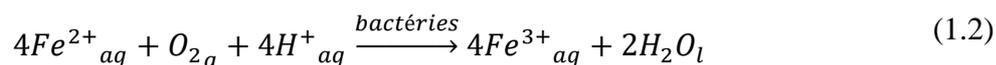
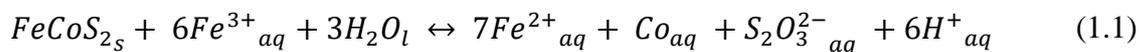


Figure 1.8. Influence de la source de nitrogène dans la cinétique de dissolution du cobalt (Morin et D'Hugues, 2007).

Le procédé de récupération du cobalt à partir de la pyrite cobaltifère a plusieurs opérations unitaires. Dans un premier temps, il y a la préparation du concentré de la pyrite (broyage, tamisage et épaissement). Ensuite, le minerai est amené à l'unité de la biolixiviation, où se passe la bioxydation complète des minéraux sulfurés qui implique la bioxydation du fer ferreux et du soufre.

1.3.1. L'étape de biolixiviation

Il y a deux aspects différents de la bioxydation des minerais sulfurés, une réaction anoxique et abiotique (l'attaque du fer ferrique au minerai, Eq. 1.1) et l'autre une réaction biologique qui requiert d'oxygène (régénération du fer ferrique, Eq. 1.2) (Boon et al., 1999 ; Yahya and Johnson, 2002) :



Les microorganismes oxydants du fer transforment le fer ferreux (Fe^{2+}) en fer ferrique (Fe^{3+}). L'oxydation de la pyrite par le fer ferrique, conduit à la formation de thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$), qui est ensuite oxydé en acide sulfurique (H_2SO_4), soit biologiquement, soit chimiquement. Ainsi, lors de la biolixiviation, le fer et le sulfate sont les principales espèces présentes en phases aqueuse à l'issue de l'oxydation de la pyrite.

En raison de la consommation de H^+ dans la réaction Eq. 1.2, le pH augmente. En revanche, cette augmentation est contrebalancée par l'hydrolyse du Fe^{3+} dans l'équation 1.1. Par conséquent, le pH diminue et a un effet sur les réactions d'oxydation et d'hydrolyse. De plus, une réaction concurrente avec la réaction d'hydrolyse peut se produire, entraînant la précipitation d'un hydroxysulfate ferrique, connu sous le nom de jarosite. L'alimentation des bactéries, via NH_4^+ , entraîne la précipitation de ce minéral sous forme d'ammonium jarosite.

Les conditions optimales pour ces deux réactions peuvent être très différentes. La température et le pH nécessaires à la régénération du fer ferrique sont déterminées par les caractéristiques des bactéries acidophiles oxydantes de fer présentes dans le milieu. Parallèlement, la lenteur de la réaction oxydante abiotique peut être améliorée à des températures dans lesquelles les systèmes biologiques restent toujours actifs (Yahya et Johnson, 2002).

L'utilisation de bactéries et de fungi a été étudiée dans l'évaluation de l'efficacité de la récupération, par biolixiviation, de plusieurs métaux provenant de différentes roches. De cette façon, à cause de différents mécanismes cellulaires et chimiques, différentes efficacités ont été retrouvées selon le type de microorganisme utilisé (Yang et al., 2019).

Les bactéries ont des caractéristiques différentes et des plages de pH et de température optimales qui vont jouer sur l'efficacité du procédé de biolixiviation. Elles peuvent être classées en trois catégories :

- Psychrophile

Les bactéries psychrophiles sont des bactéries capables de vivre et de se développer à de basses températures, même dans les mers polaires, les abysses, les sols gelés ou les glaciers. Cependant, étant donné que les conditions de température généralement utilisées dans la biolixiviation sont à des températures proche de l'ambiante, l'utilisation de ce type de bactérie n'est pas envisageable dans ce type de procédé.

- Mésophiles

Les types de bactéries les plus utilisés dans l'hydrométallurgie sont les bactéries classées comme mésophiles, telles que celles du genre *Acidithiobacillus* et *Leptospirillum*, qui croissent à des températures comprises entre 25 et 35 °C. Les *Acidithiobacillus* ont la capacité de vivre dans des milieux présentant un pH aussi bas que 1, ce qui les rend appropriés pour la récupération de métaux à partir de la biolixiviation de roches sulfurées métalliques. *A. ferrooxidans* et *A. thiooxidans* peuvent bien se développer dans des conditions de pH allant de 1 à 3. De plus, *A. ferrooxidans* récupère de l'énergie en oxydant les composés sulfurés réduits, où le Fe^{2+} est une source d'énergie. D'autre part, le souche *Leptospirillum* est un type de bactérie chimio-lithotrophe qui utilise aussi le Fe^{2+} comme source d'énergie et peut tolérer un pH bas, d'environ 1,2, ainsi que des plages de température comprises entre 20 et 45 °C (Kumar et al., 2019).

- Thermophiles

Les bactéries thermophiles se développent à des températures d'environ 50 °C, et les thermophiles extrêmes (communément des archées) peuvent vivre à des températures supérieures à 60 °C. Une tolérance à des température élevées est souvent désirée dans la biolixiviation, car cette augmentation améliore non seulement les taux cinétiques, mais aussi le rendement. La bioxydation exothermique des minerais sulfurés produit une quantité

significative de chaleur dans les réacteurs à mélange parfait (CSTR) et dans les tas. Cela suggère l'importance des bactéries thermophiles dans la biolixiviation en tas. La possibilité d'améliorer l'oxydation des minerais sulfurés grâce à des températures élevées réduit les besoins en refroidissement des procédés (Olson et al., 2003).

Dans le cas du procédé développé par le BRGM à Kasese, la température moyenne dans les cuves était de 42 °C, le pH a été maintenu constant par l'ajout continu de calcite à un taux contrôlé, pour maintenir un pH de 1,4-1,5 et de 1,5-1,7 dans les cuves primaires et secondaire/tertiaire, respectivement. La calcite était introduite non seulement pour neutraliser l'acidité, mais aussi pour produire du CO₂ in situ pour les bactéries. La biolixiviation des roches sulfurées peut être réalisée à partir de consortiums de bactéries acidophiles ou chimiolithotrophes. Il est évident que l'attaque oxydative des roches par de bactéries chimiolithotrophes et des archées est une approche efficace, particulièrement pour des minerais pyriteux (Morin et D'Hugues, 2007). Pour arriver à cette conclusion, plusieurs études ont été menées au cours de ces dernières années.

Collinet et Morin (1990) ont étudié l'utilisation des *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus Thiooxidans* pendant des expériences de biolixiviation de l'arsénopyrite. Ils ont trouvé que le pH optimal de croissance de ces bactéries se situait entre 1,7 et 2,5. Ils ont également remarqué que de fortes concentrations de métaux toxiques inhibaient la catalyse bactérienne quand ils étaient libérés en solution de lixiviation. En revanche, selon Baldi et al. (1991), les bactéries *Acidithiobacillus ferrooxidans* peuvent survivre dans ces conditions défavorables. Une autre étude menée par Norris et Johnson (1998) a montré que les souches d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* (pH 2,5-1,3) et les *Leptospirillum ferrooxidans* (pH 1,7-1,0) se développent dans des conditions de potentiel redox (Eh) élevé lors de la lixiviation, maintenant ainsi un grand rapport entre fer ferrique et ferreux.

D'autres recherches ont étudié l'utilisation du couplage de différents types de bactéries, comme l'ont examiné Battaglia et al. (1994) lors de la dissolution de la pyrite cobaltifère en utilisant un mélange d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus thiooxidans*, ainsi que Battaglia-Brunet et al. (1998) lors de la dissolution de la même pyrite par un mélange des populations de *Thiobacilli* et *Leptospirilli*. Ces études ont montré un avantage en termes d'efficacité lors de l'utilisation de différentes cultures mélangées grâce à des complexes interactions. Selon cette dernière étude, le type de consortium utilisé influence la solubilisation du cobalt.

Yahya et Johnson (2002) ont étudié l'utilisation des bactéries *Sulfobaccillus L-15* et leur capacité de lixivier des minerais sulfurés à des pH inférieurs à 1 et à un bas potentiel redox. Ils ont découvert que tandis que l'*Acidithiobacillus ferrooxidans* arrêtaient la lixiviation lorsque le pH chutait de 1,5 à 1,0, le *Sulfobaccillus L-15* préservait son activité même lorsque le pH diminuait de 1,0 à 0,8.

Cependant, bien que l'utilisation des bactéries ait fait l'objet de nombreuses études et soit reconnue dans un contexte environnemental, il existe encore des lacunes dans la compréhension de la géomicrobiologie du cobalt et des diverses transformations qu'il subit par d'autres types de microbiotes terrestres, principalement par les champignons. Selon Yang et al. (2019), les microorganismes du règne fungi sont souvent négligés par rapport aux êtres procaryotes. Dans leur travail, ils ont examiné la capacité d'un champignon géoactif du sol, *Aspergillus niger*, à transformer les minerais cobaltifères afin de mieux comprendre la microbiologie des environnements cobaltifères. À la fin de leur étude, ils ont conclu que les systèmes contenant des champignons avaient peu d'influence sur les minerais sulfurés, tels que les pyrites, par rapport aux systèmes procaryotes chimiolithotrophes (Johnson, 2014). Au contraire, les systèmes contenant des champignons montrent une bonne efficacité pour la lixiviation des latérites.

1.3.2. Les étapes postérieures à la biolixiviation

À l'étape suivante de la biolixiviation, le mélange est neutralisé à un pH proche de 3. L'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provoque la précipitation du fer (III) sous la forme de jarosite et d'hydroxyde de fer, accompagné de la formation de gypse, comme présenté dans la Figure 1.9.

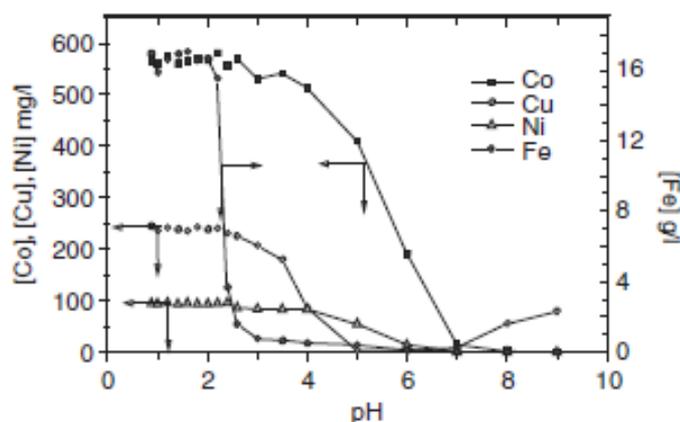


Figure 1.9. Les solubilités de Co, Cu, Ni et Fe versus pH dans une solution de biolixiviation neutralisée par $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Cette neutralisation est nécessaire pour éviter la contamination du fer et des précipitations de composants ferriques délétères pendant les étapes de purification et d'extraction. Par exemple, lors de l'étape d'extraction du cobalt et de son électrodéposition, un pH bas couplé avec une haute température (70-75 °C) pourrait faciliter la précipitation de la jarosite si le fer n'a pas déjà précipité lors d'une opération unitaire précédente (Morin et D'Hugues, 2007). Ensuite, le cobalt est purifié par extraction par solvant, et l'étape de l'électrodéposition du cobalt est suivie de procédés de traitement des effluents et des résidus.

1.3.3. La problématique de la biolixiviation

L'efficacité de la lixiviation de la pyrite est limitée, parfois, par la formation d'une couche à la surface du minerai. La formation de cette couche de passivation est le sujet d'études de plusieurs groupes de recherche. Par exemple, dans la récupération du cuivre à partir de la chalcopirite, Córdoba et al. (2008) ont suggéré que l'hydrolyse du fer ferrique provoque la passivation de la roche par la formation d'une couche de jarosite pendant la lixiviation à des températures comprises entre 35 et 68 °C et pH 1,8. Ils ont conclu que lorsque le potentiel redox est élevé et qu'une forte concentration de fer ferrique est présente en solution, la sursaturation en jarosite peut être observée. Dès un niveau faible de sursaturation, la nucléation secondaire hétérogène est favorisée et la précipitation de la jarosite se produit à la surface du minerai, ce qui inhibe l'attaque bactérien.

D'autres auteurs n'ont pas observé d'inconvénient lié à la couche de passivation. Curutchet et al. (1992) ont étudié l'effet du fer (III) et de la jarosite sur la croissance de *Acidithiobacillus ferrooxidans* et dans la lixiviation bactérienne. Ils ont rapporté que la présence de fer (III) inhibe la croissance d'*Acidithiobacillus ferrooxidans*, mais qu'il n'a pas d'influence sur la biolixiviation des métaux sulfurés, car le fer ferrique agit directement sur le sulfure. La présence de jarosite n'a pas d'influence sur la croissance d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* ni sur la biolixiviation du sulfure. Cependant, les dépôts de jarosite précipités sur le solide peuvent empêcher l'action des bactéries et du fer (III) soluble sur les solides.

Zhao et al. (2015) et Masaki et al. (2018) ont également reporté une diminution de la récupération du cuivre en raison de la passivation de la surface de la chalcopirite par la jarosite. Bien que ces études aient montré que la formation de jarosite empêche la réaction de lixiviation de la chalcopirite, l'étude de Winarko et al. (2022) sur la lixiviation de la chalcopirite assistée par l'iode n'a pas montré cette tendance, même en présence d'une couche de jarosite sur les particules. D'une autre part, Santos et al. (2017) et Li et al. (2015) ont constaté que la

passivation par la jarosite n'a pas eu lieu lorsqu'ils étudiaient la dissolution de la chalcopryrite. En effet, la nature des couches de passivation est discutée dans la littérature, et la diversité des résultats est souvent attribuée aux différences dans les conditions expérimentales utilisées lors ces études. D'autres types de roches ont été lixiviés et leurs récupérations n'ont pas été impactées par une couche de jarosite, comme l'a montré Zare Tavakoli et al. (2017) lors de la biolixiviation d'uranium dans des réacteurs agités et à colonne.

Une autre problématique liée à la précipitation de la jarosite est la réduction de la concentration du fer ferrique dissous, qui est utilisé pour attaquer la pyrite, ce qui inhibe la biolixiviation et réduit la récupération du cuivre/cobalt. Aussi, la formation des couches de passivation de fer ferrique (comme la jarosite) peut être minimisée en maintenant les conditions du réacteur à pH très bas et à un potentiel redox bas. Cependant, ces conditions ne sont pas favorables à l'oxydation biotique du fer (Yahya et Johnson, 2002).

1.4. Objectifs de la thèse

Le premier chapitre a établi un cadre général pour la justification de l'intérêt public (socio-économique et environnemental) de la présente thèse, ainsi que la raison technique de l'étude du sujet en question. En effet, l'apparition et la disparition de la jarosite peuvent poser des problèmes aux procédés industriels et à l'environnement, ainsi, comprendre ces aspects est important pour les ingénieurs et les géochimistes. Cependant, en raison de sa nature complexe, de nombreuses questions demeurent en suspens, limitant l'amélioration des procédés.

Le chapitre 2 aborde en détail les principes fondamentaux de la thermodynamique et de la cinétique des équilibres solide-liquide. Le chapitre 3 s'est exclusivement consacré à la présentation des composés jarosite ainsi qu'à la présentation des études menées par des ingénieurs et des géochimistes sur sa dissolution et sa précipitation.

C'est à partir de ces trois chapitres que les principaux objectifs de cette thèse ont été établis et sont énumérés ci-dessous. Ils soulignent la complexité de l'étude et expliquent les choix faits pour orienter les activités de recherche qui seront présentées dans des chapitres 4 et 5, et dont les conditions sont déterminées au chapitre 3.

1.4.1. Objectif général

En considérant les problématiques causées par l'apparition de la jarosite, présentées dans ce chapitre, l'objectif de ce travail est de déterminer les données expérimentales de la cinétique de dissolution et de précipitation de la K-jarosite dans des conditions de température ambiante

(23 °C) ou moyennes (≤ 70 °C). Ces données sont très importantes pour la compréhension géochimique du comportement de la jarosite dans les procédés industriels et le contrôle des ions dans le milieu environnemental au cours du temps.

Pour atteindre cet objectif, les étapes suivantes sont suivies :

- a) Établir une revue bibliographique sur les équilibres solide-liquide et les données thermodynamiques et cinétiques de précipitation/dissolution de différents types de jarosites ;
- b) Concevoir et développer les pilotes expérimentaux nécessaires ;
- c) Faire la mise au point du dispositif expérimental et du système de prélèvement ;
- d) Déterminer de nouvelles données thermodynamiques et cinétiques inexistantes dans la littérature.

1.4.2. Objectifs spécifiques

Parmi les objectifs spécifiques, il est important de souligner :

I) Dissolution

- a) Déterminer expérimentalement les données de solubilité d'équilibre solide-liquide de la K-jarosite à température ambiante et comparer avec les données de la littérature ;
- b) Déterminer expérimentalement les courbes de dissolution à température ambiante (23 °C) à différents pH (1 et 2) et à différents rapports solide-liquide (0,4 et 1 g/kg de solution) ;
- c) Évaluer l'influence de la température (50 et 70 °C) sur le comportement de la courbe cinétique de la dissolution ;
- d) Ajuster les données cinétiques aux modèles de dissolution présents dans la littérature et les comparer : dérivée (DVKM), Noyes-Whitney (NWKM) et Cœur-rétrécissant (SCKM).

II) Précipitation

- a) Étudier le procédé de formation des précipités de K-jarosite et observer leur comportement de formation ;
- b) Déterminer expérimentalement les courbes cinétiques de la précipitation de la K-jarosite en évaluant les différents rapports de concentrations de K^+ et Fe^{3+} sans contrôle du pH ;

- c) Évaluer l'influence de l'agitation, de l'ensemencement et de la température ;
- d) Ajuster les courbes acquises au modèle DVKM ;
- e) Caractériser les précipités formés par diffraction à rayon X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Chapitre 2. Étude bibliographique de la thermodynamique et cinétique des systèmes solide-liquide

Ce chapitre aborde les connaissances fondamentales nécessaires à la compréhension des phénomènes de dissolution et précipitation dans les milieux environnementaux et les procédés hydrométallurgiques. Il se concentre sur deux domaines clés : la thermodynamique et la cinétique des réactions. De plus, des informations sur le transfert de matière entre les deux phases sont présentées.

La thermodynamique permet de répondre à des questions relatives à la quantité, la stabilité et la viabilité d'une réaction. En fait, les calculs thermodynamiques permettent de déterminer si une espèce chimique tend à se dissoudre ou à précipiter lorsque celle-ci est ajoutée dans une solution aqueuse.

La cinétique, quant à elle, répond aux questions concernant la vitesse à laquelle une réaction se produit. Cette information est cruciale pour la conception et viabilité des procédés. Les taux cinétiques des réactions sont souvent dépendants du transfert de matière des espèces réactives, qui doivent être transportées d'une phase à l'autre ou au sein de leur propre phase par des processus de diffusion ou de convection. Par conséquent, la cinétique est fréquemment liée au transfert de matière.

Ce chapitre décrit également les différents paramètres qui influencent le changement de l'équilibre et la cinétique. Ces informations sont aussi importantes pour interpréter les résultats des équilibres solide-liquide disponibles dans la littérature (Chapitre 3) et pour comprendre les résultats obtenus au cours de cette thèse, qui seront présentés dans les chapitres 4 et 5.

2.1 Thermodynamique

À partir de 1875, l'étude de la thermodynamique des solutions a gagné en force et en importance, grâce aux travaux de Gibbs et Duhem sur le concept de potentiel chimique. Selon ces auteurs, le potentiel chimique est lié à la tendance de variation d'énergie d'un système thermodynamique due à la variation de la quantité d'une espèce dans ce système et sa propension à changer d'état.

Gibbs et Duhem ont utilisé les quatre potentiels thermodynamiques (énergie interne, énergie libre de Helmholtz, enthalpie et enthalpie libre de Gibbs) pour définir le potentiel chimique comme une dérivée partielle d'un potentiel thermodynamique, lorsqu'il y a une variation de quantité de matière. Le potentiel chimique (μ_i) a la dimension d'une énergie molaire, en J/mol. L'énergie libre de Gibbs est le potentiel thermodynamique le plus couramment utilisé, mesuré à pression et température constantes (Eq. 2.1).

$$\mu_i(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (2.1)$$

Le potentiel chimique d'un corps présente deux limites : lorsque le corps est pur, l'enthalpie libre molaire de Gibbs est égale au potentiel chimique, et lorsque le corps est infiniment dilué, le potentiel chimique tend vers $-\infty$. Selon Prausnitz et al. (1999), le potentiel chimique ne peut pas être calculé de manière absolue, par conséquent, il est toujours déterminé en utilisant une constante additive arbitraire. De plus, la limite de la dilution infinie rend difficile l'utilisation du potentiel chimique. Pour remédier à cette difficulté, Lewis a créé en 1901 et 1921, respectivement, la fugacité (f) pour les équilibres gazeux et l'activité chimique (a) pour les équilibres solide-liquide afin de faciliter la manipulation des équations (Lewis, 1901 ; Lewis et Randall, 1923).

Le potentiel chimique d'un constituant i dans une solution idéale peut être exprimé par :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^o(T, P) + RT \ln x_i \quad (2.2)$$

Dans l'expression, μ_i^o représente le potentiel chimique de référence du constituant i déterminé selon des conditions standard (kJ/mol), R est la constante universelle des gaz, T la température en Kelvin et x_i est la fraction molal.

Pour les solutions non-idéales, il est nécessaire d'utiliser un facteur de correction pour déterminer le potentiel chimique de manière plus précise. Par conséquent, il est préférable de définir le potentiel comme suit :

$$\mu_i(T, P, x_i) - \mu_i^o(T, P) = RT \ln \gamma_i(T, P, x_i)x_i = RT \ln (a_i(T, P, x_i)) \quad (2.3)$$

Où $a_i = \gamma_i x_i$ est l'activité de l'espèce i et γ_i est le facteur de correction de la non-idéalité, également appelé coefficient d'activité de l'espèce i .

Pour un équilibre solide-liquide à une température et pression données, il existe une quantité maximale de soluté qui peut être dissoute dans une quantité de solvant. À cette condition, la solution est dite saturée et la proportion de soluté dans la solution saturée est appelée solubilité. Lorsque cette condition est atteinte, il est dit que la solution est en équilibre thermodynamique. Ce point est une référence importante car à cet état, il n'y a pas d'énergie libre à gagner ou à perdre pendant la réaction, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de force motrice pour produire un changement dans le système. La solubilité varie en fonction de la nature du soluté et du solvant utilisés, ainsi qu'avec les changements de température et, dans une moindre mesure, de

pression. Le système est en équilibre thermodynamique lorsque chaque constituant d'une phase solide est en équilibre avec ce constituant dans la phase liquide, le système peut être représenté par l'équation 2.4 suivante :

$$\mu_{aq,i}(T, P) = \mu_{solide,i}(T, P) \quad (2.4)$$

Lorsque la concentration de soluté dans le solvant dépasse sa solubilité, cela entraîne une sursaturation. Cet état est défini par la différence entre le potentiel chimique du soluté dans la solution sursaturée et dans la solution en équilibre. Le potentiel chimique est l'une des variables les plus importantes dans la thermodynamique des solutions, car il indique la tendance d'un composant à migrer vers une autre phase.

La sursaturation est un requis nécessaire pour la cristallisation/précipitation d'une espèce, car elle est la force motrice qui conduit à la formation d'un cristal. Cependant, étant donné que la mesure du potentiel chimique n'est pas facile, le processus de cristallisation est exprimé en fonction de la concentration à température et pression constantes.

Pour un seul composant, l'équation de sursaturation est :

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{a(T, P, x_i)}{a_{eq}(T, P, x_i)} = RT \ln \frac{\gamma(T, P, x_i) * C}{\gamma_{eq}(T, P, x_i) C_{eq}} = RT \ln \Omega \quad (2.5)$$

Où γ est le coefficient d'activité, C est la molalité (mol/kg) des composants en solution, et Ω est le taux de sursaturation basés sur l'activité pour un seul composant. La molalité est la concentration de référence pour la plupart des données thermodynamiques parce qu'elle est indépendante de changement de température et pression.

Pour un système multi-composant :

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{\prod a_i^{v_i}(T, P, x_i)}{K_{ps}} = RT \ln \frac{\prod (\gamma_i(T, P, x_i) * C_i)^{v_i}}{K_{ps}} = RT \ln \Omega_m \quad (2.6)$$

$$K_{ps} = \prod (\gamma_{i,eq}(T, P, x_i) C_{i,eq})^{v_i} \quad (2.7)$$

Dans les équations 2.6 et 2.7, le K_{ps} est le produit des coefficients d'activité et des concentrations à l'équilibre thermodynamique et Ω_m le taux de sursaturation basés sur l'activité pour un système multi-composant, respectivement. Le numérateur de l'équation est connu comme le produit ionique des activités (PIA).

Lorsque Ω ou $\Omega_m = 1$, le système est en équilibre thermodynamique. Ainsi, en comparant le produit ionique des activités (PIA) et la constante de solubilité (K_{ps}), l'équilibre de solubilité peut être prédit.

Les diagrammes de phases et des modèles mathématiques thermodynamiques sont souvent utilisés pour déterminer les conditions de saturation des solutions. Ils représentent l'état d'équilibre en fonction de la température, de la pression et de la composition des systèmes. De façon générale, la pression a peu d'effet sur la solubilité et est souvent négligée. Les solutions sursaturées présentent des zones appelées « métastables », ce qui signifie que malgré la sursaturation, la solution ne forme pas des cristaux.

Des modèles mathématiques sont communément utilisés pour décrire les comportements thermodynamiques des systèmes multiphasiques, car ils permettent de modéliser de nombreux composants sur une large gamme de concentrations, de températures et de pressions. De tels modèles, en particulier pour les solutions électrolytiques, sont décrits dans les thèses de Coussine (2012) et Pouget (2017).

2.2 La dissolution et la précipitation

Dans cette section, les procédés de dissolution et précipitation seront décrits, en expliquant les phénomènes qui les caractérisent.

2.2.1 La dissolution

La dissolution se produit lorsqu'un soluté soluble est introduit dans un solvant et que les particules de ce soluté peuvent interagir avec les particules du solvant. Certaines interactions entre le solide et le liquide sont tellement fortes que les particules du soluté se séparent les unes des autres, entourées de molécules de solvant, et pénètrent en solution, ce processus est appelé solvation. Lorsque le solvant est de l'eau, le terme « hydratation » est plutôt utilisé et quand un soluté ionique se dissout dans un solvant, le procédé est appelé de dissociation. Dans le domaine géochimique et hydrométallurgique, la dissolution est plutôt référée comme l'altération totale ou partielle de la composition d'un minerai due à la lixiviation de ses composants.

Le phénomène de solvation joue un rôle important dans le processus de dissolution, car il permet la stabilisation des ions d'un solide dans un solvant. Elle va faciliter la séparation des particules du solide en ions ou molécules solvatées car elle réduit les interactions ion-ion dans le solide. La solvation peut également influencer la solubilité d'un solide à partir des

interactions intermoléculaires dans le solide et entre les molécules du solvant. Cette solvation peut affecter la cinétique de dissolution en influençant la probabilité de collision entre les particules. L'attraction du solvant par le soluté (forces adhésives) s'oppose à l'attraction des molécules de soluté entre elles-mêmes (forces cohésives). Si l'interaction entre les particules du solvant et du soluté est suffisamment forte, le soluté s'entremêle avec le solvant. La structure cristalline se désagrège et le soluté se dissocie dans solvant sous forme d'ions, d'atomes ou de molécules individuelles. Lorsque les molécules du solvant s'écartent pour créer de l'espace, la taille et la surface spécifique des solutés deviennent des facteurs importants (B. T. Smith, 2016).

2.2.2. La précipitation

Un peu plus complexe, la cristallisation est le procédé d'apparition d'un solide cristallin à partir des atomes ou molécules dans un fluide ou dans un solide amorphe. La cristallisation n'est pas seulement une opération unitaire de séparation, elle est aussi un procédé de production. Le procédé de cristallisation présente plusieurs paramètres interdépendants et, par conséquent, il n'est pas facile d'opérer le procédé sans avoir la connaissance de ces conditions opératoires. La cristallisation peut être réalisée en mode continue ou en *batch*, en fonction des propriétés des produits souhaités. Les méthodes couramment utilisées pour la cristallisation à partir des solutions comprennent le refroidissement, l'évaporation, la cristallisation par ajout d'anti-solvant et la précipitation. Cette thèse va discuter principalement les phénomènes qui se produisent pendant la cristallisation par précipitation, également connue comme cristallisation réactive, qui est appliquée aux composants ayant une faible solubilité (Lewis et al., 2015).

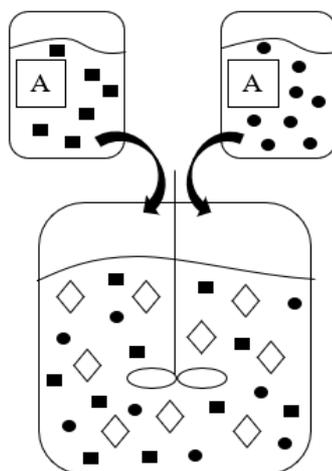


Figure 2.1. Représentation du protocole de précipitation (Adapté de Lewis et al., 2015).

Lorsque les concentrations des réactifs dépassent la limite de solubilité, une phase solide se forme. Cependant, à cause d'une forte sursaturation, il est possible d'observer la formation de phases solides autres que celles attendues, telles que des phases polymorphes ou amorphes. Donc, les diagrammes de phase doivent être pris avec prudence (Lewis et al., 2015).

Comme illustré dans la figure 2.2, les propriétés du produit solide (cristallinité, taille des particules, morphologie) dépendent d'une approche intégrée prenant en compte plusieurs paramètres des procédés qui sont liés à l'équilibre solide-liquide, à la cinétique, à la chimie de surface des colloïdes, ainsi qu'au choix de sélection du réacteur et de son dimensionnement (Demopoulos, 2009).

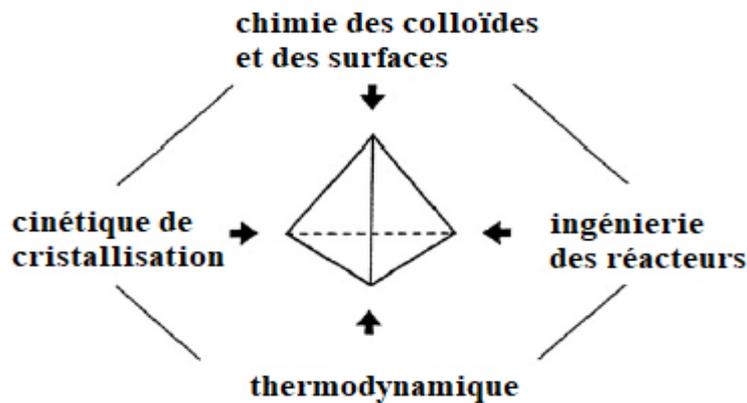


Figure 2.2. Le paradigme de la recherche sur la précipitation aqueuse (Adapté de Demopoulos, 2009).

L'un des paradoxes de la cristallisation réside dans le fait que les conditions optimales de la solution pour la nucléation des cristaux ne sont pas idéales pour favoriser leur croissance. En effet, la nucléation spontanée est plus susceptible de se produire lorsque les niveaux de sursaturation sont élevés, tandis que la croissance lente et ordonnée des cristaux est favorisée par des niveaux plus faibles de sursaturation. Ainsi, l'expérience idéale doit donc, en quelque sorte, découpler la nucléation de la croissance pour satisfaire les exigences nettement différentes des deux événements (Bergfors, 2003).

La dissolution et la croissance des cristaux sont des phénomènes qui se font à partir du transfert des réactifs et des produits aqueux, où les espèces peuvent migrer vers ou depuis la surface. De plus, il y a des réactions qui se produisent à la surface. Le taux cinétique de dissolution ou de précipitation est contrôlé par le plus lent de ces processus, soit la réaction à la surface, soit par le transfert des espèces en solution aqueuse. Lorsque les réactions à la surface sont rapides par rapport à la diffusion moléculaire, la réaction est dite contrôlée par le « transfert

». En revanche, si le transfert est rapide par rapport aux réactions à la surface, la vitesse de réaction globale est contrôlée par la réaction chimique à la surface (Schott et al., 2009).

Les réactions chimiques ont tendance à atteindre l'équilibre. Cependant dans certains cas, elles sont extrêmement lentes et se déroulent dans des conditions très proches de l'équilibre. C'est un défi au niveau expérimental de performer de telles expériences à des conditions d'équilibre en laboratoire, car la réaction ralentit à mesure qu'elle se rapproche de l'équilibre. Pour la plupart des roches/minerais qui se forment à température ambiante, les réactions chimiques à la surface du solide sont lentes et limitantes. Par conséquent, un modèle cinétique est nécessaire (Schott et al., 2009).

La cristallisation par précipitation peut être divisée en trois étapes : la nucléation, la croissance et l'agglomération.

2.2.2.1 La nucléation

La nucléation peut être définie comme une phase de transition dans laquelle un certain nombre de molécules de soluté s'agrègent pour former des structures stables et ordonnées. Elle peut se produire de manière spontanée ou induite, et peut être classifiée en nucléation primaire (homogène ou hétérogène) et nucléation secondaire. La formation des noyaux est associée à une réduction de l'énergie libre du système. Cependant, il existe une barrière énergétique à franchir pour que le procédé puisse se produire. Si la sursaturation est faible, le système peut rester dans un état métastable pendant une période de temps appelée « temps d'induction » (Sangwal, 2007).

Les molécules de la solution sursaturée se regroupent pour former des agrégats. Ces agrégats disparaissent et apparaissent jusqu'à atteindre une taille critique (r_c) au-dessus de laquelle le cristal devient stable (Demopoulos, 2009). La tension de surface d'une sphère étant la plus petite, les noyaux ont tendance à attendre une forme sphérique. La réduction de l'énergie libre de Gibbs du système due à la formation d'un noyau sphérique est égale à la somme de la variation de l'énergie libre de la surface en excès (ΔG_s) et de la variation de l'énergie libre du volume en excès (ΔG_v) (Sangwal, 2018) . Cette relation est exprimée par l'équation 2.8 et le comportement est illustré dans la Figure 2.3 :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma_s + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.8)$$

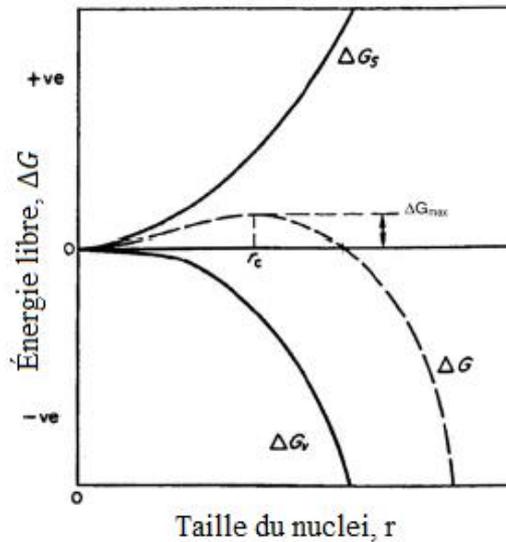


Figure 2.3. Les changements de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la taille (Mullin, 1997).

Où γ_s est l'énergie libre interfacial (J/m^2) et ΔG_v est la différence de l'énergie libre de Gibbs lorsqu'une entité de soluté est ajouté au *cluster*.

La création d'une nouvelle phase à partir d'un milieu sursaturé est associée à une diminution de la différence de potentiel chimique (ΔG), donc le terme ΔG_v est négatif, tandis que le premier terme (ΔG_s) est positif. Seulement à partir d'une certaine taille où $|\Delta G_v| > |\Delta G_s|$, ΔG devient négatif. Donc, les deux termes dépendent différemment du rayon, ce qui influence la réduction de l'énergie libre de Gibbs. Lorsque ΔG atteint une valeur maximale, celle-ci correspond au rayon critique. De plus, si le rayon dépasse cette valeur critique, le solide précipite. Ainsi, ΔG_{max} représente la barrière énergétique à surmonter. De plus, la taille critique d'un noyau dépend du taux de sursaturation. Lorsqu'il existe une forte sursaturation, une large population de particules ultrafines est produite (Demopoulos, 2009).

La nucléation primaire se produit lorsque la concentration de la solution sursaturée atteint la limite de la zone métastable. Lorsqu'elle se produit sans avoir besoin d'une interface solide-liquide ou toute autre particule en solution, elle est appelée nucléation primaire homogène. En présence d'autres types de surfaces, elle est appelée nucléation primaire hétérogène. Dans la nucléation secondaire, les noyaux sont formés à partir de morceaux de cristaux déjà existants à travers de plusieurs mécanismes, tels que la friction, la fracture et le contact.

La précipitation est souvent contrôlée par la nucléation due à la forte sursaturation et à la basse solubilité du produit. Seulement à partir d'une sursaturation critique ($\Omega_{cr,homo}$) que la nucléation commence et atteint rapidement son taux maximum. Dès que la nucléation homogène débute, elle se propage rapidement, entraînant la formation d'un colloïde ultrafin.

2.2.2.2 La croissance

La croissance des cristaux est le phénomène dans lequel des unités de croissance (clusters) sont incorporées à la surface d'un cristal préexistant, favorisant ainsi l'augmentation de sa taille. En comparaison avec la nucléation primaire, la croissance est plus lente en raison de la basse sursaturation, ce qui signifie que le nombre de molécules dans la solution ayant le potentiel de se fixer à un noyau croissant est très bas. Les comportements des régimes qui dictent le taux de précipitation sont illustrés dans la Figure 2.4.

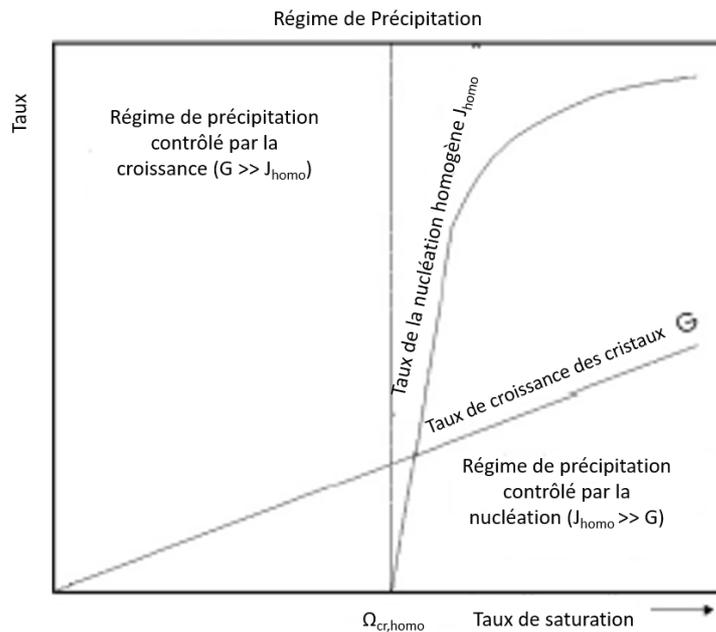


Figure 2.4. Les régimes de précipitation en fonction du taux de saturation (Adapté de Demopoulos, 2009).

Lorsque $\Omega < \Omega_{cr,homo}$, la précipitation se produit uniquement en présence d'ensemencement ou de solides extérieurs (la précipitation est contrôlée par la croissance). D'autre part, lorsque $\Omega > \Omega_{cr,homo}$, la nucléation homogène contrôle la précipitation.

Le taux de croissance d'une particule est caractérisé par une équation de premier ou deuxième ordre, tandis que le taux de nucléation peut être décrit de manière exponentielle ou en fonction d'un polynôme d'ordre supérieur.

2.2.2.3 L'agglomération

L'agglomération peut être définie comme le regroupement de particules plus petites pour former des particules plus grandes. Un grand nombre de petites particules se forment en raison de la réaction contrôlée par la nucléation primaire. La grande quantité de particules associée à un faible taux de croissance, favorise l'agglomération, qui est également influencée par

l'hydrodynamique. Lorsqu'il y a la présence d'agglomération, le nombre de particules dans la solution diminue.

2.2.2.4 L'ensemencement

L'ensemencement est une méthode qui peut être utilisée afin d'éviter la nucléation primaire. Dans une solution sursaturée dans la zone métastable, des cristaux sont introduits pour qu'ils puissent croître. C'est une façon contrôlée de favoriser la croissance, tout en empêchant l'agglomération ou la nucléation secondaire (Kubota et al., 2002). Par exemple, dans la fabrication du sucre à partir de canne ou de betterave, la cristallisation par ensemencement comme moyen de minimiser la nucléation secondaire est souvent utilisé, afin aussi d'obtenir des cristaux avec une distribution granulométrique plus uniforme (Mantelatto, 2005).

2.2.2.5 La règle de Stranski et le mûrissement d'Ostwald

Lors d'une précipitation, les phases peuvent se transformer pendant le procédé et le vieillissement des cristaux. Selon la règle de Stranski, aussi connue sous le nom de règle des étapes d'Ostwald, la phase la moins stable est nucléée premièrement lorsque la nucléation homogène contrôle le taux de réaction. Il en est ainsi parce que les besoins énergétiques de l'interface sont moins stricts et la nucléation est plus facile.

Processus de dissolution-recristallisation

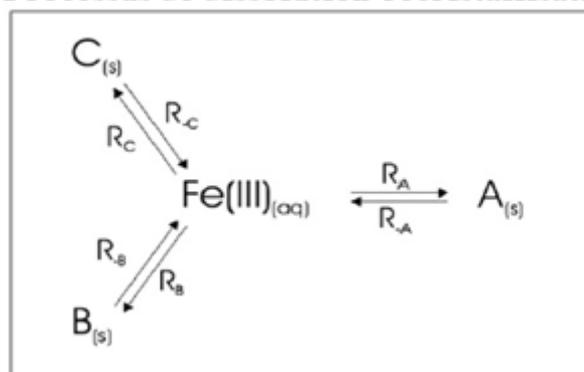


Figure 2.5. Les procédés de dissolution-recristallisation (adapté de Blesa et Matijevic, 1989).

Selon le mécanisme illustré dans la figure 2.5, pendant la formation de la phase moins stable A, la concentration des ions diminue dans la solution en dessous de la solubilité, ce qui déclenche la dissolution de la phase A. Lorsqu'une nouvelle saturation, en raison de cette dissolution, est atteinte, le solide B commence à se former. Sous des conditions favorables, la phase solide B peut se dissoudre aussi, et finalement la phase C peut se former dans une nouvelle solution aqueuse diluée. Ces changements de phases peuvent être rapides

(transformation des phases métastables) ou prendre plusieurs années lors d'un vieillissement naturel.

Pendant l'étape de vieillissement (lente), un autre phénomène se produit, appelé le « mûrissement d'Ostwald ». Il se produit lorsque les particules les plus petites se dissolvent et se recristallisent en particules plus grandes. Le mûrissement se produit parce que les particules plus petites sont plus solubles que les plus grandes, permettant aux particules d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable (Yamashita et al, 2017).

2.3. Paramètres opératoires influençant les phénomènes de dissolution et précipitation

Les taux cinétiques sont influencés par plusieurs paramètres et sont liés au nombre de collisions par unité de temps entre les particules du solvant et du soluté. Les paramètres affectant la dissolution et/ou la précipitation comprennent :

2.3.1. pH

La concentration des ions hydrogène et/ou hydroxyle (H^+ et OH^-) dans une solution peut favoriser les réactions de dissolution ou de précipitation de solides, étant donné leur participation en tant que réactifs/produits qui jouent sur l'équilibre de la réaction (Black et al., 2015). La plupart des études de dissolution, par exemple, prennent en compte dans leur formalisme mathématique des paramètres cinétiques influencés par le pH neutre, acide ou basique (Palandri et Kharaka, 2004).

2.3.2. Température

La température peut influencer la précipitation et la dissolution en modifiant la thermodynamique et la cinétique des réactions. L'augmentation de la température accroît l'énergie des particules du solvant et du soluté, ce qui conduit à l'augmentation du nombre de collisions et à la modification de la solubilité. La dissolution et la précipitation vont dépendre également si le procédé de dissolution est endothermique ou exothermique. Les réactions exothermiques libèrent de la chaleur ($\Delta H < 0$), tandis que les réactions endothermiques en absorbent ($\Delta H > 0$) (B. T. Smith, 2016). Donc, l'augmentation de température est bénéfique pour les procédés endothermiques, par exemple la solubilité de KNO_3 (Söhnle et Novotny, 1985), tandis que cette augmentation est inhibitrice pour les procédés exothermiques, par exemple la solubilité de $CaSO_4$ (Hussein, 2023).

2.3.3. Agitation

L'hydrodynamique et l'agitation jouent un rôle majeur dans la précipitation et la dissolution des minerais. En ce qui concerne le phénomène de dissolution, l'agitation augmente le nombre de collisions entre les particules du soluté et du solvant, facilitant la solvataion des ions. Pendant le phénomène de précipitation, l'agitation affecte le mélange en créant une homogénéisation de la sursaturation dans tout le cristalliseur, ce qui favorise à la fois la formation du précipité par les collisions. Dans ce processus, l'agitation joue des rôles multiples et parfois contradictoires (Lewis et al., 2015 ; Königsberger, 2019) :

- Elle assure le contact maximal entre les réactifs ;
- Elle réduit les gradients de composition dans le cristalliseur ;
- Elle maintient le mélange en suspension ;
- Elle contrôle l'agglomération en promouvant le contact entre les particules ou en perturbant les agrégats.

2.3.4. Surface de contact des particules

Les procédés de dissolution et de précipitation sont directement liés au transfert de matière. Ainsi, la dissolution est favorisée par la présence d'une plus grande surface de soluté en contact direct avec le solvant, ce qui améliore le taux de dissolution (Black et al., 2015). De même, la précipitation est également favorisée par une augmentation du nombre de sites de nucléation et de leur surface, ce qui augmente la probabilité de formation de cristaux solides lors de la précipitation. Par exemple, Schott et al. (2012) ont suggéré que le mécanisme et le taux de croissance des cristaux de la magnésite synthétique semblent dépendre de la disponibilité des sites actifs de croissance.

2.3.5. Rapport solide/liquide

Le rapport solide/liquide joue sur la cinétique de dissolution. Il correspond à la quantité de solide présente dans une certaine quantité de liquide. En réalité, une plus grande quantité de solide peut entraîner un taux de dissolution plus lent, car la forte concentration du soluté peut produire un gradient de diffusion qui ralentit le procédé et il y a l'augmentation de la viscosité du mélange (Faraji, 2020). En revanche, une plus faible proportion de solide par rapport au liquide permet une meilleure solvataion et dissolution du soluté, réduisant ainsi le gradient de diffusion et favorisant une dissolution plus rapide. Il convient également de prendre en compte que la dissolution est une réaction où le minerai est consommé. Ainsi, s'il est en excès par

rapport au réactif présent dans la phase liquide, cela entraînera une diminution de la cinétique de réaction. Par exemple, Sadeghi et al. (2017) ont rapporté qu'en augmentant le rapport solide/liquide dans la dissolution de la sphalérite un taux cinétique plus lent a été trouvé.

2.3.6. Les microorganismes

Les microorganismes peuvent avoir un rôle dans la dissolution ou la précipitation des minerais. Leur activité dépend de différentes plages de température et de pH. Par conséquence de leur activité, ils peuvent favoriser ou défavoriser les phénomènes (dissolution/précipitation) en jeu dans un système. Cela peut être exemplifié par trois études : Morin et D'Hugues (2007) ont utilisé des microorganismes pour favoriser la récupération du cobalt de pyrites cobaltifères. En revanche, d'autres auteurs ont montré que les microorganismes réduisent le taux de dissolution, comme le cas de Lüttge et Conrad (2004) pour la calcite et d'Oelkers et al. (2015) pour la fostérite.

2.3.7. Potentiel redox

Le potentiel redox peut influencer fortement les procédés de dissolution et de précipitation, principalement lorsque des éléments présentant plusieurs états d'oxydations sont en solution. Cette propriété montre la tendance des espèces chimique à gagner ou à perdre des électrons. Le changement du potentiel redox peut avoir un impact sur la solubilité des minerais. Par exemple, le Fe (II), lorsque l'environnement est réducteur, tend à rester en solution car il est plus soluble que le Fe (III). Cependant, dans un environnement oxydant, le Fe (II) peut s'oxyder en Fe (III) et précipiter, parce que ce dernier est moins soluble (Lu et al., 2012). Cette méthode peut être utilisée pour réguler le niveau de sursaturation en solution.

2.3.8. Écoulement du fluide

L'écoulement joue aussi un rôle important dans la dissolution ou la précipitation lorsqu'il est présent, car il permet l'apport d'un nouveau solvant/solution en contact avec le soluté/solution. Cela peut améliorer le taux de dissolution en maintenant le gradient de concentration entre le solide et la phase aqueuse toujours éloigné de l'équilibre. De plus, il peut aider à prévenir la formation d'une couche stagnante autour du solide, qui pourrait empêcher la dissolution. La précipitation serait également favorisée si la solution en écoulement est sursaturée, car le renouvellement de la solution pourrait contribuer à la croissance des cristaux (Dixon et al., 2015).

2.3.9. Effets de la matrice des solutions

La composition de la solution, ainsi que la présence des impuretés, peuvent modifier la structure des solides pendant la précipitation en modifiant aussi les propriétés des solides. En conséquence, la solubilité et la cinétique sont modifiées de différentes manières :

- Différents composants peuvent être synthétisés dans différents milieux de solution. Par exemple, lors de la précipitation de FeOOH à 80-90 °C, elle forme de la goéthite dans un milieu sulfate/nitrate (α -FeOOH) et akaganeite (β -FeOOH) dans un milieu chloridrique (Demopoulos, 2009) ;
- Les éléments chimiques présents dans la solution mère peuvent influencer le mécanisme de croissance des minéraux et conduire à la synthèse de produits ayant des morphologies différentes. Par exemple, dans le cas de l'Al(OH)₃, l'utilisation d'un milieu sulfate produit des particules sphériques, tandis que l'utilisation d'un milieu chlorhydrique conduit à la formation de particules en forme de bâtonnets ou d'aiguilles (Sugimoto, 1987) ;
- Pour la plupart de cas, la production de phases cristallines est plus facilement obtenue dans des solutions contenant du chlorure que dans des solutions sulfatées (Demopoulos, 2009) ;
- En ce qui concerne la dissolution, la solubilité d'un sel peut diminuer si un ion de ce sel est déjà présent en solution, ce phénomène étant connu sous le nom d'effet d'ion commun.

2.3.10. Effet des impuretés dans le solide

La présence des impuretés dans la structure du solide peut modifier les propriétés des solides et, de cette manière, changer la cinétique de dissolution. Par exemple, la substitution des ions dans la structure du précipité change les cinétiques de dissolution (Nolasco et al., 2022).

2.3.11. Taille de particules

La taille des particules influence principalement la cinétique de dissolution, mais aussi la solubilité. En général, des particules de taille plus petite entraînent des taux de dissolution plus rapides. Cependant, lorsque les particules sont très fines, le solide peut avoir sa solubilité augmentée dans une solution aqueuse. Par exemple, selon Demopoulos (2009), la solubilité de scorodite augmente deux fois quand la taille de cristallite diminue de 200 à 10 nm.

2.3.12. Nature du soluté et du solvant

La dissolution et la précipitation sont des procédés liés à la rupture ou à la formation de liaisons chimiques intermoléculaires ou intramoléculaires. Selon la nature du solvant et du soluté, différentes interactions se produisent, facilitant la séparation des particules ou la formation d'agrégats. Plus grande l'affinité entre le soluté et le solvant, plus rapide est le procédé de dissolution, par exemple.

2.3.13. Pression

La pression a moins d'influence sur les procédés basés sur l'équilibre solide-liquide que sur les équilibres en phase gazeuse (Franco, 2010). En général, l'augmentation de la pression peut améliorer la dissolution car elle accroît la solubilité du soluté dans la phase aqueuse. Cependant, son effet est davantage observé lorsqu'il y a un changement important de pression. Par exemple, Macdonald et North (1974) ont étudié l'effet de la pression sur la solubilité de la calcite entre 0 et 1000 bars et ont reporté cette augmentation.

2.3.14. Agents complexants

Les agents complexants peuvent améliorer la dissolution des métaux à travers de la formation de complexes solubles qui augmentent la concentration du métal dans la solution. Un exemple est l'utilisation de l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique). Dans le procédé de précipitation, l'agent complexant peut soit empêcher la précipitation en formant des complexes solubles, soit faciliter la formation d'un complexe insoluble. La complexation pendant la précipitation peut jouer un rôle dans le contrôle de la dissociation et, ainsi, dans le contrôle de la sursaturation. Un exemple de cet effet est l'utilisation de la méthode Sheritt pour la production d'une poudre fine de cuivre (Sutherland et al., 1990).

2.4. Cinétique de dissolution et précipitation

Il n'existe aucun modèle unique de taux cinétique qui décrit la vitesse à laquelle un minéral précipite ou se dissout. En effet, il est possible de trouver des nombreux modèles cinétiques qui peuvent décrire la réaction d'un minéral spécifique (Brezonik, 1993). Ces modèles de taux de vitesse sont conçus pour décrire la réaction à une échelle moléculaire et, généralement, ils sont utilisés pour déterminer l'étape limitante de la réaction et quantifier la vitesse.

Dans un procédé, l'incorporation d'un soluté dans un cristal en croissance ou la libération des ions d'un cristal présentent plusieurs étapes (Brezonik, 1993):

- i) La diffusion des réactifs depuis le sein du fluide jusqu'à la surface du minéral ;
- ii) L'adsorption des réactifs sur les sites réactifs ;
- iii) La réaction chimique impliquant la rupture et la création de liaisons ;
- iv) La désorption du produit de réaction ;
- v) La diffusion des produits depuis la phase minérale vers la phase fluide.

Les étapes ii et iv se déroulent rapidement. Si les réactions sont dépendantes de la vitesse à laquelle les réactifs atteignent la surface par diffusion aqueuse (i) ou à laquelle les produits peuvent s'éloigner de la phase solide (v), la réaction est dite contrôlée par le transfert. Normalement, cela se produit lorsque la vitesse varie avec l'agitation et dans des réactions à faible valeurs d'énergie d'activation (E_a). Si la vitesse dépend de la réaction à la surface (iii), elle est dite contrôlée par la surface, c'est-à-dire, par la réaction chimique (Lasaga, 1984).

Pour la dissolution d'un seul composant, les cas extrêmes peuvent être définis quantitativement par la valeur de la concentration des espèces qui dissolvent à l'interface minéral-solution : (1) Dans le cas de la dissolution contrôlée par la diffusion, la concentration en surface est égale à la solubilité du minéral, et (2) dans le cas de la dissolution de surface contrôlée, la concentration en surface est égale à la concentration de l'espèce dans la solution. Une méthode simple pour déterminer si les réactions sont contrôlées par la diffusion consiste à tester les variations de vitesse de dissolution causées par différentes vitesses d'agitation. Une autre méthode consiste à faire varier la température pour trouver l'énergie d'activation de la réaction de dissolution/précipitation. Si E_a est basse, le mécanisme est très probablement contrôlé par diffusion (Lasaga, 1984).

2.4.1. Le transfert de matière

Avant de commencer à discuter des modèles cinétiques les plus couramment utilisés dans le domaine de la géochimie et des procédés, il est important de parler du phénomène de transfert de matière d'un solide à une phase aqueuse ou de la phase aqueuse vers un solide.

Le transfert de matière se produit lorsqu'il y a un gradient de concentration des espèces (force motrice). Le transfert de matière au sein d'une phase ou à travers une interface est un processus qui joue un rôle important dans plusieurs procédés industriels. Il existe deux modes de transfert de matière : la diffusion moléculaire et le transfert par convection. La diffusion est caractérisée par la loi de Fick :

$$\dot{N}_A = -D_{AB}A \frac{dC_A}{de} \quad (2.9)$$

Où :

\dot{N}_A est le flux molaire de l'espèce A d'une interface à l'autre en mol/s ;

D_{AB} est la diffusivité de l'espèce A dans un milieu B en m²/s;

A est la surface disponible pour le transfert de matière en m² ;

$\frac{dC_A}{de}$ est la différence de concentration (mol/m³) pour une distance de (m).

Le transfert de matière par convection implique la diffusion (le mouvement aléatoire des molécules) en combinaison avec l'advection (le transfert des molécules par le mouvement du fluide). Ce transfert augmente significativement lorsqu'il y a un mouvement dans le milieu.

Le transfert de matière convectif peut être quantifié par une équation basée sur la loi de refroidissement de Newton :

$$\dot{N}_A = h_m S (C_{A,s} - C_{A,\infty}) \quad (2.10)$$

\dot{N}_A est le flux molaire de l'espèce A d'une interface à l'autre en mol/s ;

h_m est le coefficient de transfert de matière (m/s) ;

S est la surface entre les phases (m²) ;

$(C_{A,s} - C_{A,\infty})$ est la différence de concentration entre les phases (mol/m³).

Le développement et l'application des modèles de transfert réactif, pour décrire des procédés naturels et industriels impliquant les interactions entre l'eau et la roche, ont considérablement progressé ces dernières années. L'application de ces modèles requiert une compréhension approfondie et une base de données robuste sur les interactions eau-minéral. Pour relever ce défi, des efforts doivent être déployés : a) la mesure systématique, en laboratoire, des taux de dissolution et de précipitation, et b) le développement de modèles cinétiques qui seront incorporés dans l'algorithme de transport réactif (Schott et al., 2009).

Les modèles utilisés pour décrire le processus de dissolution et de précipitation peuvent partir des données obtenues empiriquement en les ajustant à des modèles simples tels que des polynômes, des fonctions logarithmiques ou exponentielles. La réaction se déroule à un taux proportionnel à la surface (mesurée par des techniques d'adsorption, par exemple : BET) et à la constante du taux (K , obtenue expérimentalement). Le coefficient cinétique K varie en fonction de la température. La loi d'Arrhenius est largement utilisée pour calculer la dépendance de la cinétique de précipitation/dissolution par rapport à la température. Si la température est variée et la constante mesurée, il est possible de déterminer le facteur pré-exponentielle (A_e) et l'énergie d'activation (E_a) (Eq. 2.11).

$$K = A_e \frac{-E_a}{RT} \quad (2.11)$$

2.4.2. Modèle global de la cinétique de réaction

Le modèle global de la cinétique de réaction permet d'exprimer la cinétique d'une réaction chimique en suivant l'évolution d'une espèce chimique dans le temps, qu'il s'agisse d'un réactif ou d'un produit, dans un réacteur discontinu à volume constant (Levenspiel, 2000) (Eq. 2.12) :

$$r \text{ (mol/m}^2\text{s)} = \frac{1}{V} \frac{dm_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_i * V)}{dt} \therefore r = \frac{dC_i}{dt} \quad (2.12)$$

Où r (mol/m²s) est la vitesse de la réaction, m_i est la masse du composant i , V est le volume réactionnel, t est le temps et C_i est la concentration du composant i .

Lorsque le terme « réacteur discontinu à volume constant » est mentionné, il fait référence au volume du mélange réactionnel et non au volume du réacteur lui-même. Ainsi, ce terme signifie en réalité un système réactionnel avec une densité constante. En prenant l'exemple d'un système réactionnel (2.13) dans lequel un composant quelconque A se décompose pour devenir les produits B et C. Il existe trois possibilités pour suivre la cinétique de cette réaction.



Où K est la constante de vitesse et n est l'ordre de la réaction. De cette façon, l'équation de la vitesse de réaction peut être écrite comme suit :

$$r = \frac{dC_i}{dt} = K * [C_i]^n \therefore \frac{dC_i}{[C_i]^n} = K * dt \quad (2.14)$$

La plupart des constantes de vitesse de dissolution minérale dépendent du pH et de la température et peuvent être représentées en fonction de ces facteurs.

2.4.3. Modèle cinétique de Noyes et Whitney

Une variation dans l'utilisation des concentrations pour décrire la dissolution est basée sur le travail de Noyes et Whitney (1897):

$$\frac{dC_i}{dt} = -K (C_{eq_i} - C_i) \quad (2.15)$$

Où C_{eq_i} est la concentration d'un composant i à l'équilibre.

Le modèle cinétique de Noyes-Whitney a été développé à partir de l'étude de deux composés peu solubles (acide benzoïque et chlorure de plomb). Les auteurs ont considéré que le mécanisme de dissolution se produit dans une couche de diffusion fine qui se forme au tour de la surface du solide, à travers laquelle les molécules diffusent vers la phase aqueuse. Leur modèle décrit la dissolution comme un processus de diffusion, proportionnel à la différence entre la concentration de saturation du soluté dans le solvant (solubilité) et la concentration du soluté dans la solution. Cette approche basée sur le gradient de concentration est inspirée de la loi de Fick et a influencé plusieurs modèles de dissolution basés sur la diffusion (Seager et al., 2018). Cette équation est largement utilisée dans l'étude de dissolution dans le domaine pharmaceutique.

D'autres chercheurs ont poursuivi le développement de cette équation. Brunner et Tolloczko (1900) ont déterminé que le taux de dissolution est proportionnel à la surface de la particule qui se dissout. Ensuite, Nernst (1904) et Brunner (1904) ont ajouté l'information selon laquelle la diffusion se produit à travers d'une couche limite entourant chaque particule d'un solvant non agité. Finalement, Hixson et Crowel (1931) ont introduit l'idée que la surface change avec le temps, ce qui a permis la modélisation de la dissolution des particules au cours des longues périodes de temps. Ces modèles sont généraux et, dans la plupart des applications, ils sont plus que suffisants pour la description de systèmes de dissolution (Seager et al., 2018).

2.4.4. Modèle de la théorie de l'état transitoire

Une autre façon de représenter les cinétiques a été développée par des géochimistes afin de combler le manque de liaison entre la cinétique et la thermodynamique dans l'étude des cinétiques de dissolution et de précipitation. Ce modèle est basé sur la Théorie de l'État Transitoire (*Transition State Theory -TST*), qui a été initialement énoncée par Eyring (1935).

Eyring a tout d'abord créé un modèle pour les réactions élémentaires, mettant en avant le concept de l'existence d'un complexe activé ayant une énergie potentiel plus élevée qui sépare les réactifs des produits. Ce complexe activé est un agrégat d'atomes présentant une énergie potentielle supérieure et qui possède une probabilité statistique de se désintégrer en réactifs ou de progresser vers les produits (Figure 2.6). Ce modèle a remplacé la théorie des collisions (TC) où les réactions entre des molécules en phase gazeuse étaient estimées en fonction de la moyenne des collisions au fil du temps (Eyring, 1935).

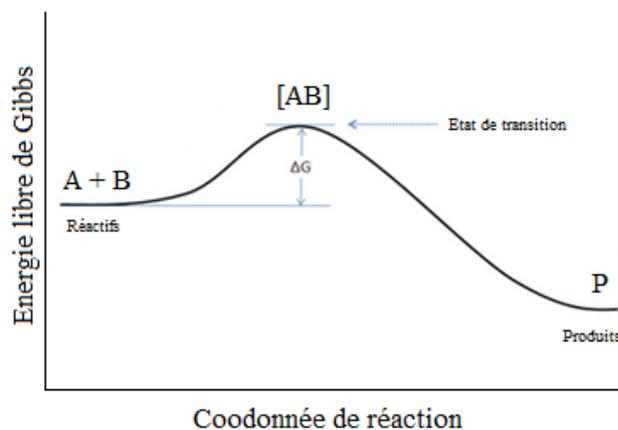


Figure 2.6. Diagramme énergie vs. coordonnée d'une réaction quelconque.

Après, Aagaard et Helgeson (1982), Lasaga (1984, 1995) et d'autres chercheurs ont pris en compte le fait que les réactions eau-minéral ralentissent au fur et à mesure que la réaction s'approche de l'équilibre et ont élargi le domaine d'utilisation à, par exemple, la dissolution et précipitation des minerais, c'est-à-dire des réactions hétérogènes. Donc, cette variation de masse/concentration pourrait être exprimée avec l'équation suivante (Eq. 2.16) :

$$r = \frac{dm_i}{dt} = -S * A_e * \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) * f(a_{i,j}) * g(\Delta rG) \quad (2.16)$$

Où S est la surface réactive du composant (m^2), $f(a_{i,j} = PIA)$ est une fonction du produit d'activité des ions dans la réaction, et la fonction du terme sans dimension $g(\Delta rG)$ est la

fonction d'affinité chimique qui prend en compte la réduction du taux de vitesse au fur et à mesure que l'on s'approche de l'équilibre thermodynamique.

Cette relation peut également être exprimée par l'équation 2.17. Cette relation et ses dérivées posent la base commune pour décrire le terme de réactivité dans tous les codes de transfert réactif actuels (Steeffel et al., 2015).

$$g(\Delta rG) = (1 - \Omega^\alpha)^\beta = \left(1 - \left(\frac{PIA}{K_{ps}}\right)^\alpha\right)^\beta \quad (2.17)$$

Où β est l'ordre de la réaction (en général, 1 pour la croissance linéaire, 2 pour la croissance en spirale et $\beta > 2$ pour la croissance contrôlée par nucléation, Shiraki et Brantley, 1995) et α est le nombre stœchiométrique moyen de Temkin qui est dépendant du mécanisme de réaction et est égal au rapport du taux de destruction du complexe activé et le taux total (Temkin, 1963). Pour simplifier, le terme d'affinité chimique peut être omis lorsqu'il est déterminé avec des données obtenues à partir d'expériences réalisées dans des conditions éloignées de l'équilibre où Ω tend vers zéro et l'affinité chimique tend vers l'unité.

Cependant, bien que cette équation soit largement utilisée dans le domaine de la géochimie jusqu'aujourd'hui et constitue une description fonctionnelle des vitesses de précipitation en fonction de l'écart à l'équilibre, elle repose sur plusieurs hypothèses qui suscitent des discussions par rapport à son utilité. L'une des problématiques de la TST est qu'elle a été développée pour des réactions qui se produisent en phase gazeuse et non pour des systèmes multiphasiques, en particulier pour des réactions entre une surface minérale et une phase aqueuse. Dans ce type de système, lorsqu'un ion en solution est solvaté il y a des échanges énergétiques (entropie/enthalpie) qui sont difficiles à mesurer (Icenhower, 2015). De plus, elle ne fournit pas des informations détaillées sur les réactions qui ont lieu à l'interface solution aqueuse/minérale.

D'autre part, selon Aagaard et Helgeson (1982), il y aurait un échange direct entre les phases sans aucune étape intermédiaire. Ce principe, appelé micro réversibilité, dit que le complexe activé est le même pour la dissolution et la précipitation. Selon la TST, le taux auquel les atomes sortent de la surface est égal au taux auquel ils arrivent à la surface et sont incorporés à la structure du minéral. Donc, le principe de l'équilibrage détaillé (*detailed balancing*) établit que la constante d'équilibre est égale au rapport entre le taux de dissolution et le taux de précipitation (Rimstidt et Barnes, 1980 ; Icenhower, 2015).

$$K_{ps} = \frac{K_{dissolution}}{K_{precipitation}} = \frac{K_+}{K_-} \quad (2.18)$$

Où la constante de vitesse de précipitation peut être calculée à partir de la constante de vitesse de dissolution et de la constante d'équilibre. Cependant, les réactions d'avancement et de retour doivent toutes les deux se dérouler par un seul mécanisme réversible.

Malheureusement, les données sur le taux de précipitation n'existent pas pour la plupart des minéraux dans les expériences de précipitation minérale. Cela est dû à la formation de produits de réactions métastables indésirables précipitant à la place du minerai souhaité, en particulier lorsque la solution est loin de l'équilibre avec un degré élevé de sursaturation (Palandri et Kharaka, 2004).

En raison de ces problématiques concernant ce modèle, il ne convient pas à tous les systèmes. Un autre auteur, Boudart (1976), a incorporé un terme σ sous la forme :

$$r = K \left(1 - e^{\left(\frac{\Delta_r G}{\sigma RT}\right)} \right) = K \left(1 - \frac{PIA}{K_{ps}} \right) \quad (2.19)$$

Bien que ce paramètre permette de mieux ajuster les données au modèle, il manque de sens physique, ce qui a été critiqué par d'autres auteurs, tels que Lasaga (1995).

Ces hypothèses remettent également en question l'utilisation des données acquises loin de l'équilibre pour estimer les variations des taux de dissolution. Selon Gin et al. (2008), les réactions hétérogènes ne sont pas représentables par une base théorique démontrable en raison de l'incompatibilité d'échelle entre la cinétique qui se déroule au niveau moléculaire et la thermodynamique au niveau macroscopique. De plus, selon Lasaga (1995), lorsque le coefficient σ est différent de 1 l'équation n'est pas valide (Bouissonnie, 2019).

Plusieurs auteurs ont utilisé la TST pour décrire la variation des taux de dissolution des minéraux en fonction de l'état de saturation (Saldi et al., 2012 ; Gudbrandsson, 2013). Pour calculer les états de sursaturation (Ω), ils ont utilisé des logiciels tels que PHREEQC ensemble avec la base de données Pitzer, pour obtenir les constantes thermodynamiques et les coefficients d'activité. Un exemple de cette utilisation est l'étude récente de Zhen-Wu (2016) qui s'est concentrée sur la précipitation et la dissolution de la baryte entre 25 et 90 °C. Une des conclusions de l'article porte sur la réversibilité des réactions de dissolution et de précipitation :

les ordres des réactions trouvés sont différents, ce qui suggère l'existence des mécanismes distincts.

Plusieurs paramètres sont pris en compte lors de la création des modèles réactifs. En général, les chercheurs étudient l'effet du pH et de la température sur la constante K . Le taux de réaction est supposé dépendant de la concentration d'ions H^+ ou de la valeur d'activité a_{H^+} . La dépendance des constantes de vitesse par rapport à la $a_{H^+}^n$ peut être exprimée par l'équation 2.20. Certains logiciels prennent également en compte le potentiel catalytique ou inhibiteur de certaines espèces via une équation globale. Cette équation représente la somme de multiples mécanismes, mais référencée à 25 °C et pH 0 pour faciliter la comparaison des taux parmi les différents minéraux. Les mécanismes les plus étudiés sont ceux se produisant dans l'eau pure (pH neutre) et ceux catalysés par H^+ et OH^- . L'équation globale comprend un terme pour chacun de ces trois mécanismes :

$$\begin{aligned} \frac{dm_i}{dt} = & -S * [A_{e,acide}^{298,15K} * \exp\left(\frac{-E_{a,acide}}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15K}\right)\right) * a_{H^+}^{n_1} * (1 - \Omega^{\alpha_1})^{\beta_1} \\ & + A_{e,neutre}^{298,15K} * \exp\left(\frac{-E_{a,neutre}}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15K}\right)\right) * (1 - \Omega^{\alpha_2})^{\beta_2} \\ & + A_{e,basique}^{298,15K} * \exp\left(\frac{-E_{a,basique}}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15K}\right)\right) * a_{H^+}^{n_3} * (1 - \Omega^{\alpha_3})^{\beta_3}] \end{aligned} \quad (2.20)$$

où $A_{e,pH}^{298,15K}$ désigne le coefficient pré exponentielle cinétique à 25 °C du mécanisme catalytique ou inhibiteur associé à l'espèce i pour chaque plage de pH. $E_{a,pH}$ représente l'énergie d'activation, $a_{i,i}$ l'activité de l'espèce i associée au mécanisme catalytique ou inhibiteur, et n_i est un coefficient qui correspond à l'ordre de la réaction.

Des termes supplémentaires sont ajoutés ou supprimés de cette équation pour tenir compte d'autres mécanismes ou de l'absence de données. Par exemple, Zhen-Wu et al. (2016) ont pris en compte l'effet de la force ionique dans son équation globale.

2.4.5. Modèle du Cœur Rétrécissant

Un modèle cinétique développé par Levenspiel (2000) prend en compte les mécanismes de transfert de matière pour les réactions de dissolution d'un solide dans un fluide. Dans ce modèle, la taille des particules diminue avec le temps et elles finissent par disparaître au fur et à mesure que la réaction progresse. Il est supposé que la réaction commence à la surface externe de la particule et se déplace ensuite à l'intérieur du solide.

Levenspiel (2000) indique que pour les réactions non catalytiques de particules solides avec un fluide environnant, deux modèles cinétiques idéalisés sont considérés : le modèle de conversion progressive et le modèle de cœur n'ayant pas réagi (comme illustré à la figure 2.7).

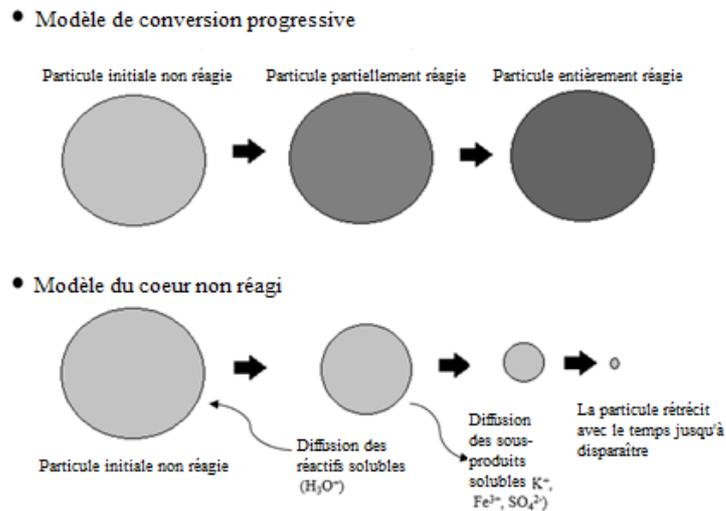


Figure 2.7. Comportement différent des particules solides en réaction (Adapté de Levenspiel, 2000).

Selon ces modèles une particule peut être divisée en deux zones différentes. Dans le modèle de conversion progressive, le fluide réactif pénètre et réagit dans toute la particule à tout moment, à des vitesses différentes, puis il se déplace à l'intérieur du solide, laissant derrière lui un matériau inerte complètement transformé (cendres). Par conséquent, lors de la réaction, il y aura un noyau de matériau non transformé. D'un autre côté, le modèle du cœur rétrécissant des particules sphériques ne présente pas la formation d'une couche de cendres. Les réactions solide-fluide sont plus fréquemment correspondantes au modèle du cœur rétrécissant, selon Levenspiel.

Lors d'une dissolution trois étapes cinétiques peuvent décrire le comportement global de la réaction : la période d'induction, la période progressive et la période d'équilibre. Pendant la première étape (période d'induction, t_{ind}) l'adsorption des ions réactifs à la surface du solide se produit et, étant donné que les liaisons à la surface des particules sont plus fortes qu'au sein de la particule, la vitesse de réaction est plus lente. Par conséquent, les concentrations des produits aqueux sont faibles à ce période.

La deuxième étape est caractérisée par une augmentation significative des concentrations en produits aqueux. Cette étape progressive est celle qui dure le plus au cours du procédé de dissolution et constitue le point central d'intérêt du modèle SCKM. De plus, le temps d'induction peut être indirectement déterminé à partir des corrélations de l'étape progressive.

Dans la période de stabilisation, troisième et dernière étape, la concentration des ions dans la solution ne varie pas avec le temps (état stationnaire), car la dissolution complète des solides a été atteinte et la concentration des produits aqueux est presque constante. Donc, cette étape est souvent négligée.

Pour utiliser le modèle SCKM, tout d'abord, il est nécessaire de connaître les concentrations d'un élément au cours du temps afin de calculer sa conversion par rapport à l'équilibre. La conversion (X) de la réaction est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$X = \frac{C(t)}{C_{eq}} \quad (2.21)$$

Où C_{eq} est la concentration en équilibre et $C(t)$ est la concentration dans un instant t .

Ensuite, le modèle, aussi appelé « *Shrinking core* », est utilisé pour la description de la dissolution. Selon ce modèle, trois phénomènes permettent de contrôler la vitesse de réaction dans l'étape de conversion progressive : le transfert de matière dans la couche fluide qui entoure les particules (Équation 2.22), la réaction chimique à la surface de la particule (Équation 2.23) et le transfert de matière dans la couche de produits solides (Équation 2.24). Ces différents phénomènes de contrôle peuvent être définies par les équations suivantes, respectivement (Ballester et al., 2000 ; Levenspiel, 2000) :

$$1 - (1 - X_i)^{2/3} = K * t \quad (2.22)$$

$$1 - (1 - X_i)^{1/3} = K * t \quad (2.23)$$

$$1 - 3(1 - X_i)^{2/3} + 2(1 - X_i) = K * t \quad (2.24)$$

Où X_i est la conversion du composant i qui a réagi, K est la constante expérimentale en min^{-1} et t est le temps en min.

Afin de vérifier les équations et déterminer l'étape de contrôle de la réaction, la conversion est déterminée à différents moments au cours d'une expérience réalisée avec un milieu et un pH souhaité, à T et d_0 constants. L'équation qui présente le meilleur ajustement indique le phénomène qui contrôle la dissolution. À partir du meilleur ajustement, la pente de la droite représente la constante expérimentale K .

En outre, la durée de la phase initiale (période d'induction, t_{ind}) est calculée à partir de l'intersection de la droite, obtenue à partir de la régression linéaire choisie, avec l'axe de temps

et l'inverse de la période d'induction représente sa constante de vitesse (t_{ind}^{-1}). Pour déterminer l'effet de la température, la loi d'Arrhenius peut aussi être utilisée.

L'effet de la taille des particules sur la vitesse de dissolution peut être déterminé à partir des expériences réalisées à une température et à un pH constant. Les particules doivent avoir des tailles différentes pour chaque expérience, sélectionnées à partir du tamisage du solide.

Selon le régime de contrôle de la réaction de l'étape de conversion progressive, la constante de taux expérimental K est défini comme suit en min^{-1} , pour le transfert en phase liquide, la réaction chimique et le transfert en phase solide, respectivement :

$$K = \frac{2bDC_i}{\rho_j d_o} \quad (2.27) \quad K = \frac{bK_q C_i^n}{\rho_j d_o} \quad (2.28) \quad K = \frac{6bD_e C_i}{\rho_j d_o^2} \quad (2.25)$$

Où b est le coefficient stœchiométrique, K_q est la constante de vitesse de la réaction chimique ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{min}^{-1}$, ρ_j est la densité molaire de la jarosite mol/m^3 , D est le coefficient de diffusion moléculaire en m^2/min , D_e est le coefficient de diffusion effectif des pores en m^2/min , C_i est la concentration du réactif en mol/m^3 , n est l'ordre de la réaction et d_o est le diamètre de particule. La droite obtenue à partir de K vs. d_o^{-1} doit passer par l'origine.

Les modèles cinétiques pour chaque étape de dissolution (induction et conversion progressive) sont établis en considérant les paramètres cinétiques calculés et le modèle « *shrinking core* » pour des particules sphériques.

D'après les résultats obtenus sur la période d'induction dans un milieu quelconque et en considérant l'équation 2.26, l'expression cinétique de cette étape est la suivante :

$$\frac{1}{t_{ind}} = K_{ind} * \exp \frac{-Ea}{RT} * [H_3O^+]^p \quad (2.26)$$

Où K_{ind} est le facteur de fréquence de collisions pour le temps d'induction pour le temps d'induction et p est la dépendance du temps d'induction en relation à l'acidité.

Pour l'étape de conversion progressive, la cinétique peut être décrite par les équations correspondantes aux mécanismes de contrôle. Alors les équations contrôlées par le transfert en phase liquide, par la réaction chimique et par le transfert en phase solide sont, respectivement, les suivantes :

$$1 - (1 - X_i)^{2/3} = K_{pro} * \exp \frac{-Ea}{RT} * [H_3O^+]^n * t_{pro} \quad (2.27)$$

$$1 - (1 - X_i)^{1/3} = K_{pro} * \exp \frac{-Ea}{RT} * [H_3O^+]^n * t_{pro} \quad (2.28)$$

$$1 - 3 * (1 - X_i)^{2/3} + 2 * (1 - X_i) = K_{pro} * \exp \frac{-Ea}{RT} * [H_3O^+]^n * t_{pro} \quad (2.29)$$

Où K_{pro} est le facteur de fréquence de collisions pour le temps de progression, t_{pro} est le temps de progression et n est la dépendance du temps de progression en relation à l'acidité.

L'équation 2.30 présente une expression générale qui permet d'estimer le temps de dissolution en fonction de la conversion, de la température et acidité. Cette expression considère la cinétique de l'ensemble du processus de dissolution en tant que la somme de ces deux étapes cinétiques individuelles, comme indiqué ci-dessous :

$$t_i = t_{ind} + t_{pro} \quad (2.30)$$

Où t_i est le temps de dissolution d'un élément dans un certain milieu réactionnel.

2.4.6. D'autres modèles

Malgré l'utilisation fréquente des modèles précédemment présentés, la recherche de nouveaux modèles cinétiques plus appropriés se poursuit. Par exemple, selon Crundwell (2017), il y a encore des grandes lacunes dans la compréhension des réactions de dissolution. Pour lui, il n'existe pas un mécanisme cinétique général pour la dissolution qu'élucide les conditions qu'influence le taux de réaction. Une des complications réside dans l'ordre empirique des réactions, qui est souvent fractionné, et l'autre réside dans l'approche à l'équilibre. Selon lui, les étapes à partir du contrôle réactionnel jusqu'à l'équilibre ne sont pas bien comprises et, dans plusieurs cas, ne suivent pas le comportement attendu. De cette manière, l'implémentation du modèle d'affinité chimique échoue, ce qui requiert des ajustements empiriques. Donc, son travail a été axé sur le comportement du taux cinétique lorsque l'équilibre s'approche et il propose donc un nouveau modèle qui permet l'utilisation d'équilibres partiels.

Truesdale (2015) a aussi développé un modèle appelé « *Shrinking object* » qui décrit une nouvelle approche pour établir le taux de dissolution de la calcite pour une dissolution dans un réacteur discontinu. Le code n'est pas conçu pour une seule substance, mais pour un groupe de substances afin de décrire la dissolution comme un procédé physico-chimique universel.

Martin et al. (2021) et Kurganskaya et al. (2022) ont utilisé des méthodes de Monte Carlo cinétiques pour étudier la cinétique du quartz et de la baryte, respectivement. Ils ont mis en exergue l'importance de comprendre les mécanismes qui ont lieu à l'échelle nanométrique pour décrire les propriétés macroscopiques.

Chapitre 3. Étude bibliographique de la cinétique et thermodynamique de dissolution/précipitation de la jarosite

Le troisième chapitre de cette thèse portera sur l'étude bibliographique des recherches existantes qui ont eu comme objectif l'obtention des données thermodynamiques et cinétiques concernant la formation et la dissolution des composés jarosite. Les résultats récoltés jusqu'à ce jour seront résumés et regroupés dans cette section.

Ce chapitre présentera aussi la jarosite ainsi que sa structure, son occurrence dans l'environnement et dans l'industrie. De plus, les méthodologies utilisées pour obtenir les données de dissolution et de précipitation, tout comme les résultats obtenus. L'objectif de ce chapitre est de fournir une analyse critique de ces données, de repérer les lacunes existantes et de promouvoir les perspectives pour la poursuite de l'étude sur la jarosite. De plus, il vise à définir les expériences qui seront exploitées dans les chapitres 4 et 5.

3.1. La jarosite et sa structure

En 1852, le minéralogiste allemand August Breithaupt a découvert un minerai jaune-marron dans le sud-est de l'Espagne, auquel il a donné le nom de jarosite (Verplanck, 2008). La jarosite ainsi trouvée était un hydroxysulfate de fer et de potassium (par conséquent, lorsque le nom « jarosite » apparaît seul dans ce texte, il fait référence à la potassium jarosite). Néanmoins, la structure de la jarosite sert de réceptacle pouvant être substituée par d'autres éléments. De cette façon, les jarosites font partie d'un groupe de minéraux de la famille des alunites-jarosites, ayant pour formule générale $AB_3(CO_4)_2(OH)_6$. Plusieurs types de jarosites peuvent alors se former en fonction des substitutions dans les sites A, B et C de la structure minérale. Le site A peut être occupé par des ions de différentes valences, tels que K^+ , Na^+ , Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Rb^+ , H_3O^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} . Le site B, quant à lui, peut être remplacé par des cations plus petits à coordination octaédrique, tels que Fe^{3+} , Al^{3+} ou même V^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} . Finalement, le site C peut être occupé par S^{6+} , Cr^{6+} , As^{5+} , P^{5+} (Eftekhari, 2020, Alpers, 1989).

Cependant, la potassium jarosite $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ est la plus connue parmi les jarosites, car elle est la plus présente dans les milieux naturels. Sa structure repose sur des couches linéaires de coordination tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (T-O-T), constituées des octaèdres déformés (FeO_6) et tétraèdres (SO_4). Chaque octaèdre comporte quatre groupes hydroxyles ainsi que des atomes d'oxygène sulfate aux sommets. Trois des oxygènes tétraédriques sont coordonnés aux ions métalliques (Fe) et la symétrie tétraédrique SO_4^{2-} est réduite de Td (symétrie tétraèdre) à C_{3v} (symétrie pyramide trigonal). Les ions métalliques sont reliés les uns aux autres par ses tétraèdres SO_4^{2-} et par un réseau de ponts di-hydroxyle, formant ainsi des

couches séparées par les atomes d'oxygène non coordonnée du sulfate et par les ions alcalins dans le site A (Smith et al., 2006).

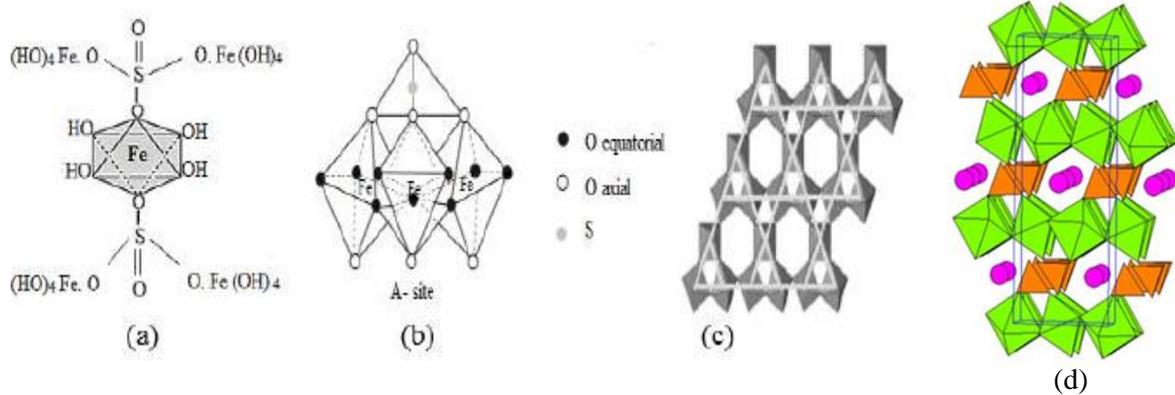
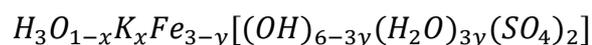


Figure 3.1. Structure de la jarosite (a) cellule unitaire, (b) structure cristalline de sulfate tétraédrique et FeO_6 octaèdre, (c) schème des couches de coordination octaèdre Fe-O, (d) jarosite (Eftekhari, 2020 ; Xu, 2010).

Dans la figure 3.1, les différentes parties de la structure de la jarosite sont présentées. Dans la structure globale (3.1.d), les sphères roses représentent le potassium, les losanges verts représentent le fer et les pyramides oranges représentent le soufre. En évoquant toujours la structure de la jarosite, il est important de noter qu'une partie des ions de fer est souvent absente et est remplacée par de l'eau supplémentaire sous forme d'hydronium. Donc, sa formule générale pourrait être écrite de la manière suivante (Kubisz, 1970 ; Härtig et al., 1984 ; Ripmeester et al., 1986 ; Alpers et al., 1989) :



Selon Alpers (1989), toute tentative de définir les propriétés thermodynamiques des minéraux du groupe alunite-jarosite doit prendre en compte les problèmes liés à la non-stœchiométrie de leurs structures. En effet, les valeurs du rapport $(Al + Fe)/SO_4$ peuvent varier considérablement par rapport à la stœchiométrie idéale, 3/2, comme cela a été constaté dans les travaux de Härtig et al. (1984), avec de ratios allant de 2,20/2,00 à 2,52/2,00, ainsi que dans les recherches de Ripmeester et al. (1986), avec un ratio de 2,33/2,00.

3.2. La jarosite dans l'environnement terrestre

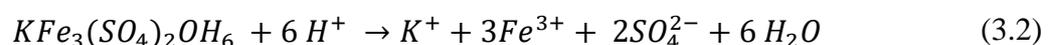
Les jarosites sont largement présentes dans les écosystèmes terrestres sous forme de sels sulfates ferriques, leur formation ayant lieu dans des environnements acides et oxydants

enrichis en sulfate. La liste des endroits où la jarosite peut être trouvée dans la biosphère terrestre est exhaustive :

- Sols sulfatés acides formés à partir de sédiments de pyrite (Schwertmann, 1961 ; Bloomfield et Coulter, 1973 ; Dudas, 1984 ; Hyashi, 1994) ;
- Eaux sulfatées acides (Bowen et Benison, 2009) ;
- Drainages rocheux acides (DRA) (Zänker, 2002 ; Gagliano, 2004 ; Jamieson, 2005 ; Murad et Rojik, 2005 ; Navrotsky et al., 2007 ; Koski, 2008) ou dans les drainages miniers acides (DMA) (Nordstrom, 1977 ; Chapman, 1983 ; Alpers, 1989 ; Hudson-Edwards et al., 1999) ;
- Résidus miniers issus de gisements de minerais sulfurés (Bladh, 1982) ;
- Altération du charbon provenant de couches de charbon pyriteux (Sullivan et Sobek, 1982) ;
- Couches et bancs d'argile (Alpers, 1992 ; Dutrizac et Jambor, 2000) ;
- Proximité de fissures volcaniques (Johston, 1977 ; Zimbelman, 2005 ; Schiffman, 2006) ;
- Fumerolles océaniques (Fullignati, 2002; Papike, 2006), *hot springs* (Tkachenko et Zotov, 1974);
- Environnements hydrothermaux (Keith, 1979; Stoffregen et Rye, 1992), parfois accompagnés de basalte (Golden, 2008) ;
- Lacs hypersalins, comme ceux situés en Australie et en Antarctique (Alpers, 1992 ; Long, 1992 ; Risacher, 2002 ; Benison et Laclair, 2003 ; Zimbelman, 2005 ; Benison, 2007 ; Bowen et Benison, 2009 ; Dixon, 2015).

La formation de la jarosite et la libération de H^+ sont souvent attribuées à l'oxydation des minerais sulfurés tels que la pyrite (FeS_2), ce qui modifie les environnements des eaux souterraines et des effluents (Welch et al., 2008 ; Kendall et al., 2013).

Dans l'idéalité, les équations de formation (3.1) et de disparition (3.2) de la potassium jarosite sont être exprimées ci-dessous :



D'autre part, la dissolution de la jarosite, dans les drainages miniers acides, survient lorsque la production d'acide dépasse la capacité tampon de la roche ou du sol environnant. Les valeurs de pH dans les déchets miniers pyriteux et les lacs acides varient généralement de pH 1,5 à 3 (Gasharova, 2005), ce qui entraîne la libération des métaux lourds présents dans la structure de la jarosite. Par conséquent, il est essentiel de comprendre la formation de la jarosite et sa dissolution, ainsi que leur impact sur la chimie du sol et de l'eau, afin de gérer efficacement les sols contenant des minerais sulfurés.

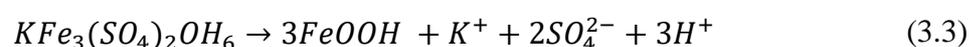
3.3. La jarosite dans l'environnement martien

De plus de sa forte présence dans les environnements terrestres, la jarosite a été aussi observée *in situ* (Christensen, 2004 ; Madden, 2004 ; Klingelhöfer et al., 2004 ; Squyres, 2006 ; Morris, 2007) ainsi que depuis des vaisseaux spatiaux en orbite (Glotch et Banffield, 2006 ; Glotch et Christensen, 2005 ; Farrand, 2009 ; Roach, 2010) à la surface du sol de Mars au début de ce siècle (Madden et al., 2012). Selon Madden et al. (2012), cette découverte a fourni des indices de la présence d'eau sur le sol martien, car la formation de la jarosite nécessite la présence de fluides oxydants et acides (Madden, 2004 ; King et McSween, 2005 ; Bibring, 2006, 2007 ; Tosca, 2008). Plusieurs auteurs ont aussi signalé la possible formation de l'hématite à partir de la jarosite au sol de Mars (Squyres et Knoll, 2005 ; Barrón et al. 2006 ; Golden, 2008 ; Madden, 2010).

3.4. La stabilité de la jarosite et ses transformations

Il est établi que la jarosite peut se décomposer facilement lorsqu'elle est retirée de sa zone de stabilité, se transformant en phases d'oxyde de fer ou d'oxyhydroxyde de fer (III) (Stoffregen et Rye, 1992 ; Stoffregen et al., 2000). Ces transformations peuvent entraîner aussi la libération d'acidité. La jarosite est considérée comme une ressource d'acidité retenue (AR) dans ces environnements, une forme d'acidité potentiellement libérée par l'hydrolyse des minéraux peu solubles et peu cristallins de Al^{3+} ou Fe^{3+} (Vithana, 2013, 2014 ; Sullivan, 2018 ; Trueman, 2020).

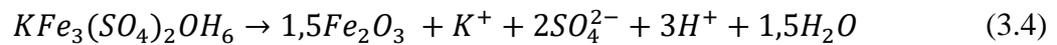
Selon Stoffregen (1993), dans des conditions de surface, la jarosite a tendance à se transformer en goethite à partir de la réaction suivante lorsqu'elle est exposée à des eaux diluées avec un pH plus élevé :



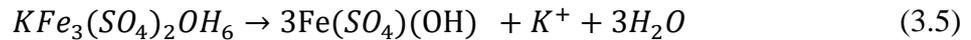
En revanche, cette réaction peut être compliquée en raison de la formation de phases métastables telles que la schwertmannite et la ferrihydrite (Nordstrom, 1982).

La ferrihydrite est un oxyde de fer hydraté bien connu, avec une formule chimique $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, son hydratation peut varier en fonction de l'eau combinée à la structure. La schwertmannite est un oxyhydroxysulfate avec une formule chimique de $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $1 \leq x \leq 1,75$.

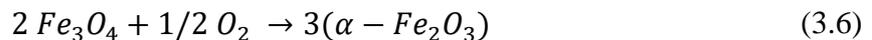
Au-dessus des températures de transition de la goethite en hématite, soit à 100 °C, la réaction de la jarosite devient :



La seule phase qui est apparue en plus de l'équation précédente est la formation de $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$, qui n'existe pas naturellement, mais qui a déjà été reportée par Posnjak et Merwin (1922) dans l'étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-SO}_3$ à haute température (>100 °C).



Les formes anhydres d'oxyde de fer peuvent présenter également différentes polymorphes, c'est-à-dire, une même structure chimique mais différents systèmes cristallins. Les formes les plus connues sont l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). L'hématite présente une couleur rouge métallique et peut être formée à partir de la magnétite à travers l'équation suivante :



Comme les oxydes de fer, les oxyhydroxydes de fer anhydres (FeOOH) peuvent présenter plusieurs polymorphes. La goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) est le composant le plus connu, mais il existe également l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) et la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Des diagrammes potentiel redox-pH ont été construits à partir des résultats montrant la limite entre la jarosite et l'hématite entre un pH de 2 et 4, et avec la goethite entre un pH de 2 et 3 (Drouet et Navrotsky, 2003).

Bigham et al. (1996) ont analysé des sédiments ocreux ainsi que les solutions associées de vingt-huit sites de drainage minier acide. Les résultats obtenus ont révélé un changement de composition solide en fonction du pH du mélange. Les précipités formés au-dessus d'un pH 6,5 étaient principalement constitués de ferrihydrite ou d'un mélange de ferrihydrite et de goethite. En revanche, les précipités ayant un pH compris entre 2,8 et 4,5 étaient principalement

constitués de schwertmannite, avec des traces de goethite et/ou de jarosite. Les solutions ayant un pH intermédiaire (entre 4,5 à 6,5) ont produit un mélange de ferrihydrite et de schwertmannite. Seulement la solution à un pH de 2,6 contenait une quantité considérable de jarosite.

3.5. La thermodynamique des jarosites

Plusieurs travaux se sont particulièrement concentrés sur la cristallographie et la structure de la jarosite (Hendricks, 1937 ; Menchetti et Sabelli, 1976). Les études sur la structure de la jarosite remontent à la moitié XXème siècle : initialement, Parker (1962) a étudié les minéraux d'alunites contenant du potassium ou du sodium ; en même temps, Brophy et al. (1962) ont étudié la potassium jarosite et la potassium alunite ; Kubisz (1960, 1961) a dédié sa recherche à l'étude de la substitution du potassium ou de l'hydronium dans la jarosite et a montré l'existence de l'hydronium jarosite.

Cependant, Brophy et Sheridan (1965) ont été les premiers à étudier la substitution d'un mélange K-Na-H₃O⁺ dans la structure de la jarosite dans des conditions de températures et de pression de la surface terrestre. De plus, dans leur étude, ils ont affirmé que la substitution de l'hydronium dans la structure de la jarosite par le potassium est facilitée par l'augmentation de la température, ce qui rejoint plusieurs études menées dans les années 50 sur la composition des jarosites naturelles et synthétiques. Ross et al. (1982) ont montré que l'hydronium jarosite peut se former en l'absence d'alcalis.

Depuis les études sur la structure et composition des jarosites, les auteurs ont souvent noté la variabilité des données de solubilité. Certains auteurs se sont penchés sur les phénomènes de dissolution et/ou de précipitation afin d'obtenir des données thermodynamiques (Brown, 1970 ; Vlek, 1974 ; Kashkay, 1975 ; Alpers, 1989 ; Stoffregen, 1993 ; Baron et Palmer, 1996 ; Smith et al., 2006), tandis que d'autres auteurs ont réinterprété ces résultats en introduisant d'autres données thermodynamiques pour effectuer les calculs d'équilibre, proposant ainsi de nouvelles valeurs (Zotov, 1973 ; Van Breemen, 1973 ; Hladky et Slansky, 1981 ; Bladh, 1982 ; Chapman, 1983).

Le tableau 3.1 ci-dessous présente les constantes de solubilité qui ont été relevées dans la littérature. Ces valeurs varient considérablement d'une étude à l'autre. Par exemple, pour la potassium jarosite, le logarithme de la constante d'équilibre varie de -7,12 à -12,51, soit une différence de cinq ordres de grandeur. Ces différences sont expliquées principalement par les différences dans les méthodologies utilisées, qui seront décrites dans cette section.

Tableau 3.1. Constantes de solubilité des jarosites trouvées dans la littérature.

Auteur	Type de Jar.	Procédé	log (K _{ps})	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)
Brown (1970)	K	Préc. et Diss.	-9,65	-3276 ou -3192
Zotov (1973)	K	Précipitation	-9,47	-3305,70
Van Breemen (1973)	K	Diss. recalculé	-9,46	-3299,00
Vlek (1974)	K	Dissolution	-9,86	-3331,40
Kashkay (1975)	K	Précipitation	-9,32	-3299,67
Lindsay (1979)	K		-12,51	
Hladky et Slansky (1981)	K	Calculé	-9,08	
Bladh (1982)	K	Dissolution	-7,12	-3287,60
Chapman (1983)	K	Dissolution	-9,21	
Alpers (1989)	K	Précipitation	-9,35	-3300,25
Stoffregen (1993)	K	Précipitation	-8,8	-3416,3 ^a
Öborn et Berggren (1995)	K	Dissolution	-9,42 à -9,41	
Baron et Palmer (1996)	K	Dissolution	-11,0	-3309,8
Smith (2006)	K	Dissolution	-11,3	
Kashkay (1975)	Na	Précipitation	-8,93	-3256,70
Hladky et Slansky (1981)	Na	Calculé	-5,10	
Bladh (1982)	Na	Dissolution	-3,60	
Chapman (1983)	Na	Dissolution	-5,28	
Alpers (1989)	Na	Précipitation	-7,18	
Öborn et Berggren (1995)	Na	Dissolution	-9,39 à -9,31	
Hladky et Slansky (1981)	Pb	Calculé	-7,89	
Chapman (1983)	Pb	Dissolution	-16,28	
Bladh (1982)	H ₃ O	Dissolution	-3,57	
Alpers (1989)	H ₃ O	Précipitation	-6,04	

^a Valeurs de ΔG_f° à 200 °C et 100 bar

Brown (1970) a étudié la précipitation de la K-jarosite à 25 °C et 1 atm pendant une période de six mois. Il a utilisé du K₂SO₄, du FeSO₄ hydraté et du Fe₂(SO₄)₃ dissous dans des concentrations connues de H₂SO₄. Après, il a entrepris une approche inverse (dissolution) en utilisant 0,5 g de jarosite dans une solution à 0,005M H₂SO₄ pendant six mois. Grâce aux calculs de l'énergie libre de formation, il a démontré que l'équilibre était pratiquement atteint par les deux méthodes (-3276 ± 84 et -3192 ± 25 kJ/mol pour la précipitation et dissolution, respectivement), avec une légère différence d'énergie libre de formation. De plus, il a calculé l'Eh, le pH et a tracé le diagramme des logarithmes d'activités pour la jarosite-goethite-pyrite, mettant en évidence l'équilibre de ces minéraux dans des conditions ambiantes.

Les énergies libres de Gibbs trouvées par Brown (1970) ont d'abord été recalculées (-3302 ± 84 et -3300 ± 25 kJ/mol pour la précipitation et dissolution, respectivement) par Zotov et al. (1973), qui ont identifié une erreur arithmétique dans les calculs, ensuite ils ont utilisé les

données thermodynamiques de Naumov et al. (1971). En outre, Zotov et al. (1973) ont réalisé des expériences de précipitation à partir d'un échantillon d'eau naturelle et ont trouvé l'énergie libre de Gibbs de -3305,7 kJ/mol. Postérieurement, Van Breemen (1973) a aussi révisé les valeurs de Brown (1970) en utilisant d'autres données thermodynamiques provenant de Robie et Walbaum (1968) et a trouvé l'énergie libre de Gibbs égal à -3299 kJ/mol.

Vlek et ses collègues (1974) ont déterminé le produit de solubilité de la jarosite à partir de la méthode de chélation. Dans leurs conditions, étant donné que la solubilité des composés Fe (III) est faible, les mesures de solubilité ont été limitées à des solutions très acides afin de détecter la présence de fer. Ils ont développé une nouvelle méthode qui impliquait l'utilisation de l'EDTA en tant qu'agent de chélation pour augmenter les concentrations de Fe (III) d'un échantillon de jarosite naturelle prélevée dans un sol acide sulfaté, en suspension. De cette façon, la dissolution a été étudiée, obtenant une l'énergie libre de Gibbs égale à -3310,4 kJ/mol et un logarithme de la constante de produit de solubilité ($\log K_{ps}$) de -9,86. Ils ont reconnu que les résultats obtenus dans leur étude pouvaient être sujets à différentes erreurs, résultant des mesures de pH, des concentrations de fer, ainsi que des estimations incorrectes des constantes et de la force ionique. Baron et Palmer (1996) ont recalculé leur énergie libre de Gibbs, postérieurement, avec différentes énergies libres des ions et ont trouvé une valeur de -3331,4 kJ/mol.

Kashkay et al. (1975) ont réalisé trois expériences de précipitation à partir de solutions sursaturées de K-jarosite, Na-jarosite et Pb-jarosite sur une période de 15 mois, à température ambiante. De plus, il a aussi fait des précipitations à 100 °C. L'énergie libre de Gibbs pour la K-jarosite était $-3299,7 \pm 4$ kJ/mol à 25 °C et -3184 kJ/mol à 100 °C. La solubilité trouvée à 25 °C était plus grande pour le natrojarosite que pour la potassium jarosite

Dans sa thèse, Nordström (1977) a étudié les paramètres hydrogéochimiques et microbiologiques influençant la spéciation chimique des métaux lourds dans les effluents de drainages acides miniers dans le nord de la Californie. Ses calculs ont révélé que les échantillons étaient en état de sursaturation vis-à-vis de la jarosite.

Hladky et Slansky (1981) ont étudié la stabilité des minéraux du groupe de l'alunite-jarosite dans des solutions aqueuses à température et pression ambiantes. Les domaines de stabilité par rapport au pH ont été investigués pour la potassium jarosite, de la natrojarosite et de la plumbojarosite en utilisant les valeurs de l'énergie libre de Gibbs. Il est apparu que le pH

constitue le principal facteur de contrôle de la stabilité des minéraux du groupe de l'alunite à température et pression ambiantes.

Bladh (1982) a simulé l'érosion chimique des roches felsiques afin d'étudier la formation de la goethite, de la jarosite et de l'alunite. Il a recalculé les données thermodynamiques précédemment obtenues par Brown (1970), Zotov (1973), Vlek et al. (1974), ainsi que Van Breemen (1976), en raison des ambiguïtés introduites dans les premiers calculs à cause de la grande variété de valeurs publiées pour les énergies libres des ions. Il a calculé la constante d'équilibre de la jarosite égale à -7,12, tandis que celle de la natrojarosite était -3,60 et celle de l'hydronium-jarosite égal à -3,57.

L'énergie libre de Gibbs déterminée par Bladh (1982) pour la K-jarosite (-3287,60 kJ/mol, recalculé par Baron et Palmer, 1996) à partir des données de Posnjak et Merwin (1922) et Kashkay et al. (1975) est inconsistante avec les données d'Alpers (1989). En revanche, les valeurs reportées par Zotov et al. (1973) et Vlek et al. (1974) sont plus proches. Malgré cela, Kashkay et al. (1975) étaient les seuls à fournir un ensemble de données pour les trois membres dans le site A de la jarosite à cette époque-là.

Chapman et al. (1983) ont étudié deux échantillons de drainage acide minier pour comprendre les processus qui contrôlent le transfert et l'atténuation des métaux lourds. Ils ont mis en exergue la variation des données thermodynamiques de solubilité de la jarosite, ce qui rend difficile la sélection des paramètres thermodynamiques (K_{ps}) nécessaire pour prédire l'état de saturation d'un mélange. Ils ont affirmé que cette variation est probablement due à l'utilisation de différentes valeurs de ΔG_f° .

Plusieurs valeurs pour le ΔG_f° du Fe^{3+} ont déjà été reportées, par exemple, Chapman et ses collègues ont choisi d'utiliser les données utilisées par Naumov et al. (1971), Kashkay et al. (1975) et Zotov (1973) car ils les ont considérées comme des données cohérentes entre elles. Les résultats obtenus par Nordström et al. (1977) concernant le produit de solubilité varient de trois à cinq ordres de grandeur de moins que ceux trouvés par Chapman et al. (1983).

Alpers et al. (1989) ont étudié les précipités des solutions provenant des eaux minières acides en Californie, aux États-Unis. Dans leurs expériences, sept échantillons ayant de pH initiaux compris entre 0,8 et 1,4 ont été conservés pendant 11 à 13 années à une température de $22 \pm 3^\circ C$. Au moment du prélèvement des échantillons, les eaux minières étaient sous-saturées par rapport à la jarosite. L'oxydation du fer ferreux pendant le stockage a conduit à la saturation et

à la précipitation du minéral. Ces minéraux ont été caractérisés par des techniques d'analyses solide tels que la DRX, la SAA et l'analyse thermogravimétrique. Les cristaux présentaient un diamètre entre 5 et 10 μm et une forme rhomboédrique. La nature bien cristallisée indiquait que les eaux avaient atteint un état d'équilibre thermodynamique avec la jarosite.

De cette manière, Alpers et al. (1989) ont recommandé l'utilisation d'une valeur de ΔG_f° de $3293,5 \pm 2,1$ kJ/mol pour un solide de composition $\text{K}_{0,77}\text{Na}_{0,03}(\text{H}_3\text{O})_{0,20}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. La moyenne du logarithme de la constante de solubilité (K_{ps}) égale à -9,35 a montré une bonne concordance avec les résultats antérieurs de Chapman et al. (1983). Alpers et ses collègues ont mis en évidence la nécessité de déterminer la solubilité de la jarosite pour des compositions plus variées afin de quantifier l'influence de la substitution dans le site A (K, Na, H_3O) sur la solubilité. Malgré le manque de données, ils ont observé que la substitution K- H_3O se rapproche davantage de la substitution idéal (K) comparés aux substitutions Na-K et Na- H_3O . Alpers et al. (1989) ont estimé que des travaux expérimentaux supplémentaires étaient nécessaires pour déterminer avec précision la solubilité et l'énergie libre de formation de la jarosite.

Stoffregen (1993) a étudié les relations de stabilité entre la jarosite et la natrojarosite à des températures allant de 150 à 250 °C grâce à des expériences hydrothermales d'une durée de 1 à 11 semaines. L'étude expérimentale de la jarosite à des températures élevées présente des avantages : (i) il n'existe que trois phases stables à des températures supérieures à 150°C contre sept phases rapportées à 25 °C par Posnjak et Merwin (1922), (ii) les taux de réaction sont plus rapides, et (iii) la substitution d'hydronium, qui est commun dans les jarosites naturelles et complique la détermination des propriétés des membres terminaux, (Alpers et al., 1989) est négligeable.

Les énergies libres de Gibbs ont été calculées par Stoffregen (1993) à 200 °C et 100 bars, comme présenté dans le tableau 3.1. De plus, ils ont suggéré que la jarosite et la natrojarosite forment des minéraux quasiment idéaux (site A substitué seulement pour K ou Na) à 200 °C et qu'il existe une complète miscibilité entre les deux types de jarosite à 25 °C.

Öborn et Berggren (1995) ont étudié deux types de jarosite (potassium et natrojarosite) provenant de dépôts sédimentaires sulfurés de la mer Baltique. Les jarosites ont été caractérisées par DRX et le produit de solubilité a été déterminé à partir de la dissolution des échantillons qui ont atteint l'équilibre à différents intervalles de temps (de 6 heures à 8 jours). Les valeurs des constantes de solubilité correspondaient à -9,41 à -9,42. De plus, Bigham et al.

(1996) ont rapporté des valeurs de solubilité pour la K-jarosite dans une plage allant de -9.21 (Kashkay et al., 1975 ; Chapman et al., 1983) à -12,51 (Lindsay, 1979).

Aujourd'hui, les résultats obtenus par Baron et Palmer (1996) sont les plus couramment utilisés pour prédire la dissolution/précipitation de la jarosite. En effet, leurs travaux ont permis le calcul des énergies libre de Gibbs, de l'enthalpie, de l'entropie et de la capacité thermique. Ils ont été les premiers chercheurs à mener une étude calorimétrique de l'énergie libre de formation. Les expériences de dissolution de la K-jarosite synthétique ont été menées à différents pH (1,5 - 3.0) et à des températures proches de la température ambiante (4 - 35 °C) en utilisant un réacteur *batch*. Deux approches méthodologiques ont été considérées pour la dissolution : d'abord, la température à 25 °C a été maintenue constante tandis que le pH a varié de 1,5 à 3 ; ensuite, la température a varié de 4 à 35 °C avec un pH constant de 2. La composition (formule chimique) de la jarosite était quasi-idéale et les solides sont restés dans le réacteur jusqu'à six mois. Leur étude a servi de base pour des études similaires postérieurement. Cependant, plus récemment, Lemire et al. (2013) de l'Agence de l'énergie nucléaire de l'OCDE ont publié un livre sur la thermodynamique chimique du fer, réévaluant les résultats obtenus par Baron et Palmer (1996).

Ils ont observé que l'équilibre a été atteint après 40 à 125 jours de dissolution à pH 2 et à 25 °C, avec une concentration initiale de 0,2 g de jarosite/L de solution. Les résultats obtenus par Baron et Palmer se rapprochaient davantage de ceux d'Alpers (1989), avec une différence d'un à deux ordres de grandeurs supérieurs par rapport aux résultats de Kashkay et al. (1975) et Chapman et al. (1983). La constante du produit de solubilité (K_{ps}) diminue à mesure que la température augmente, passant de -11,06 à 4 °C à -11,68 à 35 °C, ce qui indique une enthalpie négative (Baron et Palmer, 1996). C'est-à-dire que l'apport de la chaleur ne favorise pas la réaction. Cependant, cette dépendance dans cette plage de température n'est pas linéaire impliquant dans la variation de l'enthalpie de réaction lorsque la température varie.

Selon Baron et Palmer (1996), plusieurs raisons expliquent les divergences par rapport aux études précédentes :

- a) Incohérence des données thermodynamiques et variations des valeurs utilisées pour le calcul des énergies libres et des activités des ions ;
- b) Substitution des ions dans la structure de la jarosite ;
- c) Variations introduites par les différentes méthodologies expérimentales ;
- d) Incertitudes analytiques.

Arslan et Arslan (2003) ont effectué une revue des régions de stabilité entre la jarosite et la goethite à 25 et 95 °C. Ils ont observé que la région de stabilité de la jarosite se déplace non seulement vers une zone plus acide et oxydante lorsque la température augmente, mais qu'elle devient également plus restreinte. Cependant, ils ont mis en exergue qu'en plus de ces considérations thermodynamiques, la cinétique de réaction a une énorme importance dans la précipitation des composés de fer.

Le travail de Baron et Palmer (1996) a été considéré comme le point de départ pour des structures plus complexes contenant des mélanges de Fe³⁺ et Al³⁺ dans le site B, ainsi que pour la substitution de S⁶⁺ et Cr⁶⁺ dans le site C. Baron et Palmer (2002) ont étudié aussi la dissolution de la jarosite analogue avec substitution du Cr dans le site du soufre. Ces études ont également été poursuivies à partir des études calorimétriques.

Drouet et Navrostky (2003) ont mené une étude calorimétrique afin d'obtenir les enthalpies de formation grâce à la calorimétrie de dissolution dans des mélanges fondue à haute température. Contrairement à Stoffregen (1993), qui a utilisé des estimations, les données ont été obtenues directement. Cependant, les résultats de Stoffregen (1993) ne sont pas cohérents avec l'équation :

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \quad (3.7)$$

En revanche, Drouet et Navrotsky (2003) ont également déterminé la capacité calorifique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans ce travail et semble concorder avec les résultats obtenus par Stoffregen (1993). Les valeurs recommandées pour l'énergie libre de Gibbs (-3318 kJ/mol) à partir des données calorimétriques sont similaires aux résultats trouvés dans les études précédentes, ce qui montre que les diagrammes potentiel redox/pH n'ont plus besoin de changements et que l'équilibre a été atteint dans l'étude de Baron et Palmer (1996).

Postérieurement, Drouet et al. (2003) ont menée des études calorimétriques pour déterminer l'enthalpie des jarosite contenant du chromate (CrO₄). De plus, Drouet et al. (2004) ont aussi étudié les mélanges solides entre natrojarosite et natroalunite. À partir de ces études, ils ont trouvé la valeur d'enthalpie de formation et ont pu recommander les valeurs d'énergie libre de Gibbs et d'entropie.

Tout comme Drouet et ses collègues, Majzlan (2004) s'est concentré sur les propriétés thermodynamiques de l'hydronium jarosite et a obtenu des données d'enthalpie, de capacité

calorifique et d'entropie. Ensuite, Majzlan et al. (2010) ont poursuivi leurs recherches sur différents composés de type jarosite (K, Na, Rb et NH₄) en rapportant leurs capacités calorifiques et leurs entropies. Ils ont calculé les entropies à partir de données de C_p mesurées expérimentalement par un calorimètre adiabatique, contrairement à Stoffregen (1993) qui a extrapolé les données à partir d'expériences à des températures élevées. Majzlan et ses collaborateurs ont considéré leurs données comme plus fiables. Selon eux, les importantes variations trouvées dans les valeurs des propriétés thermodynamiques de la jarosite dénotent que l'étude des propriétés doivent être adressées de façon plus fiable dans des travaux futurs. De plus, grâce aux données d'enthalpie et d'entropie, il serait possible de calculer les diagrammes de phases pour ces équilibres de phase de ce groupe minéralogique complexe et difficile.

La thermodynamique a également été étudiée par Smith et al. (2006) qui visaient à surveiller la libération des ions lors de la dissolution et à caractériser les nouvelles phases formées. Ils ont calculé la constante d'équilibre (K_{ps}) et les taux de saturation des solides (Ω_m) à pH 2 et 8 et à la température ambiante (20 °C). Les résultats sont proches de ceux de Baron et Palmer (1996), avec un logarithme de la constante d'équilibre ($\log K_{ps}$) égal à -11,30. Selon ces auteurs, les taux de saturation positifs pour l'hématite et la goethite indiquent la probable apparition de ces minéraux après une longue période de dissolution.

L'étude menée par Smith et ses collaborateurs, a été importante car elle était la première à examiner la dissolution de la jarosite et la formation de nouvelles phases à un pH 8, qui reprécipite le Fe³⁺. Cela est probablement responsable d'empêcher la continuation de la dissolution de la jarosite et renforce l'incongruence de la dissolution de la jarosite déjà observée par Baron et Palmer (1996). Cette incongruence (non stœchiométrie du solide) est due à la forte stabilité de l'octaèdre FeO₆ par rapport à la faible stabilité de KFe(OH)₄.

Smith et al. (2006b) ont également étudié la dissolution de la plumbojarosite [(H₃O)_{0,74}Pb_{0,13}Fe_{2,92}(SO₄)₂(OH)_{5,76}] et de la plumbojarosite substituée avec de l'arsenic [(H₃O)_{0,68}Pb_{0,32}Fe_{2,86}(SO₄)_{1,69}(AsO₄)_{0,31}(OH)_{5,59}] à des pH de 2 et 8. Les résultats du $\log K_{ps}$ ont montré une diminution (-9,35 à 10,65) par rapport à la structure de la jarosite standard. Leur étude a démontré que, étant donné que la dissolution de la jarosite n'est pas stœchiométrique dans les conditions étudiées, il est important de prendre du recul par rapport aux diagrammes, tels que celui de Stoffregen (1993), puisque les limites de stabilité du solide sont basées sur l'hypothèse que la réaction de dissolution se produit de manière congruente (stœchiométrique).

Casas et al. (2007) ont étudié la solubilité à partir de la précipitation de la natrojarosite et la spéciation d'un système Fe(III)-Na-H₂SO₄-H₂O à 70 °C. Ils ont signalé le manque d'informations sur la solubilité de la natrojarosite. Les données de solubilité disponibles dans la littérature jusqu'à ce moment-là avaient été obtenues à température ambiante ou au-dessus de 90 °C. Il n'y avait pas d'information dans la plage de 60 - 80 °C, qui correspond à la plage de température dans laquelle les microorganismes thermophiles sont actifs. La synthèse a été réalisée dans des réacteurs en utilisant un mélange de NaOH et FeH(SO₄)₂. Différents mélanges d'acide sulfurique et de fer ferrique ont été préparés, puis l'équilibre a été attendu pendant 45 jours dans un four rotatif à 70 °C. La formation de natrojarosite dans un pH final supérieur à 1,72 et à 70 °C a montré aussi la présence de goethite dans le mélange. En revanche, pour un pH inférieur à 1,42, la natrojarosite était pure. Les recherches menées par Casas et ses collègues ont mis en évidence la dépendance de l'équilibre ionique vis-à-vis des bisulfates et des complexes de sulfate, tels que FeH(SO₄)₂, FeHSO₄²⁺, FeSO₄⁺, HSO₄⁻ et H⁺. Les concentrations de ces espèces sont fortement influencées par l'acidité et la température. La constante d'équilibre trouvée pour la natrojarosite à 70 °C vaut $16,5 \pm 0,3$.

Forray et al. (2005) ont étudié la formation de la yavapaiite (KFe(SO₄)₂) résultant du chauffage de la potassium jarosite, à des températures supérieures à 400 °C, afin de mieux comprendre la décomposition de la jarosite. Ensuite, en 2010, Forray et al. ont synthétisé, caractérisé et étudié la thermochimie de la plumbojarosite, fournissant l'enthalpie de formation du composé et permettant le calcul des diagrammes Pb-Fe-SO₄-H₂O ainsi que l'estimation de la constante d'équilibre ($\log K_{ps}$ allant de -24,3 à 26,2). De plus, Forray et al. (2014) ont continué leurs travaux sur la synthèse et la thermochimie des mélanges de jarosite Pb-As, Pb-Cu et Pb-Zn, conduisant aux $\log K_{ps}$ suivants : $-13,94 \pm 1,89$; $-4,38 \pm 1,81$; $-3,75 \pm 1,80$, respectivement. Ils ont conclu que les transformations et les réactions de dissolution des jarosites contenant de l'arsenic sont beaucoup plus complexes.

Comme mentionné précédemment dans cette section, Lemire et al. (2013) ont réévalué la valeur du $\log K_{ps}$ à 298,15 K, la révisant de -11,0 à -9,8. Selon eux, les incertitudes concernant la stœchiométrie, la taille des particules, la variation de la cristallinité et l'incongruence de la dissolution (comme le renforcent Smith et al., 2006) rendent les estimations fournies par Baron et Palmer (1996) purement spéculatives.

3.6. Les cinétiques de dissolution

L'importance de l'étude des cinétiques de dissolution des composés jarosite a gagné en importance académique après les années 1990. Des données cinétiques ont été trouvées et modélisées par plusieurs auteurs. Les résultats convergent globalement dans la même direction, cependant des différences apparaissent principalement en raison des différents paramètres utilisés dans les études. Trois modèles principaux ont été utilisés pour représenter mathématiquement le procédé et les effets des variables : le modèle de la dérivée (DVKM), le modèle cinétique de Noyes-Whitney (NWKM) et le modèle du cœur rétrécissant (SCKM). Dans cette section, ces études seront divisées en deux catégories : celles destinées à l'étude dans des milieux environnementaux et celles dans l'industrie hydrométallurgique.

3.6.1. Cinétique dans des milieux environnementaux

La première étude robuste de la cinétique de dissolution de la jarosite a été menée par Baron et Palmer (1996), visant la libération des ions dans un milieu environnemental acide. Ils ont utilisé le modèle de Noyes-Whitney pour modéliser les données d'une dissolution à pH 2 et 25 °C, aboutissant à une cinétique de premier ordre et une constante cinétique K égale à $7,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Comme discuté précédemment, dans la partie thermodynamique étudiée par ces auteurs, leur étude a servi de base pour les études ultérieures.

Gasharova et al. (2005) ont étudié le comportement de surface de la jarosite en utilisant la microscopie à force atomique (MFA) à pH 5,5. Le but était d'observer directement les changements morphologiques sur les surfaces de la jarosite en fonction des interactions avec différentes solutions aqueuses, en étudiant les mécanismes et en comparant les taux de dissolutions de jarosites contenant K^+ et H_3O^+ . Les taux cinétiques trouvés pour chaque composé jarosite était deux ordres plus rapides que pour Baron et Palmer (1996), respectivement, -6,84, et -6,35.

Les taux de dissolution de K-jarosite ont aussi été étudiés par Smith et al. (2006) pour simuler des conditions similaires aux sites DRA/DMA et aux sites assainis, en utilisant des pH de 2 et 8 et à une température de 20 °C. Ils ont remarqué que Baron et Palmer (1996) avaient étudié des dissolutions à basse température, mais sans caractériser les solides produits à la fin de la réaction. Ils ont suggéré, même sans effectuer d'investigations concernant la température et l'agitation, que la dissolution était contrôlée par le transfert de matière. Dans les résultats de

Smith et ses collaborateurs, la courbe de dissolution a présenté une libération rapide des ions, suivie d'une décélération du taux jusqu'à atteindre un état de quasi-équilibre (Figure 3.2.b).

Dans la figure 3.2, l'équilibre a été atteint par Baron et Palmer et al. (1996) et Smith et al. (2006) avec les mêmes valeurs de pH (2), d'acide utilisé (HCl), de température (20/25 °C) et de concentration initiale (0,2 g/L). Cependant, le délai nécessaire pour atteindre ce quasi-équilibre a été d'environ 80 jours pour Smith et al. (2006) et de 40 jours pour Baron et Palmer (1996). Les concentrations à l'équilibre à la fin de la dissolution étaient similaires pour le fer (Fe), le potassium (K) et le sulfate (SO_4^{2-}), respectivement, 0,390 ; 0,204 et 0,330 mmol/L pour Smith et al. (2006) et 0,434 ; 0,178 et 0,332 mmol/L pour Baron et Palmer (1996). Cependant, les courbes de dissolution indiquent une réaction nettement plus rapide pour l'étude la plus ancienne. Les données cinétiques ($\log K$) se sont avérées être de -8,51 pour Baron et Palmer (1996) et de -8,80 pour Smith et al. (2006). Cette différence peut être partiellement expliquée par la différence de 5 °C entre les expériences.

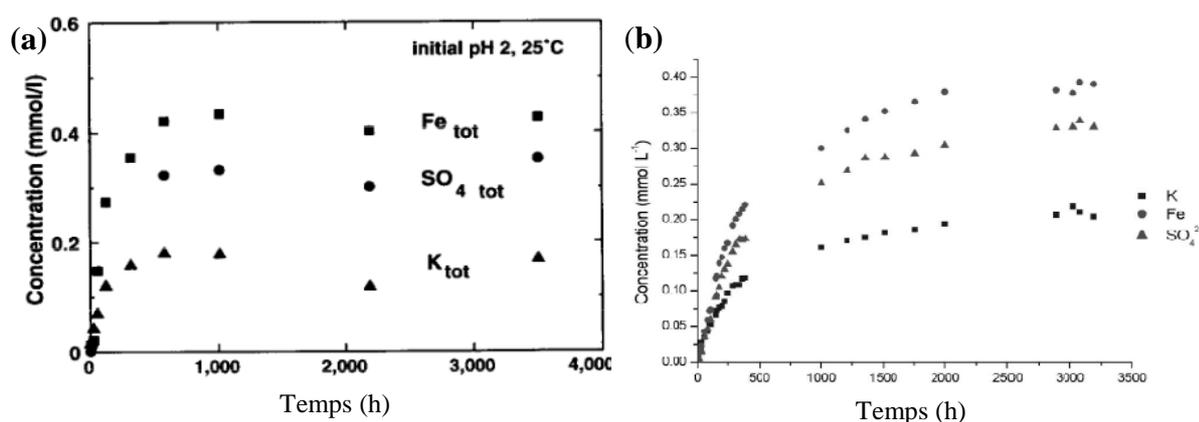


Figure 3.2. Courbes de dissolution de la K-jarosite pour (a) Baron et Palmer (1996) et (b) Smith et al. (2006).

Welch et al. (2008) ont utilisé des pH plus élevés (3 et 4) pour simuler les DRA en Australie en utilisant un échantillon naturel. Selon leurs observations, l'équilibre de leurs expériences n'était pas atteint après 12 jours. La jarosite a continué de se dissoudre pendant le reste de l'année, bien qu'à un rythme plus lent. La figure 3.3 montre des courbes cinétiques de dissolution à pH 3. La figure 3.3.a. utilise HCl et favorise la libération en plus grande quantité d'éléments. La figure 3.3.b utilise H_2SO_4 et montre une libération moins prononcée par rapport à l'utilisation de HCl.

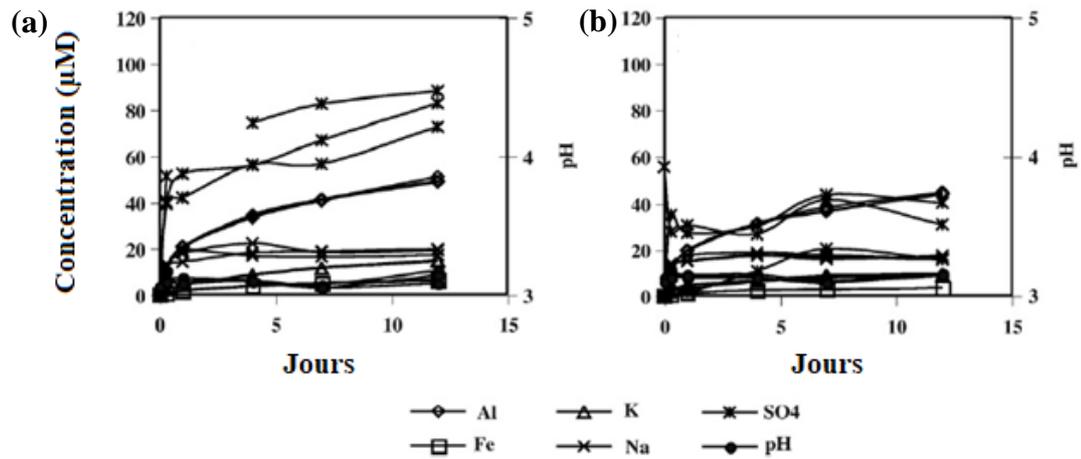


Figure 3.3. Courbes de dissolution de la K-jarosite selon Welch et al. (2008) à pH 3 en utilisant (a) HCl et (b) H₂SO₄.

Elwood Madden et al. (2012), Pritchett et al. (2012) et Legett et al. (2018) ont simulé les conditions de Mars avec différents pH, températures et salinités pour la dissolution de la K-jarosite, et Zahai et al. (2013) pour la Na-jarosite.

Elwood-Madden et al. (2012) ont étudié l'effet du pH (1 à 10) et de la température (4 °C à 50 °C) sur les taux cinétiques initiaux de dissolution de la K-jarosite. Leur objectif était également d'étudier les morphologies et les produits de réactions. La régression linéaire des taux, trouvés à partir des expériences, a abouti à une valeur de $E_a = 79$ kJ/mol, en appliquant l'équation d'Arrhenius. De plus, un comportement de type V (allure générale des points de Elwood-Madden et al. (2012) dans la Figure 3.4) a été trouvé en faisant varier le pH : à pH < 3,5 les taux augmentent avec a_{H^+} , et au-dessus de 3,5, les taux augmentent avec a_{OH^-} .

Kendall et al. (2013) ont utilisé les mêmes conditions que Smith et al. (2006), mais ils ont ajouté un troisième scénario dans lequel un apport soudain d'eau douce (eau ultrapure) était envisagé, en utilisant l'arsénojarosite pour comparer à la K-jarosite dans un milieu d'acide sulfurique. Ils ont observé une libération plus rapide du K⁺ au cours des deux premières heures, suivie d'une diminution de la vitesse. En ce qui concerne le Fe³⁺, sa libération s'est avérée plus rapide après le premier jour, dépassant la concentration de potassium. Malgré l'effet observé par Welch et al. (2008), dans lequel les cinétiques de dissolution sont plus rapides pour des milieux chloridriques que pour milieux sulfuriques, Kendall et al. (2013) ont atteint l'équilibre en 14 jours d'expérience, beaucoup plus rapidement que Baron et Palmer (1996) et Smith et al. (2006), ce qui remet en question les résultats obtenus par Kendall et ses collaborateurs.

Tout comme Baron et Palmer (1996), la majorité des études de vitesse de dissolution mentionnées ci-dessus ont utilisé des réacteurs discontinus qui ne prennent pas en compte le transport réactif, un aspect critique en géochimie environnementale (Steeffel, 2005, Trueman et al., 2020). Par conséquent, des recherches plus récentes dans ce domaine ont étudié le procédé de dissolution dans des réacteurs en flux continu pour prendre en considération l'effet de l'écoulement du liquide.

Dixon et al. (2015) ont étudié les taux de dissolution de la jarosite dans des réacteurs à circulation, montrant que les taux de dissolution ne sont pas affectés par le débit, mais ils n'ont pas exploré la relation avec le pH. Tandis que Qian et al. (2019) ont étudié la dissolution de la jarosite naturelle dans des conditions de solution au repos à l'aide de réacteurs discontinus non agités et des expériences de lixiviation en colonne. Ils ont signalé des taux de dissolution plus lents que ceux observés en utilisant des méthodes de dissolution dans des réacteurs agités. Cependant, l'utilisation d'expériences de lixiviation en colonne par gravité, bien que plus réalistes, n'a pas permis de contrôler les conditions de transport de masse dans la colonne. Constatant cette lacune d'informations, Trueman et al. (2020) ont étudié la chimie de dissolution de la jarosite dans un réacteur à circulation avec un débit constant et à différents pH.

Toutes ces études ont fourni des informations utiles dans une gamme de conditions différentes, telles que le pH, la température et la salinité. Bien que différentes vitesses de dissolution aient été trouvées en raison de différences dans la conception expérimentale ou dans les échantillons minéraux utilisés.

À titre d'exemple, la Figure 3.4 montre la variation des valeurs de taux de vitesse de dissolution de la K-jarosite avec le pH pour des réactions en réacteurs *batch* à température ambiante (20 – 25 °C).

Cette figure montre la variation de vitesse même pour des conditions similaires de pH et température, les paramètres les plus importants. Ces variations sont dues probablement à la nature de la jarosite (naturelle ou synthétique), la structure de la jarosite et la substitution des ions, les différents rapport solide-liquide, les vitesses d'agitation et les temps de suivi de la dissolution (plusieurs auteurs, tels que Elwood-Madden et al. (2012) et Kendall et al., (2013) ont utilisé seulement les deux premières heures, ce qui augmente le taux de vitesse pour les ions de potassium).

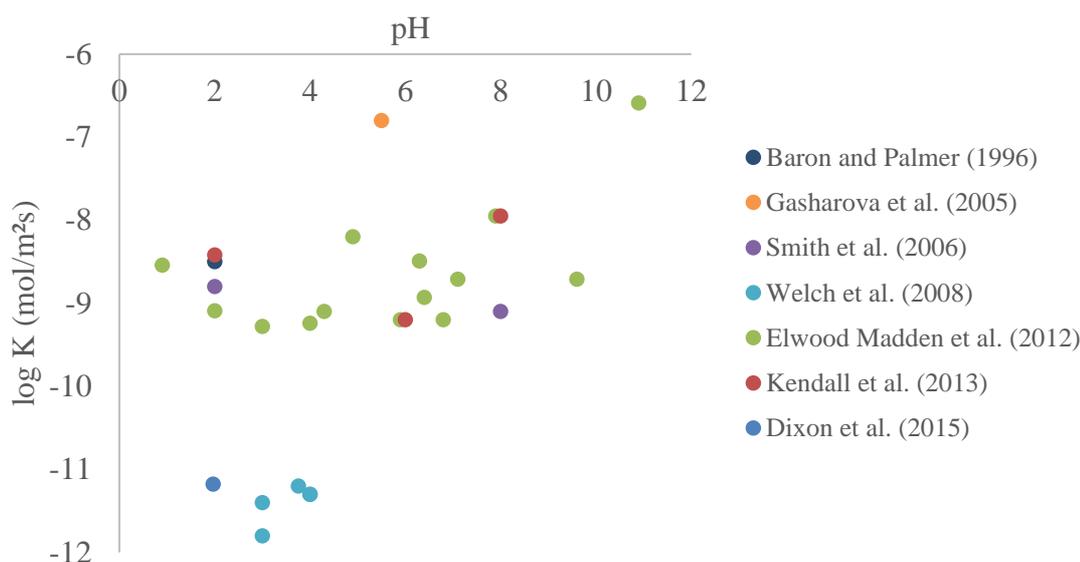


Figure 3.4. Variation du taux de vitesse (mol/m²s) de dissolution de K-jarosite avec le pH à température ambiante (20-25 °C).

Dans le Tableau 3.2 ci-dessous, les études ainsi que leurs paramètres d'études et résultats sont affichés :

Tableau 3.2. Données cinétiques (log r) de la dissolution de la jarosite.

K - Jarosite						
<i>a</i> H ₂ O	pH initiale	T (°C)	Solution	log r ^a	Auteur	Suivi
1	1,97	23	H ₂ SO ₄	-11,18	Dixon et al. (2015)	K ⁺
1	1,97	23	H ₂ SO ₄	-11,19	Dixon et al. (2015)	Fe ³⁺
1	8	23	Tris	-7,95 (0,13)	Kendall et al. (2013)	K ⁺
1	6	23	Eau	-9,20 (0,05)	Kendall et al. (2013)	K ⁺
1	2	23	H ₂ SO ₄	-9,10 (0,00)	Kendall et al. (2013)	Fe ³⁺
1	2	23	H ₂ SO ₄	-8,42 (0,031)	Kendall et al. (2013)	K ⁺
0,75	N. D.	0	NaCl	-9,94(0,09)	Pritchett et al. (2012)	K ⁺
0,35	N. D.	0	CaCl ₂	-11,51(0,05)	Pritchett et al. (2012)	K ⁺
0,75	N. D.	-10	NaCl	-11,55(0,00)	Pritchett et al. (2012)	K ⁺
1	6,4	7	Eau	-9,71 (0,16)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	6,8	23	Eau	-9,2 (0,05)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	5,9	40	Eau	-8,59 (0,03)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	6,4	50	Eau	-7,15 (0,08)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	0,9	23	H ₂ SO ₄	-8,54 (0,06)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	2	23	H ₂ SO ₄	-9,09 (0,05)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺

Tableau 3.2. Données cinétiques (log r) de la dissolution de la jarosite (Suite).

K - Jarosite						
<i>a</i> H ₂ O	pH initiale	T (°C)	Solution	log r	Auteur	Suivi
1	3	23	H ₂ SO ₄	-9,28 (0,02)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	4	23	H ₂ SO ₄	-9,24 (0,23)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	5,9	23	NaOH	-9,20 (0,10)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	6,4	23	NaOH	-8,93 (0,05)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	7,1	23	NaOH	-8,71 (0,09)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	9,6	23	NaOH	-8,71 (0,09)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	10,9	23	NaOH	-6,59 (0,07)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	6,3	23	MES	-8,49 (0,07)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	7,9	23	MES	-7,95 (0,13)	Elwood Madden et al. (2012)	K ⁺
1	4,3	23	Eau	-9,1 (0,4)	Elwood Madden et al. (2009)	K ⁺
1	4,9	23	Eau	-8,2 (0,5)	Elwood Madden et al. (2009)	K ⁺
1	2	20	HClO ₄	-8,8	Smith et al. (2006)	K ⁺
1	8	20	Ca(OH) ₂	-9,1	Smith et al. (2006)	K ⁺
1	3,76	25	Eau	-11,2 (0,1)	Welch et al. (2008)	K ⁺
1	4	25	HCl	-11,3 (0,9)	Welch et al. (2008)	K ⁺
1	3	25	HCl	-11,4 (0,4)	Welch et al. (2008)	K ⁺
1	4	25	H ₂ SO ₄	-11,3 (0,5)	Welch et al. (2008)	K ⁺
1	3	25	H ₂ SO ₄	-11,8 (0,3)	Welch et al. (2008)	K ⁺
1	5,5	25	Eau	-6,8 (0,4)	Gasharova et al. (2005)	K ⁺
1	2	25	HClO ₄	-8,5 (0,03)	Baron et Palmer (1996)	K ⁺
Na - Jarosite						
N. D.	5,7	4	Eau	-9,29(0,20)	Zahrai et al. (2013)	Na ⁺
N. D.	8,1	22	Eau	-8,85(0,06)	Zahrai et al. (2013)	Na ⁺
N. D.	1	22	H ₂ SO ₄	-6,98(0,06)	Zahrai et al. (2013)	Na ⁺
N. D.	2	22	H ₂ SO ₄	-6,85(0,35)	Zahrai et al. (2013)	Na ⁺
N. D.	8	22	Tris+HCl	-7,22(0,16)	Zahrai et al. (2013)	Na ⁺
N. D.	10	22	Tris	-6,93(0,06)	Zahrai et al. (2013)	Na ⁺
N. D.	5,7	50	Eau	-7,89(0,35)	Zahrai et al. (2013)	Na ⁺
0,75	N.D.	0	CaCl ₂	-10,58(0,38)	Pritchett et al. (2012)	Na ⁺
0,35	N.D.	0	CaCl ₂	-11,19(0,17)	Pritchett et al. (2012)	Na ⁺

^a Les valeurs entre parenthèses sont les écart type parmi les expériences répétées.

3.6.2. Cinétique de dissolution dans des milieux industriels

Malgré les recherches exhaustives menées par Dutrizac, qui ont inclus l'étude du comportement de certains éléments lors de la précipitation de la jarosite (tels que Cd, Ce, Li, As et les terres rares), ainsi que la synthèse de nouveaux types de jarosite tels que Rb, Tl, Hg, et qui seront présentés dans la section 3.7, la dissolution demeure un domaine qui nécessite encore une exploration plus approfondie, étant donné la diversité de jarosites existantes et des conditions opératoires.

De nombreux efforts ont été déployés pour examiner les impacts de la composition chimique, de la température, du pH et de la taille des particules sur les taux de dissolution dans plusieurs milieux réactionnels. En raison de l'intérêt croissant pour la récupération de métaux stratégiques à partir de résidus industriels contenant du Zn, ainsi que d'autres métaux à forte valeur ajoutée tels que Pb, Cu, Ag, Cd, Co (Reyes et al., 2017 ; Abkhoshk, 2014), plusieurs agents de lixiviation ont été utilisés en tant qu'alternatives prometteuses aux procédés de récupération.

Le modèle du cœur rétrécissant (décrit dans la Section 2.4.5) a été largement utilisé comme objet d'étude pour décrire la décomposition des composés de type jarosite au cours des trente dernières années, en utilisant principalement un milieu alcalin. Cependant, ces dernières années, une attention a également été portée à l'utilisation de divers acides comme milieu de décomposition, comme le témoigne le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Littérature utilisant le modèle du cœur rétrécissant pour décrire la dissolution de composés de type jarosite.

Auteurs utilisant milieu basique	Type de jarosite	Milieu lixiviant	T(°C)	E _{a,pro} (kJ/mol)	n _{pro}	E _{a,ind} (kJ/mol)	n _{ind}
Roca et al. (1993)	[Ag _{0,78} (H ₃ O) _{0,22}]Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	NaOH	50	42,00	0,50	71,00	0,50
Patino et al. (1994)	[Pb _{0,32} Ag _{0,011} (H ₃ O) _{0,35}]Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Ca(OH) ₂	50	42,00	0,00	71,00	0,00
Patino et al. (1998)	[Na _{0,875} Ag _{0,005} (H ₃ O) _{0,32}]Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	NaOH	50	53,00	1,00	N. D.	N. D.
Cruells et al. (2000)	[K _{0,91} Ag _{0,007} (H ₃ O) _{0,85}]Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Ca(OH) ₂	50	47,00	0,00	N. D.	N. D.
Salinas et al. (2001)	[Ag _{0,001} Na _{0,07} K _{0,02} Pb _{0,007} (NH ₄) _{0,59} (H ₃ O) _{0,31}]Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	NaOH	35	96,00	0,40	84,00	0,90
Patino et al. (2003)	[(NH ₄) _{0,71} Ag _{0,040} (H ₃ O) _{0,24}]Fe _{2,85} (SO ₄) ₂ (OH) _{5,50}	Ca(OH) ₂	35	77,00	1,10	88,00	1,40
Roca et al. (2006)	[(NH ₄) _{0,71} Ag _{0,040} (H ₃ O) _{0,25}]Fe _{2,85} (SO ₄) ₂ (OH) _{5,50}	NaOH	30/50	46,00	0,80	154,00	3,20
Reyes et al. (2011)	[Na _{0,87} (H ₃ O) _{0,13}]Fe _{2,5} (SO ₄) _{1,95} (AsO ₄) _{0,05} [(OH) _{4,45} (H ₂ O) _{1,55}]	NaOH	30	57,10	0,70	120,40	1,00
Perez-Labra et al. (2012)	Rb _{0,9432} Fe ₃ (SO ₄) _{2,1245} (OH) ₆	Ca(OH) ₂	30	48,60	1,51	79,40	0/1
Flores et al. (2012)	[K _{0,75} (H ₃ O) _{0,25}]Fe _{1,84} (SO ₄) _{1,82} (AsO ₄) _{0,18} [(OH) _{2,34} (H ₂ O) _{3,66}]	Ca(OH) ₂	25	98,70	0,43	N. D.	N. D.
Patino et al. (2013)	[Na _{0,87} (H ₃ O) _{0,13}]Fe _{2,50} (SO ₄) _{1,95} (AsO ₄) _{0,05} [(OH) _{4,45} (H ₂ O) _{1,55}]	NaOH	30	57,11	0,746/0	118,11	1,06
Patino et al. (2013)	KFe ₃ (SO ₄) _{1,82} (AsO ₄) _{0,18} (OH) _{5,82}	Ca(OH) ₂	30	48,22	1,56	73,50	1,03
Méndez et al. (2015)	[(NH ₄) _{0,23} K _{0,77}]Fe _{2,47} (SO ₄) _{1,69} (AsO ₄) _{0,31} [(OH) _{4,01} (H ₂ O) _{1,59}]	NaOH	30	74,40	1,15	88,20	0,24/0
			N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

Auteurs utilisant milieu basique	Type de jarosite	Milieu lixiviant	T(°C)	E _{a,pro} (kJ/mol)	n _{pro}	E _{a,ind} (kJ/mol)	n _{ind}
Islas et al. (2015)	Tl _{0,86} (H ₃ O) _{0,23} Fe _{3,11} (SO ₄) _{2,11} [(OH) _{6,11} (H ₂ O) _{0,44}]	NaOH	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Mirales et al. (2016)	[K _{0,86} (H ₃ O) _{0,14} Fe _{2,67} [(SO ₄) _{1,23} (CrO ₄) _{0,77}][(OH) _{5,01} (H ₂ O) _{0,99}]	Ca(OH) ₂		51,56	1,99	63,75	0,67
González-Ibarra et al. (2016)	AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	NaOH	30	40,42	N. D.	N. D.	N. D.
		Ca(OH) ₂	30	21,72	N. D.	N. D.	N. D.
Reyes et al. (2016)	[K, (H ₃ O)]Fe ₃ [(SO ₄) _{2-x} (CrO ₄) _x][(OH) ₆ (H ₂ O) ₆]	NaOH		75,70	1,10	82,70	1,10
Ordóñez et al. (2017)	Hg _{0,39} (H ₃ O) _{0,22} Fe _{2,71} (SO ₄) _{2,17} [(OH) _{4,79} (H ₂ O) _{2,09}]	NaOH	30	56,90	0,99/0	81,70	0,52/1,48
	Tl _{0,86} (H ₃ O) _{0,14} Fe _{3,11} (SO ₄) _{2,11} (OH) _{6,11} (H ₂ O) _{0,44}	NaOH	30	91,90	1,10	101,60	1,10
	Hg _{0,39} (H ₃ O) _{0,22} Fe _{2,71} (SO ₄) _{2,17} (OH) _{4,79} (H ₂ O) _{2,09}	NaOH	30	56,90	0,99	81,70	1,48
Islas et al. (2020)	Pb _{0,48} (H ₃ O) _{0,04} Fe _{2,97} (SO ₄) _{1,93} (OH) _{6,05} (H ₂ O) _{0,6}	NaOH	30	85,20	0,74	66,40	1,19
	Pb _{0,39} (H ₃ O) _{0,22} Fe _{2,89} (SO ₄) _{2,01} (OH) _{5,36} (H ₂ O) _{0,86}	NaOH	30	66,10	0,99	96,90	2,40
	(Na _{0,96} Ag _{0,04})Fe _{2,82} (SO ₄) _{2,01} (OH) _{5,36} (H ₂ O) _{0,86}	NaOH/CN ⁻	30	46,30	0,61	69,80	0,66
Islas et al. (2021)		NaOH/S ₂ O ₃ ⁻	30	53,30	0,51	70,10	0,51
		NaOH/SCN ⁻	30	45,10	0,60	71,50	0,59
Flores et al. (2022)		NaOH/CN	30	51,60	0,94	65,00	1,22
	[(NH ₄) _{0,72} Na _{0,06} (H ₃ O) _{0,21} Fe _{3,2} (SO ₄) _{1,85} (AsO ₄) _{0,15}][(OH) _{4,41} (H ₂ O) _{1,59}]						
Auteurs utilisant milieu acide	Type de jarosite	Milieu lixiviant	T(°C)	E _{a,pro} (kJ/mol)	n _{pro}	E _{a,ind} (kJ/mol)	n _{ind}
Calla-Choque (2016)	Ag/Cu	Thio-urée	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Reyes et al. (2016)	[K, (H ₃ O)]Fe ₃ [(SO ₄) _{2-x} (CrO ₄) _x][(OH) ₆ (H ₂ O) ₆]	HCl	30/50	68,03	1,2	109,4	1,05/0,47
Reyes et al. (2017)	[M, H ₃ O)]Fe ₃ [S _{1-x} As _x O ₄] ₂ [(OH) ₆ (H ₂ O) ₆]	H ₂ SO ₄	50/30	77,9	1,2	66,8	1
	Tl _{0,86} (H ₃ O) _{0,14} Fe _{3,11} (SO ₄) _{2,11} (OH) _{6,11} (H ₂ O) _{0,44}	H ₂ SO ₄	30	58,4	1,07	55,9	0,9
Islas et al. (2020)	Hg _{0,39} (H ₃ O) _{0,22} Fe _{2,71} (SO ₄) _{2,17} (OH) _{4,79} (H ₂ O) _{2,09}	H ₂ SO ₄	30	83,5	0,98	61,2	0,98
	Pb _{0,48} (H ₃ O) _{0,04} Fe _{2,97} (SO ₄) _{1,93} (OH) _{6,05} (H ₂ O) _{0,6}	H ₂ SO ₄	30	63,3	1,01	55,9	1,1
	Pb _{0,39} (H ₃ O) _{0,22} Fe _{2,89} (SO ₄) _{2,01} (OH) _{5,31} (H ₂ O) _{0,49}	H ₂ SO ₄	30	77,3	1,05	35,1	0,99
Calla-Choque et Lapidus (2020)	Ag	Thio-urée et Oxalate	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

Tableau 3.3. Littérature utilisant le modèle du cœur rétrécissant pour décrire la dissolution de composés de type jarosite (Suite).

Auteurs utilisant milieu acide	Type de jarosite	Milieu lixiviant	T(°C)	$E_{a,pro}$ (kJ/mol)	η_{pro}	$E_{a,ind}$ (kJ/mol)	η_{ind}
Calla-Choque et Lapidus (2021)	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot Ag$	Thio-urée et Oxalate	30	44	N. D.	N. D.	N. D.
Nolasco et al. (2022)	$[Na_{0,70}(H_3O)_{0,30}][Fe_{2,95}Cu_{0,042}](SO_4)_{2,25}[(OH)_{5,46}(H_2O)_{0,54}]$	H_2SO_4	50	57,9	1,1	N. D.	N. D.

Les études cinétiques de la dissolution en milieu alcalin ont été abordées dans de nombreuses recherches concernant les jarosites contenant de l'argent (Roca et al., 1993 ; 2006 ; Patiño et al., 1994 ; 1998 ; 2003 ; Cruells et al., 2000 ; Salinas et al., 2001 ; Calla-Choque et Lapidus, 2021), du rubidium (Pérez-Labra et al., 2012), de l'arsenic (Flores et al., 2012 ; Patiño et al., 2013 ; Méndez et al., 2015), du chrome (Mireles et al., 2016 ; Reyes et al., 2016), du mercure (Ordoñez et al., 2017) et du thallium (Islas et al., 2020). Ces auteurs ont cherché à évaluer les méthodes de décomposition de ces matériaux en vue de prévenir des problèmes environnementaux ou de récupérer des métaux à forte valeur ajoutée comme l'argent.

En effet, les premières années d'étude ont été tourné vers la récupération de l'argent contenu dans les jarosite, suscitant de nombreuses études dans des milieux alcalins (NaOH/Ca(OH)₂), où la décomposition de la jarosite se produit entre 50 et 90 °C et l'argent est lixivié à l'aide de cyanure.

Les premiers chercheurs à étudier cette dissolution ont été Roca et al. (1993), qui ont utilisé du NaOH et du Ca(OH)₂ comme milieu, des températures entre 25 et 60 °C et des concentrations de NaCN de 5 à 30 mM. Par la suite, Patiño et al. (1994) ont étudié la décomposition-cyanuration de la plomb jarosite contenant de l'argent, en utilisant aussi les deux milieux alcalins, parce que ce type de jarosite est couramment trouvé dans la nature et dans les procédés industriels.

Ensuite, Patiño et al. (1998) ont examiné la décomposition de la natrojarosite contenant de l'argent avec cyanuration. Ils ont obtenu des énergie d'activation de 96 kJ/mol pour le milieu NaOH et 39,6 kJ/mol pour le milieu Ca(OH)₂. De plus, ils ont constaté que l'ajout des sels tels que NaCl ou Na₂SO₄ augmentait le taux de réaction pour les conditions expérimentales utilisées.

Cruells et al. (2000) ont étudié la décomposition de la potassium jarosite contenant de l'argent avec les mêmes milieux. Ils ont obtenu des énergies d'activation de 86 kJ/mol pour le milieu NaOH et 36 kJ/mol pour le milieu Ca(OH)₂. Lorsque la cyanuration (CN⁻) était couplée, l'énergie d'activation diminuait à 43 kJ/mol pour NaOH et augmentait à 80 kJ/mol avec Ca(OH)₂.

Salinas et al. (2001) ont étudié la décomposition alcaline (NaOH) couplée à la cyanuration des ammonium jarosites contenant de l'argent. Lorsque seulement le NaOH était utilisé, l'énergie d'activation s'élevait à 77 kJ/mol, tandis qu'en couplant avec CN⁻ l'énergie diminuait à 46 kJ/mol.

Patiño et al. (2003) ont étudié l'ammonium jarosite contenant de l'argent en utilisant Ca(OH)_2 . Ils ont trouvé une énergie d'activation de 70 kJ/mol en utilisant seulement la base et de 29 kJ/mol avec le CN^- . Les taux de décomposition étaient plus rapides que ceux des jarosites produites lors du procédé hydrométallurgique du zinc. Roca et al. (2006) ont utilisé le même type de jarosite que Patiño et al. (2003) et ont étudié sa décomposition en milieu cyanure et alcalin en utilisant NaOH au lieu de Ca(OH)_2 . L'énergie d'activation pour la période d'induction était plus élevée que pour la période de conversion progressive. Les énergies d'activation pour la période progressive étaient de 60 kJ/mol sans cyanure et de 52 kJ/mol avec cyanure. Ils ont confirmé une tendance de la réduction de l'énergie d'activation en utilisant la cyanuration et qui était remarqué déjà par Salinas et al. (2001).

González-Ibarra et al. (2016) ont étudié la décomposition cinétique d'une jarosite industrielle en utilisant à la fois NaOH et Ca(OH)_2 ainsi que la cyanuration. Ils ont réussi à augmenter la récupération d'argent en couplant l'alcalinité avec la cyanuration. Lors de l'utilisation de NaOH, la réaction était contrôlée par la réaction chimique, tandis qu'en utilisant Ca(OH)_2 , la diffusion à travers les pores du CaCO_3 jouait un rôle et l'énergie d'activation était respectivement de 40,42 et 21,72 kJ/mol.

Islas et al. (2021) ont étudié la lixiviation de l'argent contenu dans les jarosites en utilisant des agents complexant non cyanurés tels que le thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) et le thiocyanate (SCN^-), car ils sont moins nocifs pour la santé humaine. Les équations cinétiques globales proposées permettent d'optimiser la lixiviation des jarosites en utilisant ces agents complexants comme alternatives au cyanure.

Reyes et al. (2011) ont étudié la réactivité des natrojarosites contenant de l'arsenic. Ils ont trouvé des énergies d'activation de 57,11 kJ/mol pour le NaOH et 48,61 kJ/mol pour le Ca(OH)_2 . Flores et al. (2012) ont étudié la décomposition des potassium jarosites contenant de l'arsenic en utilisant des milieux NaOH et Ca(OH)_2 , avec des énergies d'activation de 60,3 kJ/mol et 74,4 kJ/mol, respectivement. Cette différence d'énergie d'activation entre la potassium et la natrojarosite peut être liée au fait de la potassium jarosite est plus stable lors de la dissolution que la natrojarosite.

Patiño et al. (2013a ; 2013b) ont examiné la décomposition de la sodium arsenojarsite dans des milieux NaOH et Ca(OH)_2 , le premier à travers une approche de plan d'expérience et le deuxième en utilisant seulement le modèle du cœur rétrécissant.

La première étude a signalé la présence d'une partie de l'arsenojarosite qui n'avait pas réagi et la formation d'auroles de particules de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec AsO_4 adsorbé. La température et la concentration de OH^- ainsi que leur combinaison étaient les paramètres les plus influents sur la cinétique. La deuxième étude a trouvé des énergies d'activation de 60,3 kJ/mol et 74,4 kJ/mol respectivement pour les milieux NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cela corrobore l'affirmation selon laquelle les énergies d'activation sont plus basses avec NaOH qu'avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ce qui indique une plus grande facilité de dissolution lorsque le procédé utilise NaOH.

Mendéz et al. (2015) ont étudié l'ammonium-potassium jarosite contenant de l'arsenic et Flores et al. (2022) ont étudié la décomposition d'une ammonium-sodium jarosite contenant de l'arsenic, les deux en utilisant un milieu NaOH. Le mécanisme de contrôle était la réaction chimique et il y avait la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec arséniate adsorbé. Flores et ses collaborateurs ont souligné que l'utilisation de ce type de jarosite est une alternative à l'élimination de l'arsenic de l'eau, car, même après décomposition l'arsenic est retenu dans le solide résiduel.

Pérez-Labra et al. (2012) ont synthétisé la rubidium jarosite et ont étudié sa décomposition dans une solution alcaline contenant cinq concentrations différentes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les résidus solides obtenus incorporent du calcium et formaient de la goéthite. L'analyse cinétique a pu être représentée par le modèle de contrôle chimique du cœur rétrécissant, avec une énergie d'activation de 98,70 kJ/mol.

Islas et al. (2015) ont étudié la dissolution de la thallium jarosite en utilisant NaOH, ce qui a conduit à la formation d'un solide amorphe autour de la particule, probablement contenant de l'hydroxyde et du thallium. La décomposition de ce type de jarosite semble être décrite par un modèle de taille de particule constante, contrôlé par la réaction chimique.

Mireles et al. (2016) ont analysé la cinétique de décomposition de la jarosite contenant du chrome dans un milieu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les données expérimentales montrent que la réaction suit le modèle du cœur rétrécissant avec un contrôle par la réaction chimique. L'énergie d'activation correspond à 63,75 kJ/mol pour la période d'induction et 51,56 kJ/mol pour la période progressive et la réaction provoque la formation des résidus de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ordoñez et al. (2017) ont consacré leur temps à l'étude de la décomposition de la mercure jarosite dans un milieu NaOH. L'énergie d'activation était de 81,7 kJ/mol pour la période d'induction et 56,9 kJ/mol pour la période progressive.

Plus récemment, la dissolution acide a également suscité l'attention, étant donné que la jarosite est un composé acide et requiert une grande quantité de base pour son procédé de dissolution en milieu basique. Calla Choque et al. (2016) ont été les premiers chercheurs à appliquer le modèle du cœur rétrécissant à la décomposition acide de la jarosite, en couplant la lixiviation avec la thio-urée comme agent complexant afin d'étudier l'effet des différents cations (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) dans ce système en vue la récupération de l'argent. Ils ont rapporté que la décomposition acide serait une alternative intéressante car les jarosite sont naturellement acides, ce qui signifie que les coûts du procédé seraient réduits.

Ensuite, Reyes et al. (2016) ont étudié les taux de dissolution de la K-Cr(VI)-jarosite dans des environnements acides (HCl) et basiques (NaOH) afin d'étudier la mobilité du chrome dans certaines conditions plus extrêmes (majoritairement à $\text{pH} < 1$ et $T > 30$ °C). Ils ont suggéré l'étude des réactions à un pH intermédiaire ($2 \geq \text{pH} \leq 10$), car il reste des solides qui n'ont pas réagi, et les calculs doivent prendre en compte l'équilibre.

Tandis que Reyes et al. (2017) ont étudié la cinétique de dissolution des jarosites Na-As, K-As et NH_4 -As dans l'acide sulfurique pour déterminer les facteurs influençant la récupération des métaux à valeur ajoutée en variant le pH, la température, la taille des particules et le type de substitution aux positions A et C des composés de type jarosite. L'acide sulfurique a été choisi à cause de son faible coût et de sa compatibilité avec d'autres agents réducteurs. Comme dans sa recherche précédente, Reyes et ses collaborateurs ont utilisé des conditions plus extrêmes pour calculer les paramètres des conditions (majoritairement à $\text{pH} < 1$ et $T > 30$ °C) afin d'obtenir le modèle final. Pour des pH inférieurs à 1, ils ont rapporté que le procédé de décomposition suit le modèle du cœur rétrécissant contrôlé par la réaction chimique. Les auteurs ont montré que pour les niveaux d'acidité utilisés, le type d'ion de substitution n'a pas d'influence sur le taux de dissolution.

Islas et al. (2020) a étudié la dissolution des jarosites contenant des éléments potentiellement dangereux pour l'environnement (Pb, As, Tl, Cr) dans différentes conditions en utilisant le modèle du cœur rétrécissant dans des milieux basiques (NaOH) et acides (H_2SO_4). Ils ont démontré que l'étape contrôlant la cinétique est la réaction chimique dans des pH extrêmes ($\text{pH} < 1$) et que le transfert de matière dans la phase liquide contrôle la cinétique lorsque le pH s'éloigne des valeurs extrêmes ($1 < \text{pH} < 1,68$).

Calla-Choque et Lapidus (2020) ont entrepris une étude pour analyser les effets du pH, de la température et du rapport solide/liquide sur la récupération de l'argent contenu dans la jarosite

en utilisant des agents complexant tels que la thio-urée et l'oxalate. Cette recherche met en avant l'utilisation de l'oxalate pour stabiliser la thio-urée en milieu acide, qui peut être appliquée à des minéraux complexes. La décomposition de la jarosite libère des oxydants puissants, principalement du fer, induisant une instabilité chimique et l'oxydation de la thio-urée. Les résultats ont montré une amélioration de la récupération en augmentant la température de 50 à 60 °C, en réduisant le pH et en ajustant le rapport solide-liquide. Lorsque l'oxalate est utilisé, cette dégradation est minimisée, et la température nécessaire pour la dissolution de la jarosite est réduite.

Calla-Choque et Lapidus (2021) ont étudié le taux de dissolution avec un système de tailles de particule non homogène, contrairement à l'approche de Reyes et al. (2017) qui utilisait des tailles spécifiques de particules, en présence d'oxalate et de la thio-urée à différents pH et températures. Ils ont modifié le modèle du cœur rétrécissant pour tenir compte de la variation de taille des particules.

Nolasco et al. (2022) ont mené une étude sur la dissolution des jarosite dans un milieu acide et sur l'effet de l'incorporation de cations divalents tels que Cu^{2+} et Fe^{2+} dans la structure sur le taux de réaction. Le modèle a pu décrire de manière satisfaisante le comportement de lixiviation de la natrojarosite incorporée avec du cuivre dans des conditions acides. Selon ces auteurs, la nature de la liaison de l'atome central (Fe-OH) dans la structure de la jarosite joue un rôle important dans la dissolution acide. Un remplacement complet du site B par d'autres cations trivalents pourrait vraisemblablement induire des différences dans le taux de dissolution.

3.6.3. Les jarosite employés dans les procédés

Les jarosites utilisées au cours de ces études ont été produites de diverses manières, ce qui pourrait influencer leurs résultats en termes d'équilibre et de cinétique. Les méthodes de synthèses les plus couramment utilisées sont présentées dans la section 3.6.3.1.

3.6.3.1 Jarosites synthétiques

L'article de Driscoll et Leinze (2005) est l'un des articles plus fréquemment utilisés, car il offre des directives pour la synthèse de différents types de jarosites dans le cadre de leurs travaux au sein du département de recherche géologique des États-Unis (*United States Geological Survey – USGS*). Leur méthode repose sur la synthèse de la K-jarosite telle que proposée par Baron et Palmer (1996). Ils mélangent 17,2 g de sulfate ferrique hydraté ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et 5,6 g d'hydroxyde de potassium (KOH) dissous dans 100 ml d'eau

ultrapure à 18 M Ω . La solution est préparée sur une plaque chauffante à 95 °C avec agitation. Un bouillonnement modéré est maintenu pendant 4 heures ; ensuite, la solution est retirée de la plaque chauffante et après décantation, la phase liquide est soigneusement rincée deux fois à l'eau déionisée. Les rinçages sont éliminés et le solide restant est placé dans un four de séchage à 110 °C pendant 24 heures. Après séchage, la substance est récupérée, pesée ; elle peut atteindre environ 9 g de jarosite produite sous forme d'un précipité jaune-marron. Smith et al. (2006), Elwood-Madden et al. (2012), Zahai et al. (2013), Pritchett et al. (2013), Kendall et al. (2013) et Dixon et al. (2015) ont utilisé la méthode validée par Driscoll et Leinze (2005).

Comme l'expliquent Baron et Palmer (1996), la jarosite synthétique présente une carence en potassium en raison de la substitution par des ions hydronium (H_3O^+) dans la position des ions alcalins. Certains facteurs contrôlent cette substitution d'hydronium, notamment l'activité du K^+ et le pH. Pour minimiser cette substitution et produire un produit présentant une composition proche de l'idéal, il est nécessaire d'ajouter une quantité excessive de KOH, augmentant ainsi l'activité du K^+ et réduisant simultanément la concentration d' H_3O^+ .

D'autres auteurs ont utilisé des méthodes différentes pour la production de la K-jarosite. Gasharova et al. (2005) se sont basés sur la synthèse suggérée par Fairchild et al. (1933), dans laquelle une cristallisation à 150 °C et 5 bars a lieu à partir d'une solution aqueuse de K_2SO_4 et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dans de l'acide sulfurique 1 N. Jones et al. (2017) ont synthétisé de la jarosite selon la méthode de Dutrizac, Dinardo et Kaiman (1980), Dutrizac et Jambor (2000) et Crabbe et al. (2015), en dissolvant 6,4 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 24 g de HNO_3 dans 800 g d'eau déionisée, ajoutant ensuite 0,8 ml de H_2SO_4 et chauffant à 90 °C pendant 24 heures. Brand et al. (2012) ont utilisé 1,74 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 0,70 g de K_2SO_4 dilués dans de l'eau déionisée, réagissant à 95 °C pendant 5 heures, puis filtrant à travers un filtre seringue, obtenant une composition calculée de $\text{K}_{0,9}(\text{H}_3\text{O})_{0,1}\text{Fe}_{2,39}(\text{SO}_4)_2\text{OH}_{4,17}(\text{H}_2\text{O})_{1,83}$. Reyes et al. (2017) ont synthétisé de la K-jarosite en utilisant la méthode de Patiño (2013), qui s'était basée sur celle de Dutrizac et al. (1987) pour la natrojarosite. Dans cette méthode, un litre de solution contenait 0,3 mol/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 0,01 mol/L de H_2SO_4 , 0,027 mol/L de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 0,2 mol/L de Z_2SO_4 , où Z représente les espèces alcalines monovalentes Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

3.6.3.2. Jarosites naturelles

Certains auteurs ont préféré l'utilisation d'échantillons naturels de jarosite pour reproduire les procédés tels qu'ils se passent dans l'environnement. Cependant, la jarosite naturelle contient souvent différentes quantités d'autres espèces qui influenceront la concentration des éléments

en solution aqueuse. De plus, l'effet de l'altération temporelle des roches et des minéraux peut également réduire la vitesse de dissolution de ce minéral.

Welch et al. (2008) ont utilisé des échantillons naturels de jarosite $[(K, H_3O^+)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, provenant d'un site de sols sulfatés acides dégradés sur la côte nord du New South Wales, en Australie, pour déterminer expérimentalement la cinétique de dissolution. De même, Qian et al. (2019) et Trueman et al. (2020) ont également utilisé de la jarosite naturelle. Calla-Choque et G. T. Lapidus (2021) ont utilisé de la jarosite d'une usine de lixiviation de zinc au Mexique.

Il était évident que la jarosite de Welch et de ses collègues se dissolvait très lentement par rapport au matériau synthétique fraîchement préparé comme celui de l'étude de Smith et al. (2006). En effet, les solides présentaient des morphologies différentes : euhédrale (Gasharova et al., 2005) pour la jarosite naturelle ou sphérique (Smith et al., 2006) pour la jarosite synthétisée. Les différences de réactivité entre les surfaces minérales synthétiques ou fraîches et les échantillons naturellement altérés ont été largement documentées pour les sulfates (Uchameyshvili et al., 1966 ; Strübel, 1967) et les minéraux silicatés (Casey et al., 1993 ; Velbel, 1993 ; White et Brantley, 2003).

3.7. Les cinétiques de précipitation

La précipitation de la jarosite présente un fort intérêt industriel grâce à l'adoption du procédé industriel appelé « Procédé Jarosite ». Ce procédé est utilisé pour le contrôle des impuretés hydrométallurgiques, principalement dans la production du zinc. Lors de son déroulement le fer ferrique précipite en forme de jarosite et le zinc peut être récupéré. Ces procédés sont connus pour se produire à des températures élevées dépassant 90 °C.

Dutrizac est l'un des auteurs qui a le plus travaillé pour étudier les effets des conditions sur la précipitation de plusieurs types de jarosite dans des procédés hydrométallurgiques et leur comportement en présence d'autres éléments dans différents milieux réactionnels.

Dutrizac et Kaiman (1975) ont tout d'abord travaillé dans la synthèse de la rubidium et de la thallium jarosite. Ensuite, Dutrizac, Dinardo et Kaiman (1980) ont étudié les conditions affectant la formation de la plumbojarosite, tandis que Dutrizac (1991) a étudié leur formation dans un milieu acide chlorhydrique. Dutrizac et Dinardo (1983) ont étudié la coprécipitation du cuivre et du zinc avec la plumbojarosite.

Dutrizac et ses collaborateurs ont également étudié le comportement de plusieurs éléments pendant la précipitation de composés de jarosite, tels que : le séléniate (Dutrizac, Dinardo et Kaiman, 1981), le mercure (Dutrizac et Chen, 1981), le césium et le lithium (Dutrizac et Jambor, 1987) ; l'argent (Dutrizac et Jambor, 1987) ; l'arsenic à 97 °C à partir des milieux sulfate et chlorhydrique (Dutrizac et Jambor, 1987), ainsi qu'à 150 °C (Dutrizac, Jambor et Chen, 1987) ; le cadmium (Dutrizac, Hardy et Chen, 1996) ; le thiocyanate et le cyanate (Dutrizac et Hardy, 1997) ; le gallium (Dutrizac et Chen, 2000) ; les lanthanides (Dutrizac, 2003) ; le vanadium (Dutrizac et Chen, 2003) ; les terres rares (Dutrizac, 2004) ; le thallium (III) (Dutrizac, 1997 ; Dutrizac, Chen et Beauchemin, 2005) ; le chrome (III) (Dutrizac, 2005 ; Dutrizac et Chen, 2006) ; le germanium et l'étain (Dutrizac et Chen, 2007) ; les éléments alcalino-terreux (béryllium et radium) (Dutrizac et Chen, 2008) ; les halogénures (fluorure, chlorure, bromure et iode) (Dutrizac et Chen, 2009) ; le scandium, l'yttrium et l'uranium (Dutrizac et Chen, 2009) ; le sélénium (VI) et le sélénium (IV) (Dutrizac et Chen, 2012).

Parmi les découvertes les plus importantes faites par Dutrizac figure son étude des effets de la précipitation alcaline de la natrojarosite. Il a démontré que le rendement de formation du solide et la substitution d'alcali dans la structure de la jarosite augmentent avec l'augmentation de la concentration d'alcali en solution. L'ensemencement et la force ionique ont eu peu d'influence sur le rendement. Il a établi que la stabilité des différents types de jarosite précipités suit l'ordre suivante : $K > NH_4^+ > Na$. L'agitation s'est révélée partiellement importante dans ce procédé, c'est-à-dire, elle a une influence positive car il est nécessaire de maintenir les solides en suspension. Cependant, une agitation supplémentaire n'a pas d'effet significatif (Dutrizac, 1983).

Limpo et al. (1976) ont étudié l'influence de l'acidité, de la concentration de Fe (III), de la concentration d'ammoniac et de l'ensemencement sur la vitesse de précipitation du Fe (III) sous forme d'ammonium jarosite, à partir de solutions contenant de l'acide sulfurique, à des températures comprises entre 90 et 100 °C.

Ces auteurs ont observé que l'étape clé du contrôle du procédé était la croissance des cristaux, et le taux de nucléation était proportionnel à la surface des solides introduite dans le système, à la concentration d'ammoniac, ainsi qu'à la concentration du complexe $Fe_2(OH)_4^{2+}$ produit dans le système. Cette étude a démontré que l'acidité de la solution avait une influence significative, inversement proportionnel, sur le taux de précipitation, en raison de la compétition entre les ions hydrogène et les ions ammonium pour être adsorbés à la surface de la jarosite. De plus, le

pH semblait réguler la concentration du complexe, ce qui en fait un élément déterminant pour garantir le succès de la précipitation de cette espèce.

L'étude de l'ensemencement à différentes températures a ensuite été entreprise et a montré des effets positifs. Teixeira et Tavares (1986) ont mené des expériences en *batch* pour étudier l'effet de l'ensemencement sur le taux initial d'ammonium jarosite, constatant une augmentation linéaire avec l'augmentation de la quantité de semences. Cette tendance s'est avérée valable aussi bien pour les concentrations élevées que faibles de Fe^{3+} , NH_4^+ et Mn^{2+} .

Dutrizac (1996) a étudié l'effet de l'ensemencement sur la précipitation de l'ammonium jarosite et de la natrojarosite en reliant cela à d'autres facteurs tels que le pH, la température et les concentrations de sulfate ferrique. Les expériences ont été menées avec une solution contenant 0,30 M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1,5}$, 0,30 M de Na_2SO_4 , un pH de 1,5, une température de 98 °C, et une agitation de 500 rpm, et elles ont duré autour de 8 heures d'expériences. Ses conclusions ont indiqué que l'ensemencement favorise la précipitation, où le taux initial augmente linéairement en présence de semences (de 0 à 100 g/L). La présence de semences élargit également la plage de précipitation de la jarosite à des pH et des températures plus basses, éliminant ainsi le temps d'induction.

Parmi les découvertes qu'il a faites, il a montré qu'un niveau minimal d'agitation est nécessaire, mais son augmentation n'a pas un impact majeur. Il a aussi déterminé que l'énergie d'activation de la natrojarosite en présence de semences était égale à 106 kJ/mol. L'augmentation de la température (de 80 à 100 °C) et du pH (de 1,10 à 2,00) favorise la précipitation. Pour calculer le taux initial cinétique, il a ajusté les données à un polynôme de deuxième ordre.

Dutrizac (1996) a aussi rassemblé les données d'énergie d'activation apparente publiées par différents auteurs (Wang et al., 1985 ; Margulis et al., 1977 ; Kubo et al. ; 1982) jusqu'à cette année, montrant ainsi la variété des résultats pour différents types de jarosite, mais toujours à des températures élevées et en utilisant des plages de température restreintes.

Dutrizac (2008) a examiné les facteurs influençant la précipitation de la potassium jarosite dans un milieu chlorhydrique et de sulfate. Par la suite, Dutrizac (2010) a comparé les taux de précipitation de l'ammonium jarosite et de la natrojarosite dans un milieu sulfate ferrique (0,30 M $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1,5}$ /acide sulfurique) à une température comprise entre 70 et 100 °C. Les résultats ont montré une énergie d'activation de 87 kJ/mol et ont indiqué une précipitation plus rapide de l'ammonium jarosite par rapport à la natrojarosite.

Dans l'industrie hydrométallurgique, d'importants efforts ont été déployés pour étudier la précipitation de la jarosite à des températures élevées dans des milieux abiotique ($> 90\text{ °C}$), étant donné que la majorité des microorganismes ne sont pas capables de vivre à des fortes températures. Cependant, le développement de l'hydrométallurgie pour la récupération de métaux à forte valeur ajoutée a conduit à la création de nouveaux procédés fonctionnant à des températures plus modérées à cause de l'utilisation d'un milieu biotique.

De cette manière, d'autres recherches ont émergé pour tenir compte des températures plus basses. Ainsi, des recherches visant à comprendre la formation de la jarosite dans ces nouvelles conditions et à quelle vitesse cette réaction se déroule sont nécessaires, car sa précipitation pourrait compromettre les performances de récupération des métaux à forte valeur ajoutée. En effet, la précipitation pourrait entraîner la formation de barrières de diffusion à la surface des minéraux, ce qui aurait un impact sur le taux de dissolution, réduire la concentration de fer ferrique, entraverait l'attaque au minerai et pourrait aussi piéger des métaux à forte valeur ajoutée, tels que l'argent.

De cette façon, d'autres chercheurs se sont dédiés à étudier le contrôle de la formation des minéraux, dont la jarosite fait partie, en présence des microorganismes. Les résultats expérimentaux obtenus dans les systèmes de biolixiviation riches en sulfate, étudiés par Toro (1988), suggèrent la formation de jarosite à une température de 30 °C dans des environnements riches en bactéries *Acidithiobacillus*. Dans ces systèmes, la précipitation de la jarosite présente une cinétique très favorable et peu sélective en ce qui concerne le pH. Ceci est attribuable à la concentration élevée en fer (III), qui favorise la formation d'intermédiaires de précipitation de cette phase, ainsi qu'à la présence de cellules bactériennes qui serviraient de surfaces de croissance cristalline.

Wang et al. (2006) ont synthétisé de la schwertmannite et de la jarosite à partir de solutions contenant du sulfate de fer (II), inoculées avec *Acidithiobacillus ferrooxidans*. La schwertmannite s'est transformée en hydronium/ammonium jarosite lorsque le temps de réaction est passé de 19 à 40 jours, et la température de réaction de $36\text{ à }45\text{ °C}$, dans un milieu acide à pH de 2.

Wang et al. (2007) ont synthétisé de l'ammonium jarosite en présence de microorganismes (*A. ferrooxidans* à $22\text{ et }36\text{ °C}$, *Sulfolobus metallicus* à 45 °C et *Acidithiobacillus caldus* et *Sulfobacillus spp.* à 65 °C) à des températures comprises entre $22\text{ et }65\text{ °C}$ et d'oxydation du sulfate ferreux dans une plage de pH entre 2 et 3, avec différentes concentrations de NH_4^+ . La

schwertmannite a servi de précurseur solide pour la formation de la jarosite. L'augmentation de la concentration d'ammonium a favorisé la formation de jarosite plutôt que de schwertmannite.

Egal et al. (2009) ont étudié le piégeage de l'arsenic pendant l'oxydation du Fe (II) dans un milieu contenant *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Ils ont constaté que le type de bactéries utilisées favorisait la formation d'un minéral de tooeleite plutôt que de schwertmannite, tandis que la jarosite se formait, sans avoir besoin des bactéries, à la fin des expériences (après 15 jours).

Le manque d'études abiotiques à des basses températures a suscité de nouvelles recherches dans ces conditions. Bigham et al. (2010) ont caractérisé des précipités de fer ferrique dans des expériences *batch* menées à des températures comprises entre 2 et 40 °C, en utilisant du sulfate ferrique et des sels minéraux dans l'acide sulfurique. Le but de ces expériences était de simuler des solutions de biolixiviation dans un environnement oxydant contenant du K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- et PO_4^{3-} . La durée des expériences était de 10 jours. Ils ont observé une diminution de Fe^{3+} dans la solution lorsque la température de l'expérience augmentait. Les phases formées étaient principalement constituées d'hydronium jarosite. Cependant, une phase similaire au sel de Maus, $(K_5Fe_3(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 8H_2O)$, a été identifiée à des températures inférieures à 25°C. Lorsque le potassium était remplacé par l'hydronium dans un sel de Maus, de la métavoltine était produite (Scordari et al., 1975). La proportion de cristaux peu cristallisés ou non cristallisés a diminué avec l'augmentation de la température.

Selon Sasaki et Konno (2000) ainsi que Wang (2007), les conditions de synthèse jouent un rôle important dans la structure et morphologie des échantillons de jarosite. Ils ont noté une tendance à la formation de particules plus individuelles à des températures plus élevées. Certaines particules présentaient des caractéristiques de surface en forme d'aiguilles, qui pourraient être attribuées à la formation de métavoltine.

Cependant, en se basant sur l'observation de la morphologie de surface, ces caractéristiques ressemblent également aux descriptions précédentes de la schwertmannite $[Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)]$ (Bigham, 1994 ; Wang, 2006 ; 2007). La présence de schwertmannite n'est pas observée dans les diffractogrammes car ce minéral est peu cristallisé, et ses pics caractéristiques sont larges et masqués par les pics de jarosite, qui sont plus nets. De même, le bruit de fond dans les diffractogrammes est directement proportionnelle à la quantité de matériaux peu cristallisés, y compris éventuellement de la schwertmannite.

Plus récemment, des études de procédé impliquant l'oxydation du fer par des archées à 70 °C dans un réacteur continu ont été entreprises par Kaksonen (2016), ainsi que par Kaksonen (2014) dans un bioréacteur à deux-étages en *airlift*, dans le but de vérifier la performance de ces réacteurs et leur capacité à séparer la jarosite produite au cours de la réaction.

Dans le cadre de l'étude de la formation de la jarosite dans des conditions proches de l'ambient, Kim et al. (2018) ont investigué les effets de la présence d'oxyanions (AsO_4 , SeO_3 , SeO_4 , MoO_4 , CrO_4) dans une solution de sulfate de fer (III) et d'hydroxyde de potassium. Ils ont utilisé des techniques telles que la DRX, la MEB et l'analyse chimique, en variant les concentrations et les temps de vieillissement (1 h à 40 jours). Dans un premier temps, une phase amorphe s'est formée pour tous les échantillons. À mesure que le temps de vieillissement augmentait, la K-jarosite et la jarosite contenant des oxyanions commençaient à précipiter à température ambiante, avec différents taux de précipitation et niveaux de cristallinité.

Dans les échantillons de jarosite présentant de faibles taux de précipitation et une faible cristallinité, la phase amorphe contenait des concentrations élevées d'oxyanions, probablement en raison de la précipitation rapide de la phase amorphe d'oxyanions de fer. Les résultats ont démontré que la coprécipitation de la jarosite pouvait jouer un rôle plus important dans le contrôle du comportement du CrO_4 que l' AsO_4 dans le contexte d'un drainage acide provenant de l'exploitation minière. Les jarosites contenant des oxyanions présentaient des concentrations d'oxyanions similaires à celles de la solution de départ, suggérant que les phases amorphes se dissolvent et recristallisent à l'équilibre avec les concentrations en solution au fil du vieillissement.

Pour le chapitre 5 dédié à la précipitation, l'étude de la cinétique de précipitation de la K-jarosite dans un environnement abiotique sera présentée. Cette démarche vise à comprendre la précipitation de la jarosite à des températures plus basses et à évaluer la vitesse à laquelle elle se forme jusqu'à atteindre un état de quasi-équilibre.

3.8. Les analyses solides des particules de jarosite

Les analyses des solides sont très importantes lors de l'évaluation des composés de type jarosite, étant donné la diversité de jarosites pouvant exister à la fois dans la nature et dans des procédés industriels. Cette diversité conduit à des structures solides complexes, à des morphologies et à des surfaces variées. La complexité inhérente à ces variations rend difficile l'identification de ces composés.

Parmi les méthodes couramment employées pour l'identification et l'évaluation des jarosites, la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X semblent indispensables.

L'étude de la dissolution et de la précipitation de composés de type jarosite a mené à l'obtention de différents diffractogrammes de rayons X et d'images MEB variées. Sur la Figure 3.5, deux morphologies complètement différentes de jarosite sont présentées.

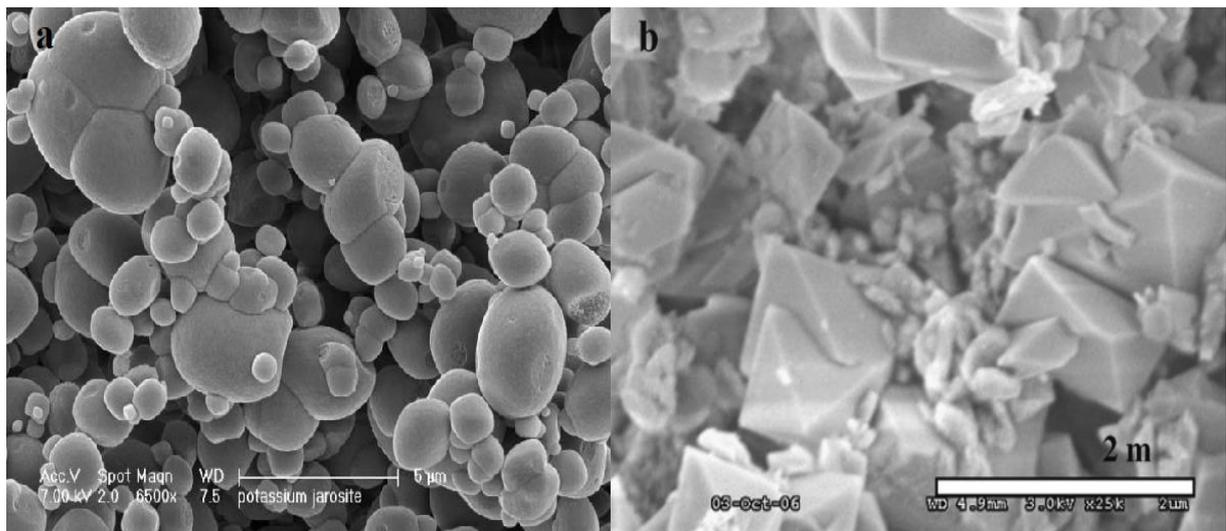


Figure 3.5. MEB de la jarosite synthétique anhydre (a) par Smith et al. (2006) et naturelle euhédrale (b) par Welch et al. (2005).

Dans la figure 3.5.a, la jarosite présente une forme irrégulière et globulaire avec diverses tailles de grains, la plupart mesurant entre 1 et 5 μm . Certains grains présentent des côtés clivés qui peuvent être des signes de l'abrasion mécanique résultant de l'agitation pendant la synthèse (Smith et al., 2006). Des morphologies de particules similaires pour la jarosite synthétique ont été signalées ailleurs (Kim, 2018). En revanche, dans la figure 3.5.b, Welch et al. (2008), en utilisant un échantillon naturel, ont observé une forme relativement euhédrale pour la jarosite, avec une taille de grain allant de 0,5 à 5 μm . Qian et al. (2019) ont aussi utilisé de la natrojarosite euhédrale, ce qui indique une phase hautement cristalline, tout comme Gasharova et al. (2005).

Selon Sasaki et Konno (2000), la morphologie des particules est également influencée par les cations dans le site A. La potassium jarosite présente une forme ronde, tandis que l'ammonium jarosite se manifeste sous la forme d'un aggloméré de particules pseudocubiques. Les natures anhydres et euhédrales des différents échantillons peuvent entraîner des taux de dissolution variables. Un autre exemple illustrant ces différences concerne l'évolution de la morphologie des jarosites synthétisées par Reyes et al. (2016) lorsque la quantité de chrome

dans la structure augmente. La morphologie évolue de la figure 3.6 a/b à la figure 3.6 c/d.

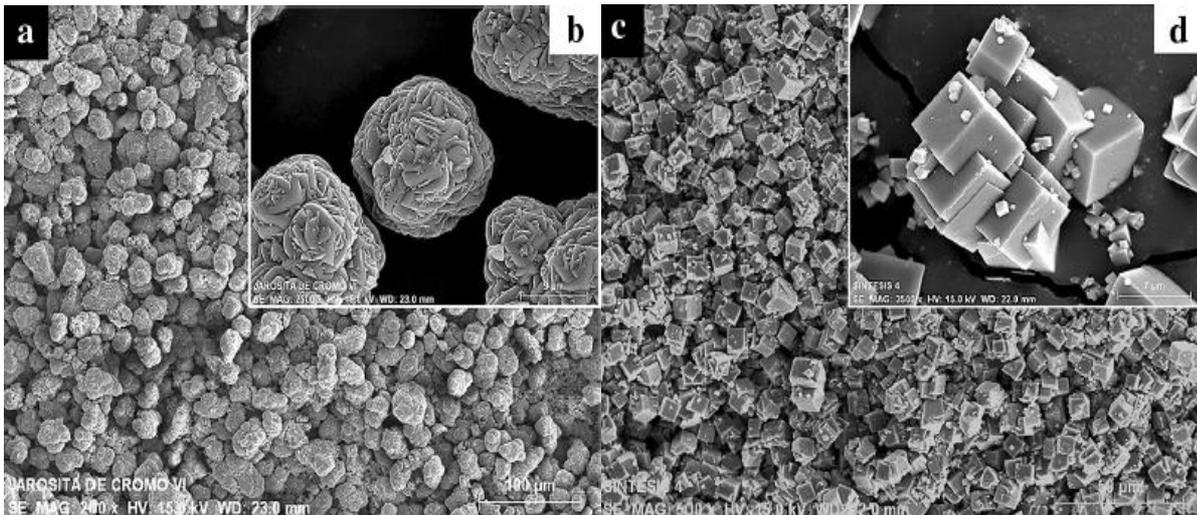


Figure 3.6. Chrome jarosites synthétisés par Reyes et al. (2016).

En raison de ces différences, l'utilisation des analyses de solides est essentielle pour comprendre les morphologies et structures de ce type de minéral, ainsi que pour évaluer comment cela peut influencer les données thermodynamiques et cinétiques de précipitation/dissolution de ces solides.

3.9. Conclusion, défis et perspectives

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre retrace l'évolution des recherches existantes qui ont eu comme but, tout d'abord, de comprendre la structure de la jarosite ainsi que sa présence dans l'environnement. Ultérieurement, ces études ont porté sur l'acquisition de données thermodynamiques et cinétiques relatives à la formation et à la dissolution des composés jarosite.

L'ensemble de cette recherche bibliographique met en évidence une diversité marquée de résultats existants. Parmi ceux-ci, des divergences notables et des zones de lacunes ont été identifiées. Une problématique majeure qui ressort de ces données publiées est la difficulté d'obtention de données thermodynamiques et cinétiques, en raison du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre selon les conditions utilisées. Pour contourner les expérimentations à longue durée, une tendance s'est dessinée en faveur d'études dans des conditions plus extrêmes favorisant la dissolution ou la précipitation. Lorsque des conditions moins favorables à la réaction ont été utilisées, des raccourcis tels que l'utilisation des deux premières heures de réaction ont été employés pour décrire la cinétique. Ce laps de temps, variant selon

l'application et les conditions, se révèle insuffisant pour prédire le comportement des cinétiques des composés jarosite. Cela est dû à la fois aux réactions nécessitant des temps prolongés, entraînant une évolution des solutions, et à la transformation des solides en termes de structures et de morphologie. Cette transformation peut aboutir à des solides parfois peu cristallins ou à des morphologies différentes, pouvant influencer les données obtenues. Par conséquent, l'utilisation de méthodes d'analyse des solides est donc très importante pour la correcte compréhension des résultats et pour les comparer avec les résultats antérieurs.

La diversité des structures des jarosites observées dans l'environnement et dans l'industrie pose également des contraintes pour la comparaison entre les expériences, car les ions incorporés dans leur structure peuvent altérer les cinétiques et les propriétés thermodynamiques. Ces variations de données soulignent que l'utilisation des différentes méthodologies de précipitation a abouti à des résultats divergents. La manière de comparer ces résultats est aussi entravée par les modèles thermodynamiques et cinétiques employés, ainsi que par leurs limitations pour caractériser la complexité des composés jarosites.

Là où les difficultés persistent, des opportunités de découvrir des mécanismes, de caractériser les comportements, d'améliorer les données existantes et de résoudre les contradictions se profilent. Le défi pour la poursuite des études cinétiques de la jarosite réside tout d'abord dans la compréhension des mécanismes de réaction de dissolution et de précipitation à des températures plus proches de la température ambiante, conditions dans lesquelles la plus grande partie des jarosites se forment dans l'environnement et où des procédés industriels ont lieu. Ces études doivent prendre en compte l'évolution des solides précipités et dissous au cours du temps. Se concentrer sur la jarosite plus simple, la potassium jarosite, est un bon point de départ pour aborder la compréhension des jarosites plus complexes. L'utilisation de divers modèles se révèle utile pour la comparaison avec les résultats existants. En s'appuyant sur les conclusions de ce chapitre, les chapitres 4 et 5 envisagent l'acquisition des données cinétiques relatives à la dissolution et à la précipitation de la K-jarosite à des températures plus basses. Cette démarche vise à éclaircir les résultats déjà établis, à apporter de nouvelles données et des explications approfondies sur le comportement des réactions. De plus, ces chapitres vont indiquer les directions à suivre pour parvenir à une meilleure compréhension de ce minéral.

Chapitre 4. Résultats expérimentaux de la dissolution de la K-jarosite

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, le comportement cinétique du système K-jarosite- H_2SO_4 - H_2O pendant le procédé de dissolution a été étudié. Comme abordé dans le chapitre 3, malgré les efforts déployés au cours des dernières décennies pour étudier l'équilibre de composants jarosite, il existe des divergences notables entre ces études. Plusieurs facteurs ressortent comme responsables de la difficulté d'obtenir des données fiables, notamment la durée pour atteindre l'équilibre entre phases, la formation de solides peu cristallins, la nature du solide, les différentes méthodologies employées et les conditions variables des procédés. Pour illustrer cette situation déjà mise en évidence dans le chapitre précédent, il est possible de se référer aux résultats obtenus par Kendall et al. (2013). Bien que ces auteurs aient estimé que 15 jours sont suffisants pour atteindre l'équilibre, leurs résultats restent discutables lorsqu'ils sont comparés aux résultats de Baron et Palmer (1996) et Smith et al. (2006), qui ont, à leur place, estimé au moins 40 et 80 jours, respectivement, dans des conditions similaires.

De cette façon, les taux de dissolution de la K-jarosite dans différentes conditions, en prenant compte des travaux recensés dans le chapitre 3, ont été étudiés. Toutefois, il est important de souligner qu'aucune de ces études n'a utilisé les ions Fe^{3+} comme élément suivi, alors que cet élément joue un rôle crucial en contrôlant la réaction de dissolution de la jarosite (Elwood-Madden et al., 2012).

En outre, les effets des températures élevées dans des conditions acides intermédiaires ($2,5 \leq \text{pH} \leq 1,5$) et l'influence de différentes concentrations initiales n'ont pas encore été explorés, comme constaté dans le chapitre 3. Alors que les études d'hydrométallurgie sur la dissolution des composés de type jarosite ont été réalisées majoritairement dans des milieux très alcalins ($\text{pH} > 10$) ou très acides ($\text{pH} < 1,5$), ils n'ont pas eu lieu à des pH intermédiaires.

Ainsi, le but de l'étude présenté dans ce chapitre est d'étudier la cinétique de la dissolution la K-jarosite dans un réacteur discontinu agité, en utilisant des conditions d'acidité plus modérées ($\text{pH} 2$ et 1), différentes conditions de température (23 , 50 et 70 °C) et différentes concentrations initiales ($0,4$ et $1,0$ g de K-jarosite/kg de solution). Les effets de ces conditions opératoires sur la vitesse de dissolution de la jarosite peuvent être déterminés, à l'aide de différents modèles d'ajustement, et comparés avec les résultats publiés dans la littérature afin de combler des lacunes existantes dans la littérature et de mieux expliquer des comportements précédemment observés.

L'existence de ces données est très importante pour le développement de procédés industriels dans des conditions proches de celles étudiées. Ces données jouent un rôle dans la compréhension, pour les géochimistes et les ingénieurs, de systèmes contenant de la jarosite, contribuant ainsi à éclairer les mécanismes de réaction de dissolution de la K-jarosite et à quelle vitesse ils se produisent. Par conséquent, ces données sont aussi utiles pour prédire la libération d'éléments dangereux dans l'écosystème lors de la dissolution de la jarosite, ainsi que pour la récupération des métaux stratégiques à partir des déchets générés lors de la précipitation de la K-jarosite, que ce soit dans l'environnement ou dans des procédés hydrométallurgiques.

4.2. Matériaux et méthodes

4.2.1 Réactifs et solvants

Le sulfate de fer III hydraté ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pureté 97 %) et l'hydroxyde de potassium (KOH, pureté ≥ 85 %) ont été achetés chez Sigma-Aldrich et ont été utilisés pour la synthèse de la K-jarosite. L'acide sulfurique (pureté 95 %) a été utilisé comme milieu acide et a été acheté chez VWR Chemicals. Toutes les expériences ont été menées dans l'eau ultrapure (18 M Ω /cm). Les solutions étalon de Fe^{3+} et K^+ utilisées pour la courbe d'étalonnage de l'ICP ont été achetées chez Plama CAL SCP Science. Ces solutions présentaient une concentration de 1003 mg d'élément/L et une masse volumique de 1,02 g de solution/mL. L'acide chloridrique 37%, utilisé pour la digestion acide du solide dans l'analyse chimique afin de dissoudre entièrement les particules solides de l'échantillon, a été acheté chez Acros-Organic. Tandis que l'acide nitrique 30%, utilisé pour la dilution des solutions dans les analyses ICP, a été acheté chez Chem-lab.

4.2.2. Synthèse de la K-jarosite

La K-jarosite n'est pas disponible commercialement, donc elle a été synthétisée à l'aide du protocole expérimental proposé par Driscoll et Leinze (2005), qui précédemment avait déjà été développé par Baron et Palmer (1996). Cette méthode a été choisie en raison de sa simplicité et sa large utilisation dans la littérature scientifique pour ce type de système.

Lors de la synthèse, 200 g d'eau ultrapure ont été chauffées dans une bouteille de 0,25 L, à une température de 95 °C et à pression atmosphérique, en utilisant une plaque chauffante avec agitation (Figure 4.1).



Figure 4.1. Appareillage de synthèse utilisé.

Une fois l'eau ultrapure à la température souhaitée, du sulfate ferrique (III) hydraté (34,4 g) et de l'hydroxyde de potassium (11,2 g), corrigée en tenant compte la pureté du produit commercial comme montré dans l'annexe A.4.1, ont ensuite été ajoutés au système. Le mélange a été agité de manière continue à l'aide d'un barreau magnétique, et la température du mélange a été maintenue à 95 ± 1 °C pendant une durée de 4 heures. Après cette période, la solution a été décantée et les solides ont été rincés avec de l'eau ultrapure. Ces solides résiduels ont ensuite été séchés à 110 °C pendant 24 h, jusqu'à que leur masse soit constante. Postérieurement, le précipité a été broyé, puis tamisé à l'aide des tamis Tyler, et les particules de taille inférieure à 100 μm ont été sélectionnées pour les expériences.

4.2.3. Caractérisation de la K-jarosite

La caractérisation des cristaux est directement liée à leurs propriétés et implique la détermination de la structure cristalline, de la composition chimique, surface et de la taille. Le contrôle de certaines de ces caractéristiques est lié aux paramètres du procédé pour des opérations postérieures à la cristallisation/dissolution, telles que le filtrage et le séchage.

4.2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui permet d'identifier les phases cristallines et leurs caractéristiques cristallographiques. Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un solide, il renvoie ces rayons X dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Le phénomène de la diffraction des

rayons X se produit dans des directions de diffusion qui satisfont à la loi de Bragg (Gobbo, 2009).

Afin d'analyser l'échantillon synthétisé et de vérifier qu'il ne contient que de la K-jarosite, un diffractomètre à rayons X Thermo Scientific ARL Equinox 100 a été utilisé à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM – UPPA). L'absence d'impuretés dans la phase solide est importante, car elles peuvent interférer avec les mesures de concentrations et de cinétique, entraînant ainsi des interprétations erronées des valeurs obtenues. Le diffractomètre fonctionnait avec une source de rayons X $K\alpha$ en cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), à une tension de 30 kV et un courant de 10 mA. Les scans ont été effectués de 5 à 90 degrés, avec un pas de 0,02 degrés, un temps de séjour de 0,2 s, une zone irradiée de 133 mm² et une rotation de l'échantillon à 30 tr/min. L'identification du minéral à partir des pics de Bragg et la manipulation des spectres de diffraction à rayon X ont été réalisées à l'aide du logiciel Match!®.

4.2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB est utilisée en produisant des signaux créés par l'interaction entre un faisceau d'électrons et le solide à analyser. Elle permet l'analyse avec une forte augmentation des surfaces, jusqu'à 100 000 fois, avec une résolution de l'ordre de 20 nm. Cela permet la création d'images en trois dimensions de la topographie de l'échantillon. Ce niveau de détail fournit des évidences par rapport au procédé et à la formation des cristaux (Penha et al., 2018a).

Par ailleurs, la morphologie des solides a été examinée au microscope électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un HIROX SH-3000 fonctionnant à 25,0 kV, avec une taille de point de 100. Avant l'analyse, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche d'or d'une épaisseur de 1 nm, en utilisant un courant de 30 mA pendant 60 s. Cette étape permet à l'échantillon de réémettre les électrons qui l'atteignent, lesquels sont captés par un détecteur dans le but de reconstituer et améliorer l'imagerie produite par le MEB. Cette analyse a été utilisée pour évaluer l'homogénéité du solide avant et après les dissolutions. De cette façon, les informations issues de l'imagerie pourraient expliquer les événements se produisant à la surface du solide.

4.2.3.3. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La méthode connue sous le nom de BET sert à mesurer la surface spécifique des matériaux poreux. Elle est utilisée pour normaliser les données cinétiques des expériences de dissolution

et précipitation car la surface joue un rôle dans le transfert de matière entre la phase liquide et solide. La technique repose sur l'adsorption d'un gaz à la surface du solide à différentes pressions. La surface spécifique est déterminée en mesurant l'adsorption d'un gaz sur la surface externe et les pores, en utilisant l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer et al., 1938) pour la modéliser. La surface peut être, également, approximée par des sphères si la masse et la masse volumique de la poudre sont connues.

Pour déterminer la surface de l'échantillon, la méthode d'adsorption de gaz N₂ (BET) (Emmet et Brunauer, 1937) a été utilisée dans cette étude. Avant l'analyse BET, les échantillons ont été dégazés sous vide à 30 °C pendant 24 h. Plus de détails de cette méthode sont fournis dans l'annexe A.4.2.

4.2.3.4. Composition chimique

La composition chimique de la K-jarosite synthétisée a été déterminée par spectroscopie plasma couplée à induction (ICP-OES) à l'aide d'un Thermoscientific iCAP65000 Duo. Les conditions instrumentales pour l'ICP-OES étaient les suivantes : puissance RF de 1300 W ; débit de gaz plasma argon de 15 L/min ; débit de gaz argon du nébuliseur de 0,65 L/min et débit de gaz argon auxiliaire de 0,5 L/min. Des solutions étalon des ions potassium et fer ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnage (Annexe A.4.3).

Afin de déterminer la composition chimique globale par analyse chimique, 0,1 g de K-jarosite synthétique a été ajoutée à 5 g de HCl à 37 % pour dissoudre complètement le solide. Ensuite, 40 g d'une solution de HNO₃ à 2 % ont également été ajoutés pour diluer la solution initiale. Cette méthode a été réalisée en triplicata pour assurer la reproductibilité des résultats obtenus. Enfin, pour obtenir la formule chimique de la K-jarosite, la formule générale présentée par Kubisz (1970) a été utilisée (Section 3.1).

4.2.4. Méthode de contrôle de la dissolution/précipitation

De la même manière que les méthodes qui caractérisent la phase solide, il existe plusieurs options pour la caractérisation de la phase liquide et l'accompagnement du déroulement de la réaction. La réaction peut être suivie indirectement à partir des analyses de comptage afin de mesurer la taille des particules et la quantité (sondes FBRM - *Focused Beam Reflectant Measurement*) comme utilisé par Al Nasser et Al Salhi (2015) et Penha et al. (2018b). D'autres auteurs ont utilisé des méthodes telles que la diffusion dynamique de la lumière (Parker et Dagleish, 1977 ; Onuma et al., 2000 ; Hiroi et Shibayama, 2017) et le *coulter counter* (Markovi

et Komunjer, 1979 ; Rohani et Chen, 1993 ; Zauner et Jones, 2000). La réaction peut être également suivie par la turbidité (Shiau, 2018 ; Dai et al., 2019) et même pour des méthodes gravimétriques mesurant le changement de masse collectée sur un filtre ou une membrane au cours du temps.

Dans cette thèse, la méthode de suivi de la réaction choisie a été par la détermination de la concentration des produits au cours du temps. C'est une des méthodes les plus utilisées pour mesurer le taux cinétique d'une dissolution/précipitation. Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la concentration des ions dissous dans un réacteur au cours du temps en prélevant des volumes de liquide à des intervalles de temps donnés (Oelkers, 2001a ; 2001b ; White et Brantley, 2003 ; Xu et al., 2013). Pour ce suivi de concentration, plusieurs techniques analytiques peuvent être utilisées telles que la spectrométrie d'absorption atomique (SSA), la chromatographie ionique, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie Raman, spectroscopie UV ou des dosages comme le dosage de SO_4^{2-} par précipitation de barytine.

Dans cette thèse, la méthode d'analyse utilisée a été, comme pour la détermination de la composition chimique, la spectroscopie d'émission couplée à un plasma inducteur (ICP-OES) car l'équipement est disponible au sein du Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés (LaTEP).

4.2.4.1. ICP-OES (Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif)

L'ICP-OES, aussi connue comme ICP-AES, est une méthode d'analyse de détection des éléments chimiques. Il s'agit d'une technique spectroscopique d'émission couplée à un plasma inducteur qui produit des atomes excités et des ions émettant de la radiation électromagnétique à des longueurs d'onde spécifiques. Le plasma est une source de haute température composé d'un gaz ionisé (argon). L'intensité des émissions à différentes longueurs d'onde est proportionnelle aux concentrations des éléments dans un échantillon. Cette méthode est utilisée fréquemment pour la mesure des éléments traces dans les sols, les aliments, les effluents miniers et les eaux usées en général.

L'ICP-OES est composé de deux parties : l'ICP proprement dit et le spectromètre optique. La torche de l'ICP est constituée de trois tubes concentriques en quartz, et la bobine de sortie de génération de radiofréquence (RF) entoure une partie de cette torche. Lorsque la torche est allumée, un intense champ électromagnétique est généré dans la bobine grâce à la forte

puissance de la radiofréquence. Le gaz argon écoulant par la torche s'enflamme pour commencer le processus d'ionisation.

Une pompe péristaltique est utilisée pour faire circuler l'échantillon jusqu'à un nébuliseur, où le fluide devient une brume qui est ensuite introduite directement dans la flamme du plasma. L'échantillon entre ensuite en collision avec les électrons et les ions dans le plasma et leurs molécules se fragmentent en ions chargés. Les molécules qui se décomposent en ses respectives ions perdent des électrons et se recombinent, émettant le rayonnement à des longueurs d'ondes caractéristiques des éléments constitutants.

L'ICP-OES est très sensible et permet l'analyse de plusieurs éléments simultanément. Cependant, il existe un autre type d'ICP qui est couplée avec un spectromètre de masse (ICP-MS) qui est encore plus sensible. Il sert à mesurer des concentrations plus basses (ppb) et qui peut également mesurer et séparer les isotopes d'un même élément. Le spectromètre de masse ionise les atomes et molécules dans l'échantillon, puis sépare les ions en fonction du rapport masse-sur-charge. Il est plus coûteux que l'ICP-OES et son opération est plus complexe. En résumé l'ICP-OES est mieux adapté aux analyses de routine des métaux dans une large gamme d'échantillons, tandis que l'ICP-MS est plus performant pour les analyses de traces et l'identification des composants inconnus (Brown et Milton, 2005).

Comparée à la spectroscopie d'absorption atomique, l'ICP a plusieurs avantages, tels qu'une meilleure sensibilité et la possibilité de mesurer la concentration des différents éléments en une seule fois. Cependant, son coût est plus important, puisque l'instrumentation et l'opération sont plus chers.

Les mesures de solubilité de la K-jarosite au cours du temps sont établies à partir des concentrations mesurées de l'élément potassium et, prioritairement, de l'élément fer dans la solution aqueuse d'acide sulfurique en présence du solide. Comme souligné dans le chapitre 3, la décomposition des composés jarosite est principalement liée à la dissolution du fer résultant de la rupture des liaisons covalentes du fer avec l'oxygène. Ces mesures sont réalisées au cours du temps, à une température et une concentration d'acide constantes, pouvant s'étendre de quelques heures à quelques mois, en fonction des conditions expérimentales utilisées.

L'échantillon à analyser est vaporisé dans un plasma à haute température, ce qui provoque la dissociation, atomisation et ionisation des éléments présents, permettant la libération d'énergie à des longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément. La quantification de ces

ions en solution est déterminée à partir des courbes d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage ainsi que des informations plus détaillées sur l'analyse par ICP se trouvent en annexe A.4.3.

Il est nécessaire de souligner que l'ensemble de l'étude a été mené en utilisant des concentrations massiques, afin d'éviter l'influence de la température et les imprécisions rencontrées lors de l'utilisation de verrerie de laboratoire. Les sources d'erreurs dans cette étude proviennent alors des erreurs humaines, des erreurs de l'équipement d'analyse, ainsi que de la balance utilisée, Sartorius CPA225D ($\pm 0,1$ mg), pour la mesure des masses.

4.2.5. Pilote expérimentale

Pour suivre la dissolution de la K-jarosite, chaque expérience a été réalisée dans un pilote expérimentale conçu par Pignat. Il est constitué d'un réacteur à double enveloppe en verre borosilicaté d'une capacité de 1 L (Fig. 4.2).



Figure 4.2. Pilote expérimental utilisé lors des expériences.

Les matériaux en contact avec les réactifs et les produits synthétisés sont en PTFE pour assurer une compatibilité chimique adéquate et éviter tout effet de corrosion. La température interne du réacteur est contrôlée par un système automatique lié au bain thermostaté qui chauffe la double enveloppe. Un groupe thermorégulateur Julabo DYNEO DD-BC6, utilisant de l'huile de silicone Calsil IP20, a été choisi et il est régulé en fonction de la sonde interne du réacteur. Le choix d'un réacteur d'une capacité aussi importante a été motivé par la nécessité de récupérer une grande quantité d'échantillons au cours du temps, en fonction des paramètres de dissolution

utilisés, de la faible quantité de solide synthétisé ajoutée, ainsi que du besoin de récupérer ce solide à la fin de la dissolution. Un deuxième bain thermostaté, Julabo F250, est utilisé pour contrôler la température de l'eau de refroidissement du condenseur, qui est couplé au réacteur afin d'éviter toute perte due à l'évaporation au fil du temps. L'agitation mécanique était également ajustable pour permettre l'agitation souhaitée, avec une vitesse affichée numériquement sur l'agitateur Heidolph. L'arbre et la partie mobile du moteur d'agitation sont aussi en PTFE pour éviter toute interaction indésirable avec les réactifs. Le schéma du pilote est disponible dans l'annexe A.4.4.

4.2.6. Démarche expérimentale

L'approche utilisée pour mener les expériences prend en compte les précautions détaillées ci-dessous (Königsberger, 2019) :

- a) Une bonne agitation qui permet le contact entre les deux phases (solide et liquide), mettant ainsi le solide en suspension et assurant l'homogénéité des concentrations dans tout le volume de la solution. Le mélange doit éviter tout frottement possible entre l'agitateur et les solides, afin de prévenir la formation de particules plus fines, et donc difficiles à filtrer, faussant la valeur de la solubilité ;
- b) Le contrôle précis de la température est effectué pour limiter les grands changements de température, car la température est l'un des facteurs ayant le plus d'influence sur la thermodynamique de l'équilibre. Contrairement à la pression qui, pour des équilibres solide-liquide, a moins d'influence à des faibles valeurs ;
- c) Pour bien vérifier l'atteinte à l'équilibre, une option consiste à varier les concentrations initiales du solide ;
- d) Le filtrage de la phase solide en solution doit comprendre des filtres de petites tailles de pores, tels que $0,2\ \mu\text{m}$, et doivent être compatibles chimiquement avec la solution filtrée ;
- e) Cette filtration, ainsi que l'échantillonnage, doivent être réalisées à la même température d'équilibre, ensuite diluée pour éviter la précipitation de solide lors du refroidissement à la température ambiante et pendant le stockage avant les analyses de phase liquide ;
- f) Les échantillons doivent être analysés avec une méthode analytique correspondante aux éléments choisis et assurant la précision nécessaire pour quantifier ces éléments ;
- g) Le solide restant, une fois l'expérience finie, doit être séparé de la phase liquide, séché et analysé par des méthodes d'identification des phases solides afin d'assurer que la formation d'autre phase n'a pas eu lieu pendant la réaction en phase liquide.

- h) Le matériau du pilote expérimental ne doit pas réagir avec les composants étudiés, évitant ainsi des corrosions de l'équipement qui pourraient contribuer à la contamination de la phase aqueuse ;
- i) Une vidange correcte et nettoyage du réacteur doit avoir lieu entre les expériences, afin d'éviter toute contamination des phases aqueuses.

Par conséquent, et tenant en compte les précautions nécessaires pour mener cette étude, des expériences de dissolution loin de l'équilibre ont été menées dans différentes conditions opératoires pour déterminer les taux de dissolution de la K-jarosite en utilisant le Fe^{3+} et le K^+ comme éléments suivis au cours du temps.

Dans un premier moment, les expériences ont été réalisées à température ambiante (23 °C) et à pH 1 et 2, en utilisant des concentrations de 0,07 et 0,006 mol/kg de H_2SO_4 , respectivement. Les solutions ont été préparées par l'ajout d'une quantité d'acide sulfurique à de l'eau ultrapure jusqu'à atteindre le pH souhaité. Ce pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Mettler-Toledo ($\pm 0,01$) au début et à la fin de chaque expérience, car le pH a été laissé libre pendant toute l'expérience de dissolution. La température a été maintenue constante à 23 ± 1 °C en tout moment grâce à un bain thermostaté relié à la double enveloppe pendant l'expérience, et la solution a été agitée à 600 tr/min.

Deux concentrations initiales différentes de K-jarosite (1,0 et 0,4 g de K-jarosite/kg de solution) ont été testées afin de comprendre dans quelle mesure ce paramètre pouvait influencer la cinétique de dissolution. Les concentrations initiales ont été choisies suite à des expériences préliminaires, dans le but de minimiser la quantité de solide à utiliser pour chaque expérience et de maintenir un excès de solide à pH 2. La même quantité de concentration initiale de solide a été choisie pour faciliter les comparaisons avec les expériences à pH 1, étant donné que cette étude est principalement dédiée à l'étude de la cinétique et non de la solubilité.

Des expériences à des températures plus élevées (50 et 70 °C) ont également été réalisées en utilisant les mêmes conditions, afin de déterminer la dépendance de la température dans les réactions de dissolution pour les pH 1 et 2. Cependant, pour ces expériences, la concentration initiale (0,4 g de jarosite/kg de solution) est restée constante. En effet, dans le but de minimiser la durée des essais et la quantité de matière utilisée, le temps de dissolution nécessaire pour atteindre l'équilibre n'a été évalué que pour cette concentration initiale.

Il est important de souligner que les effets du pH et de la température ont été évalués en faisant varier l'un des paramètres tout en gardant l'autre constant.

Le protocole choisi pour le démarrage des expériences est le suivant : une fois que l'agitation de la solution acide est en cours et que la température souhaitée pour l'étude est atteinte, le premier échantillon témoin a été prélevé et considéré comme le blanc de référence. Ensuite, la K-jarosite a été ajoutée à l'aide d'un entonnoir, en respectant le rapport de concentration initiale choisi.

La fréquence d'échantillonnage a été choisie en fonction du comportement de vitesse de chaque expérience. Après le début de la dissolution, des aliquotes (7 mL) ont été prélevées dans un premier temps à 30 minutes de réaction, suivies d'un prélèvement toutes les 1 ou 2 heures. Des échantillons ont ensuite été prélevés à des intervalles de temps croissants jusqu'à atteindre l'équilibre.

Les échantillons de suspension de K-jarosite ont été filtrés à l'aide de filtres seringues en PTFE de 0,2 μm pour séparer les résidus solides. Une fois prélevés et filtrés, 5 g d'échantillon ont été ajoutés à 5 g de HNO_3 2% pour diluer et arrêter toute réaction pouvant se produire avant l'analyse par ICP-OES. Les concentrations rapportées ici représentent la moyenne des analyses en triplicata effectuées par ICP-OES et sont exprimées en mg/kg. L'erreur associée à la mesure était calculée et s'est toujours avérée inférieure à 1% pour la raie associée à la mesure. Chaque condition expérimentale à différentes températures a été reproduite deux fois, et l'écart type rapporté du taux cinétique indique une bonne reproductibilité des expériences.

Les concentrations n'ont pas eu besoin d'être ajustées après l'échantillonnage puisque le milieu réactionnel était continuellement mélangé et la K-jarosite était toujours en suspension dans la solution. Par conséquent, le rapport K-jarosite/eau dans les flacons et dans le réacteur est resté inchangé au cours de l'expérience. Pendant les tests préliminaires, trois échantillons ont été prélevés dans un même endroit du réacteur, et trois échantillons ont été prélevés à différents points du réacteur pour confirmer, respectivement, la répétabilité de la concentration trouvée dans le réacteur pour un même instant de la réaction et l'homogénéité des concentration dans tout le volume du réacteur.

L'analyse DRX après dissolution a été effectuée pour les pH 2 grâce à la quantité de solide résiduelle. Le solide a été récupéré après décantation à température ambiante, puis séché à 110 $^{\circ}\text{C}$ à l'étuve pendant 24 h. En revanche, pour le cas du pH 1, la dissolution totale de la K-jarosite n'a pas permis la réalisation des analyses solides.

4.3. Résultats

4.3.1. Analyse du solide synthétisé

La K-jarosite synthétisée présentait une couleur jaune-brun, comme attendu pour ce type de minéral. Les images MEB (Fig. 4.3) obtenues montrent que les particules ont une forme irrégulière et sphérique (forme anhédrale). La majorité des grains ont des tailles allant de 1 à 3 μm (Fig. 4.3. (b)), avec des agglomérats de l'ordre de 10 à 20 μm (Fig. 4.3. (a)). La forme sphérique des particules à structure compacte, telle qu'observée dans l'étude morphologique, est adaptée pour le suivi de la dissolution. Des particules similaires ont été observées par Smith et al. (2006).

En revanche, Welch et al. (2008), utilisant un échantillon naturel, ont observé une forme relativement euhédrale pour la jarosite, avec des tailles de grains allant de 0,5 à 5 μm . La forme euhédrale est liée à une forte cristallinité, comme l'ont montré les études de Gasharova et al. (2005) et de Qian et al. (2019). D'autres systèmes, tels que des silicates, ont montré que la vitesse de dissolution augmente avec la diminution de la cristallinité (Torrado et al., 1998 ; Wolff-Boenich et al., 2006).

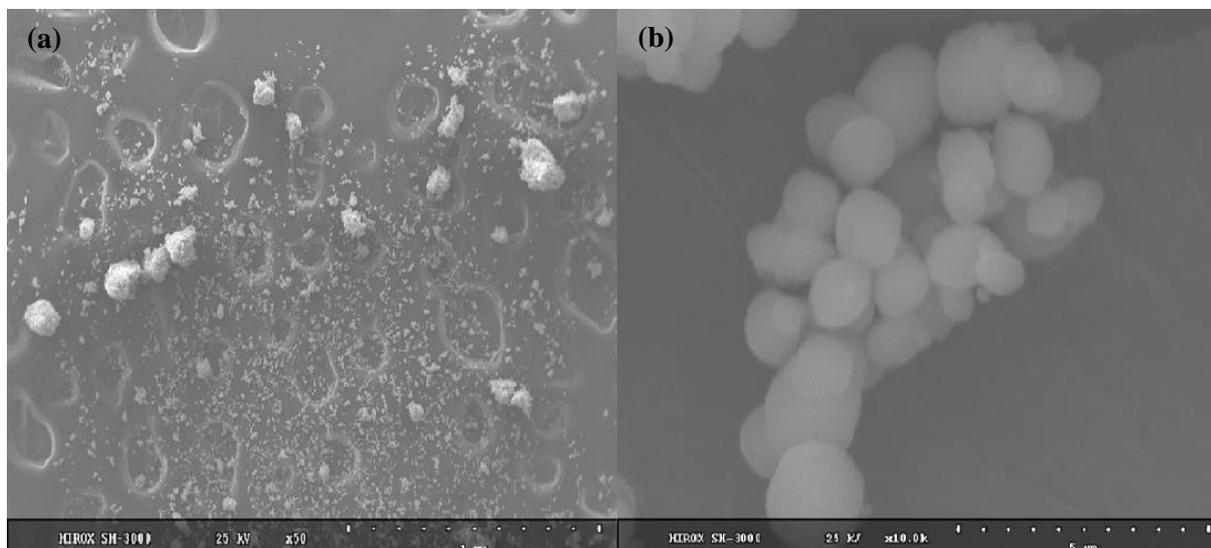


Figure 4.3. Images MEB montrant des particules de K-jarosite synthétisée. (a) Agrandissement 50x (b) Agrandissement 10000x.

Malgré l'utilité de confirmer la forme et les tailles des particules de la K-jarosite synthétisée dans cette étude, l'équipement MEB utilisé n'était pas en mesure de fournir des informations plus détaillées concernant la surface des grains. Donc, pour des futures études, il est conseillé d'utiliser un équipement plus sophistiqué permettant d'obtenir une meilleure qualité d'image.

Les échantillons ont été également analysés par la méthode BET, et l'échantillon utilisé pour les expériences de dissolution présentait une surface spécifique de 2,0 m²/g.

Les diagrammes de diffraction des rayons X pour la K-jarosite synthétisée ont été comparés à ceux disponibles dans la base de données du logiciel Match![®]. Aucun pic provenant de phases minérales supplémentaires n'a été observé, indiquant que la K-jarosite synthétisée est une phase pure.

Cependant, le diffractogramme de la K-jarosite synthétisée correspondait davantage à une jarosite avec un certain degré de substitution de l'hydronium dans le site A, comme le montre le diffractogramme de la Figure 4.4 qui présentait la meilleure concordance avec le diffractogramme du solide étudié.

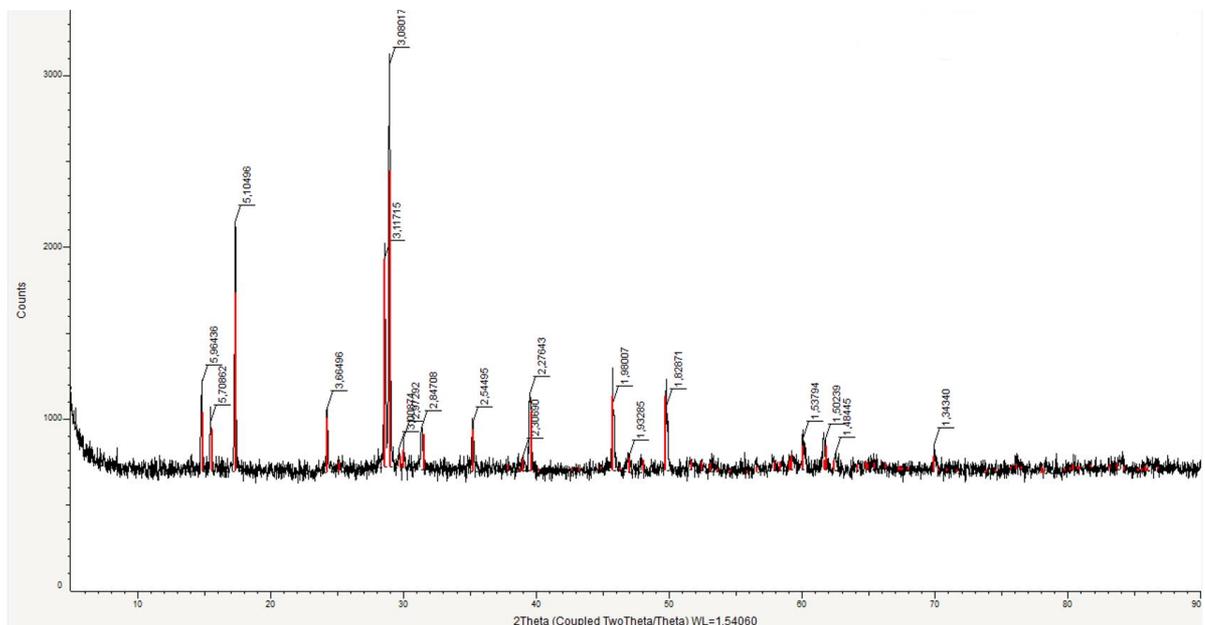


Figure 4.4. Diffractogramme de diffraction des rayons X de la jarosite synthétisée comparée avec le diffractogramme de la jarosite.

La composition chimique estimée des particules de K-jarosite est présentée dans le tableau 4.1. La formule chimique a été déterminée à l'aide de la formule recommandée par Kubisz (1970), qui préconise la normalisation de la formule en fonction de l'occupation stœchiométrique complète du sulfate (SO₄) au site C, égale à 2. Le déséquilibre de charges dans la structure est compensé par l'ajout des ions OH⁻ supplémentaires. Une occupation partagée entre H₃O⁺ et K⁺ se produit dans le site A, et la somme est égale à 1. De plus, le précipité synthétique de K-jarosite a montré une occupation inférieure à la pleine teneur en fer dans le site B. Malgré cela, le rapport Fe/K était proche du rapport de la composition idéale (3 :1) de K-jarosite.

Tableau 4.1 Formule chimique déterminée en utilisant la formule fournie par Kubisz (1970).

Échantillon	Formule chimique lorsque (SO ₄) = 2	Rapport Fe/K
K-jarosite	(H ₃ O) _{0,17} K _{0,83} Fe _{2,54} (SO ₄) ₂ (OH) _{4,62} (H ₂ O) _{1,38}	3,06

4.3.2. Dissolution à température ambiante (23 °C)

Toutes les expériences menées à pH 2 et à 23 °C ont montré des tendances similaires. La concentration de tous les composants aqueux a augmenté rapidement au cours des premiers jours de dissolution, suivie d'une diminution des taux de libération au fil du temps.

Au début de chaque expérience, il y a eu une augmentation importante des ions K⁺ dans les premières heures, tandis que la concentration de Fe³⁺ augmentait lentement (Figure 4.5.a). Cela peut être expliqué par le fait que le fer présente des fortes liaisons chimiques. Le potassium, en revanche, est piégé dans la structure de la K-jarosite et adsorbé à la partie plus extérieure des grains. Dans les jours suivants, la libération de Fe³⁺ s'est accélérée tandis que la libération de K⁺ s'est ralentie. Des concentrations quasiment constantes ont été atteintes après environ 45 jours.

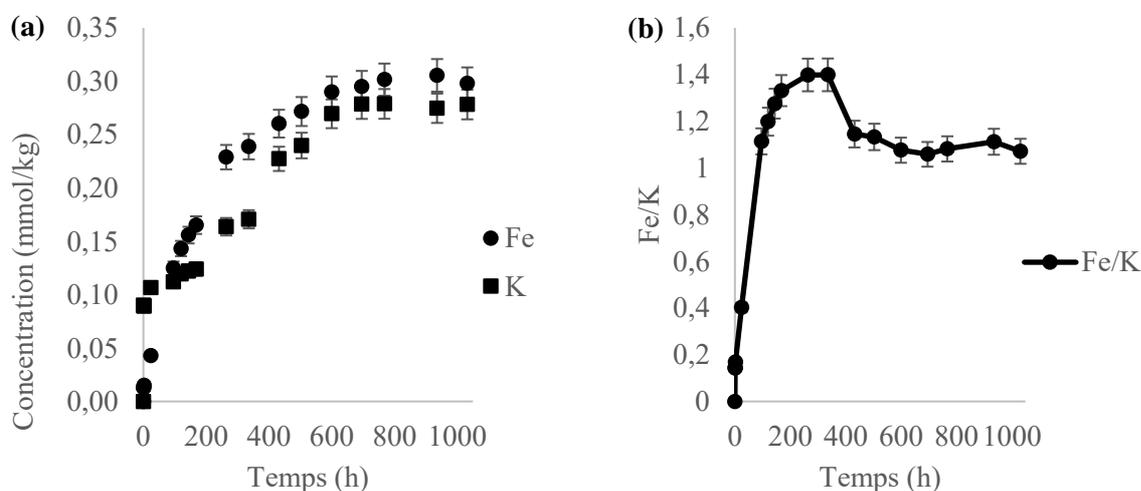


Figure 4.5. (a) Concentrations de K⁺ et Fe³⁺ dans l'expérience de dissolution avec une solution initiale à pH 2 (H₂SO₄ = 0,006 mol/kg), à température ambiante (23 °C) et de concentration initiale de 1g de jarosite/kg de solution. Figure 4.5. (b) Évolution dans le temps du rapport molaire des éléments (Fe/K) pendant la dissolution.

L'évolution du rapport molaire des éléments (Fe/K) dans le temps (Figure 4.5.b) indique que la dissolution à pH 2 était incongruente (non stœchiométrique). A partir de l'observation d'une dissolution non stœchiométrique, il est possible de suggérer que les taux de dissolution du solide

synthétisé sont liés de manière complexe à la distribution et à la liaison des éléments à la surface du solide. De plus, les données cinétiques suggèrent également que cette distribution évolue avec le temps.

Dans la Figure 4.5.a, la concentration finale de potassium et de fer était de 0,28 mmol/kg et 0,32 mmol/kg, respectivement. Ces résultats sont comparables aux résultats de solubilité obtenus par Smith et al. (2006) ainsi que par Baron et Palmer et al. (1996) qui étaient d'environ 0,40 mmol/L de Fe^{3+} et 0,20 mmol/kg de K^+ . Les différences entre ces études et la présente peuvent être attribuées à l'utilisation de différents milieux acides, ce qui peut affecter le mécanisme de réaction et entraîner de légères variations dans les solubilités et les taux de dissolution cinétique. Alors que Smith et Baron ont utilisé HCl comme milieu acide, la présente étude a utilisé H_2SO_4 . Étant donné que le sulfate est produit pendant le procédé de dissolution et est présent dans la solution avant l'ajout du solide, il peut déplacer l'équilibre vers la formation réactionnelle de K-jarosite, réduisant ainsi le taux de conversion, selon le principe de Le Chatelier et à l'équation 4.1.

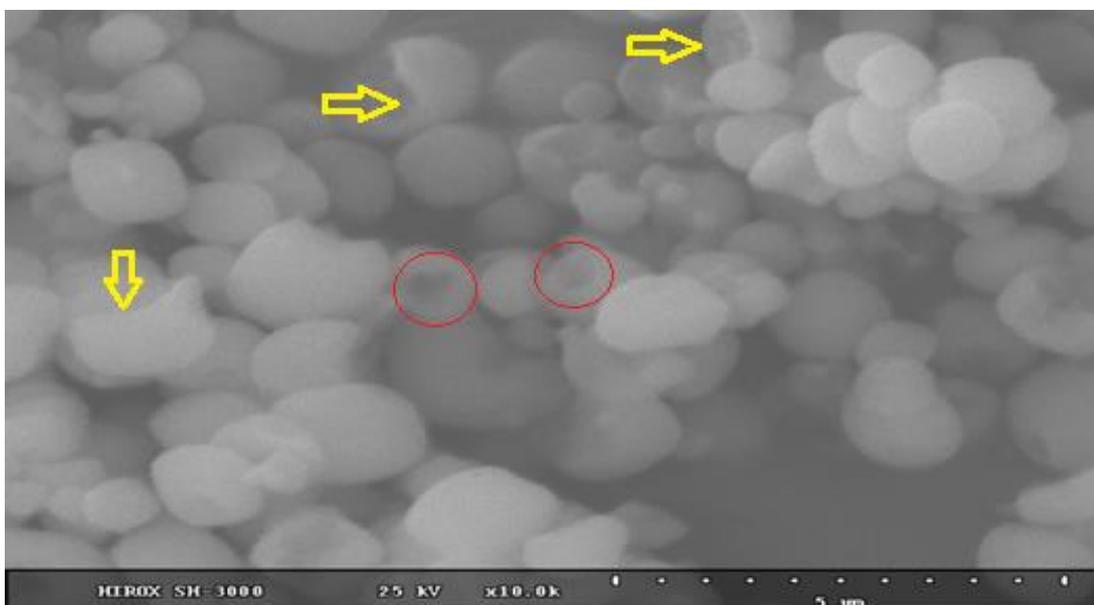
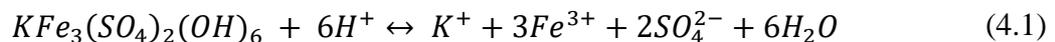


Figure 4.6. Image MEB après 45 jours de dissolution à pH 2 dans un milieu d'acide sulfurique.

Après ces 45 jours de dissolution, les solides à pH 2 ont été recueillis et caractérisés. L'image MEB (Figure 4.6) a été capturée et ne montre pas de changement important de la taille initiale de la K-jarosite synthétisée. Cependant, une augmentation notable de la rugosité de surface (flèches jaunes) a été observée, comme si les particules étaient brisées, ainsi que des cavités

dans les particules (cercles rouges), qui ont également été observées par Smith et al. (2006). Ces phénomènes peuvent être attribués soit à la dissolution, soit à la friction avec les pales de l'agitateur, soit aux deux effets combinés.

Par ailleurs, la variation de la concentration initiale (1,0 et 0,4 g de K-jarosite/kg de solution) a été évalué dans cette section à 23 °C. Les résultats des expériences réalisées suggèrent que le changement de cette condition n'affecte pas significativement le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. En outre, les valeurs de pH mesurées restent environ 2 à la fin de chaque expérience ($\approx 2,03$).

Ensuite, la diminution du pH de 2 à 1 a été évaluée (Figure 4.7). Les résultats des expériences de dissolution à pH 1 sont similaires au comportement décrit à pH 2. En revanche, une augmentation de la concentration des éléments Fe^{3+} et K^+ au cours du temps a été remarquée. Cependant, la dissolution à pH 1 a montré une dissolution complète (pas de solides restants), atteignant l'équilibre plus rapidement qu'à pH 2. La figure 4.7.a indique que le temps d'équilibre à pH 1 a été atteint après 27 jours de dissolution, avec un rapport stœchiométrique Fe/K d'environ 3 (Figure 4.7.b), ce qui est en accord avec le solide utilisé dans l'expérience de dissolution.

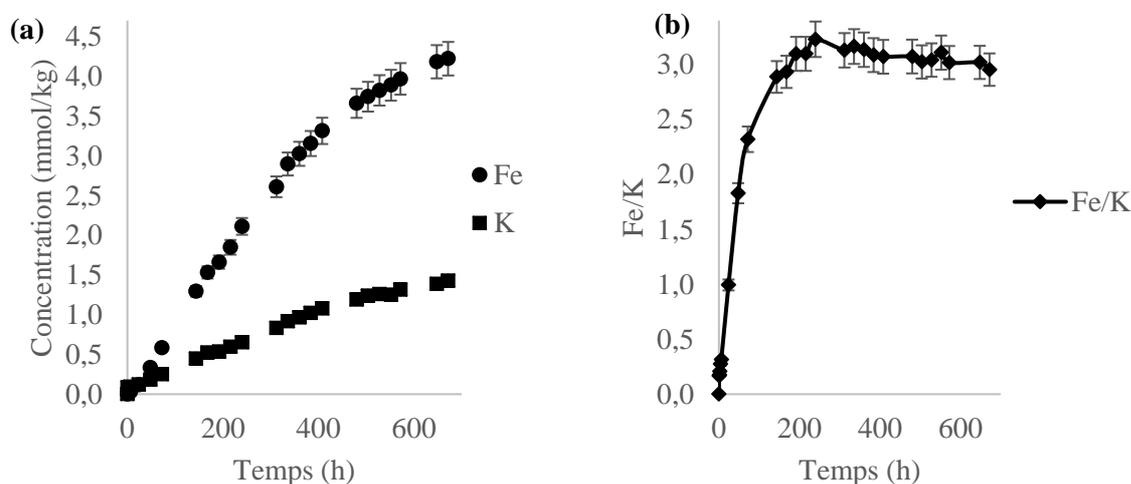


Figure 4.7. (a) Concentrations de K^+ et Fe^{3+} au fil du temps dans l'expérience de dissolution avec une solution initiale à pH 1,00 ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,07 \text{ mol/kg}$) à température ambiante (23 °C) et concentration initiale de 1g de K-jarosite/kg de solution. Figure 4.7. (b) Évolution dans le temps du rapport molaire des éléments (Fe/K) pendant la dissolution.

Les résultats rapportés ici, tout comme ceux de Smith et al. (2006), suggèrent qu'un modèle de dissolution contrôlée par le transfert (Stumm et Morgan, 1996) pourrait régir ces expériences de dissolution. Bien que cela ne puisse être prouvé sans d'autres investigations sur les effets de

la température, des vitesses d'agitation ou l'utilisation de modèles d'ajustement spécifiques tels que le modèle cinétique à cœur rétrécissant. Afin de confirmer ces informations, l'effet de la température ainsi que la modélisation par le modèle du cœur rétrécissant seront abordés dans les prochaines sections.

4.3.3. Dissolution à des température plus élevées

D'autres expériences de dissolutions ont été réalisées à 50 et 70 °C et à pH 1 et 2. Les mêmes conditions opératoires utilisées précédemment ont été utilisées, avec une concentration initiale fixe de 0,4 g de K-jarosite/kg de solution, étant donné le faible effet de ce paramètre sur les taux cinétiques.

Les expériences à 50 et 70 °C et à pH 2 (Figure. 4.8 a et c) ont présenté une vitesse plus élevée qu'à température ambiante (23 °C), bien que les concentrations à la fin des expériences aient été inférieures. Les courbes présente trois étapes : une augmentation plus rapide des concentrations au début de la dissolution par rapport aux dissolutions à 23°C ; suivie d'une diminution de la concentration de Fe^{3+} et de K^+ ; et une troisième étape où la concentration de K^+ augmente à nouveau tandis que la concentration de Fe^{3+} reste presque constante, variant entre 0,15 et 0,16 mmol/kg à 50 °C et 0,08 mmol/kg à 70 °C. Malgré la similitude du comportement, l'expérience à 70 °C et pH 2 (Figure 4.8. c) a montré une vitesse encore plus rapide par rapport à l'expérience à 50 °C.

De plus, l'évolution dans le temps du rapport Fe/K (Figure 4.8.b et 4.8.d) montre une augmentation plus rapide du fer libéré le premier jour et dans les premières quatre heures, respectivement à 50 et 70 °C. Cette hausse soudaine du rapport Fe/K est suivie d'une diminution du rapport molaire, car le fer semble précipiter tandis que le potassium continue à être libéré.

En effet, il est très probable qu'une phase solide de fer précipite pour provoquer cette diminution de la concentration en solution. Casas et al. (2007) ont rapporté, lors de l'étude de la solubilité de la Na-jarosite à 70 °C, la formation de la goethite (FeOOH). Selon Casas et al. (2007), si la concentration de Fe^{3+} dépasse la saturation, l'espèce dominante FeOOH est probablement formée dans ces conditions.

Malgré cette piste, l'analyse DRX (Annexe A.4.6.) de la jarosite restante après la dissolution dans la présente étude, aux deux températures étudiées, n'a pas montré d'autres pic dans le diffractogramme. Toutefois, une augmentation du bruit de fond des diffractogrammes a été observée. Deux possibilités peuvent être suggérés : soit le reprécipité est une phase solide

d'hydronium jarosite vue l'absence de précipitation de ions potassium, soit une autre phase minérale précipite, mais en si petites quantités que la DRX n'a pas pu l'identifier, comme justifié par Moriyama (2014).

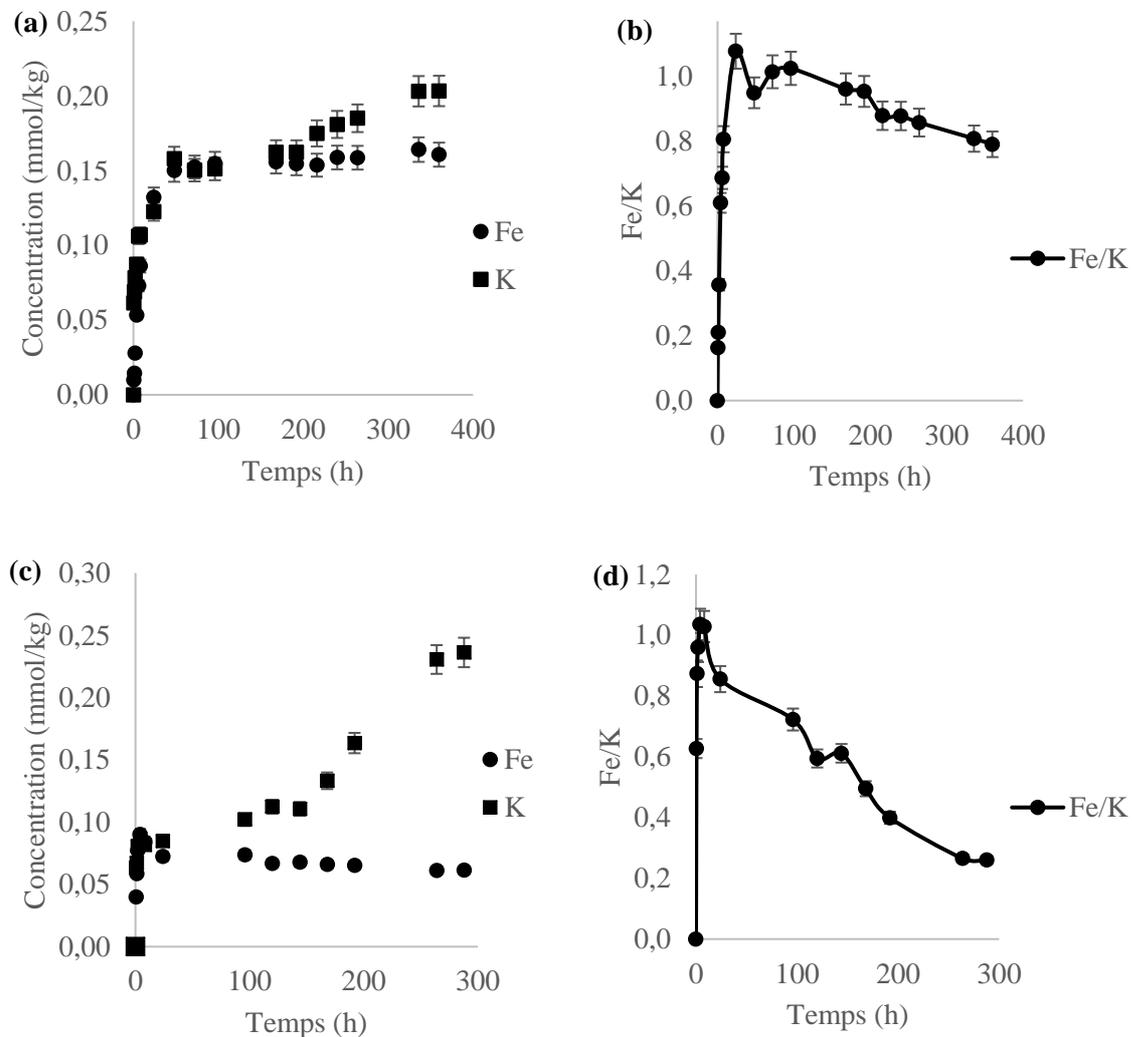


Figure 4.8. (a) et (c) Concentrations de K^+ et Fe^{3+} au cours du temps dans l'expérience de dissolution [solution initiale pH 2 ($H_2SO_4 = 0,006$ mol/kg)] à 50 et 70 °C, respectivement. (b) et (d) Évolution dans le temps du rapport molaire des éléments (Fe/K) au cours de la dissolution à 50 et 70 °C, respectivement.

Lorsque les expériences utilisaient un pH 1 à 50 et 70 °C, les courbes de dissolution se sont comportées de la même manière que la dissolution à 23 °C, bien que les résultats obtenus aient des taux de dissolution plus rapides. L'augmentation de la température a réduit le temps d'équilibre à un jour et à quatre heures, respectivement, pour les expériences à 50 et 70 °C. De plus, tout comme l'expérience à 23 °C et à pH 1, la dissolution était complète, sans qu'il ne reste de solides dans le réacteur à la fin de l'expérience.

Contrairement à la dissolution à pH 2, la dissolution complète à pH 1 limite la formation de produits de réaction d'oxyde de fer et permet, d'une façon plus fiable, le calcul des taux de dissolution de la K-jarosite en fonction de la libération de fer. Le sulfate se complexe également avec le fer (Sapieszko et al., 1977), supprimant davantage la précipitation des oxydes de fer. Selon la littérature, la dissolution de la jarosite est probablement contrôlée par la rupture des liaisons Fe-OH, puisque la rupture des liaisons Fe-OH est l'étape limitante de la vitesse de dissolution.

4.3.4. Simulation en PHREEQC

Afin de comparer les résultats obtenus expérimentalement, le logiciel de modélisation mathématique PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) a été utilisé pour prédire les résultats de la dissolution de la K-jarosite concernant les ions fer et potassium, ainsi que pour étudier l'évolution des indices de saturation lorsque les conditions de pH et température changent. Dans cette section, les limitations de son utilisation ont été également explorées à titre d'exemple.

PHREEQC est un logiciel développé par l'agence d'études géologiques des États-Unis (*United States Geological Survey*). Les valeurs des équilibres fournies par le PHREEQC dépendent, néanmoins, de la base de données utilisée, la plus connue étant Phreeqc.dat. Cette base de données utilise le modèle de coefficient d'activité de Debye-Hückel étendu. Aucune modification n'a été faite dans les données thermodynamique de Phreeqc.dat.

Cependant, l'utilisation d'anciennes données de constantes d'équilibre K_{ps} peut conduire à des résultats divergents. Par exemple, les données utilisées dans cette base de données proviennent de l'article de Kashkay et al. (1975), où la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de la K-jarosite vaut -9,21. Lorsqu'elle est utilisée, les résultats de concentration de fer et de potassium à l'équilibre à pH 2 et 23 °C sont 1,47 et 0,49 mmol/kg, respectivement. Ces résultats sont beaucoup plus élevés que les résultats obtenus dans cette étude.

En revanche, si la base de données Minteq.v4.dat est utilisée, les résultats sont inférieurs aux résultats expérimentaux (0,08 et 0,03 mmol/kg, respectivement, pour le Fe et le K), car la constante d'équilibre prise en compte vaut -14,80. Il est donc essentiel de choisir avec soin la base de données et les constantes d'équilibre appropriées pour obtenir des résultats de modélisation cohérents avec les résultats expérimentaux.

Ainsi, dans ce travail, la base de données Thermoddem.dat (Blanc et al, 2012) créée par le BRGM a été choisie, car les données relatives aux résultats expérimentaux de la dissolution de

la K-jarosite sont plus récentes. Le fichier de la version 2017 a été utilisé, et la constante d'équilibre (Baron et Palmer, 1996) prise en compte vaut $-11,0 \pm 0,3$. À un pH 2 et à température ambiante (23 °C), la solubilité simulée de la K-jarosite est de 0,81 de fer et 0,27 mmol/kg de potassium. Les résultats pour le potassium sont un peu plus proches des résultats de Baron et Palmer (1996) et de Smith et al. (2006). Toutefois, la concentration en fer est presque le double de celle de résultats expérimentaux de ces auteurs et, donc, aussi loin des résultats expérimentaux de la présente étude.

L'écart type donné par la valeur de la constante d'équilibre de Baron et Palmer (1996) ne présente pas de différence significative par rapport à la valeur trouvée par Smith et al. (2006), qui ont obtenu une constante d'équilibre de $-11,30 \pm 0,25$. Cependant, lorsqu'une valeur plus petite de la constante d'équilibre, comme celui de Smith et al. (2006), est utilisée, les résultats obtenus par le logiciel se rapprochent davantage des valeurs expérimentales de la présente étude.

Pour aborder la variation des concentrations de fer et potassium dans la phase aqueuse avec la température, des nouvelles simulations ont été faites à partir du logiciel et de la base de données choisie. À un pH 2, la température a été étudiée de 5 à 71 °C avec un pas de température de 6 °C. Les résultats provenant de la simulation sont affichés dans la Figure 4.9.

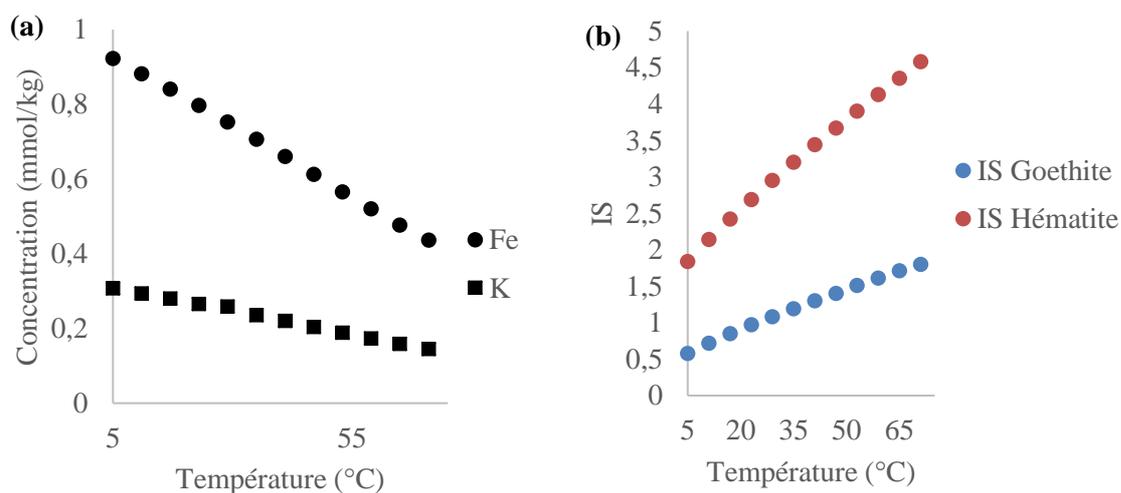


Figure 4.9. Données de dissolution de K-jarosite utilisant PHREEQC et la base de données Thermoddem.dat (version 2017). (a) Effet de la température sur la solubilité (b) Effet de la température sur les indices de saturation.

La figure 4.9.a montre que lorsque la température augmente, la concentration de fer et potassium diminuent, avec une influence plus forte sur les ions fer. En même temps, dans la

figure 4.9.b, les indices de saturation de la goethite et de l'hématite augmentent en raison de la température, ce qui augmente la possibilité de la formation d'une deuxième phase solide. Lorsque ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus dans cette étude, il est possible de remarquer qu'il y a évidemment une diminution de la solubilité de la K-jarosite dès que la température augmente (Section 4.3.3).

Une limitation du logiciel PHREEQC est mise en évidence, car malgré des indices de saturation positifs, seulement l'expérience peut confirmer la possible formation d'un autre solide. Selon la présente étude expérimentale et la littérature, à 23 °C et pH 2, il n'y a pas de formation d'autres phases cristallines. Cependant, PHREEQC indique qu'avec l'augmentation de la température, il y a également une plus grande probabilité de la formation d'autres solides.

Une autre limitation du logiciel autour des composés jarosites est qu'il la considère un solide de formule chimique stœchiométrique et une dissolution stœchiométrique. Cependant, le minerai synthétisé dans cette étude présentait une formule légèrement différente de la formule générale standard, et il a été avéré que dans les conditions autour d'un pH 2, la dissolution n'est pas stœchiométrique.

Ensuite, l'influence du pH sur les concentrations de fer et de potassium, ainsi que sur les indices de saturation de la goethite, de l'hématite, de la lépidocrocite et de la schwertmannite dans la dissolution de la K-jarosite ont été étudiées.

Les simulations de la variation du pH ont été réalisées à une température ambiante constante (23 °C) et dans une plage où l'existence des composés jarosite, en équilibre avec la phase liquide, est possible (1,34 à 3). Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure 4.10, et ils indiquent que la diminution du pH entraîne une augmentation de la concentration de fer et de potassium.

En outre, l'augmentation du pH favorise la formation d'autres phases solides (Figure 4.10.b), principalement de la goethite et de l'hématite dans toute la plage de pH, et de la maghémite à partir de pH 2,25, et de la schwertmannite et de la lépidocrocite au-dessus de 2,75. À partir de pH 2,5 l'indice de saturation de la K-jarosite s'approche de zéro.

Ces indices fournis par le logiciel sont d'une grande importance pour prédire ce qui va se passer dans le système lorsque le pH et la température sont modifiés. Cependant, ils ne sont pas suffisants, car il est évident que dans ces conditions, la concentration dépend du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire, de la cinétique. Par conséquent, dans la

prochaine section de ce chapitre, les données sont modélisées pour tenir en compte la vitesse pour atteindre l'équilibre.

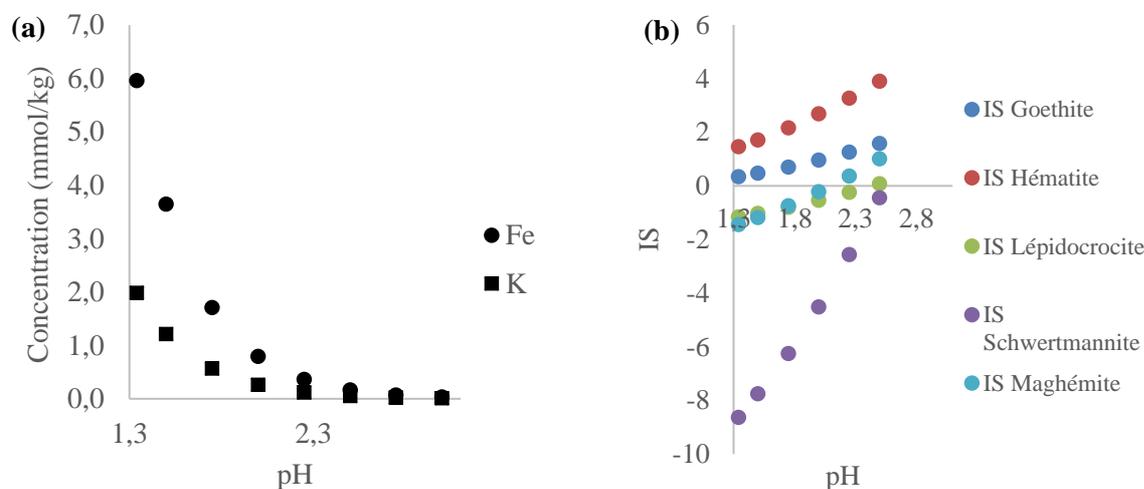


Figure 4.10. Données de dissolution de K-jarosite utilisant PHREEQC et la base de données Thermoddem.dat (version 2017). (a) Effet du pH sur la solubilité (b) Effet du pH sur les indices de saturation.

4.3.5. Modélisation de la cinétique de dissolution

Une fois le comportement des expériences de dissolution établi, il est important de représenter les données obtenues de manière simplifiée. Les modèles mathématiques sont une simplification du monde réel et visent à prédire le comportement de systèmes phénoménologiques. Si un modèle correspond étroitement à ce qui se passe réellement dans un système, alors son expression de vitesse prédira et décrira correctement la cinétique réelle. Cependant, si un modèle diffère largement de la réalité, ses expressions cinétiques seront inutiles pour l'ingénierie des réactions. La modélisation cinétique est un outil utile qui permet de mieux comprendre les mécanismes réactionnels (Levenspiel, 2000). Donc, dans ce chapitre, trois modèles différents sont testés pour représenter la dissolution de la K-jarosite. Tous les modèles utilisés ici ont été préalablement utilisés dans la littérature pour caractériser le comportement des composés de type jarosite, comme commenté dans le chapitre 3. L'objectif est de rassembler les différents modèles et d'évaluer leur utilisation, leurs avantages et leurs inconvénients afin de fournir une critique complète et de pouvoir comparer les résultats avec ceux existants, quel que soit le modèle utilisé. Les modèles suivants ont été utilisés : le modèle cinétique de la dérivée (DVKM), de Noyes-Whitney (NWKM) et à cœur rétrécissant (SCKM).

4.3.5.1. La méthode cinétique de la dérivée (DVKM)

Les taux de dissolution cinétique ont été déterminés en utilisant les concentrations de K^+ et Fe^{3+} , acquises dans la section 4.3.2 et 4.3.3, tracées en fonction du temps de réaction jusqu'à ce qu'une concentration constante soit atteinte, et en ajustant les courbes résultantes avec un polynôme du second ordre (Annexe A.4.5).

Cette approche est choisie parce que les profils de concentration pour les pH 1 et 2 affichent les caractéristiques de la cinétique de vitesse parabolique : une libération initiale rapide des ions constituants suivie d'une vitesse de dissolution toujours décroissante jusqu'à ce qu'un état quasi-stable soit atteint.

Les concentrations ont été divisées par la surface de la K-jarosite synthétisée obtenue grâce au BET, pour avoir les unités en mol/m^2s et pouvoir comparer avec d'autres résultats disponibles dans la littérature. Les taux de dissolution des éléments K^+ et Fe^{3+} ont ensuite été déterminés en calculant la dérivée de l'équation.

Le tableau 4.2 résume les résultats trouvés dans la littérature et ceux trouvés dans cette étude. Les taux de dissolution les plus élevés pour la K-jarosite ont été obtenus lorsque l'acidité était la plus faible et la température la plus élevée, ce qui était conforme aux attentes antérieures.

Il a été observé, en comparant les taux de dissolution des deux éléments, que les taux de dissolution étaient plus rapides pour Fe^{3+} dans toutes les expériences. Cependant, les valeurs de concentrations trouvées pour le potassium au début de l'expérience augmentent plus rapidement que pour le fer, comme montré dans la section 4.2.2. Dans les analyses cinétiques, le mécanisme de contrôle de la réaction est généralement associé à la vitesse de dissolution la plus lente. Dans ce cas, il est possible d'affirmer que le Fe^{3+} serait l'élément contrôlant le processus de dissolution au début, tandis que K^+ prend sa place après un certain temps.

Il est important de souligner que les valeurs dans la littérature sont rapportées pour les deux premières heures d'expérience, et dans cette étape il n'y pas une augmentation significative de la concentration de fer en phase liquide. Pour cela, les résultats sont souvent présentés en suivant le potassium. Pour comparer les résultats existants avec ceux de cette étude, les taux de dissolution de K-jarosite mesurés à partir de la concentration des ions K^+ ont été calculés.

Il est également observé dans le tableau 4.2 que la diminution du pH de 2 à 1, à température ($23\text{ }^{\circ}C$) et concentration initiale constantes, augmente le taux de dissolution de K^+ et Fe^{3+} de la K-jarosite d'un ordre de grandeur. Par exemple, à concentration initiale de 1 g de K-jarosite/kg

de solution en suivant le fer, le taux cinétique a augmenté de -9,95 à -8,83, et en suivant le potassium le taux a augmenté de -10,26 à -9,39. En outre, le temps nécessaire pour atteindre un équilibre quasi-stable a diminué (de 45 à 27 jours).

Tableau 4.2. Taux de dissolution de la K-jarosite utilisant la méthode cinétique de la dérivée DVKM (cette étude et littérature)

pH initial	T (°C)	C ₀ (g de Jar./kg de sol.)	Solution	Durée	log r K ⁺ ^a (mol/m ² s)	log r Fe ³⁺ ^a (mol/m ² s)	Source
2,0	25	0,2 ^b	HCl	40 jours	-8,51 (0,03)	N. D.	Baron et Palmer (1996)
2,0	20	0,2 ^b	HCl	85 jours	-8,80	N. D.	Smith et al. (2006)
2,0	23	1,0 ^b	H ₂ SO ₄	2 h	-8,55 (0,06)	N. D.	Elwood-Madden et al. (2012)
2,0	23	1,0 ^b	H ₂ SO ₄	2 h	-8,42 (0,03)	N. D.	Kendall et al. (2013)
2,0	23	1,0 ^b	H ₂ SO ₄	16 jours	-11,18	-11,19	Dixon et al. (2015)
2,0	23	1,0	H ₂ SO ₄	45 jours	-10,26 (0,01)	-9,95 (0,01)	Cette étude
2,0	23	0,4	H ₂ SO ₄	40 jours	-9,89	-9,54	Cette étude
0,9	23	1,0 ^b	H ₂ SO ₄	2 h	-7,18 (0,06)	N. D.	Elwood-Madden et al. (2012)
1,0	23	1,0	H ₂ SO ₄	27 jours	-9,39	-8,83	Cette étude
1,0	23	0,4	H ₂ SO ₄	21 jours	-9,23	-8,66	Cette étude
1,0	50	0,4	H ₂ SO ₄	1 jour	-7,90 (0,03)	-7,37 (0,03)	Cette étude
1,0	70	0,4	H ₂ SO ₄	4 h	-7,06 (0,01)	-6,62 (0,01)	Cette étude

^a Les valeurs entre parenthèses sont les écart type parmi les expériences répétées

^b Les valeurs sont données en g/L

À température ambiante (23 °C) et pH 2, les taux trouvés dans cette étude étaient plus lents que les taux rapportés dans la littérature à partir de la dissolution de la K-jarosite synthétique. Elwood-Madden et al. (2012) et Kendall et al. (2013) ont rapporté des taux deux ordres de grandeur plus rapides pour l'ion potassium (-8,55 et -8,42, respectivement), mais leurs valeurs ne tenaient compte que des concentrations initiales au cours des deux premières heures de dissolution, tandis que la présente étude considère la courbe jusqu'à l'équilibre.

Cependant, les taux de dissolution de K-jarosite rapportés dans la présente étude étaient environ un ordre de grandeur plus rapides que ceux mesurés par Dixon et al. (2015) dans des conditions similaires (-11,18), où ils ont suivi le potassium et le fer pendant 16 jours. Ils ont souligné que l'échelle de temps a un effet significatif sur les calculs du taux initial.

Les taux rapportés par Baron et Palmer (1996) et Smith et al. (2006), respectivement -8,51 et 8,80, étaient 1,5 à 2 ordres de grandeur plus rapides que nos résultats. Cependant, il convient

de noter qu'ils ont utilisé un milieu acide chlorhydrique au lieu de l'acide sulfurique, ce qui peut expliquer cette différence. L'utilisation de HCl devrait conduire à une cinétique plus rapide car le Fe^{3+} a un grand potentiel ionique parmi les cations présents dans le mélange. Ainsi, les ions Cl^- ont tendance à mieux se complexer avec Fe^{3+} qu'avec K^+ (Pritchett et al., 2012). L'ionisation rompt les liaisons Fe-O de la K-jarosite, augmentant ainsi la vitesse de dissolution.

De plus, cette affirmation est soutenue par d'autres arguments, telles que l'utilisation du principe de Le Chatelier, déjà expliqué dans l'équation 4.1, et les résultats expérimentaux de Welch et al. (2008) lorsqu'ils ont comparé l'utilisation d'acide chlorhydrique et sulfurique à pH 3 et pH 4 et ont constaté que le taux de dissolution était plus rapide lors de l'utilisation d'acide chlorhydrique pour les deux valeurs de pH.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que le comportement et les valeurs des taux cinétiques vont dans une direction plus cohérente par rapport à l'utilisation de H_2SO_4 comme milieu acide, car ils se rapprochent davantage des valeurs de Baron et Palmer (1996) et Smith (2006), et de leurs temps d'atteinte de l'équilibre. Les valeurs trouvées ici se rapprochent également des résultats de Dixon et al. (2015) et s'éloignent des résultats plus rapides et des concentrations élevées trouvés par Kendall et al. (2013). Les valeurs de Kendall vont à l'encontre des évidences de cinétiques plus rapides pour des milieux acides chlorhydriques que pour l'acide sulfurique.

Trueman et al. (2020) ont souligné que le taux de dissolution des composés de type jarosite pourrait être impacté par le rapport solide/liquide, car des rapports plus importants peuvent réduire le temps nécessaire à la solution pour se saturer par rapport à la jarosite et aux Fe(hydr)oxyde. Ainsi, une autre information précieuse apportée par les expériences réalisées dans la présente étude concerne l'effet de la concentration initiale de K-jarosite en solution au début de la réaction. Cependant, dans notre étude, lorsque le rapport initial solide/liquide diminue à un pH donné, la vitesse de dissolution a légèrement tendance à augmenter. Néanmoins, l'augmentation n'est pas concluante car la valeur du taux diminue de moins de 5 % pour chaque élément, ce qui rentre dans l'écart-type des valeurs expérimentales. Selon les observations de l'étude, la réduction du rapport solide-liquide a un impact relativement mineur par rapport aux effets de la baisse du pH ou de l'augmentation de la température.

À partir des résultats de taux cinétiques, il est possible de quantifier l'effet des conditions expérimentales dans la dissolution. De cette façon, l'influence de la concentration de $[\text{H}_3\text{O}^+]$

pour les deux concentrations initiales ont été vérifiées, ainsi que l'influence de la température dans les taux en trouvant l'énergie d'activation de la réaction.

Tout d'abord, les paramètres de la dépendance des constantes de vitesse par rapport à la $[H_3O^+]$ ont été calculés pour les deux concentrations initiales. Comme illustré sur la figure 4.11 et dans le tableau 4.3, pour un rapport solide-liquide plus grand, la pente de la courbe est plus prononcée et la concentration d'acidité a un impact plus important sur la vitesse de dissolution. En effet, une plus grande quantité de solide initialement présente dans le milieu nécessite plus de consommation d'ions H_3O^+ et un temps supplémentaire pour établir le front de réaction.

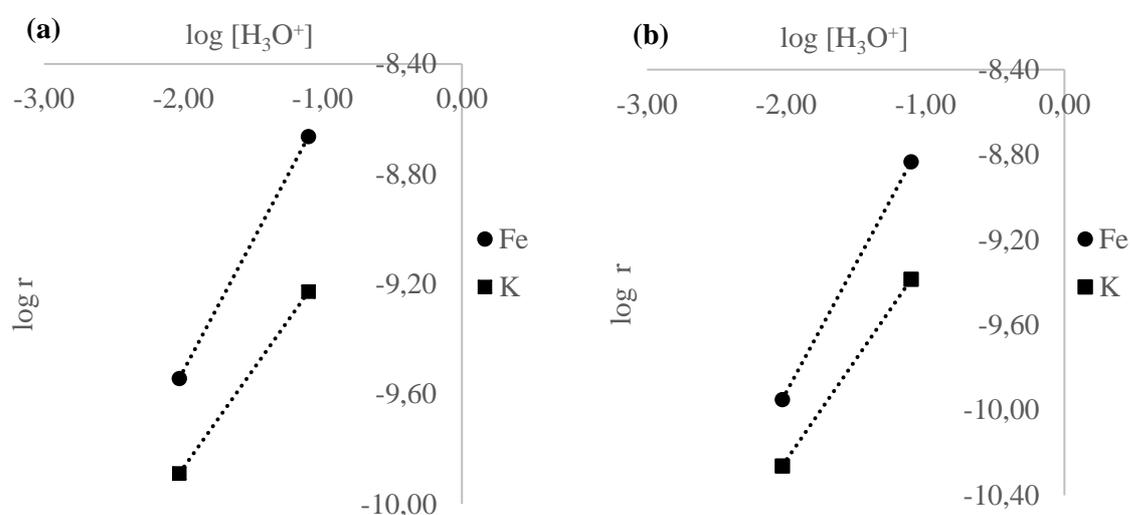


Figure 4.11. Graphique tracé pour déterminer le pseudo-ordre de réaction (n) pour l'acidité à pH 1 et 2 et température constante ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour les deux rapports solide/liquide : (a) 0,4 et (b) 1,0 g de K-jarosite/kg de solution.

Lorsque les pH sont comparés pour un seul rapport solide-liquide initial, il est mis en évidence que les taux de libération de K^+ et Fe^{3+} augmentent avec la hausse de la $[H_3O^+]$, et les ions Fe^{3+} présentent une dépendance plus forte à l'acidité par rapport aux ions K^+ . Les corrélations obtenues à partir de la linéarisation des données sont présentées dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3. Paramètres de la linéarisation de la dépendance des constantes de vitesse par rapport à la concentration d'acide et au rapport solide-liquide.

Rapport Solide/Liquide	Intersection		Ordre (n)	
	K^+	Fe^{3+}	K^+	Fe^{3+}
0,4	-8,44	-7,62	0,71	0,95
1	-8,34	-7,50	0,95	1,21

La régression linéaire basée sur les données tracées à la Figure 4.11 et dans le tableau 4.3, à une température ambiante ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) et un rapport solide/liquide de 0,4 g de K-jarosite/kg de

solution, donne un taux de libération de Fe^{3+} augmentant en fonction de la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, donnant l'équation du taux 4.2 :

$$\log r = -7,62 + 0,95 * \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$r = 10^{-7,62} \times [\text{H}_3\text{O}^+]^{0,95} \quad (4.2)$$

Dans un deuxième temps, les paramètres de la dépendance des constantes de vitesse par rapport à la température ont été calculés pour les différentes températures, et l'énergie d'activation de la réaction a été déterminée.

À pH 1, la température a joué un rôle crucial dans l'augmentation des taux de dissolution d'environ un ordre de grandeur (-9,23 à -7,90 pour le K^+ et de -8,66 à -7,37 pour le Fe^{3+}) entre 23 et 50 °C, et de plus de 0,5 ordre de grandeur (-7,90 à 7,06 pour le K^+ et de -7,37 à -6,62 pour le Fe^{3+}) entre 50 et 70°C. Plus important encore, elle a considérablement réduit le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, passant de 27 jours à 23 °C à une journée à 50°C et à 4 heures à 70 °C.

De cette manière, l'équation d'Arrhenius donnée par l'équation 2.12 a été utilisée pour tracer les données (Fig. 4.12) et calculer l'énergie d'activation pour les deux éléments.

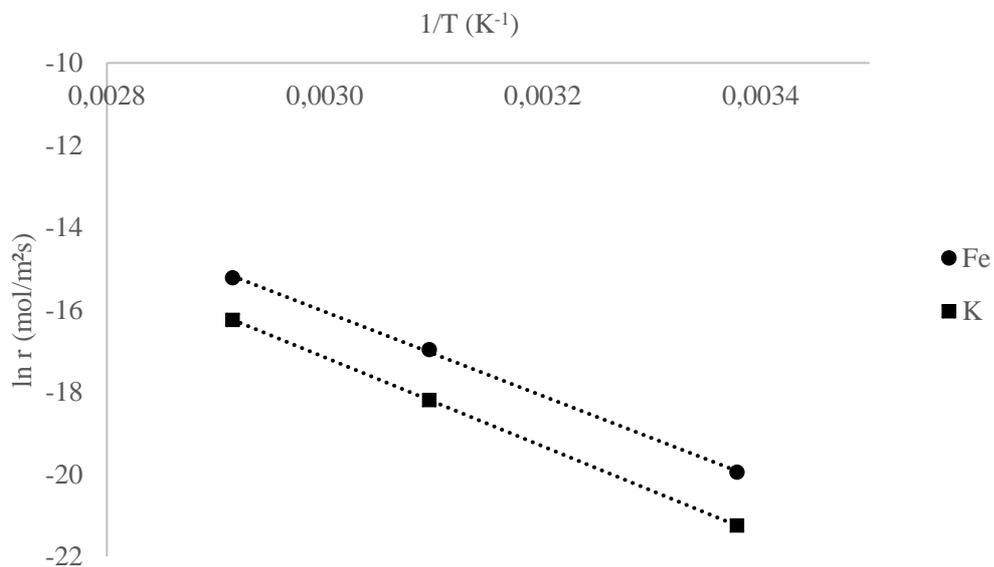


Figure 4.12. Linéarisation de l'équation d'Arrhenius tracée pour déterminer l'énergie d'activation à pH 1 à partir des données présentées dans le tableau 4.2 avec la méthode DVKM.

L'énergie d'activation (l'énergie minimale requise pour qu'une réaction chimique se produise) de la dissolution de la K-jarosite n'a été déterminée qu'à pH 1 puisque c'est à ce pH que les expériences ont été menées à différentes températures. L'énergie d'activation trouvée était de

85,11 et 89,87 kJ/mol, respectivement, pour le Fe^{3+} et le K^+ . Une énergie d'activation élevée est liée à une forte dépendance de la réaction aux conditions de température, selon Levenspiel (2000) et les données trouvées dans le chapitre 3.

Bien que la méthode de la dérivée (DVKM) utilisée dans cette étude présente plusieurs avantages, tels que sa facilité d'utilisation et l'obtention de valeurs directes pour comparer l'effet des paramètres de réaction, elle ne fournit pas d'informations sur la thermodynamique et le transfert de matière des systèmes.

4.3.5.2. Le modèle cinétique de Noyes-Whitney (NWKM)

Le modèle cinétique de Noyes-Whitney (NWKM) a été utilisé pour étudier la dissolution de K-jarosite par Baron et Palmer (1996) dans leur tentative de trouver un modèle pour décrire le comportement de la cinétique de dissolution de K-jarosite dans des conditions terrestres. Le système étudié concernait la dissolution de la K-jarosite à un pH de 2 dans un milieu HCl à 25 °C, comme décrit dans le chapitre 3. Ces auteurs ont trouvé que la cinétique de dissolution pouvait être décrite par un modèle du premier ordre sous la forme d'une équation de Noyes-Whitney avec un coefficient de vitesse apparent de $7,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, ce qui peut également être exprimé comme $\log r = -6,10$.

Tableau 4.4. Paramètres génériques pour la détermination des taux cinétique de Noyes-Whitney avec la méthode des taux intégrés

	Dissolution 1 ^{er} Ordre	Dissolution 2 ^{ème} Ordre
Équation du taux intégrée	$\ln [C_{\text{eq}}-C] = -k + \ln [C_{\text{eq}}]$	$[1/[C_{\text{eq}}-C]] = k + [1/[C_{\text{eq}}]]$
Ajustement linéaire	$\ln [C_{\text{eq}}-C]$ versus temps	$1/[C_{\text{eq}}-C]$ versus temps
Pente de l'ajustement	-k	k

Les ordres de réaction et les coefficients de vitesse ont été calculés dans ce travail en intégrant la loi de vitesse décrite dans l'équation 2.16 par rapport à la concentration de K^+ et Fe^{3+} . L'équation est basée sur la loi de Fick où la force motrice est la différence de concentration entre la phase solide et la phase liquide. Ce gradient de concentration diminue lorsque la concentration du composé augmente dans le solvant. Les lois de vitesse intégrées génériques pour les réactions de 1^{er} et 2^{ème} ordre sont présentées dans le tableau 4.4. Les équations de vitesse intégrées ont toutes une forme linéaire, la pente de la droite étant liée au coefficient de vitesse de réaction. Lorsque les données déterminées expérimentalement sont tracées selon les

formes linéaires des lois de vitesse intégrées, le tracé le plus proche d'une droite donne l'ordre de réaction et le coefficient de vitesse (Annexe A.4.5).

Comme pour Baron et Palmer (1996), cette étude rapporte un meilleur ajustement cinétique pour le 1^{er} ordre que pour le 2^{ème} ordre. Aussi, les résultats obtenus et répertoriés dans le tableau 4.5 sont comparés à ceux trouvés par Baron et Palmer (1996) à température ambiante (23°C) et pH 2, trouvant un bon accord.

Tableau 4.5. Taux de dissolution de la K-jarosite utilisant NWKM (cette étude et littérature).

Source	Paramètres					NWKM log (K _{exp}) ^a	
	pH	T (°C)	Agitation (rpm)	d ₀ (µm)	C ₀ (g de Jarosite/kg de solution)	Fe ³⁺	K ⁺
Baron et Palmer (1996)	2,0	25	50	10-150	0,2	N. D.	-6,10
Cette étude	2,0	23	600	<100	1,0	-5,96 (0,10)	-6,06 (0,16)
Cette étude	2,0	23	600	<100	1,0		
Cette étude	1,0	23	600	<100	1,0	-5,91	-5,93
Cette étude	2,0	23	600	<100	0,4	-5,88	-6,13
Cette étude	1,0	23	600	<100	0,4	-5,86	-5,90
Cette étude	1,0	50	600	<100	0,4		
Cette étude	1,0	50	600	<100	0,4	-4,42 (0,01)	-4,44 (0,00)
Cette étude	1,0	70	600	<100	0,4		
Cette étude	1,0	70	600	<100	0,4	-3,84 (0,01)	-3,78 (0,08)

^a Les valeurs entre parenthèses sont les écart type parmi les expériences répétées.

À 23 °C, les vitesses à pH 1 étaient plus rapides qu'à pH 2, malgré la légère différence dans la valeur absolue du taux, qui se situe dans l'écart-type expérimentale. En outre, à pH 1, lorsque la température a été augmentée, des vitesses de dissolution plus rapides ont été trouvées en accord avec les vitesses calculées dans le DVKM.

En comparant les différentes concentrations initiales de jarosite en solution, lorsque le rapport solide/liquide utilisé était plus petit, les vitesses étaient également légèrement plus rapides, mais dans la marge d'erreur expérimentale, c'est-à-dire, la différence ne pas significative.

Comme pour la méthode DVKM, l'énergie d'activation (Figure 4.13) a également été calculée pour la dissolution de K-jarosite à pH 1 en utilisant les taux obtenus avec NWKM et en traçant la linéarisation de l'équation d'Arrhenius.

L'énergie d'activation trouvée était de 85,08 et 89,88 kJ/mol pour le Fe³⁺ et le K⁺, respectivement, qui sont les mêmes des énergies d'activation trouvées dans DVKM.

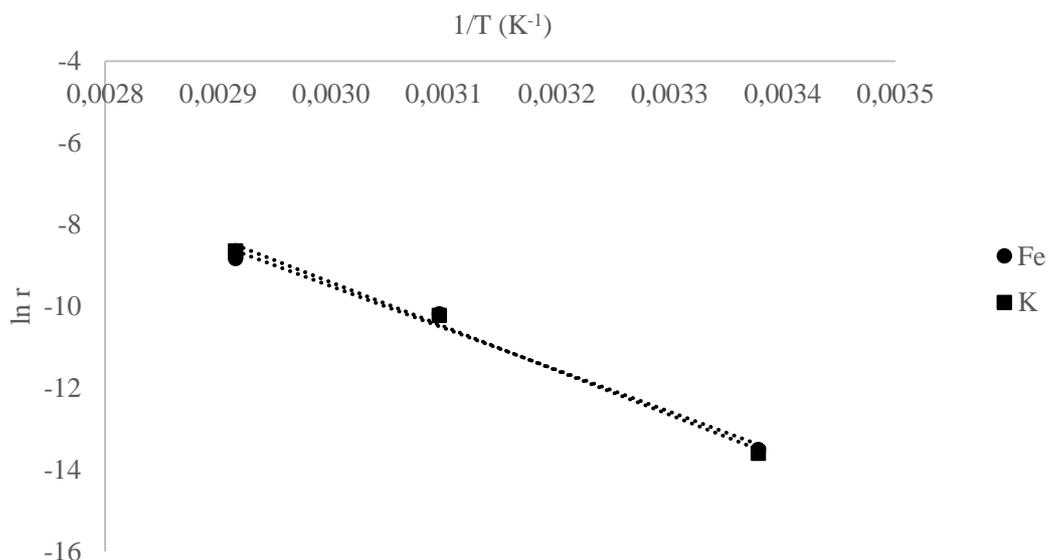


Figure 4.13. Courbe de linéarisation d'Arrhenius utilisée pour déterminer l'énergie d'activation à pH 1 à partir des données présentées dans le tableau 4.4 en utilisant NWKM.

Le modèle NWKM présente les mêmes avantages (la facilité d'utilisation et la facilité de comparaison de l'influence des conditions) et inconvénients (manque d'information thermodynamique et du transfert de matière) que la méthode DVKM. Cependant, il est intéressant de remarquer que l'influence des différences entre les conditions, principalement lié au pH, sur les taux sont plus facilement visibles dans les résultats en utilisant la méthode DVKM qu'en utilisant le modèle NWKM.

4.3.5.3. Le modèle cinétique du cœur rétrécissant (SCKM)

Les modèles DVKM et NWKM ont efficacement modélisé les données, offrant ainsi une compréhension des impacts des variables sur la dissolution de la K-jarosite. Cependant, ces modèles n'ont pas fourni d'informations cruciales concernant les mécanismes de réaction de dissolution. Par conséquent, le modèle cinétique à cœur rétrécissant a été utilisé pour répondre à ces questionnements.

Dans la littérature, le modèle SCKM pour la dissolution acide de la jarosite a été étudiée principalement à des températures élevées (≥ 50 °C) et à de fortes concentrations d'acide sulfurique ($\geq 0,3$ mol/L), conditions où la vitesse de dissolution est maximale (Reyes et al.,

2016 et 2017 ; Islas et al., 2020 ; Nolasco et al., 2022). Dans ces cas, le modèle cinétique est contrôlé par la réaction chimique qui se produit à la surface des particules.

Dans cette thèse, les effets de la température et de la concentration de H_3O^+ à température ambiante (23 °C) et à de faibles concentrations ont été pris en compte dans l'analyse cinétique du modèle SCKM. Les conditions de température et d'acidité sont plus douces que celles couramment employées dans les procédés hydrométallurgiques de récupération des métaux à forte valeur ajoutée. Ces expériences sont réalisées pour recréer des conditions à pH 1 et 2, où la concentration d'acide sulfurique ne dépasse pas 0,07 mol/kg, et les températures utilisées sont la température ambiante (23 °C) ainsi que des températures élevées (50 et 70 °C), afin de permettre la comparaison avec des études existantes.

L'utilisation de ce modèle permettra (i) d'identifier initialement quel phénomène régit la réaction ; (ii) de déterminer de la constante cinétique du temps progressif et la constante du temps d'induction à partir de la corrélation du modèle ; (iii) d'analyser la dépendance des taux des réactions par rapport à l'acidité du milieu et à la température, ainsi que le calcul des ordres de réaction et de l'énergie d'activation ; (iv) de trouver une équation globale reliant le temps total et la conversion du fer, étant donné que les paramètres ont été calculés.

La progression de la dissolution de la K-jarosite par le SCKM peut être représentée par la fraction massique (X) de la jarosite ayant réagi, qui correspond au rapport de la concentration de Fe^{3+} et/ou K^+ au temps t et la concentration de Fe^{3+} et K^+ lorsqu'ils atteignent l'état d'équilibre (équation 2.23). De cette façon, les courbes de concentrations ont été transformées en courbes de conversion au cours du temps.

Les réactions de dissolution en milieu acide à faible concentration de H_3O^+ (0,006 mol/kg de $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx \text{pH } 2$ à $T = 23 \text{ °C}$) ont conduit à une dissolution incomplète du solide. Par conséquent, le régime permanent (équilibre) a été considéré pour le calcul de la conversion du fer. Le solide résiduel a été identifié par DRX et MEB comme de la K-jarosite, sans preuve de la formation de phases secondaires.

Cependant, tout comme pour les modèles précédents, DVKM et NWKM, les expériences à pH 2 à 50 et 70 °C n'ont pas été traités par ce modèle en raison de la reprecipitation du fer, ce qui a empêché d'atteindre l'équilibre ou une dissolution totale.

La figure 4.14 montre deux profils de fraction calculés en fonction du temps en appliquant l'équation 2.21 aux ions étudiés. Il peut être observé qu'à un pH de 2 et à température ambiante

(23 °C), il n'y a pas de tendance régulière à l'augmentation de la fraction de fer, et surtout, de potassium (Figure 4.14.a). Cette observation pourrait s'expliquer par un modèle à conversion progressive, où il n'y aurait pas de diminution uniforme des particules présentes dans le réacteur, comme cela peut être démontré par l'image MEB (Figure 4.6). Ce phénomène est courant dans de nombreuses réactions de dissolution en milieu basique. Cependant, dans le cas de réactions se produisant à des concentrations extrêmement élevées de H_3O^+ , il est plus probable qu'un modèle à cœur rétrécissant soit plus applicable (Islas et al., 2020).

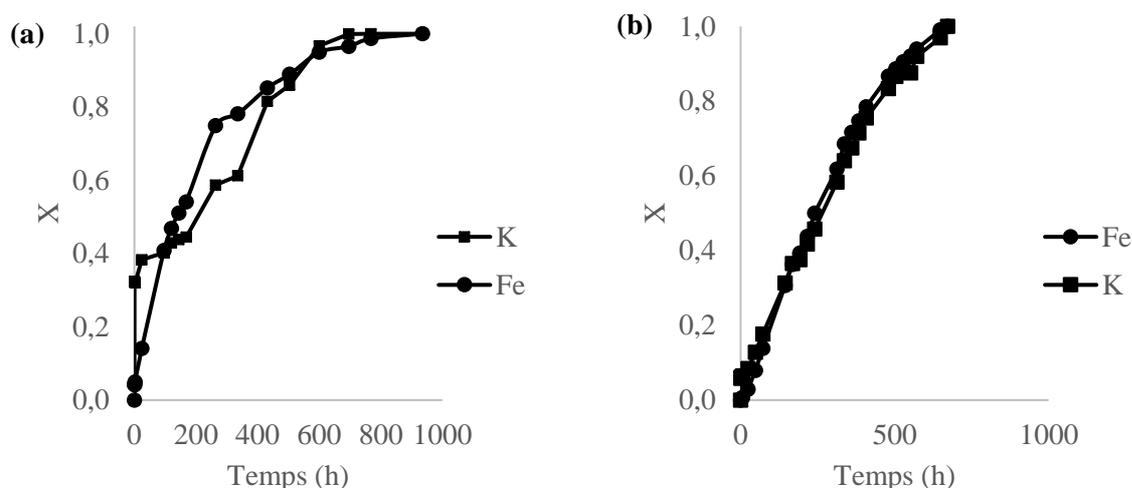


Figure 4.14. Courbes de conversion de la dissolution des éléments obtenues en utilisant l'Éq. 2.23 et les données des expériences à température ambiante et à (a) pH 2 et (b) pH 1.

Les conversions croissantes de Fe^{3+} et K^+ à pH 1 (Figure 4.14.b) ont des profils analogues et présentent un comportement de dissolution similaire, illustrant ainsi que dans ces conditions, il existe peu de différence entre la libération de cations des sites A et B. Par conséquent, n'importe quelle valeur de conversion des ions peut être utilisée pour le calcul des constantes de taux.

D'autres chercheurs ont déjà remarqué que dans certaines conditions, principalement très acides et en fonction des ions de substitution, les constantes de vitesse restent inchangées. Par exemple, Elwood-Madden et al. (2012) ont suggéré que les taux de dissolution sont contrôlés par la rupture de liaison Fe-O sur le site B, plutôt que par les liaisons au site A et au site C. Leurs résultats ont montré que même une substitution importante par H_3O^+ au site A, la vitesse de dissolution n'est pas significativement altérée. En outre, Reyes et al. (2017) ont constaté la même chose. Par conséquent, dans ce chapitre les réactions de dissolution seront principalement surveillées et déterminées suivant le fer ferrique.

La figure 4.15.a présente la courbe de dissolution à pH 1, à 23 °C et rapport solide/liquide de 0,4 g de K-jarosite/Kg de solution, démontrant les deux profils de concentration du Fe^{3+} et du K^+ lors de la dissolution de la K-jarosite. Ces courbes présentent trois changements de pente liés aux différentes étapes, comme exposé dans le chapitre 2.

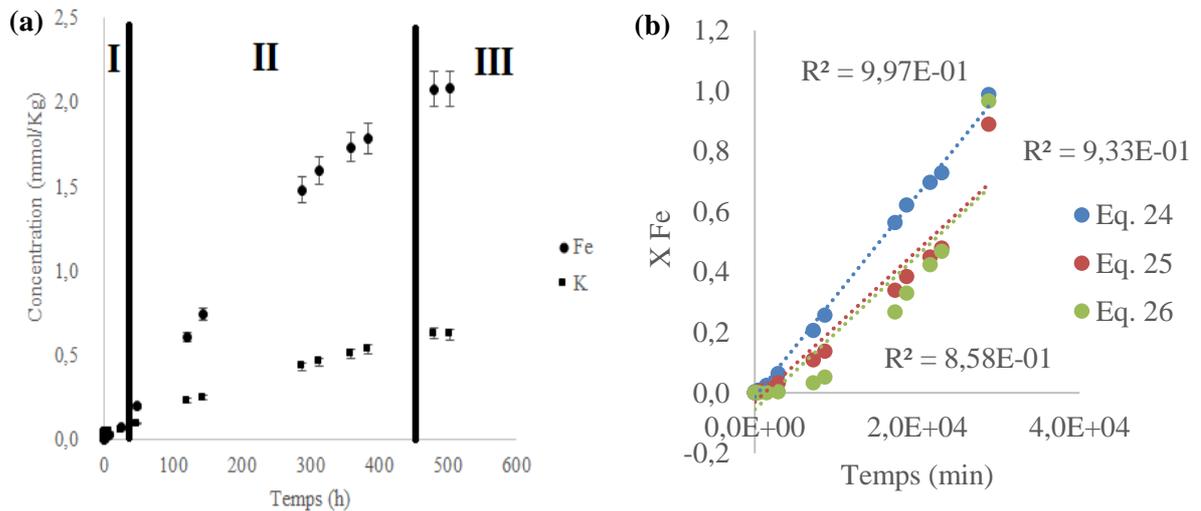


Figure 4.15. (a) Courbe concentration-temps obtenue à partir de la dissolution dans des conditions acides (pH 1/ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,07 \text{ mol/kg}$, $T = 23 \text{ °C}$, 0,4 g de K-jarosite/kg de solution et $\text{RPM} = 600 \text{ min}^{-1}$). (b) Détermination de l'étape de contrôle de la dissolution du Fe^{3+} .

Pendant la première étape (période d'induction, t_{ind}), l'adsorption de l'ion H_3O^+ à la surface de la jarosite se produit et les concentrations des produits aqueux sont faibles en raison des fortes liaisons dans la surface. La deuxième étape, connue comme la période de conversion progressive, est caractérisée par une légère augmentation du pH (due à la consommation de H_3O^+) et une augmentation significative des concentrations en produits aqueux. Dans la période de stabilisation, troisième et dernière étape, l'équilibre est atteint. Donc, cette étape n'est pas prise en compte.

La période progressive peut être séparée et représentée mathématiquement en trois étapes distinctes : le transfert de matière dans la couche de fluide qui entoure la particule (Éq. 2.24) lorsque l'auréole de cendres ne se forme pas, la réaction chimique à la surface de la particule (Éq. 2.25) et le transfert de matière dans la couche de produit solide lorsque la diffusion à travers l'auréole de cendres est lente (Éq. 2.26).

Dans le but d'identifier le phénomène qui régit la réaction dans la période progressive, les modèles abordés dans la section 2.4.5 ont été utilisés pour évaluer les données de conversion (X) tracées au cours du temps, comme illustré dans la Figure 4.15.b. Toutes les autres courbes

correspondant à chaque condition expérimentale sont présentées en annexe A.4.5. Le modèle qui présente le meilleur ajustement aux données expérimentales est celui qui contrôle la réaction.

Le tableau 4.6 montre les résultats de l'application de ce modèle avec l'étape qui mieux contrôle la réaction et les paramètres (K et t_{ind}) calculés à partir de celle-ci.

Tableau 4.6. Valeurs des paramètres calculés à partir du SCKM pour le Fe^{3+}

pH	T (°C)	C_0 (g de Jarosite/kg de solution)	Corrélation ajustement	K (min^{-1})	t_{ind} (min)
2	23	1	TM PS/PL	2,04E-05	1564,99
		0,4	TM PS	2,03E-05	36,75
	23	1	TM PL	2,53E-05	54,94
			TM PL	3,43E-05	404,19
1	50	0,4	RC	4,42E-04	36,6
			RC		
	70		RC	2,46E-03	0,63
			RC		

^aTM PS – Transfert de matière en phase solide ; TM PL Transfert de matière en phase liquide ; RC - Réaction chimique.

Les résultats ont montré qu'à pH 1, avec une concentration d'acide sulfurique de 0,07 mol/kg et à des températures élevées (50 et 70 °C), les données correspondaient assez bien au modèle de régression de la réaction chimique avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,99$ pour les deux ions, le potassium et le fer (Tableau 4.6). Cela signifie que dans la plupart des expériences de dissolution réalisées, la réaction chimique présente la plus grande résistance par rapport aux phénomènes associés au transfert de matière, et il n'y a pas de formation d'un gradient significatif de concentration dans le film fluide ou dans l'auréole de cendres qui entoure la particule. Dans ce cas, le procédé est sensible aux changements de température et indépendant de l'hydrodynamique.

Tandis qu'à température ambiante (23 °C), l'étape de contrôle était principalement représentée par le transfert de matière en phase solide à pH 2 et en phase liquide à pH 1, pour ce dernier, comme le montre la figure 4.15.b. En d'autres termes, la diffusion dans la couche fluide devient l'étape de contrôle, le réactif fluide est rapidement consommé à la surface du solide, et un gradient de concentration se forme entre la couche fluide et le cœur du grain n'ayant pas réagi. Cette fois-ci, la réaction dépend peu de la température et est plus sensible à la vitesse d'agitation.

Cependant, comme montré dans le tableau 4.6, l'expérience à pH 2, à 23 °C, avec un rapport solide-liquide de 1g de K-jarosite/kg de jarosite a montré qu'une des expériences est contrôlé par le transfert de matière dans la phase liquide et l'autre par le transfert de matière en phase solide. Cette tendance peut s'expliquer comme un comportement intermédiaire entre les deux modèles et les étapes de contrôle. Il n'est donc peut-être pas raisonnable de considérer qu'une seule étape contrôle la vitesse de la réaction globale.

Par exemple, une étude a montré la possibilité d'un comportement mixte dans une autre condition. Reyes et al. (2016), en utilisant un milieu de solution HCl à pH 2,01 et à 50 °C, ont constaté que la réaction correspondait au modèle du cœur n'ayant pas réagi, contrôlé par la diffusion dans l'auréole du produit solide. Toutefois, ils n'ont pas observé la formation des cendres dans l'analyse MEB. Par conséquent, ils ont considéré que les hypothèses sur lesquelles le modèle est basé peuvent ne pas décrire complètement le mécanisme réel et qu'un comportement intermédiaire serait possible.

Après la définition des étapes de contrôle, il est possible de déterminer les paramètres liés aux constantes cinétiques pour la période progressive et le temps d'induction, affichées dans le tableau 4.6. La pente de la corrélation résultante correspond à la constante de vitesse expérimentale, K pour le temps progressif. La durée de la période d'induction (étape I) est calculée semi-empiriquement à partir de l'intersection de la droite issue de la régression linéaire avec l'axe du temps de l'étape de conversion progressive. Le point d'intersection représente la durée de la période d'induction (t_{ind}), et l'inverse de la période d'induction représente sa constante de vitesse (t_{ind}^{-1}) en min^{-1} .

Les données obtenues à partir d'expériences menées à différentes températures, avec un pH 1 et taille de particules constants, indiquent que la durée du temps d'induction diminue avec l'augmentation de la température. Tandis qu'il y a une augmentation notable des valeurs de K avec la hausse de la température (tableau 4.6), ainsi la vitesse de réaction devient plus rapide lors de l'étape de conversion progressive.

Le tableau 4.7 présente la comparaison, dans des conditions similaires, des résultats de cette étude et ceux disponibles dans la littérature. Les résultats présentés dans cette thèse montrent un K légèrement plus petit, mais présentant le même ordre de grandeur pour le temps d'induction. Cela peut être dû principalement à des changements dans la composition de la jarosite, étant donné que d'autres auteurs ont fait des substitutions dans sa structure, mais

principalement en raison des différences dans le solide qui peuvent être influencées par sa synthèse.

Tableau 4.7. Taux de libération de Fe^{3+} par le SCKM (cette étude et littérature).

H_2SO_4 (mol/kg)	pH	T (°C)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	K	T_{ind}	Source	Type de jarosite
0,07	0,91	50	0,123	0,00114	78,0	Reyes (2017)	(K,NH ₄ ,Na)-As-jarosites
0,07	1,00	50	0,079	0,00044	36,6	Cette étude	K-jarosite
0,07	0,90	50	0,126	0,00130	40,5	Nolasco (2022)	Na/Cu-jarosite
0,07	1,02	30	0,095	0,00013	408,0	Reyes (2017)	(K,NH ₄ ,Na)-As-jarosites
0,07	1,00	23	0,079	0,00003	404,2	Cette étude	K-jarosite
0,01	1,90	50	0,013	0,00008	638,0	Reyes (2017)	(K,NH ₄ ,Na)-As-jarosites
0,01	1,29	50	0,051	0,00130	111,0	Nolasco (2022)	Na/Cu-jarosite
0,006	2,00	23	0,009	0,00002	36,75	Cette étude	K-jarosite

L'ensemble des données, tableau 4.7, concerne les réactions en milieu acide sulfurique. Cependant, des recherches précédentes ont étudié d'autres types de milieux de dissolution acide. Reyes et al. (2017) ont utilisé HCl qui présente un $\text{pK}_a = -7,0$ pour les jarosites K/Cr, tandis que le H_2SO_4 présentant $\text{pK}_{a1} = -3,1$ a été utilisé pour la dissolution de la Na-jarosite par Nolasco et al. (2022). Par conséquent, à la même température et à la même concentration d'acide, différentes valeurs de pH sont obtenues. La vitesse de dissolution de la jarosite K/Cr avec HCl ($K = 0,0143 \text{ min}^{-1}$) était supérieure d'un ordre à celle avec H_2SO_4 ($0,0034 \text{ min}^{-1}$), ce qui indique que la vitesse de dissolution dans le milieu HCl induit une dissolution plus rapide à la même température et à la même concentration d'acide. Ceci corrobore les résultats obtenus dans la section 4.3.2, démontrant que le milieu chlorhydrique conduit à des vitesses plus rapides que le milieu sulfurique.

Le K et le t_{ind} prennent en compte l'influence de l'acidité à travers l'ordre de la réaction, ainsi que l'effet de la température grâce à l'utilisation de l'équation d'Arrhenius. Ces données sont fondamentales pour trouver l'équation globale qui relie la conversion de la dissolution du fer et le temps de réaction nécessaire.

Donc, dans l'objectif de quantifier l'influence de l'acidité sur les paramètres trouvés dans le tableau 4.6, tout d'abord, le logarithme des constantes de vitesse de K et t_{ind} ont été tracés en fonction de la concentration des ions hydronium ($\log K$ vs $\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\log t_{\text{ind}}^{-1}$ vs $\log [\text{H}_3\text{O}^+]$) afin de trouver le pseudo-ordre de la réaction. À partir des expériences menées à $T = 23 \text{ °C}$,

avec une taille de particules (d_0) et un taux d'agitation constants, le pseudo-ordre de réaction (n) par rapport à $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a été déterminé (Figure 4.16).

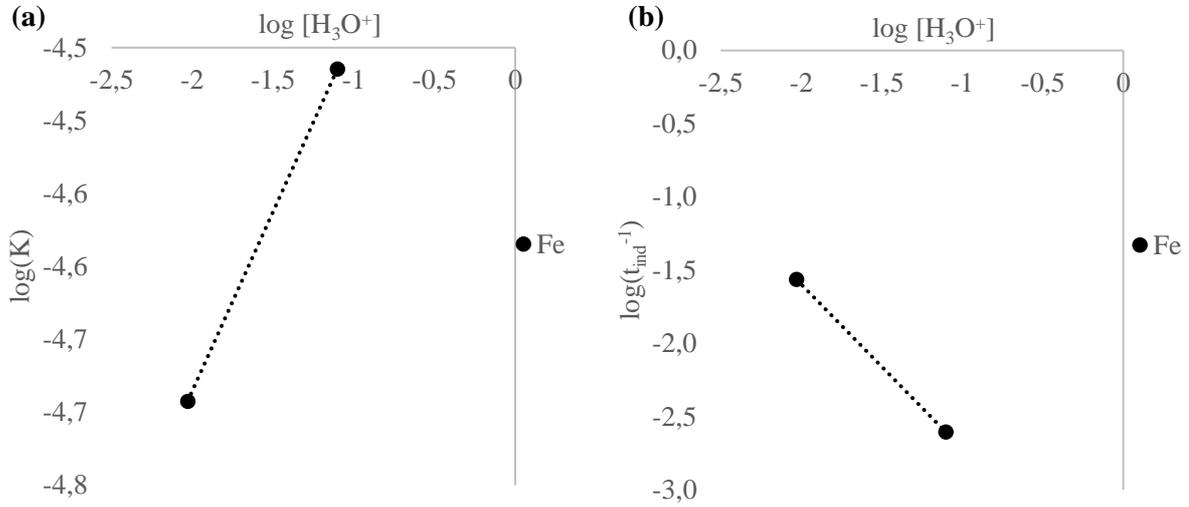


Figure 4.16. Traçage pour la détermination de l'ordre de la réaction n pour la période de conversion progressive et pour la période d'induction. (a) K et (b) t_{ind} .

La valeur calculée de n pour les périodes de conversion progressive et d'induction pour le fer ferrique était respectivement de 0,25 et -1,12. La valeur de n pour la période de conversion progressive était faible, ce qui indique que la réaction n'est pas fortement dépendante de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans ces conditions. Nolasco et al. (2022) ont observé ce même comportement dans l'étape progressive pour $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 0,0126$ mol/L (pH = 1,03) où $n = 0,05$. Cependant, pour $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 0,0126$ mol/L (pH = 0,9), ils ont trouvé $n = 1,2$, ce qui indique une forte dépendance de la réaction avec la $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Ce changement d'ordre pourrait être lié au gradient de concentration créé entre la surface des particules de jarosite et le film fluide en raison de la faible concentration de H_2SO_4 et de la consommation élevée et rapide de H_3O^+ . L'étape de contrôle de la vitesse passe de la réaction chimique au transfert de matière dans le film fluide.

Ensuite, l'énergie d'activation a été déterminée en évaluant la dépendance des constantes de vitesse du temps d'induction et de l'étape progressive par rapport à la température à l'aide de l'équation d'Arrhenius. Cependant, dans ce cas, l'équation d'Arrhenius est appliquée en considérant que le pH varie avec la température en raison de la variation de la constante d'ionisation de l'eau. Cela peut être pris en compte en substituant le rapport $K/[\text{H}_3\text{O}^+]^n$ à la période de conversion progressive ($\ln K/[\text{H}_3\text{O}^+]^n$ vs. $1/T$).

Ainsi, la pente de la droite (Fig. 4.17) vaut $-E_a/R$ avec $E_a = 76,57$ et $93,20$ kJ/mol pour le fer et le potassium, respectivement. Le facteur de fréquence (K_{pro}), qui représente le nombre

minimum de collisions pour démarrer la réaction chimique, a été déterminée par l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées $\ln K/[H_3O^+]^n$, ce qui donne $K_{pro} = 2,11 \times 10^9$ pour le fer et $7,60 \times 10^{11}$ pour le potassium. Cette tendance montre que la dissolution du fer est moins énergivore que la dissolution du potassium si toute la courbe de dissolution est considérée.

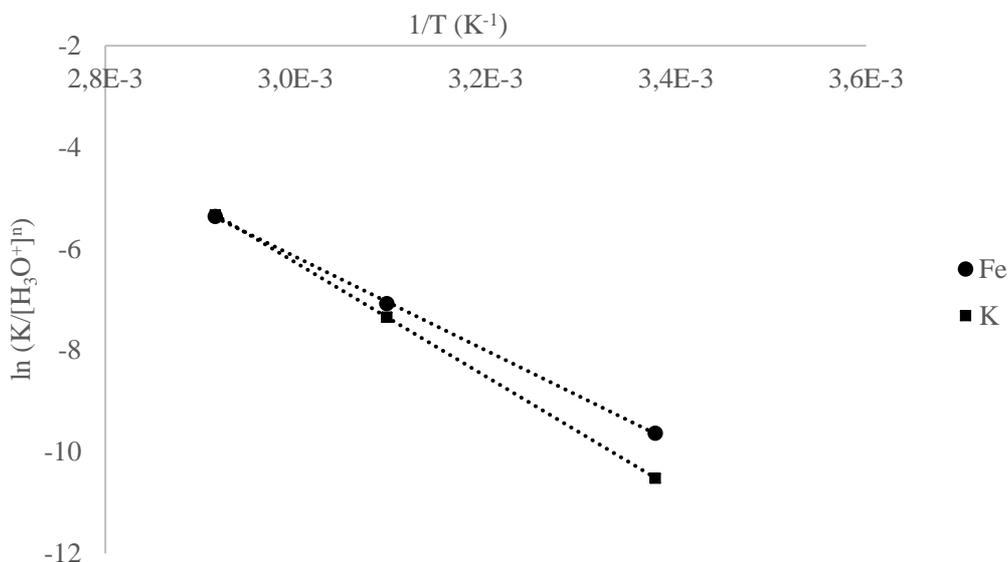


Figure 4.17. Détermination de l'énergie d'activation (E_a) à partir de la linéarisation de l'équation d'Arrhenius pour l'étape de conversion progressive lors de la dissolution de la K-jarosite.

L'énergie d'activation pour la période d'induction a été déterminée en traçant $\ln(t_{ind}^{-1}/[H_3O^+]^n)$ vs. $1/T$ (Fig. 4.18). Leurs valeurs étaient supérieures à celles trouvées dans l'étape de conversion progressive, soit 114,85 et 112,59 pour le fer et le potassium, respectivement. Cela signifie que le temps d'induction nécessite plus d'énergie pour se produire que la période de conversion progressive. Cette différence pourrait être liée à des liaisons plus fortes à la surface des particules, à la difficulté d'adsorption chimique et à l'établissement ultérieur du front de réaction des ions H_3O^+ sur les centres actifs à la surface, qui sont très stables. Pendant la période d'induction, beaucoup plus de collisions de particules à haute énergie sont nécessaires à la surface pour rompre la liaison et pour que la progression de la réaction chimique diminue, réduisant l'énergie d'activation (Hammes, 2012).

Dans ce sens, la période d'induction est plus fortement affectée par l'augmentation de la température, au point que cette étape cinétique disparaît pratiquement à 70 °C (Nolasco, 2022). Pourtant, les deux étapes dépendent fortement de la température. De plus, la constante d'Arrhenius pour la décomposition en milieu acide était $K_{ind} = 1,29 \times 10^{16}$ pour le fer et $1,43 \times 10^{17}$ pour le potassium.

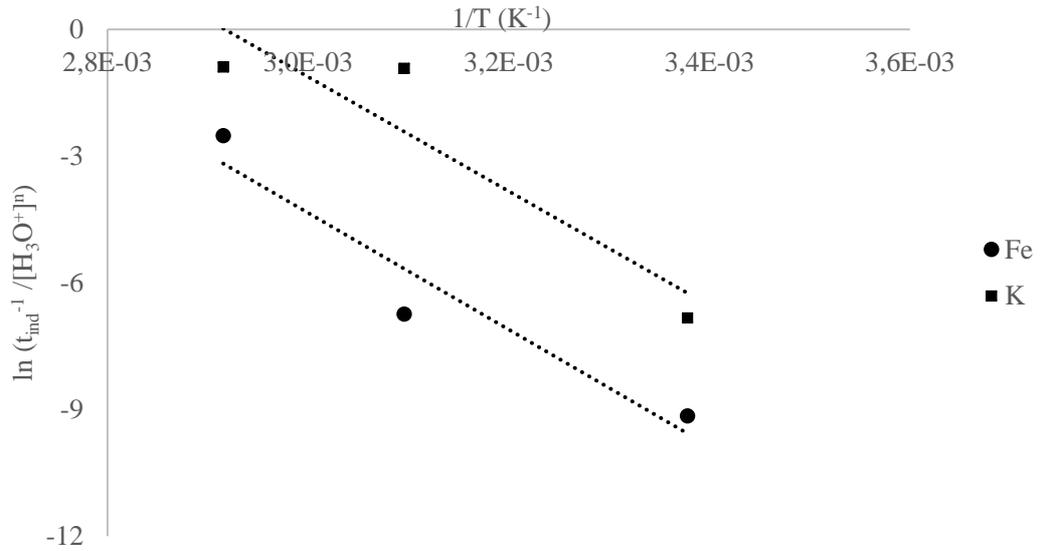


Figure 4.18. Détermination de l'énergie d'activation (E_a) à partir de la linéarisation de l'équation d'Arrhenius pour l'étape du temps d'induction lors de la dissolution de K-jarosite.

Le graphique montre que les deux R^2 donnent des corrélations acceptables, mais pas excellentes. En fait, selon Levenspiel (2000), ce type d'arrangement signifie un changement de mécanisme de réaction pendant la période d'induction lorsque la température change.

Les modèles cinétiques obtenus avec les paramètres cinétiques calculés (n , E_a , k_0), après avoir considéré la combinaison des équations, correspondent au transfert de matière en phase liquide, à la réaction chimique et au transfert de matière en phase solide comme étape de contrôle de la vitesse, respectivement :

$$1 - (1 - X_i)^{2/3} = K_{pro} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) * [H_3O^+]^n * t_{pro} \quad (4.3)$$

$$1 - (1 - X_i)^{1/3} = K_{pro} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) * [H_3O^+]^n * t_{pro} \quad (4.4)$$

$$1 - 3 * (1 - X_i)^{2/3} + 2 * (1 - X_i) = K_{pro} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) * [H_3O^+]^n * t_{pro} \quad (4.5)$$

L'équation cinétique suivante a été utilisée pour la dissolution de la K-jarosite en milieu H_2SO_4 obtenue à partir des résultats de la période d'induction pour le fer :

$$\frac{1}{t_{ind}} = 1,29 \times 10^{16} e^{-\frac{114,85}{RT}} [H_3O^+]^{-1,12} \quad (4.6)$$

Les équations cinétiques de l'étape de conversion progressive correspondant à la décomposition de la K-jarosite en H_3O^+ sont les suivantes :

$$1 - (1 - X_i)^{2/3} = 2,11 \times 10^9 e^{-\frac{76,57}{RT}} [H_3O^+]^{0,25} * t_{pro} \quad (4.7)$$

$$1 - (1 - X_i)^{1/3} = 2,11 \times 10^9 e^{-\frac{76,57}{RT}} [H_3O^+]^{0,25} * t_{pro} \quad (4.8)$$

$$1 - 3 * (1 - X_i)^{2/3} + 2 * (1 - X_i) = 2,11 \times 10^9 e^{-\frac{76,57}{RT}} [H_3O^+]^{0,25} * t_{pro} \quad (4.9)$$

Compte tenu du temps nécessaire à la décomposition complète, comme la somme des étapes cinétiques individuelles (périodes d'induction et de conversion progressive), la nouvelle expression générale peut être utilisée pour déterminer le temps nécessaire à une conversion spécifique de K-jarosite en milieu H_2SO_4 . L'équation générale pour chaque étape de contrôle, correspondant au transfert de matière en phase liquide, à la réaction chimique et au transfert de matière en phase solide, est respectivement :

$$t_{H_2SO_4} = \frac{1}{1,29 \times 10^{16} e^{-\frac{114,85}{RT}} [H_3O^+]^{-1,12}} + \frac{1 - (1 - X_{Fe})^{2/3}}{2,11 \times 10^9 e^{-\frac{76,57}{RT}} [H_3O^+]^{0,25}} \quad (4.10)$$

$$t_{H_2SO_4} = \frac{1}{1,29 \times 10^{16} e^{-\frac{114,85}{RT}} [H_3O^+]^{-1,12}} + \frac{1 - (1 - X_{Fe})^{1/3}}{2,11 \times 10^9 e^{-\frac{76,57}{RT}} [H_3O^+]^{0,25}} \quad (4.11)$$

$$t_{H_2SO_4} = \frac{1}{1,29 \times 10^{16} e^{-\frac{114,85}{RT}} [H_3O^+]^{-1,12}} + \frac{1 - 3 * (1 - X_i)^{2/3} + 2 * (1 - X_i)}{2,11 \times 10^9 e^{-\frac{76,57}{RT}} [H_3O^+]^{0,25}} \quad (4.12)$$

Dans la figure 4.19, le modèle cinétique du cœur rétrécissant (équations 4.10, 4.11 et 4.12) et les données expérimentales sont comparés. Le modèle présente un bon ajustement à des températures élevées et ambiante à pH 1 et à température ambiante à pH 2, prédisant avec précision la conversion croissante du fer ferrique et le temps de dissolution de cet élément dans des conditions de pH et de température spécifiques.

Il y a plusieurs raisons pour lesquelles il y a des limites à ce modèle dans ces conditions. Une limitation est liée à l'utilisation de H_2SO_4 pour libérer H_3O^+ . Contrairement à l' HCl , cet acide présente un comportement plus faible en raison de sa seconde dissociation. Une autre limitation est que, dans les conditions étudiées, il y a un changement dans l'étape de contrôle de la dissolution. Il existe des différences entre les vitesses de dissolution observées dans des conditions extrêmes et intermédiaires, principalement parce que dans des conditions intermédiaires, le transfert de matière dans la couche solide résiduelle contrôle le procédé.

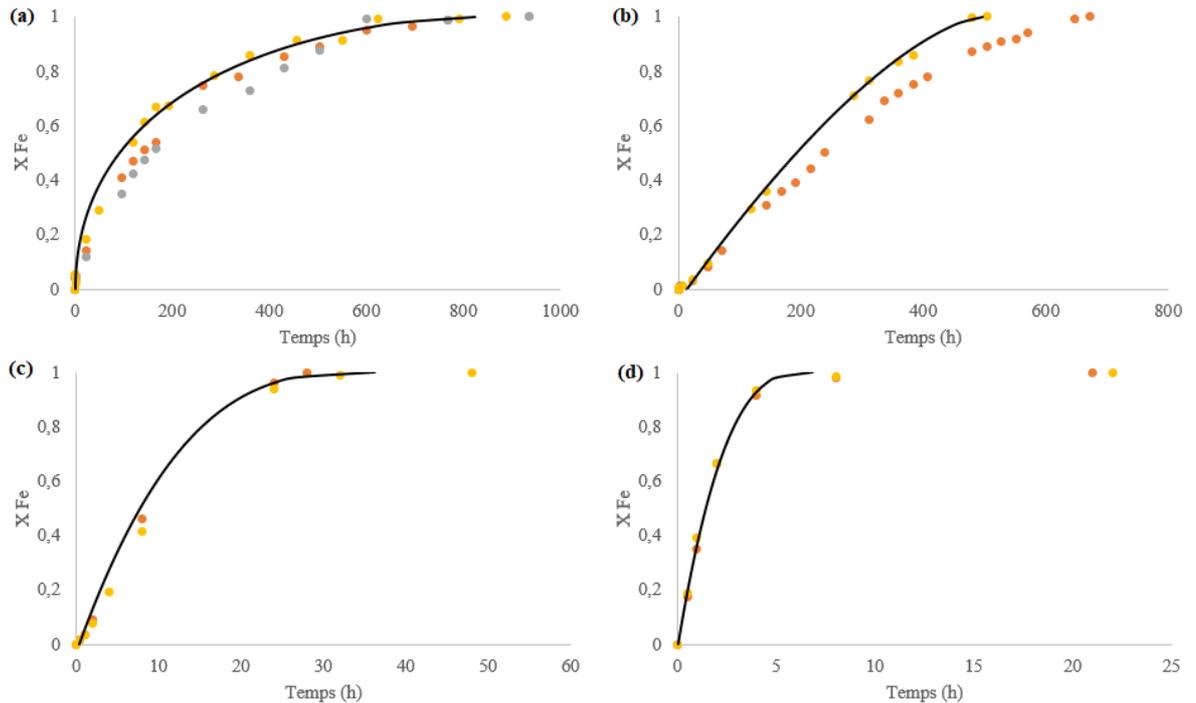


Figure 4.19. Comparaison de la prédiction SCKM avec des données expérimentales. a) 23 °C et pH 2, b) 23 °C et pH 1, c) 50 °C et pH 1, d) 70 °C et pH 1. (Ligne noire – modèle ; cercles colorés - données expérimentales, inclus répétitions).

4.4. Conclusions

La première partie de ce chapitre a été consacrée à expliquer le but de cette étude. Ensuite, la démarche expérimentale utilisée pour répondre aux objectifs établis au début de l'étude a été décrite. La K-jarosite a été synthétisée, et plusieurs méthodes analytiques, y compris la digestion acide analysée sur l'ICP-OES, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse de surface (BET) et la diffraction des rayons X (DRX), ont été utilisées pour vérifier la phase solide précipitée. Les résultats indiquent que l'échantillon était principalement constitué de K-jarosite avec une faible teneur en ions hydronium substitués dans le site A. La vitesse de dissolution de la K-jarosite a ensuite été étudiée jusqu'à atteindre l'état d'équilibre en milieu acide sulfurique à pH 2 et 1, à température ambiante, et à différents rapports solide/liquide (0,4 et 1 g/kg). Des expériences supplémentaires ont également été menées à des températures plus élevées (50 et 70 °C) pour évaluer l'effet de la température sur la cinétique de dissolution.

Les résultats ont révélé que, pour les deux valeurs de pH à température ambiante (23 °C), la concentration initiale n'influait pas de manière significative la dissolution de la K-jarosite, mais plutôt le pH était le facteur principal diminuant le temps nécessaire pour atteindre

l'équilibre. À pH 2, la dissolution de la K-jarosite n'est pas stœchiométrique sur une période de 45 jours jusqu'à l'arrivée à l'équilibre, avec une dissolution sélective de K^+ par rapport à Fe^{3+} pendant les premières heures. Ensuite, la libération de fer ferrique accélère augmentant la cinétique au cours du temps. À pH 1, la dissolution était complète, stœchiométrique et plus rapide qu'à pH 2. Ces résultats ont des implications pour la gestion des milieux naturels contenant de la jarosite, tels que le drainage minier acide ou les sols sulfatés acides. Afin d'éviter la présence de K-jarosite, il est recommandé de diminuer le pH, alors que pour éviter la dissolution et retarder la libération d'éléments potentiellement nocifs dans l'environnement, un pH et une température ambiante plus élevés permettraient la maintenance de la jarosite sous forme solide.

À température ambiante et pH 2, seulement les produits aqueux sont libérés lors de la dissolution. Cependant, à des températures plus élevées (50 et 70 °C), les expériences ont entraîné la réprécipitation d'une phase solide de fer ferrique sur les surfaces des grains de jarosite, des pics différents de ceux de la K-jarosite n'ont pas été identifiés, et n'ont pas résorbé les ions potassium. Ces revêtements de surface sont probablement responsables de l'inhibition de la dissolution ultérieure de la jarosite. D'autres investigations sont nécessaires pour comprendre l'évolution de ces précipitations dans le temps à des températures plus élevées.

Les taux de dissolution ont été calculés à l'aide de trois modèles différents. Les résultats ont montré que la température la plus élevée et le pH le plus bas donnaient le taux le plus élevé. Alors que le DVKM et le NWKM ont fourni un bon aperçu de l'effet des variables d'une manière facilement représentable, ils n'ont pas fourni d'informations supplémentaires ou une corrélation générale pour prédire les courbes cinétiques. Le SCKM était mieux adapté pour ajuster les données à des températures plus élevées et à pH 1, où la réaction chimique était l'étape de contrôle. À pH 2 et pH 1, à température ambiante (23 °C), le transfert de matière en phase solide et liquide, respectivement, a prédominé, ce qui a rendu plus difficile l'ajustement des données, car le comportement de dissolution a changé, et il est possible que plus d'une étape de contrôle pourrait être présente pendant le procédé de dissolution.

Chapitre 5. Résultats expérimentaux de la précipitation de la K-jarosite

5.1. Introduction

Dans le chapitre 2, il a été souligné que les procédés de dissolution et précipitation peuvent être utilisés pour étudier l'équilibre des systèmes solide-liquide. Cependant, le procédé de dissolution est souvent privilégié, car il est plus facile à contrôler. De plus, le temps pour atteindre l'équilibre n'est pas fortement affectée par le taux de saturation du milieu. En revanche, l'étude par précipitation se révèle complexe en raison de l'effet du taux de saturation initial sur le système, et même des changements de ce taux pendant le déroulement du procédé. Cette complexité est d'autant plus prononcée lorsque différentes étapes et mécanismes de précipitation sont impliqués.

Dans ce dernier chapitre de la thèse, le comportement cinétique de la précipitation de la K-jarosite a été étudié. Bien que la littérature ait déjà fourni quelques études, parfois divergentes, sur la dissolution à température ambiante, les résultats cinétiques de précipitation à température ambiante demeurent rares, comme c'est rapporté dans le chapitre 3. En effet, la précipitation des composés jarosites a été négligée à des températures inférieures à 70 °C, où les réactions sont plus lentes.

Ainsi, dans ce chapitre la précipitation de la K-jarosite a été étudiée en suivant la précipitation du Fe^{3+} , car il est le principal responsable de la formation de la structure des composés jarosites. Tout d'abord, l'effet de la concentration des réactifs à température ambiante, ainsi que l'effet du pH, directement lié à la concentration de ces réactifs dans la phase aqueuse, a été étudié. À cet effet, les concentrations de réactifs suggérées par Driscoll et Leinze (2005) pour la synthèse de la jarosite à haute température ont été utilisées comme point de départ. L'impact de l'agitation (200 et 600 rpm) et de l'ensemencement (sans ensemencement ou avec 5 g de K-jarosite/kg de solution) ont également été examinés. De plus, l'influence de la température (35, 50 et 70 °C), toujours inférieure aux températures généralement utilisées dans les expériences de précipitation menées dans la littérature, a été investiguée. En outre, les solides synthétisés obtenus après la précipitation ont été caractérisés à l'aide de la diffraction aux rayons X et des images de microscopie électronique à balayage.

Les principaux objectifs de cette étude cinétique sont de déterminer l'effet des paramètres mentionnés et leur influence sur le solide formé, de découvrir les mécanismes de formation de la K-jarosite dans ces conditions, et d'utiliser un modèle pour représenter mathématiquement ces données expérimentales. Tout comme dans le chapitre 4, ces données sont essentielles pour l'industrie hydrométallurgique, car elles permettent la compréhension de la formation de la

jarosite dans les procédés industriels se déroulant à des températures plus proches de la température ambiante. Elles sont également d'une grande pertinence pour les géochimistes, car elles leur permettent de prédire l'apparition de la jarosite dans la nature. Par ailleurs, ces résultats sont importants pour l'utilisation de la précipitation de la jarosite en tant que matériau piégeant d'autres ions, permettant ainsi de remédier des effluents contaminés par des métaux lourds, ou comme moyen de récupérer des métaux à forte valeur ajoutée. Ces métaux pourraient ensuite être dissous et récupérés dans un environnement mieux contrôlé.

5.2. Matériaux et méthodes

5.2.1 Réactifs et solvants

Le sulfate de fer III hydraté ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pureté 97 %) et l'hydroxyde de potassium (KOH, pureté $\geq 85\%$) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich et utilisés pour la synthèse de la K-jarosite. Toutes les expériences ont été menées dans de l'eau ultrapure ($18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). Les solutions étalon de Fe^{3+} et K^+ utilisées pour la courbe d'étalonnage de l'ICP ont été achetées chez Plama CAL SCP Science. Ces solutions présentaient une concentration de 1003 mg/L et une masse volumique de 1,02 g/mL. La courbe d'étalonnage du soufre a été tracée à l'aide du réactif sulfate de potassium (ReagentPlus, pureté $\geq 99\%$) acheté chez Sigma-Aldrich. L'acide nitrique à 30% a été utilisé pour la dilution des solutions dans les analyses ICP, a été acheté chez Chem-lab.

5.2.2. Le pilote expérimental

Pour suivre la précipitation de la K-jarosite, les expériences ont été réalisées à l'aide d'un dispositif expérimental conçu au LaTEP (Fig. 5.1). Ce dispositif se compose d'un cryothermostat Lauda Proline RP855 avec un module de contrôle Command (C), capable de fonctionner dans une plage de température allant de -55 à 200 °C. Ce bain thermostaté utilisé est relié à un bac d'eau, permettant ainsi la circulation de l'eau et le contrôle de la température dans ce bac.

À l'intérieure du bac d'eau, une grille a été mise en place pour positionner six bouteilles de manière à les séparer et à les disposer correctement pour l'agitation. Ces bouteilles de 0,5 L sont agitées à l'aide d'un agitateur magnétique numérique à 6 positions de VELP Scientifica, capable de tourner de 80 à 1500 tours/min, avec des barreaux d'agitation magnétiques en PTFE (Annexe A.5.1). Le débit d'entrée et de sortie d'eau dans le bac était contrôlé par des vannes qui ont été installées, afin de maintenir un niveau constant et suffisant d'eau dans le bac.

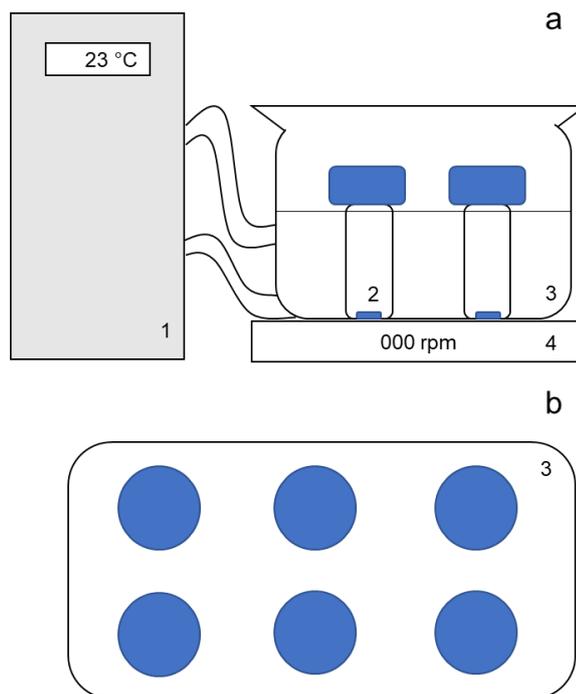


Figure 5.1. Schéma du dispositif expérimental conçu. a) Vue de face : 1. Bain cryothermostat (Lauda Proline RP855); 2. Bouteilles en verre ; 3. Bac d'eau ; 4. Agitateur multi-positions (VELP Scientifica); b) Vue supérieure du bac d'eau.

Pendant les expériences, la température à l'intérieur des bouteilles était surveillée à l'aide d'un thermomètre lors des prélèvements. L'erreur de la température variait en fonction de la température de réglage. Plus la température était élevée, plus la déviation de la température souhaitée était grande. Cependant, la différence maximale affichée était de $\pm 0,5$ °C. Pour les températures plus élevées (50 et 70 °C), le bac d'eau a été couvert pour éviter ainsi l'évaporation de l'eau présente dans le bac, ce qui aurait pu perturber le système.

Des tests préliminaires ont été réalisés pour la mise au point de ce dispositif et le protocole à suivre pendant les manipulations.

5.2.3. Choix des réactifs

Avant le début des expériences, un raisonnement concernant le choix des réactifs pour l'étude des précipitations a été effectué en se basant sur la littérature. Selon celle-ci, pour obtenir la potassium jarosite, il est nécessaire de disposer de potassium, de fer ferrique et de sulfate en phase aqueuse, avec un pH d'environ 2. Plusieurs réactifs peuvent être utilisés pour mettre ces ions en solution, et ils ont été employés dans différentes méthodes de synthèse de la K-jarosite précédemment décrites dans la littérature. Certaines contraintes ont été imposées pour le choix de ces réactifs dans cette étude :

- Les réactifs doivent contenir dans leurs structures exclusivement du Fe^{3+} , K^+ , SO_4^{2-} et H^+/OH^- , afin d'éviter l'influence d'autres ions sur la précipitation (par exemple, il convient d'éviter le FeCl_3 pour éviter les ions Cl^-) ;
- Après le mélange des solutions, le pH doit se situer entre pH 1 et 3 pour favoriser la formation de la K-jarosite plutôt que d'autres phases minérales ;
- Ne pas utiliser des réactifs fournissant les mêmes ions afin de prévenir l'effet de l'ion commun. Par exemple, il convient d'éviter l'usage de K_2SO_4 si l'on utilise déjà du sulfate de fer (III), pour éviter l'introduction supplémentaire de SO_4^{2-} en solution. De plus, le K_2SO_4 est moins basique que le KOH et pour maintenir le pH dans la plage souhaitée, l'ajout d'une autre base serait nécessaire, introduisant aussi d'autres ions.

Donc, le choix des réactifs s'est porté sur l'utilisation de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et KOH, qui ont été déjà utilisés par d'autres chercheurs, notamment Driscoll et Leinze (2005).

Des solutions monoéталons de Fe^{3+} et K^+ , ainsi que du solide K_2SO_4 , ont été utilisées pour tracer les courbes de calibration dans l'ICP-OES (voir annexe A.5.2). Ceci avait pour but de mesurer les concentrations initiales des réactifs et l'évolution de la concentration de fer ferrique au cours de la précipitation. Les fractions massiques des éléments Fe^{3+} , K^+ et SO_4^{2-} dans les solides réactifs ont été calculées à partir des courbes d'étalonnage et étaient, respectivement, de $0,199 \pm 0,003$; $0,667 \pm 0,009$ et $0,171 \pm 0,002$. Les écarts sont calculés à partir de la répétition des mesures pour trois échantillons différents (triplicata).

5.2.4. Choix du protocole de mélange des réactifs

La manière dont les réactifs sont mélangés peut avoir une influence sur les réactions chimiques ainsi que sur la cinétique des réactions. Elle peut impacter le taux de collision des réactifs, l'homogénéité des réactifs dans le milieu réactionnel évitant la formation de zones présentant des concentrations différentes, ce qui pourrait entraîner des taux de réactions distincts, ainsi que le transfert de matière si les réactifs se trouvent dans des phases différentes.

Par conséquent, des tests préliminaires ont été réalisés pour déterminer quel type de protocole de mélange serait utilisé pour les expériences de précipitation de la K-jarosite. Deux types de protocoles de mélange de réactifs ont été considérés.

Le premier est basé sur le type de mélange utilisé lors de l'étude de la formation des composés jarosite à température ambiante menée par Kim et al. (2018). Dans ce protocole, tout d'abord, le KOH était ajouté dans une quantité d'eau, ensuite du sulfate de fer hydraté en phase solide était incorporé à cette solution basique d'hydroxyde de potassium. La deuxième méthode est basée sur des études de précipitation de minerais sulfatés. Par exemple, lors de l'étude de précipitation du sulfate de baryum, Banks et al. (2014) ont préparé deux solutions aqueuses des réactifs, l'une contenant du chlorure de baryum et l'autre du sulfate de sodium. Par la suite, ces solutions sont amenées à la température souhaitée avant d'être mélangées.

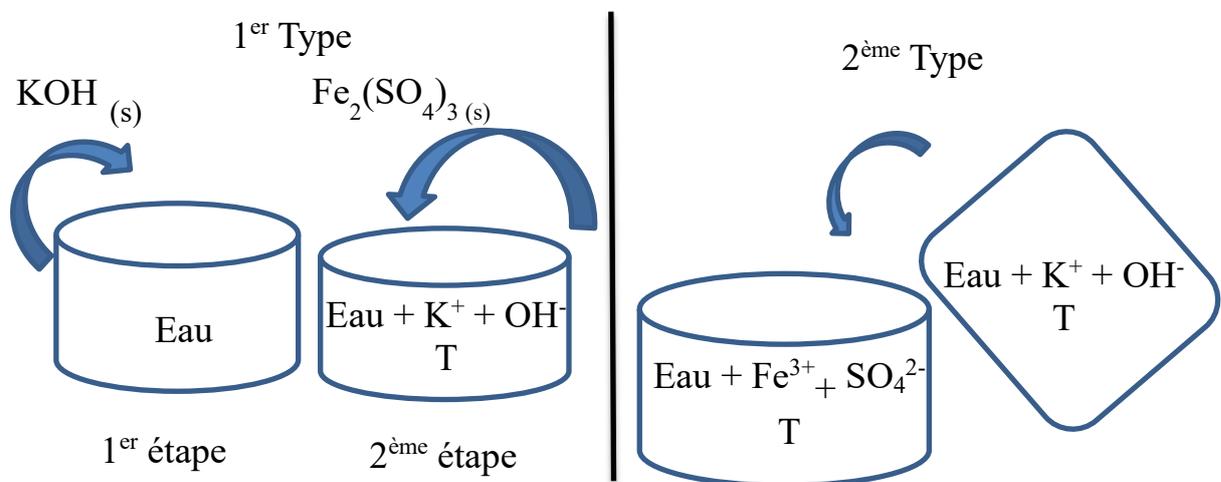


Figure 5.2. Types de protocole de mélange des réactifs.

Les différentes concentrations de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et KOH ont aussi été sélectionnées en se basant sur les concentrations utilisées dans la méthode de synthèse de Driscoll et Leinze (2005). Bien que le premier type ait déjà été étudié par Kim et al. (2018), le choix s'est porté sur le deuxième type de protocole de mélange. Cela est dû au fait que, lors des tests préliminaires, la variation de la quantité de fer précipité entre les deux types de protocole n'a été que de moins de 5%. De plus, le fait que le deuxième type ne nécessite pas du changement du sulfate de fer ferrique en phase solide à phase liquide a été un facteur prépondérant dans notre décision.

5.2.5. Démarche expérimentale

L'approche mise en œuvre pour conduire les expériences prend en compte les étapes suivantes ci-dessous (Königsberger, 2019) :

- Une bonne agitation permettant le contact entre les deux phases (solide et liquide), mettant ainsi le solide synthétisé en suspension et assurant l'homogénéité des concentrations dans tout le volume de la solution ;

- b) Le contrôle précis de la température est effectué pour limiter les grands changements de température, car la température est l'un des facteurs ayant le plus d'influence sur la thermodynamique de l'équilibre. Contrairement à la pression qui, pour les équilibres solide-liquide, a moins d'influence à des valeurs faibles ;
- c) La confirmation de l'atteinte de l'équilibre entre les phases : pour cela, le suivi des concentrations jusqu'à un état de quasi-équilibre est nécessaire ;
- d) Le filtrage de la phase solide en solution doit comprendre des filtres de petites tailles de pores, tels que 0,2 μm , et doit être compatible chimiquement avec la solution filtrée ;
- e) Cette filtration, ainsi que l'échantillonnage, doivent être réalisés à la même température d'équilibre, ensuite dilués pour éviter la précipitation du solide lors du refroidissement à la température ambiante et pendant le stockage avant les analyses de la phase liquide ;
- j) Les échantillons doivent être analysés avec une méthode analytique correspondante aux éléments choisis et assurant la précision nécessaire pour quantifier ces éléments ;
- f) Le solide restant doit être séparé de la phase liquide, séché et analysé par des méthodes d'identification des phases solides afin de garantir que la formation d'une autre phase n'a pas eu lieu pendant la réaction en phase liquide ;
- g) Le matériau des bouteilles ne doit pas réagir avec les composants étudiés, évitant ainsi la contamination de la phase aqueuse ;
- h) Une vidange et un nettoyage appropriés des bouteilles doivent être réalisées entre les expériences afin d'éviter toute contamination des phases aqueuses.

Par conséquent, et tenant en compte ces précautions nécessaires pour mener cette étude, des expériences de précipitation ont été réalisées dans différentes conditions opératoires, dans le but de déterminer les taux de précipitation de la K-jarosite en utilisant le fer comme élément de suivi au fil du temps. Tout d'abord, les expériences ont été menées à température ambiante (23 °C) avec les rapports de concentration molaire de K/Fe suivants : 1,78 ; 1,55 ; 1,16 ; 1,11. Ces rapports de concentration conduisaient à des valeurs de pH de, respectivement, 2,4 ; 2,3 ; 2,0 et 2,0. Les deux solutions (KOH et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ont été préparées selon la concentration souhaitée dans le mélange final. Ensuite, ces deux solutions ont été portées à la température de réaction souhaitée et une fois que la température a été atteinte, les deux solutions ont été mélangées. Pour chaque expérience à température ambiante, des bouteilles ont été utilisées et les solutions ont été agitées à 600 tr/min avec des barreaux magnétiques en PTFE. Les réactions ont été effectuées en duplicata, ce qui a donné trois conditions de réaction pour chaque lancement d'expérience. Après l'étude de l'effet des concentrations sur la cinétique de

précipitation de la K-jarosite, l'effet de l'agitation avec une agitation plus faible (200 rpm) a été examiné pour deux rapport de concentration molaire initiale de K/Fe (1,55 et 1,11), dans le but de les comparer aux résultats obtenus à 600 rpm.

Finalement, l'effet de l'ensemencement sur la cinétique de précipitation a également été étudié en ajoutant 5 g de K-jarosite/kg de solution au début de la réaction de précipitation. Cette K-jarosite utilisée est la même que celle synthétisée dans le chapitre 4. La poudre de la K-jarosite synthétisée a été introduite dans la solution après une minute de mélange des deux solutions. Pour cette série d'expériences, la température a été maintenue à $23 \pm 0,5$ °C, grâce au bain thermostaté relié au bac d'eau.

Des expériences à des températures plus élevées (35, 50 et 70 °C) ont également été menées afin de déterminer la dépendance avec la température des réactions de précipitation pour les rapports de K/Fe de 1,55 et 1,11. De plus, dans ces expériences l'agitation a été maintenue à une vitesse de 600 tr/min.

Le protocole suivi a été le suivant : une fois la température a été atteinte et que les deux solutions sont mélangées, le premier échantillon témoin a été prélevé et considéré comme le point de départ de la réaction, à 0,01 s. Par la suite, des prélèvements de la solution (0,3 mL) ont été effectués au cours du temps à l'aide de seringues jetables. La fréquence d'échantillonnage a été choisie en fonction du comportement de vitesse propre à chaque expérience. Après le début de la précipitation, des aliquotes ont d'abord été prélevées à 30 minutes de réaction, suivies de prélèvements toutes les 1 ou 2 heures. Dans les jours suivants, des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps croissants jusqu'à atteindre un état de quasi-équilibre. Cet état de quasi-équilibre a été déterminé dans le cadre d'un ensemble d'expériences préliminaires, correspondant à une période de 15 jours. Les échantillons de suspension de K-jarosite ont été filtrés à l'aide de filtres-seringues en PTFE de $0,2 \mu\text{m}$ pour éliminer les résidus solides. Une fois prélevés et filtrés, 0,1 g d'échantillon ont été ajoutés à 18 g de HNO_3 2% pour dilution et pour arrêter toute réaction pouvant se produire avant l'analyse par ICP-OES. Les concentrations rapportées ici sont la moyenne des analyses en triplicata effectuées par ICP-OES et sont exprimées en mg/kg de solution. L'erreur associée à la mesure a été calculée par le logiciel et s'est toujours avérée inférieure à 1% pour la raie associée à la mesure.

Chaque condition à chaque température a été choisie pour être reproduite deux fois, et l'écart-type du taux rapporté indique une bonne reproductibilité des expériences. Les concentrations

dans les bouteilles n'ont pas été ajustées après l'échantillonnage puisque le milieu réactionnel était continuellement mélangé et la K-jarosite était constamment en suspension dans la solution ; par conséquent, le rapport K-jarosite/eau dans les flacons est resté inchangé au cours de l'expérience.

Le pH de la solution a été laissé évoluer au cours de l'expérience. Tout au long de l'expérience, le pH était contrôlé à l'aide de la sonde d'un titrateur analytique TitroLine® 7800, SI Analytics®. La plage de température d'utilisation de cet appareil s'étend de -5 à 105 °C, et sa gamme de pH couvre de 0 à 14 avec précision de $\pm 0,001$.

Les analyses DRX ont été réalisées systématiquement après chaque expérience de précipitation. En revanche, les analyses MEB ont été effectuées uniquement pour les expériences où la température a varié, pour les deux rapports de concentration molaire K/Fe (1,55 et 1,11), soit un de total huit expériences.

5.2.6. Caractérisation de la phase aqueuse

Les mesures de la solubilité de la K-jarosite au cours du temps sont établies à partir des concentrations mesurées de fer dans la solution aqueuse après le mélange des solutions. Ces mesures sont réalisées à une température constante pendant une période de 15 jours d'expérience. Tout comme dans le chapitre précédent, la méthode d'analyse utilisée dans cette étude est l'ICP-OES, car l'équipement requis est disponible au sein du laboratoire. L'ICP utilisé est l'équipement Thermoscientific iCAP65000 Duo. Les conditions instrumentales pour l'ICP-OES étaient les suivantes : puissance RF, 1300 W ; débit de gaz plasma argon de 15 L/min ; débit de gaz argon du nébuliseur de 0,65 L/min ; débit de gaz argon auxiliaire de 0,5 L/min.

Il est nécessaire de souligner à nouveau que l'intégralité de l'étude a été menée en utilisant des concentrations massiques, dans le but d'éviter toute influence de la température ainsi que les imprécisions liées à l'utilisation de verrerie de laboratoire. Les sources d'erreurs dans cette étude proviennent alors des erreurs humaines, des erreurs de l'équipement d'analyse et de la balance (Denver Instrument, $\pm 0,1$ mg) utilisée pour mesurer les masses. La méthode directe d'analyse quantitative par ICP implique la préparation d'une série de dilutions d'étalons ayant des compositions proches de la concentration de l'analyte (Annexe A.5.2).

5.2.7. Caractérisation de la K-jarosite précipitée

À la fin de chaque précipitation, la solution a été décantée, et le solide est rincé avec de l'eau ultrapure. Les solides résiduels ont ensuite été séchés à 110 °C pendant 24 h, jusqu'à ce que leur masse soit constante. Ensuite, le précipité a été broyé, puis tamisé à l'aide de tamis Tyler < 100 µm acheté chez VWR, et les particules de taille inférieure à 100 µm ont été sélectionnées pour les analyses au MEB et au DRX.

Les précipités de K-jarosite ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Bruker D2 Phaser dans le but de vérifier la formation d'une seule phase solide de K-jarosite. Le diffractomètre fonctionnait avec une source de rayons X K α en cuivre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), à une tension de 30 kV et un courant de 10 mA. Les scans ont été effectués de 5 à 90 degrés, avec un pas de 0,02 degrés, un temps de séjour de 0,2 s et une rotation de l'échantillon à 30 tr/min. L'identification du minerai à partir des pics de Bragg et la manipulation des spectres de diffraction à rayon X ont été réalisées grâce au logiciel DIFFRAC.EVA.

La largeur à mi-hauteur (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) correspond à la différence entre les deux valeurs lorsque la variable dépendante est égale à la moitié de sa valeur maximale (située à mi-chemin entre la ligne de fond et le sommet du pic). La FWHM peut être calculée à partir de l'équation 5.1 et est illustrée dans la figure 5.3.

$$FWHM = x_2 - x_1 \text{ à } \frac{f_{max}}{2} \quad (5.1)$$

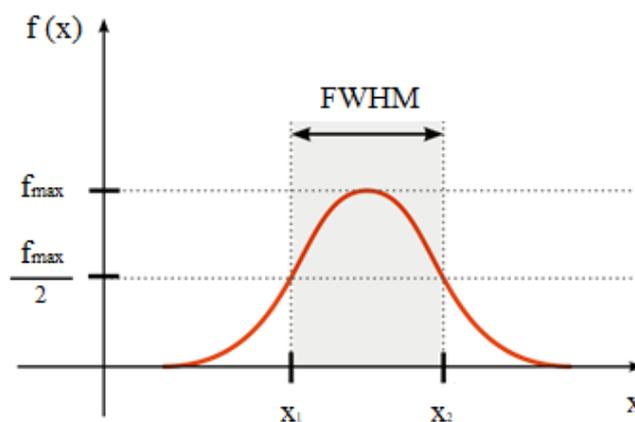


Figure 5.3. Largeur à mi-hauteur (FWHM).

La largeur à mi-hauteur du pic, a été calculée à partir du pic à 17,5° du diffractogramme de rayon X pour chacun des échantillons analysés. Ce pic a été choisi car il présente le plus grand pic sans chevauchement. La taille des cristallites est déterminée par la formule de Scherrer

(Scherrer, 1918), qui établit une relation entre la largeur des pics de diffraction et la taille des cristallites (Éq. 5.2).

$$t_{cristallite} = \frac{k \times \lambda}{\cos \theta \times rad (FWHM)} \quad (5.2)$$

Où k représente le facteur de forme ayant une valeur de 0,9, λ est la longueur d'onde des rayons X et θ est l'angle associé au pic étudié.

La morphologie des solides a été examinée au microscope électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un Thermofisher FEG Apreo 2S fonctionnant à 2,0 kV et courant à 6,3 mA. Avant l'analyse, les échantillons ont été montés sur du ruban de carbone et recouverts d'une couche de platine de 4 nm pour améliorer leur conductivité. Cette étape permet l'échantillon de réémettre les électrons qu'il reçoit, lesquels sont ensuite captés par un détecteur dans le but de reconstituer et améliorer l'imagerie produite par le MEB. Cette analyse permet d'évaluer l'homogénéité du solide après la précipitation et sa morphologie. De cette manière, les informations issues de l'imagerie pourraient expliquer les événements se produisant à la surface du solide.

5.3. Résultats

La concentration initiale des réactifs influence le taux de nucléation, qui correspond à la formation des petites particules solides (nuclei), qui se développent pour former le précipité final. Une concentration plus élevée des réactifs entraîne une augmentation du nombre de sites de nucléation et une précipitation plus rapide.

5.3.1. Étapes de précipitation de la K-jarosite

D'après les expériences menées dans ce chapitre (Annexe A.5.3), la précipitation de la K-jarosite dans les conditions d'étude a présenté trois étapes principales pendant le procédé : la nucléation instantanée, la dissolution et la reprécipitation.

5.3.1.1. Nucléation Instantanée

À partir de l'expérience réalisée en tenant en compte des rapports de mélange utilisés par Driscoll et Leinze (2005), mais à température ambiante, une formation instantanée d'une phase solide a été observé, comme illustré dans la figure 5.4. Cette formation instantanée d'une phase solide se produit lors du mélange entre la solution d'hydroxyde de potassium et sulfate de fer III. Lorsqu'un échantillon est prélevé après le mélange des réactifs, la concentration de fer est mesurée et une diminution de la quantité de fer dans la phase aqueuse est observée. Cette

diminution de masse de Fe^{3+} en phase liquide est liée à la formation de cette phase solide. La formation de cette phase est considérée comme une nucléation homogène spontanée avec la formation des noyaux ce qui indique qu'une forte sursaturation se produit lors du mélange. La nucléation est un phénomène largement étudié, cependant, la détermination du taux demeure un défi.

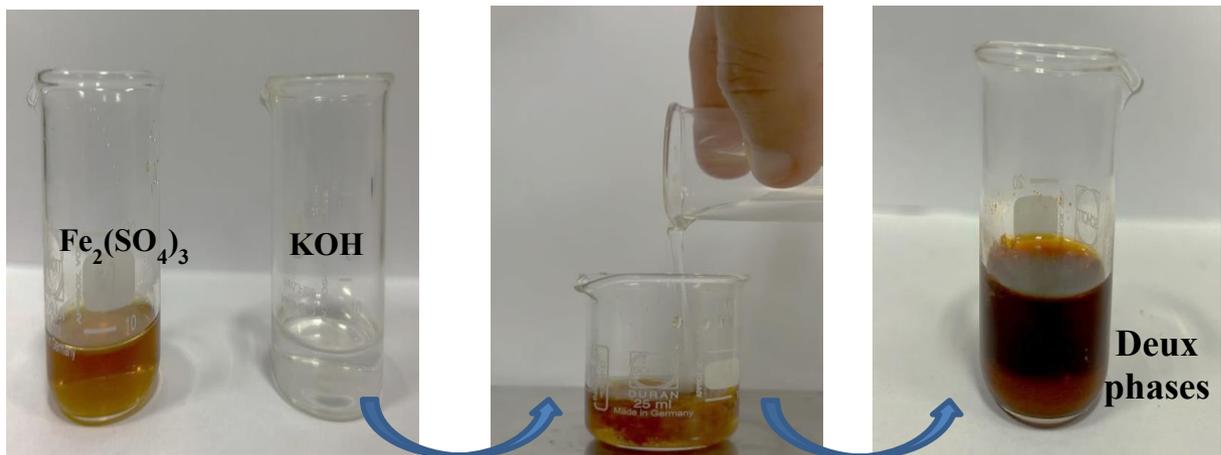


Figure 5.4. Étape de nucléation instantanée.

Malgré l'absence des analyses solides pendant les précipitations, il est possible d'affirmer que le précipité formé lors du mélange des deux phases aqueuses est une phase solide amorphe, conformément à la littérature Kim (2018).

5.3.1.2. Dissolution

Après la première étape de nucléation instantanée, au cours de laquelle une phase solide se forme par précipitation, la concentration en ions de fer a continué à être suivie.

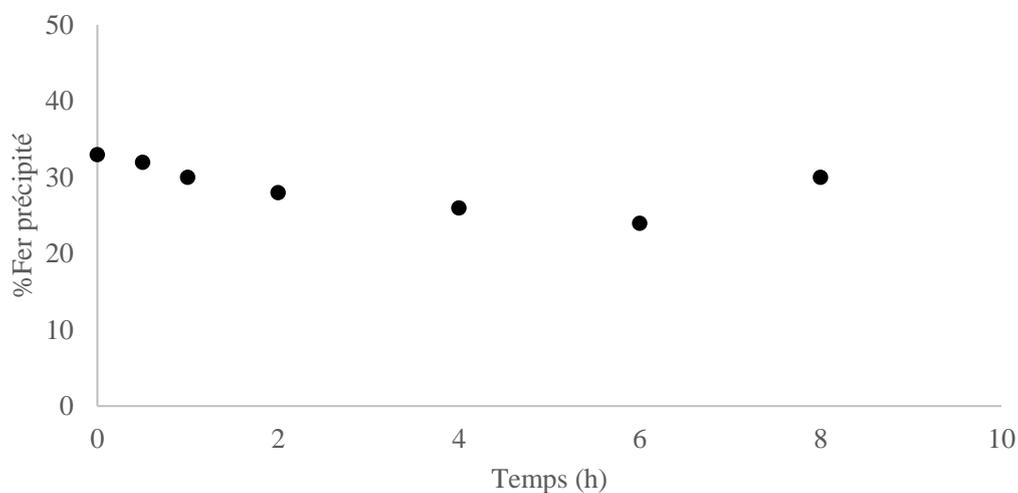


Figure 5.5. Étape de dissolution.

Il a été observé une légère augmentation de fer dans la phase aqueuse au cours du temps, comme illustré dans la figure 5.5.

5.3.1.3. Reprécipitation

La dissolution de cette phase solide se poursuit jusqu'à un moment où la reprécipitation de fer reprend. Cette diminution de la concentration en fer dans la phase aqueuse s'accélère à nouveau après cette période de dissolution. Cependant, lorsque l'équilibre thermodynamique se rapproche, la cinétique de précipitation ralentit. Pendant cette réaction, il y a un changement de couleur, passant d'un rouge vers le marron jusqu'à une couleur jaune foncé (Figure 5.6). Ce ralentissement et l'approche à l'équilibre sont également provoqués par la libération des ions H^+ lors de la précipitation de la K-jarosite, déplaçant le pH pour une plage moins favorable pour la formation de ce solide.



Figure 5.6. Étape de reprécipitation.

Comme évoqué dans le chapitre 2, la précipitation de la K-jarosite dans ces conditions de forte sursaturation semble suivre la règle d'Ostwald. Ostwald a formulé ses observations à partir d'observations macroscopiques, affirmant que le système ne passe pas directement à la phase la plus stable, mais traverse des étapes intermédiaires dont l'énergie libre est plus proche de l'état initial (Yamashita et al., 2017). Cela implique une transformation générale à partir de deux mécanismes de contrôle compétitif, où les phases peuvent nucléer et croître. Ensuite, survient une étape où une phase métastable se dissout tandis qu'une phase stable continue de croître. Le début de cette deuxième étape se produit seulement lorsque la valeur du taux de sursaturation diminue en dessous d'un par rapport à la phase métastable, ce qui arrête la formation de cette phase et déclenche la dissolution. Le taux de croissance de la phase métastable à des faibles taux de sursaturation tend vers zéro et favorise la formation de la phase

stable. Donc, il est requis une sursaturation considérable pour que la règle d'Ostwald soit applicable.

Ce même comportement a été observé et mis en évidence par Blesa et Matijevic (1989) pour la précipitation de la goethite. Tout d'abord, le fer ferrique en phase aqueuse précipite par nucléation d'une phase solide amorphe, qui est la phase moins stable car l'énergie interfaciale requise est moins stricte. Cette phase agit comme un réservoir qui libère lentement les ions Fe^{3+} dans l'eau ou maintient la concentration de $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ constante. Ensuite, cette phase se transforme progressivement en une phase goethite stable et cristalline.

5.3.2. Effet du rapport de concentration initiale

Tout d'abord, l'effet du rapport molaire de concentration initiale de $[\text{KOH}/ \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ a été étudié en utilisant la quantité précédemment utilisée (5,6 g KOH/ 17,2 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /100 g d'eau) tel qu'indiqué par Driscoll et Leinze (2005), ce qui a conduit aux comportements rapportés dans la section précédente. Lors de la correction basée sur les mesures de concentration obtenues par ICP-OES et après transformant en base molaire, le rapport K/Fe est de 1,55. Dans ce type de mélange, l'augmentation de la quantité d'hydroxyde de potassium dans le mélange provoque une hausse du pH du mélange. Contrairement, une diminution du rapport signifie soit une augmentation de la concentration d'hydroxyde de potassium, soit une augmentation de la quantité de sulfate de fer (III). L'effet du rapport de concentration initiale a été étudié pour d'autres valeurs de rapport : une valeur plus élevée 1,78 (6,45 g KOH/ 17,2 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /100 g d'eau) ; et des valeurs plus faibles 1,16 (5,6 g KOH/ 23 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /100 g d'eau) et 1,11 (4 g KOH/ 17,2 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /100 g d'eau).

La figure 5.7 présente les courbes de précipitation pour chacun de ces rapports à température ambiante (23 °C). Il est possible d'observer que l'augmentation du rapport molaire K/Fe entraîne des vitesses de réaction plus rapides pour atteindre l'équilibre. Ce rapport influe également sur la quantité de fer précipité après 15 jours, en raison de la libération d'acidité et de la diminution du pH au cours de la réaction, ce qui ralentit le taux de réaction. Si les rapport 1,16 et 1,11, qui sont plus proches l'un de l'autre, initient la précipitation avec des niveaux de pH presque identiques, d'environ 2, la quantité de fer à la fin est aussi quasiment la même. En effet, 70% du fer présent en phase aqueuse avant le mélange a précipité après 15 jours d'expérience. Cette quantité a augmenté à 86% et 93%, lorsque le rapport a été augmenté à 1,55 et 1,78, respectivement. Cette augmentation des rapports est accompagnée de l'augmentation du pH initiale à 2,3 et 2,4, respectivement.

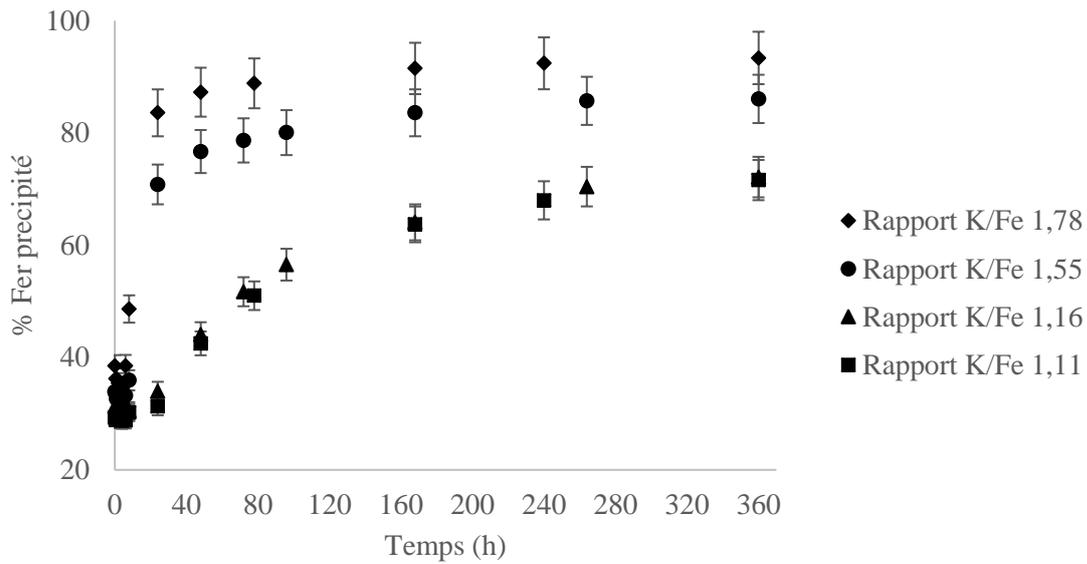


Figure 5.7. Effet du rapport de concentration initiale (K/Fe) sur les courbes de précipitation à température ambiante.

Lorsqu'on se focalise sur les premières huit heures de la figure 5.7, la figure 5.8 est obtenue. Cette figure met en évidence que l'augmentation du rapport molaire (K/Fe) entraîne une augmentation de la quantité de solide nucléé instantanément lors du mélange des réactifs.

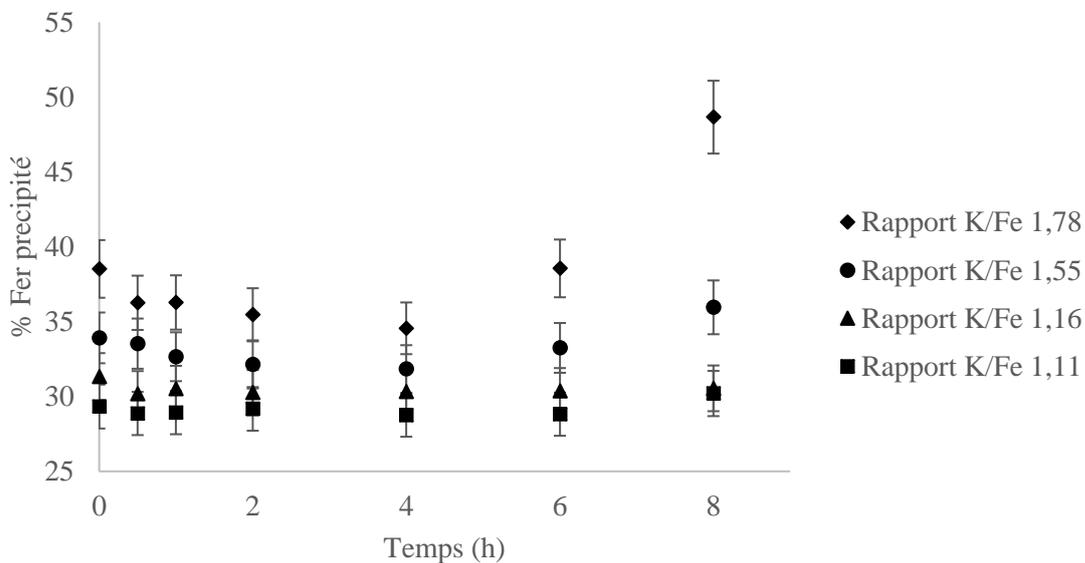


Figure 5.8. Effet du rapport de concentration initiale (K/Fe) focalisé sur les premières heures dans les courbes de précipitation à température ambiante.

Cette formation est liée à la sursaturation du système, et il est attendu que plus l'indice de sursaturation est élevé, plus la quantité de nuclei augmente. Il est également remarquable que l'augmentation du rapport réduit le temps de dissolution avant la reprécipitation de Fe^{3+} aqueux.

Pour les niveaux inférieurs du rapport de concentration molaire initiale, le temps de dissolution dure plus de 6 heures de réaction, tandis que pour les niveaux supérieurs, le temps de dissolution diminue à 4 heures.

5.3.2.1. Effet du rapport de concentration initiale sur la cristallinité

De même que pour la quantité de fer précipitée après 15 jours et la vitesse de précipitation, les données de diffraction des rayons X (DRX) révèlent que le rapport entre la quantité de potassium et de fer influence aussi la taille des cristallites. Les valeurs FWHM du pic à $17,5^\circ$ pour ces échantillons sont affichées dans le tableau 5.1. Les valeurs FWHM des échantillons ont diminué avec l'augmentation de la quantité de KOH, indiquant que les échantillons sont devenus plus cristallins ou que leur taille a augmenté. Les rapports les plus élevés (1,78 et 1,55), bien que variant légèrement selon l'écart, se situent principalement autour de 60 nm, tandis que les rapports les plus bas varient autour de 40 nm.

Tableau 5.1. Effet des concentrations initiales dans la cristallinité.

Rapp. (K/Fe)	Température (°C)	Agitation (rpm)	Ensemencé	FWHM*	Taille de Cristallite (nm) *
1,78				$0,1460 \pm 0,0194$	$58,07 \pm 7,72$
1,55	23	600	NON	$0,1343 \pm 0,0126$	$62,84 \pm 5,90$
1,16				$0,2116 \pm 0,0243$	$39,97 \pm 4,58$
1,11				$0,1887 \pm 0,0351$	$44,40 \pm 7,13$

* Valeurs avec l'écart-type pour les expériences répétées.

Les cristallites sont calculées à partir d'une distribution de tailles, car ils ne possèdent pas tous les mêmes tailles, et un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites. Donc, cette formule de Scherrer est principalement utilisée à des fins de comparaison qualitative. Néanmoins, cette analyse qualitative démontre que l'augmentation du pH au début de l'expérience améliore la cristallinité et augmente la taille moyenne des cristallites.

Les valeurs FWHM se rapprochent des dimensions des cristallites et de la cristallinité des minéraux ferriques tels que la goéthite, l'hématite et la magnétite. L'échantillon synthétisé avec

le rapport proposé par Driscoll et Leinze (2005), présentait après 15 jours une valeur moyenne de FWHM de $0,1343 \pm 0,0126$. Un autre chercheur, Kim (2018), a étudié l'évolution des solides au cours du temps pendant la précipitation de la K-jarosite en utilisant la même conditions initiale (température ambiante et Rapp. K/Fe 1,55) que celle étudiée dans cette recherche. À titre de comparaison, il a obtenu un FWHM pour la jarosite égal à 0,139 après 20 jours.

5.3.3. Effet de l'agitation

L'effet du rapport de concentration initiale montre une croissance plus proche entre les rapports 1,78 et 1,55, ainsi qu'entre les rapports 1,16 et 1,11. De cette façon, pour l'étude des autres variables de contrôle du procédé, les rapports 1,55 et 1,11 ont été choisis pour la continuation de cette recherche.

Pour l'étude de l'effet de l'agitation, une agitation plus faible de 200 rpm a été choisie pour la comparaison avec les résultats obtenus à 600 rpm à température ambiante (23 °C). Ces résultats sont affichés dans la figure 5.9.

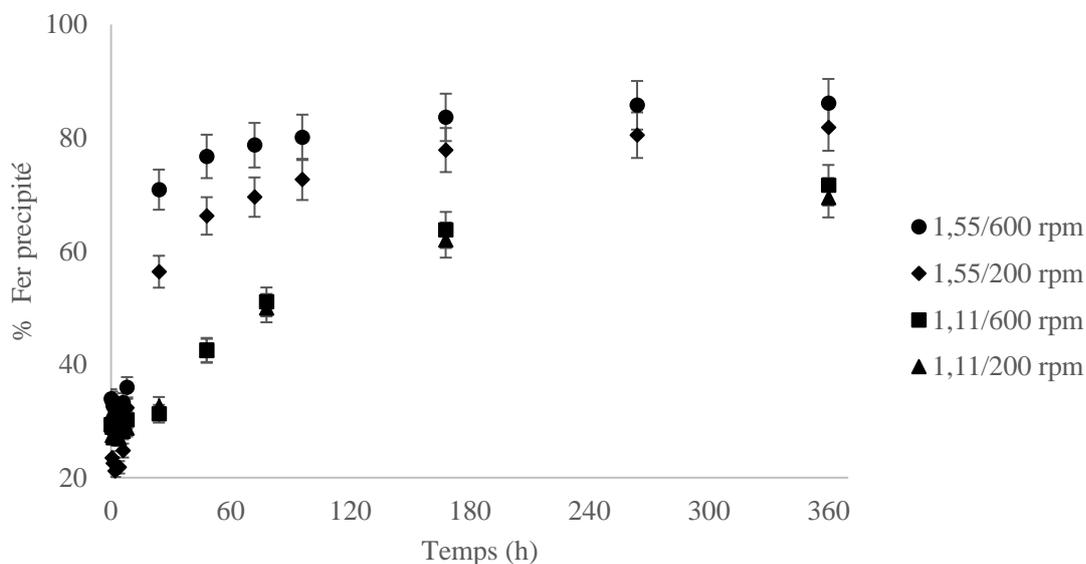


Figure 5.9. Effet de l'agitation sur les courbes de précipitation à température ambiante.

Il est observable une légère augmentation du taux de précipitation avec l'agitation, principalement pour le rapport à un niveau plus élevé (1,55). Cette augmentation pourrait être liée à une plus grande quantité de collisions entre les molécules, étant donné que ce rapport présente davantage plus de noyaux disponibles au début de la réaction. De plus, il est notable qu'après 15 jours d'expérience, la quantité de fer précipitée est similaire pour chaque rapport,

quelle que soit l'agitation utilisée. Ce comportement est attendu, car l'agitation ne doit pas modifier l'équilibre, mais plutôt agir sur la cinétique.

5.3.3.1. Effet de l'agitation sur la cristallinité

À partir des données de DRX obtenues, les valeurs FWHM du pic à $17,5^\circ$ pour les échantillons provenant des expériences avec une agitation plus faible ont été calculées et sont affichées dans le tableau 5.2. Les valeurs FWHM des échantillons, pour les rapports plus élevés et plus bas, diminuent avec l'augmentation de l'agitation. Ces résultats sont plus prononcés pour le rapport de concentration plus élevé (1,55), tandis que pour le rapport plus bas, l'augmentation est dans l'écart standard entre les deux vitesses d'agitation. Ces résultats confirment les courbes de précipitation présentées précédemment, montrant que l'effet de l'agitation est moins prononcé par rapport à l'effet de l'augmentation du rapport de concentration entre l'hydroxyde de potassium et le sulfate de fer III.

Tableau 5.2. Effet de la vitesse d'agitation sur la cristallinité.

Rapp. (K/Fe)	Température (°C)	Agitation (rpm)	Ensemencé	FWHM*	Taille de Cristallite (nm)*
1,55	23	600		$0,1343 \pm 0,0126$	$62,84 \pm 5,90$
		200		$0,1720 \pm 0,0037$	$48,83 \pm 1,08$
600		NON	$0,1887 \pm 0,0351$	$44,40 \pm 7,13$	
200			$0,2033 \pm 0,0045$	$41,34 \pm 0,91$	
1,11					

* Valeurs avec l'écart-type pour les expériences répétées.

À partir des valeurs FWHM, les tailles des cristallites ont été calculées, révélant que l'augmentation de l'agitation a entraîné des distributions de tailles plus grandes pour les deux rapports de concentration initiale.

5.3.4. Effet de l'ensemencement

À partir des résultats de l'agitation, la courbe de précipitation tracée à rapport molaire K/Fe de 1,55 et agitation à 600 rpm et à température ambiante (23°C), qui subit plus l'effet de

l'agitation, a été choisie pour vérifier l'existence d'un possible effet de l'ensemencement sur la cinétique de précipitation.

Une quantité de 5 g de K-jarosite/kg de solution a été ajoutée juste après le mélange des réactifs. Le résultat affiché dans la figure 5.10 montre qu'il n'y a pas d'effet significative ni sur la cinétique et ni sur la quantité de Fe^{3+} aqueux qui précipite au cours de la réaction. D'un côté, ce résultat est attendu parce que l'ensemencement n'agit pas sur l'équilibre d'un système. Il est seulement capable d'accélérer le procédé. D'un autre côté, cette accélération n'a pas été observée. Il est possible que lors du mélange des réactifs, la formation instantanée des nuclei permette déjà la disponibilité d'une surface solide suffisante pour la croissance des cristaux.

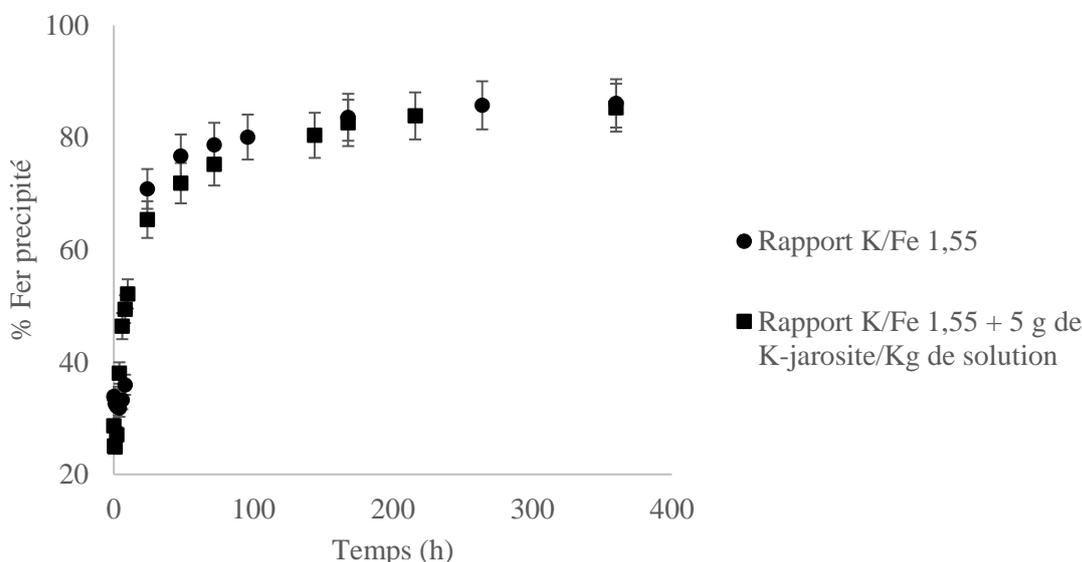


Figure 5.10. Effet de l'ensemencement sur les courbes de précipitation à température ambiante.

5.3.4.1. Effet de l'ensemencement sur la cristallinité

À partir des DRX obtenus, les valeurs FWHM du pic à $17,5^\circ$ pour les échantillons des expériences avec ensemencement de 5 g de K-jarosite/kg de solution ont été calculées et rapportées dans le tableau 5.3. Les valeurs FWHM des échantillons ont légèrement augmenté avec l'ensemencement, tandis que les tailles des cristallites ont diminué légèrement avec l'ensemencement. Ce résultat montre que l'ensemencement n'a pas eu beaucoup d'influence sur le solide obtenu à la fin des expériences. Il était même remarqué que la taille de cristallite a diminué avec l'effet de l'ensemencement.

Tableau 5.3. Effet de l'ensemencement sur la cristallinité.

Rapp. (K/Fe)	Température (°C)	Agitation (rpm)	Ensemencé	FWHM*	Taille de Cristallite (nm)*
1,55	23	600	NON	0,1343 ± 0,0126	62,84 ± 5,90
			OUI	0,1568 ± 0,0052	53,57 ± 1,78

* Valeurs avec l'écart-type pour les expériences répétées.

5.3.5. Effet de la température

Le dernier effet étudié est celui de la température, en considérant les rapports molaires de concentration initiale de K/Fe de 1,55 et 1,11. Pour chacun de ces rapports, les températures choisies ont été 23, 35, 50 et 70 °C. La figure 5.11 montre que l'augmentation de la température augmente le taux de précipitation du fer³⁺ aqueux. Pour le rapport K/Fe 1,55, cette élévation de la température accroît aussi la quantité de fer précipité après 15 jours, passant de 86% à 91%, 98% et 99%, respectivement pour chaque température. Les courbes montrant un comportement similaire pour le rapport 1,11 se trouvent en annexe A.5.3.

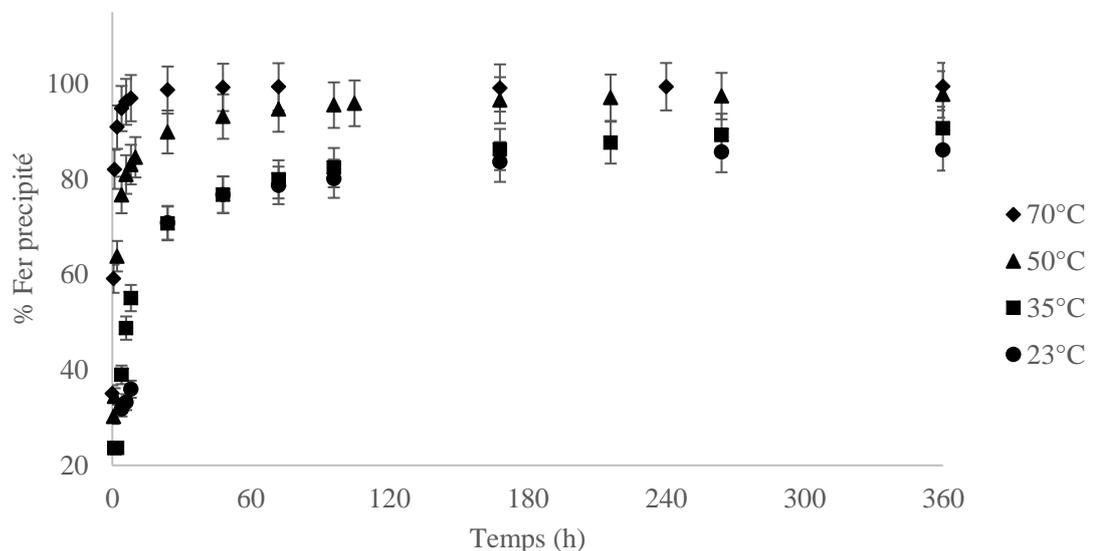


Figure 5.11. Effet de la température sur les courbes de précipitation à rapport molaire K/Fe de 1,55.

La figure 5.12 est focalisée sur les quatre premières heures de la figure 5.11, permettant d'observer les quatre premières heures des courbes de précipitation pour chaque température.

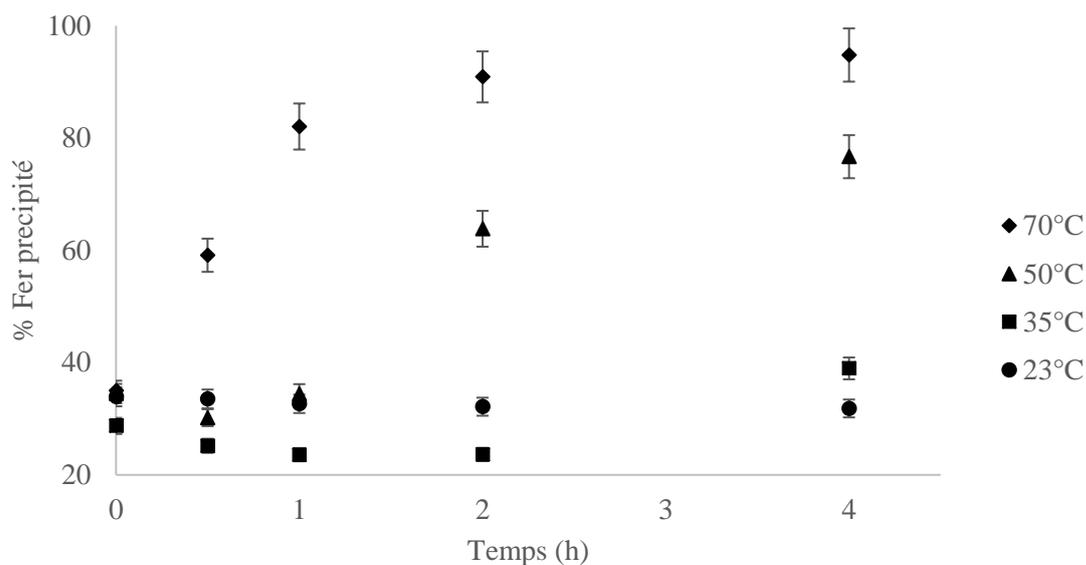


Figure 5.12. Effet de la température focalisé sur les premières heures dans les courbes de précipitation à rapport molaire K/Fe de 1,55.

Dans cette figure, il est possible d'observer la réduction du temps de dissolution (Etape II) de 4 heures à 23 °C à 2 heures, 0,5 heure et quasiment instantané à 35, 50 et 70 °C, respectivement. Selon Blesa et Matijevic (1989), l'utilisation des températures plus élevées combinées à un milieu acide conduit à une formation plus rapide des phases cristallines sans la formation d'étapes intermédiaires. Les procédés qui se produisent à des températures élevées sont menés à des bas indices de sursaturation, créant des conditions similaires à celles de solide amorphe, mais sans la formation de la phase amorphe elle-même. Il est important de noter qu'à une température de 70 °C, plus de 90% du fer aqueux est précipité au bout de 4 heures, tandis qu'à température ambiante (23 °C), ou même à 35 °C, la quantité de fer précipité est inférieure à 40%.

5.3.5.1. Effet de la température sur la cristallinité

Les diffractogrammes affichés dans la figure 5.13.a pour le rapport de concentration initiale de 1,11 et dans la figure 5.13.b pour le rapport de concentration initiale de 1,55 ont montré que les pics deviennent plus intenses à mesure que la température de précipitation augmente. Cette tendance est plus prononcée lorsque le rapport de concentration initiale est plus élevé (1,55).

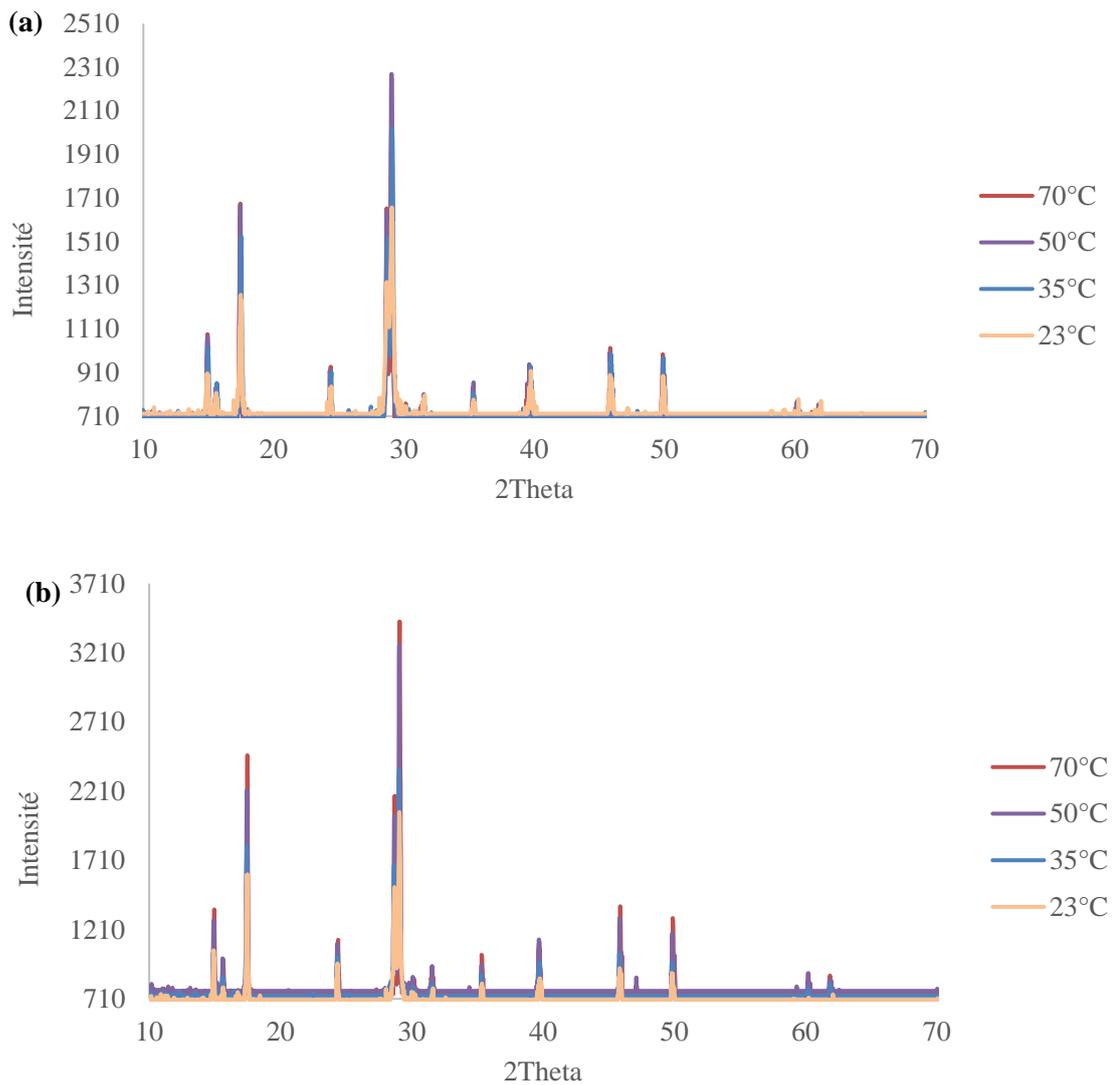


Figure 5.13. Comparaison des diffractogrammes pour les expériences à différentes températures et différents rapport K/Fe : (a) 1,11 et (b) 1,55.

Les valeurs FWHM du pic à $17,5^\circ$ pour les échantillons obtenus à travers les expériences avec la variation de la température ont été calculées à partir des diffractogrammes de la figure 5.13 et sont affichées dans le tableau 5.4. Les valeurs FWHM des échantillons ont diminué avec l'augmentation de la température de 23 à 35, 50 et 70 °C pour les deux rapports de concentration initiale. Néanmoins, ces résultats sont plus prononcés pour le rapport de concentration plus élevé (1,55), où les valeurs varient de $0,1343 \pm 0,0126$ à 23 °C à $0,0955 \pm 0,0057$ à 70 °C, tandis que pour le rapport plus faible (1,11), elles varient de $0,1887 \pm 0,0351$ à $0,1321 \pm 0,0059$. Ces résultats confirment les courbes de précipitation précédemment montrées, démontrant que l'augmentation de la température a un effet plus prononcé sur l'augmentations des pics, et cet effet est encore amplifié en conjonction avec l'augmentation du rapport de la concentration.

Tableau 5.4. Effet de la température sur la cristallinité

Rapp. (K/Fe)	Température (°C)	Agitation (rpm)	Ensemencé	FWHM*	Taille de Cristallite (nm)*
1,55	23	600	NON	0,1343 ± 0,0126	62,84 ± 5,90
	35			0,1134 ± 0,0042	74,09 ± 2,74
	50			0,1043 ± 0,0025	80,55 ± 1,90
	70			0,0955 ± 0,0057	88,12 ± 5,31
1,11	23	600	NON	0,1887 ± 0,0351	44,40 ± 7,13
	35			0,1519 ± 0,0089	55,37 ± 3,23
	50			0,1404 ± 0,0035	59,82 ± 1,48
	70			0,1321 ± 0,0059	63,62 ± 2,86

* Valeurs avec l'écart-type pour les expériences répétées.

Ces valeurs vont influencer les tailles de la distribution des cristallites. Pour un rapport de 1,55, elles varient de $62,84 \pm 5,90$ nm à $88,12 \pm 5,31$ nm avec l'augmentation de la température de 23 à 70 °C. Pour cette même augmentation de température mais avec un rapport de concentration initiale plus faible, les distributions de la taille des cristallites vont de $44,40 \pm 7,13$ nm à $63,62 \pm 2,86$ nm.

La taille finale des particules dépend du nombre de nuclei formés et de la quantité de matière incorporée pendant la croissance de la particule. La formation de nuclei réduit la sursaturation dans la solution, et le nombre de noyaux formés semble être lié à la solubilité/degré de sursaturation. Plus petites sont ces deux valeurs, plus faibles est la quantité de nuclei formés.

5.3.5.2. Effet de la température sur la morphologie des cristaux

Les figures 5.14 et 5.15 présentent les images MEB des cristaux obtenus après 15 jours de précipitation. Un échantillon pour chaque condition de rapport molaire et température a été choisi pour l'analyse MEB. La figure 5.14 illustre les changements des cristaux pour un rapport molaire de 1,11 lorsque la température varie de 23 °C à 70 °C, tandis que la figure 5.15 illustre les changements des cristaux pour un rapport molaire de 1,55 lorsque la température varie aussi de 23 °C à 70 °C. Les images affichées sont prises au même emplacement des échantillons, mais à différents niveaux d'agrandissement : 1000x, 5000x, 10000x et 50000x.

Les images MEB de la figure 5.14 montrent que les particules ont une forme irrégulière (forme anédrique) et que la majorité des grains présents ont des tailles variées. L'image MEB à 23 °C de magnitude 10000x, montre un grain de forme sphérique d'une taille de 10 µm et une surface à la morphologie rugueuse. Lorsque la magnification augmente à 50000x, il est possible d'observer que ce grain est formé de plusieurs petits grains de taille nanométrique. Ce même comportement a été constaté pour les échantillons précipités à 35 et 50 °C. Il est observé peut être une légère augmentation des tailles des particules. Cette tendance est également reflétée dans l'augmentation de la distribution des cristallites trouvé par DRX entre 23°C et ces deux températures. Cependant, l'image MEB à 70 °C est surprenante car elle révèle l'apparition d'une nouvelle morphologie des solides, sous forme d'aiguilles, totalement différente des formes obtenues à des températures plus basses. Afin de confirmer que la condition de 70°C a engendré ces nouvelles formes de K-jarosite, un autre échantillon issu d'une deuxième expérience de précipitation de la jarosite à 70 °C a été analysé par MEB, et sa morphologie était similaire à celle observée dans l'échantillon précédent. Cette image est affichée en annexe A.5.4. Pour rappel, les DRX de l'échantillon synthétisé à 70 °C avec un rapport molaire 1,11 avait révélé des pics caractéristiques de la K-jarosite. Cependant, comme observé dans l'article de Wang (2020), les particules de goethite présentent une morphologie sous forme d'aiguilles et ces caractéristiques ressemblent également aux descriptions précédentes de la schwertmannite $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)]$ (Wang, 2007) ou de la métavoltine trouvée par Bigham et al. (2010). C'est pour cela que nos résultats sur la possible existence d'une autre phase solide sont inconcluants à 70 °C.

Les images MEB de la figure 5.15 montrent également que les particules ont une forme irrégulière (forme anédrique) et que la majorité des grains ont des tailles variées. Dans l'image MEB à 23 °C de magnitude de 20000x, il n'a pas été observé de grains de forme sphérique

comme ceux obtenus avec un rapport molaire de 1,11. Les grains n'ont pas de forme bien définie, mais ils sont constitués par de grumeaux globuleux ayant des tailles plus petites que les grains sphériques obtenus avec un rapport molaire plus faible. La morphologie de la surface des grains est également rugueuse.

Lorsque la magnification augmente à 50000x, il est possible d'observer que le grain est plus lisse, mais il est également formé par plusieurs petits grains de taille nanométrique. Ce même comportement a été remarqué aussi pour les échantillons précipités à 35 °C. Dès que la température de précipitation augmente à 50 °C, une agglomération des grains commence à apparaître, avec une tendance à la sphéricité. Dans l'image MEB à 70 °C, des agglomérats plus petits mais constitués de particules individuelles plus grandes sont observés. Ces particules individuelles présentent des surfaces beaucoup plus lisses, mais des trous ont été remarqués, révélant la porosité de ces particules. Des particules similaires ont été observées dans le chapitre 4 avant la dissolution de la K-jarosite synthétisée et étaient en accord avec les solides obtenus par Smith et al. (2006). En revanche, Welch et al. (2008), en utilisant un échantillon naturel, ont observé une forme relativement euhédrique pour la K-jarosite. La forme euhédrale est liée à une forte cristallinité, comme l'ont montré les études de Gasharova et al. (2005) et de Qian et al. (2019). Mais cette forme n'a pas été observée dans la précipitation à partir de fortes sursaturations comme montré dans cette étude ou pour Kim (2018).

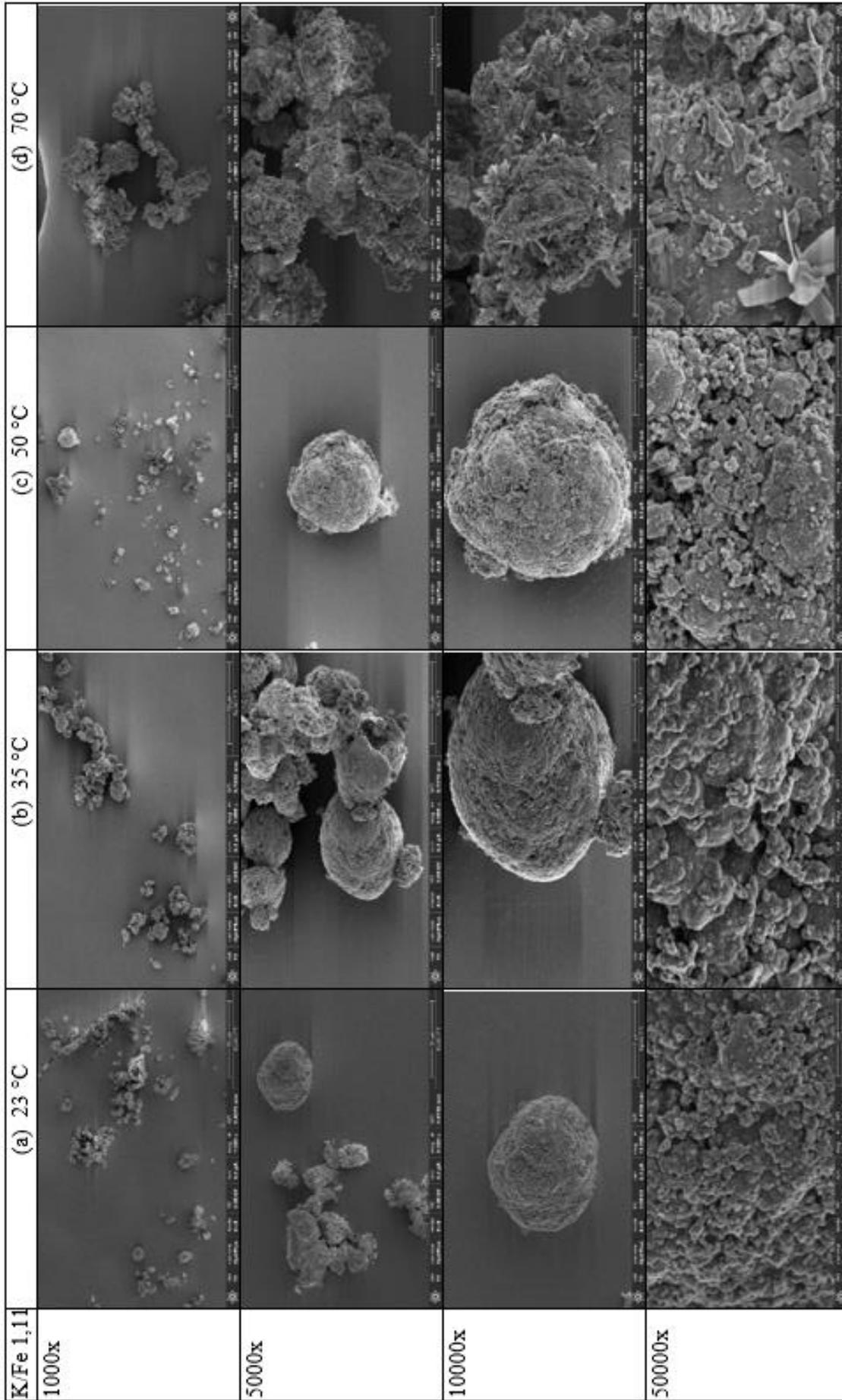


Figure 5.14. Images MEB lors de l'augmentation de la température avec un agrandissement de 1000x, 5000x, 10000x, 50000x, respectivement, pour un rapport (K/Fe) de 1,11. a) 23 °C, b) 35 °C, c) 50 °C et d) 70 °C.

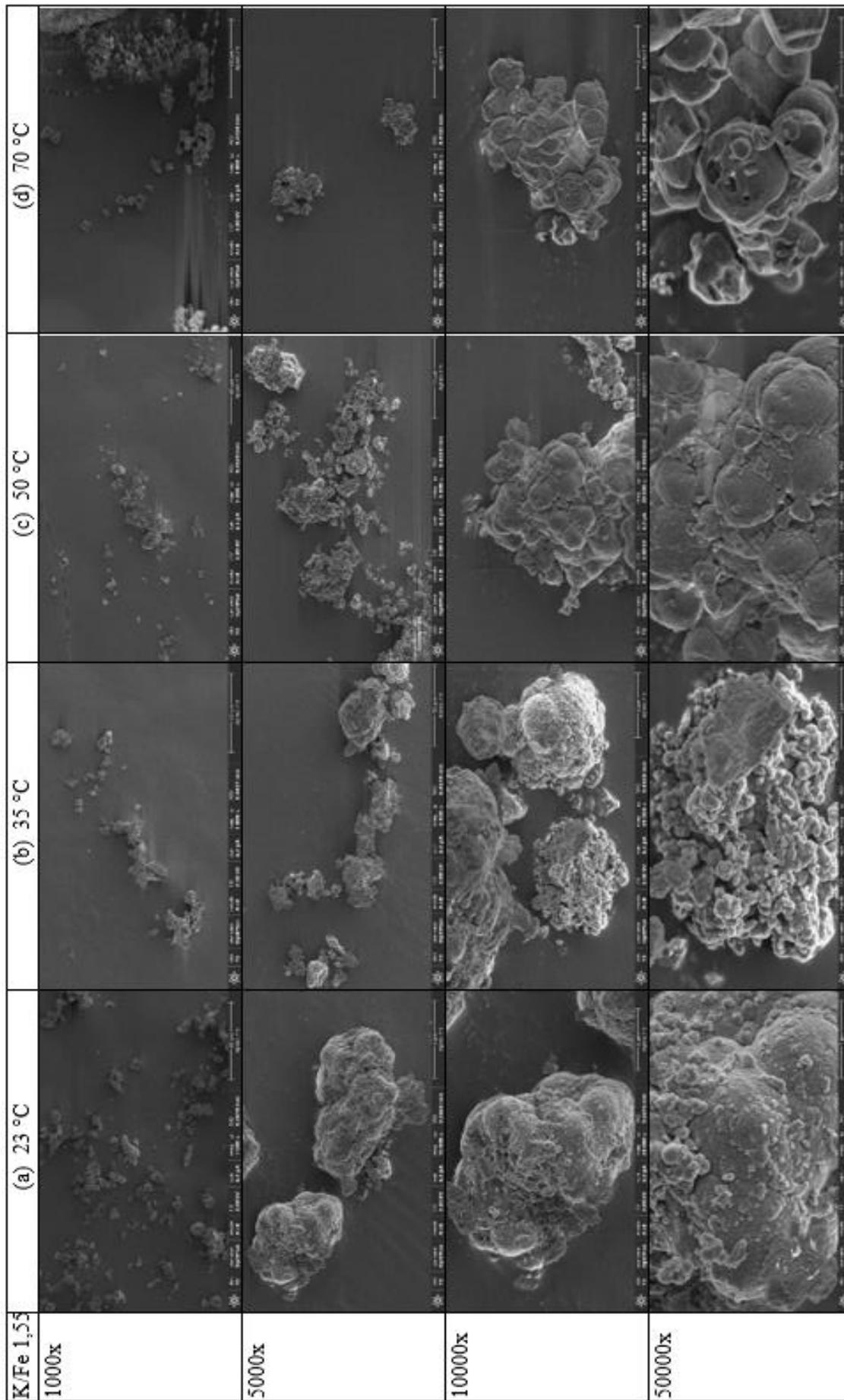


Figure 5.15. Images MEB lors de l'augmentation de la température avec un agrandissement de 1000x, 5000x, 20000x, 50000x, respectivement, pour un rapport (K/Fe) de 1,55. a) 23 °C, b) 35 °C, c) 50 °C et d) 70 °C.

5.3.6. Cinétique de précipitation

Ainsi, tout comme l'a fait Dutrizac (1996), la méthode DVKM a été utilisée. Les constantes de taux initiales ont été dérivées à partir des courbes de précipitation en ajustant les données initiales à une équation de polynôme de deuxième ordre et en calculant la pente en considérant le début de la courbe comme le temps zéro.

$$\% \text{ Fer précipité} = a + bt + ct^2$$

$$K = b, \text{ lorsque } t = 0 \quad (5.3)$$

$$\log r = \log K$$

Le tableau 5.5 montre les résultats obtenus à partir des courbes de régression. À température constante, les taux de précipitation les plus élevés pour la K-jarosite ont été obtenus lorsque le rapport K/Fe était le plus grand, et par conséquent le pH initial. La température la plus élevée donne aussi le taux de précipitation le plus grand, ce qui est conforme aux attentes montrées précédemment.

Tableau 5.5 Taux initiaux de la précipitation de la K-jarosite utilisant la méthode cinétique de la dérivée (DVKM)

Rapport K/Fe	Température (°C)	Agitation (rpm)	Ensemencement	$\log r^a$
1,78	23	600	NON	$0,58 \pm 0,06$
1,55	23	200	NON	$0,28 \pm 0,02$
1,55	23	600	NON	$0,35 \pm 0,06$
1,55	23	600	OUI	$0,44 \pm 0,01$
1,55	35	600	NON	$0,86 \pm 0,06$
1,55	50	600	NON	$1,32 \pm 0,00$
1,55	70	600	NON	$1,80 \pm 0,00$
1,16	23	600	NON	$-0,39 \pm 0,04$
1,11	23	200	NON	$-0,38 \pm 0,01$
1,11	23	600	NON	$-0,39 \pm 0,04$
1,11	35	600	NON	$-0,26 \pm 0,02$
1,11	50	600	NON	$0,30 \pm 0,02$
1,11	70	600	NON	$0,93 \pm 0,02$

^a Valeurs avec l'écart-type pour les expériences répétées.

Ce résultat est illustré sur la figure 5.16. Lorsque le rapport K/Fe est plus élevé et que la concentration d'acidité diminue au début de l'expérience, l'impact sur la vitesse de précipitation est plus important.

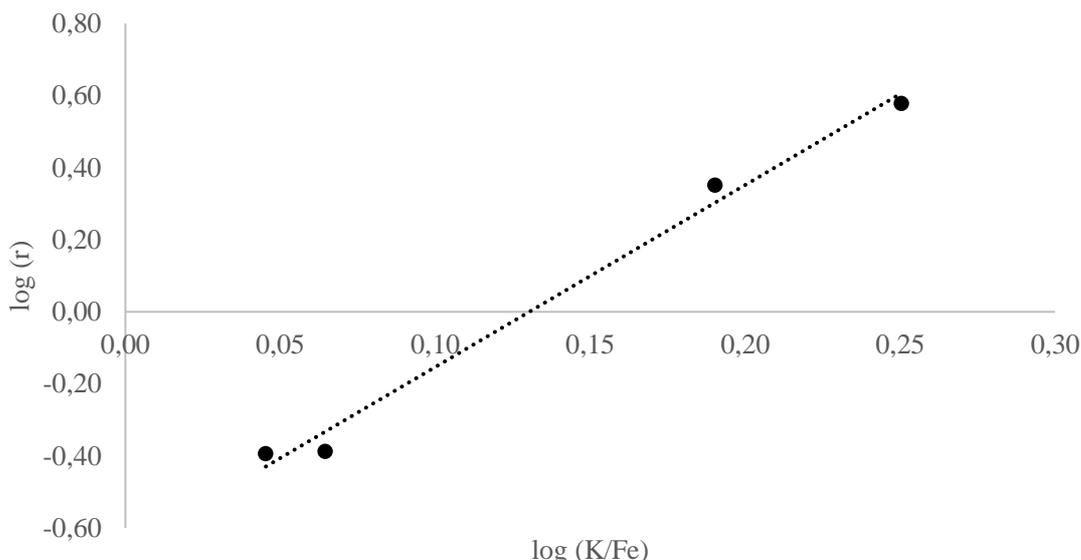


Figure 5.16. Graphique tracé pour déterminer le pseudo-ordre de réaction (n) selon le rapport de concentration initiale K/Fe à température ambiante.

Par conséquent, les taux de précipitation de Fe^{3+} augmentent avec l'augmentation du pH présent au début de la réaction. La régression linéaire des données tracées dans la figure 5.16 à température ambiante (23 °C), augmentant le rapport, donne le taux exprimé dans l'équation 5.4 :

$$\log r = -0,66 + 5,05 * \log (K/Fe)$$

$$r = 10^{-0,66} \times (K/Fe)^{5,05} \tag{5.4}$$

Aux deux rapports molaires de K/Fe (Annexe A.5.5), la température a joué un rôle très important dans l'augmentation des taux de précipitation de la troisième étape du mécanisme de précipitation de la K-jarosite. Le tableau 5.6 affiche les valeurs du logarithme népérien des taux de précipitation.

Tableau 5.6. Constantes des taux de précipitation en fonction de la température de réaction.

Température (°C)	ln r	
	K/Fe = 1,55	K/Fe = 1,11
23	0,52	-0,99
35	1,87	-0,37
50	3,03	0,96
70	4,16	2,51

Pour le rapport 1,55, l'ordre de grandeur augmente entre 23 et 70 °C, à chaque fois d'un ordre de grandeur supérieur (de 0,52 à 1,87, 3,03, et 4,16, au fur et à mesure que la température

augmentait de 23 à 35, 50 et 70 °C, respectivement). Pour le rapport 1,11, l'ordre de grandeur augmente 0,6 entre 23 et 35 °C (de -0,99 à -0,37), puis plus d'un ordre entre 35 et 50 °C (de -0,37 à 0,96) et entre 50 et 70 °C (de 0,96 à 2,51). L'équation d'Arrhenius (2.12) a été utilisée pour tracer les données (Fig. 5.17) et calculer l'énergie d'activation pour les deux rapports.

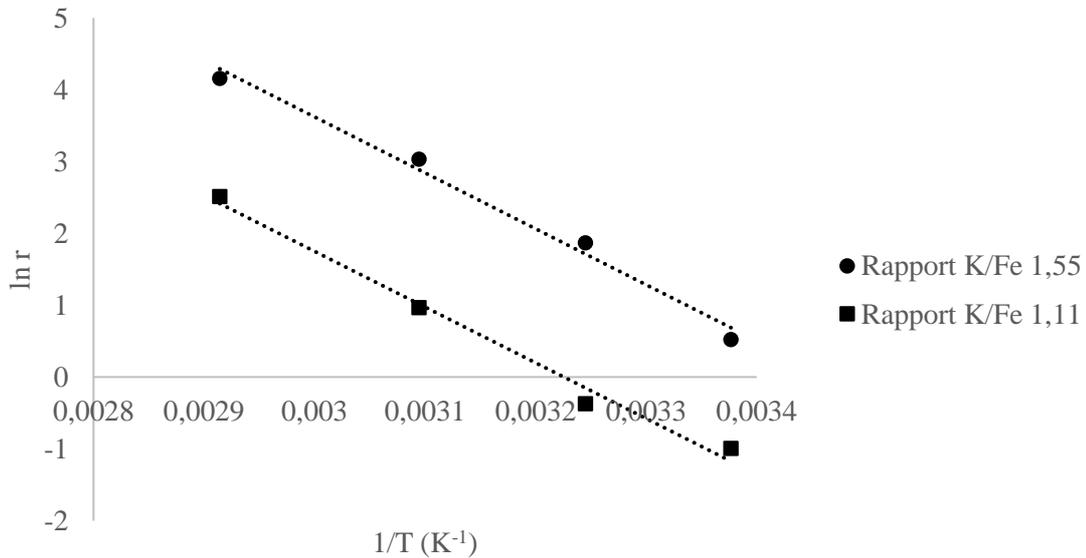


Figure 5.17. Linéarisation de l'équation d'Arrhenius tracée pour déterminer l'énergie d'activation de la précipitation à partir du tableau 5.6.

L'énergie d'activation trouvée était de 64,8 et 64,5 kJ/mol pour le rapport de 1,55 et 1,11, respectivement. Une énergie d'activation élevée, comme dans ce cas, est liée à une forte dépendance de la réaction aux conditions de température. De plus, la quasi-égalité entre les deux rapports montre que le mécanisme de réaction est le même, peu importe le rapport molaire utilisé.

Selon Dutrizac (1996), un certain nombre d'études menées précédemment ont également amené à des énergies d'activation apparentes pour la précipitation de composés de type jarosite. Il existe des divergences entre les études en raison des différentes conditions expérimentales utilisées et de la gamme étroite de températures étudiées, généralement au-dessus de 70 °C. Les énergies d'activation apparentes pour la cristallisation de la jarosite sont relativement élevées et la plupart des valeurs rapportées se situent entre 70 et 106 kJ/mol.

Les valeurs obtenues dans la présente étude sont inférieures à celles obtenues précédemment. Ces valeurs sont plus petites parce que cette étude a pris en compte seulement la troisième partie de la précipitation. De plus, les autres études ont utilisé des niveaux de sursaturation plus bas que ceux utilisés dans la présente étude. En outre, les autres auteurs ont étudié la gamme de

température au-dessus de 70 °C, tandis que dans cette thèse les résultats ont été obtenus à partir des données entre 23 °C et 70 °C. C'est pourquoi les valeurs obtenues dans cette étude constituent une contribution à l'avancement de la recherche sur la précipitation de la jarosite.

5.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la cinétique de précipitation de la K-jarosite. Le but et la démarche expérimentale utilisée afin d'obtenir les courbes de précipitation ont été abordés. Des différentes réactions de précipitation de la K-jarosite ont été réalisées, et les méthodes analytiques MEB et DRX ont été employées pour caractériser les solides obtenus après 15 jours de réaction. Les résultats obtenus confirment la difficulté de prédire les taux de cristallisation des solides de composition complexe et d'évaluer les étapes qualitatives de ces systèmes.

Malgré les efforts déployés pour parvenir à une description quantitative, seule une description semi-quantitative est possible pour la séquence de phénomènes que les solides subissent pendant la précipitation. En revanche, les expériences ont fourni une base adéquate pour le développement d'une procédure expérimentale visant à suivre la composition pendant la précipitation et à évaluer la structure et la morphologie des solides produits à la fin de l'étude. Les résultats des expériences ont été utiles pour comprendre que la précipitation de la K-jarosite avec des forts niveaux de sursaturation se déroule en plusieurs étapes, avec une phase de transformation à partir d'intermédiaires transitoires avant que la phase solide stable se forme. En général, ces solides ne se forment pas directement en raison de la réorganisation de la structure cristalline à partir des ions aqueux jusqu'à la formation de la K-jarosite. Il se forment plutôt à travers un mécanisme de précipitation-dissolution-recristallisation. Cette séquence de formation des phases est liée à la diminution de la solubilité (ou à l'augmentation de la stabilité), comme attendu à partir des principes cinétiques et des considérations de l'énergie de surface de Gibbs. La précipitation de la K-jarosite dans cette étude s'est déroulée ainsi en trois étapes : une précipitation instantanée, suivie d'une phase de dissolution et d'une reprécipitation à partir de la libération de fer dans la solution. Il est important de remarquer que l'augmentation de la température réduit notamment l'étape de dissolution.

Les résultats obtenus montrent que la troisième étape de la réaction de précipitation dure plus longtemps par rapport aux deux premières étapes. Ainsi, elle a été choisie pour être étudiée afin de comparer les taux de précipitation des cristaux entre les différentes conditions expérimentales. La première étude des paramètres a porté sur l'augmentation du rapport de la concentration initiale de (K/Fe). Il a été démontré que, pour la précipitation de la K-jarosite aux

niveaux de sursaturation utilisés et à température ambiante, l'augmentation du rapport K/Fe, et qui augmente le pH initial de la réaction, a entraîné une augmentation des taux de précipitation. En outre, l'augmentation du rapport a également augmenté la quantité de fer précipité instantanément dans la première étape de la réaction de précipitation.

Les effets de l'agitation et de l'ensemencement ont aussi été étudiés. Les résultats montrent que ces facteurs n'ont pas d'effet significative sur la quantité de fer précipité à la fin des réactions. La cinétique n'a pas non plus été fortement influencée. Cependant, en ce qui concerne l'agitation, les effets sur la cinétique ont été plus remarquables pour le rapport de concentration initiale de 1,55 que pour celui à 1,11. L'ensemencement joue un rôle très léger sur la précipitation à un rapport de 1,55, avec une augmentation du taux initial de précipitation. Ce taux diminue cependant au long des 15 jours, et la quantité de fer en phase liquide à la fin de l'expérience est presque la même que dans l'expérience sans ensemencement.

L'effet de la température, similairement aux résultats de dissolution, joue un rôle prépondérant dans l'augmentation des taux cinétiques. Ce paramètre modifie également la solubilité du fer ferrique à la fin des 15 jours de réaction. Il influence les étapes de la précipitation de telle manière que, pour le rapport 1,55, au fur et à mesure que la température augmente (de 23 à 70 °C), l'étape 2 concernant la dissolution disparaît presque entièrement, laissant uniquement les étapes de précipitation instantanée et la poursuite de la précipitation. L'énergie d'activation de la troisième étape de précipitation, calculée à partir de l'équation d'Arrhenius, pour les deux rapports de concentration, ont été d'environ 65 kJ/mol. Cela indique que, quel que soit le rapport dans la réaction lors de la troisième étape, le mécanisme de précipitation reste le même.

Les analyses des solides par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage ont confirmé les résultats obtenus en suivant la concentration de fer présente dans la phase liquide. Les données obtenues par MEB et DRX ont corroboré les informations selon lesquelles le rapport de la concentration initiale, ainsi que l'augmentation de la température, augmentent la cristallinité des solides obtenus à la fin des expériences. Ces observations sont également ratifiées par les images MEB obtenues : pour un rapport 1,55, la forme de la jarosite précipitée se rapproche des résultats de la jarosite obtenue à des températures supérieures à 95 °C, présentant des surfaces plus lisses et sphériques. Parallèlement, les images MEB pour un rapport 1,11 et une température de 70 °C ont montré des morphologies différentes de celles obtenues précédemment avec un format d'aiguilles. En revanche, les données DRX n'ont pas montré de diffractogramme présentant des pics différents de ceux de la K-jarosite.

Conclusions et perspectives

L'amélioration des procédés industriels hydrométallurgiques pour la récupération des minerais critiques est de grande importance pour réussir la transition énergétique et réduire le réchauffement climatique. Dans le cadre du procédé de biolixiviation du cobalt, minerai critique important pour l'industrie française, à partir de la pyrite cobaltifère, l'apparition d'un minéral secondaire connu sous le nom de jarosite perturbe le procédé et peut réduire le rendement de récupération du métal cible. Comprendre comment la jarosite se forme et/ou disparaît dans des environnements acides et à des températures basses ou modérées demeure un défi pour la communauté scientifique en raison de la structure complexe de ce minerai et des difficultés à atteindre l'équilibre lors des procédés de dissolution et de précipitation. Si la compréhension de ces phénomènes est déjà complexe, l'obtention de données correctes s'avère encore plus difficile, étant donné que les données existantes sont rares et/ou divergentes, en fonction des conditions expérimentales.

Dans ce contexte, cette thèse a eu pour objectif d'améliorer la connaissance et la compréhension des phénomènes liés à la K-jarosite et d'obtenir des données cinétiques permettant de prédire l'apparition ou la disparition de la jarosite dans des conditions acides et à des températures basses à modérées. Ces données sont précieuses pour être utilisées dans le domaine de la géochimie environnementale ainsi que dans les procédés hydrométallurgiques. Ce manuscrit a été constitué de cinq chapitres qui mettent en lumière les sujets étudiés et développés au cours de ces trois années de travail :

Le premier chapitre a concerné la présentation du contexte de la thèse dans le but de contextualiser l'un des principaux défis du XXI^e siècle, à savoir, la transition énergétique, et la nécessité d'améliorer la prospection des métaux critiques. Parmi ces métaux essentiels au développement de l'industrie française, le cobalt, souvent positionné dans un rôle secondaire et jamais comme protagoniste, a connu une augmentation significative de son exploitation grâce à des nouveaux types de roches et/ou des nouveaux procédés. La récupération du cobalt à partir de la pyrite cobaltifère à travers la biolixiviation dans des réacteurs déjà utilisés dans l'industrie présente un défi : la formation de la K-jarosite qui précipite le Fe^{3+} et entrave la poursuite du procédé. Néanmoins, les données thermodynamiques et cinétiques relatives à la dissolution ou à la précipitation de la K-jarosite sont soit inexistantes, soit rares, soit divergentes. Cela a conduit aux études présentées dans les chapitres suivants.

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude des bases théoriques concernant les équilibres entre phases solides et liquides. Le raisonnement mathématique de la thermodynamique de l'équilibre solide-liquide et l'importance des modèles de coefficient d'activité pour décrire ces

équilibres ont été présentés. Les procédés de dissolution et précipitation, ainsi que les paramètres influençant ces procédés, ont été abordés. La cinétique et ses modèles mathématiques, l'impact du transfert de matière et les mécanismes de précipitation ont été évoqués. Il a été souligné que la représentation mathématique de la cinétique est extrêmement complexe et nécessite des études supplémentaires.

Finalement, dans le troisième chapitre, la K-jarosite, le solide d'intérêt à étudier, a été présenté. L'avancée des découvertes scientifiques concernant les composés jarosites au long de l'histoire sont décrites. Ce chapitre a permis de recueillir les données publiées au cours des dernières années concernant la dissolution et la précipitation de la K-jarosite, mettant en évidence les lacunes à combler dans la compréhension de ce solide. En ce qui concerne la dissolution, de nombreuses études ont été recensées, cependant le problème réside dans le fait que ces données cinétiques et thermodynamiques sont principalement disponibles pour des conditions de forte acidité ($\text{pH} < 1$) et de températures plus élevées ($> 50\text{ °C}$). Les données à des températures ambiantes ($\sim 23\text{ °C}$) et des acidités plus modérées ($\text{pH} \sim 2$) sont plutôt rares et divergentes. D'un autre part, la précipitation de ce minerai est relativement bien décrite, mais seulement à des températures élevées. Cette limitation s'explique par le choix fréquent des conditions expérimentales extrêmes visant à mieux contrôler la réaction et à atteindre rapidement l'équilibre. Le manque de données à température ambiante est particulièrement notable. Ce diagnostic a motivé les études des chapitres 4 et 5, axées sur l'étude cinétique et l'acquisition de nouvelles données dans des conditions plus proches du procédé d'intérêt mené dans l'industrie.

Le chapitre 4 a présenté les résultats expérimentaux obtenus de l'étude de la dissolution de la K-jarosite à basses et moyennes températures. Avant les expériences de dissolutions, la K-jarosite a été synthétisée et caractérisée. Les résultats ont indiqué que l'échantillon était principalement constitué de K-jarosite avec une faible teneur en ions hydronium substitués dans le site A. La vitesse de dissolution de la K-jarosite a ensuite été étudiée jusqu'à atteindre l'état d'équilibre en milieu acide sulfurique à $\text{pH} 2$ et 1 , à température ambiante (23 °C), et à différents rapports solide/liquide ($0,4$ et 1 g/kg). Des expériences supplémentaires ont également été menées à des températures plus élevées (50 et 70 °C) pour évaluer l'effet de la température sur la cinétique de dissolution. Les résultats ont montré que, pour les deux valeurs de pH à température ambiante, la concentration initiale de solide dans le liquide n'influence pas de manière significative la dissolution de la K-jarosite. En revanche, le pH était le facteur qui a le plus influencé, diminuant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. À $\text{pH} 2$, la dissolution

de la K-jarosite n'est pas stœchiométrique, tandis qu'à pH 1, la dissolution était complète, stœchiométrique et plus rapide qu'à pH 2. À pH 2 et à des températures plus élevées (50 et 70 °C), les expériences ont entraîné la reprécipitation d'une phase solide de fer ferrique qui n'ont pas été identifiées dans ce travail et n'ont pas résorbé les ions potassium. Cependant, les simulations réalisées avec PHREEQC corroborent avec l'information selon laquelle l'augmentation de la température augmente les indices de saturations de la goethite et de l'hématite, et par conséquent, la possibilité de formation d'une nouvelle phase. Il serait intéressant d'étudier cette formation à un pH intermédiaire, autour de 2, et à haute température. Les taux de dissolution ont été calculés à l'aide de trois modèles différents, DVKM, NWKM et SCKM. Les résultats ont montré que la température la plus élevée et le pH le plus bas donnaient le taux cinétique le plus élevé. Alors que le DVKM et le NWKM ont fourni un bon aperçu de l'effet des variables d'une manière facilement représentable, ils n'ont pas fourni d'informations supplémentaires ou une corrélation générale pour prédire les courbes cinétiques. Le SCKM était mieux adapté pour ajuster les données à des températures plus élevées (50 et 70 °C) et à pH 1, où la réaction chimique était l'étape de contrôle. À pH 2 et pH 1 et à température ambiante, le transfert de matière a dominé, ce qui rend plus difficile l'ajustement des données car plus d'une étape de contrôle pourrait être présente pendant le procédé de dissolution.

Le chapitre 5 a présenté les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'étude de la précipitation de la K-jarosite à basses et moyennes températures. Des courbes de précipitation ont été obtenues, et les solides ont été caractérisés à l'aide des méthodes analytiques MEB et DRX. La précipitation s'est déroulée en trois étapes : une précipitation instantanée, suivie d'une phase de dissolution et d'une reprécipitation à partir de la libération de fer dans la solution. Les résultats obtenus ont montré que la troisième étape de la réaction de précipitation est la plus importante car elle dure plus longtemps par rapport aux deux premières étapes. Ainsi, cette étape a été choisie pour être étudiée dans le but de comparer les taux de précipitation des cristaux lorsque les conditions expérimentales étaient différentes. L'étude du rapport de la concentration initiale de K/Fe a montré qu'aux niveaux de sursaturation utilisés, l'augmentation du pH initial a entraîné une augmentation des taux de précipitation à température ambiante. En outre, l'augmentation du rapport a également augmenté la quantité de fer précipité instantanément dans la première étape de la réaction de précipitation. Les effets de l'agitation et de l'ensemencement ont aussi été étudiés et ont montré que ces facteurs n'ont pas d'effet sur la quantité de fer précipité à la fin des réactions. La cinétique n'a pas non plus été fortement influencée. L'effet de la température a joué un rôle très important dans l'augmentation des taux

cinétiques observés, en modifiant également la solubilité du fer ferrique à la fin de la réaction. Il est important de remarquer que l'augmentation de la température supprime la phase de dissolution. L'énergie d'activation de la troisième étape de précipitation pour les deux rapports de concentration, ont été égales à environ 65 kJ/mol, indiquant que le rapport n'a pas d'influence sur le mécanisme de la réaction lors de la troisième étape. L'analyse DRX a confirmé que le rapport de la concentration initiale, ainsi que l'augmentation de la température, augmentent la cristallinité des solides obtenus après la réaction de précipitation. Ces observations sont également montrées par les images MEB obtenues, où pour un rapport 1,55 et à 70 °C, la morphologie de la jarosite précipitée semble plus proche des jarosites précipitées à des températures supérieures à 95 °C, présentant des surfaces plus lisses et sphériques. Cependant, les images MEB pour un rapport K/Fe 1,11 et une température de 70 °C ont montré de morphologies semblables à celles trouvées pour la métavoltine et/ou schwertmannite. Bien que les résultats de la DRX n'aient pas montré de diffractogramme présentant des pics différents de ceux de la K-jarosite, il est possible que les pics d'un autre minéral soient cachés dans le bruit de fond de l'équipement.

Les informations et les données cinétiques obtenues dans cette thèse ont été de grande relevance. Elles ont permis à la fois de confirmer les données déjà présentes dans la littérature, de corriger et éclaircir les informations divergentes, et d'obtenir de nouvelles données qui n'existaient pas auparavant. De plus, elles ont permis d'expliquer les mécanismes des procédés étudiés. Ces données sont utiles pour améliorer la compréhension des phénomènes déployés ici et ouvrent des nombreuses perspectives pour des études futures.

Ce travail de thèse permet d'envisager plusieurs perspectives à cette étude :

Pour poursuivre l'étude de la précipitation, il est nécessaire de recourir à l'imagerie, tout au long de la réaction de précipitation, afin de mieux comprendre les étapes de cristallisation de ce minéral. De plus, l'utilisation de niveaux de sursaturation plus faibles pour se rapprocher des conditions des réacteurs des procédés hydrométallurgiques et environnementaux est intéressante, même si cela rallonge considérablement le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. D'une autre part, étant donné le contexte des réacteurs industriels, une étude permettant de contrôler le pH tout au long de la réaction est également nécessaire. De plus, il est essentiel d'étudier comment l'utilisation de différents réactifs pour la réaction de la précipitation peut influencer la cinétique de précipitation, ainsi que l'impact de ces réactifs sur les caractéristiques des solides synthétisés à la fin du procédé. La prise en compte de l'ajout des différents types de microorganismes semble aussi être nécessaire et une perspective

envisageable pour étudier leur influence sur l'équilibre et cinétique de précipitation dans des réacteurs de biolixiviation.

Des études complémentaires de dissolution sont également nécessaires. Il est impératif d'explorer les informations découvertes dans cette recherche concernant la reprécipitation des ions de fer à des températures plus élevées, lorsque des pH modérés (autour de 2) sont utilisés dans la dissolution. De plus, l'utilisation de méthodes d'analyse plus robustes pour les solides que celles employées dans cette thèse semble également recommandée afin d'identifier la formation d'autres phases que la K-jarosite, telles que la MET ou la MEB couplée avec EDS. En outre, il serait essentiel d'étudier l'impact de différentes méthodologies de synthèse et des conditions expérimentales de précipitation de la jarosite sur la cinétique de dissolution et les caractéristiques des solides obtenus pendant et à la fin du procédé. Étant donné que ces variations des paramètres entraînent des différences de cristallinité, celles-ci peuvent influencer la libération des ions et même la solubilité lors de l'utilisation de pH modérés.

Les diverses perspectives expérimentales, vu que la cinétique et la thermodynamique sont basés dans la recherche empirique, permettront, grâce aux données qui seront collectées, une meilleure maîtrise des systèmes contenant des composés de type jarosite, que ce soit dans un contexte environnemental ou industriel. Ces perspectives ouvriront également la voie à l'amélioration des modèles mathématiques visant à prédire l'apparition ou la disparition de ce minéral.

Références bibliographiques

- AAGAARD, P.; HELGESON, H. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution. I. Theoretical considerations. **American Journal of Science**, v. 282, p. 237–285. 1982.
- ABKHOSHK, E.; JORJANI, E.; AL-HARAHSEH, M. S.; RASHCHI, F.; NAAZERI, M. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 153–167. 2014.
- AGUILAR-CARRILLO, J.; VILLALOBOS, M.; PI-PUIG, T.; ESCOBAR-QUIROZ, I. N.; ROMERO, F. M. Synergistic arsenic(v) and lead(ii) retention on synthetic jarosite. I. Simultaneous structural incorporation behaviour and mechanism. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 20, n. 2, p. 354–369. 2018.
- AL NASSER, W. N.; AL SALHI, F. H. Kinetics determination of calcium carbonate precipitation behavior by inline techniques. **Powder Technology**, v. 270, Part B, p. 548–560. 2015.
- ALI, S. H.; GIURCO, D.; ARNDT, N.; NICKLESS, E.; BROWN, G.; DEMETRIADES, A.; DURRHEIM, R.; ENRIQUEZ, M. A.; KINNAIRD, J.; LITTLEBOY, A.; MEINERT, L. D.; OBERHÄNSLI, R.; SALEM, J.; SCHODDE, R.; SCHNEIDER, G.; VIDAL, O.; YAKOVLEVA, N. Mineral supply for sustainable development requires resource governance. **Nature**, v. 543, n. 7645, p 367–372. 2017. Nature Publishing Group.
- ALPERS, C. N.; RYE, R. O.; NORDSTROM, D. K.; BALL, J. W. Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A. **Sciences Géologiques Bulletin**, v. 42, n. 4, p. 281–298. 1989.
- ALPERS, C. N.; RYE, R. O.; NORDSTROM, D. K.; WHITE, L. D.; KING, B.-S. Chemical, crystallographic and stable isotopic properties of alunite and jarosite from acid-hypersaline Australian lakes. **Chemical Geology**, v. 96, p. 203–226. 1992.
- ARNE NORDMANN — Own illustration, CC BY-SA 3.0, Disponible sur : <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3106631>.
- ARSLAN, C.; ARSLAN, F. Thermochemical review of jarosite and goethite stability regions at 25 and 95°C. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Science**, v. 27, p. 45–52. 2003.

- AZEVEDO, M.; CAMPAGNOL, N.; HOFMMAN, K.; LALA, A.; RAMSBOTTOM, O. Lithium and cobalt - a tale of two commodities. **Metals and Mining**. McKinsey and Company. 2018.
- BALDI, F.; BRALIA, A.; RICCOBONO, F.; SABATINI, G. Bioleaching of cobalt and zinc from pyrite ore in relation to calcitic gangue content. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 7, p. 298–306. 1991.
- BALLESTER, A.; VENDEJA, L. F.; SANCHO, J. **Metalurgia Extractiva**. 1. ed. Sintesis, 2000. 432 p.
- BANKS, J.; RAGENSPURG, S.; MILSCH, H. Experimental method for determining mixed-phase precipitation kinetics from synthetic geothermal brine. **Applied Geochemistry**, v. 47, p. 78-84. 2014.
- BARON, D.; PALMER, C. D. Solubility of jarosite at 4 to 35 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 2, p. 185-195. 1996.
- BARRÓN, V.; TORRENT, J.; GREENWOOD, J. P. Transformation of jarosite to hematite in simulated Martian brines. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 251, p. 380-385. 2006.
- BATTAGLIA, F.; MORIN, D.; OLLIVIER, P. Dissolution of cobaltiferous pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* : factors influencing bacterial leaching efficiency. **Journal of Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 11-16. 1994.
- BATTAGLIA-BRUNET, F.; D'HUGUES, P.; CABRAL, T.; CÉZAC, P.; GARCIA, J. L.; MORIN, D. The mutual effect of mixed *thiobacilli* and *leptospirilli* populations on pyrite bioleaching. **Minerals Engineering**, v. 11, n. 2, p. 195-205. 1998.
- BRAND, H. E. A.; SCARLETT, N. V. Y.; GREY, I. E. In situ studies into the formation kinetics of potassium jarosite. **Journal of Applied crystallography**, v.45, p. 535-545. 2012.
- BECKER, U.; GASHAROVA, B. AFM observations and simulations of jarosite growth at the molecular scale: probing the basis for the incorporation of foreign ions into jarosite as a storage mineral. **Physical and Chemistry of Minerals**, v. 28, p. 545–556. 2001.
- BENISON, K. C.; BOWEN, B. B.; OBOH-IKUENOBE, F.E.; JAGNIECKI, E. A.; LACLAIR, D. A.; STORY, S. L.; MORMILE, M. R.; HONG, B. Y. Sedimentology of acid saline lakes in southern Western Australia: newly described processes and products of an extreme environment. **Journal of Sedimentary Research**, v. 77, p. 366–388. 2007.

- BENISON, K. C.; LACLAIR, D. A. Modern and ancient extremely acid saline deposits: terrestrial analogs for Martian environments? **Astrobiology**, v. 3, p. 609-618. 2003.
- BERGFORS, T. Seeds to crystals. **Journal of Structural Biology**, v. 142, Issue 1, p. 66–76. 2003.
- BIBRING, J. P.; ARVIDSON, R. E.; GENDRIN, A.; GONDET, B.; LANGEVIN, Y.; LE MOUELIC, S.; MANGOLD, N.; MORRIS, R. V.; MUSTARD, J. F.; POULET, F.; QUANTIN, C.; SOTIN, C. Coupled ferric oxides and sulfates on the Martian surface. **Science**, v. 317, p. 1206–1210. 2007.
- BIBRING, J. P.; LANGEVIN, Y.; MUSTARD, J. F.; POULET, F.; ARVIDSON, R.; GENDRIN, A.; GONDET, B.; MANGOLD, N.; PINET, P.; FORGET, F.; TEAM, O. Global mineralogical and aqueous mars history derived from OMEGA/Mars express data. **Science**, v. 312, p. 400– 404. 2006.
- BIGHAM, J. M.; CARLSON, L.; MURAD, E. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhlsalmi, Finland, and other localities. **Mineral. Mag**, v. 58, p. 641-648. 1994.
- BIGHAM, J. M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S. J.; WINLAND, R. L.; WOLF, M. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 12, p. 2111-2121. 1996.
- BIGHAM, J. M.; JONES, S. F.; OZKAYA, B.; SAHINKAYA, E.; PUHAKKA, J. A.; TUOVINE, O. H. Characterization of jarosite produced by chemical synthesis over a temperature gradient from 2 to 40 °C. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, p. 121-128. 2010.
- BIGHAM, J. M.; NORDSTROM, D. K. Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulphate waters. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds), Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 40, p. 351–403. 2000.
- BLACK, J. R; CARROLL, S. A.; HAESE, R. R. Rates of mineral dissolution under CO₂ storage conditions. **Chemical Geology**, v. 399, p. 134–144. 2015.
- BLADH, K. W. The formation of goethite, jarosite. and alunite during the weathering of sulfide bearing felsic rocks. **Economic Geology**, v. 77, p. 176- 184. 1982.

- BLANC, P. H.; LASSI, A.; PIANTONE, P.; AZAROUAL, M.; JACQUEMET, N.; FABBRI, A.; GAUCHER, E. C. Thermorddem : A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. **Applied Geochemistry**, v. 27, n. 10, p. 2107-2116. 2012.
- BLESA, M. A.; MATIJEVIC, E. Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 29, n. 3-4, p. 173-221. 1989.
- BLOOMFIELD, C.; COULTER, J. K. Genesis and management of acid sulfate soils. **Advances in Agronomy**, v. 25, p. 265-326. 1973.
- BOBBA, S.; CARRARA, S.; HUISMAN, J.; MATHIEUX, F.; PAVEL, C. European Commission. Directorate-General for Internal Market, I. **Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU : a foresight study**. 2020.
- BOON, M.; BRASSER, H. J.; HANSFORD, G. S.; HEIJNEN, J. J. Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of Thiobacillus ferrooxidans or Leptospirillum ferrooxidans. **Hydrometallurgy**, v. 53, n. 1, p. 57-72. 1999.
- BOUDART, M. Consistency between kinetics and thermodynamics. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n.26, p. 2869-2870. 1976.
- BOUISSONNIE, A. **Les cinétiques de dissolution : de l'approche mécaniste à l'échelle atomique à la description macroscopique à l'échelle centimétrique**. 2019. 194 p. Thèse (Doctorat en Géochimie) - Ecole Doctorale des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Université de Strasbourg, Strasbourg, 2019.
- BOWEN, B. B.; BENISON, K. C. Geochemical characteristics of naturally acid and alkaline saline lakes in southern Western Australia. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 268–284. 2009.
- BREZONIK, P. L. **Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems**. 1. ed. Lewis Publishers, a CRC Press Company, 1993. 754 p.
- BRGM. **Fiche de criticité-Cobalt**. 2021.
- BROPHY, G. P.; SCOTT, E. S.; SNELLGROVE, R. A. Sulfate studies II: Solid solution between alunite and jarosite. **American Mineralogist**, v. 47, p. 112-126. 1962.

- BROPHY, G. P.; SHERIDAN, M. F. Sulfate studies IV: the jarosite– natrojarosite–hydronium jarosite solid solution series. **American Mineralogist**, v. 50, p. 1595–1607. 1965.
- BROWN, J. B. A chemical study of some synthetic potassium-hydronium jarosites. **The Canadian Mineralogist**, p. 696-702. 1970.
- BROWN, R. J. C.; MILTON, M. J. T. Analytical techniques for trace element analysis: An overview. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, Issue 3, p. 266–274. 2005.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemistry Society**; v.60, n. 2, p.309-319. 1938.
- BRUNNER, L.; TOLLOCZKO, S. Über die auflösungsgeschwindigkeit fester körper. **Zeitschrift für Physikalische Chemie** v. 35, p. 283–290. 1900.
- BRUNNER, E. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**. v. 43, p. 56–102. 1904.4
- CALLA-CHOQUE, D.; LAPIDUS, G. T. Acid decomposition and silver leaching with thiourea from an industrial jarosite sample. **Hydrometallurgy**, v. 192, 105289, 2020.
- CALLA-CHOQUE, D.; LAPIDUS, G. T. Jarosite dissolution kinetics in the presence of acidic thiourea and oxalate media. **Hydrometallurgy**, v. 200, 105565. 2021.
- CALLA-CHOQUE, D.; NAVA-ALONSO, F.; FUENTES-ACEITUNO, J. C. Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 317, p. 440–448. 2016.
- CASAS, J. M.; PAIPA, C.; GODOY, T.; VARGAS, T. Solubility of sodium jarosite and solution speciation in the system Fe (III)-Na-H₂SO₄-H₂O at 70°C. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 97, p. 111-119. 2007.
- CASEY, W. H.; BANFIELD, J. F.; WESTRICH, H. R.; MCLAUGHLIN, L. What do dissolution experiments tell us about natural weathering. **Chemical Geology**, v. 105, p. 1–15. 1993.
- CHALMIN, P.; JEGOUREL, Y. **Les marchés mondiaux “Le monde d’hier.”** 2022.
- CHAPMAN, B. M.; JONES, D. R.; JUNG, R. F. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 1957-1973.1983.

CHRISTENSEN, P. R.; WYATT, M. B.; GLOTCH, T. D.; ROGERS, A. D.; ANWAR, S.; ARVIDSON, R. E.; BANDFIELD, J. L.; BLANEY, D. L.; BUDNEY, C.; CALVIN, W. M.; FARACARO, A.; FERGASON, R. L.; GORELICK, N.; GRAFF, T. G.; HAMILTON, V. E.; HAYES, A. G.; JOHNSON, J. R.; KNUDSON, A. T.; MCSWEEN, H. Y.; MEHALL, G. L.; MEHALL, L. K.; MOERSCH, J. E.; MORRIS, R. V.; SMITH, M. D.; SQUYRES, S. W.; RUFF, S. W.; WOLFF, M. J. Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover. **Science**, v. 306, p. 1733–1739. 2004.

COBALT BLUE HOLDINGS. **Broken Hill Cobalt Project**. 2023.

COLLINET, M. N.; MORIN, D. Characterization of arsenopyrite oxidizing *Thiobacillus*. Tolerance to arsenite, arsenate, ferrous and ferric iron. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 57, p. 237-244. 1990.

COMES - Comité pour les métaux stratégiques. **Note de position sur la criticité des métaux pour l'économie française**. 2018.

COMMISSION EUROPEENNE. Résilience des matières premières critiques : la voie à suivre pour un renforcement de la sécurité et de la durabilité. Bruxelles, 2020. Accessible sur : < <https://www.eesc.europa.eu/fr/our-work/opinions-information-reports/opinions/resilience-des-matieres-premieres-critiques-la-voie-suivre-pour-un-renforcement-de-la-securite-et-de-la-durabilite> >. Accès : 1er Décembre 2022.

CONSEIL EUROPEEN. (2023, February 7). **Changement climatique : ce que fait l'UE**. 2023.

CÓRDOBA, E. M.; MUÑOZ, J. A.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. **Hydrometallurgy**, v. 93, n. 3–4, p. 88–96. 2008.

COUSSINE, C. **Procédés de fabrication des eaux-mères et des sels à valeur ajoutée : application aux eaux minérales naturelles chlorurées sodiques fortes. Modélisation thermodynamique et étude expérimentale**. Doctorat (Thèse en Génie des Procédés). Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de Leurs Applications, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 2012. 219 p.

CRABBE, H.; FERNANDEZ, N.; JONES, F. Crystallization of jarosite in the presence of amino acids. **Journal of Crystallization. Growth**, v. 416, p. 28–33. 2015.

- CRUELLES, M.; ROCA, A. Jarosites: Formation, Structure, Reactivity and Environmental. **Metals**, v. 12, n. 5. 2022.
- CRUELLES, M.; ROCA, A.; PATIÑO, F.; SALINAS, E.; RIVERA, I. Cyanidation kinetics of argentinian jarosite in alkaline media. **Hydrometallurgy**, v. 55, n. 2, p. 153–163. 2000.
- CRUNDWELL, F. K. On the mechanism of the dissolution of quartz and silica in aqueous solutions. **ACS Omega**, v. 2, n.3, p. 1116–1127. 2017.
- CURUTCHET, G.; POGLIANI, C.; DONATI, E.; TEDESCO, P. Effect of iron (III) and its hydrolysis products (jarosites) on *Thiobacillus ferrooxidans* growth and on bacterial leaching. **Biotechnology Letters**, v. 14, p. 329-334.1992.
- DAI, Z.; ZHANG, F.; KAN, A. T.; RUAN, G.; YAN, F.; BHANDARI, N.; ZHANG, Z.; LIU, Y.; LU, A. Y. T.; DENG, G.; TOMSON, M. B. Two-stage model reveals barite crystallization kinetics from solution turbidity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 58, n. 25, p. 10864-10874. 2019.
- DARTON COMMODITIES. **Cobalt**. 2020.
- DAS, G. K.; ACHARYA, S.; ANAND, S.; DAS, R. P. Jarosites: A Review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal**, v. 16, n. 3, p. 185-210. 1996
- DE CUYPER, J. Concentration of cobalt ores. **Committee on Technological Alternatives for Cobalt Conservation and National Research Council. International Conference on Cobalt**. National Academic Press. p. 27–36. 1981.
- DEBYE, P.; HÜCKEL E. Zur Theorie der Elektrolyte. **Physikalische Zeitschrift**, v. 9, p. 185-206. 1923.
- DEHAINE, Q.; TIJSSELING, L. T.; GLASS, H. J.; TÖRMÄNEN, T.; BUTCHER, A. R. Geometallurgy of cobalt ores: A review. **Minerals Engineering**, v. 160. 2021.
- DEMOPOULOS, G. P. Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties. **Hydrometallurgy**, v. 96, Issue 3, p. 199–214. 2009.
- DIAS, P. A.; BLAGOEVA, D; PAVEL, C.; ARVANITIDIS, N. Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility. European Commission, **JRC Science Report**. 2018.

- DIXON, E. M.; MADDEN, A. S.; HAUSRATH, E. M.; MADDEN, M. E. Assessing hydrodynamic effects on jarosite dissolution rates, reaction products, and preservation on Mars. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 120, n. 4, p. 625–642. 2015.
- DRISCOLL, R.; LEINZE, R. Methods for synthesis of some jarosites: U. S. Geological Survey, **Techniques and Methods 05-D1**, p. 6. 2005.
- DROUET, C.; NAVROTSKY, A. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K–Na–H₃O jarosites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, p. 2063–2076. 2003.
- DROUET, C.; BARON, D.; NAVROTSKY, A. On the thermochemistry of the solid solution between jarosite and its chromate analog. **American Mineralogist**, v. 88, p. 1949-1954. 2003.
- DROUET, C.; PASS, K. L.; DRAUCKER, S.; NAVROTSKY, A. Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 10, p. 2197-2205. 2004.
- DUDAS, M. J. Enriched levels of arsenic in post-active acid sulphate soils in Alberta. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 48, p. 1451–1452. 1984.
- DUTRIZAC, J. E. Factors affecting alkali jarosite precipitation. **Metallurgical Transactions B**, v. 14, p. 531-539. 1983.
- DUTRIZAC, J. E. The behavior of Chromium (III) during potassium jarosite precipitation. **REWAS'04 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology**, p. 1049-1060, 2005.
- DUTRIZAC, J. E. The behaviour of the lanthanide elements during jarosite precipitation. **Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy**, v. 2. 2003.
- DUTRIZAC, J. E. The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites. **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 1–2, p. 11-30, 2004.
- DUTRIZAC, J. E. The effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite. **Hydrometallurgy**, v. 42, p. 293-312. 1996.
- DUTRIZAC, J. E. The precipitation of lead jarosite from chloride media. **Hydrometallurgy**, v. 26, n. 3, p. 327-346. 1991.

- DUTRIZAC, J. E. Comparative rates of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite in ferric sulphate – sulphuric acid media. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 49, n. 2, p. 121-130. 2010.
- DUTRIZAC, J. E. Factors affecting the precipitation of potassium jarosite in sulfate and chloride media. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 39B, p. 771-783. 2008.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. Synthesis and characterization of the Chromium (III) analogues of jarosite-type compounds, **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 45, n. 3, p. 249-260, 2006.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. Synthesis of the Vanadium Analogue of Potassium Jarosite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 42, n. 2, p. 187-197. 2003.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. The behavior of germanium and tin during the precipitation of jarosite-type compounds. 4th European Metallurgical Conference, **Proceedings – European Metallurgical Conference**, v. 3, p. 1077-1098. 2007.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. The behavior of halides during the precipitation of jarosite-type compounds. 5th European Metallurgical Conference. **Proceeding-European Metallurgical Conference, EMC**, v. 3, p. 977-1000. 2009.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. The behavior of selenium (VI) and selenium (IV) during the precipitation of jarosite-type compounds. **World of Metallurgy – ERZMETALL**, v. 65, n. 5, p. 297-305. 2012.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. The behaviour of gallium during jarosite precipitation, **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 39, n. 1, p. 1-14. 2000.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. Behaviour of the alkaline earth elements (Beryllium to radium) during the precipitation of jarosite-type compounds. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 47, n. 4, p. 387-401. 2008.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. The behaviour of scandium, yttrium and uranium during jarosite precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 98, n. 1–2, p. 128-135. 2009.
- DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T. The synthesis of mercury jarosite and the mercury concentration in jarosite-family minerals. **Canadian mineralogist**, v. 19, p. 559-569. 1981.

DUTRIZAC, J. E.; CHEN, T. T.; S. BEAUCHEMIN, S. The behaviour of thallium (III) during jarosite precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 79, n. 3–4, p. 138-153. 2005.

DUTRIZAC, J. E.; DINARDO, O.; KAIMAN, S. Factors affecting lead jarosite formation. **Hydrometallurgy**, v. 5, n. 4, p. 305-324. 1980.

DUTRIZAC, J. E.; DINARDO, O.; KAIMAN, S. Selenate analogues of jarosite-type compounds. **Hydrometallurgy**, v. 6, p. 327-337. 1981.

DUTRIZAC, J. E.; DINARDO, O. The co-precipitation of copper and zinc with lead jarosite. **Hydrometallurgy**, v. 11, n. 1, p. 61-78. 1983.

DUTRIZAC, J. E.; HARDY, D. J. The behavior of thiocyanate and cyanate during jarosite precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 45, n. 1-2, p. 83-95. 1997.

DUTRIZAC, J. E.; HARDY, D. J.; CHEN, T. T. The behaviour of cadmium during jarosite precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 41, n.2-3, p. 269-285. 1996.

DUTRIZAC, J. E.; JAMBOR, J. L. Behaviour of cesium and lithium during the precipitation of jarosite-type compounds. **Hydrometallurgy**, v. 17, n. 2, p. 251-265. 1987.

DUTRIZAC, J. E.; JAMBOR, J. L. Behaviour of silver during jarosite precipitation. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 96, p. 206-218. 1987.

DUTRIZAC, J. E.; JAMBOR, J. L. Jarosites and their application in hydrometallurgy. Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance, **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 40, n. 1, p. 405–452. 2000.

DUTRIZAC, J. E.; JAMBOR, J. L. The behaviour of arsenic during jarosite precipitation: arsenic precipitation at 97°C from sulphate or chloride media, **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 26, n. 2, p. 91-101, 1987.

DUTRIZAC, J. E.; JAMBOR, J. L.; CHEN, T. T. The behavior of Arsenic during jarosite precipitation: reactions at 150 °C and the mechanism of arsenic precipitation. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 26, n. 2, p. 103-115. 1987.

DUTRIZAC, J. E.; KAIMAN, S. Synthesis and Properties of jarosite type-compounds. **Canadian Mineralogist**, v. 14, p. 151-158. 1976.

- EFTEKHARI, N.; KARGAR, M.; ZAMIN, F. R.; RASTAKHIZ, N.; MANAFI, Z. A review on various aspects of jarosite and its utilization potentials. **Annales de Chimie : Science des Matériaux**, v. 44, n. 1, p. 43–52. **International Information and Engineering Technology Association**. 2020.
- EGAL, M.; CASIOT, C.; MORIN, G.; PARMENTIER, M.; BRUNEEL, O.; LEBRUN, S.; ELBAZ-POULICHET, F. Kinetic control on the formation of tooeleite, schwertmannite and jarosite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* strains in an As(III)-rich acid mine water. **Chemical Geology**, v. 265, n. 3-4, p. 432-441. 2009.
- EMMETT, P. H.; BRUNAUER, S. The use of low temperature Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 59, n. 8, p. 1553-1564. 1937.
- EUROPEAN COMMISSION. Internal market, industry, entrepreneurship and SME's: **Critical Raw Materials**. Disponible sur : « https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en ». Accès : 1er Décembre 2022.
- EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 63–71. 1935.
- FAIRCHILD, J.G. Artificial jarosites -- The separation of potassium from cesium, **American Mineralogist**, v. 18, p. 543-547. 1933.
- FARAJI, F.; ALIZADEH, A.; RASHCHI, F.; MOUSTOUFI, N. Kinetics of leaching: a review. **Reviews in Chemistry Engineering**. De Gruyter. 2020.
- FARRAND W. H., GLOTCH T. D., RICE J. W., HUROWITZ J. A. AND SWAYZE G. A. Discovery of jarosite within the Mawrth Vallis region of Mars: implications for the geologic history of the region. **Icarus**, v. 204, p. 478–488. 2009.
- FIGUEIREDO, M. O.; SILVA, T. P. The Positive Environmental contribution of jarosite by retaining lead in acid mine drainage areas. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, p. 1575-1582. 2011
- FLORES, M. U.; PATIÑO, F.; REYES, I. A.; RIVERA, I.; REYES, M., JUÁREZ, J. C. Kinetic modeling of the alkaline decomposition of potassium arsenojarosite. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v. 23, p. 1018–1023. 2012.

- FLORES, V. H.; PATIÑO, A.; FLORES, M. U.; REYES, I. A.; REYES, M.; ISLAS, H. Alkaline decomposition of solid solution of ammonium-sodium jarosite with arsenic. **Metals**, v. 12, n. 584. 2022.
- FORRAY, F. L.; DROUET, C.; NAVROTSKY, A. Thermochemistry of yavapaiite $KFe(SO_4)_2$: formation and decomposition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 8. P. 2133-2140. 2005.
- FORRAY, F. L.; SMITH, A. M. L. DROUET, C.; NAVROTSKY, A.; WRIGHT, K.; HUDSON-EDWARDS, K. A.; DUBBIN, W. E. Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 1, p. 215-224. 2010.
- FORRAY, F. L.; SMITH, A. M. L. NAVROTSKY, A.; WRIGHT, K.; HUDSON-EDWARDS, K. A.; DUBBIN, W. E. Synthesis, characterization and thermochemistry of synthetic Pb-As, Pb-Cu and Pb-Zn jarosites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 127, p. 107-119. 2014.
- FRANCO, L. F. M. Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido em Sistemas Contendo Proteínas : Efeito do pH. **Trabalho de Conclusão de Curso**. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP. 2010. 55 p.
- FULLIGNATI, P.; SBRANA, A.; LUPERINI, W.; GRECO, V. Formation of rock coatings induced by the acid fumaroles plume of the passively degassing volcano of La Fossa (Vulcano Island, Italy). **Journal of Volcanology Geothermal Research**, v. 115, p.397-410. 2002.
- GAGLIANO, W. B.; BRILL, M. R.; BIGHAM, J. M.; JONES, F. S.; TRAINA, S. J. Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, p. 2119–2128. 2004.
- GASHAROVA, B.; GÖTTLICHER, J.; BECKER, U. Dissolution at the surface of jarosite: an in-situ AFM study. **Chemical Geology**. v. 215, n. 1, p. 499–516. 2005.
- GERVILLA, F.; FANLO, I.; COLÁS, V.; SUBÍAS, I. Mineral compositions and phase relations of Ni-Co-Fe arsenide ores from the Aghbar mine, Bou Azzer, Morocco. **The Canadian Mineralogist**, v. 50, n. 2, p. 447–470. 2012.
- GIN, S.; JÉGOU, C.; FRUGIER, P.; MINET, Y. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. **Chemical Geology**, v. 255, n. 1–2, p. 14–24. 2008.

- GLOTCH, T. D.; BANDFIELD, J. L. Determination and interpretation of surface and atmospheric Miniature Thermal Emission Spectrometer spectral end-members at the Meridiani Planum landing site. **Journal of Geophysical Research : Planets**, v. 111, E12S06. 2006.
- GLOTCH, T.D.; CHRISTENSEN, P. R. Geologic and mineralogic mapping of Aram Chaos: Evidence for a water-rich history. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, E090006. 2005.
- GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de Raios-X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland**. 2009. 251 p. Thèse (Doctorat en Géoscience). – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- GOLDEN, D. C.; MING, D. W.; MORRIS, R. V.; GRAFF, T. G. Hydrothermal synthesis of hematite spherules and jarosite: implications for diagenesis and hematite spherule formation in sulfate outcrops at Meridiani Planum, Mars. **American Mineralogist**, v. 93, p. 1201–1214. 2008.
- GONZÁLEZ-IBARRA, A. A.; NAVA-ALONSO, F.; URIBE-SALAS, A.; CASTILLO-VENTUREÑO, E. N. Decomposition kinetics of industrial jarosite in alkaline media for the recovery of precious metals by cyanidation. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 55, n. 4, p. 448–454. 2016.
- GRANDELL, L.; LEHTILÄ, A.; KIVINEN, M.; KOLJONEN, T.; KIHLMAN, S.; LAURI, L. S. Role of critical metals in the future markets of clean energy technologies. **Renewable Energy**, v. 95, p. 53–62. 2016.
- GUDBRANDSSON, S. **Experimental weathering rates of aluminium-silicates**. 2013. 206 p. Thèse (Doctorat en Géochimie) – Ecole Doctorale de Sciences de la Terre et des Planètes Solides, Université Paul Sabatier - Toulouse III, Toulouse, 2013.
- GUPTA, T.; SACHDEVA, S. N. Utilization of jarosite in cement concrete – a review. **International Journal Environment and Waste Management**, v. 26, n. 4, p. 504–519. 2020.
- HABASHI, F. Pyro-Versus Hydrometallurgy or Dry Versus Wet Methods. **JOJ Material Science**, Review Article, v. 3., n. 4. 2018.
- HABASHI, F. A short history of hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 79, n. 1–2, p. 15–22. 2005.
- HAMMES, G. **Principles of Chemical Kinetics**, 1 ed. Academic Press, London. 2012.

- HÄRTIG, C.; BRAND, P.; BOHMHAMMEL, K. Fe–Al–Isomorphie and strukturwasser in kristallen vom jarosit-alunit-typ. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v. 508, p. 159–164. 1984.
- HAVLIK, T.; SKROBIAN, M. **Hydrometallurgy**. In F. H. Chung & D. K. Smith (Eds.), **Industrial Applications of X-ray diffraction**. 1.ed. CRC Press. 1999.
- HAZEN, R. M.; HYSTAD, G.; GOLDEN, J. J.; HUMMER, D. R.; LIU, C.; DOWNS, R. T.; MORRISON, S. M.; RALPH, J.; GREW, E. S; Cobalt mineral ecology. **American Mineralogist**, v. 102, n. 1, p. 108–116. 2017.
- HENDRICKS, S. B. The crystal structure of alunite and the jarosites. **American Mineralogist**, v. 22, p. 773–784. 1937.
- HIROI, T.; SHIBAYAMA, M. Measurement of particle size distribution in turbid solutions by dynamic light scattering microscopy. **Journal of Visualized Experiments**, v. 119. 2017.
- HIXSON, A. W.; CROWELL, J. H. Dependence of reaction velocity upon surface and agitation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 923–931. 1931.
- HLADKY, G.; SLANSKY, E. Stability of alunite minerals in aqueous solution at normal temperature and pressure. **Bull. Mineral**, v. 104, p. 468-477. 1981.
- HUDSON-EDWARDS, K. A.; SCHELL, C.; MACKLIN, M. G. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. **Applied Geochemistry**, 14, 55–70. 1999.
- HUSSEIN, A. **Chapter 5 - Mineral Scales in Oil and Gas Fields**, Editor(s): Abdullah Hussein, *Essentials of Flow Assurance Solids in Oil and Gas Operations*, Gulf Professional Publishing, p. 199-296, 2023.
- HYASHI, H. Mineralogy and chemistry of jarosite and acid sulphate soils. **Nendo Kagaku**, v. 34, p. 118–124. 1994.
- ICENHOWER, J. P. Empirical kinetics and their role in elucidating the utility of transition-state theory to mineral–water reactions: a comment upon, “evidence and potential implications of exponential tails to concentration versus time plots for the batch dissolution of calcite” by V. W. Truesdale. **Aquatic Geochemistry**, v. 21, n; 5, p. 397–405. 2015.
- ISLAS, H.; FLORES, M. U.; JUAREZ, J. C.; REYES, M.; BLANCO, A.; GUTIERREZ, E. J.; AGUILAR, J.; NOLASCO, M. C.; RODRIGUEZ, I.; REYES, I. A. Silver leaching from

- jarosite type-compounds using cyanide and non-cyanide lixivants : A kinetic approach. **Minerals Engineering**, v. 174. 2021.
- ISLAS, H.; FLORES, M. U.; REYES, I. A.; JUÁREZ, J. C.; REYES, M.; TEJA, A. M.; PALACIOS, E. G.; PANDIYAN, T.; AGUILAR-CARRILLO, J. Determination of the dissolution rate of hazardous jarosites in different conditions using the shrinking core kinetic model. **Journal of Hazardous Materials**, v. 386, 121664. 2020.
- ISLAS, H.; PATIÑO, F.; ROCA, A.; REYES, I. A.; FLORES, M. U.; PALACIOS, E. G.; REYES, M. Decomposition nature in alkaline medium of a tallium jarosite. **Proceedings of METAL**, Tanger, Ostrava. 2015.
- JAMIESON, H. E.; ROBINSON, C.; ALPERS, C. N.; NORDSTROM, D. K.; POUSTOVETOV, A.; LOWERS, H. A. The composition of coexisting jarosite-group minerals and water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. **Canadian Mineralogy**, v. 43, p. 1225–1242. 2005.
- JOHNSON, D. B. Biomining - biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 30, p. 24–31. 2014.
- JOHNSTON, J. H. Jarosite and akaganéite from White Island volcano, New Zealand: an X-ray and Mössbauer study. **Geochimica et Cosmochimicq Acta**, v. 41, p. 539–544. 1977.
- JONES, F. Crystallization of jarosite with variable Al^{3+} content: the transition to alunite. **Minerals**, v. 7, n. 90, 2017.
- KAKSONEN, A. H.; MORRIS, C.; HILARIO, F.; REA, S. M.; LI, J.; USHER, K.; JASON, W.; GINIGE, M. P.; CHENG, K. Y.; DU PLESSIS, C. A. Iron oxidation and jarosite precipitation in a two-stage airlift bioreactor. **Hydrometallurgy**, v. 150, p. 227-235. 2014.
- KAKSONEN, A. H.; MORRIS, C.; WYLIE, J.; LI, J.; USHER, K.; HILARIO, F.; DU PLESSIS, C. A. Continuous flow 70 °C archaeal bioreactor for iron oxidation and jarosite precipitation, **Hydrometallurgy**, v. 168, p. 40-48, 2016.
- KASHKAY, C. M.; BOROVSKAYA, Y. B.; BADAZADE, M. A. Determination of ΔG_{F298} of synthetic jarosite and its sulfate analogues. **Geochem. Intl**, v. 12, p. 115- 121. 1975.
- KEITH, W. J.; CALK, L.; ASHLEY, R. P. Crystals of coexisting alunite and jarosite, Goldfield, Nevada. U.S. Geological Survey Shorter Contributions to Mineralogy and Petrology C 1 -C5. 1979.

KENDALL, M. R.; MADDEN, A. S.; MADDEN, M. E. E.; HU, Q. Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 112, p. 192–207. 2013.

KIM, Y. Effects of different oxyanions in solution on the precipitation of jarosite at room temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 118-126. 2018.

KING, P. L.; MCSWEEN, H. Y. Effects of H₂O, pH, and oxidation state on the stability of Fe minerals on Mars. **J. Geophys. Res. Planets**, v.110, E12S10. 2005.

KLINGELHOFER, G.; MORRIS, R. V.; BERNHARDT, B.; SCHRODER, C.; RODIONOV, D. S.; DE SOUZA, P. A.; YEN, A.; GELLERT, R.; EVLANOV, E. N.; ZUBKOV, B.; FOH, J.; BONNES, U.; KANKELEIT, E.; GUTLICH, P.; MING, D. W.; RENZ, F.; WADOWIAK, T.; SQUYRES, S. W.; ARVIDSON, R. E. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer spectrometer. **Science**, v. 306, p. 1740–1745. 2004.

KOLITSCH, U.; PRING, A. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. **Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**, v. 96, p. 67–78. 2001.

KÖNIGSBERGER, E. Editorial: Guidelines for the measurement of solid-liquid solubility data at atmospheric pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 64, n. 2, p. 381-385. 2019.

KOSKI, R. A.; MUNK, L.; FOSTER, A. L.; SHANKS, W. C.; III STILLINGS L. L. Sulfide oxidation and distribution of metals near abandoned copper mines in coastal environments, Prince William Sound, Alaska. USA. **Applied Geochemistry**, v. 23, p. 227–254. 2008.

KUBISZ, J. 1960. Hydronium jarosite – H₃OFe₃[(SO₄)₂(OH)₆] – **Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. chim. Géol. Et géogr.** VIII, 95-99.1960.

KUBISZ, J. Synteza jarosytów alkalicznych i hydroniowych. **Spraw. Z pos. Kom. Oddz. PAN w Krakowie**, 448-449.1961.

KUBISZ, J. Studies on synthetic alkali-hydronium jarosite. I. Synthesis of jarosite and natrojarosite. **Mineral Polonica**, v. 1, p. 47-57. 1970.

KUBO, H.; KAWAHARA, M.; SHIRANE, Y. The rate of the precipitation reaction of iron in jarosite method. **Nippon Kogyo Kaishi**, v. 98, p. 1257-1261. 1982.

KUBOTA, N. DOKI, N.; ITO, M.; SASAKI, S.; YOKOTA, M. Seeded batch multi-stage natural cooling crystallization of potassium alum. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 35, n. Special Issue for Crystallization, p.1078-1082, 2002.

KUMAR, P.; JYOTI, B.; KUMAR, A.; PALIWAL, A. Chapter 8 - Biotechnological and microbial standpoint cahoot in bioremediation. **Smart Bioremediation Technologies: Microbial Enzymes**, p.137–158. 2019.

KURGANSKAYA, I.; TROFIMOV, N.; LUTTGE, A. A kinetic Monte Carlo approach to model barite dissolution: the role of reactive site geometry. **Minerals**, v. 12, n. 5. 2022.

LANGER, H.; OFFERMANN, H. On the solubility of sodium chloride in water. **Journal of Crystal Growth**, v. 60, n. 2, p. 389-392. 1982.

LASAGA, A. C. Chemical kinetics of water-rock interactions. **Journal of Geophysical Research**, v. 89, n. B6, p. 4009–4025. 1984.

LASAGA, A. C. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals - Chapter 2. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, De Gruyter, Edited by White, A. F. et Brantley, S. v. 31, n. 1, p. 23–86. 1995.

LEGETT IV, C.; PRITCHETT, B. N.; ELWOOD-MADDEN, A. S.; PHILLIPS-LANDER, C. M.; ELWOOD MADDEN, M. E. Jarosite dissolution rates in perchlorate brine. **Icarus**, v. 301, p. 189–195. 2018.

LEMIRE, R. J.; BERNER, U.; MUSIKAS, C.; PALMER, D. A.; TAYLOR, P.; TOCHIYAMA, O. Chemical Thermodynamics of Iron Part 1. In: **Chemical Thermodynamics**, Vol. 13a, OECD Nuclear Energy Agency Data Bank, Eds., OECD Publications, Paris, France, 2013.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. Edgard Blücher LTDA, 2000, 584 p.

LEWIS, A.; SECKLER, M.; KRAMER, H.; VAN ROSMALEN, G. (2015). **Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Cambridge University Press, 2015. 323 p.

LEWIS, G. N. The law of physico-chemical change. **Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences**, v. 37, n. 3, p. 49-69. 1901.

- LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances**. McGraw-Hill, 1923. 653 p.
- LI, Y.; QIAN, G., LI, J.; GERSON, A. R. Kinetics and roles of solution and surface species of chalcopyrite dissolution at 650mV. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 161, p. 188–202. 2015.
- LIMPO, G. C. **Revista de Metal. (COM)**, v. 12, n. 3, p. 123-135. 1976.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. John Wiley and sons ltda. 1979.
- LONG, D. T.; FEGAN, N. E.; MCKEE, J. D.; LYONS, W. B.; HINES, M.; E. MACUMBER, P. G. Formation of alunite, jarosite and hydrous iron oxides in a hypersaline system: Lake Tyrell, Victoria, Australia. **Chemical Geology**, v. 96, p. 183-202. 1992.
- LU, M.; REES, N. V.; KABAKAEV, A. S.; COMPTON, R. G. Determination of iron electrochemical methods. **Electroanalysis**, v. 24, n. 8, p. 1693-1702 2012.
- LÜTTGE, A.; CONRAD, P. G. Direct observation of microbial inhibition of calcite dissolution. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 3, p. 1627–1632. 2004.
- MACDONALD, R. W.; NORTH, N. A. The effect of pressure on the solubility of CaCO₃, CaF₂, and SrSO₄ in water. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 52, p. 3181-3186. 1974.
- MADDEN, A. S.; HAMILTON, V. E.; MADDEN, M. E. E.; LARSON, P. R.; MILLER, M. A. Low-temperature mechanism for formation of coarse crystalline hematite through nanoparticle aggregation. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 298, p. 377–384. 2010.
- MADDEN, M. E. E., BODNAR, R. J.; RIMSTIDT, J. D. Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars. **Nature**, v. 431, p. 821–823. 2004.
- MADDEN, M. E. E.; MADDEN, A. S.; RIMSTIDT, J. D.; ZAHAI, S, KENDALL, M. R.; MILLER, M. A. Jarosite dissolution rates and nanoscale mineralogy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 91, p. 306–321. 2012.
- MAJZLAN, J.; STEVENS, R.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B. F.; NAVROTSKY, A.; BRUNS, P. C.; CRAWFORD, M. K. AMOS, T. G. Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite, (H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 31, p. 518-531. 2004.

- MAJZLAN J.; GLASNÁK, PETER, FISHER, R. A.; WHITE, M. A.; JOHNSON, M. B.; WOODFIELD, B.; BOEIRIO-GOATES, J. Heat capacity, entropy, and magnetic properties of jarosite group compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 37, p. 635-651. 2010.
- MANTELATTO, P. E. **Estudo do Processo de Cristalização de Soluções Impuras de Sacarose de Cana-de-Açúcar por Resfriamento**. 2005. 235 p. Dissertação de Mestrado (Master en Science) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- MARGULIS, E. V.; GETSKIN, L. S.; ZAPUSKALOVA, N. A. Hydrolytic precipitation of iron in the $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ system. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 1362-1365. 1977.
- MARKOVIC, M.; KOMUNJER, L. A new method to follow crystal growth by coulter counter. **Journal of Crystal Growth**. v. 46, n. 5, p. 701-705. 1979.
- MARTIN, P.; GAITERO, J. J.; DOLADO, J. S.; MANZANO, H. New kinetic Monte Carlo model to study the dissolution of quartz. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 516–524. 2021.
- MASAKI, Y.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K.; MIKI, H.; OKIBE, N. Microbiological redox potential control to improve the efficiency of chalcopyrite bioleaching. **Geomicrobiology Journal**, v. 35, n. 8, p. 648–656. 2018.
- MENCHETTI, S.; SABELLI, C. Crystal chemistry of the alunite series; crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. **Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Monatshefte**, v. 9, p. 406–417. 1976.
- MÉNDEZ, J. E.; FLORES, M. U.; FRANCISCO, P.; REYES, M.; JUÁREZ, J. C.; REYES, I. A.; PALACIOS, E. G. Synthesis and nature of the reaction of a solid solution of ammonium-potassium arsenojarosite in NaOH medium. **European Metallurgical Conference**, GDMB, v. 1, p. 523–536. 2015.
- MINISTERE DE LA TRANSITION ECOLOGIQUE ET ENERGETIQUE. Climat-énergie : le conseil de l'Union européenne adopte des textes clés du paquet "Fit for 55". Disponible sur : <https://www.ecologie.gouv.fr/climat-energie-conseil-lunion-europeenne-adopte-des-textes-cles-du-paquet-fit-55>. 23 Juin 2022.

MIRELES, I.; REYES, I. A.; FLORES, V. H.; PATIÑO, F.; FLORES, M. U.; REYES, M.; ACOSTA, M.; CRUZ, R.; GUTIÉRREZ, E. Kinetic analysis of the decomposition of the $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{CrO}_4)_x(\text{OH})_6$ jarosite solid solution in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ medium. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v. 26, p. 1014–1025. 2016.

MORIN, D. H. R.; D'HUGUES, P. Bioleaching of a cobalt-containing pyrite in stirred reactors: a case study from laboratory scale to industrial application. **Biomining**, p. 35–55. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Rawlings, D. E. et Johnson, D. B. Eds. 2007.

MORIYAMA, A. L. L. **Elaboração de pós de ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , nanoestrutura e hierarquizados: influência da morfologia sobre a detecção e oxidação catalítica de gases poluentes**. Thèse (Doctorat en Génie Chimique. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGEQ/UFRN). Natal. 111 p.

TOUCHARD, C. S. **Développement d'un modèle thermodynamique pour la valorisation de la chalcopirite par voie hydrométallurgique**. Thèse (Doctorat en Génie des Procédés et de 'l'environnement). Ecole Doctorale Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés. Université de Toulouse. Toulouse. 2021. 207 p.

MORRIS, R.V. ET AL. Iron mineralogy and aqueous alteration on Mars from the MER Mossbauer spectrometers. In: Bell, J.F., III (Ed.), *The Martian Surface: Composition, Mineralogy, and Physical Properties* (Chapter 15) .2007.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 3. ed., Butterworth Heinemann. 1997. 544 p.

MURAD, E.; ROJÍK, P. Iron mineralogy of mine-drainage precipitates as environmental indicators: review of current concepts and a case study from the Sokolov Basin, Czech Republic. **Clay Mineralogy**, v. 40, p. 427–440. 2005.

NAUMOV, G. B.; RYZHENKO, I. L.; KHODAKOVSKY, I. L. **Handbook of Thermodynamic Data**. Edited by I. Barnes and V. Speltz, Washington D. C. NTIS publication PB-226 722. 1971.

NAVROTSKY, A.; FORRAY, F. L.; DROUET, C.; KUMPULAINEN, S.; CARLSON, L.; RAISANEN, M. -L. Seasonal variations of ochreous precipitates in mine effluents in Finland. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 760–777. 2007.

NERNST, W. Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 47, p. 52–55. 1904.

- NKUNA, R.; IJOMA, G. N.; MATAMBO, T. S.; CHIMWANI, N. Accessing metals from low-grade ores and the environmental impact considerations: a review of the perspectives of conventional versus bioleaching strategies. **Minerals**, v. 12, n. 5, 2022.
- NOLASCO, M. C.; FLORES, L. F.; GUTÍERREZ, E. J.; AGUILAR, J.; PALACIOS, E. G.; FLORES, M. U.; RODRÍGUEZ, I.; REYES, I. A. Acid dissolution of jarosite-type compounds: Effect of the incorporation of divalent cations into the structure on the reaction rate. **Hydrometallurgy**, v. 212, 105907. 2022.
- NORDSTROM D. K. **Hydrogeochemical and microbiological factors affecting the heavy metal chemistry of an acid mine drainage system**. Ph.D. dissertation, Stanford Univ. 1977.
- NORDSTROM, D. K. Chapitre 3. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. **Acid Sulfate Weathering**. Wiley, p. 37-56. 1982.
- NORGATE, T.; JAHANSHAH, S. Low grade ores - Smelt, leach or concentrate? **Minerals Engineering**, v. 23, n. 2, p. 65–73. 2010.
- NORRIS, P. R.; JOHNSON, D. B. Acidophilic microorganisms. **Extremophiles: Microbial Life in Extreme Environments**, K. Horikoshi & W. D. Grant, Eds, p. 133-154. Wiley, New York. 1998.
- NOYES, A. A.; WHITNEY, W. R. The rate of solution of solid substances in their own solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 19, n. 12, p. 930-934. 1897.
- ÖBORN, I.; BERGGREN, D. Characterization of jarosite-natrojarosite in two northern Scandinavian soils. **Geoderma**, v. 66, p. 213-225. 1995.
- OELKERS, E. H. An experimental study of forsterite dissolution as a function of temperature, and aqueous Mg and Si concentration. **Chemical Geology**, v. 175, p. 485-494. 2001a.
- OELKERS, E. H. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 21, p. 3703-3719. 2001b.
- OELKERS, E. H.; BENNING, L. G.; LUTZ, S.; MAVROMATIS, V.; PEARCE, C. R.; PLÜMPER, O. The efficient long-term inhibition of forsterite dissolution by common soil bacteria and fungi at Earth surface conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 168, p. 222–235. 2015.

- OLSON, G. J.; BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L. Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: Applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 63, n. 3, p. 249–257. 2003.
- ONUMA, K.; OYANE, A.; TSUTSUI, K.; TANAKA, K.; TREBOUX, G.; KANZAKI, N.; ITO, A. Precipitation kinetics of hydroxyapatite revealed by the continuous-angle laser light-scattering technique. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 45, p. 10563–10568. 2000.
- ORDOÑEZ, S.; FLORES, M. U.; PATIÑO, F.; REYES, I. A.; ISLAS, H.; REYES, M.; MENDEZ, E.; PALACIOS, E. G. Kinetic analysis of the decomposition reaction of the mercury jarosite in NaOH medium. **International Journal of Chemical Kinetics**, p. 798-809. 2017.
- PALANDRI, J. L.; KHARAKA, Y. K. A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. **U. S. Geology Survey**. 2004.
- PAPIKE, J. J.; KARNER, J. M.; SHEARER, C. K. Comparative planetary mineralogy: Implications of martian and terrestrial jarosite. A crystal chemical perspective. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, p. 1309–1321. 2006.
- PAPIKE, J. J.; KARNER, J. M.; SPILDE, M. N.; SHEARER, C. K. Terrestrial analogs of martian sulfates: major and minor element systematics of alunite jarosite from Goldfield, Nevada. **American Mineralogist**, v. 91, p. 1197–1200. 2006b.
- PARKER, R. L. Isomorphous substitutions in natural and synthetic alunite. **American Mineralogist**, v. 47, p. 127- 136. 1962.
- PARKER, T. G.; DALGLEISH, D. G. The Use of Light-Scattering and Turbidity Measurements to Study the Kinetics of Extensively Aggregating Proteins: as-Casein. **Biopolymers**, v. 16, p. 2533-2547. 1977.
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. User's Guide to PHREEQC (Version 2)—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey, **Water Resources Investigations Report 99-4259**, Washington DC. 1999.
- PATIÑO, F., CRUELLS, M., ROCA, A., SALINAS, E., PÉREZ, M., 2003. Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentinian ammonium jarosite in lime medium. **Hydrometallurgy** 70 (1-3), 153–161. 2003.

- PATIÑO, F., FLORES, M. U.; REYES, I. A.; REYES, M.; HERNÁNDEZ, J.; RIVERA, I.; JUÁREZ, J. Alkaline decomposition of synthetic jarosite with arsenic. **Geochemical Transactions**, v. 14, n. 2. 2013.
- PATIÑO, F.; REYES, I. A.; FLORES, M. U.; PANDIYAN, T.; ROCA, A.; REYES, M.; HERNÁNDEZ, J. Kinetic modeling and experimental design of the sodium arsenojarosite decomposition in alkaline media: Implications. **Hydrometallurgy**, v. 137, p. 115–125. 2013.
- PATIÑO, F.; SALINAS, E.; CRUELLS, M.; ROCA, A. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentine natrojarosite. **Hydrometallurgy**, v. 49, n. 3, p. 323–336. 1998.
- PATIÑO, F.; VIÑALS, J.; ROCA, A.; NÚÑEZ, C. Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentine plumbojarosite. **Hydrometallurgy**, v. 34, n. 3, p. 279–291. 1994.
- PENHA, F. M. **Comportamento do sistema NaCl-KCl-H₂O em cristalização simultânea**. Doctorat (Thèse en Génie Chimique). Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2018a. 234 p.
- PENHA, F. M.; ZAGO, G. P.; NARIYOSHI, Y. N.; BERNARDO, A.; SECKLER, M. M. Simultaneous Crystallization of NaCl and KCl from Aqueous Solution: Elementary Phenomena and Product Characterization. **Crystal Growth and Design**, v. 18, n. 3, p. 1645–1656. 2018b.
- PEREZ-LABRA, M.; ROMERO-SERRANO, A.; SALINAS-RODRIGUEZ, E.; AVILA-DAVILA, E.; REYES-PEREZ, M. Synthesis, thermodynamic and kinetics of rubidium jarosite decomposition in calcium hydroxide solutions. **Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.** 43B, p, 773–779. 2012.
- POSNJAK, E.; MERWIN, H. E. The system Fe₂O₃-SO₃-H₂O. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 44, p. 1965-1964. 1922.
- POUGET, C. **Modélisation et simulation des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs dans l'environnement PROSIM : Application aux géo ressources**. Doctorat (Thèse en Génie des Procédés). Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de Leurs applications, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 2017. 195 p.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. DE. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. Prentice Hall PTR.1999. 860 p.

- PRITCHETT, B.N., MADDEN, M.E., MADDEN, A. S. Jarosite dissolution rates and maximum lifetimes in high salinity brines: implications for earth and mars. **Earth and Planetary Science Letters**, p. 357–358, 327–336. 2012.
- QIAN, G; FAN, R.; SHORT, M. C.; SCHUMANN, R. C.; LI, J.; LI, Y.; SMART, R. S. C.; GERSON, A. R. Evaluation of the rate of dissolution of secondary sulfate minerals for effective acid and metalliferous drainage mitigation. **Chemical Geology**, v. 504, p. 14-27. 2019.
- REYES, I. A.; MIRELES, I.; PATIÑO, F.; PANDIYAN, T.; FLORES, M. U.; PALACIOS, E. G.; GUTIÉRREZ, E. J.; REYES, M. A study on the dissolution rates of K-Cr(VI) jarosites: kinetic analysis and implications. **Geochemical Transactions**, v.17, n. 3. 2016.
- REYES, I. A.; PATIÑO, F.; FLORES, M. U.; PANDIYAN, T.; CRUZ, R.; GUTIERREZ, E. J.; REYES, M.; FLORES, V. H. Dissolution rates of jarosite-type compounds in H₂SO₄ medium: A kinetic analysis and its importance on the recovery of metal values from hydrometallurgical wastes. **Hydrometallurgy**, v. 167, p. 16–29. 2017.
- REYES, I. A.; PATIÑO, F.; RIVIERA, I.; FLORES, M. U.; REYES, M.; HERNÁNDEZ, J. Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v. 22, n. 12, p. 2260-2267, 2011.
- RIMSTIDT, J. D.; BARNES, H. L. The kinetics of silica-water reactions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 1683-1699. 1980.
- RIMSTIDT, J. D.; BRANTLEY, S. L.; OLSEN, A. Systematic review of fosterite dissolution rate data. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 99, p. 159-178. 2012.
- RIPMEESTER, J. A.; RATCLIFFE, C. I.; DUTRIZAC, J. E.; JAMBOR, J. L. Hydronium in the alunite-jarosite group. **Canadian Mineralogist**, v. 22, p. 773–784. 1986.
- RISACHER, F.; ALONSO, H.; SALAZAR, C. Hydrochemistry of two adjacent acid saline lakes in the Andes of northern Chile. **Chemical Geology**, v. 187, p. 39–57. 2002.
- ROACH, L. H.; MUSTARD, J. F.; SWAYZE, G.; MILLIKEN, R. E.; BISHOP, J. L.; MURCHIE, S. L.; LICHTENBERG, K. Hydrated mineral stratigraphy of Ius Chasma, Valles Marineris. **Icarus**, v. 206, p. 253– 268. 2010.
- ROBIE, R. A.; WALBAUM, D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and one atmosphere. Geological Survey Bulletin. Washington. 1259. 1968.

- ROCA, A., PATIÑO, F., VIÑALS, J., NÚÑEZ, C., 1993. Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentojarosite. **Hydrometallurgy** 33 (3), 341–357. 1993.
- ROCA, A.; CRUELLES, M.; PATIÑO, F.; RIVERA, I.; PLATA, M. Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH medium. **Hydrometallurgy**, v. 81, n. 1, p. 15–23. 2006.
- ROHANI, S.; CHEN, M. Aggregation and precipitation kinetics of canola protein by isoelectric precipitation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 71, n. 5, p. 689-698. 1993.
- ROSS, G. J. IVANSON, K. C.; MILES, N. M. Chapitre 5. Microbial formation of basic ferric sulfates in laboratory systems and in soils. **Acid Sulfate Weathering**, Wiley. p. 77-94. 1982.
- SADEGHI, N.; MOGHADDAM, J.; OJAGHI ILKHCHI, M. Kinetics of zinc sulfide concentrate direct leaching in pilot plant scale and development of semi-empirical model. **Trans. Nonferrous Metals Soc. China**, v. 27, p. 2272–2281. 2017.
- SALDI, G. D.; SCHOTT, J.; POKROVSKY, O. S.; GAUTIER, Q.; OELKERSN E. H. An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100-200 °C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 83, p. 93-109. 2012.
- SALINAS, E.; ROCA, A.; CRUELLES, M.; PATINO, F.; CORDOBA, D. A. Characterization and alkaline decomposition–cyanidation kinetics of industrial ammonium jarosite in NaOH media. **Hydrometallurgy**, v. 60, n. 3, p. 237–246. 2001.
- SANGWAL, K. (2007). Additives and crystallization processes: from fundamentals to applications. 1. Ed. Wiley. 2007. 468 p.
- SANGWAL, K. (2018). **Nucleation and crystal growth: metastability of solutions and melts**. 1. Ed. Wiley. 2018. 512 p.
- SANTOS, A. L. A.; ARENA, F. A.; BENEDETTI, A. V.; BEVILAQUA, D. Effect of redox potential on chalcopyrite dissolution imposed by addition of ferrous ions. **Ecletica Quimica**, v. 42, n. 1, p. 40–50. 2017.
- SAPIESZKO, R. S.; PATEL, R. C.; MATIJEVIC, E. Ferric hydrous oxide sols. 2. Thermodynamics of aqueous hydroxo and sulfato ferric complexes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, p. 1061–1068. 1977.

SASAKI, K.; KONNO, H. Morphology of jarosite-group compounds precipitated from biologically and chemically oxidized Fe ions. **Canadian Mineralogist**, v. 38, p. 45–66. 2000.

SCHERRER, P. Göttinger Nachrichten. **Math. Phys.**, v. 2, p. 98–100. 1918.

SCHWERTMANN, U. The occurrence and origin of jarosite (maibolt) in marshy soil. **Naturwiss**, v. 48, p. 159–160. 1961.

SCHIFFMAN, P.; ZIERENBERG, R.; MARKS, N.; BISHOP, J. L.; DARBY DYAR, M. Acid-fog deposition at Kilauea volcano: a possible mechanism for the formation of siliceous-sulfate rock coatings on Mars. **Geology**, v. 34, p. 921–924. 2006.

SCHOTT, J.; OELKERS, E. H.; BÉNÉZETH, P.; GODDÉRIS, Y.; FRANÇOIS, L. Can accurate kinetic laws be created to describe chemical weathering? **Comptes Rendus Geoscience**, v. 344, n. 11-12, p. 568-585. 2012.

SCHOTT, J.; POKROVSKY, O. S.; OELKERS, E. H. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 70, n. 1, p. 207–258. 2009.

SCHULZ, K. J.; DEYOUNG, J. H.; SEAL II, R. R.; BRADLEY, D. C. Chapter F - Cobalt. **Critical Mineral Resources of the United States - Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply**, Slack, J. F.; Kimball, B. R.; Shedd, K. B. U. S.; Geological Survey Professional Paper. 2017.

SCORDARI, F.; VURRO, F.; MENCHETTI, S. The metavoltine problem: Relationships between metavoltine and Maus' salt. **Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt**, v. 22, p. 88–97. 1975.

SEAGER, R. J.; ACEVEDO, A. J.; SPILL, F.; ZAMAN, M. H. Solid dissolution in a fluid solvent is characterized by the interplay of surface area-dependent diffusion and physical fragmentation. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1. 2018.

SHIAU, L. D. Determination of the nucleation and growth kinetics for aqueous L-glycine solutions from the turbidity induction time data. **Crystals**, v. 8, n.11. 2018.

SHIRAKI, R.; BRANTLEY, S. Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100°C: An evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.59, n. 8, p. 1457-1471. 1995.

- SMITH, A. M.; HUDSON-EDWARDS, K. A.; DUBBIN, W. E.; WRIGHT, K. Dissolution of jarosite $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ at pH 2 and 8: insights from batch experiments and computational modelling. **Geochimica et Cosmochimica. Acta**, v. 70, p. 608–621. 2006.
- SMITH, A. M. L., DUBBIN, W. E.; WRIGHT, K.; HUDSON-EDWARDS, K. A. Dissolution of lead- and lead-arsenic-jarosites at pH 2 and 8 at 20 °C: insights from batch experiments. *Chemical Geology*, v. 229, p. 344-361. 2006.
- SMITH, B. T. **Solubility and Dissolution**. Physical Pharmacy. Pharmaceutical Press. 2016. 192 p.
- SMITH, C. G. Always the bridesmaid, never the bride: Cobalt geology and resources.: **Applied Earth Science**, v. 110, n. 2, p. 75-80. 2001.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. LTC. 2013. 584 p.
- SÖHNEL, O.; NOVOTNY, P. **Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances**. *Physical Science Data*, v. 22. 1985.
- SQUYRES, S. W.; ARVIDSON, R. E.; BOLLEN, D.; BELL, J. F.; BRUCKNER, J.; CABROL, N. A.; CALVIN, W. M.; CARR, M. H.; CHRISTENSEN, P. R.; CLARK, B. C.; CRUMPLER, L.; DES MARAIS, D. J.; D'USTON, C.; ECONOMOU, T.; FARMER, J.; FARRAND, W. H.; FOLKNER, W.; GELLERT, R.; GLOTCH, T. D.; GOLOMBEK, M.; GOREVAN, S.; GRANT, J. A.; GREELEY, R.; GROTZINGER, J.; HERKENHOFF, K. E.; HVIID, S.; JOHNSON, J. R.; KLINGELHOFER, G.; KNOLL, A. H.; LANDIS, G.; LEMMON, M.; LI, R.; MADSEN, M. B.; MALIN, M. C.; MCLENNAN, S. M.; MCSWEEN, H. Y.; MING, D. W.; MOERSCH, J.; MORRIS, R. V.; PARKER, T.; RICE, J. W.; RICHTER, L.; RIEDER, R.; SCHRODER, C.; SIMS, M.; SMITH, M.; SMITH, P.; SODERBLOM, L. A.; SULLIVAN, R.; TOSCA, N. J.; WANKE, H.; WADOWIAK, T.; WOLFF, M.; YEN, A. Overview of the Opportunity Mars Exploration Rover mission to Meridiani Planum: Eagle crater to Purgatory ripple. **Journal of Geophysical Research : Planets**, v. 111, E12S12. 2006.
- SQUYRES, S. W.; KNOLL, A. H. Sedimentary rocks at Meridiani Planum: Origin, diagenesis, and implications for life on Mars. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 240, p. 1-10. 2005.
- STEEFEL, C. I.; APPELO, C. A. J.; ARORA, B.; JACQUES, D.; KALBACHER, T.; KOLDITZ, O.; LAGNEAU, V.; LICHTNER, P. C.; MAYER, K. U.; MEEUSSEN, J. C. L.; MOLINS, S.; MOULTON, D.; SHAO, H.; ŠIMŮNEK, J.; SPYCHER, N.; YABUSAKI, S. B.;

- YEH, G. T. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. **Computational Geosciences**, v. 19, n. 3, p. 445–478. 2015.
- STEEFEL, C. I.; DEPAOLO, D. J.; LICHTNER, P. C. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 240, p. 539-558. 2005.
- STOFFREGEN, R. E. Stability relations of jarosite and natrojarosite at 150-250°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 2417-2429. 1993.
- STOFFREGEN, R. E.; RYE, R.O. Jarosite–water O18 and D-fractionations. **Abstr. Pap. American Chemical Society**, v. 204, 86GEOC. 1992.
- STOFFREGEN, R. E.; ALPERS, C. N.; JAMBOR, J. L. Alunite–jarosite crystallography, thermodynamics and geochronology. **Rev. Miner. Geochem**, v. 40, p. 453–479. 2000.
- STRÜBEL, V.G. Zur Kenntnis und genetischen Bedeutung des Systems BaSO₄-NaCl-H₂O. **Neues Jahr. Miner. Monatsh.**, p. 223-234. 1967.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters**. 3. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1996. 1040 p.
- SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, p. 65-108. 1987.
- SULLIVAN, P. J.; SOBEK A. A. Laboratory weathering studies of coal refuse. *Mineral. Environ.* 4, 9- 17. 1982.
- SUTHERLAND, B. R.; RUMSDEN, J. D.; BOLTON, G. L. In: Lakshmanan, V.I. (Ed.), **Advanced Materials — Application of Mineral and Metallurgical Processing Principles**. SME, Littleton, Co, p. 109–115. 1990.
- SULLIVAN, L.; WARD, N.; TOPPLER, N.; LANCASTER, G. **National acid sulfate soils guidance**: National acid sulfate soils identification and laboratory methods manual, Department of Agriculture and Water Resources, Canberra, ACT. CC BY 4.0. 2018.
- TEIXEIRA, L. A.; TAVARES, L. Y., Precipitation of jarosite from manganese sulphate solutions. In: J.E. Dutrizac and A.J. Monhemius (Editors), *Iron Control in Hydrometallurgy*. Ellis Horwood, Chichester, UK (1986). pp. 431-453. 1986.

- TEMKIN, M. The kinetics of stationary reactions. **Akad. Nauk SSR Doklady**, v.152, 782-785. 1963.
- THE WORLD BANK. **The growing role of minerals and metals for a low carbon future**. Extractive Global Programmatic Support. 2017.
- TKACHENKO, R. I.; ZOTOV, A. V. Ultra-acid therms of volcanic origin as mineralizing solutions. in hydrothermal mineralforming solutions in the areas of active volcanism (ed. S. I. Naboko), pp. 126- 131. Oxoniam Press. 1974.
- TORO, L.; PAPONETT, B.; CANTALINI, C. Precipitate formation in the oxidation of ferrous ions in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 20, p. 1-9, 1988.
- TORRADO, G., FRAILE, S., TORRADO, S., TORRADO, S. Process-induced crystallite size and dissolution changes elucidated by a variety of analytical methods. **International Journal of Pharmacy**, v. 166, n. 1, p. 55–63. 1998.
- TOSCA, N. J.; MCLENNAN, S. M.; DYAR, M. D.; SKLUTE, E. C.; MICHEL, F. M. Fe oxidation processes at Meridiani Planum and implications for secondary Fe mineralogy on Mars. **J. Geophys. Res. Planets**, v. 113. 2008.
- TOUCHARD, C. S. **Développement d'un modèle thermodynamique pour la valorisation de la chalcopirite par voie hydrométallurgique**. Thèse (Doctorat en Génie des Procédés et de 'l'environnement). Ecole Doctorale Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés. Université de Toulouse. Toulouse. 2021. 207 p.
- TRADING ECONOMICS. **Cobalt prices**. Disponible sur: <https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt>. 2023.
- TRUEMAN, A. M.; MCLAUGHLIN, M. J.; MOSLEY, L. M.; FITZSPATRICK, R.W. Composition and dissolution kinetics of jarosite-rich segregations extracted from an acid sulfate soil with sulfuric material. **Chemical Geology**, v. 543, 119606. 2020.
- TRUESDALE, V. W. Evidence and potential implications of exponential tails to concentration versus time plots for the batch dissolution of calcite. **Aquatic Geochemistry**, v. 21, n. 5, p. 365–396. 2015.
- UCHAMEYSHVILI, N. Y.; MALININ, S. D.; KHITAROV, N. I. Solubility of barite in concentrated chloride solutions of some metals at elevated temperatures in relation to problems of the genesis of barite deposits. **Geochem. Int.** v. 10, p. 951-963. 1966.

VAN BREEMEN, N. **Genesis and solution chemistry of acid sulfate soils in Thailand**. Centre for Agricultural Publishing and Documentation. Wageningen University and research. 1976. 263 p.

VAN BREEMEN, N. **Soil forming processes in acid sulfate soils**. In Acid Sulfate Soils; Proc. Int. Symp. on Acid Sulfate Soils (ed. H. DOST), v. I. Publ. 18 ILRI, p. 66- 130. 1973.

VAN HILLE, R. P.; VAN ZYL, A. W.; SPURR, N. R. L.; HARRISON, S. T. L. Investigating heap bioleaching: Effect of feed iron concentration on bioleaching performance. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 6, p. 518–525. 2010.

VELBEL, M. A. Formation of protective surface layers during silicate-mineral weathering under well-leached, oxidizing conditions. **American Mineralogist**, v. 78, p. 405–414. 1993.

VERPLANCK, P. L. Understanding contaminants associated with mineral deposits. Chapter B: Understanding Jarosite – From Mine Waste to Mars. **U. S. Geological Survey Circular 1328**. 2008. 96 p.

VITHANA, C. L.; SULLIVAN, L. A.; BUSH, R. T.; BURTON, E. D. Acidity fractions in acid sulfate soils and sediments contributions of schwertmannite and jarosite. **Soil Research**, v. 51, n. 3, p. 203-214. 2013.

VITHANA, C. L.; SULLIVAN, L. A.; BUSH, R. T.; BURTON, E. D. Jarosite quantification in soils: an enhanced sequential extraction procedure. **Applied Geochemistry**, v. 51, p. 130-138. 2014.

VLEK, P. L. G.; BLOM, T. J. M.; BEEK, J.; LINDSAY, W. L. Determination of the solubility product of various iron hydroxides and jarosite by the chelation method. **Soil Science Society of America Journal**, v. 38, p. 429-432. 1974.

WANG, C.; WU, R.; GUO, J.; CUI, Y. Effects of Cr(VI)-reducing bacteria on the behavior of Cr(VI) adsorption by goethite and hematite: speciation and distribution. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, p. 3733-3741. 2020.

WANG, H.; BIGHAM, J. M.; TUOVINEN, O. H. Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganisms. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, p. 588-592. 2006.

- WANG, H.; BIGHAM, J. M.; JONES, F. S.; TUOVINEN, O. H. Synthesis and properties of ammoniojarosites prepared with iron-oxidizing acidophilic microorganisms at 22–65 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 155–164. 2007.
- WANG, Q.; MA, R.; TAN, Z. The jarosite process - kinetic study. In: K. Tozawa (Editor), **Zinc '85. Mining and Metallurgical Institute of Japan**, Tokyo, p. 675-690. 1975.
- WELCH, S. A.; KIRSTE, D.; CHRISTY, A. G.; BEAVIS, F. R.; BEAVIS, S. G. Jarosite dissolution II - reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. **Chemical Geology**, v. 254, n. 1, p. 73–86. 2008.
- WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? **Chemical Geology**, v. 202, p. 479-506. 2003.
- WINARKO, R.; DREISINGER, D. B.; MIURA, A.; FUKANO, Y.; LIU, W. Iodine-assisted chalcopyrite leaching in ferric sulfate media: Kinetic study under fully controlled redox potential and pH. **Hydrometallurgy**, v. 208. 2022.
- WOLFF-BOENISCH, D.; GISLASON, S. R.; OELKERS, E. H. The effect of crystallinity on dissolution rates and CO₂ consumption capacity of silicates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 4, p. 858–870. 2006.
- XU, H.; ZHAO, Y.; VOGEL, S. C.; HICKMOTT, D. D.; DAEMEN, L. L.; HARTL, M. A. Thermal expansion and decomposition of jarosite: a high-temperature neutron diffraction study. **Physical Chemical Minerals**, v. 37, p. 73-82. 2010.
- XU, Z.; LIANG, J.; ZHOU, L. Photo-Fenton-like degradation of azo dye methyl orange using synthetic ammonium and hydronium jarosite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 546, p. 112-118. 2013.
- YAHYA, A.; JOHNSON, D. B. Bioleaching of pyrite at low pH and low redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 63, p. 181–188. 2002.
- YAMASHITA, Y.; MIYAHARA, R.; SAKAMOTO, K. **Chapter 28 - Emulsion and Emulsification Technology**, Editors: Kazutami Sakamoto, Robert Y. Lochhead, Howard I. Maibach, Yuji Yamashita, *Cosmetic Science and Technology*, Elsevier, 2017, Pages 489-506.

- YANG, Y.; FERRIER, J.; CSETENYI, L.; GADD, G. M. Direct and indirect bioleaching of cobalt from low grade laterite and pyritic ores by *Aspergillus niger*. **Geomicrobiology Journal**, v. 36, n. 10, p. 940–949. 2019.
- ZAHRAI, S. K.; MADDEN, M. E. E.; MADDEN, A. S.; RIMSTIDT, J. D. Na-jarosite dissolution rates: The effect of mineral composition on jarosite lifetimes. **Icarus**, v. 223, p. 438–443. 2013.
- ZÄNKER, H.; MOLL, H.; RICHTER, W.; BRENDLER, V.; HENNIG, C.; REICH, T.; KLUGE, A.; HUTTIG, G. The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 633–648. 2002.
- ZARE TAVAKOLI, H.; ABDOLLAHY, M.; AHMADI, S. J.; KHODADADI DARBAN, A. Kinetics of uranium bioleaching in stirred and column reactors. **Minerals Engineering**, v. 111, p. 36–46. 2017.
- ZAUNER, R.; JONES, A. G. Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data: the calcium oxalate system. In **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 19, p. 4219–4232. 2000.
- ZHAO, H. B.; WANG, J.; QIN, W. Q.; ZHENG, X. H.; TAO, L., GAN, X. W.; QIU, G. Z. Surface species of chalcopyrite during bioleaching by moderately thermophilic bacteria. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 8, p. 2725–2733. 2015.
- ZHEN-WU, W. **A combined thermodynamic and kinetic model for prediction of barite precipitation at oil reservoir conditions**. Thèse (Doctorat en Chimie) – Department of Chemistry, University of Copenhagen, Copenhagen. 2016. 223 p.
- ZIMBELMAN, D. R.; RYE, R. O.; BREIT, G. N. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. **Chemical Geology**, v. 215, p. 37–60. 2005.
- ZOTOV, A. V.; MIRONOVA G. D.; RUSINOV, V. L. Determination of $\Delta G_{\text{r}}^{298}$, of jarosite synthesized from a natural solution. **Geochem. Intl**, v. 5, p. 577–582. 1973.

Annexe – Chapitre 4

A.4.1. Dosage du KOH

La synthèse de la K-jarosite a été réalisée avec un excès de KOH, car la pureté du KOH doit être prise en compte. Malgré cette nécessité, le fournisseur du KOH informe que la pureté était supérieure à 85%. Afin de déterminer la pureté réelle du KOH, un titreur automatique a été utilisé pour doser le produit. Une masse de 2,04 g de KOH a été mesurée et dissoute dans 100,04g d'eau ultrapure. Ensuite, une quantité de 5,21 g de cette solution a été dosé par une solution normadose de HCl 0,1 mol/L.

Les fractions massiques théorique et expérimentale de KOH peuvent être calculées à l'aide des équations suivantes :

$$X_{th}(KOH) = \frac{m_{KOH}}{m_{KOH} + m_{eau}} \quad (A.4.1)$$

$$X_{exp}(KOH) = \frac{C_{HCl} * V_{eq} * MM_{KOH}}{m_{éch}} \quad (A.4.2)$$

Ensuite, la pureté peut être calculé par l'équation :

$$Pureté (\%) KOH = \frac{X_{exp}(KOH)}{X_{th}(KOH)} * 100 \quad (A.4.3)$$

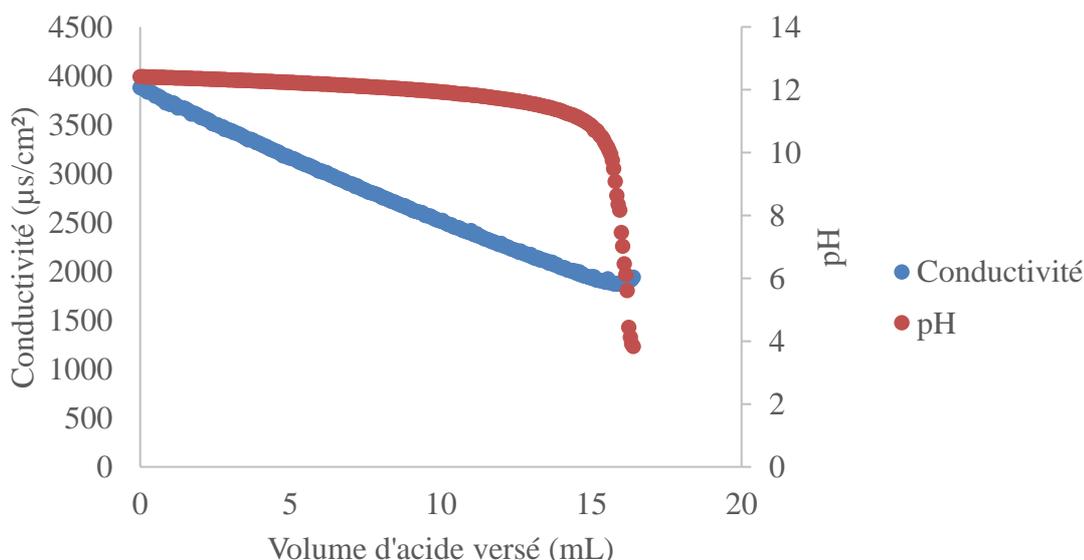


Figure A.4.1. Dosage de la pureté de KOH solide.

Le volume équivalent est repéré lorsque la valeur de dérivée du pH est la plus élevée ou la conductivité la plus faible. Ici, dpH/dV est maximum pour $V = 16,2$ mL et la conductivité est

minimum pour $V=16,15$ mL. Néanmoins, la valeur 16,2 mL est conservée car c'est le volume pour lequel les deux critères sont le plus satisfaisants.

Une pureté de 87,33% de KOH a été trouvée. De cette façon, la quantité en masse de KOH a été corrigé à 6,44 g de KOH/100 mL d'eau ultrapure pour la synthèse de la K-jarosite.

A.4.2. BET

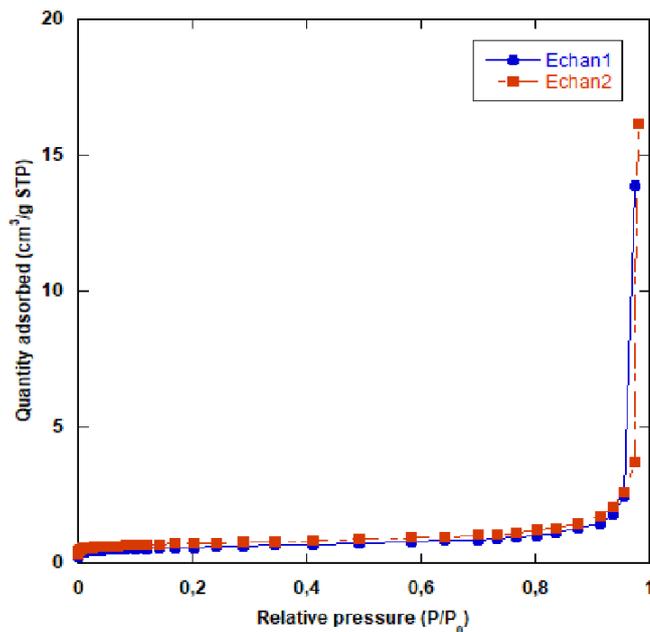


Figure A.4.2. Quantité de N₂ adsorbée versus la pression relative.

Afin de calculer la surface BET, l'analyse a été réalisée dans l'intervalle de l'axe x de 0,04 à 0,1 pour l'échantillon 1.

À partir de ce graphique, la pente et l'interception utilisées pour calculer la surface BET ont été linéarisées à partir de l'équation A.4.4, obtenant le graphique A.4.3.

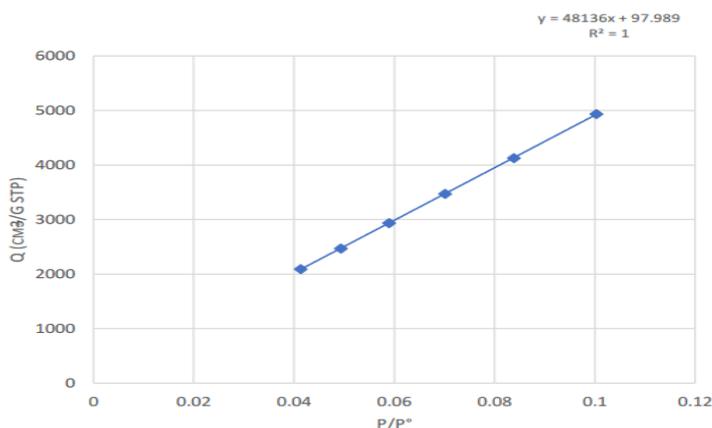


Figure A.4.3. Calcul de la pente et de l'interception en utilisant l'équation A.4.4 de l'échantillon 1.

$$\frac{1}{v\left[\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{A.4.4})$$

$$v_m = \frac{1}{\text{pente} + \text{intersection}} \quad (\text{A.4.5})$$

La surface spécifique en m²/g est alors donnée par l'équation A.4.6. :

$$S_{BET} = \frac{v_m \times N_A \times s}{V} \quad (\text{A.4.6})$$

Où v_m est le volume de gaz absorbé dans ma monocouche, N_A est la constante d'Avogadro, s est la surface de coupe spécifique de la molécule du gaz absorbé, V est le volume du gaz adsorbé.

Le valeur BET pour l'échantillon 1 était 2,0 m²/g. Cette valeur est proche des valeurs trouvées dans la bibliographique (Tableau A.4.1).

Tableau A.4.1. Valeurs de surface BET de la jarosite disponibles dans la littérature.

Auteurs	BET (m ² /g)
Gasharova et al. (2005)	1,3
Smith et al. (2006)	1,4
Welch et al. (2008)	2,0
Elwood-Madden et al. (2012)	2,2
Zahrai et al. (2013)	2,6
Kendall et al. (2013)	2,2
Dixon et al. (2015)	1,491
Legett IV et al. (2018)	1,419
Qian et al. (2019)	7,38
Trueman et al. (2020)	13,6

A.4.3. ICP-OES

La méthode directe d'analyse quantitative par l'ICP implique la préparation d'une série de dilutions d'étalons de compositions proches de la concentration de l'analyte. Des solutions étalon de fer et de potassium ont été utilisées, et deux courbes d'étalonnages ont été tracées à partir de la gamme d'étalonnage suivante : 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,5 ; 5,0 ; 10,0 ; 20,0 ; 30,0 ; 40,0 ; 50,0 ; 100,0 ppm (mg d'élément/kg de solution). Pour cela, une solution mère de 100 ppm a été

préparée dans une solution 2 % de HNO₃. Deux courbes ont été tracés séparément, avec des monoétalons, pour éviter toute interférence entre les éléments présents dans la solution. L'ICP-OES utilisé dans cette étude permet de choisir manuellement l'unité de concentration à utiliser dans les analyses. Ainsi, l'unité choisi était mg/kg. Les concentrations affichées sur les étalons industriels fournissent les valeurs de masse volumique. La masse volumique a été utilisée pour obtenir la concentration de la solution en masse d'élément par masse de solution. Ensuite, cette solution a été diluée pour préparer les autres étalons à des concentration plus faibles. L'acide nitrique a été choisi pour éviter des réactions secondaires avec les éléments en solution. Finalement, les chromatogrammes d'intensité sont obtenus, et leurs surfaces des pics finissent par être tracées sur un graphique en fonction de la concentration.

Avant de procéder aux analyses, une étude simple a été menée pour choisir les longueurs d'onde (raies) les plus appropriées parmi celles disponibles dans le logiciel ITEVA pour suivre les éléments. Le fer et le potassium présentent plusieurs longueurs d'onde associées à leurs excitations. Pour le fer, les longueurs d'onde, classées par ordre décroissant d'intensité relative, sont les suivantes : 259,9 ; 238,2 ; 239,5 ; 240,5 ; 259,8 ; 261,2 ; 234,4 ; 233,3 ; 274,9 ; 271,4 ; 273,1 ; 218,7 et 322,8. Tandis que pour le potassium, les raies sont les suivantes, toujours par ordre décroissant d'intensité relative : 766,5 ; 404,4 ; 769,9 et 404,7. Une fois les courbes d'étalonnages tracées à l'aide du logiciel, plusieurs échantillons avec des concentrations connues ont été analysés pour évaluer la différence entre la concentration attendue de l'échantillon et la concentration mesurée par l'équipement. Le choix des raies a été effectué prenant en compte deux facteurs : le coefficient de corrélation R² obtenu pour chaque courbe et l'homogénéité de l'erreur calculée entre la concentration attendue et la concentration mesurée, sur l'ensemble de la gamme de la courbe. Donc, les raies choisies pour suivre les éléments étaient la raie 273 nm et 769,8 nm pour le fer et le potassium, respectivement.

Les courbes d'étalonnage tracées à l'aide de l'ICP et utilisées dans les expériences de dissolution sont affichées dans la figure A.4.4.

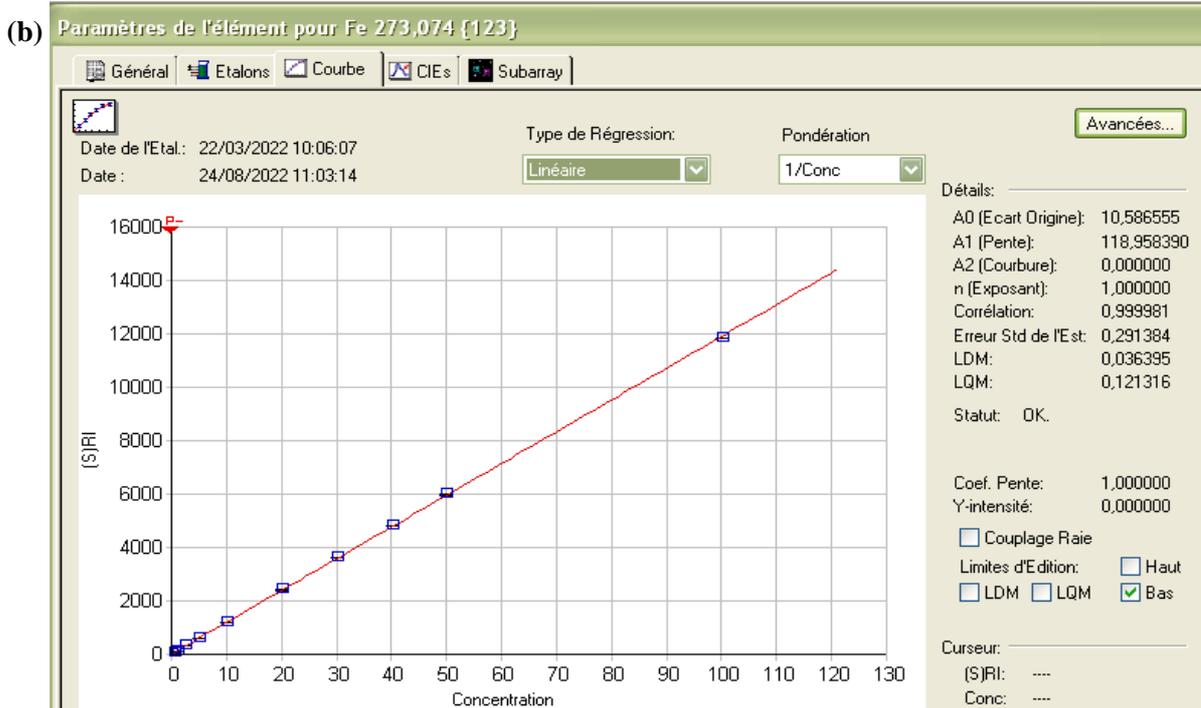
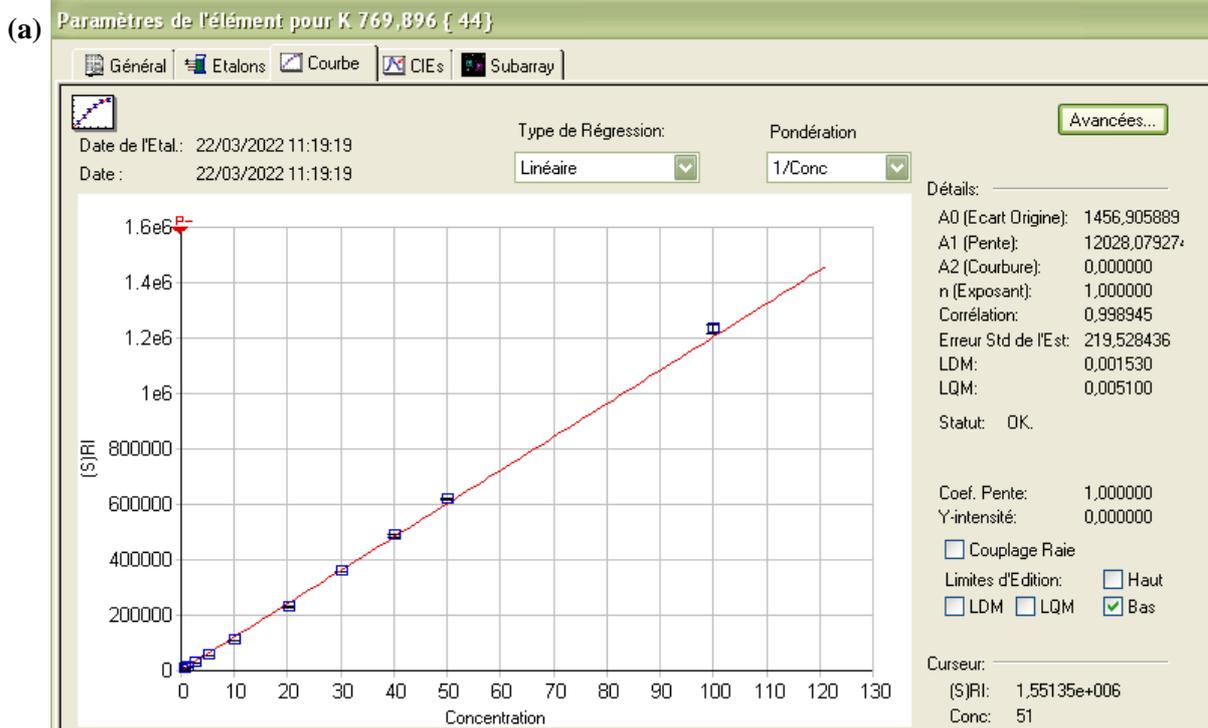


Figure A.4.4. Courbes d'étalonnage des expériences de dissolution pour (a) le fer et (b) le potassium.

Ces courbes ont été tracées avec des étalons à des concentrations (mg/kg) de 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,5 ; 5,0 ; 10,0 ; 20,0 ; 30,0 ; 40,0 ; 50,0 ; 100,0. Le signal de réponse en fonction de la concentration $S(RI)$ peut être calculé à partir de l'équation A.4.7 :

$$S(RI) = A_0 + (A_1 * C^n) + (A_2 * C^{2n}) \quad (A.4.7)$$

Où A_0 est le coefficient de décalage, A_1 est le coefficient de gain, A_2 est le coefficient d'ouverture et n est l'exposant qui produit le meilleur ajustement des points à la courbe.

D'autres paramètres sont donnés dans la figure de la courbe d'étalonnage :

Le R est le coefficient de corrélation (mesure la dépendance générale entre le $S(RI)$ et les concentrations).

SEE (Standard error of estimation) montre à quel point les points de données sont proches de la courbe calculée. Il est donné par la racine carrée de la somme des différences au carré divisée par le degré de liberté et rapportée dans des unités de concentration.

LDM (Limite de Détection d'une Méthode) est la concentration la plus faible pour laquelle une concentration différente de zéro peut être rapportée avec confiance.

LQM (Limite de Quantification d'une Méthode) est la concentration la plus faible qui peut être rapportée de manière adéquate.

Ces valeurs de *LDM* et *LQM* peuvent être calculées à partir des équations A.4.8 et A.4.9 suivantes :

$$LDM = 3,0 \times \frac{stdErreur}{A_1} \quad (A.4.8)$$

$$LDM = 10,0 \times \frac{stdErreur}{A_1} \quad (A.4.9)$$

Où *stdErreur* est l'erreur standard d'estimation du signal de fond. C'est l'erreur standard du bruit présent dans le signal de fond pour le plus faible étalon dans la calibration et est représenté par l'équation A.4.4

$$stdErreur = \sqrt{[(T \times K \times E) + (2 \times R \times \frac{R}{Nr})] \times (\frac{1}{Np} + \frac{1}{Nb}) \times (\frac{1}{n}) \times (\frac{m}{K \times E \times I})} \quad (A.4.10)$$

Où T est le signal moyen de fond pour le blanc ou la plus petite concentration standard dans la calibration, I est le signal moyen du pic pour l'étalon interne, R est le détecteur du bruit de fond, Nr est le nombre de NDROs, K est le nombre d'électrons/count pour l'iCAP, E est le temps d'exposition en secondes, Np et le nombre intégré de pixels pour l'analyte, m est le

coefficient de recalcul de la pente ou normalisation des coefficients en cas de la normalisation Q_c , n est le nombre de répétitions.

A.4.4. Pilote expérimentale

La figure A.4.5 montre le schéma du fonctionnement du réacteur utilisé :

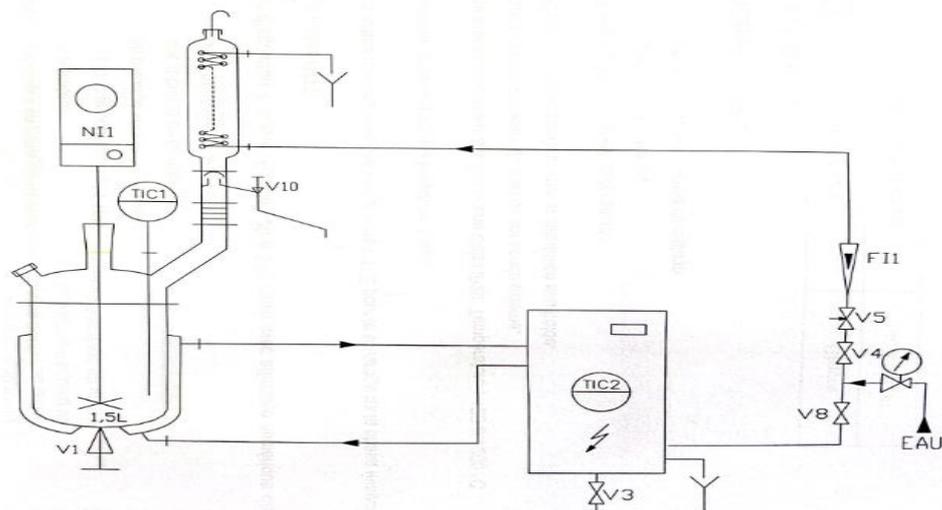


Figure A.4.5. Schéma du réacteur.

Où FI1 est le débitmètre à flotteur (40-400L/h), TIC1 est la température du réacteur, TIC2 est la température interne groupe thermorégulateur (0 à 150 °C), V1 est la vanne de vidange du réacteur chimique, V3 est la vanne de vidange du groupe thermorégulateur, V4 est la vanne d'isolement sur circuit eau condenseur, V5 est la vanne réglage du débit d'eau condenseur, V8 est la vanne de sélection pour la circulation d'eau de refroidissement du serpentin du groupe thermorégulateur, V10 est la vanne de soutirage du distillat.

A.4.5. Données expérimentales traitées avec les modèles DVKM, NWKM et SCKM

Les données expérimentales obtenues dans cette étude sont traitées et présentes dans les graphiques suivants :

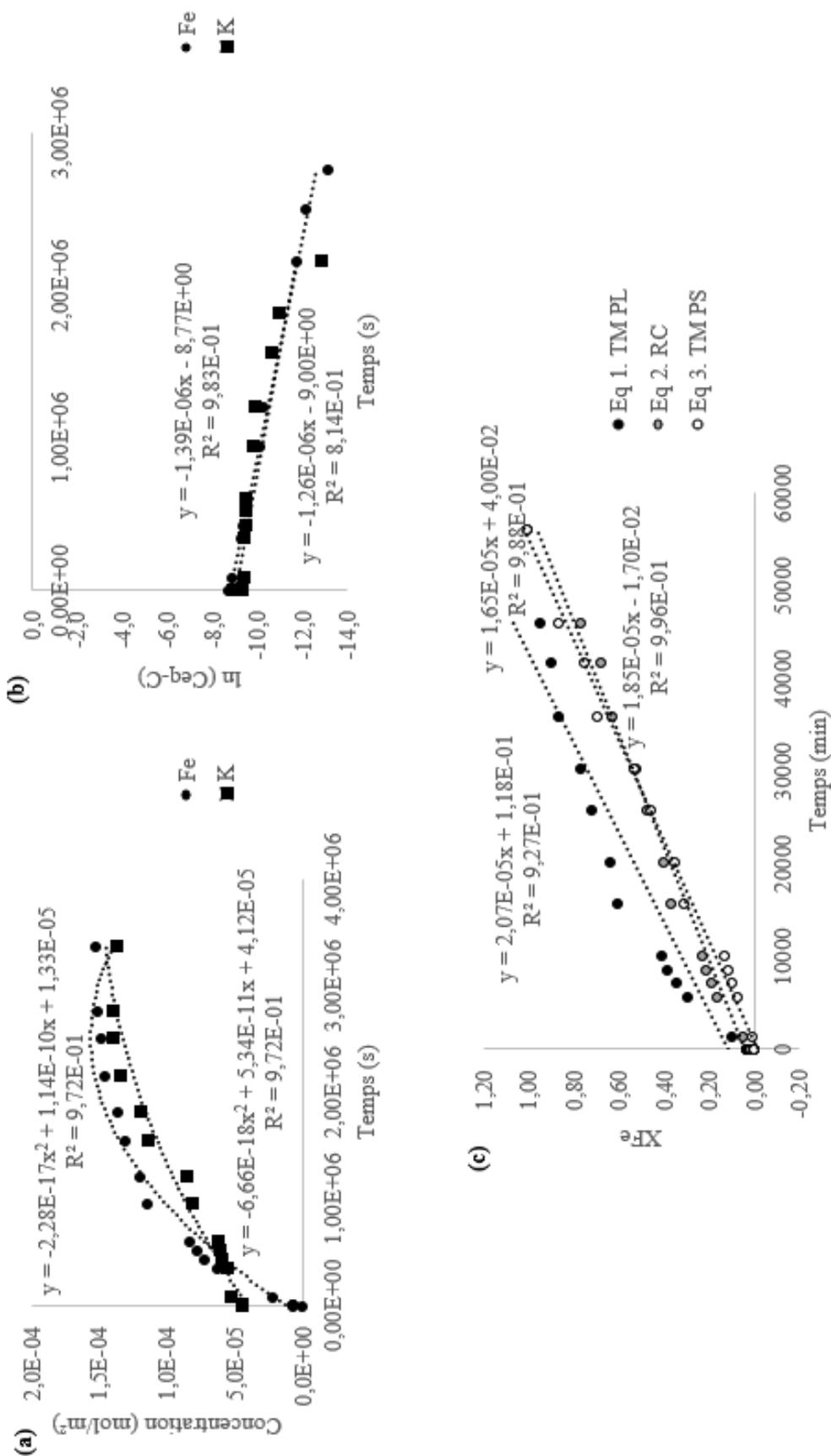


Figure A.4.6. – Données de l'expérience pH 2/ 23°C/ 1,0 g de K-jarosite/Kg solution modélisé avec (a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

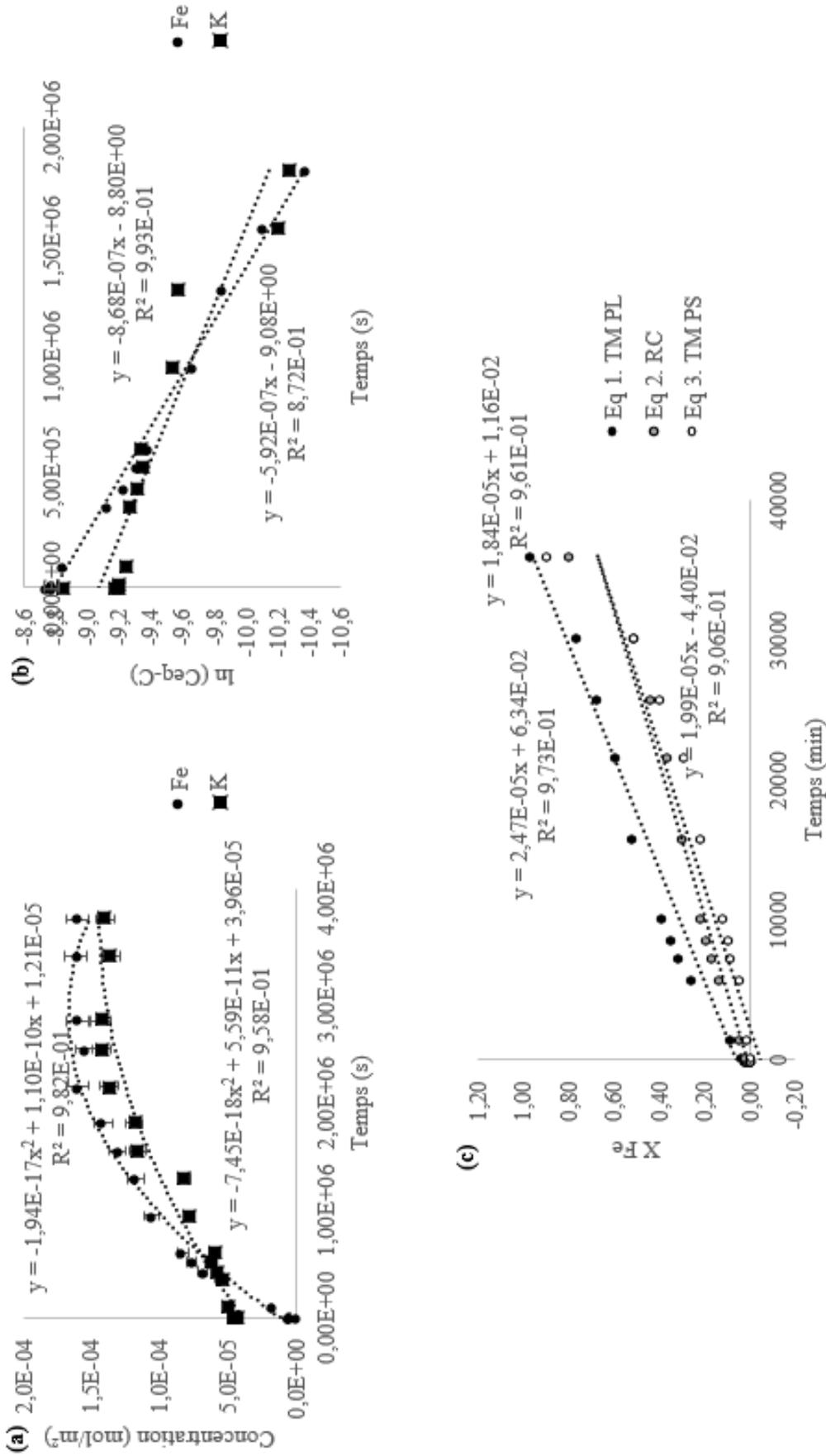


Figure A.4.7. – Données de l'expérience pH 2/ 23°C/ 1,0 g de K-jarosite/Kg solution modélisé avec a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

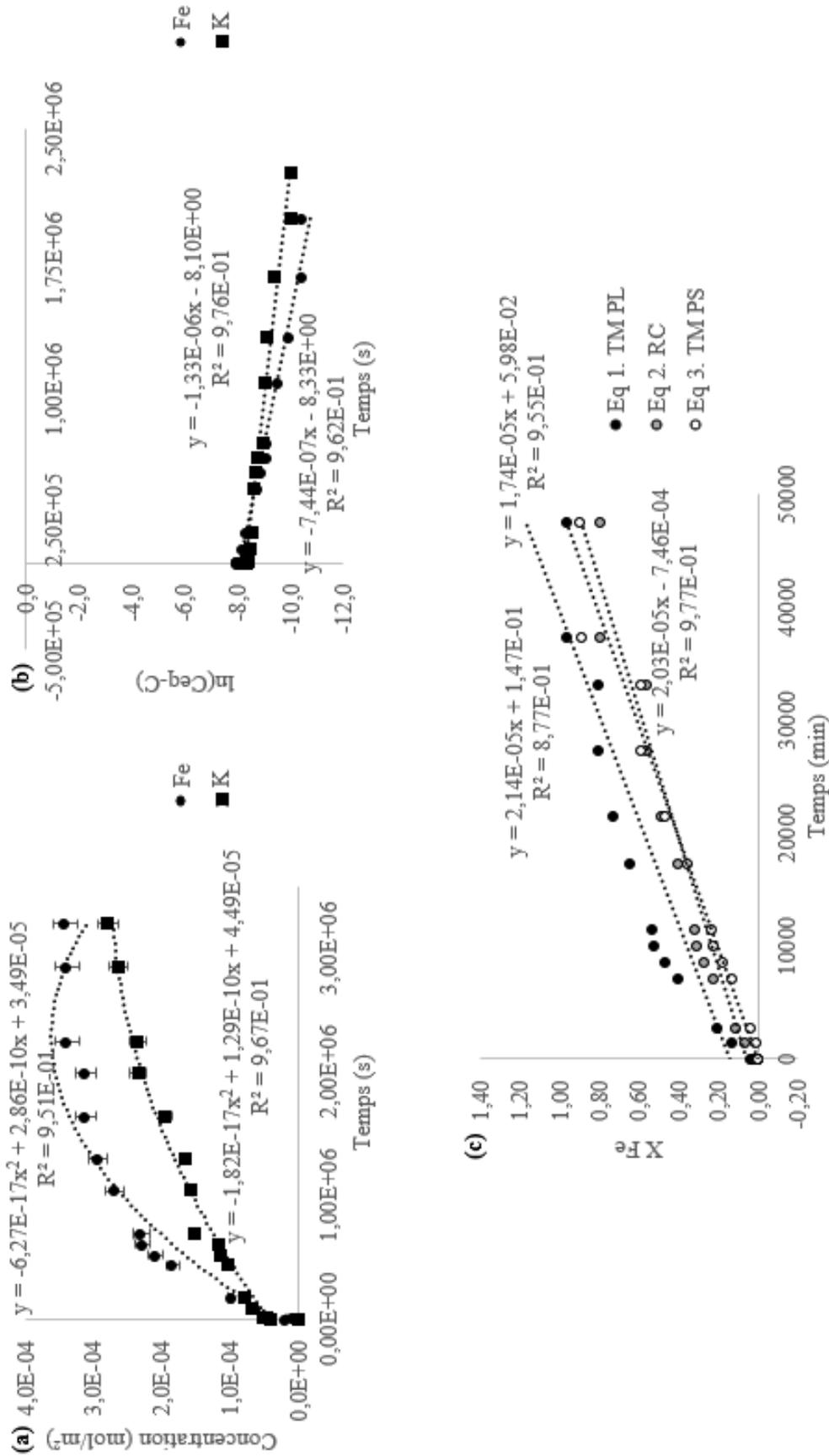


Figure A.4.8. – Données de l'expérience pH 2/ 23°C/ 0,4 g de K-jarosite/Kg solution modélisé avec a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

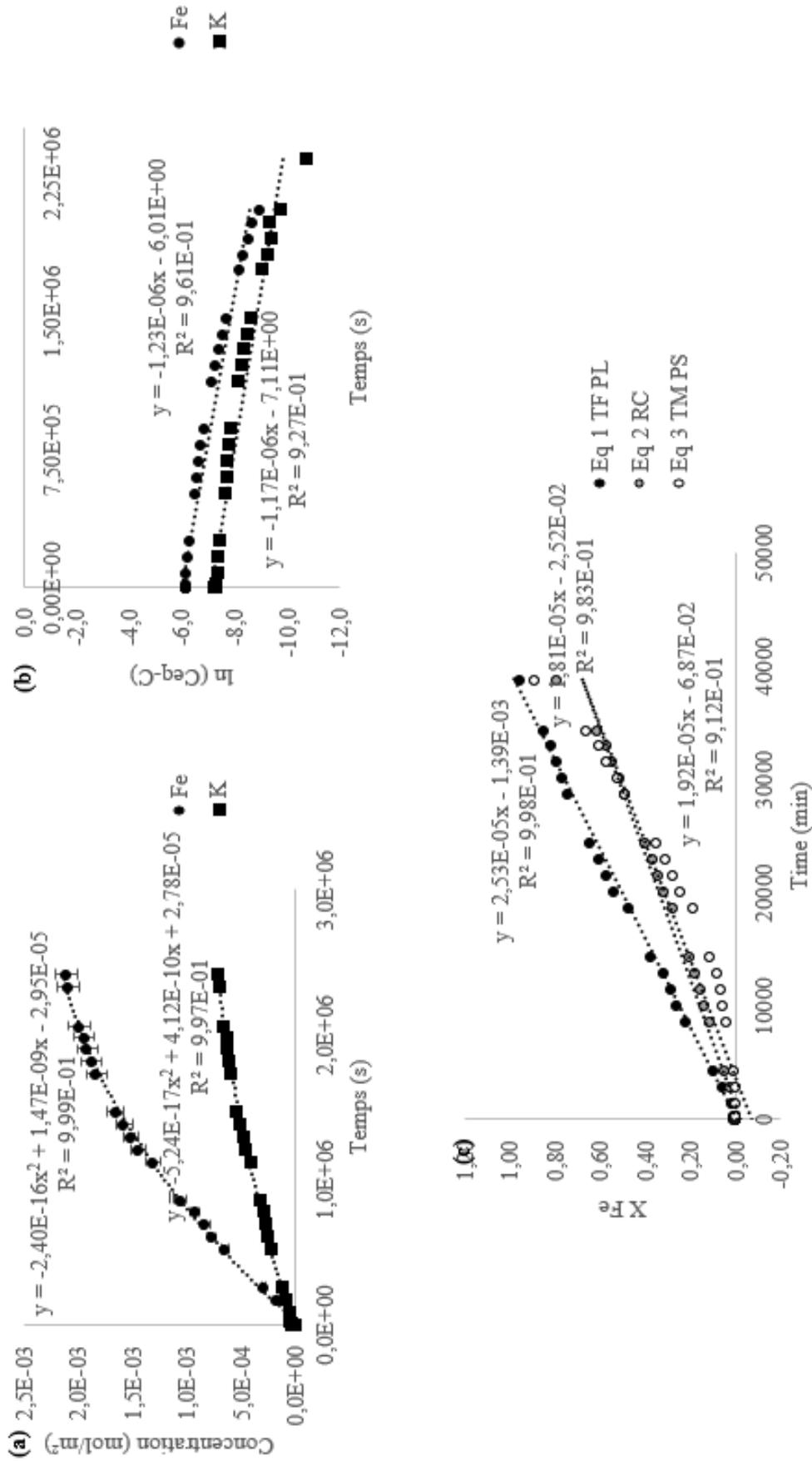


Figure A.4.9. – Données de l'expérience pH 1/23°C/ 1,0 g de K-jarosite/Kg solution modélisé avec a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM

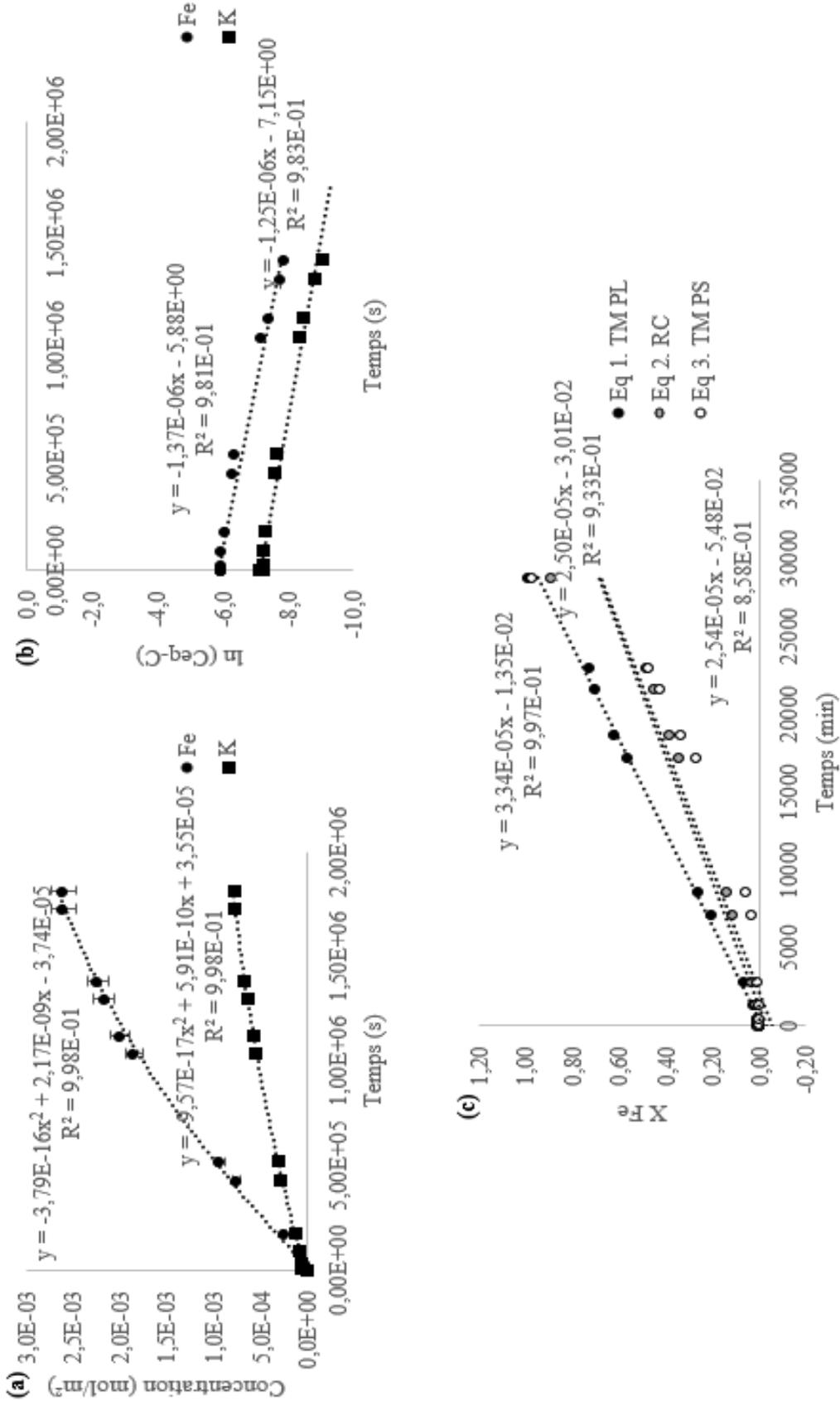


Figure A.4.10. – Données de l'expérience pH 1 / 23°C / 0,4 g de K-jarosite / Kg solution modélisé avec a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

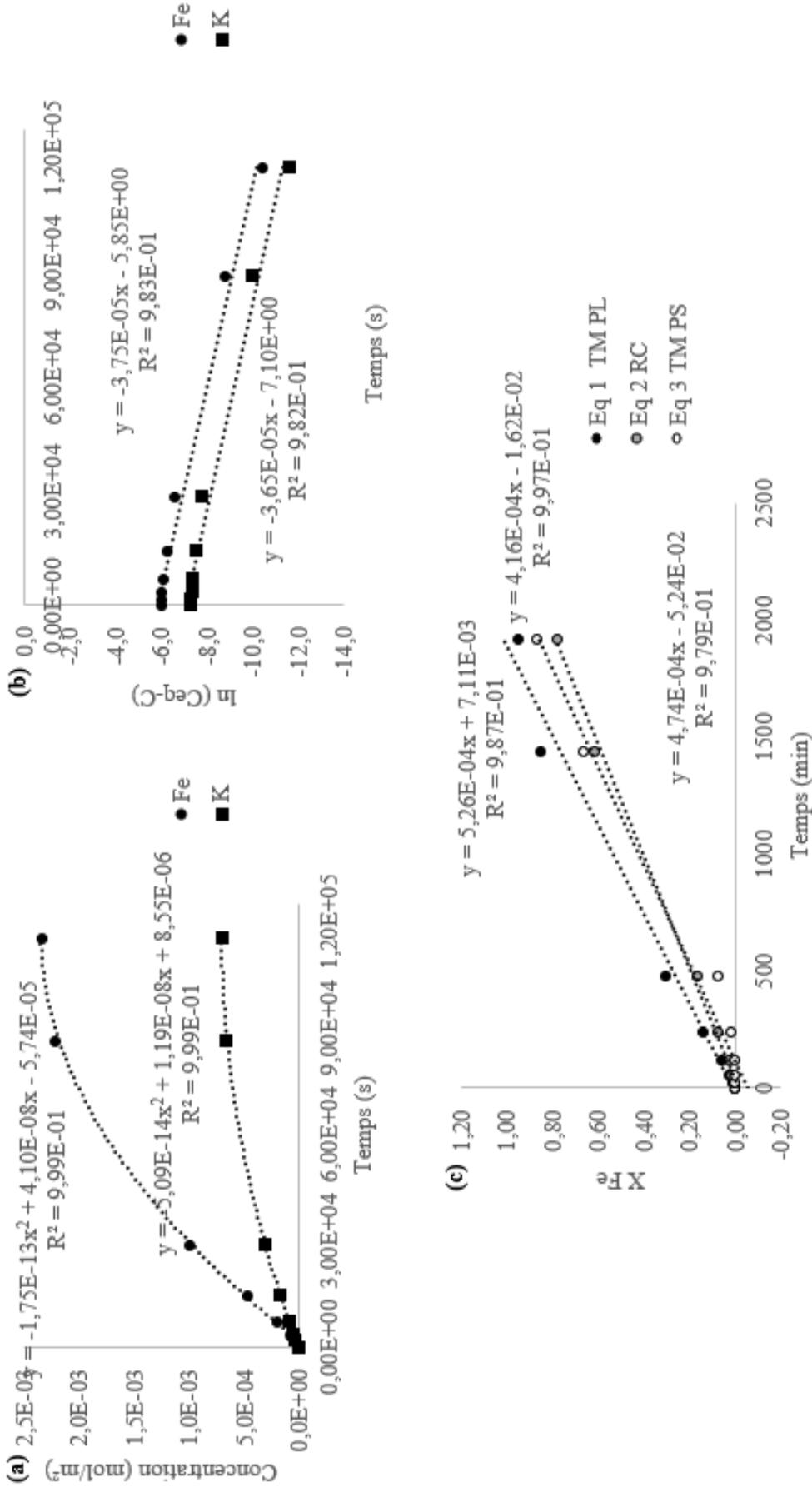


Figure A.4. 11. – Données de l'expérience pH 1 / 50°C / 0,4 g de K-jarosite/Kg solution modélisé avec a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

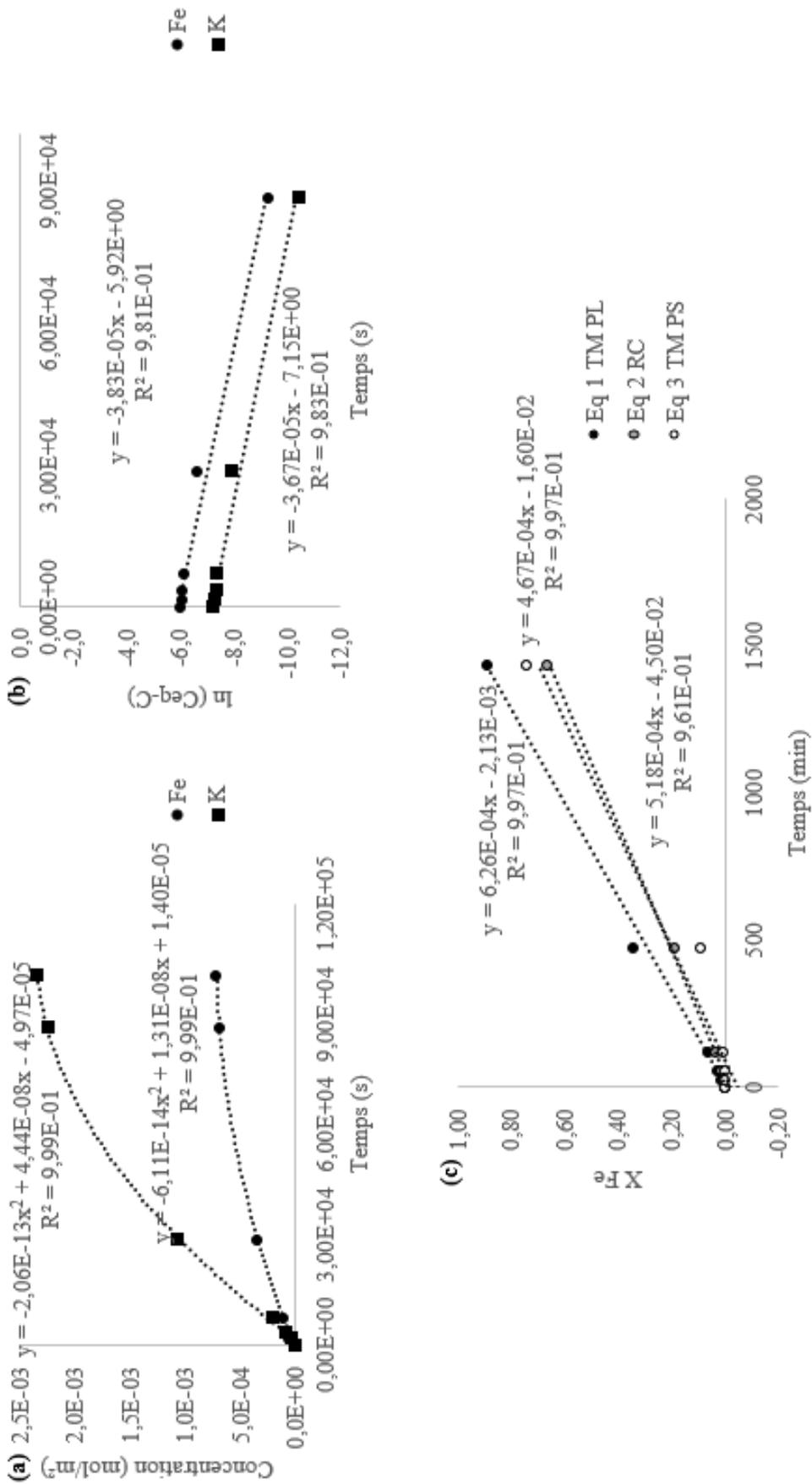


Figure A.4.12. – Données de l'expérience pH 1/ 50°C/ 0,4 g de K-jarosite/Kg solution modélisé avec a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

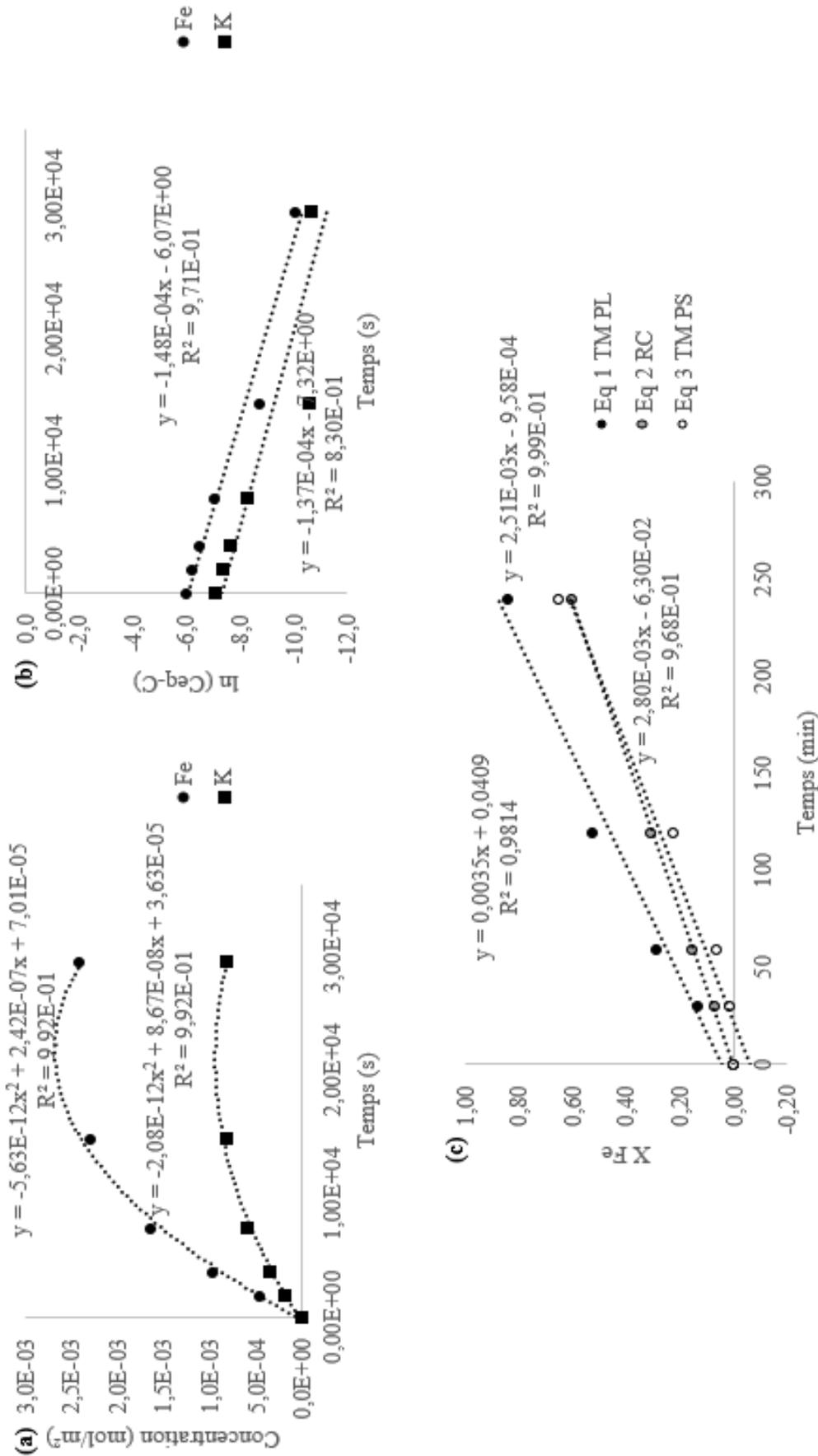


Figure A.4.13. – Données de l'expérience pH 1/ 70°C/ 0,4 g de K-jarosite/Kg solution modélisé avec a) DVKM₁, (b) NWHM et (c) SCKM.

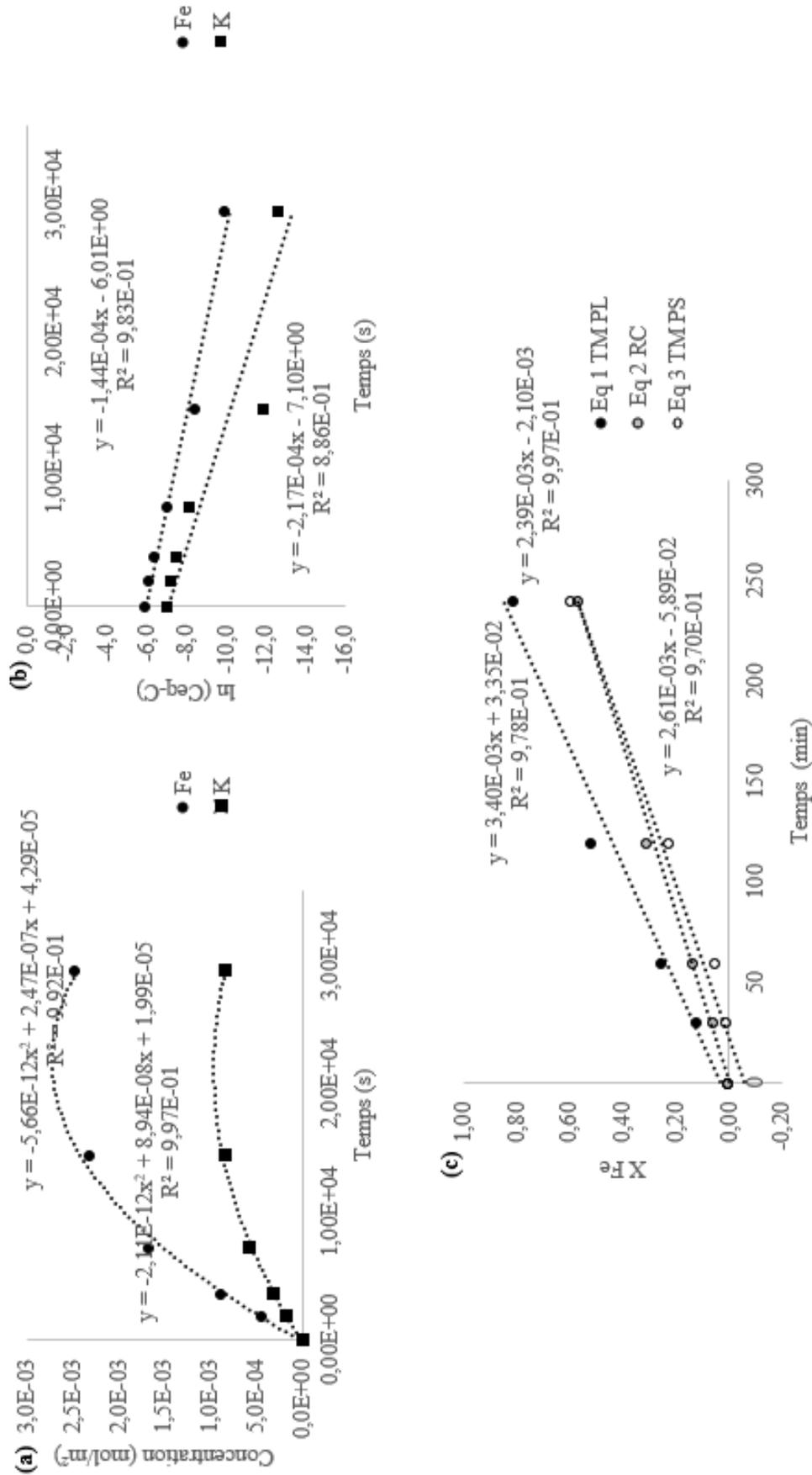


Figure A.4.14. – Données de l'expérience pH 1/ 70°C/ 0,4 g de K-jarosite/Kg solution modélisé avec a) DVKM, (b) NWHM et (c) SCKM.

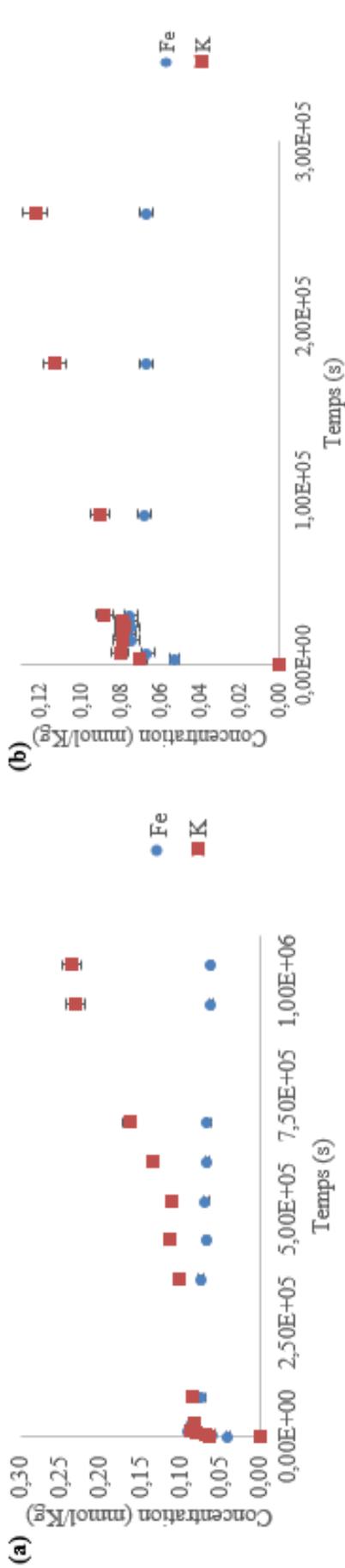


Figure A.4.15. – Résultats expérimentaux à pH 2/ 70°C/ 0,4 g de K-jarosite/Kg solution. (a) expérience 1 et (b) expérience 2.

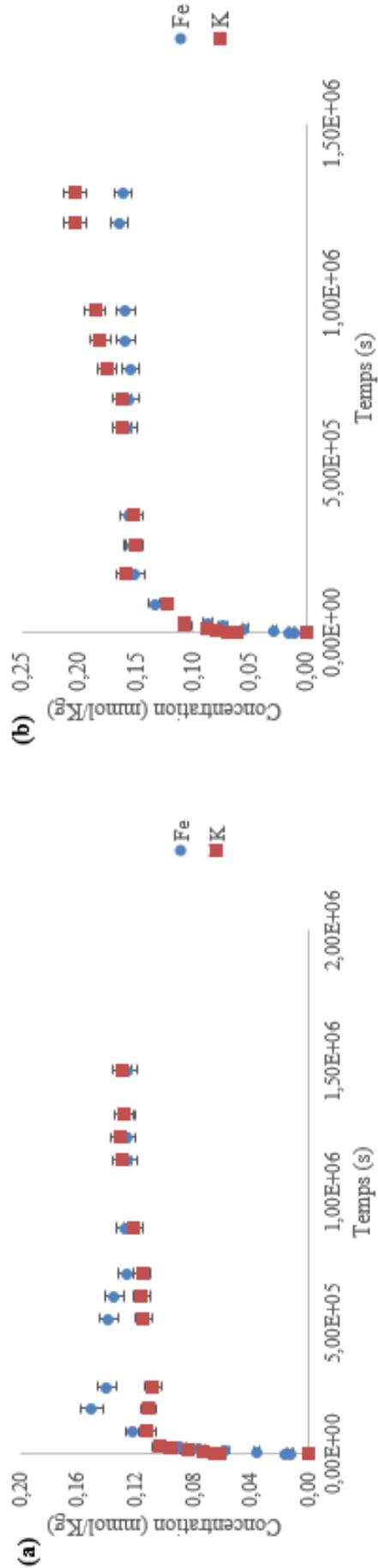


Figure A.4.16. – Résultats expérimentaux à pH 2/ 50°C/ 0,4 g de K-jarosite/Kg solution. (a) expérience 1 et (b) expérience 2.

A.4.6. DRX des expériences à 23 et 70 °C.

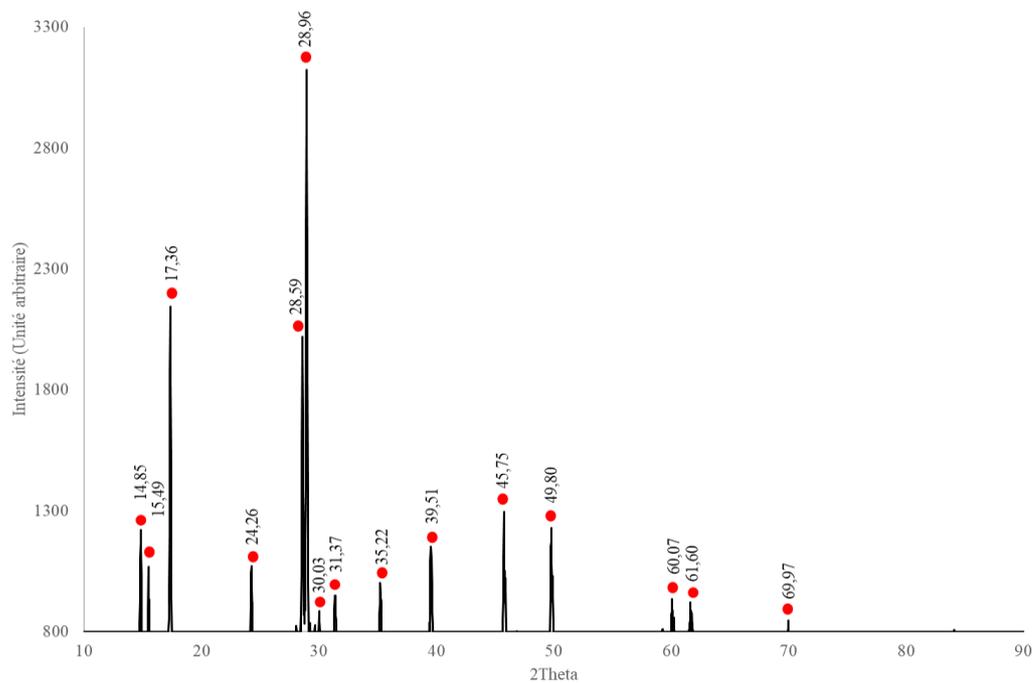


Figure A.4.17. DRX de la K-jarosite synthétisée et utilisée pour la dissolution.

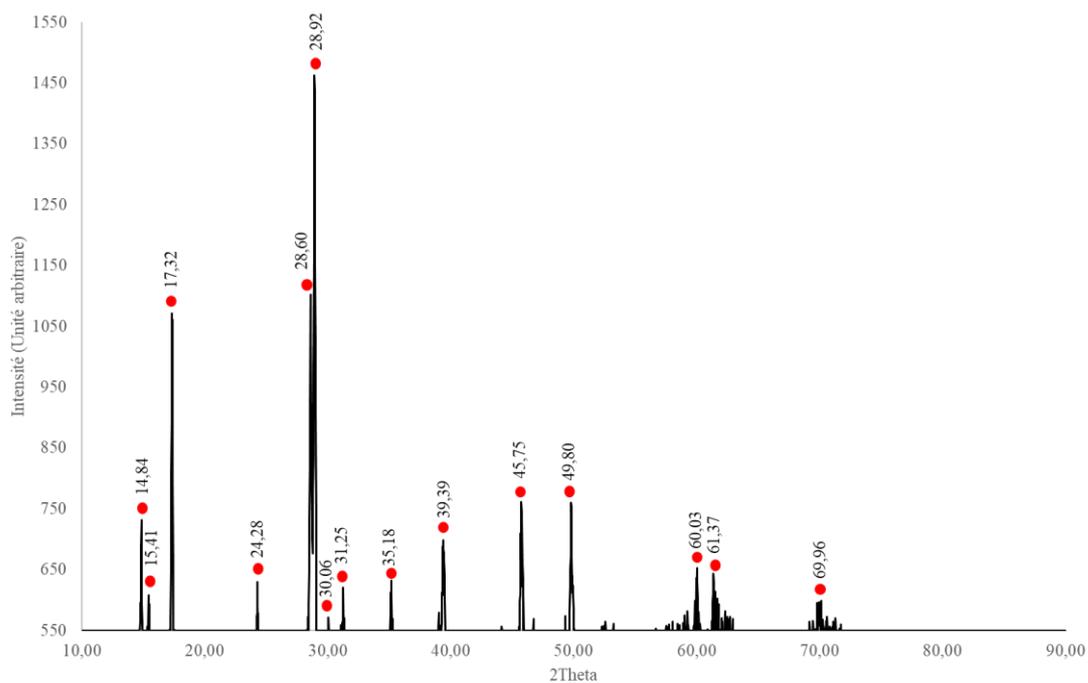


Figure A.4.18. DRX de la K-jarosite dissoute à pH 2 et 70°C.

Annexe - Chapitre 5

A.5.1. Pilote expérimentale de la précipitation

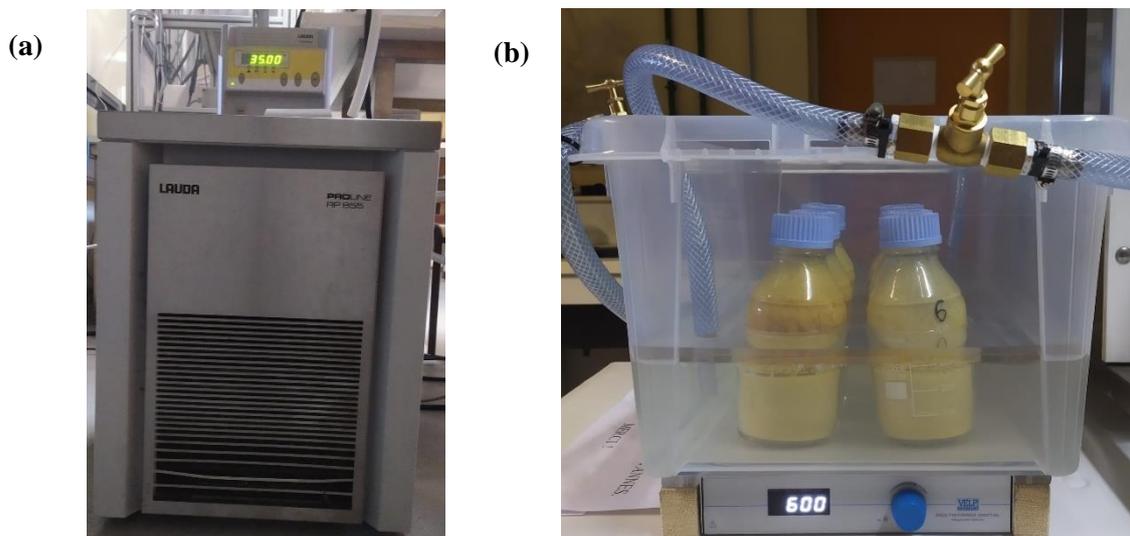


Figure A.5.1. (a) Bain thermostaté Lauda, (b) Bac d'eau, agitateur multiposte et bouteilles utilisées pour les réactions de précipitations.

A.5.2. ICP-OES

De la même façon que dans l'étalonnage de l'annexe A.4.3 pour le suivi de fer, une solution étalon de fer a été utilisée. Une nouvelle courbe d'étalonnage a été tracée en utilisant la gamme d'étalonnage suivante : 0 ; 1,0 ; 5,0 ; 10,0 ; 20,0 ; 30,0 ; 40,0 ; 50,0 ; 60,0 ; 70,0 ; 80,0 ; 90,0 ; 100,0 ; 150,0 ; 200,0 ppm (mg d'élément/kg de solution). Une solution mère de 200 ppm a été préparée dans une solution à 2 % de HNO_3 . La raie choisie pour le suivi du fer était la raie 273,1 nm pour le fer, la même que pour le suivi de la dissolution La courbes d'étalonnage tracée pour le fer est présentée ci-dessous.

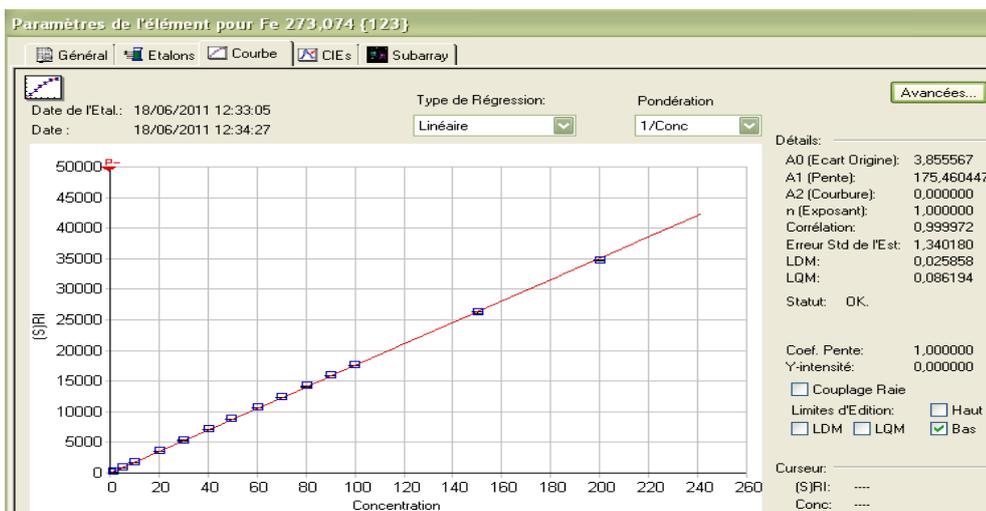


Figure A.5.2. Courbe d'étalonnage des expériences de précipitation pour le fer.

A.5.3. Données cinétiques de précipitation

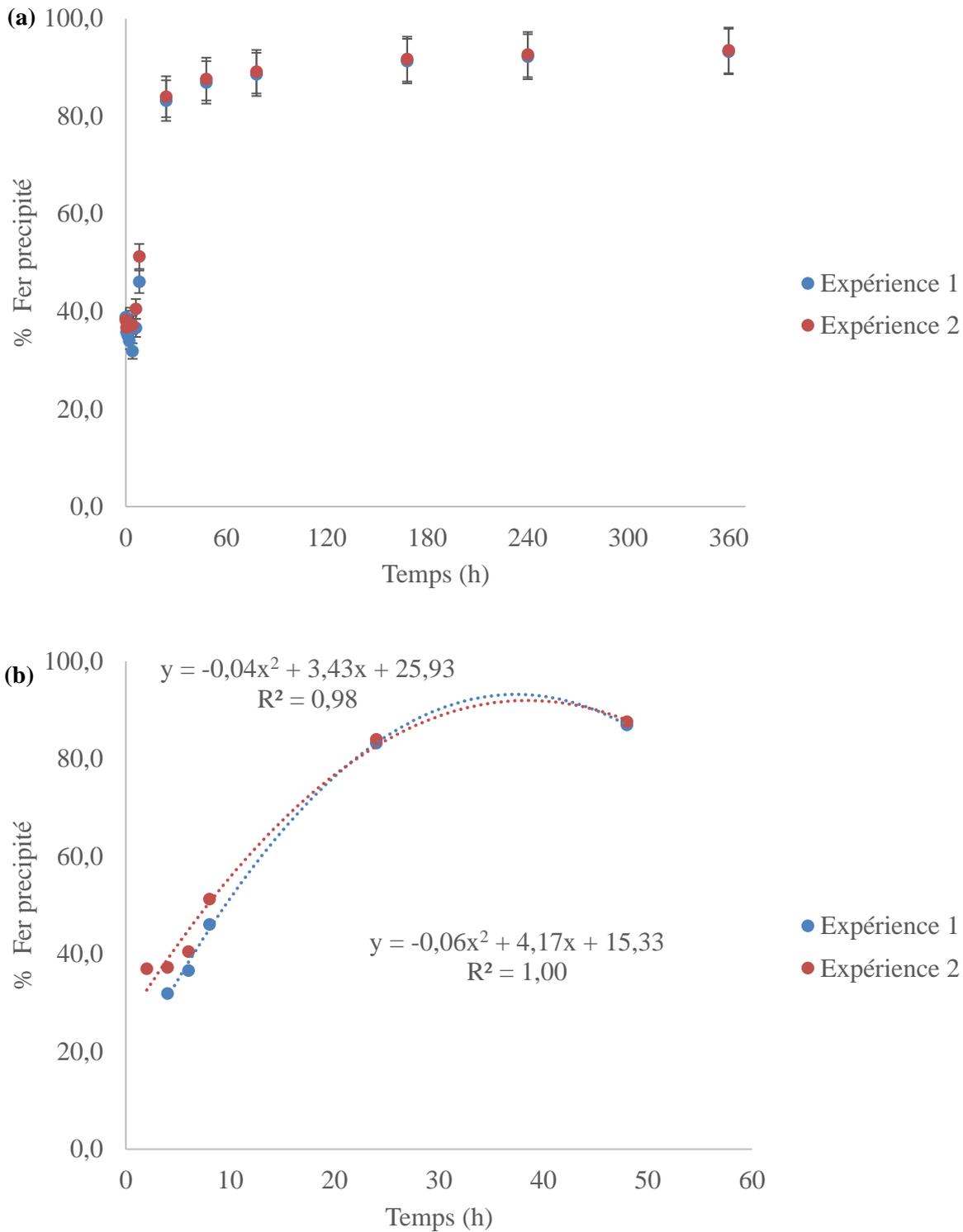


Figure A.5.3. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,78, 23 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

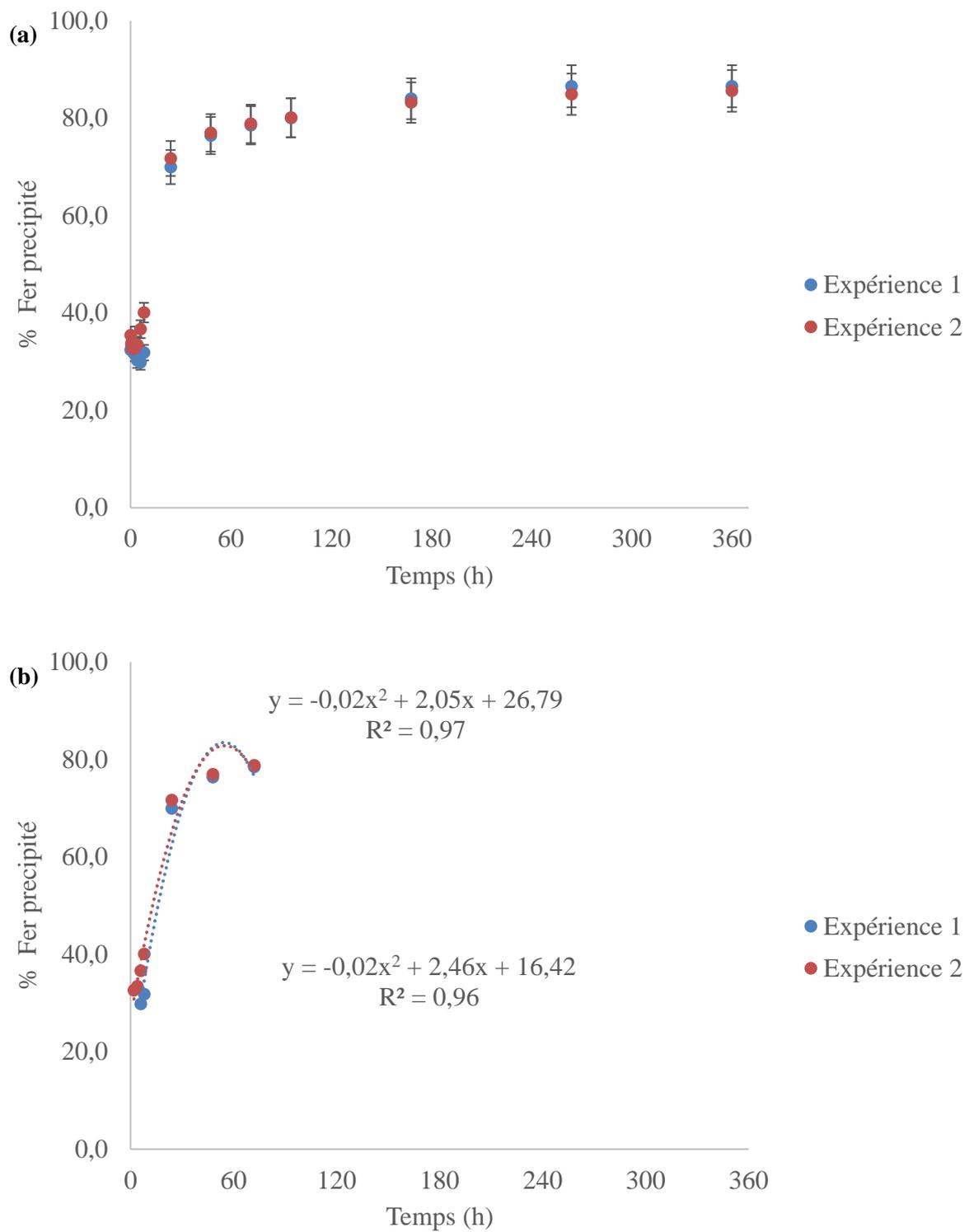


Figure A.5.4. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 23 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

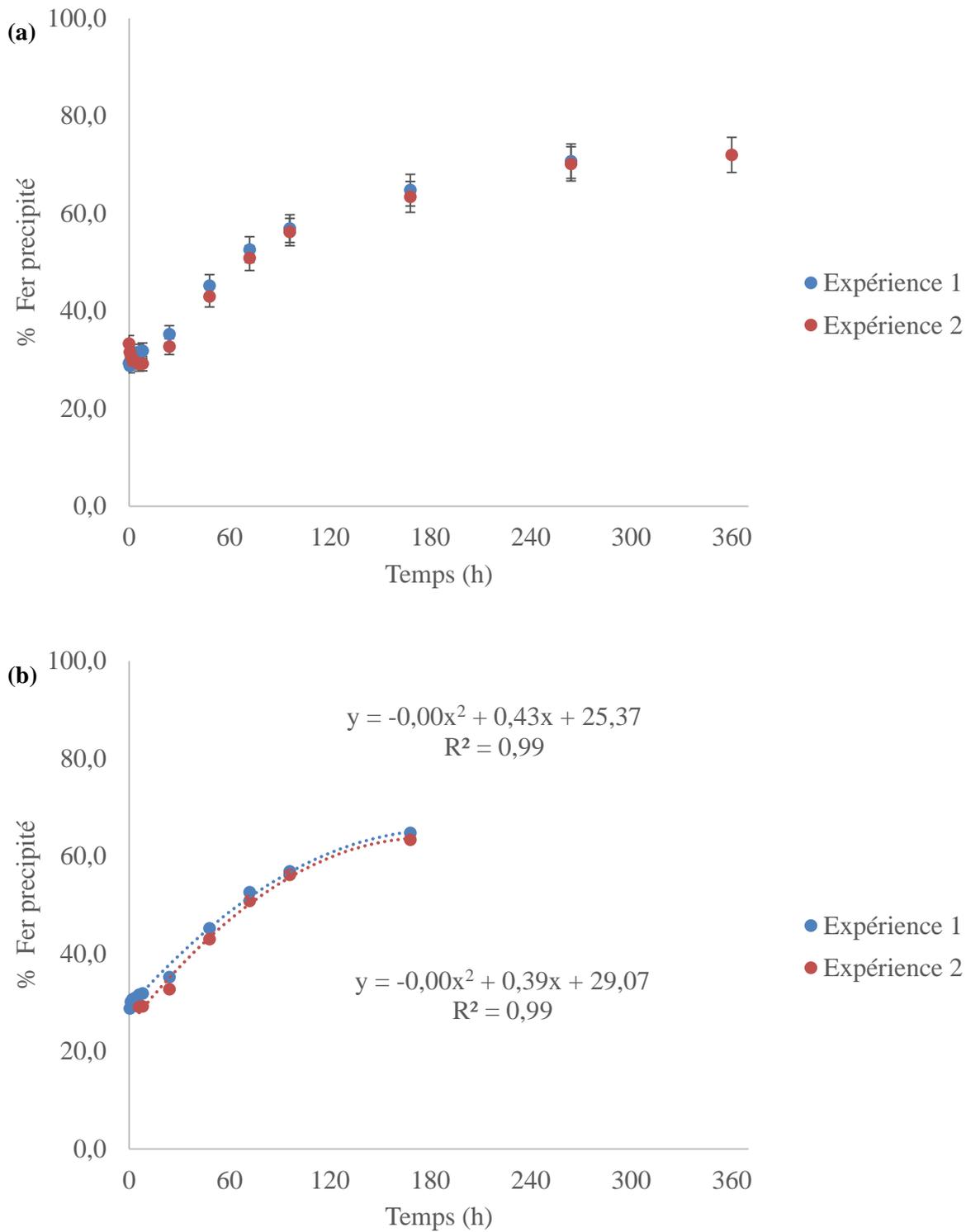


Figure A.5.5. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,16, 23 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

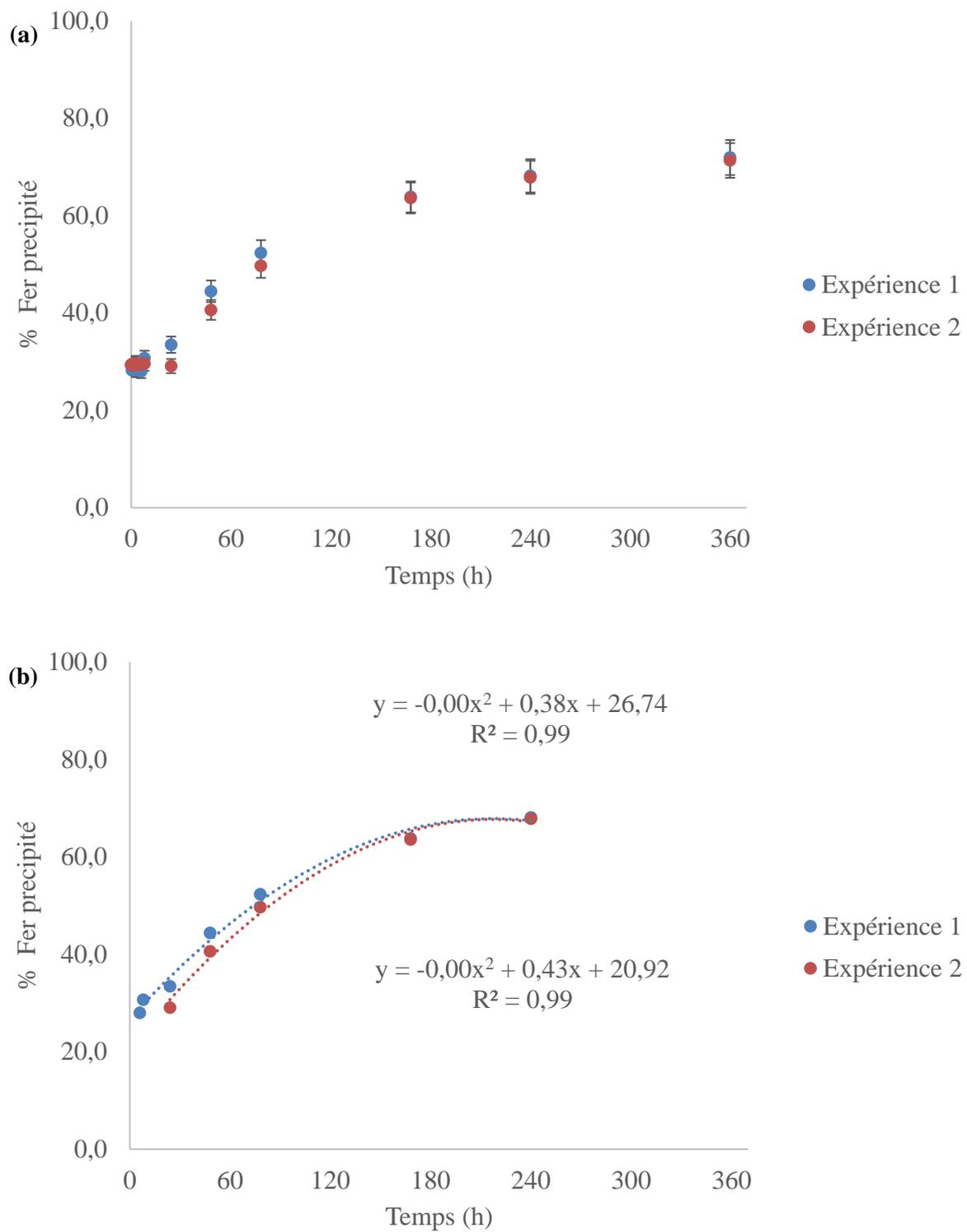


Figure A.5.6. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 23 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

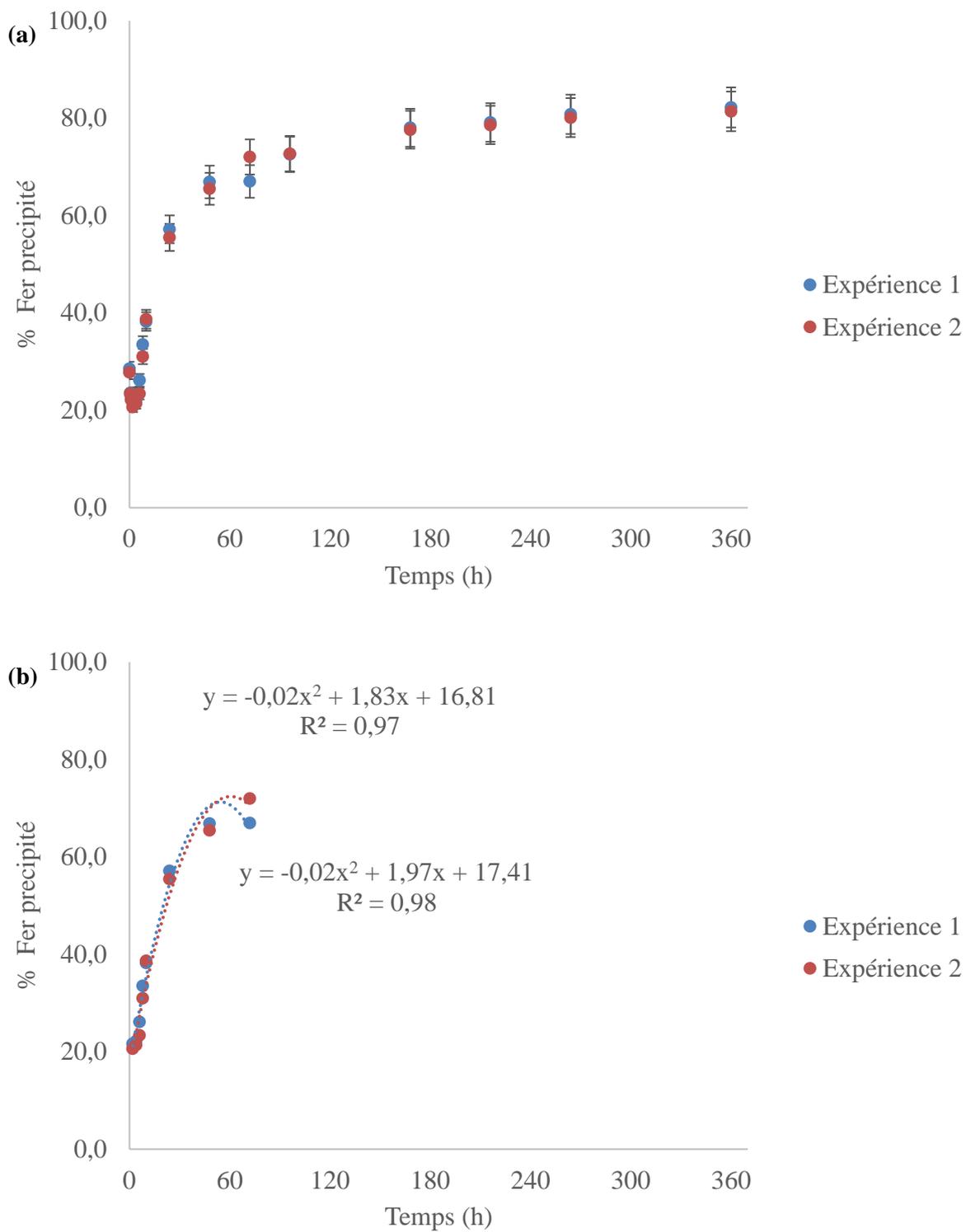


Figure A.5.7. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 23 °C et 200 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

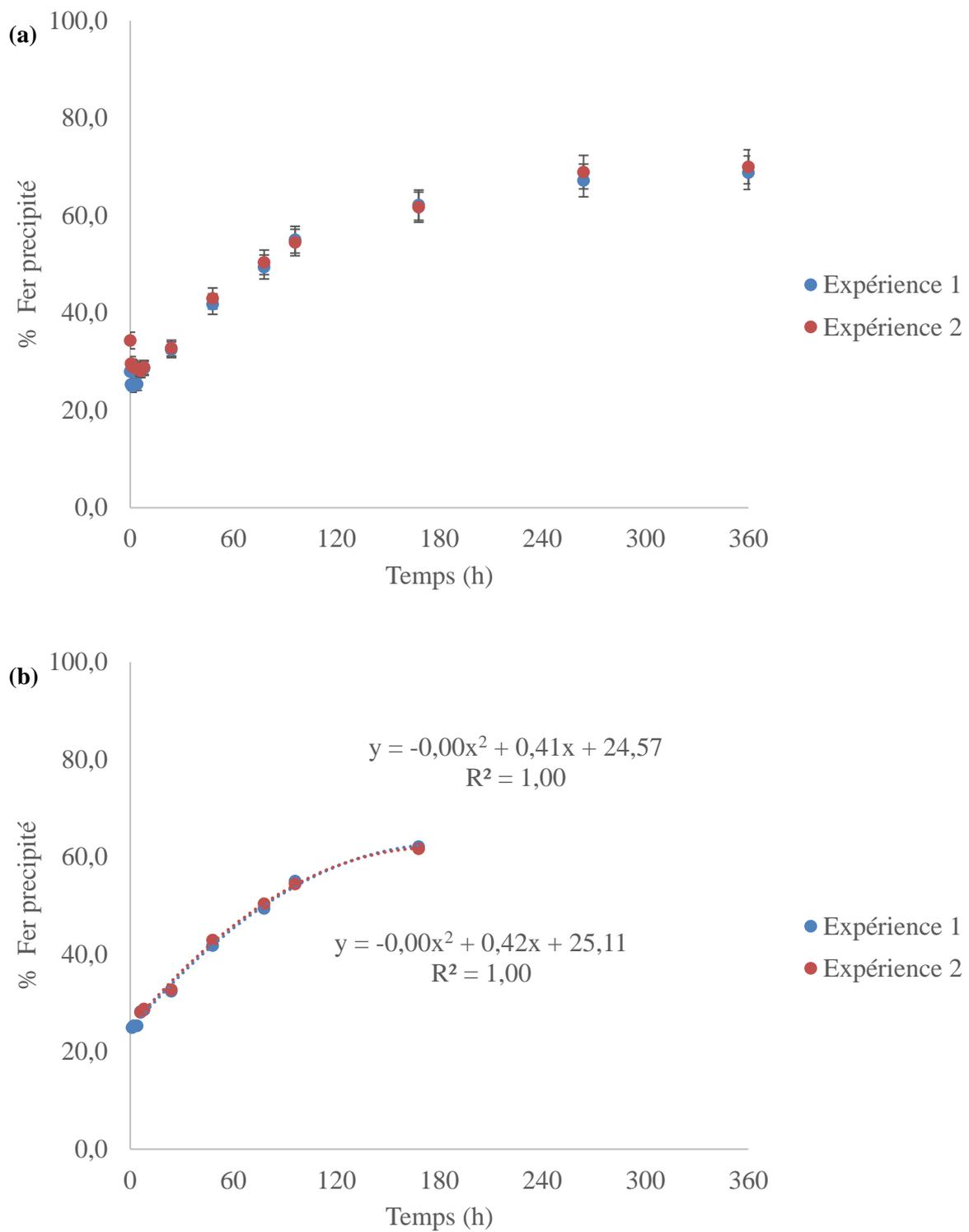


Figure A.5.8. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 23 °C et 200 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

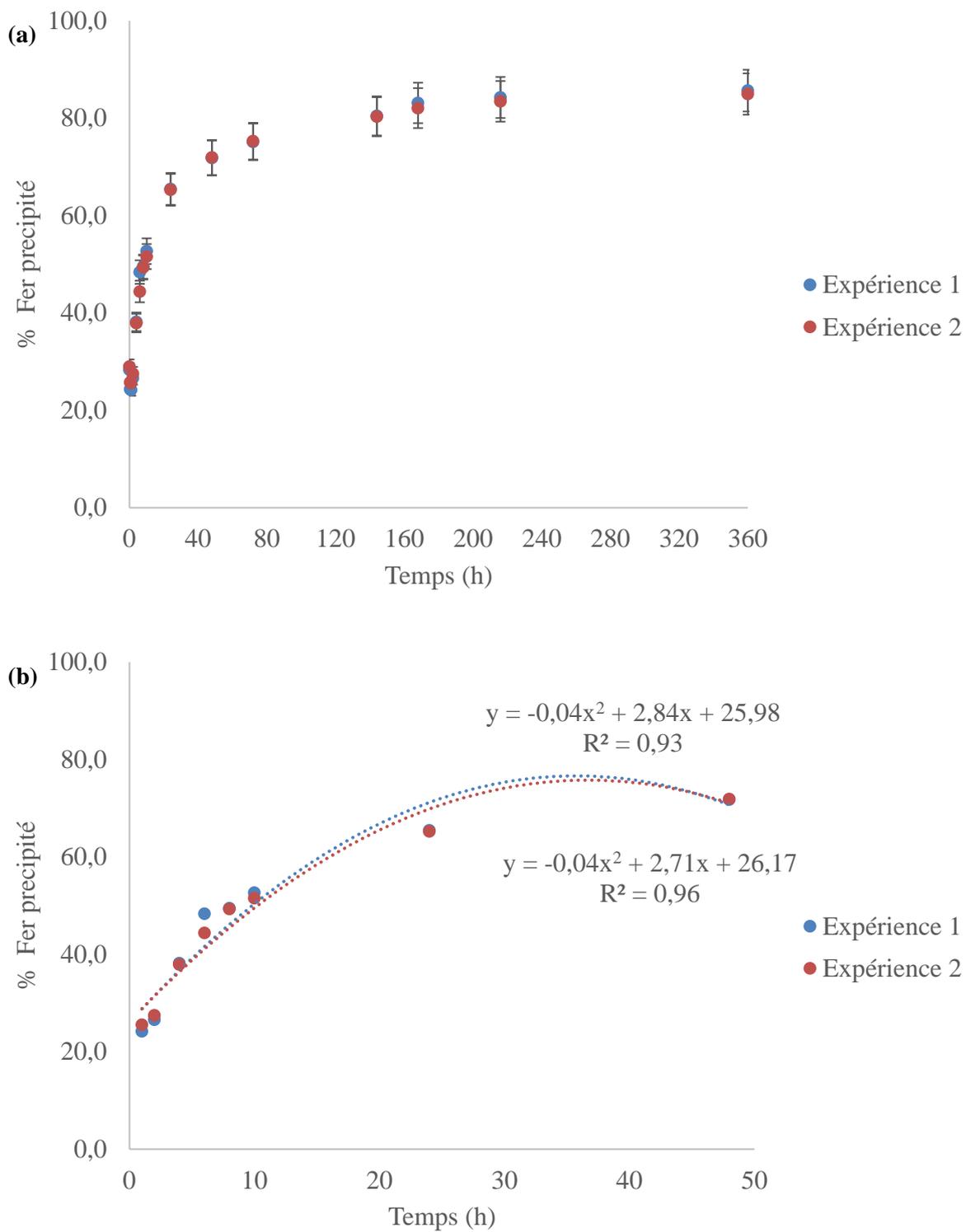


Figure A.5.9. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 23 °C, 600 rpm avec ensemencement. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

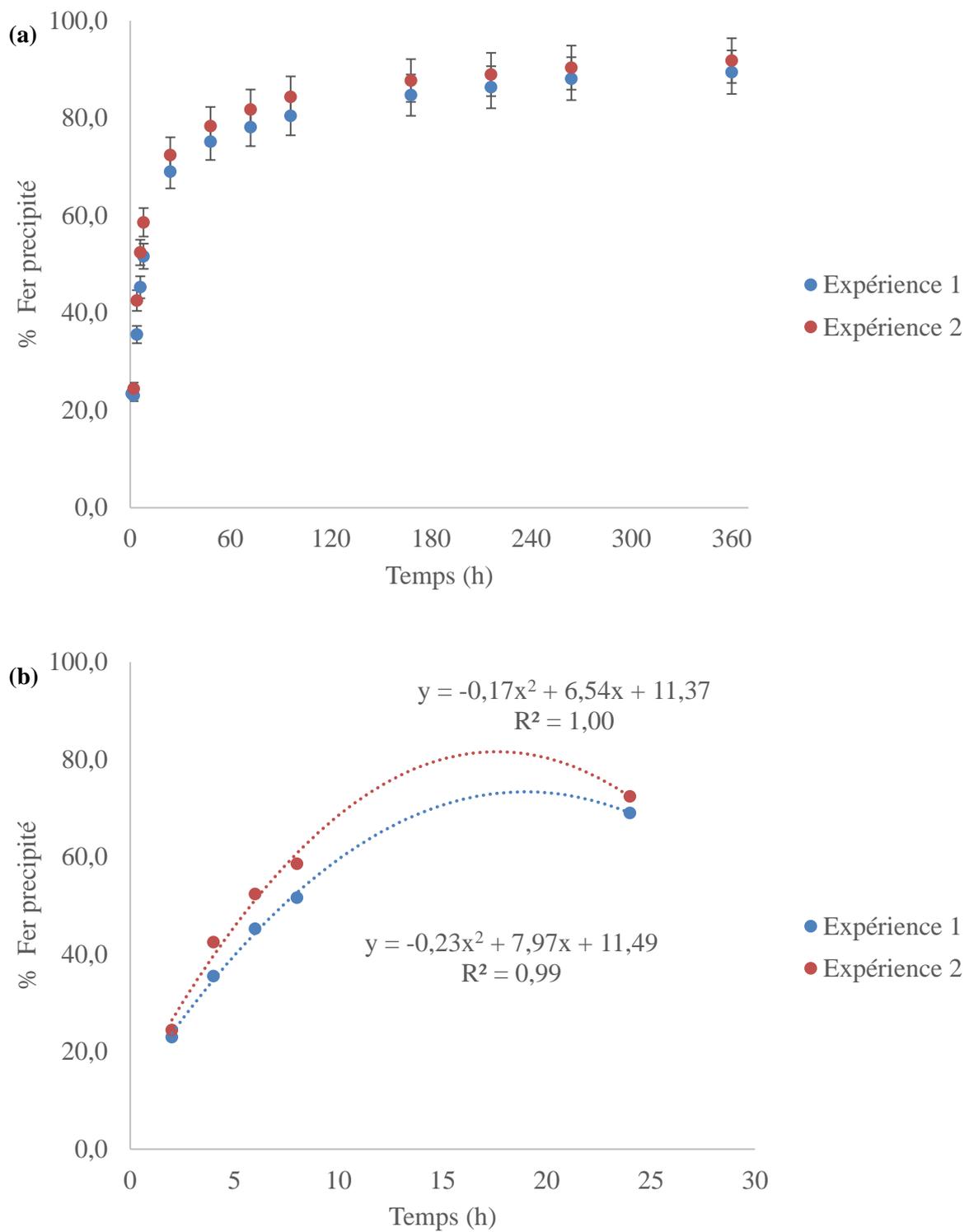


Figure A.5.10. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 35 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

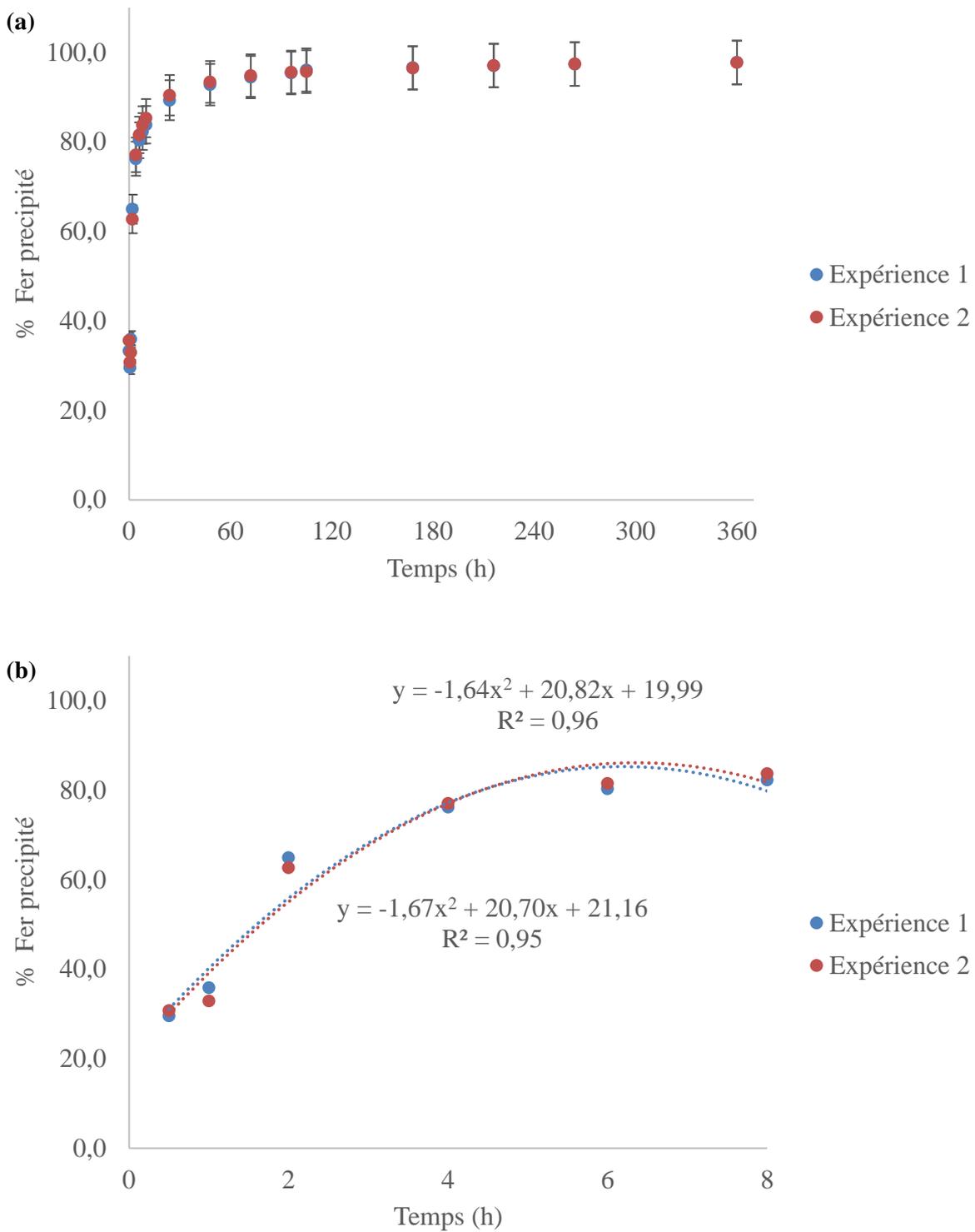


Figure A.5.11. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 50 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

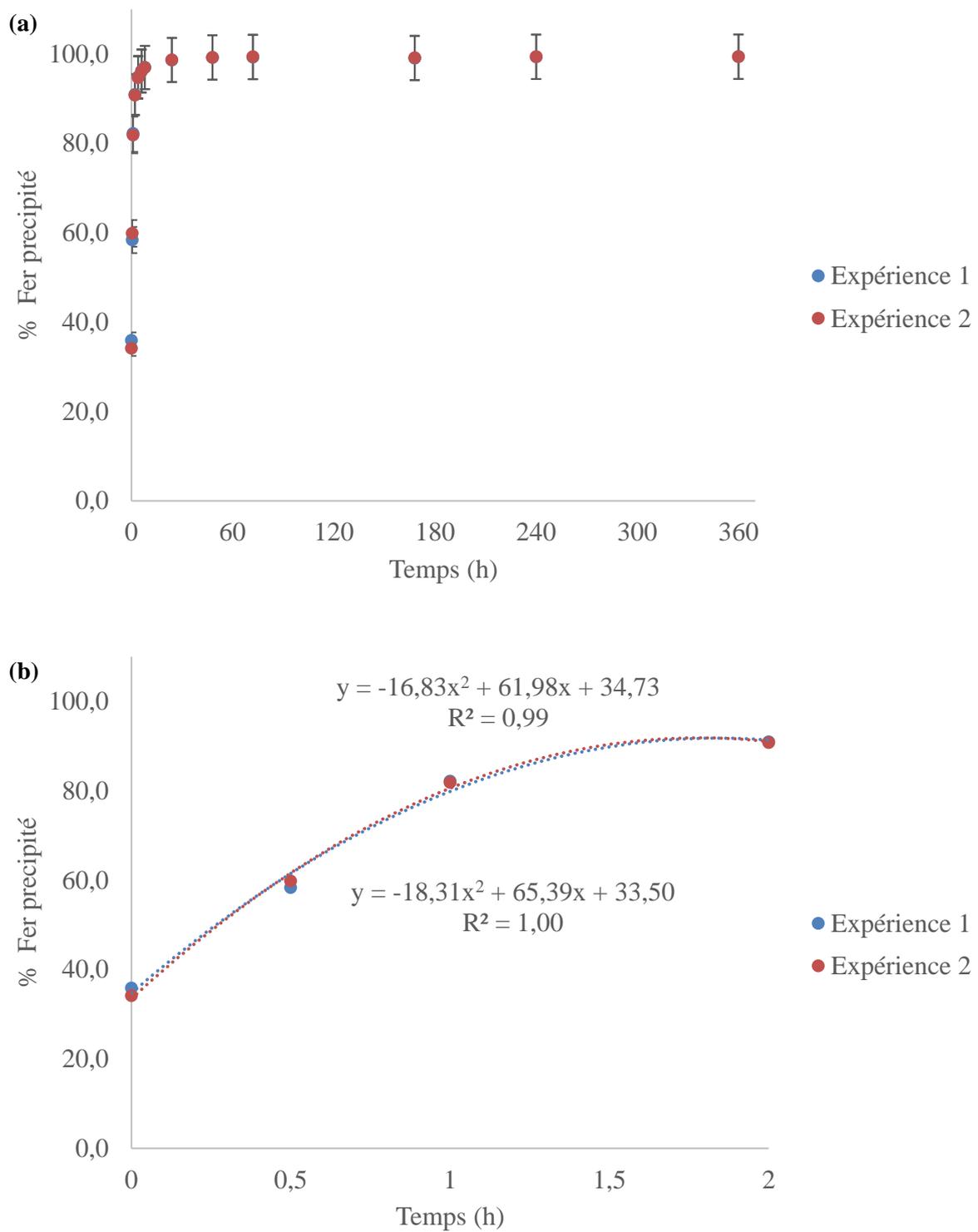


Figure A.5.12. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,55, 70 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

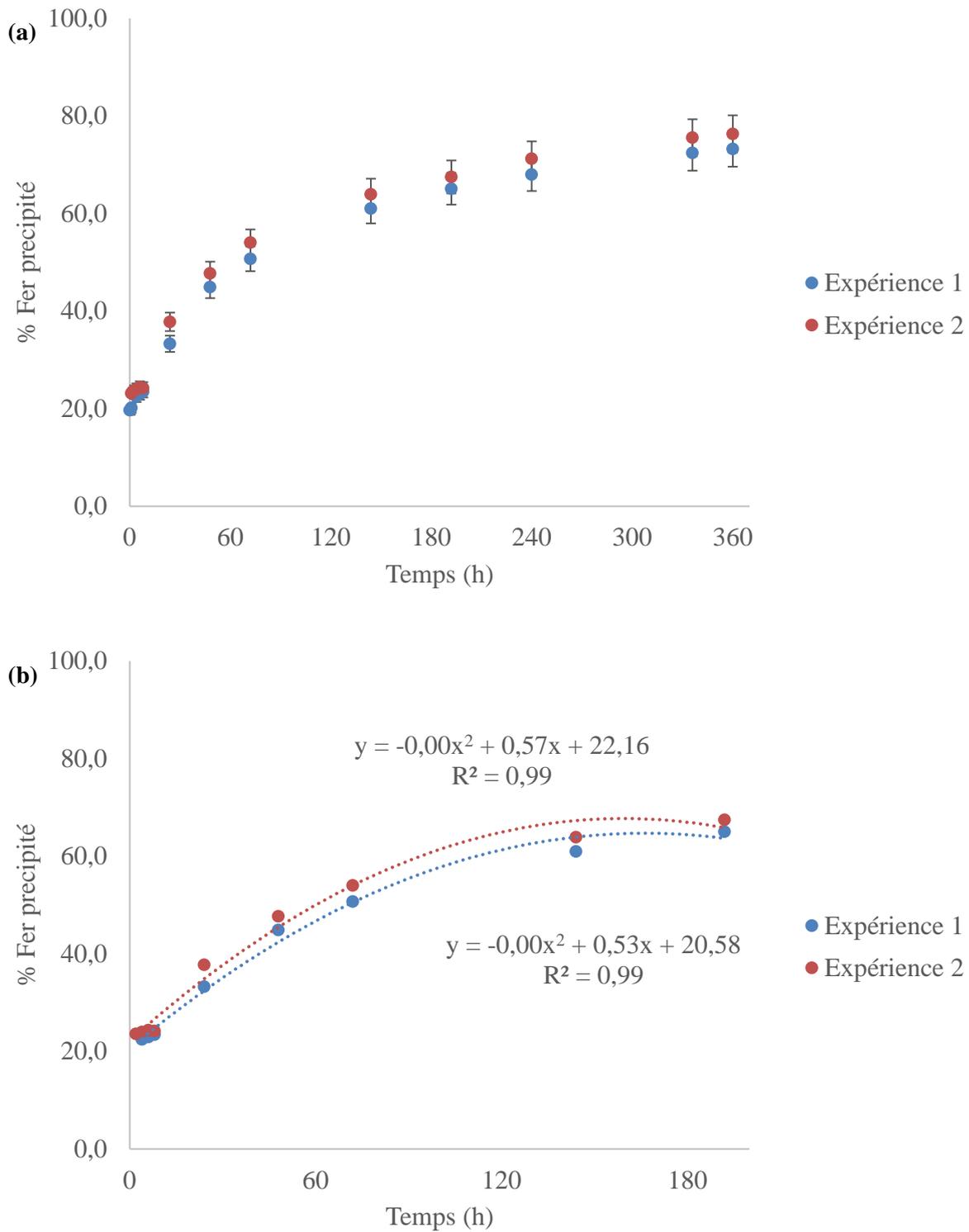


Figure A.5.13. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 35 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

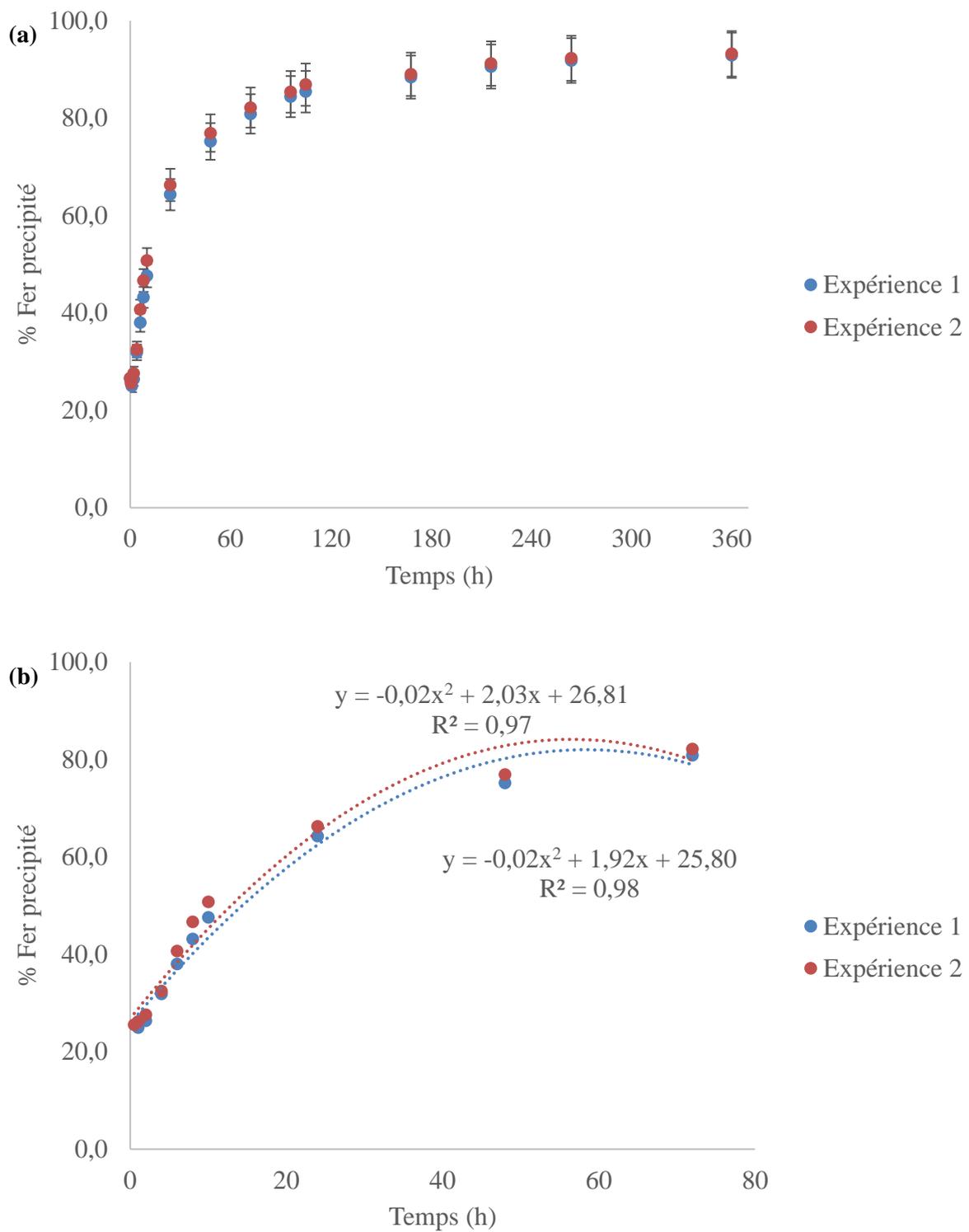


Figure A.5.14. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 50 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

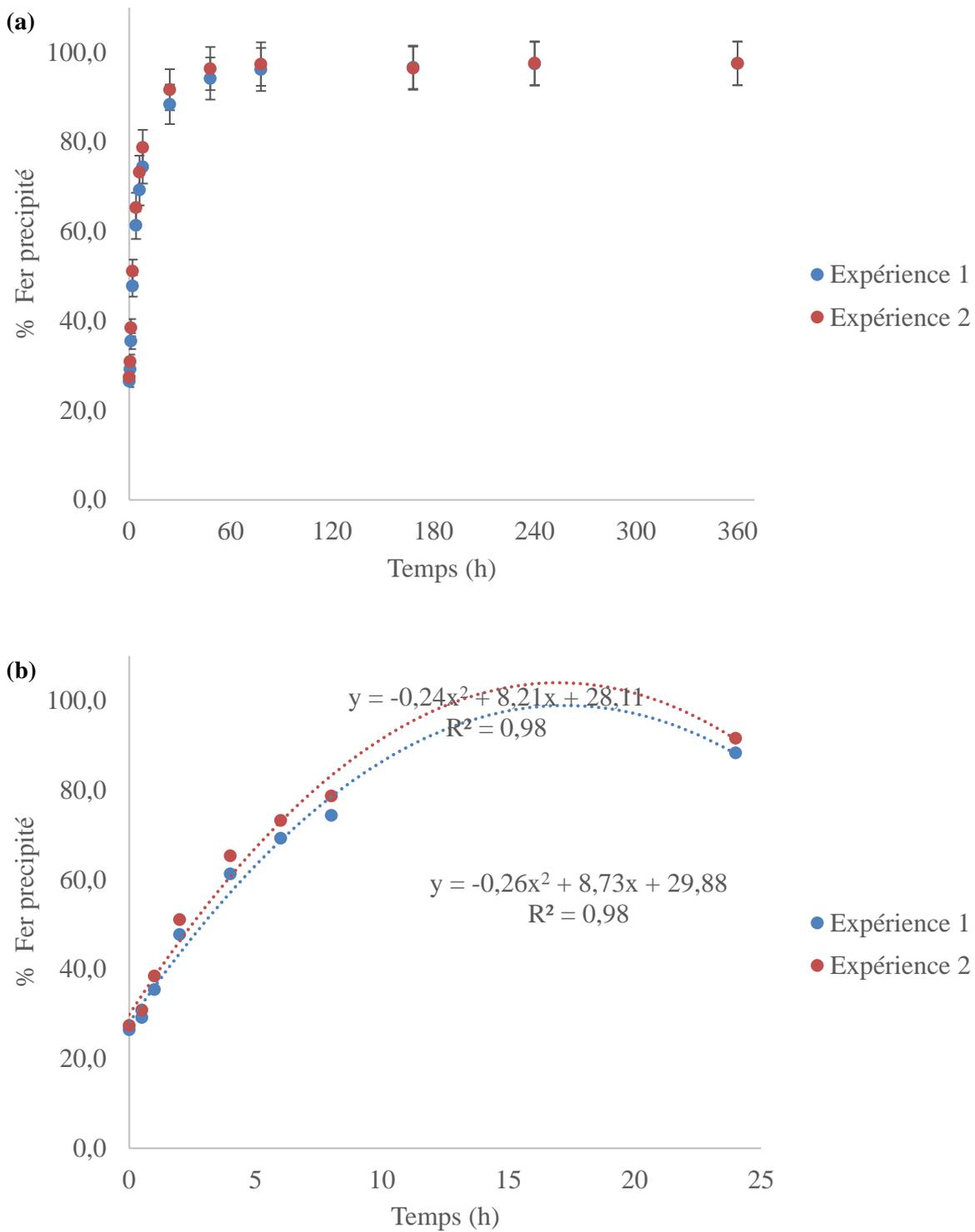


Figure A.5.15. Réactions de précipitation à rapport K/Fe 1,11, 70 °C et 600 rpm. (a) données expérimentales et (b) ajustement à l'équation de second ordre.

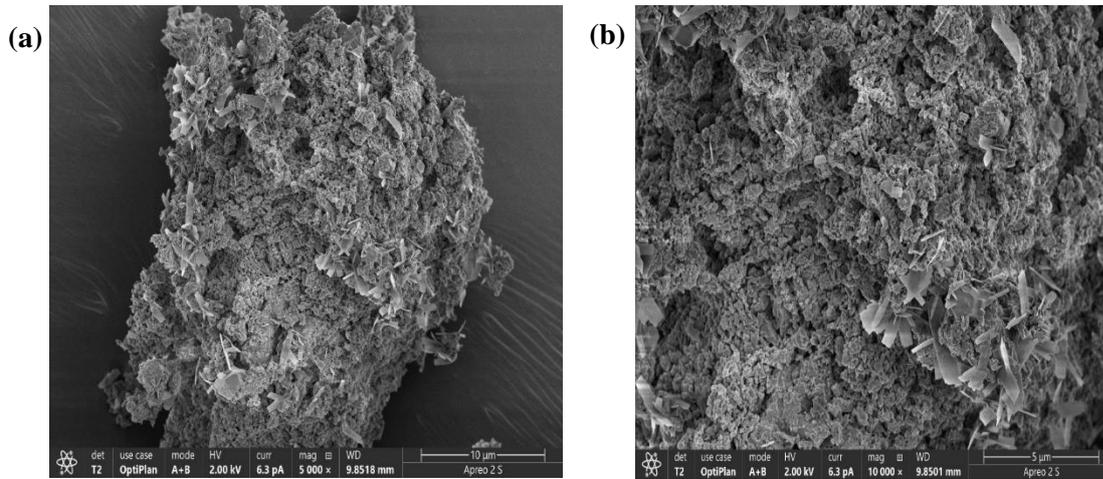
A.5.4. Images MEB à 70 °C et rapport K/Fe 1,11

Figure A.5.16. Image MEB de l'expérience 2 à rapport K/Fe 1,11 et 70 °C. Agrandissement de (a) 5000x et (b) 10000x.

A.5.5. Traitement de données cinétiques par SCKM

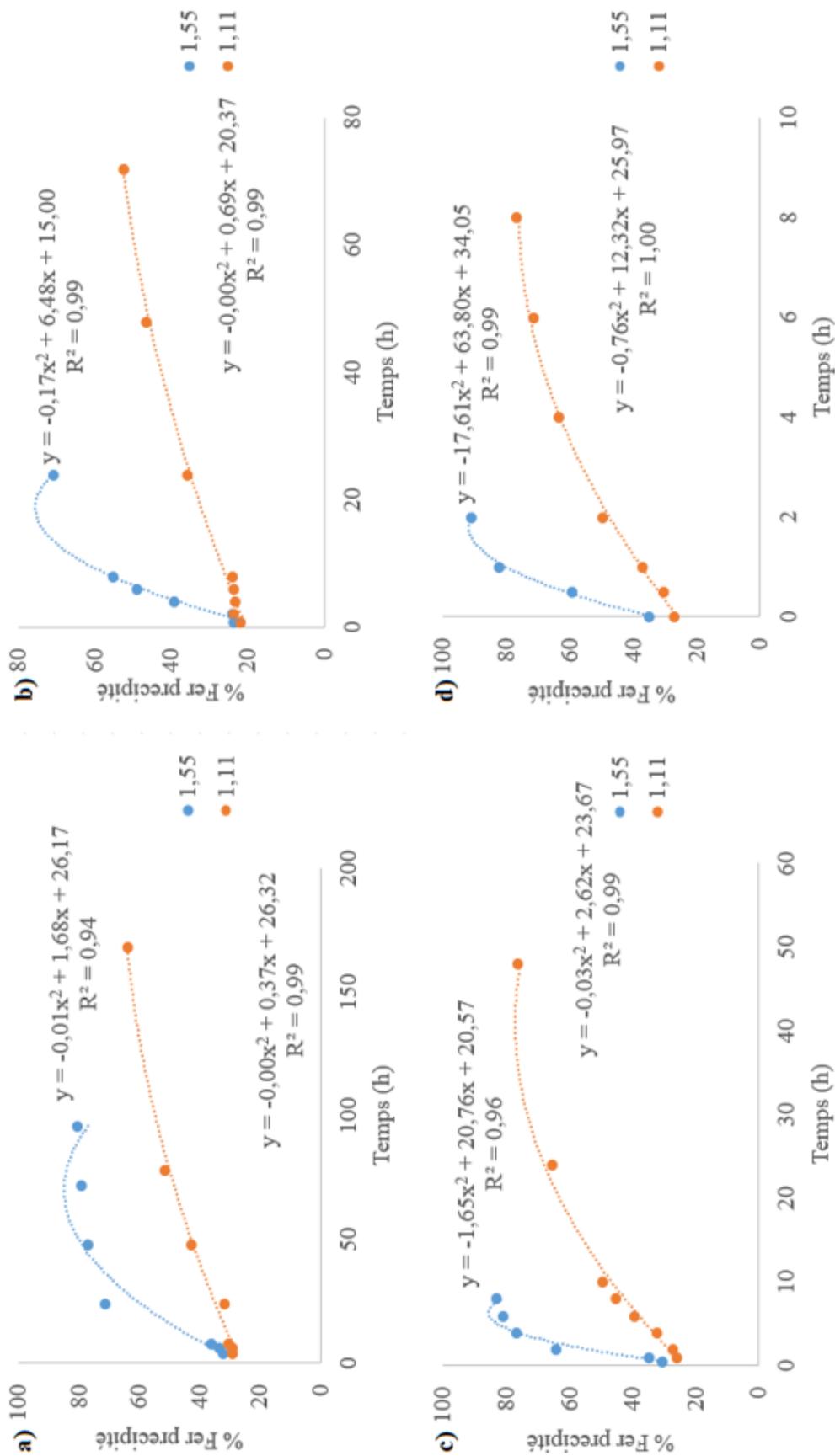


Figure A.5.17. Comparaison des graphiques pour les deux rapports K/Fe à différentes températures a) 23 °C, b) 35 °C, c) 50 et d) 70 °C.

CONTACT

Université de Pau et des Pays de l'Adour

Avenue de l'Université

BP 576

64012 Pau Cedex

Tél : 05 59 40 70 00