UNIVERSITE LILLE I - UFR Sciences de la Terre Ecole doctorale sciences de la matière du rayonnement et de l'environnement

THESE

Présentée par

Brenda Omaña Sanz

Caractérisation physico-chimique du résidu de bauxite vénézuélienne: évaluation des options de valorisation dans le domaine environnemental

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LILLE I

Soutenue le 23 juillet 2013

Mikael MOTELICA Philippe LE COUSTUMER Nor Eddine ABRIAK Marie-Odile SIMONNOT Michel DUBOIS Arnaud GAUTHIER Tommaso TOSIANI (Université d'Orléans) (Université Bordeaux 1) (Ecole des Mines de Douai) (Université de Lorraine) (Université de Lille 1) (Université de Lille I) (Université Centrale du Venezuela) Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Codirecteur de Thèse Directeur de Thèse Invité

Remerciements:

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Génie Civil et Géoenvironnement (LGCgE) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, grâce au soutien financier de la fondation Vénézuélienne Gran Mariscal de Ayacucho (Fundayacucho). Que chacun de ces partenaires en soit remercié.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. Arnaud Gauthier, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli depuis mon arrivé en France et pour avoir su m'accorder une grande part d'autonomie au long de ce travail. Merci également pour votre soutien et pour votre optimisme dans tous ces moments de doute et de remises en question.

J'adresse également ma gratitude à M. Michel Dubois pour l'aide scientifique et matérielle qu'il m'a fourni lors de la réalisation de ce travail.

Je souhaiterais remercier l'ensemble de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour le bien-fondé de leurs interventions en soutenance. Merci en particulier à Mme. Marie-Odile Simonnot pour votre disponibilité et vos précieux conseils.

Je remercie énormément à Tommaso Tosiani de m'avoir suivie tout au long de ma vie académique, depuis ma licence à Caracas jusqu'aux conseils sur le choix de mon sujet de thèse et en plus d'avoir été dans mon jury. Merci encore pour ton amitié et pour tous tes conseils.

Je remercie profondément à Annette Hoffman pour son amitié, sa gentillesse, sa disponibilité, sa patiente, son temps...Pour tous ses précieux moments d'échange et des discussions scientifiques qu'ont été fondamentales pour pouvoir en arriver ici. Merci !

Je tiens vivement à remercier à tous les membres du laboratoire Géosystèmes pour leur chaleureux accueil tout à long de ces années, même quand je n'ai fait plus partie de leur labo ;-) et aussi pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont apporté lors de la réalisation de mes travaux.

Un Grand merci à tous et toutes les technicien(e)s du SN5 et à Romain du C8, pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la mise en œuvre et la réalisation de mes manips. Merci en particulier à Laurence « la doña » pour m'avoir fait confiance et pour tous ces bons moments des conversations non scientifique (lol).

Avant de finir, je remercie et embrasse bien fort à tous celles et ceux qui m'ont permis survivre à cet odyssée, à savoir mes chers collègues et potes doctorants anciens et actuels (quand j'ai dit ancien je ne parle pas de âge hehe). Je ne vais pas prendre le risque de tous les citer, j'ai trop peur d'en oublier quelques uns mais je tiens tout simplement à les remercier d'avoir fait partie de ma vie.

Je veux finir pour un remerciement infini aux personnes les plus importantes dans ma vie : ma famille, notamment mis doñitos y mi hermanito ; German, mon compagnon de vie, d'aventures et des batailles; sans oublier mes très chers ami(e)s, ceux qui sont ici et là, dispersés dans les quatre coins du globe. Il est clair que sans vous et sans votre soutien je n'aurais jamais arrivée ici.

Résumé

Le résidu de bauxite communément appelé boue rouge est un déchet industriel généré lors de la production d'alumine. Le stockage de ces déchets est considéré comme un important problème environnemental, notamment du fait de la nature caustique du matériau (pH >10) et des quantités générées (d'environ 1,5 t par tonne d'alumine produit). La production de l'alumine vénézuélienne (par CVG Bauxilum) a ainsi généré plus de 15 millions de m³ de résidus de bauxite. Paradoxalement, aucune recherche n'a encore été menée sur les propriétés de ces résidus en tant que matériau pouvant être utilisé dans le domaine environnemental. Les objectifs principaux de ce travail de thèse sont une caractérisation physico-chimique du résidu de bauxite vénézuélienne (fraction solide) ainsi qu'une évaluation des options de valorisation, notamment comme agent de remédiation des systèmes pollués. Une approche intégrée couplant la chimie, la minéralogie, le pH, la granulométrie, la surface spécifique et le contenu en radionucléides, avec des études de spéciation chimique et de biodisponibilité, a permis de mettre en évidence certaines des caractéristiques très importantes notamment 1) une teneur élevée en Th et U et leur isotopes respectifs ²³²Th et ²³⁸U, ainsi qu'en lanthanides 2) le risque potentiel chimiotoxique du résidu vis-à-vis de fractions très labiles pour des éléments tels que l'aluminium et l'uranium 3) des propriétés de sorption intéressantes vis à vis d'éléments toxiques, Pb, Zn et As, du fait de la grande surface spécifique du résidu, notamment en milieu acide (cas d'un drainage minier acide). L'ensemble des résultats de ce travail, a montré que l'utilisation potentielle des résidus de bauxite vénézuélienne dans des domaines clés tels que l'assainissement des systèmes pollués (comme amendement ou un agent sorbant) et dans la récupération de métaux d'intérêt économique pourrait être une voie possible pour la valorisation de ce déchet

Mots clés : Résidu de bauxite vénézuélienne, boue rouge, valorisation des déchets, drainage minier acide, spéciation chimique, isotherme de Langmuir, sorption, radionucléides, remédiation, Venezuela.

Abstract

The bauxite residue commonly called 'red mud' is an industrial waste generated during the production of alumina. The storage of this waste is considered as a major environmental problem, especially because of its caustic nature (pH> 10) and the huge produced quantities (about 1.5 t per tonne of alumina produced). The production of Venezuelan alumina (CVG Bauxilum) has generated more than 15 million m³ of bauxite residue. Moreover, no research has yet been conducted on the properties of these residues and their utilization in the environmental field. The main goals of this study focus on the physical and chemical characterization of Venezuelan bauxite residue (solid fraction) and in an evaluation of its applications as an agent for remediation of polluted systems. An integrated approach coupling chemical composition and adsorption properties, mineralogical phases, particle size, surface area and radionuclide content with studies of chemical speciation and bioavailability, yielded significant characteristics including: 1) a high content of U and Th, and their respective isotopes ²³²Th and ²³⁸U, as well as lanthanides 2) the potential risk of residue chemotoxicity towards a very labile fraction of elements such as aluminum and uranium 3) high sorption properties with respect to toxic elements, Pb, Zn and As, due to the large surface area of the residue, especially under acidic conditions (case of acid mine drainage). These results have shown the potential use of Venezuelan bauxite residue in key areas such as remediation of polluted systems (as amendment or sorbent agent) and in the recovery of metals of economic interest.

Keywords: Venezuelan bauxite residue, red mud, waste management, acid mine drainage, chemical speciation, Langmuir isotherm, sorption, radionuclide, remediation, Venezuela.

Table des Matières

Introduction Générale	20
Problématique: Situation des résidus de bauxite au Venezuela	21
Objectifs	23
Organisation du mémoire	25

Chapitre 1. Cadre de l'étude: Génération des résidus de bauxite	
1.1. Introduction	29
1.2. Le Procédé Bayer et les résidus de bauxite	30
1.2.1. Histoire du procédé Bayer	30
1.2.2. Etapes du Procédé Bayer	30
1.2.2.1. Digestion:	30
1.2.2.2. Decantation/clarification:	31
1.2.2.3. Précipitation:	32
1.2.2.4. Calcination:	32
1.3. Disposition du résidu de bauxite	33
1.4. Risques associés aux résidus de bauxite	36
1.5. Utilisation et valorisation du résidu	37

Chapitre 2. Présentation du site d'étude et traitement primaire des échantillons 45

2.1. Introduction	47
2.2. Résidus de bauxites Vénézuéliennes	48
2.2.1. Description de la bauxite Vénézuélienne 2.2.2. Production d'alumine Vénézuélienne 2.2.3. Protocole d'échantillonnage	48 49 52
2.3. Neutralisation du résidu de bauxite vénézuélien	52
 2.3.1. Neutralisation Acide 2.3.2. Neutralisation avec de CO₂ 2.3.2.1. Neutralisation saline (Basecon) + neutralisation avec CO₂: 2.3.2.2. Essais de Neutralisation du RB vénézuélien par carbonatation et Basecon[™] carbonatation 	53 55 56 57
2.4. Résultats et discussion	61
2.4.1. Evolution du pH des RB vénézuéliens traités: 2.4.2. Analyses par difraction de Rayons X : 2.4.3. Analyse élémentaire de carbone	61 63 65

2.4.4. Détermination de la capacité de séquestration de CO ₂ du RB v	vénézuélien
66	
2.4.4.1. Spéciation alcaline	67
2.5. Synthèse et conclusions	69

Chapitre 3. Caractérisation physico-chimique du résidu de bauxite	73
3.1. Introduction	75
3.2. Protocoles analytiques	76
 3.2.1. Granulométrie: 3.2.1.1. Technique de Diffraction Laser 3.2.1.2. Technique de Tamisage 3.2.2. Analyses de pH 3.2.3. Détermination de la surface spécifique 3.2.4. Composition chimique et minéralogique 3.2.4.1. Composition chimique totale (ICP-MS) 3.2.4.2. Composition minéralogique (DRX) 	76 77 78 78 79 79 79 81
3.3. Résultats et discussion	82
 3.3.1. Granulométrie : 3.3.1.1. Diffraction laser 3.3.1.2. Tamisage : 3.3.2. Le pH du résidu de bauxite vénézuélien 3.3.3. Surface spécifique 3.3.4. Résultats de la composition chimique et minéralogique 3.3.4.1. Composition chimique totale en éléments majeurs 3.3.4.2. Composition chimique totale en éléments minoritaires et traces 3.3.4.3. Résultats de la composition minéralogique du RB vénézuélien (DRX) 	82 82 84 85 86 86 88 89 92
Chapitre 4. Impact environnemental	95

4.1. Introduction	97
4.2. Rappel des notions importantes	98
4.2.1. Éléments (en) traces, lourds et toxiques	98
4.2.2. Radionucléide	99
4.2.3. Spéciation chimique	100
4.2.4. Mobilité	101
4.2.5. Biodisponibilité	101
4.2.6. Les extractions chimiques	102
4.2.6.1. L'extraction séquentielle	102
4.3. Méthodologie:	104
4.3.1. Éléments chimiques étudiés :	104

4.3.2. Détermination du contenu en Radionucléides:4.3.3. Spéciation : Extractions chimiques séquentielles4.3.4. Biodisponibilité : méthode PBASE	105 106 110
4.4. Résultats	111
 4.4.1. Contenu en Radionucléides : évaluation du risque environnemental 4.4.2. Étude du comportement chimique du résidu : mobilité des métaux toxiques et radionucléides associés 4.4.2.1. Spéciation des métaux toxiques (suivant le protocole Tessier et al., 1979) 4.4.2.2. Spéciation des métaux toxiques (suivant le protocole Leleyter et Probst, 1999): 4.4.2.3. Spéciation chimique des radioéléments Th et U: mobilité des radionucléides. 4.4.2.4. Spéciation chimique des terres rares La, Ce et Nd 4.4.3. La biodisponibilité dans le RB Vénézuélien 4.4.3.1. Biodisponibilité des éléments toxiques 4.4.3.2. Biodisponibilité des terre rares et radioéléments : 	111 114 114 116 120 122 124 124 126
4.5. Synthèse et Conclusion: Impact Environnemental	128
 4.5.1. Contenu en radionucléides : risque environnemental 4.5.2. Spéciation chimique des éléments toxiques, terres rares et radioéléments 4.5.3. Biodisponibilité: risques associés à l'aluminium et l'uranium 	128 129 131
4.6. Conclusion	132
Chapitre 5. Valorisation du matériau	133
5.1. Étude de la capacité d'adsorption : cas d'un drainage minier acide	136

	.00
5.1.1. Introduction	136
5.1.2. Notions importants	138
5.1.2.1. Mécanismes de rétention des ions à l'interface liquide-solide	138
5.1.2.2. Modèles pour l'étude de la solubilité des métaux :	140
5.1.2.3. Drainage minier acide	143
5.1.2.4. Éléments chimiques communs dans les DMA	144
5.1.3. Méthodologie	145
5.1.3.1. Essais d'adsorption en Batch	145
- Essais préliminaires : optimisation des conditions d'adsorption (cas du plomb)	146
5.1.3.2. Isothermes de Langmuir : Essais d'adsorption en fonction de la concentration	147
5.1.3.3. Protocole expérimental mis en œuvre (pour les essais en Batch)	148
5.1.3.4. Réversibilité du processus de sorption (essai de désorption)	149
5.1.3.5. Efficacité de l'adsorption : spéciation chimique après adsorption	150
5.1.4. Résultats :	151
5.1.4.1. Essais d'optimisation de l'adsorption	151
5.1.4.2. Adsorption de Pb, Zn et As en fonction de la concentration : Isothermes de	
Langmuir	155
5.1.4.3. Effet de la présence des différents ions	160
5.1.4.4. Spéciation après adsorption	163
5.1.5. Conclusion	164

5.2. Perspective de nouvelles voies de valorisation du RB vénézuélienne au travers de l'extractabilité de certains métaux d'intérêt économique	166
5.2.1. Introduction	168
5.2.1.1. Terres Rares (REE) :	168
5.2.1.2. Les actinides : Th et U	170
5.2.2. Terres rares et résidu de bauxite vénézuélienne :	171
5.2.3. Les actinides U et Th, et le résidu de bauxite vénézuélienne :	175
5.2.4. Conclusion	178
Chapitre 6. Conclusions générales et Perspectives	181
6.1. Conclusions générales	183
6.1.1. Risque lié au matériau	184
6.1.2. Valorisation potentielle du résidu	186
6.2. Perspectives	188
Bibliographie	192
Annexes	209
Annexe 1: Résultats détaillés de la caracterisation chimique et mineralogique	211
du RB (Chapitre 3)	
Annexe 2: Résultats détaillés de la spéciation chimique (Chapitre 4)	213
Annexe 3: Résultats détaillés des essais de biodisponibilité (Chapitre 4)	214
Annexe 4: Détailles sur l'étude de la capacité d'adsorption (cas du plomb)	215
Chapitre 5.	

Liste des Figures

Figure 1.1 Domaines d'applications des résidus de bauxite (modifié de Klauber et al., 2011)) 38
Figure 2.1 Carte du Venezuela montrant la localisation de la mine de bauxite Los Pijiguaos (photo en bas) et l'usine de production d'alumine CVG Bauxilum (photo en haut), dans l'état Bolivar	. 48
Figure 2.2 Lagunes de stockage des RB Vénézuéliens	51
Figure 2.3 Montage de l'expérience carbonatation avec de gaz CO ₂	59
Figure 2.4 Changement du pH dans des échantillons de RB au cours de sa neutralisation, par carbonatation (noir) et par la méthode hybride (gris)	62
Figure 2.5 Evolution du pH après traitement (pour l'échantillon neutralisé par carbonatation simple)	n 62
Figure 2.6 Comparaison des diffractogrammes correspondant aux fractions RB sans traitement (noir), neutralisées par carbonatation simple (bleu) ainsi que par la méthode hybri	64 de
(vert). A noter l'apparition des nouveaux pics dans les fractions neutralisées (encadré rouge))
Figure 2.7 Comparaison des diffractogrammes correspondant aux fractions RB sans traitement (noir), et neutralisée par la methode hybride (vert). Apparition de calcite et nahcoli	64 ite
Figure 3.1 Residu de bauxite venezuellen sec (non tamise)	//
Figure 3.2 Courbes de distribution granulométrique obtenue par la technique de diffraction laser (milieu liquide) en utilisant l'ultrason (fraction RB non neutralisée)	83
Figure 3.3 Courbe de distribution granulométrique obtenues par la technique de diffraction laser (milieu liquide) sans ultrason (fraction RB non neutralisée)	83
Figure 3.4 Diffractogramme du RB vénézuélien, fraction brute (non neutralisée)	90
Figure 3.5 Diffractogramme du RB vénézuélien, fraction neutralisée avec l'acide (HCI 0,5N)) 91
Figure 4.1 Variation de la répartition des éléments Pb, Zn et Al (en %) dans les différentes fractions extraites en fonction du pH initial de l'échantillon étudié (RB non neutralisé pHi 11; RB neutralisé pHi 4,5).	115
Figure 4.2 Spéciation chimique des éléments AI et Fe contenus dans le RB neutralisé Distribution élémentaire parmi les fractions échangeable, carbonates, oxydes Mn, amorphes Fe et oxyde Fe cristallisés. Le % total extrait par rapport à la teneur total dans le solide, est représenté par la somme de chacun des fractions extraites.	118
Figure 4.3 Spéciation chimique des éléments V, Zn et Pb contenus dans le RB neutralisé Distribution élémentaire parmi les fractions échangeable, carbonates, oxydes de Mn, amorphes de Fe et oxyde de Fe cristallisés. Le % total extrait par rapport à la teneur total dans le solide, est représenté par la somme de chacun des fractions extraites.	119
Figure 4.4 Spéciation chimique des éléments Th et U contenus dans le RB neutralisé Distribution élémentaire parmi les fractions échangeable, carbonates, oxydes Mn, amorphes Fe et oxyde Fe cristallisés. Le % total extrait par rapport à la teneur total dans le solide, est représenté par la somme de chacun des fractions extraites.	121
Figure 4.5 Spéciation chimique des éléments La, Ce et Nd contenus dans le RB neutralisé Distribution élémentaire parmi les fractions échangeable, carbonates, oxydes Mn, amorphes Fe et oxyde Fe cristallisés. Le % total extrait par rapport à la teneur total dans le solide, est représenté par la somme de chacun des fractions extraites.	123
Figure 4.6 Répartition des éléments AI, Fe, Zn, V et Pb (%) dans les 3 fractions mobilisables vis-à-vis des solutions d'extraction H_2O (noir), NaNO ₃ (gris foncé) et EDTA (gris clair). NN représente la fraction non neutralisée du RB vénézuélien tandis que N correspond à celle neutralisée (pH ± 7). (Protocole d'extraction séquentielle PBASE)	125
Figure 4.7 Répartition des éléments Th, U, Ce, Nd et La (%) par fraction mobilisable vis-à-vis les solutions d'extraction H ₂ O (noir), NaNO ₃ (gris foncé) et EDTA (gris clair). NN correspond à la fraction non neutralisé du RB (les valeurs pour la fraction neutralisée n'ont p été représentés car il sont presque identiques). Protocole d'extraction séquentielle PBASE.	126 as
Figure 5.1 Classification des isothermes d'adsorption (type S, L, H et C respectivement)	141
Figure 5.2 Pourcentage de Pb^{2+} sorbé en fonction du pH (intervalle de pH compris entre 3 et 6,5 ; CPb= 4,5.10 ⁻⁵ mol. L ⁻¹)	152
Figure 5.3 Effet de la variation de la force ionique (0,01 à 1M) sur l'adsorption du plomb dans le RB	153

Figure 5.4 Comparaison des % d'adsorption et désorption pour le Pb	154
Figure 5.5 Isothermes d'adsorption (Langmuir) et droites régression linéale pour As, Pb et Zn	156
Figure 5.6 Effet de la variation du rapport L/S dans l'adsorption d'arséniate	159
Figure 5.7 Effet de la présence des ions Pb, As et SO₄ dans l'adsorption de Zn dans le RB vénézuélien	162
Figure 5.8 Spéciation chimique des éléments Zn et As avant et après adsorption (en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst, 1998)	163
Figure 5.9 Indice de pénurie des éléments chimiques d'intérêt économique « Risk list 2011 » pour l'année 2011	167
Figure 5.10 Tableau périodique des éléments chimiques, en orange les REE	168
Figure 5.11 Effets enrichissement (par rapport à la croûte terrestre) et neutralisation, du RB vénézuélien	173
Figure 5.12 Répartition des REE parmi les différentes fractions du solide (en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst, 1998)	174
Figure 5.13 Répartition des éléments Y, Gd et Tb parmi les différentes fractions du solide (en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst, 1998)	175
Figure 5.14 Spéciation et biodisponibilité des actinides U et Th contenus dans le RB (en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst, 1998)	177
Figure 6.1 Difractogramme correspondants aux différentes fractions granulométriques du RB: >125µm (rouge), <40µm (vert), 40 <f<125µm (noir)<="" td=""><td>212</td></f<125µm>	212
Figure 6.2 Difractogramme du RB brute (non traité) montrant le bruit de fond	212
Figure 6.3 Spéciation du plomb. Modélisation fait à l'aide du logiciel CHEAQS pCO2 atmosphérique (concentration en carbonate total es solution Ct est 10-5M)	215
Figure 6.4 Test complémentaire pour l'étude du pH optimal d'adsorption du plomb.	215

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 Conditions expérimentales pour les essais de neutralisation du RB avec CO2 et CO2+ solution saumure (Basecon)	60
Tableau 2.2 Analyse élémentaire : Pourcentage de carbone total dans des échantillons de résidu de bauxite neutralisé et non neutralisé	66
Tableau 2.3 Capacité de neutralisation acide (ANC), capacité de séquestration de CO2 et spéciation alcaline, pour les fractions de résidu de bauxite brute (non traité) et neutralisé par la méthode hybride.	68
Tableau 3.1 Distribution granulométrique du résidu de bauxite (RB) vénézuélien, fraction brute (non neutralisé) et neutralisée à l'acide (HCI 0,5N)	83
Tableau 3.2 Résultats des mesures de pH dans le RB vénézuélien, fraction brute (non neutralisée) et neutralisée à l'acide (HCI 0,5N)	84
Tableau 3.3 Surface spécifique du RB vénézuélien, fractions brute (non tamisée, non neutralisée), neutralisée à l'acide (f<40 μm et 40 <f<125 (f<40="" 40<f<125="" et="" neutralisée="" non="" td="" μm="" μm)="" μm)<=""><td>85</td></f<125>	85
Tableau 3.4 Composition chimique de tous les éléments majoritaires (% d'oxydes) du RB vénézuélien, dans les fractions non neutralisée et neutralisée	86
Tableau 3.5 Comparaison de la composition chimique des éléments majeurs du RB vénézuélien (non neutralisé), avec celles des résidus provenant des bauxites avec des caractéristiques similaires	87
Tableau 3.6 Composition chimique totale en minoritaires et traces (ppm) dans les fractions neutralisé et non neutralisé du RB vénézuélien, ainsi que dans la bauxite de Los Pijigua Tableau 3.7 Résumé des caractéristiques physico-chimiques du RB vénézuélien (fraction non traitée)	88 ios 93
Tableau 4.1 Protocole d'extraction séquentielle selon Tessier et al. (1979)	107

Tableau 4.2 Activités radioactives des éléments Th232, U238, K40 et Ra226 (Bq.Kg ⁻¹), contenus dans le RB vénézuélien. Comparaison avec des valeurs références rapportés par différents auteurs.	112
Tableau 5.1 Valeurs de concentrations typiques des DMAs (pH < 3, Eh> 1) pour les éléments As, Zn et Pb. Intervalles utilisés dans les expériences de travaille	148
Tableau 5.2 Paramètres de Langmuir: b et k correspondant à la capacité maximale d'adsorption et constante d'énergie d'adsorption, respectivement.	158
Tableau 5.3 Essais adsorption en fonction du rapport solution/solide: conditions expérimentales et quantités d'arseniate adsorbé (en μ mol.g ⁻¹ et %)	159
Tableau 5.4 Test effet de la compétition des ions Pb, As et SO4 sur l'adsorption de zinc : conditions expérimentaux et constantes de Langmuir calculés	161
Tableau 5.5 Contenu en REE (mg.kg ⁻¹) dans les fractions du RB vénézuélien brut et neutralisé encomparaison avec les valeurs typiques de la croûte terrestre	172
Tableau 5.6 Activités radioactives des éléments Th232, U238, K40 et Ra226 (Bq.Kg ⁻¹), contenus dans le RB vénézuélien.	176
Tableau 6.1 Composition chimique totale en éléments mineurs et traces dans les fraction neutralisées et non neutralisé du RB vénézuélien.	211
Tableau 6.2 Résultats de la speciation chimique des radioéléments K, La, Ce, Nd, Th et U (moyenne de 3 mesures en mg.L ⁻¹ , coefficient de variance CV en %).	213
Tableau 6.3 Résultats de la speciation chimique des métaux toxiques Pb, Zn, Al, Fe et V (moyenne de 3 mesures en mg.L ⁻¹ , coefficient de variance CV en %)	213
Tableau 6.4 Résultats de la biodisponibilité des métaux toxiques AI, Fe, Cu, Zn, Cd et Pb (moyenne de 3 mesures en mg.L ⁻¹ , coefficient de variance CV en %)	214
Tableau 6.5 Résultats de la biodisponibilité des radioéléments Th, U, La, Ce et Nd (moyenne de 3 mesures en mg.L ⁻¹ , coefficient de variance CV en %)	214
Tableau 6.6 Calcule du % d'adsorption et desorption pour le plomb (points de concentration correspondants à 100, 500 et 900 mg.Kg ⁻¹)	216

Abreviations:

Å: angström

ANC : capacité de neutralisation acide atm: atmosphère (unité de pression) Bq : becquerel (unité de l'activité) BR: boue rouge Bt: milliard de tonnes DMA : drainage minier acide DRX : diffraction de rayons X **EPA: Environmental Protection Agency** ES: extraction séquentielle ET :élément trace ETM : élément trace métallique IAI : International Aluminium Institute ICSOBA : International Commit for Study of Bauxite **IUPAC:** International Union for Pure and Apply Chemistry Kt: kilotonnes (mil tonnes) Mt: millions de tonnes MO: matière organique

NAA: Neutron Activation Analysis

NORM : Naturally Occurring Radioactive Matériels

ppm: partie par million

RB: résidu de bauxite

REE : rare earth elements

RNR : radioactivité naturelle renforcée

XAFS: X-ray absorption fine structure

XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

XRF: X-ray fluorescence

« Tanto lo deseas que al fin sucede » Gustavo Cerati

Introduction Générale

Problématique: Situation des Résidus de Bauxite au Venezuela

Le résidu de bauxite (RB) - communément connu sous le nom de boue rouge - est un déchet industriel généré lors de la production d'alumine par le procédé chimique Bayer. Le stockage des boues rouges se révèle être un grand problème environnemental à cause de la nature caustique du matériau (pH >10) et des quantités générées (environ 1,5 t par tonne d'alumine produit).

Le Venezuela est, avec le Brésil et le Surinam, un des plus importants producteurs d'alumine de l'Amérique du Sud. Plus d'1 million de tonnes d'alumine sont produites chaque année par l'usine de raffinage CVG Bauxilum (appartenant à l'état Vénézuélien), et qui est située au sud-est du Venezuela, sur les rives du fleuve Orénoque. Dans cette usine, la quantité de résidu de bauxite généré par tonne d'alumine produite est d'environ 0,6 tonnes (Ramos, 2012, Meyer et al., 2002). Il est estimé que depuis la date d'ouverture de Bauxilum en 1983, la quantité des résidus cumulés dépassent les 15 millions de tonnes (Galarraga et al., 2002). Les résidus sont déposés dans des anciennes lagunes spécialement aménagées à cet effet (méthode de lagunage). Ce système de lagunes divisées et bien différenciées, a été réalisé afin de séparer les fractions liquides et solides de la boue et de récupérer et recycler la liqueur caustique rémanente à l'aide des techniques simples comme la décantation. Puis au fil du temps, l'évaporation naturelle devrait permettre d'optimiser ces aires de stockage.

Ces systèmes de lagunes ont été construits pour avoir une durée de vie utile équivalente à 20 ans de production. Cependant, la durée de vie a été réduite à 10 ans du fait que l'intense régime de pluviosité caractéristique de cette région tropicale, associé à un manque de systèmes d'évacuation des eaux pluviales adéquat, a entraîné le transport des sédiments allochtones vers les lagunes de stockage causant la réduction de leur capacité originale.

Malgré les efforts de Bauxilum pour résoudre ce problème à travers ses premiers investissements dans l'implémentation de la méthode de stockage à sec (spécifiquement le dry stacking) en 2005, le problème continue à s'aggraver avec le temps. Actuellement les conséquences se révèlent très importantes. D'après des informations du rapport de Ramos (2012) et des divers articles de journaux locaux (Fernandez 2006; Lopez, 2013; Nieto 2005; Rangel 2011 et Rincon 2005) les répercussions de cet énorme problème sont:

- Un fort risque de ne pas pouvoir assurer la continuité opérationnelle de l'usine de raffinage (dû au manque de sites disponibles pour le stockage du résidu) ;

- Des soucis économiques pour l'usine liés à la réduction de la production d'alumine en plus des coûts très élevés qui entraînent les travaux d'élévation de digues de rétention des lagunes, l'installation de systèmes de surveillance autour des lagunes de stockage et de lagunes naturelles;

- Une augmentation de la difficulté opérationnelle pour la surveillance des lagunes, due à la grande extension de cette aire (300Ha) et le risque humain que cela entraîne ;

- Il y a des énormes quantités de passifs environnementaux (14kt des boues rouges et 4kt de sables) (Galarraga et al., 2002) ;

 Le risque de débordement et fuite de la liqueur caustique (pH >10) vers les lagunes naturelles aux alentours et vers l'Orénoque, le fleuve le plus important du pays qui possède par ailleurs une diversité biologique très abondante et variée ;

- Le risque de pollution des eaux superficielles et souterraines due à la filtration des solutions caustiques des lagunes de stockage, chargées en métaux lourds ;

- La possibilité de pollution des sols due aux solutions filtrées et aux poussières provenant de lagunes contenant des résidus secs ;

- Un fort risque pour la vie et pour la santé du personnel de l'usine et les habitants de communautés voisines. Des problèmes de santé (dermatologiques, respiratoires, et gastriques) possiblement liés aux résidus de bauxite, chez les habitants de la communauté voisine de Cambalache ;

 Détérioration de l'image de Bauxilum perçue par les communautés voisines, les ONGs, les médias, et les centres de recherche comme une usine négligente dans la gestion des déchets dangereux. Face à cette problématique, l'entreprise Bauxilum aurait mis en place un projet de stockage à sec dont le financement vient à peine d'être approuvé par l'Assemblée Nationale Vénézuélienne en Juillet 2012.

Le stockage à sec (dry stacking) permettrait ainsi de réduire de manière efficace la quantité de résidus à stocker, diminuant dès lors tous les risques associés au débordement des solutions contenues dans les lagunes. Cependant une grande partie de la problématique réside dans les importants passifs environnementaux ainsi que dans la dispersion des poussières pour lesquelles aucune procédure n'est actuellement mise en œuvre.

Un des moyens efficaces pour permettre une diminution de ces problèmes environnementaux pourrait se trouver dans la valorisation de ces résidus dans l'un des différents domaines d'application (génie civil, chimie, métallurgie, environnement, etc.) permettant ainsi de leur donner une valeur ajoutée importante. Il faut remarquer que pendant toutes ces années il n'y a eu aucun rapprochement entre Bauxilum et les centres de recherche Vénézuéliens, malgré l'insistance constante de ces derniers.

Ce fait se traduit par une absence de recherche scientifique et d'accès public sur les caractéristiques physico-chimiques du résidu de bauxite Vénézuélien et sa toxicité (car il existe plusieurs rapports internes), notamment du fait de la mobilité et biodisponibilité des métaux toxiques et terres rares ainsi que de son contenu en radionucléides. Une meilleure connaissance de ces rapports déterminera la meilleure option de neutralisation et de valorisation du résidu à mettre en place.

Objectifs

Actuellement l'usine de raffinage Bauxilum a commencé déjà à travailler au changement de sa méthode de stockage des résidus actuels, pour une autre plus sûre. Toutefois, la quantité des passifs environnementaux - existants et à générer - restera invariable. Ainsi, la réduction de ces passifs pourrait être atteinte par l'utilisation du résidu comme un sous-produit dans des applications présentant un réel intérêt économique.

La compréhension du comportement chimique des résidus de bauxite est considérée comme un prérequis dans l'étude de ces diverses possibilités d'utilisation (Carter et al., 2008). Le classement du résidu comme dangereux ou non dangereux est très important au niveau économique du fait que ça conditionne certaines de ses applications possibles.

Au Venezuela, il n'existe aucun travail de recherche publié (mise à part quelques rapports internes à Bauxilum) portant sur les caractéristiques du résidu de bauxite Vénézuélienne et ses possibles options d'application dans le domaine environnemental. Dans ce contexte, nous proposons dans le cadre de cette thèse, les objectifs principaux suivants:

1) Caractérisation physico-chimique du résidu de bauxite Vénézuélienne : évaluation des aspects toxicité, dangerosité, radioactivité, etc.

2) Évaluation des options de valorisation du résidu au travers de sa possible utilisation dans des applications suivantes:

* Agent sorbant des métaux toxiques dans la remédiation des systèmes pollués ;

* Amendement de sols acides ;

* Source des éléments d'intérêt économique.

Pour pouvoir atteindre ces deux grands objectifs, nous proposons la démarche spécifique suivante :

-Essais de neutralisation du résidu (avec HCl(aq), CO2(aq) et CO2 + saumure) ;

- Caractérisation physico-chimique du matériau avant et après neutralisation ;

- Mesure de l'activité radioactive des quelques radionucléides potentiellement présents (U, Th, Ra et K) ;

- Étude de la spéciation et la biodisponibilité des métaux toxiques, terres rares et radionucléides, contenus dans le résidu ;

- Étude des propriétés d'adsorption du résidu de bauxite neutralisé vis-à-vis de solutions artificiellement contaminées par des métaux lourds (As, Pb, Zn) et SO42- (simulation des conditions d'un drainage minier acide).

L'originalité de ce travail de thèse réside principalement sur une approche intégrée combinant les aspects caractérisations physico-chimiques et valorisation du matériau dans le domaine environnemental permettant des applications directes à l'échelle locale. En effet, dans le cas où ce résidu Vénézuélien serait considéré comme un matériel inerte ou avec des niveaux de toxicité négligeable, l'option d'utilisation du résidu comme amendement des sols acides et agent sorbant d'éléments toxiques pourrait être une solution pour des sols acides et sableux de la région d'Anzoategui, ainsi que pour les sols potentiellement pollués du secteur Cambalache. Dans ce cas le résidu de bauxite cesserait d'être vu comme un problème pour être perçu comme une solution, laissant en arrière son image très négative.

Au niveau plus général (international) les objectifs proposés dans cette recherche s'inscrivent parfaitement dans le cadre des recommandations ou lagunes « gaps » scientifiques actuelles, signalées par le « International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium » (ICSOBA) dans son rapport de 2011 ainsi que par le « International Aluminium Institute » (IAI) dans son rapport de 2011, et par Grafe et al., (2011) dans une de ces Reviews de l'année 2011.

Tous les auteurs se rejoignent sur le fait que chaque usine de raffinage fonctionne dans un contexte unique. C'est par cette raison que la caractérisation de chaque résidu reste indispensable avant d'envisager une réelle stratégie de gestion pour arriver à un objectif "zéro déchet".

Organisation du mémoire

Afin de répondre au mieux aux objectifs proposés, ce mémoire s'articule autour de 6 chapitres:

1) Introduction au contexte général de l'étude. Seront notamment abordés les processus de production de l'alumine ainsi que la gestion des déchets inhérents à cette activité ;

2) Présentation du site d'étude et traitement primaire de l'échantillon. Une première partie sera dédiée au contexte géographique et géologique du site d'étude, échantillonnage, et à l'aspect de production et description de la procédure Bayer utilisée dans l'usine Vénézuélienne. Dans la deuxième partie nous présenteront la neutralisation du résidu à l'aide de différents agents (HCl, CO2, etc) ;

3) Caractérisation physico-chimique du résidu. Il sera ainsi dédié à la présentation de toutes les méthodes, analyses et résultats, portant sur la caractérisation du résidu ;

4) Impact environnemental par l'étude de la spéciation et biodisponibilité des métaux toxiques, et mesure de l'activité radioactive ;

5) Options de Valorisation du Résidu de Bauxite Vénézuélienne avec une présentation des analyses en Batch correspondant à l'étude des propriétés sorbantes du résidu (cas d'un drainage minier acide). Puis nous aborderons la partie dédiée à l'évaluation de l'extractabilité de quelques métaux d'intérêt économique contenus dans le résidu ;

6) Conclusions Générales et Perspectives. Dans ce dernier chapitre nous proposerons nos réflexions majeures ainsi que les différentes perspectives et recommandations pour la poursuite de ce sujet de recherche.

Chapitre 1 Cadre de l'étude: Génération des résidus de bauxite

1.1. Introduction

L'alumine (Al_2O_3) est un matériau dont l'application principale (dans plus de 90% des cas) est la production d'aluminium métallique (Habashi, 2004). D'autres applications, appelées chimiques, se trouvent dans l'industrie de la céramique, des pigments, des réfractaires, des abrasifs et des produits cosmétiques et pharmaceutiques entre autres (Habashi, 2004).

Le procédé chimique Bayer est, depuis 1893, le moyen le plus économique et le plus utilisé par la plupart des raffineries pour obtenir l'alumine à partir de la bauxite (Klauber et al., 2011; Power et al., 2011). Il y a plus de 100 raffineries de production d'alumine dans le monde, une grande partie d'entre elles situées dans les régions tropicales et subtropicales (à proximité des mines de bauxite). Actuellement, la Chine est le leader mondial de la production d'alumine avec plus de 40% de la production mondiale totale (estimée en 92,108 Mt pour l'année 2011), suivi de loin par l'Australie et l'Amérique du Sud notamment la Guyane, le Surinam, la Jamaïque, les îles Vierges Américaines, le Venezuela et le Brésil, ce dernier étant le contributeur principal (International Aluminium Institute, 2012).

Le problème majeur auquel est confrontée l'industrie de l'alumine est celui de la production d'énormes quantités des résidus de bauxite (RB), aussi appelés « boues rouges », lors du processus de production de l'alumine par le procédé Bayer. Ce résidu, constitué principalement par des oxydes et des hydroxydes de fer et d'aluminium, possède un pH supérieur à 10, ce qui lui vaut d'être considéré comme un matériau dangereux dans certains pays. La quantité des résidus de bauxite produite annuellement est estimée à plus de 100 Mt, chiffre qui ne cesse d'augmenter chaque année.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord un résumé des étapes du processus générateur des résidus de bauxite, le procédé Bayer. Ensuite nous aborderons les aspects liés à leur stockage et les risques associés. Nous finirons en présentant les progrès dans la gestion de ce déchet.

1.2. Le Procédé Bayer et les résidus de bauxite

1.2.1. Histoire du procédé Bayer

Le résidu de bauxite ou boue rouge, est produit au cours du procédé Bayer. Avec ce procédé, on peut extraire les minéraux d'aluminium contenus dans la bauxite afin d'obtenir l'alumine, qui peut éventuellement être fondu pour produire l'aluminium.

L'histoire du processus Bayer commence en 1855 quand Louis Le Chatelier, inspecteur en chef des Mines en France, a inventé un procédé pour l'extraction de l'alumine à partir de la bauxite. Puis, ce processus a été modifié par Karl Josef Bayer en deux étapes, la première en 1887, où il a remplacé le CO_2 par un germe d'hydroxyde d'aluminium sur lequel la précipitation a eu lieu par une agitation vigoureuse; la deuxième étape en 1892, où l'introduction de la lixiviation sous pression permet un processus entièrement hydrométallurgique. Basé sur ces deux étapes, le procédé, appelé Bayer, est utilisé encore aujourd'hui par 95% des usines de raffinage d'alumine au monde, sans pratiquement aucune modification. (Habashi, 2004; Power et al., 2011)

1.2.2. Etapes du Procédé Bayer

Le nombre d'étapes du procédé Bayer peut varier d'une usine de raffinage à une autre, dans la plupart des cas à cause de l'ajout des étapes supplémentaires telle que la desilication, afin d'éliminer des impuretés dues à l'excès de silice, ou des étapes de filtration ou decantation/clarification, afin de simplifier le stockage des résidus de bauxite produits pendant le procédé.

De façon générale, le procédé peut être résumé en 4 étapes: digestion, décantation/clarification, précipitation et calcination.

1.2.2.1. Digestion:

Dans la première étape, la bauxite est broyée, puis mise en suspension avec une solution de soude caustique ou hydroxyde de sodium (NaOH), et pompée dans des grands digesteurs (autoclaves), où le minerai est soumis à de hautes températures et pressions. Les conditions de température, de pression et de concentration du NaOH utilisées dans le processus dépendent de la composition minéralogique de la bauxite d'origine, c'est-à-dire, du type d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes d'aluminium présents [gibbsite (Al(OH)₃, boehmite ou diaspore (γ -AlO(OH))]. Par exemple, une bauxite gibbsitique peut-être traitée à 140°C et à pression atmosphérique, tandis que pour une bauxite boehmitique ou diasporique il sera nécessaire d'environ 250°C de température et 35 atm de pression.

Au cours de l'étape de digestion, l'hydroxyde de sodium réagit avec les minéraux d'aluminium présents dans la bauxite, formant une solution saturée d'aluminate de sodium (*éq. 1*) et d'impuretés insolubles, appelées boues rouges ou résidus de bauxite. Ces impuretés restent en suspension et seront séparées dans l'étape de clarification.

Equation 1:

Gibbsite: $Al(OH)_3 + Na^+ + OH^- ---> Al(OH)_4^- + Na^+$ Boehmite et Diaspore: $AlO(OH) + Na^+ + OH^- + H_2O ---> Al(OH)4^- + Na^+$

1.2.2.2. Decantation/clarification:

Après la digestion de la bauxite, la solution enrichie en NaAl(OH)₄ est séparée par décantation/clarification des solides restants (les résidus de bauxite). Le processus de séparation se produit habituellement dans des décanteurs à pression ou dans des colonnes, parfois à l'aide de floculants. D'autres additifs tels que les oxydes de fer, le sulfate de magnésium, l'apatite et très rarement de l'hydroxyde de calcium, peuvent être utilisés pour des processus spécifiques selon la raffinerie et la bauxite d'origine; les solides générés à partir de ces réactions, tels que la calcite (CaCO₃), le tri-aluminate de calcium [Ca₃Al₂(OH)₁₂] et/ou l'apatite (Ca₁₀[PO₄]₆(OH)₂) font partie du résidu de bauxite. En plus de ces composés, le résidu contient aussi des concentrations relativement élevées d'aluminium et d'une variété d'espèces anioniques y compris d'oxyanions de métaux de transition. Une fois les particules solides décantées, elles sont extraites par pompage vers l'aire de lavage des résidus, afin de récupérer le NaOH et Al(OH)⁻₄ qui seront réinjectés dans le circuit Bayer. Dans la dernière étape de lavage, les résidus de bauxite sont épaissis jusqu'à l'obtention d'une pâte avec une concentration spécifique des solides (wt.%) avant d'être envoyés à sa destination finale de stockage. Même après des lavages répétés, le résidu de bauxite reste fortement alcalin, ce qui explique son pH très élevé (pH 10-13). La liqueur surnageante est filtrée puis envoyée à l'étape de précipitation (Gräfe et al., 2011).

1.2.2.3. Précipitation:

Cette étape est considérée comme l'inverse du processus de digestion, car le but c'est de faire précipiter la gibbsite (Al(OH)₃) ici appelé « hydrate » à partir de la liqueur de digestion. La précipitation est obtenue par dilution et refroidissement de la liqueur. Les conditions de précipitation détermineront la granulométrie, la morphologie et la quantité d'impuretés de l'hydrate et donc de l'alumine calcinée. Une fois précipités, les hydrates sont classés par fraction granulométrique et sont introduits dans un four de calcination. Des particules sous-dimensionnées sont réintroduites dans le stade de précipitation.

1.2.2.4. Calcination:

Dans l'étape de calcination, l'hydrate humide est calciné pour former de l'alumine (*éq. 2*) qui sert ensuite à la production de l'aluminium. Ce processus se fait dans des fours rotatifs ou dans des fours statiques à lit fluidisé, et à des températures supérieures à 960°C. L'alumine, une poudre blanche, est le résultat de cette étape et constitue le produit final du procédé Bayer, prêt pour être envoyé aux fonderies d'aluminium ou vers l'industrie chimique.

Equation 2:

$$2Al (OH)_3 ---> Al_2O_3 + 3H_2O$$

La production d'une tonne d'alumine génère entre 0,3 et 2,5 tonnes de résidu de bauxite. Selon l'International Aluminium Institute (2012), la production d'alumine mondiale a été de 92,108 millions de tonnes (Mt) en 2011. Ce qui se traduit en 100 Mt de résidu de bauxite produite par an. Actuellement il y a environs 3 milliards de tonnes (Bt) stockées. C'est l'existence de ces grandes quantités de résidus ainsi que sa forte alcalinité qui rendent extrêmement problématique le stockage de ce déchet (Power et al., 2011).

1.3. Disposition du résidu de bauxite

Jusque dans les années 70, les méthodes de disposition ou stockage de résidus de bauxite d'usage général se faisaient essentiellement sous la forme de rejet en mer « marine disposal » ou de lagunage « lagooning ». Ce n'est qu'à la fin des années 80 que l'attention s'est tournée vers des méthodes de stockage à sec, dont l'empilement à sec « dry stacking » et le stockage en gâteau « dry cake disposal ».

Cependant, jusqu'à 2007 seuls 70% des raffineries utilisaient ces dernières méthodes (parmi 17 raffineries enquêtées et qui ensemble représentaient 44% de la production totale globale pour cet année)(Gräfe et al., 2011).

La technique des rejets en mer est le procédé le plus simple, où le déchet de bauxite provenant du circuit de lavage est disposé directement dans la mer, généralement via un pipeline qui transporte la boue au large « offshore » avant de la déposer en mer profonde. Cette méthode a sensiblement diminué au cours de la dernière décennie. Elle ne représente plus actuellement que 2 ou 3% de la production globale.

Dans le lagunage, la boue provenant du circuit de lavage est pompée dans des étangs ou de bassins. En l'absence d'une topographie naturelle appropriée, ces étangs peuvent exister en tant que structures totalement fabriquées, généralement creusées dans la terre existante. La meilleure pratique consiste à revêtir les étangs avec des imperméabilisants pour réduire au minimum les fuites du déchet au sol sous-jacent et aux eaux souterraines. L'usage général consiste à utiliser une seule couche d'argile compactée qui sépare le résidu du sol ou de la roche sous-jacente. Une sécurité supplémentaire peut être obtenue par l'utilisation de couches multiples de géo-membranes ou de plastique imperméables, de façon de former un joint étanche entre le résidu et l'argile du support (Gräfe et al., 2011). Selon Gerritse and Thomas (2008), la soude contenue dans le résidu de bauxite réagit avec les argiles présentes à travers d'un mécanisme de réaction complexe et à long terme (décennies), pour former des zéolites et des hydrosilicates d'aluminium et sodium amorphes. Ces changements peuvent augmenter la conductivité hydraulique de la couche d'argile du bassin de stockage, provoquant ainsi des risques de contamination de l'hydrosystème après plusieurs décennies. Des autres problèmes liés à cette méthode de stockage, sont la poussière provenant de la surface sèche des étangs, ainsi que le risque de débordement due à événements de fortes précipitations.

Il est donc évident, que les risques d'accidents associés au lagunage sont toujours présents, un dramatique exemple a été l'accident arrivé récemment (Octobre 2010) dans la raffinerie d'alumine d'Ajka en Hongrie, où la rupture de la digue du bassin de stockage des résidus de bauxite a conduit au déversement d'environ 100.000 tonnes de déchet, avec comme conséquence, des énormes dégâts humains et environnementaux.

Le stockage à sec, considéré actuellement comme la meilleure technologie disponible, consiste en la déshydratation de la boue avant son stockage, ce qui permet de réduire en même temps les pertes en soude (NaOH) soluble. Il existe deux méthodes de stockage à sec, l'empilement à sec et le stockage en gâteau ou pâte sèche.

Dans l'empilement à sec « dry stacking » une forte quantité de boue est pompée vers la zone de stockage et déposée en couches minces. Chaque couche doit sécher et se consolider par évaporation naturelle avant que des couches successives ne soient déposées, jusqu'à former une pile, avec un contenu en solide entre 48 et 55 wt%. La disposition de cette pile, avec une pente d'angle entre 2° à 6°, permet l'écoulement des eaux de pluie. L'aire de stockage est sous-drainée pour améliorer la consolidation du résidu et pour éviter les fuites vers les eaux souterraines. L'eau récupérée est pompée vers l'usine puis traitée et rejetée au milieu naturel (Gräfe et al., 2011; ICSOBA 2011).

Le stockage en gâteau ou pâte sèche « dry cake disposal » se réfère à la pratique de l'enlèvement mécanique de l'eau contenue dans la boue par filtration,

afin de produire une pâte avec un contenu en solide > 65 wt% avant d'être stockée. À la différence de la méthode d'empilage à sec, ici la pâte ou gâteau sec n'est pas pompable, ce qui fait que généralement le résidu doit être acheminé vers l'aire de stockage par des convoyeurs ou des camions. Une fois sur l'aire de disposition finale il n'est pas nécessaire de continuer la compression pour déshydrater « deliquoring » la pâte ou cake (ICSOBA 2011).

Cette méthode permet ainsi réduire l'aire de stockage, par contre, elle requiert l'installation et l'exploitation d'une usine de filtration. Un inconvénient de cette méthode est que malgré l'excellente performance du lavage par filtration hyperbare, l'alcalinité associée aux solides reste importante. Par conséquent, des dangers associés à cette alcalinité exigent le développement des méthodes appropriées de neutralisation du déchet (Rai 2012). Un autre inconvénient des méthodes de stockage à sec en général, est l'augmentation du risque de dispersion de poussières du résidu.

Finalement, le choix de la méthode de stockage des résidus de bauxite dans chaque raffinerie, dépendra de certains facteurs importants tels que : les précipitations locales, la topographie, la disponibilité de terrain, le taux de production des résidus (déterminé par les caractéristiques de la bauxite et la taille de la raffinerie), et aussi par la législation du pays en question. Un autre facteur qui peut influencer également le choix est l'aspect économique, du à la différence des coûts de la mise en œuvre de chaque méthode de dépôt.

1.4. Risques associés aux résidus de bauxite

Selon la législation en vigueur, les résidus de bauxite non neutralisés peuvent être classés comme matériaux dangereux pour le transport hors site, principalement en raison de leur alcalinité (Bertocchi et al. 2006) plutôt qu'au contenu en métaux lourds ou en matériaux présentant une radioactivité naturelle renforcée, souvent désignés sous l'acronyme «NORM» (Naturally Occuring Radioactive Materials).

Cependant, d'un point de vue légal, le contenu de « NORM » peut placer les résidus à la limite de classification entre les non radioactifs et radioactifs. Cela varie principalement avec la spécificité du processus de raffinage mais aussi avec la composition de la bauxite d'origine.

Aux États-Unis, les résidus de bauxite ont été retirés depuis 1980 de la liste de produits dangereux du « Resource Conservation Recovery Act, Subtitle C » sous l'amendement section 3001(b)(3)(A)(ii), communément connu sous le nom de l'exclusion Bevill. D'autres pays n'ont pas exclus ces déchets. L'Australie par exemple, avec l'une des réserves plus importantes au monde de bauxite, exige que les résidus de bauxite soient traités à pH inférieur à 12,5 pour qu'ils puissent être considérés comme non dangereux (Dilmore et al. 2008).

Le récent examen de la Convention de Bâle «Basel convention», qui contrôle le mouvement transfrontalier de déchets dangereux et de leur disposition, a adopté le critère de pH <11,5 pour la classification des résidus de bauxite comme déchets non dangereux (Basel Convention, 2011).

D'après le rapport de Bánvölgyi (2010) réalisé suite au tragique accident de la raffinerie à Ajka en Hongrie, la principale cause de dommages dans cet accident a été la nature caustique des énormes quantités (700 000 m³) de boue déversée. Les travaux menés par Ruyters et al. 2011 à partir de l'étude de la composition foliaire des plantes provenant de l'aire de l'accident montrent que le principal facteur lié a la toxicité de ces sols, a été la forte salinité (Na) et non le contenu en métaux lourds. Ces travaux montrent l'importance de l'utilisation de techniques permettant une neutralisation de la nature caustique du résidu de bauxite avant sa
mise en dépôt final. Un des objectifs étant dès lors d'obtenir un matériau qui puisse être considéré comme un co-produit industriel plutôt que comme un déchet ou matériel dangereux, terme trop souvent à connotation péjorative et limitant une possible valorisation du matériau.

Cependant, avant d'envisager toute utilisation du résidu de bauxite, il conviendra au préalable de prendre en compte les teneurs en métaux toxiques (As, Cd, Pb, etc) et NORMs qui pourraient être présents. D'où l'importance du développement des travaux de recherche focalisés vers l'étude de risques liés à ce matériau (ex. spéciation chimique des métaux et NORMs présents dans le résidu).

1.5. Utilisation et valorisation du résidu

Selon les conclusions et recommandations exposés par le Comité pour l'étude de la bauxite, de l'alumine et de l'aluminium (ICSOBA) dans le cadre de son dernière séminaire ICSOBA-2011 à Goa (Inde), chaque raffinerie fonctionne dans un contexte unique, et en conséquence avec de risques, de besoins et des opportunités particuliers. Le but ultime dans l'industrie de la production de l'alumine, doit être dirigé vers le zéro déchet, et pour ce faire il faut développer des méthodes permettant l'utilisation de résidus de bauxite comme matière première dans un grand nombre d'aires d'applications.

Dans la (Fig 1.1) on voit que la plupart de ces applications sont dans le domaine du génie civil et de la construction, dans le domaine de la chimie (plastiques, pigments et catalyseurs), dans la métallurgie (récupération de métaux) ainsi que dans le domaine de l'environnement, notamment dans le traitement des eaux et de des sols pollués.



Nombre de Brevets : Catégories d'utilisation

Figure 1.1.- Domaines d'applications des résidus de bauxite (modifié de Klauber et al., 2011)

Génie civil et construction: Les matériaux de construction des bâtiments représentent l'application de plus grande consommation des volumes de résidu de bauxite. L'utilisation du résidu comme additif dans le mélange de ciment, dans à peine 0,4% serait suffisante pour consommer toute la production annuelle de ce déchet (Klauber et al., 2011). Il est également utilisé en tant que composant de géopolymères inorganiques (Zhang 2010), de ciment Portland (Vangelatos et al 2009; Duvallet et al 2009; Liu and Zhang, 2011), des céramiques, des produits en verre-céramique (Yang et al 2006), des briques cuites et non cuites (Liu et al 2009) et du béton (Klauber et al., 2011; ICSOBA 2011; Rai et al, 2012)

Chimie: Le résidu de bauxite offre un large champ d'application pour des réactions catalytiques comme l'hydrogénation, l'hydroliquéfaction, l'oxydation, etc.

Toutefois, la performance du résidu dans sa forme originale (non neutralisé) est faible par rapport à des oxydes de fer et les catalyseurs commerciaux disponibles, qui présentent une efficacité supérieure à 90%. Malgré tout, certaines modifications peuvent être effectuées pour améliorer la performance de ce matériau (Wang et al, 2008; Sushil et al 2008). D'autres applications sont possibles en tant que charge inerte dans des certains matériaux plastiques et de caoutchouc, dans la fabrication de matériaux radio-opaques aux rayons X (Amritphale et al., 2007) et aussi comme pigment dans la fabrication des peintures (Paramguru et al, 2004). La plupart de ces applications exigent un pré-traitement avant son utilisation, qui peut aller du simple séchage ou tamisage, jusqu'à la neutralisation.

Métallurgie de fer et d'acier: l'utilisation du résidu comme substitut de la bentonite dans la production de pellets, permet améliorer leur résistance. A travers de l'extraction de certains composants d'intérêt économique tels que: la soude caustique, les aluminosilicates et quelques métaux majeurs (fer, aluminium, titane et sodium) et mineurs (uranium, thorium, scandium, cadmium, zinc, plomb, yttrium et des autres terres rares) il est possible de donner à ces boues rouges une nouvelle valeur d'usage. Ce qui ne se traduit pas forcement en une réduction substantielle de la quantité des résidus (Ochsentihn-Petropulu et al., 1995, 1996, 2002; Tksanika V., 2004).

L'agriculture et l'environnement: L'utilisation des résidus de bauxite comme amendement des sols et dans la remédiation des systèmes pollués, est sans doute une des plus importantes et prometteuses applications du résidu, par son grand potentiel de capacité de neutralisation acide, ainsi que de sorption des métaux lourds, des ions métalloïdes, des anions inorganiques et des composés organiques (Bhatnagar et al., 2011; Wang et al.,2008). Ce potentiel sorbant est attribué aux caractéristiques du résidu tels que son alcalinité élevée (cas du résidu non neutralisé), sa granulométrie fine (90% <75µm) et à sa composition minéralogique, principalement en oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, qui fournissent des sites de surface pour des réactions d'adsorption. (Brunori et al., 2005a; Klauber et al., 2011; Liu et al.,2011; Lopez et al.,1998; Santona et al., 2006)

Malgré la présence de métaux traces dans le résidu, de nombreuses études

portant sur la mobilité de ces éléments signalent qu'il n'y a pas de risque toxicologique associé à de l'utilisation de ce matériel (dans sa forme neutralisée), pour le traitement des eaux usées (Brunori et al, 2005; Lombi et al., 2003; Evans and Norheim., 2011; Milačič et al., 2012). Ceci étant un aspect qui devrait être étudié pour chaque résidu en particulier.

D'après Altundogan et al. (2000) et Genc-Fuhrman et al. (2003), le résidu de bauxite est considéré comme un adsorbant très efficace et bon marché, pouvant être utilisé pour éliminer l'arsenic des eaux usées. Sa capacité d'adsorption peut être activée (augmentée) au travers de la neutralisation acide ou de la neutralisation avec l'eau de mer (Bauxsol [™]). D'autres ions métalliques tels que le cadmium, le plomb, le zinc, le chrome, le cuivre sont aussi efficacement adsorbés par le résidu (Gupta V. et al., 2001; Gupta and Sharma., 2002; Nadaroglu et al., 2010; Santona et al., 2006). Ils existent également d'autres types de polluants des eaux, tels que les colorants (bleu de méthylène, rhodamine, vert intense, etc.), certains composés phénoliques (phénols et clorophenols) ainsi que des anions inorganiques (fluorure, nitrate et phosphate), qui peuvent également être éliminés des eaux au travers de l'utilisation des boues rouges (Gupta V. et al., 2004; Tor et al., 2006; Zhao et al., 2009).

Dans le cas des drainages miniers acides (DMA) issus de l'activité minière, ainsi que des sols avec des problèmes d'acidité (ex. sols sulfates acides), l'utilisation du résidu de bauxite non traité (pH>10), est une des solutions envisagées pour la neutralisation de ces solutions et sols acides. L'excès d'hydroxyde (OH⁻), de carbonate (CO_3^{2-}) et aluminate (Al(OH)⁻₄) présentes dans le résidu, vont agir comme tampons réduisant ainsi l'acidité. Et en même temps le grand nombre d'oxy-hydroxydes de Fe et Al qui composent le résidu, jouera le rôle de substrat sur lesquels des ions métalliques polluants présents dans le DMA ou dans les sols, seraient adsorbés ou précipités sous forme d'hydroxydes et des carbonates (Chockalingam et al., 2010; Doye et Duchesene, 2002; ; Paradis et al., 2006;). D'après les travaux de Paradis et al. (2006, 2007) l'application du résidu préalablement traité avec de l'eau de mer ou de la saumure (Bauxsol ^m), accroit le potentiel de neutralisation à long-terme de ce matériel. Cependant, Tuazon et Corder (2008) signalent que le résidu de bauxite qui a été soumis à des traitements salins, possède une plus faible capacité de neutralisation acide, par rapport par exemple à la chaux, un autre agent neutralisant communément utilisé. En conséquence, les quantités des résidus de bauxite requis ainsi que les coûts de transport, seraient significativement plus importants que ceux équivalents à la chaux. Ces résultats mettent en évidence la nécessité d'une analyse détaillée des facteurs de coûts ainsi que des avantages et des désavantages, dans chaque cas spécifique; afin d'évaluer la viabilité de l'application du résidu (Klauber et al., 2011).

L'utilisation du résidu dans l'aire de la remédiation des sols pollués a montré également des résultats positifs. Les travaux de Lombi et al. (2002a; 2002b) ont permis de suivre les effets chimiques et biologiques de la fixation au sol, pour une large gamme de métaux lourds (Cd, Cu, Zn, Ni et Pb) lors de l'application des boues rouges (sans traitement préalable). Les résultats ont suggéré, d'une part, que la chemisorption spécifique et possiblement la diffusion du métal dans la structure d'oxydes, pourraient être les mécanismes responsables de la fixation des métaux par le résidu. D'autre part, la biomasse microbienne du sol ainsi que des biocapteurs microbiens, ont répondu positivement aux traitements. Cela signifie que l'utilisation de la boue rouge comme amendement des sols pollués peut entraîner une réduction plus durable dans la mobilité des métaux, et aussi un risque plus faible de re-mobilisation du métal, si le pH du sol était à la baisse.

Les attributs bénéfiques des résidus de bauxite dans le traitement des drainages miniers acides ou des sols contaminés peuvent également être utiles dans des applications agronomiques. En particulier, dans le cas des sols sableux, avec peu ou aucune capacité de rétention d'eau et avec un déficit de nutriments (N, P, K, Ca, Mg, SO4, etc); dans tous ces cas l'application des résidus de bauxite pourrait être bénéfique. Un exemple est montré par les travaux de Summer et al, (2002) qui après des essais approfondis en laboratoire et sur le terrain, montre l'efficacité des boues rouges fines et traitées (préparation brevetée sous le nom d'Alkaloam®, par Alcoa World Alumina Australia Ltd), comme amendement des sols dans le bassin versant de Peel-Harvey au Sud de l'Australie. L'application d'Alkaloam® réduit le lessivage du phosphore, et d'après les résultats des analyses TCLP (toxicity characteristic leaching procedure), cet amendement ne pose aucun

risque pour l'environnement en termes de transfert du contaminant aux sols d'alentours ou dans l'eau de surface.

En France, l'usine Alcan-Aluminiun Péchiney (aujourd'hui Alteo) à Gardanne, a développé la Bauxaline ®, produit que peut-être utilisé en tant que complément minéral dans l'élaboration de supports agronomiques. Compte tenu de sa faible teneur en matière organique et en éléments fertilisants, la Bauxaline ® peut être utilisée en mélange avec un amendement organique (boues de station d'épuration, biodéchets d'origine urbaine ou industrielle, compostés ou non). Actuellement des études sont menées afin de produire des recommandations, classifications et homologations pour différents usages précis qui pourront conférer à la Bauxaline ® le statut de co-produit de l'alumine à partir du procédé d'extraction de Bayer (Alcan-Gardanne-environnement.fr). Il faut cependant remarquer, que le succès de ces produits (Bauxaline ®, Alkaloam ®) dans le domaine de l'agronomie, ne semble avoir être tout à fait réussi, étant même remis en question dans le cas de Alkaloam ®, par un groupe d'agriculteurs de l'aire de Peel-Harvey (Australie) qui ont volontairement participé aux essais de ce produit dans leurs terrains (Gerard Ryle, 2002).

Finalement, au travers de cette révision sur les options de valorisation des résidus de bauxite, on s'aperçoit de la complexité du défi. En effet, bien qu'il y ait des progrès continus sur ce sujet, l'utilisation de la boue rouge dans les différentes applications, reste insignifiante à côté des quantités produites annuellement. En plus, il existe un certain nombre de facteurs clés déterminants dans la faisabilité et rentabilité des ces applications. Un de ces facteurs est l'existence des matériaux concurrents, dont leur coût brut, celui de leur conditionnement ou traitement, et du transport à grande distance, revient moins cher que le coût total qu'implique l'utilisation du résidu de bauxite.

Un autre facteur très important à considérer, est la possibilité que le résidu en question se trouve dans la classification des matériaux dangereux et/ou radioactif. Ceci pourrait conduire à leur exclusion de certaines des applications, notamment celles dans les domaines de l'environnement et de l'agriculture. D'où l'importance des études préalables, dans chaque cas en particulier, sur les possibles options de neutralisation, et sur la spéciation en phase solide des métaux lourds et de NORMs contenus dans des résidus de bauxite, parallèlement à des études d'adsorption et de disponibilité des éléments traces et des métaux lourds dans des conditions diverses.

Chapitre 2 Présentation du site d'étude et traitement primaire des échantillons

2.1. Introduction

Les caractéristiques de la bauxite d'origine sont extrêmement importantes. C'est en effet elles qui conditionneront les paramètres du procédé Bayer pour l'extraction de l'alumine, ainsi que les propriétés physicochimiques du résidu bauxite ou boue rouge issue de ce processus, et son impact environnemental.

La mine de bauxite « Los Pijiguaos » dans la partie occidentale de l'État de Bolivar, au Venezuela, représente le seul gisement de bauxite actuellement exploité dans le pays. La réserve en bauxite de Los Pijiguaos est estimée à environ 6 milliards de tonnes (Meyer et al., 2002). Depuis que l'exploitation minière a commencé en 1987, la production totale de bauxite brute s'est élevée à plus de 43 millions de tonnes (Mt), avec une production annuelle de un peu moins de 3 millions de tonnes depuis l'année 2009 ("Procesos CVG Bauxilum," 2012).

D'un point de vue économique, la bauxite de Los Pijiguaos est un matériau de haute qualité industrielle favorisant de cette manière l'efficacité du procédé Bayer. La quantité de déchet ou résidu de bauxite généré par tonne d'alumine, produit à partir du minéral de bauxite, est de ce fait relativement faible (550 Kg).

Ce deuxième chapitre nous permettra dans un premier temps, de décrire le cadre de l'étude d'un point de vue géologique, géoéconomique et industriel. On discutera également, sur les conditions de prélèvement de l'échantillon du RB vénézuélien utilisé dans ce travail de thèse.

La deuxième partie du chapitre porte sur le conditionnement de l'échantillon de RB prélevé, notamment des différents traitements pour la neutralisation du RB et l'impact des ces méthodes.

2.2. Résidus de bauxites Vénézuéliennes

2.2.1. Description de la bauxite Vénézuélienne

La bauxite utilisée comme matière première dans la production de l'alumine Vénézuélienne (par conséquent, du RB) provient du gisement « Los Pijiguaos », situé à l'extrémité nord de la région montagneuse Los Pijiguaos (66°43'O ; 6°29'N), dans l'état Bolivar au Sud du Venezuela (Fig. 2.1).





Le gisement de bauxite Los Pijiguaos constitue la partie supérieure d'un profil d'altération issu de la météorisation d'un granite précambrien du type Rapakivi: « Le Granite de Parguaza ». La formation du gisement, par érosion du granite, est datée du Crétacé supérieur-Tertiaire inférieur. La mise en place de cette bauxite latéritique est liée à un régime de fortes précipitations et de hautes températures, caractéristique d'un climat tropical à équatorial.

Le profil de météorisation est composé, du sommet à la base, par une zone bauxitique avec des minéraux tels que la gibbsite, le quartz, l'hématite et la goethite. Suivi par un saprolite à grains fins avec des minéraux comme la kaolinite, le quartz, la goethite, etc. Le profil change progressivement vers une texture plus grossière, jusqu'à la zone de contact avec le granite frais (Soler and Lasaga, 2000).

L'intérêt de la bauxite Los Pijiguaos pour l'industrie de l'alumine Vénézuélienne réside dans sa haute qualité du fait de sa composition minéralogique, la gibbsite en particulier. Ainsi, elle présente une teneur moyenne totale, en alumine (Al₂O₃) de 49,46 wt%, en silice (SiO₂) de 9,33 wt% et une teneur moyenne en hématite (Fe₂O₃) de 12,58 wt% (Meyer et al., 2002). Ces bonnes caractéristiques minéralogiques permettent un traitement de la bauxite à basse température (environ 140°C) pendant l'étape de digestion du procédé Bayer. De plus, l'abondance relativement élevée de hématite a un effet positif sur le taux de décantation/clarification du RB, favorisant ainsi un rendement élevé du procédé.

Pour la production d'une tonne d'alumine vénézuélienne, 2,3 tonnes de bauxite sèche sont nécessaires. La quantité de résidu de bauxite (RB) généré pendant le processus est de 0,55 tonnes par tonne d'alumine produite (Meyer et al., 2002). En comparaison avec les valeurs moyennes reportées dans la littérature (0,7 à 2 tonnes de résidus), la quantité de RB produite est faible confirmant la bonne qualité du matériel exploité.

2.2.2. Production d'alumine Vénézuélienne

CVG Bauxilum C.A. (Bauxilum), entreprise propriété de l'état Vénézuélien, est la seule usine de production d'alumine au Venezuela, avec une capacité de production maximale estimée à 2 millions de tonnes (Mt) par an. Pour l'année 2007 la quantité d'alumine produite été de 1,7 Mt par an. Cette production a par la suite diminué progressivement pour se situer à environ 1,2 Mt depuis l'année 2010. La production de l'alumine vénézuélienne est réalisée à partir de la bauxite extraite du gisement de Los Pijiguaos. Des propriétés spécifiques de cette bauxite trihydratée, telle que sa teneur élevée en quartz, ont nécessité une adaptation du procédé industriel pour optimiser son traitement.

Ainsi, le procédé Bayer vénézuélien est divisé en trois grandes phases : la gestion des matériaux (logistique des équipements), le côté rouge et le côté blanc ("Procesos CVG Bauxilum," 2012).

Le côté rouge : comprend l'étape du broyage, d'extraction de l'alumine contenue dans la bauxite, et la séparation des impuretés accompagnant l'alumine.

Le côté blanc : correspond au stade d'obtention de l'alumine Al_2O_3 . Dans cette phase le résidu de bauxite (RB) ou boue rouge (BR) n'est plus présent car il a été filtré.

Dans le cadre de ce travail de thèse notre intérêt s'est dirigé vers la phase côté rouge, phase durant laquelle le RB est généré. Cette phase, commence avec la réduction de la taille des particules de bauxite par broyage (jusqu'à < 0,3mm), qui seront ensuite envoyées vers l'aire de pre-désilication où les niveaux de SiO₂ seront contrôlés.

Puis suit l'étape de digestion, durant laquelle la bauxite broyée est mélangée à de l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans un rapport adéquat (non reporté) afin d'extraire le maximum d'alumine possible à partir du minerai de bauxite. La suspension résultante est pompée vers l'aire de dessablage où les particules solides en suspension avec une taille de grain > 0,1 mm seront classifiées comme sable, pendant que les fines rémanentes comme résidus de bauxite (RB). Ces impuretés solides sont formées par des composés du minerai de bauxite qui n'ont pas été dissous pendant la digestion, ainsi que par des aluminosilicates formés pendant la desilication, et d'autres composés de calcium et de sodium.

La liqueur contenant l'alumine est séparée par décantation des sables et des particules fines (RB), avant d'être envoyée vers l'étape de précipitation (côté

blanc). Ici la décantation est faite dans des réservoirs épaississants et de lavages, où des polymères sont ajoutés pour augmenter la vitesse du processus.

La filtration est la dernière étape du côté rouge, l'objectif est alors d'éliminer toutes les particules fines encore présentes dans la liqueur contenant l'alumine. A partir de ce point commence le côté blanc, stade final du procédé Bayer vénézuélien durant lequel l'aluminate de sodium NaAl(OH)₄ obtenu après filtration est transformé en trihydrate d'alumine Al₂O₃.3H₂O, à la suite de l'étape de précipitation. Finalement, l'alumine, Al₂O₃, est obtenue après calcination.

Au sein de l'usine Bauxilum, le stockage des RB est jusqu'à maintenant fait via de la méthode du lagunage « laggoning ». Les particules fines (RB) sont diluées avec de l'eau et pompées vers un système de lagunes (3 principalement) aménagées à cet effet.

Deux de ces lagunes (avec une surface totale d'environ 175 ha) sont utilisées pour le dépôt des RB, pendant que la fraction grossière (sable), provenant de l'aire de dessablage, est déposée dans un autre lagune (dont la surface est d'environ 32 ha). Ces lagunes à l'air libre permettent de profiter de l'évaporation naturelle pour réduire le volume du liquide alcalin surnageant (Fig. 2.2).



Figure 2.2.- Lagunes de stockage des RB Vénézuéliens

2.2.3. Protocole d'échantillonnage

Le résidu de bauxite utilisé au cours de ce travail de thèse a été fourni par l'usine CVG Bauxilum, situé dans la zone industrielle de Matanzas, Ciudad Guayana, dans l'état du Bolivar au Sud du Venezuela. Cette usine se trouve sur la rive droite du fleuve l'Orénoque à 350 km de l'embouchure (Fig 2.1).

L'échantillon de RB (environ 10 kg de boues) provient d'une des lagunes de dépôt de ce matériau, de celle qui reçoit les particules fines (RB) provenant de la pompe de décharge des réservoirs épaississants. La localisation exacte du point d'échantillonnage au niveau de la lagune n'a pas été mentionnée par le département de gestion des résidus lors de la remise de l'échantillon. L'accès à ces aires étant restreinte au seul personnel autorisé, l'Université Centrale du Venezuela n'ayant pu être présente lors de ce prélèvement.

L'échantillon collecté a été apporté au centre de Géochimie de l'Institut des Sciences de la Terre (ICT) à l'Université Centrale du Venezuela (Caracas), où il a été séché (à 40°C) et conditionné afin de faciliter sa manipulation et son envoi à l'Université de Lille 1. Dans ce travail de thèse le choix de travailler seulement sur la fraction solide du RB a été principalement lié à l'impossibilité du transport d'une suspension liquide ou déchet liquide dangereux.

2.3. Neutralisation du résidu de bauxite vénézuélien

Un des principaux problèmes du RB non neutralisé est sa forte alcalinité et les risques associés à cette caractéristique (voir chap. 1). L'échantillon de RB vénézuélien présente une valeur de pH de 12 (mesurée dans un rapport 1:5 RB /eau MQ), ce qui le classe en dehors de la limite maximale de pH tolérée (valeur entre 6 et 9) selon les « normes de classification et contrôle de la qualité pour le rejet de corps d'eau et déchets liquides » de l'article 10 de la législation vénézuélienne en matière environnementale (Décret 2.635, 1998).

Selon Rai et al. (2012) la neutralisation du RB aide à réduire l'impact environnemental causé par le stockage et ouvre également des possibilités de réutilisation du résidu, initialement impossible par un pH trop élevé.

Il existe différentes méthodes pour réduire le pH des RB ; la neutralisation avec de l'acide (chlorhydrique ou sulfurique principalement), avec du CO_2 ou avec des solutions salines (eau de mer, saumure, etc.) sont les plus appliquées. Dans le cadre de ce travail de thèse, ces trois méthodes ont été testées. Dans un premier temps, la neutralisation acide (en utilisant HCl) a été réalisée, afin de pouvoir mener à terme certaines expériences, notamment celles d'adsorption, à pH contrôlé. Dans un second temps, des essais de neutralisation sous atmosphère saturée en CO_2 , et combinée à la neutralisation saline, par ajout de saumure, ont été aussi réalisés.

2.3.1. Neutralisation Acide

L'application du traitement acide dans la neutralisation du RB permet d'éliminer les composés alcalins du résidu, conduisant à une diminution importante du pH. Selon Glenister et *al.* (1985) la neutralisation de la boue à une valeur de pH d'environ 8 est optimale car le sodium chimiquement adsorbé est libéré, les minéraux alcalins sont neutralisés, et les métaux toxiques sont insolubles à ce pH.

La neutralisation acide peut augmenter la surface spécifique du résidu par la dissolution d'une partie des minéraux carbonatés présents (notamment les minéraux du groupe de la cancrinite), causant une augmentation du nombre de pores ayant des rayons inférieurs à 50Å. Cependant, le traitement acide (surtout quand il est réalisé à chaud) peut en même temps entraîner une perte partielle de fractions solubles dans l'acide telle que l'hématite, une des phases qui joue un rôle majeur dans les propriétés adsorbantes du résidu (Apak et al., 1998; Santona et al., 2006; Wang et al., 2008). Un autre désavantage de la méthode est l'utilisation d'importants volumes d'acide, ce qui implique des coûts très élevés pour l'industrie, des risques d'accidents associés à la gestion de ces grandes quantités d'acide, sans compter les grandes quantités d'impuretés (sulfate dans le cas de l'acide sulfurique, et chlorure dans le cas de l'acide chlorhydrique) laissés dans le

matériau après traitement (Rai et al., 2012).

Dans cette étude, nous avons tout d'abord réalisé des tests avec différentes concentrations d'acide chlorhydrique (HCl) afin de déterminer la concentration plus efficace pour la neutralisation de l'échantillon, tout en évitant l'altération excessive de leurs caractéristiques. Un des objectifs de la neutralisation du pH était d'obtenir un échantillon à pH stable aux environs de 4-5 afin de mener à bien les différentes expériences à réaliser ultérieurement.

Pour les tests nous avons travaillé avec des solutions HCl de concentrations : 0,05; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 et 6 N. Le mélange RB : HCl a été réalisé selon un rapport 1:20, puis a été agité pendant 2h. Le traitement a été finalisé avec le rinçage de l'échantillon avec de l'eau MQ pour éliminer l'acide rémanent (Santona et al., 2006).

Les résultats du traitement en présence d'acide à faibles concentrations (0,05 et 0,25N) montrent que le pH du résidu a chuté de 12 à 7, suggérant la neutralisation du RB en accord avec les normes environnementales. Cependant, cette valeur obtenue n'est pas en adéquation avec nos besoins expérimentaux. Par contre à fortes concentrations d'acide (2 et 6 N) d'autres problèmes sont apparus, tels que la dissolution des minéraux de fer (mis en évidence par une perte significative de la couleur rouge caractéristique de l'échantillon), un changement dans la texture (qui devient beaucoup plus fine), et l'obtention d'un pH du résidu trop faible (pH 2 à 3), rendant le résidu non utilisable. En conséquence, pour la suite des analyses, nous avons choisi de traiter le résidu avec une concentration intermédiaire de HCl de 0,5 N. Le protocole mis en place dans ces traitements (à 0,5N) a été le même que celui décrit précédemment. Le pH obtenu du RB vénézuélien au terme de la neutralisation avec HCl 0,5N a été entre 4,5 et 5. Le reste des caractéristiques physicochimiques (granulométrie, minéralogie, composition chimique, surface spécifique, etc.) de cette fraction seront décrites dans le chapitre 3.

2.3.2. Neutralisation avec de CO₂

La neutralisation du RB par carbonatation, c'est-à-dire, au moyen de l'utilisation du dioxyde de carbone gazeux ou de l'acide carbonique sous forme liquide, pour diminuer le pH de la boue (aux valeurs entre 7 et 9), est un procédé peu coûteux et sûr qui conduit à la formation d'espèces carbonatés thermodynamiquement stables (ex. calcite, dawsonite, etc).

Le procédé de carbonatation pour réduire l'alcalinité du résidu de bauxite a été développé, testé et piloté par Alcoa dans les années 90. De nombreux essais pilotes sur le procédé ont été mis en place, et puis en 2000, sur la base de ces essais il a été mis en œuvre à grande échelle à la raffinerie de Kwinana, Australie (Nikraz et al., 2007; Power et al., 2011).

Dans le processus de carbonatation, le $CO_{2(g)}$ injecté à la solution (RB + solvant) génère de l'acide carbonique (H₂CO₃), qui va réagir avec les composés alcalins (NaOH, Al(OH)₄, NaCO₃, etc.) responsables de la forte alcalinité du RB, et qui vont être convertis en carbonates et bicarbonates plus stables, entrainant la diminution du pH du résidu (vers pH <8,5) (Johnston et al., 2010). La carbonatation du résidu de bauxite implique des réactions de carbonatation (à pH>7) dans l'eau interstitielle mais également dans la phase solide, avec la dissolution et précipitation des espèces minérales *(équations 1-4)*.

$$2OH^{-} + CO_{2(aq)} \iff CO_{3}^{2-} + H_{2}O \tag{1}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \iff HCO_{3(aq)}^-$$
 (2)

$$Ca_{3}AL_{2}O_{2(s)} + 12H^{+} \iff 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 6H_{2}O$$
 (3)

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \iff CaCO_{3(s)} \tag{4}$$

L'efficacité de la neutralisation dépend de plusieurs facteurs : le pH de la solution, la pression de CO_2 , le taux de transfert de masse – celui-ci contrôlé au

même temps par la viscosité de la solution - et le temps d'exposition (Khaitan, Dzombak, and Lowry, 2009b; Kirwan et al., 2013). Ainsi, la neutralisation à court terme (1 à 2 jours) est décrite comme le résultat d'un processus d'équilibre gazliquide, limité à des réactions de type acide-base dans les eaux interstitielles (équations 1 et 2). Au contraire, la carbonatation à long terme (\geq 30 jours) implique des réactions dans la phase solide de type dissolution des minéraux, tels que des aluminates tricalciques (Ca₃Al₂O₆) ou des aluminosilicates de sodium (NaAlSi₂O₈), présents dans le résidu, et la précipitation de nouvelles phases solides (équations 3 et 4), tels que du carbonate de calcium (calcite), de l'hydroxy-carbonate de sodium et d'aluminium (dawsonite) et de l'hydroxyde d'aluminium (gibbsite), phase plus stable que la boehmite (Khaitan, Dzombak, and Lowry, 2009a).

Le traitement des résidus de bauxite par carbonatation (avec dioxyde de carbone), se révèle comme une solution prometteuse pour la séquestration de CO₂, même si sa contribution reste encore peu significative. Ce procédé est surtout reconnu pour être une technique « vert » pour la neutralisation des résidus alcalins, qui n'exige pas l'utilisation d'additifs chimiques, tout en permettant de possibles réutilisations de ces matériaux.

2.3.2.1. Neutralisation saline (Basecon) + neutralisation avec CO₂:

La diminution du pH dans le traitement de carbonatation (notamment à long terme) peut-être renforcée avec l'ajout d'ions tels que Ca, Mg et Fe, provenant des solutions salines, ce qui facilite la précipitation des minéraux carbonatés. D'après Mignardi et al. (2011) l'utilisation des solutions concentrées (16-32 g.L⁻¹) de chlorure de magnésium (MgCl₂), permet d'augmenter le temps de résidence du CO₂ dans le milieu aqueux en raison d'une tendance réduite à produire du CO₂(g). Ce faible degré de dégazage du CO₂ favorise la disponibilité à plus long terme des ions carboniques qui vont réagir avec les ions Mg²⁺, pour former des minéraux carbonatés stables.

La méthode de neutralisation du RB en utilisant l'eau de mer (connu comme

technologie Bauxsol[®]) ou avec une saumure riche en Ca et Mg (technologie Basecon[™]), permet de transformer les composés alcalins et fortement solubles présents dans le résidu, en des composés moins solubles et faiblement alcalins. Cette neutralisation implique la précipitation des hydroxydes de Mg, Ca et Al, notamment l'hydrotalcite (Mg₅Al₂(OH)₁₆.MgCO₃.4H₂O) et la paraaluminohydrocalcite, mais aussi des carbonates tels que la calcite et l'aragonite (Palmer et al., 2009; Johnston et al., 2010; Kirwan et al., 2013).

Les changements dans l'alcalinité du matériau conséquence de la neutralisation saline, concernent la solubilité et non sa spéciation (c'est-à-dire, espèces dominantes : hydroxydes ou carbonate/bicarbonate) ce qui est le cas dans la neutralisation uniquement par carbonatation. Il semblerait donc judicieux de pouvoir combiner ces deux méthodes.

Ainsi, Johnston et al. (2010) montrent que la combinaison de la neutralisation BaseconTM et de la carbonatation, se traduit par une augmentation dans la précipitation des phases alcalines plus complexes (alumino-carbonates) que de simples carbonates ou hydroxydes d'aluminium, et s'accompagne d'une forte réduction de l'alcalinité totale en solution (0,30 g L⁻¹ CaCO₃) par rapport aux résultats obtenus sur des échantillons (filtrés) non traités (38,3 g L⁻¹ CaCO₃), ou traités seulement par carbonatation (36,7 g L⁻¹ CaCO₃). La neutralisation du RB en utilisant la modalité hybride BaseconTM + carbonatation, facilite sa disposition finale en terme d'alcalinité pH (8,3).

2.3.2.2. Essais de Neutralisation du RB vénézuélien par carbonatation et Basecon™+ carbonatation

Les premiers essais sur la neutralisation du résidu de bauxite vénézuélien en utilisant le CO₂ gazeux ont été amenés dans les années 2000-2001 par « CVG-Bauxilum et Atomaer-KD Engineering CO., Inc. ». Ces essais ont étés réalisés pendant un courte durée (24h), sur des réacteurs industriels « Filblats gas shear reactor » qui permettaient de mieux contrôler le taux de transferts de masse (viscosité) du mélange. D'après les résultats, le pH initialement mesuré à 12 a été

57

neutralisé à une valeur de 8, et la quantité de CO_2 consommé par le RB a été de 22,8 Kg.m⁻³ et de 16,5 Kg.m⁻³ pour la liqueur résiduelle (Galarraga et al., 2002). Par la suite, des essais de carbonatation à l'échelle de laboratoire ont été réalisés en 2010 par l'Institut Technologique Vénézuélien du Pétrole (Intevep-PDVSA). Le résidu a été exposé au CO_2 gazeux pur, mais aussi à une mélange $CO_2 + N_2$. Ces expériences, toujours de courte duré, ont permis d'obtenir des résultats significativement différents aux premiers essais avec une capacité de capture de 87 Kg $CO_{2(g)}$.m⁻³ de RB vénézuélien, pour une valeur finale de pH de 8,3 (Perez et al., 2010). Le facteur commun dans ces deux travaux est la présence d'un saut de pH du RB, du fait possiblement de la courte durée d'exposition du matériel à la carbonatation.

Dans le cadre de cette thèse nous avons mis en place des essais de neutralisation du RB vénézuélien d'abord, uniquement par carbonatation (en utilisant du CO_2), et ensuite vers la modalité hybride (Basecon[™]+ carbonatation). Tous ces tests, ont été réalisés à long terme, c'est-à-dire, pendant une durée de 30 jours. Cette durée a été retenue afin d'arriver à des conditions d'irréversibilité, et donc à une valeur de pH stable.

Les conditions des essais (Tableau 2.1) ont été gardées constantes pour l'ensemble des diverses expériences menées. Ainsi, le rapport RB:solution (saumure ou eau milli-Q) a été de 1:5 soit 20 g de solide dans 100 mL de solution, et la fraction granulométrique utilisée a été choisie inférieure à 40 μ m (Yadav et al., 2010). Le gaz retenu a été du CO₂ pur (qualité industrielle), sous conditions de température et pression ambiante. Le montage consistait en un système de fioles fermées et connectées les unes aux autres par des tuyaux (Fig 2.3). Le transfert de masse était assuré par l'utilisation d'un petit tube immergé de quelques centimètres dans la solution permettant ainsi le contact gaz-liquide, plus une barre d'agitation magnétique pour l'homogénéisation de la boue.

Pendant la carbonatation, le gaz CO_2 sortant de la bouteille a d'abord été hydraté en le faisant barboter avec de l'eau milli-Q (entrainant la formation d'acide carbonique, H_2CO_3), avant de le mettre en contact avec l'échantillon à neutraliser (Fig 2.3). Ceci évitera l'évaporation de la solution et le séchage de l'échantillon qui



va être exposé durant une période de temps prolongé (30 jours).

Figure 2.3.- Montage de l'expérience carbonatation avec de gaz CO₂

Dans le cas de la neutralisation Basecon[™]+carbonatation, le RB a été mis en contact avec une solution saline saturée en Ca et Mg (Johnston et al., 2010), préparée artificiellement à partir de ces sels respectifs (CaCl₂.2H₂O et MgCl₂.6H₂O), dans des concentrations de 15 g.L⁻¹ pour le Ca et de 30 g.L⁻¹ pour le Mg. Il faut remarquer que la concentration de cette solution de Mg équivaut à la valeur trouvée dans des certaines eaux résiduelles salines issues des forages pétroliers (Mignardi et al., 2011). L'utilisation de ces eaux résiduelles pourrait être envisagée comme source de solution saline dans des procédés de neutralisation du RB et de séquestration de CO₂ (Dilmore et al., 2008).

	RBN CO ₂	RBN hybride (CO₂ + Basecon™)
Rapport boue: solution	1 : 5 (20g en 100mL)	1 : 5 (20g en 100mL)
Type de solvant	Eau milli-Q	CaCl ₂ (15 g.L ⁻¹) + MgCl ₂ (30 g.L ⁻¹) rapport 1 :1; pH= 5; EC=166mS/cm
pH initial de la solution (avant traitement)	10,2	8,6
Pression CO ₂ (atm)	1	1
Température (°C)	27	24
Agitation (magnétique)	600tr.min ⁻¹ / continue	600 tr.min ⁻¹ / continue
Durée (jours)	30	30

Tableau	2.1	Conditions	expérimentales	pour	les	essais	de	neutralisation	du	RB
	av	ec CO ₂ et C	O ₂ + solution sau	imure	(Ba	secon)				

Les mesures du pH des solutions, initialement puis après les essais de traitement (jour 0 et 30), ont été faites avec un pH-mètre PHM240 pH/Ion meter (Radiometer Analytical). L'identification des phases minéralogiques avant et après traitement a été faite par diffraction de rayons X en utilisant un diffractomètre Bruker-AXS modèle D4, avec une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,541$ Å) équipé d'un détecteur rapide LynxEye. L'interprétation de la nature des composés cristallisés a été effectuée, à partir des diagrammes de diffraction obtenus à l'aide du logiciel MacDiff (version 4.2.5).

La teneur en carbone total a été déterminée par microanalyse ou analyse élémentaire, technique qui permet de caractériser le contenu en éléments (C, H, O, N, S) des solides. Les analyses ont été réalisées sur un analyseur élémentaire Thermo Finnigan EA 1112, équipé d'un passeur automatique de 32 échantillons. Le système est géré par le logiciel Eager 300.

La capacité de neutralisation acide (ANC) et l'alcalinité total (respectivement sur solutions non filtrées et solutions filtrés), ont été déterminés manuellement à l'aide d'une burette par titrage rapide (espèces facilement disponibles) avec une solution 0,1M HCl. Le rapport solide:liquide utilisé était de 1:5 (2g RB sec dans 10mL). Le traitement des données du titrage a été fait à l'aide du logiciel gratuit « alkalinity calculator » version 2.22 du service géologique des Etats-Unis (USGS). Les résultats reportés sur l'ANC ont été calculés selon la méthode « fixed endpoint » (le point d'équivalence pour le carbonate est fixé à pH 8,3 et à 4,5 pour le bicarbonate). L'estimation des concentrations en espèces alcalines (hydroxyde, carbonate et bicarbonate) a été faite au travers de l'option « Advanced speciation method » du même logiciel. Ce logiciel utilisé pour le calcul de l'alcalinité et/ou de l'ANC a été mis en oeuvre dans plusieurs travaux précédents sur les résidus de bauxite (Jones et al., 2006; Johnston et al., 2010).

2.4. Résultats et discussion

2.4.1. Evolution du pH des RB vénézuéliens traités:

Au bout d'un mois d'exposition au flux de gaz carbonique, la fiole contenant la solution (échantillon + solvant) a été récupérée. Les valeurs de pH post traitement (Fig 2.4) pour le cas de la carbonatation dit simple (que avec de CO₂), et aussi après le traitement hybride, c'est-à-dire, carbonatation + Basecon ont été mesurées.

Dans le cas de la neutralisation par carbonatation simple, le pH du RB avait diminué jusqu'à une valeur de 6,8 ; c'est-à-dire, d'environ 3 unités au-dessous du pH initial (10,2). Dans le cas de l'échantillon soumis au traitement hybride le pH avait diminué de 8,6 à 5,8. Cependant, cette dernière valeur de pH a brusquement augmenté pour se stabiliser à une valeur de pH d'environ 9 une fois l'échantillon rincé, et donc la saumure rémanente éliminée. Si l'on prend en compte que la valeur de pH initial de l'échantillon dans une solution d'eau milli-Q se situe entre les valeurs 10-11, on pourra alors supposer que le pH de cette fraction rincée (issue de la neutralisation hybride) a réellement diminué d'environ une unité pH.

Un contrôle du pH pour l'échantillon neutralisé par carbonatation a été réalisé afin de vérifier de possibles variations après traitement (au bout de 2h, 1, 2, 7 et 60 jours après neutralisation). Des sauts de pH ont effectivement été constatés avec une augmentation progressive du pH au fur et à mesure des échéances. Le pH « initial » de 6,8, mesuré une fois l'essai arrêté (temps 0 = jour 30 dans le graphique précédent), a atteint la valeur de 9,8 au bout de 60 jours après la carbonatation (Fig 2.5). Pour l'échantillon hybride, le pH a atteint la valeur de 8,4. Dans ces deux cas les valeurs finales de pH sont quasiment identiques à leurs valeurs initiales. Cet effet de rebond dans le pH a été signalé également par Dilmore et al. (2008) et par Khaitan et al. (2009). Selon le premier auteur, l'augmentation progressive du pH dans le produit de la carbonatation pourrait être le résultat d'une réaction lente (effet tampon) soit dans des solides alcalins résiduels, soit dans les eaux interstitielles associées aux résidus de bauxite.



Figure 2.4.- Changement du pH dans des échantillons de RB au cours de sa neutralisation, par carbonatation (noir) et par la méthode hybride (gris)



Figure 2.5.- Evolution du pH après traitement (pour l'échantillon neutralisé par carbonatation simple)

2.4.2. Analyses par difraction de Rayons X :

L'analyse des diffractogrammes de rayons X obtenus sur le solide initial (non traité) ainsi que sur les fractions neutralisées, par carbonatation et par la modalité hybride a permis de mettre en évidence la formation d'un nouveau pic, peut être deux, dans les échantillons qui ont été neutralisés (Fig 2.6).

Il s'agit là d'estimations faites à partir de l'interprétation visuelle des diffractogrammes. La quantification des phases solides à partir des résultats des DRX est très limitée, notamment dans le cas des résidus de bauxite où la complexité minéralogique du solide ainsi que son contenu en phases amorphes, accentue les limites de la technique (Dilmore et al., 2008).

Le nouveau pic identifié comme étant de la calcite $(2\theta=29,40^{\circ} / d\text{-value}=3,03\text{Å})$ est beaucoup plus intense dans le cas de la neutralisation hybride (RBNCO₂ + Basecon) que dans le cas d'une carbonatation simple (RB CO₂). Ceci peut s'expliquer par l'ajout des ions Ca²⁺ et Mg²⁺ provenant de la solution saline, qui vont favoriser la formation de cette espèce. La forme du pic, non parfaitement symétrique, pourrait faire supposer qu'il ne s'agit pas d'une espèce carbonatée pure, mais que celle-ci serait superposée avec une autre, dans ce cas un bicarbonate, la nahcolite NaHCO₃ (2 θ =30,06° / d-value=2,97 Å)(Fig 2.7)



Figure 2.6.- Comparaison des diffractogrammes correspondant aux fractions RB sans traitement (noir), neutralisées par carbonatation simple (bleu) ainsi que par la méthode hybride (vert). A noter l'apparition des nouveaux pics dans les fractions neutralisées (encadré rouge)



Figure 2.7.- Comparaison des diffractogrammes correspondant aux fractions RB sans traitement (noir), et neutralisée par la methode hybride (vert). Apparition de calcite et nahcolite.

En parallèle à la formation des nouvelles phases de type carbonates, il serait logique de s'attendre à la diminution, voir la disparition, des pics correspondants à des espèces précédemment identifiées, telle la natrodavyne (3.NaAlSiO₄. Na₂CO₃) du groupe minéral cancrinite-sodalite. La dissolution de cette espèce a lieu à de valeurs de pH entre 6,7 et 8,7. D'autres phases solides de calcium et de sodium se dissolvent dans un intervalle de pH entre 4,5 et 7. D'après nos résultats aucun signe de dissolution de la natrodavyne après le traitement n'a pour autant été mis en évidence (Fig 2.7).

Une des explications pourrait être due au fait que la cinétique de la réaction de dissolution est très lente à pression atmosphérique. Ainsi une durée de 30 jours ne serait pas suffisante pour une dissolution complète (Khaitan, Dzombak, and Lowry, 2009b). Par contre, il convient de remarquer une diminution significative des pics correspondants au minéral de quartz, notamment lors du traitement hybride. (Fig 2.6 et Fig 2.7).

En prenant en compte que les produits finaux des réactions de carbonatation ainsi que son pH dépendent de la quantité des ions disponibles (Na⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO3⁻, etc.) pour la réaction, on pourrait trouver ici une explication au fait des faibles concentrations en phases carbonatées formées (par rapport au total des solides présents). En plus, selon Si et al. (2013) la présence des ions tels que le SiO₄²⁻ pourrait se traduire par un effet de compétition pour les sites disponibles pour le Ca²⁺ et Mg²⁺ dans la formation des phases carbonates.

2.4.3. Analyse élémentaire de carbone

Au travers de la microanalyse nous avons obtenu le pourcentage de carbone total (% C) contenu dans des fractions solides du résidu de bauxite, non neutralisé et neutralisé, par carbonatation et par la méthode hybride (Tableau 2.2).

Fraction	C % (moyenne)
RBNN	2,65
RB CO ₂	0,73
RBNCO ₂ + Basecon	2,27

Tableau 2.2.- Analyse élémentaire : Pourcentage de carbone total dans des échantillons de résidu de bauxite neutralisé et non neutralisé

RBNN : résidu bauxite non neutralisé ; RB CO_2 : résidu bauxite traité par carbonatation; RBNCO₂ + Basecon : résidu bauxite traité par la méthode hybride (CO_2 + Basecon)

D'après ces résultats on observe que le pourcentage de carbone dans le résidu non traité est de 2,65% ; valeur qui se trouve au dessus des valeurs correspondantes aux fractions traitées, et notamment de l'échantillon traité par carbonatation simple (0,73% de C). Ce dernier résultat met en évidence d'un part, le fait de que les espèces alcalines formées lors de la carbonatation se trouvent sous leurs formes solubles, et que c'est en appliquant la méthode hybride (ajout des ions Ca²⁺, Mg²⁺) que l'on favorise la précipitation des phases alcalines. Ceci est en accord avec les observations faites auparavant sur les analyses par DRX (diffratogrammes) où l'on observe en effet que le pic de calcite est beaucoup plus intense dans le cas de la neutralisation hybride. D'un autre part, il convient de parler d'une faible dissolution de phases solides du résidu, et donc de formation de nouvelles espèces ce qui permettrait expliquer la différence entre les pourcentages de résidu traité et non traité.

2.4.4. Détermination de la capacité de séquestration de CO₂ du RB vénézuélien

La capacité de séquestration du CO_2 ou efficacité de la carbonatation peut être quantifiée de plusieurs façons. Au travers de la détermination du carbone inorganique total, du bilan massique avant et après carbonatation, de la détermination de l'alcalinité totale (dans le cas des solutions filtrées) ou la capacité de neutralisation acide (pour les solutions non filtrés).

Eu égard aux moyens analytiques disponibles, nous avons choisi d'estimer la

capacité de séquestration du CO_2 par kilogramme de RB au travers de la capacité de neutralisation acide (ANC), où la quantité d'acide utilisé pour atteindre un pH déterminé (point d'équivalence) permet ainsi de calculer la quantité de CO_2 consommé. Pour le rapport des résultats il faut prendre en compte le fait que le nombre de protons libérés par rapport au CO_2 dissous varie en accord avec le pH. Ainsi aux valeurs de pH élevé (± 10,3), chaque mole de CO_3^{2-} formé libère 2 moles de OH⁻. Pour des valeurs de pH plus faibles, l'alcalinité est liée aux bicarbonates, donc le rapport HCO₃⁻:H⁺ est de 1:1. Dans ce travail, la titration rapide a été faite jusqu'à une valeur finale de pH de 4,5. Donc, 1 mole de CO_2 consommée représente 1 mole de H⁺ libérée (équation 2).

Lorsque l'on compare les résultats expérimentaux de l'ANC rapide (Tableau 2.3) du RB brute (non traité et non filtré) et du RB neutralisé par la méthode hybride (CO_2 + Basecon) on constate que la valeur de l'ANC de la fraction neutralisée, et donc sa capacité de séquestration de CO_2 , a augmenté lors du traitement hybride (de 19,71 à 28,57 KgCO₂.m⁻³ RB), ceci malgré le problème de saut de pH et de la faible dissolution des solides, discutés auparavant.

En comparant la capacité de séquestration de CO₂ expérimentale de ce travail (28,57 KgCO₂.m⁻³ RB), avec celles rapportées dans des travaux précédents, on voit que la valeur trouvée ici se situe plutôt près de celle de 22,8 KgCO₂.m⁻³ RB reporté par Galarraga (2002), que de celle signalée par Perez et al. (2010) avec 87 KgCO₂.m⁻³ RB. Ces différences sont possiblement associées aux conditions expérimentales particulières de chaque expérience. Notamment dans le rapport solide:liquide utilisé; le temps de la carbonatation (24h contre 30 jours dans notre cas); le solvant (eau MQ ou saumure) et la pression partielle de CO₂.

2.4.4.1. Spéciation alcaline

La spéciation (hydroxyde, carbonate et bicarbonate) faite à l'aide du « Advanced speciation method », même logiciel utilisé pour estimer l'ANC, nous montre que le système est composé de trois espèces (OH⁻, CO₃²⁻ et HCO₃⁻). Dans le cas où il y aurait des autres espèces présentes avec notamment des propriétés acido-basiques et dans de quantités plus importantes, le calcul des concentrations de carbonate et de bicarbonate serait inexact. En prenant en compte que le RB est

67

un matériel d'une composition si complexe et hétérogène, on pourrait alors considérer les valeurs de concentration de la spéciation présentées comme approximatives.

Tableau	2.3 Capacité de neutralisation acide (ANC), capacité de sé	equestration de
	CO2 et spéciation alcaline, pour les fractions de résidu de	bauxite brute
	(non traité) et neutralisé par la méthode hybride.	

Paramètre	Unité	RB non traité ¹	RBCO ₂ + Basecon ²
рН		10,6	8,4
ANC (pH 4,5)	mol H⁺.Kg⁻¹	2,24	3,24
Cap. Seq. CO ₂	KgCO₂.m⁻³RB	19,71	28,57
OH ⁻	mg.L⁻¹	6,6	0,1
CO32-	mg.L ⁻¹	11608,7	1631
HCO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	3704,7	36303,4

1 : échantillon dans à l'état original (non tamisé, non rincé); sur 2g RB sec en 10mL (solution résidu de bauxite/eauMQ)

2 : échantillon issu de la neutralisation hybride (carbonatation + Basecon); sur 2g RB sec en 10mL (solution résidu de bauxite/ solution saumure)

D'après la spéciation (Tableau 2.3), le principal contributeur de l'alcalinité dans la fraction brute (non traitée et non filtrée), est le carbonate (11608,7 mg.L⁻¹) et dans une moindre proportion le bicarbonate (3704,7 mg.L⁻¹); l'apport des hydroxydes est presque négligeable (6,6 mg.L⁻¹). Par contre, dans la fraction correspondant à la neutralisation hybride la concentration des ions bicarbonates a augmentée considérablement (de 3704,7 à 36303,4 mg.L⁻¹), tandis que dans le cas des carbonates, elle a notablement diminué (1631 mg.L⁻¹), et qu'elle est pratiquement non détectable pour les hydroxydes (0,1 mg.L⁻¹). Ceci nous suggère que lors du traitement hybride, l'alcalinité qui était initialement liée principalement aux ions carbonates dans le résidu brut, a été transformée en alcalinité liée aux bicarbonates dans le résidu neutralisé. Une tendance similaire a été observé dans la spéciation des filtrés (liqueur résiduelle) de ces mêmes échantillons. L'alcalinité soluble totale du filtré issu de la neutralisation hybride est de 2704 mg.L⁻¹ de CaCO₃, ce qui ne représente que 22% de l'alcalinité soluble totale initiale (résidu non traité), estimé à 11996 mg.L⁻¹ de CaCO₃. Malgré cette

considérable diminution, l'alcalinité soluble finale de la fraction neutralisée (méthode hybride), reste largement éloignée de la valeur de 200 mg.L⁻¹ de CaCO₃ suggéré par Johnston et al. (2010), dans laquelle la liqueur résiduelle issue de ce type de neutralisation peut-être considérée comme facilement déchargeable, vis-à-vis de leur contenu en alcalins.

2.5. Synthèse et conclusions

L'aspect plus important de ce deuxième chapitre de thèse concerne la neutralisation du résidu de bauxite vénézuélien, ce qui a été proposé d'une part, comme solution au problème de stockage et la réutilisation du matériel, et d'une autre part, comme moyen de conditionnement de l'échantillon, qui servira par la suite pour la plupart des analyses de ce travail.

Un des moyens utilisés pour la neutralisation du résidu a été le traitement acide, avec de l'acide chlorhydrique à une concentration de 0,5N. Ce traitement nous a permis en effet de diminuer le pH des échantillons à des valeurs voisines de 4-5, valeur de pH souhaitée pour la mise en place d'une partie des expériences de ce travail de thèse. Par contre, en tant que technique de neutralisation du RB, elle continue à être une technique coûteuse et peu compatible avec l'environnement.

La neutralisation irréversible du résidu de bauxite vénézuélien au travers du traitement par carbonatation, est un procès qui implique la dissolution des phases solides présentes dans le résidu, principalement de type alumino-silicate de sodium, ainsi que la précipitation des phases carbonatées plus stables du point de vue thermodynamique. La carbonatation est fortement contrôlée par la disponibilité des ions (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Al³⁺, etc.) qui vont réagir avec le CO₂ injecté.

En outre, la pression partielle de CO_2 est un paramètre déterminant de la cinétique de la réaction (la réaction est favorisé à P_{CO2} élevée). Le pH est l'autre facteur clé dans ce processus, le pH idéal pour assurer la dissolution du CO_2 et la formation ultérieure de carbonates doit être largement supérieur à 7,8. Un pH plus bas (\leq 7), inhibera la carbonatation du fait de la libération des protons H⁺ qui ne seraient pas neutralisés pendant la réaction, et participeraient à l'augmentation de

la solubilité du CO_2 et des espèces alcalines qui sont en train de se former (Jones et al., 2006; Dilmore et al., 2008).

Les valeurs finales de pH des échantillons neutralisés par carbonatation simple et carbonatation hybride (CO_2 + Basecon), mesurées immédiatement après l'arrêt de l'expérience à 30 jours, oscillaient entre 6 et 7. Ceci peut être notamment une des causes possibles de la faible efficacité de la carbonatation et de la formation de nouvelles espèces.

Les résultats des analyses par DRX ainsi que ceux de carbone total, sur le solide, coïncident tous les deux avec le fait d'un faible taux de dissolution des phases solides alcalines (principalement natrodavyne) initialement présentes dans le résidu non traité. Ces résultats confirment également que l'ajout d'ions divalents de type Ca²⁺ et Mg²⁺, qui proviennent de la solution Basecon (saumure), favorisent la précipitation des nouvelles espèces alcalines (dans notre cas, calcite et nahcolite). Récemment, il a été démontré dans les travaux de Si et al. (2013) que l'ajout de Ca et Mg soluble, pouvait être un moyen fiable pour augmenter la capacité de séquestration de carbone au sein du résidu de bauxite.

D'après la spéciation, on estime que la neutralisation hybride consomme environ 28,57 KgCO₂.m⁻³RB ; de plus on remarque un changement au niveau de la spéciation, avec la formation d'espèces carbonatées principalement de type bicarbonate (NaHCO₃). Il a en effet été démontré qu'à des valeurs de pH entre 7 et 7,5, l'équilibre de la réaction carbonate/bicarbonate est fortement déplacé vers l'ion bicarbonate (Jones et al., 2006; Kirwan et al., 2013).

Malgré la relative efficacité de la carbonatation, le saut du pH posttraitement, nous amène à supposer que la carbonatation du résidu vénézuélien était limitée à un processus de neutralisation gaz-liquide au niveau des eaux interstitielles accompagné par une très faible contribution de la phase solide, ce qui expliquerait la réversibilité du pH.

En comparant la capacité expérimentale de séquestration de CO_2 de ce travail (28,57 Kg CO_2 .m⁻³ RB), avec celles rapportées dans des travaux précédents sur le résidu vénézuélien, on voit que la valeur trouvée ici se situe plutôt près de celle de

70

22,8 KgCO₂.m⁻³ RB reporté par Galarraga (2002), que de celle signalée par Perez et al. (2010) de 87 KgCO₂.m⁻³ RB. Les différences entre les trois valeurs sont possiblement associées aux conditions expérimentales particulières de chaque étude. Notamment dans le rapport L/S utilisé; le temps de la carbonatation (24h contre 30 jours dans notre cas); le solvant (eau MQ ou saumure) et la pression partielle de CO₂.

Ainsi, bien que notre valeur expérimentale soit en accord avec celle de Galarraga (2002) il convient de prendre en compte le fait que cet auteur avait travaillé à court terme (24h) et sans addition d'ions divalents Mg et Ca contrairement à nos travaux. Ces détails nous amènent à réfléchir sur la faible efficacité du traitement par rapport à son potentiel.

Malgré tout, la carbonatation hybride devrait être considérée comme un traitement prometteur pour la neutralisation du RB, et aussi comme une façon de contribuer à la diminution des quantités de CO_2 présent dans l'atmosphère au travers de son stockage.

Avant d'envisager toute mise en œuvre du traitement de carbonatation sur une grande échelle, il faudra considérer les inconvénients ou limitations responsables de la diminution de leur efficacité et pertinence.

Des aspects très importants tels que la cinétique de la réaction de dissolution/précipitation devront être au cœur des recherches futures. Un d' autres facteurs limitant de la réaction est le transfert de masse dû la viscosité de la solution. En conséquence, une quantité importante d'énergie serait nécessaire pour mélanger la boue et assurer le transfert de masse de CO₂ dans cette solution visqueuse. Il existe également un problème associé à la salinité élevée des filtrés ou liqueurs surnageantes produits lors de la neutralisation hybride. Ces résidus salins peuvent nécessiter un traitement avant rejet ou réutilisation. Enfin, toutes ces solutions peuvent également contenir de l'alcalinité résiduelle à des niveaux tels qu'il serait encore nécessaire de recourir à un traitement avant déposition finale, ce qui impliquerait des coûts supplémentaires.
Chapitre 3 Caractérisation physico-chimique du résidu de bauxite

3.1. Introduction

Les propriétés chimiques et physiques des résidus de bauxite (RB) sont déterminées par la nature de la bauxite initiale et par l'effet du procédé Bayer. Ce dernier varie lui aussi en fonction de la technologie ainsi que des conditions spécifiques dans les étapes propres à chaque raffinerie.

Le RB brut (non traité) est un matériel fortement alcalin, avec un pH qui varie entre 10 et 13 et une taille de particules très fine (typiquement 90% <75 μ m, 50% <10 μ m).

Les RB sont constitués en moyenne de l'ordre de 70% (w/w) de phases cristallines et 30% d'amorphes (Gräfe et al., 2011). La composition élémentaire et la répartition minéralogique des résidus de bauxite sont très différentes par rapport à la bauxite.

Les données publiées indiquent que minéralogiquement les RB se composent principalement d'hématite (Fe₂O₃), goethite (α -FeOOH), gibbsite [Al(OH)₃], boehmite (γ -AlOOH), magnetite (Fe₃O₄), calcite (CaCO₃), quartz (SiO₂), rutile (TiO₂), anatase (TiO_2). Il peut également se former des produits secondaires, notamment lors de l'étape de désilicatation (DSP), de type aluminosilicates de calcium ou de sodalite $Na_6[Al_6Si_6O_{24}] \cdot [2NaOH,$ Na_2SO_4], sodium tels que cancrinite $Na_6[Al_6Si_6O_{24}] \cdot 2[CaCO_3]$, natrodavyne (3NaAlSiO₄·Na₂CO₃), etc. L'identification et la quantification des phases minérales dans les RB est importante afin de pouvoir comprendre le comportement de l'alcalinité résiduelle (Liu et al., 2009; Snars and Gilkes, 2009; Gräfe et al., 2011; Rai et al., 2012).

Il y a également, toute une gamme de métaux lourds toxiques (Cr, V, Cd, Cu, Pb, Zn, P, S, As, etc.) et de radionucléides (Th, U, Ra, etc.) connus pour être présents dans les résidus. En raison du procédé Bayer, la concentration de plusieurs de ces éléments se voit augmenter d'au moins un facteur, voire plus. Selon Gräfe et al., (2011), la toxicité potentielle et l'utilité des composés présents dans les RB dépendent de leur concentration et leur minéralogie. Cependant, peu d'éléments

d'information sont disponibles quant à leur spéciation chimique ou leur biodisponibilité. Des informations sur la physicochimie du RB, permettent une meilleure interprétation de la spéciation et donc une compréhension du comportement chimique des résidus dans leur ensemble.

Ce troisième chapitre sera ainsi dédié à la caractérisation physico-chimique du RB vénézuélien. Sauf pour le pH, toutes les analyses (granulométrie, composition chimique, composition minéralogique et surface spécifique) ont été réalisées sur la forme solide (Fig 3.1) de cette boue, et dans la majorité de cas autant dans son état brut (sans neutralisation) que dans l'état neutralisé à l'acide. L'intérêt dans la caractérisation de cette dernière fraction se trouve dans le fait que c'est la fraction neutralisée acide, celle utilisée par la suite dans la plupart des expériences menées dans ce travail, notamment celles d'adsorption/désorption ou encore de mobilité des éléments chimiques.

Le dernier point de ce chapitre (celui de synthèse et conclusions) permettra de présenter un tableau récapitulatif avec les résultats les plus importants de la caractérisation, en comparaison avec les valeurs typiques mondiales comme référence.

3.2. Protocoles analytiques

3.2.1. Granulométrie:

L'analyse granulométrique permet d'obtenir la répartition (%) des particules minérales contenues dans un échantillon de terre fine selon leur taille (Baize, 2000). Comme la plupart des analyses, elle est réalisée sur la terre fine, c'est-àdire, sur les éléments qui font moins de 2 mm (2000 µm) de diamètre.

Les différentes fractions obtenues d'après la séparation par taille, permettent définir les classes granulométriques (sable 2000-20µm, limon 20-2µm et argile <2µm).

Il existe différentes méthodes pour faire la détermination de la distribution granulométrique dont : le tamisage, la sédimentométrie, la diffraction laser, etc. Dans le cadre de ce travail de thèse les méthodes de diffraction laser et du tamisage ont été utilisées et seront présentées.



Figure 3.1.- résidu de bauxite vénézuélien sec (non tamisé)

3.2.1.1. Technique de Diffraction Laser

L'analyse pour connaitre la distribution granulométrique des échantillons résidu de bauxite (RB neutralisé et RB non neutralisé à l'acide) a été menée au moyen d'un granulomètre Mastersizer 2000 (Malvern Instrument Ltd.) qui utilise la diffraction laser pour mesurer la taille des particules de terres fines < 2000µm (Snars and Gilkes, 2009).

La technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière diffusée lors du passage d'un faisceau laser au travers d'un échantillon de particules dispersées. Cette donnée est ensuite analysée pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction.

L'échantillon à étudie, a été dans notre cas préalablement dispersé à l'aide d'ultrasons dans un milieu liquide (eau déminéralisée), cette étape permet de garantir que les particules soient envoyées dans la zone de mesure du banc optique à une concentration correcte et dans un état de dispersion stable et approprié. Le logiciel du Mastersizer 2000 *version 5.60* contrôle le système durant la mesure et analyse les données de diffusion pour calculer la distribution granulométrique.

3.2.1.2. Technique de Tamisage

Afin de séparer les différentes fractions granulométriques nécessaires pour les multiples expériences menées dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la méthode du tamisage.

Le principe de la méthode consiste en séparer une portion de l'échantillon en le faisant passer au travers d'un ou plusieurs tamis superposés, dont les caractéristiques sont connues (taille de maille). Par la suite, le contenu de chaque tamis est pesé et la fraction d'échantillon recueillie par tamis est rapportée sur la quantité d'échantillon totale. Les résultats sont exprimés en %.

Dans ce travail le tamisage des échantillons (RB neutralisé à l'acide et RB non neutralisé) a été fait, dans la majorité de cas, en voie humide (avec de l'eau déminéralisée) et en utilisant les tamis (AFNOR NF X 11-501) de 40, 125 et 2000µm. Finalement, les fractions recueillies pour nos expériences étaient principalement celle <40µm, et dans certains cas celles 40<F<125µm et >125µm.

3.2.2. Analyses de pH

Le pH se définit comme le logarithme négatif de l'activité de l'ion hydrogène.

pH=-log10 aH⁺ aH^+ = activité de l'ion hydrogène

Le pH est un mode d'expression de la concentration en ions H⁺ à l'état dissocié dans le liquide surnageant (après agitation d'une certaine quantité d'échantillon solide dans l'eau déminéralisée), ils 'exprime selon une échelle de 0 à 14 (Baize, 2000).

Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre, dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogènes suivant l'équation de Nernst. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance communément appelé pH-mètre.

Dans ce travail, le pH du RB (non neutralisé et neutralisé à l'acide) a été mesuré (par triplicat) dans une suspension de RB dilué à 1:5 (fraction volumique) dans de l'eau déminéralisée, après agitation pendant 10min (Snars and Gilkes, 2009). L'appareil utilisé était un pH-mètre PHM240 pH/Ion meter (Radiometer Analytical) muni d'une électrode pour sols PH C2051-8 (combined pH électrode, Red Rod).

3.2.3. Détermination de la surface spécifique

Définie comme la surface par unité de masse de solide elle s'exprime habituellement en cm².g-¹ ou m².g-¹. Pour une masse donnée de solide, la surface spécifique augmente considérablement si la taille particulaire diminue, et elle devient gigantesque dans le cas des colloïdes (Skoog et al. 1997).

La détermination de la surface spécifique des échantillons neutralisés à l'acide (fractions <40µm, 40<F<125µm) et non neutralisés (fraction brute non tamisé) a été réalisé à l'aide d'un analyser Quantachrome Nova 2220e. Dans cette analyse, l'échantillon est soumis à une adsorption de gaz en condition de basse température (azote liquide) permettant le calcul de la surface spécifique développée par cet échantillon. Les informations sont interprétées selon le modèle BET « Brunauer, Emmett et Teller », le modèle de isothermes de Langmuir peut être également utilisé pour l'interprétation, mais il reste moins populaire que le BET.

Dans nos cas la surface spécifique a été calculée selon le modèle BET, et les résultats sont exprimés en unité de surface par gramme d'échantillon (m².g⁻¹) avec une précision de 0,1%.

3.2.4. Composition chimique et minéralogique

3.2.4.1. Composition chimique totale (ICP-MS)

La détermination des éléments totaux dans les sols, sédiments, roches, boues et autres matériaux solides, consiste en la destruction complète de tous les édifices minéraux, y compris les silicates, et la mise en solution de la totalité des éléments quelles que soient leurs formes chimiques initiales (Baize, 2000).

Les méthodes d'extraction les plus employées sont :

- l'attaque par l'acide fluorhydrique associé à l'acide perchlorique (HF + HClO₄) avec volatilisation de la silice

- la fusion alcaline au peroxyde de sodium (Na₂O₂) ou méta/tétra borate de lithium, généralement utilisée pour décomposer les minéraux les plus réfractaires

- la digestion totale ou l'attaque triacide (HCl + HNO_3 + H_2SO_4) pour laquelle certains minéraux peuvent ne pas être totalement dissous

 l'attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (méthode dite à l'eau régale) utilisée surtout pour les métaux lourds, lorsque l'on veut connaître l'impact d'une pollution

Dans une première étape, l'échantillon est traité de façon à solubiliser les métaux présents dans la matrice. Dans une seconde étape, le dosage est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon (ICP-MS). L'échantillon est entraîné dans un plasma d'argon par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique et d'un nébuliseur. Les métaux contenus dans l'échantillon sont atomisés et ionisés dans le plasma. Les ions produits sont introduits dans la chambre du spectromètre de masse où ils sont dirigés par une série de plaques métalliques chargées, séparés par un quadripôle, pour être finalement captés par un détecteur. La concentration d'un élément à une masse spécifique est déterminée par comparaison entre les quantités d'ions captés entre l'échantillon et des solutions étalons (Québec, 2012).

Pour la détermination de la composition totale du RB vénézuélien, les échantillons ont été envoyés au laboratoire Actlabs Canada, qui a utilisé la méthode de fusion au peroxyde de sodium – ICP/MS (Code ULTRATRACE-7). Ce processus de fusion-frittage utilise le peroxyde de sodium en mélange avec l'échantillon dans des creusets en zircone. L'échantillon est fritté à 650 °C dans un four à moufle, puis dissous dans une solution d'acide nitrique à 5%. Cette technique est utilisée pour l'analyse spécifique des éléments majeurs et des éléments présents en faibles teneurs (métaux lourds en particulier). Elle est conçue également pour des échantillons avec très fortes teneurs en terres rares ("Method 24 - High Concentration Rare Earth Elements, ICP-MS Sodium Peroxide Fusion," 2013). Toutefois, l'étape de fusion peut entraîner la perte de certains

composés par volatilisation.

Les teneurs élémentaires sont exprimes en % d'oxyde pour les majoritaires et en mg.L⁻¹ d'élément pour les mineurs et traces.

3.2.4.2. Composition minéralogique (DRX)

Les différentes phases minéralogiques du RB ont été identifiées par diffraction de rayons X. C'est une méthode d'étude des minéraux cristallisés qui utilise la diffraction de rayons X sur les plans atomiques des réseaux cristallins. La méthode est non destructive et ne nécessite pas (ou presque pas) de préparation de l'échantillon. La condition de diffraction d'un plan (hkil) est donnée par la loi de Bragg:

*2dsin*Θ = λ ; d étant la distance interéticulaire (en Å), Θ l'angle auquel se produit la diffraction (en degré) et λ la longueur d'onde utilisée (en Å).

La limite de la méthode réside dans le fait que seuls les minéraux bien cristallisés peuvent être mis en évidence, ce qui n'est pas le cas des substances amorphes ou cryptocristallines.

La diffractométrie X est encore essentiellement qualitative. Les applications de cette méthode à des fins semi-quantitatives sont encore à leurs débuts et demeurent du domaine de quelques laboratoires de recherche très spécialises (Baize, 2000).

L'identification des phases minéralogiques du RB (neutralisé et non neutralisé à l'acide, et fractions <40µm, 40<F<125µm et >125µm) et a été faite en utilisant un spectomètre Bruker-AXS modèle D4, avec une anticathode de cuivre (λ = 1,541Å) et d'un détecteur rapide LynxEye. L'interprétation de la nature des composés cristallisés a été effectuée, à partir des diagrammes de diffraction obtenus à l'aide du logiciel MacDiff (version 4 .2.5) et d'autres bases des données d'accès libre.

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Granulométrie :

3.3.1.1. Diffraction laser

D'après l'analyse granulométrique par diffraction laser sur le RB vénézuélien, la taille moyenne de particule pour la fraction brute (non neutralisé) est de 10,18 µm donc, des particules de classe limon (2-20µm).

La distribution granulométrique, c'est-à-dire, les pourcentages en sable, limon et argile granulométrique (Tableau3.1) pour cette fraction à l'état brut est dominée (81,51%) par des particules avec une taille inférieure à 20µm (limons) révélant une texture limon silto-argileuse.

Snars et Gilkes (2009) signalent un contenu important en particules de taille limoneuse, mais ils évoquent aussi une possible inexactitude dans ces résultats du fait de particules micro et nanométriques d'oxydes de fer qui pourraient former des agrégats.

Afin de vérifier l'existence de ce possible artefact, une mesure de la granulométrie de la fraction brute (toujours en milieu liquide) sans l'utilisation d'ultrason a été réalisée. D'après le résultat de cette preuve il'y a une augmentation dans la taille moyenne de particules (de 10,18 à 20,46 μ m). En plus, la proportion (%) des particules de taille argile (<2 μ m) a fortement diminué (de 37 à 1%) ceci pouvant résulter du phénomène d'agrégation de ces petites particules type oxydes de fer. En effet, lorsque on compare le graphique de distribution granulométrique obtenue dans l'analyse en utilisant l'ultrason (Fig 3.2) avec celui où l'ultrason n'as pas été utilisé (Fig 3.3), on peut constater la présence d'une deuxième courbe de distribution (à gauche) correspondant aux particules de taille argile (<1 μ m) dans le cas où l'ultrason a été utilisé comme moyen de dispersion (Fig 3.2) ceci serait conséquence la désagrégation des petites particules d'oxydes de fer. On peut dire que notre résultat est en accord aux observations de Snars et Gilkes (2009) par rapport au phénomène d'agrégation des particules très fines.



Figure 3.2.- Courbes de distribution granulométrique obtenue par la technique de diffraction laser (milieu liquide) en utilisant l'ultrason (fraction RB non neutralisée)



Figure 3.3.- Courbe de distribution granulométrique obtenues par la technique de diffraction laser (milieu liquide) sans ultrason (fraction RB non neutralisée)

La comparaison entre les fractions RB non neutralisées et neutralisées avec de l'acide HCl 0,5N a également été faite (Tableau3.1) (en utilisant l'ultrason dans le deux cas) . D'après les résultats, la taille moyenne des particules a augmenté (10,18 à 19,57 µm). Ce changement ainsi que l'augmentation du pourcentage de sable (de 18,5 à 32,28) serait attribué à la dissolution des phases minérales tels que certains oxydes et des carbonates, conséquence du traitement des échantillons en milieu acide. L'augmentation du % de sable serait en accord avec la l'augmentation du % de quartz (possiblement un enrichissement relatif dans cette phase) constaté dans le difractogramme obtenu après le traitement de neutralisation acide(Fig 3.5)

Tableau 3.1.- Distribution granulométrique du résidu de bauxite (RB) vénézuélien, fraction brute (non neutralisé) et neutralisée à l'acide (HCl 0,5N)

Fraction du RB vénézuélien	Sable (%) 20-2000 µm	Limon (%) 20-2 µm	Argile (%) <2 μm
Brute (non neutralisée)	18,5	44,1	37,4
Neutralisée à l'acide (HCl 0,5N)	32,28	31,71	36,01

Déterminé par diffraction laser (Mastersizer 2000, version 5.6), dispersion liquide + ultrason

3.3.1.2. Tamisage :

Le tamisage a été utilisé seulement comme moyen de séparation du RB dans les différentes classes granulométriques sur lesquelles l'ensemble des analyses sont menées dans ce travail. La plupart des tamisages ont été effectués suite au traitement de neutralisation acide.

La proportion d'échantillon passant en dessous du tamis de maille 125μ m a été estimé à environ 81% par rapport au total, dont ± 50% qui restait entre 40<F< 125μ m et ± 31% qui passait en dessous de 40μ m.

La différence remarquable entre cette distribution granulométrique et celle trouvée avec la diffraction laser, doit possiblement répondre à l'effet d'agrégation des particules, notamment en conditions humides.

Le rinçage de l'échantillon (post traitement) en plus du tamisage humide a généré des pertes en matériel, estimé à environ 10 à 20% (w/w).

3.3.2. Le pH du résidu de bauxite vénézuélien

Selon les résultats des mesures de valeurs de pH du RB vénézuélien (Tableau3.2), la fraction correspondante à l'état brut (non neutralisé et non tamisé) possède un pH de 12. Il faut remarquer que lorsqu'il s'agit d'un échantillon de la même fraction non neutralisée, mais qui a été rincée à l'eau (afin de tamiser), le pH diminue sensiblement vers une valeur entre 10 et 11. Ceci répondrait à une certaine alcalinité très soluble, qui est éliminée lors du rinçage.

Tableau	3.2 Résulta	ts des	mesures	de p	pН	dans	le	RB	vénézuélien,	fraction	brute
	(non neu	ralisée	e) et neutr	alisé	e à	l'acid	le (HCI	0,5N)		

Fraction du RB vénézuélien	рН
	(moyenne ± écart type ¹)
Brute (non neutralisée)	12,14 ± 0,03
Neutralisée à l'acide (HCl 0,5N)	4,54 ± 0,07

Mensurations dans des suspension de RB : eau déminéralisé rapport 1:5 ; ¹n=3

La valeur de pH du RB vénézuélien dans son état brut (non traité) est de 12,1 ce qui le situe dans l'intervalle de pHs de référence (9,2-12,8) pour les liqueurs ou surnageants RB, établi à partir des valeurs des divers RB au monde, et qui sont compilés dans le travail de Gräfe et al. (2011).

Le pH du RB varie selon son contenu en ions alcalins (OH^2, CO_3^2, HCO_3^2) Al(OH)₄, etc.) ce qui dépend au même temps des caractéristiques intrinsèques au procédé Bayer, appliqué dans chacune des usines de production d'alumine.

Nous avons comparé la valeur de pH du RB brute avec celle de la fraction neutralisée à l'acide (HCl 0,5N), et nous avons logiquement trouvé que cette dernière valeur de pH a fortement diminué, ce qui résulte du traitement de neutralisation appliquée. La neutralisation acide permet en effet d'éliminer les composés alcalins du résidu.

3.3.3. Surface spécifique

La surface spécifique du RB vénézuélien (Tableau3.3) dans son état brut (sans neutralisation ni tamisage) est de 18,9 m².g⁻¹ (pour une taille moyenne de particule $\sim 10,18 \ \mu m$), valeur qui serait conséquence de la grande quantité des particules d'oxyde de fer de taille nano à micro métrique présentes dans le résidu, malgré les effets causés par l'agrégation. Santona et al. (2006) ont signalé des valeurs de surface spécifique de 18,9 et 25,2 m².g⁻¹ pour leurs échantillons de RB non traité et neutralisé à l'acide, respectivement. Des autres auteurs signalent comme intervalle typique pour la surface spécifique du RB des valeurs comprises entre 15 et 30 m².g⁻¹ (Wang et al., 2008; Snars and Gilkes, 2009) où entre 15 et 58 m².g⁻¹ (Gräfe et al. 2011) ceci en fonction du degré de broyage de la bauxite d'origine.

Fraction	Surface spécifique (m ² g ⁻¹) moyenne ± écart type ¹	
Non tamisée	Brute (non neutralisée)	18,9 ± 0,2
Tamisée 40 <f<125 td="" μm<=""><td>Non neutralisée</td><td>20,6 ± 0,2</td></f<125>	Non neutralisée	20,6 ± 0,2
	Neutralisée à l'acide (HCl 0,5N)	25,3 ± 0,2
Tamisée <40 μm	Non neutralisée	23,1 ± 0,2
	Neutralisée à l'acide (HCl 0,5N)	27,6 ± 0,2
	Déterminé par la méthode BET/N ₂ : ¹ n=3	3

Tableau 3.3.- Surface spécifique du RB vénézuélien, fractions brute (non tamisée, non neutralisée), neutralisée à l'acide (f<40 µm et 40<f<125 µm) et non neutralisée (f<40 μ m et 40<f<125 μ m)

Nous avons également déterminé la surface spécifique dans les fractions tamisées à <40 μ m et celle comprise entre 40<f<125 μ m autant dans sa forme neutralisée à l'acide comme dans celle non neutralisée (Tableau3.3) dans le but de comparer la variation de la surface spécifique du RB du fait sa taille de particule et notamment par l'effet du traitement acide.

Les résultats révèlent que la surface spécifique augmente seulement au fur et à mesure que la taille de particules diminue mais également sous l'effet de la neutralisation acide. La neutralisation acide du résidu implique la dissolution d'une partie des minéraux carbonatés présents, ce qui entraîne une réorganisation des particules du RB donc l'augmentation des nombres de pores ayant des tailles inférieures à 50Å, ceci serait à l'origine de l'augmentation de sa surface spécifique (Santona et al., 2006).

3.3.4. Résultats de la composition chimique et minéralogique

3.3.4.1. Composition chimique totale en éléments majeurs

La composition chimique du RB vénézuélien révèle que ce matériel présente une teneur relativement élevée en oxyde de fer, majoritairement du type hématite Fe₂O₃, conséquence d'une forte teneur en ce minéral dans la bauxite d'origine. D'après nos résultats, l'ordre d'abondance en éléments majeurs dans le RB vénézuélien brute (non traité) est le suivant : Fe>Al>Si>Ti>Ca (Tableau3.4)

				-		-				
Fraction du RB vénézuélien	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	TiO ₂ %	CaO %	Na₂O %	K₂O %	MgO %	P ₂ O ₅ %	SO₃ %
Brute (non neutralisée)	18,9	37,0	13,0	3,2	2,1	n.r	n.d	n.d	0,2	0,5
Neutralisée à l'acide (HCI 0.5N)	18,1	50,0	9,9	4,3	0,4	n.r	n.d	0,1	0,3	0,4

 Tableau 3.4.- Composition chimique de tous les éléments majoritaires (% d'oxydes) du RB vénézuélien, dans les fractions non neutralisée et neutralisée

Déterminé par fusion $Na_2O_2 + ICP-MS$; n.d= non détecté; n.r= non reporté; Perte au feu : non reporté (estimé >10%)

La comparaison entre les résultats de la fraction non neutralisée et neutralisée à l'acide montrent une augmentation importante de la teneur en oxydes de fer (de 37 à 50%). Ceci pourrait être en contradiction par rapport aux résultats issus de la diffraction des Rayons X car le diffractogramme du matériau neutralisé présentait en effet un pic de l'hématite légèrement moins intense que celui obtenu dans le cas du matériau non neutralisé. Ces différences pourraient alors s'expliquer par une forte hétérogénéité du matériau, ou par la présence dans le résidu neutralisé de phases amorphes riches en fer en quantité plus importante.

En autre, la distribution en éléments majeurs du RB vénézuélien a été comparé avec des autres résidus (Tableau3.5) provenants de bauxites avec de caractéristiques similaires, dont une bauxite très riche en gibbsite Al(OH)₃.

Tableau 3.5.- Comparaison de la composition chimique des éléments majeurs du RB vénézuélien (non neutralisé), avec celles des résidus provenant des bauxites avec des caractéristiques similaires

Bauxite d'origine	Usine/Pays	Cor	npositi	on chi	imique	en m	ajoritai	res (%	w/w)
		Fe ₂ O ₃	AI_2O_3	SiO_2	TiO ₂	CaO	Na₂O	LOI	Ref.
Venezuela	Bauxilum, Vzla	37,0	18,9	13,0	3,2	2,1	n.r.	n.r	nos resul.
Venezuela	Bauxilum, Vzla	40,1	21,4	15	3,2	3,8	3	10-12	1
Brésil	Alunorte, Brésil	45,6	15,1	15,6	4,29	1,16	7,5	9,3	2
Surinam	n.r	33,4	24,3	16	3,6	5	8	14	3
Jamaïque et Guyane	Reynolds Metal Company, USA	35,5	18,4	8,5	6,3	7,7	6,1	14,2	2
Australie (ouest)	Alcoa-Kwinana refinary, Aust.	28,5	24	18,8	3,1	5,3	3,4	15,5	2
Australie (ouest)	Alcoa-Pinjarra refinary, Aust.	31,7	18,8	20,2	3,2	4,4	4,2	15,8	2

n.r: non reporté, LOI: perte au feu

- Ref: 1) Ramos, 2012; Rapport du département « Gestion des RB » CVG Bauxilum (2010)

2) Snars et Gilkes (2009); 3) Gräfe et al., (2011)

- Les analyses correspondant à ce travail on été faites par fusion Na₂O₂ + ICP-MS. Le rapport de CVG-Bauxilum ne fait pas référence à la méthode/technique utilisée. Pour le reste des références, la technique a été la XRF

D'abord, on voit que les résultats trouvés dans ce travail correspondent relativement bien avec ceux qui ont été rapportés au préalable pour le même matériau (Chacon, 2008; Ramos, 2012). Ensuite, par rapport aux valeurs références (Gräfe et al., 2011; Snars et Gilkes, 2009), nos résultats font partie de la distribution typique des RB provenants des bauxites gibbsitiques. La variation dans la composition chimique des RB (à l'état brute) est lié principalement à la bauxite d'origine et les conditions du procédé Bayer à chaque plante de raffinage (Snars and Gilkes, 2009).

3.3.4.2. Composition chimique totale en éléments minoritaires et traces

Le RB vénézuélien contient une grande quantité des éléments mineurs, traces et terres rares (REE), ce qu'inclut une teneur importante en potentiels radionucléides tels que le Th et l'U. Dans le Tableau3.6 nous présentons partie des ces éléments, la totalité des éléments dosé est présenté dans l'annexe Tableau 7.1.

Element	Résidu de Bauxite brute (non neutralisé) ¹	Résidu de Bauxite neutralisé (avec HCl) ¹	Bauxite Vénézuélienne (Meyer et al., 2002) ²
As	<5	17	n.r
Cd	<2	<2	n.r
Ni	<10	<10	n.r
Cr	40	50	n.r
Cu	25	37	n.r
Ba	106	93	20
Sr	42	31	11,5
Rb	1,5	2,2	4
Pb	55,1	60,2	20,2
V	87	134	n.r
Zn	80	120	19
Th	443	553	166
U	23,4	14,1	7,11
Nb	228,6	330	78
Ga	159	199	75
La	107	48,1	36,2
Ce	178	165	60,8
Nd	37,6	13,7	12,1
Y	18,8	21,8	11,2
Gd	5,6	3,3	n.r
Tb	0.7	0.5	0.3

Tableau 3.6.- Composition chimique totale en minoritaires et traces (ppm) dans les fractions neutralisé et non neutralisé du RB vénézuélien, ainsi que dans la bauxite de Los Pijiguaos

Analyses faits par: ¹ fusion Na₂O₂ + ICP-MS; ²NAA et XRF; n.r: non rapporté

La plupart des éléments étaient déjà présents dans la bauxite d'origine « Los Pijiguaos » (Meyer et al., 2002; Tosiani et al., 1990). Lors du procédé Bayer pour l'obtention de l'alumine la concentration des certains éléments peut se trouver augmentée. Le facteur d'enrichissement est très variable en fonction de l'élément considéré, ainsi dans le cas du Th et de l'U contenus dans le RB vénézuélien, le facteur d'enrichissement est d'environ 3 fois.

Le contenu significatif en certains éléments traces et REE attire l'attention autant par le potentiel risque toxique associé à certains d'entre eux (ex. Th et U), comme par l'intérêt économique que des éléments tels que La, Ce, Y, U et Th peuvent représenter. Ces deux aspects seront développés dans les chapitres suivantes (chap. 4 et 5).

Il convient préciser que pour la détermination de la composition chimique total du RB vénézuélien, nous avons choisi la méthode Fusion Na₂O₂ du fait son efficacité dans l'extraction des métaux totaux, notamment vis-à-vis des métaux lourds et plus particulièrement pour les REE en forte teneur (ce qui nous attendions en considérant le contenu de ces éléments dans la bauxite vénézuélienne). Les limites ou désavantages de cette méthode ont été d'une part l'impossibilité de la détermination de la teneur en sodium (ou l'oxyde Na₂O), mais également de la perte au feu (non reportée par le laboratoire) mais que nous estimons entre 10 à 15%.

3.3.4.3. Résultats de la composition minéralogique du RB vénézuélien (DRX)

Les analyses DRX sur le RB vénézuélien (fraction brute) ont mis en évidence la présence des suivantes phases minéralogiques (Figure3.4): gibbsite [Al(OH)₃], quartz (SiO₂), hématite (Fe₂O₃), goethite (α -FeOOH), anatase (TiO₂) et possiblement natrodavyne (3NaAlSiO₄·Na₂CO₃) une phase intermédiaire entre la cancrinite Na₆[Al₆Si₆O₂₄]·2[CaCO₃] et la sodalite Na₆[Al₆Si₆O₂₄]·[2NaOH, Na₂SO₄].



Figure 3.4.- Diffractogramme du RB vénézuélien, fraction brute (non neutralisée)

La prédominance de gibbsite est liée à l'abondance de ce minéral dans la bauxite d'origine (Espinoza and Melendez, 2012; Meyer et al., 2002). Il en est de même avec le quartz, un des minéraux le plus couramment retrouvé dans le matériau d'origine.

Une difficulté a été rencontrée dans la détermination des pics correspondant aux domaines angulaires 20=13,88 et 24,19 ceux-ci ne pouvant être clairement identifies ni avec la sodalite ni avec la cancrinite. Il s'agissait en fait d'un autre minéral, la natrodavyne. La présence de cet aluminosilicate de sodium dans les RB a déjà été signalé précédemment par d'autres auteurs (Gräfe et al., 2011; Liu et al., 2009). La formation de cette phase mixte entre la cancrinite et la sodalite, pendant le procédé Bayer, est rapportée pour des températures oscillant entre 135 et 175°C (Armstrong and Dann, 2000). La température de digestion de la bauxite vénézuélienne est voisine quant à elle de 140°C, ce qui est tout à fait en accord avec la présence de cette phase. En outre, il faut remarquer que la composition minéralogique du RB (fraction brute) ne change presque pas avec la granulométrie, ceci a été révélé par comparaison entre les 3 diffractogrammes (Annexe Tableau6.1) correspondants aux différentes fractions granulométriques ($<40\mu$ m, $40<F<125\mu$ m et $>125\mu$ m).

Tous les diffractogrammes obtenus présentent un bruit de fond (Annexe Fig.7.2), ceci possiblement dû différents facteurs tels que la fluorescence émise pour l'échantillon lors de l'utilisation de l'anticathode de cuivre, la présence d'oxydes de fer amorphes, ou de phases peu cristallisées. En conséquence, la quantification des phases solides identifiées n'a pas pu être realisée.

Le diffractograme de la fraction du RB neutralisé avec l'acide (Figure3.5) met en évidence l'effet du traitement (HCl 0,5N) au travers notamment de la diminution des pics correspondants à la natrodavyne (cercles rouges). On observe également une légère augmentation dans le signal du quartz, ce qui pourrait correspondre plutôt à un enrichissement relatif lors de la dissolution des phases solubles telles que la natrodavyne ou l'hematite.



Figure 3.5.- Diffractogramme du RB vénézuélien, fraction neutralisée avec l'acide (HCI 0,5N)

3.4. Synthèse et conclusion

La phase de caractérisation physico-chimique des déchets provenant d'activités industrielles, est une étape essentielle dans toute étude portant sur la gestion de ces matériaux, car elle conditionne de nombreux aspects économiques et techniques.

Dans le cas particulier des résidus de bauxite, l'étape de caractérisation se révèle encore plus déterminante, chaque usine de raffinage d'alumine au monde fonctionnant en effet dans un contexte unique, du fait notamment des caractéristiques de la bauxite d'origine.

Les différents essais de caractérisation physico-chimique mis en œuvre dans ce troisième chapitre ont permis de mettre en évidence certaines des spécificités du RB vénézuélien généré par l'usine CVG-Bauxilum. Les valeurs expérimentales obtenues ont été comparées avec celles prises comme référence au niveau mondiale (Tableau3.7)

		Résidu de bauxite Vénézuélien (non neutralisé)	Valeurs typiques ⁽¹⁾		
pH		12	9,7-12,8		
Surface spécifique (n	n ² .g ⁻¹⁻)	18,9	15-58		
Taille de particule moyenne (μm)		10,18	2-100		
	Fe ₂ O ₃	37	5-60		
	Al_2O_3	19	5-30		
Composition	SiO ₂	13	3-50		
chimique	TiO ₂	3	0,3-15		
(% en oxyde)	CaO	2	2-14		
	Na ₂ O	n/d	1-10		
	LOI	>10%	5-21		
Composition minér	alogique	gibbsite, quartz, hématite, goethite natrodavyne, anatase	hématite, goethite, gibbsite, boehmite, magnetite, calcite, dioxide de titanium, kaolinite, quartz, DSP (sod/canc/natro)		

Tableau	3.7	Résumé	des	caractéristiques	physico-chimiques	du	RB	vénézuélien
	(f	fraction no	on tra	litée)				

¹⁾ Evans and Norheim (2011), Gräfe et al. (2011) Méthode d'analyse comp. chim RB venezuelien: Fusion Na₂O₂, ICP-MS LOI : perte au feu, n/d: non déterminé

Le résidu vénézuélien initial (sans traitement) est ainsi un matériau fortement alcalin (pH 12), dont la minéralogie est majoritairement composée d'oxydes/hydroxydes de fer et d'aluminium du type gibbsite, hématite et goethite. Le quartz reste significativement présent dans le résidu, malgré l'étape de désilicatation à laquelle la bauxite a été soumise pendant le procédé Bayer.

D'un point de vue chimique, il est à noter que l'ordre d'abondance en éléments majeurs serait : Fe>Al>Si>Ti>Ca. De plus il y a un certain nombre de radioéléments tels que Th, U, La, Ce et Nd, présents dans ce matériaux en quantité significative et pouvant dès lors présenter un intérêt économique potentiel.

La classe granulométrique dominante dans le RB est celle comprise entre 20 et 2µm, c'est-à-dire, les limons. Il n'est pas possible d'établir une relation étroite entre la granulométrie et la surface spécifique du matériel, du fait d'un phénomène d'agrégation des particules les plus fines et aussi possiblement dû à l'hétérogénéité du matériau. Par contre, la surface spécifique du RB, est fortement liée au contenu en oxydes de fer.

En outre, des essais sur la caractérisation de la fraction neutralisée (par traitement acide) du RB vénézuélien ont également été réalisés. Les résultats du pH et le diffractogramme de DRX obtenu pour cette fraction montrent que le traitement élimine les composants alcalins et plus solubles du résidu. En plus, la neutralisation acide favorise l'augmentation de la surface spécifique ce qui pourrait être un aspect positif par exemple, dans le cas d'utilisation du RB dans l'adsorption des éléments polluants.

Finalement on voit que les informations apportées par la caractérisation physico-chimique des différentes fractions du matériel d'étude, nous donnent des pistes sur les possibles voies d'utilisation de ce matériel, ainsi que ses atouts et ces contraintes en tant que sous-produit industriel.

Le chapitre suivant sera dédié à l'étude du comportement chimique des métaux toxiques et radionucléides présents dans le résidu, dans le but de comprendre sa mobilité et son possible impact environnemental. Le dernier chapitre portera sur l'étude des options de valorisation de ce matériel dans le domaine de l'environnement.

Chapitre 4 Impact environnemental

4.1. Introduction

Le RB vénézuélien contient un certain nombre d'éléments traces potentiellement toxiques tels que Pb, Cd, V, Zn et As. De la même façon certaines terres rares (Y, Tb, Gd, Ce, Nd et La) ainsi que des radioéléments (Th et U) sont présents dans le résidu et en teneurs non négligeables. Ainsi, quel que soit l'élément, il importe de préciser dans quelle mesure sa présence et notamment sont comportement chimique, constitue ou non un risque pour l'environnement et pour les différents maillons de la chaîne trophique.

De plus, la compréhension du comportement chimique des RB est considérée comme un pré-requis dans l'étude de ces diverses possibilités d'utilisation (Carter et al., 2008). Le classement du résidu comme dangereux ou non dangereux est très important d'un point de vue économique du fait que cela conditionnera certaines des applications possibles.

Les dernières revues et comptes rendus issus des commissions d'étude sur les RB (Evans and Norheim, 2011; Gräfe et al., 2011; ICSOBA, 2011), parlent des lacunes ou des vides dans la recherche portant sur les aspects spéciation et comportement des éléments traces et des radionucléides dans les RB.

Les recommandations des dites publications, signalent que les caractéristiques physicochimiques du RB ne devraient pas être seulement identifiées, mais suivies et rapportées au cours du temps. Toute modification de ces caractéristiques devra être soigneusement évaluée afin de déterminer les impacts potentiels sur les pratiques existantes et/ou futures dans la gestion du RB.

En outre, il faut tenir en compte que si la suspension ou fraction liquide du résidu ou boue caustique est d'avance considérée comme nuisible, cela ne sera pas nécessairement le cas pour la fraction sèche de ce résidu, où sa nature (dangereuse ou non), doit être scientifiquement prouvée (ICSOBA, 2011).

Ce chapitre est consacré à l'identification de la nature (dangereuse ou non

dangereuse) de notre matériel. Pour ce faire, des essais d'extraction chimique en forme séquentielle ont été utilisées afin d'évaluer la biodisponibilité, la mobilité et la spéciation des éléments potentiellement toxiques ainsi que des terres rares et des radioéléments (NORMs) présents dans le solide. Des mesure de l'activité radioactive des certains radioéléments ont également été réalisées afin d'évaluer les risques potentiels liés à la radioactivité.

4.2. Rappel des notions importantes

La détermination des teneurs dites totales d'un polluant n'est pas un élément suffisant pour proposer un diagnostic de pollution dans la mesure où une partie de ces polluant peut se trouver sous une forme non accessible ou non disponible (précipitée, complexée, etc.). En effet, l'impact sur les écosystèmes naturels est lié à la mobilité, mais aussi à la biodisponibilité et à la toxicité des éléments, propriétés elles-mêmes dépendantes de la spéciation chimique des éléments.

La caractérisation du résidu de bauxite en vue de son stockage ou de son utilisation en tant que sous-produit, implique l'évaluation du comportement chimique des éléments polluants et possiblement radioactifs, présents dans ce matériau, ainsi que du risque de transfert des éléments vers le sol et les compartiments cibles (plantes, micro-organismes ou nappes phréatiques).

L'évaluation et la prévision de ce risque sont donc étroitement liées à l'étude et à la compréhension de différentes formes physico-chimiques des éléments, et notamment à la mobilité et la disponibilité de ces éléments dans l'environnement.

Avant de détailler précisément les méthodes d'extraction chimiques mises en place pour l'étude de la spéciation chimique, de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments toxiques, il semble nécessaire faire un bref rappel sur quelques termes et notions relatifs au sujet.

4.2.1. Éléments (en) traces, lourds et toxiques :

Un élément trace (ou en trace) est celui qui est présente dans un matériel naturel, tel que la lithosphère, à des concentrations inferieures à 0,1 %. Le terme «

éléments traces » inclut les métaux, les métalloïdes (élément semi-métallique tel que As, Si et B), les micro-éléments (certains sont indispensables au déroulement des processus biologiques, on parle d'oligo-élément) et les métaux lourds (Spark, 2002). D'après Duffus (2001) le terme métal lourd est difficile à définir car il existe divers définitions basées en terme de poids atomique, de numéro atomique ou de la masse volumique. La définition la plus ancienne, basée sur la «densité » a été précisée par Bjerrum (1936) qui classe les métaux lourds comme des métaux dont leur densité est supérieure à 7 g.cm⁻³. Cette valeur a changé au cours de temps et en fonction des divers auteurs ; l'intervalle se situant entre 3,5 et 7 g.cm⁻³.

Il faut savoir que l'expression métaux lourds a été aussi discutée du fait sa connotation péjorative et de son utilisation courante pour designer des éléments qui ne répondent pas à la définition (ex. le As n'est pas un métal mais un metalloïde). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation éléments en traces métalliques (ETM) ou éléments traces (Baize et al., 2002). Dans ce travail de thèse le terme éléments traces (ET) sera employée par la suite.

Métal toxique est un autre terme imprécis, puisque tous les éléments (compris le carbone) et leurs dérivés, sont toxiques en fonction de leurs teneurs (le plus souvent très fortes). Le degré de toxicité d'un élément varie grandement et dépend fortement de ses états d'oxydation, des espèces chimiques ainsi que d'organismes impliqués dans le système considéré (Duffus, 2001). Malgré la diversité des niveaux de toxicité rapporté, on peut affirmer que les métaux les plus toxiques pour les plantes supérieures et de certains micro-organismes sont principalement Hg, Cu, Ni, Pb, Co et Cd (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

4.2.2. Radionucléide

Dans la nature, la plupart des noyaux d'atomes sont stables. Cependant, certains atomes ont des noyaux instables, ce qui est dû à un excès soit de protons, soit de neutrons, ou encore à un excès des deux. Ils sont dits radioactifs et sont appelés radionucléides ou radio-isotopes (CEA, 2006).

La radiation est l'énergie qui est libérée sous forme de particules ou de rayons, au cours de la désintégration radioactive. La radioactivité se réfère à la désintégration spontanée d'un noyau atomique instable, donnant lieu à l'émission d'un rayonnement (IUPAC, 2006). Chaque occurrence d'une émission de particules de noyau ou d'énergie est désignée comme une désintégration. Il existent différents types de désintégration : alpha, bêta et les rayons gamma. Les rayons gamma sont les plus pénétrants des trois types de rayonnement énumérés ici. Il s'agit d'une onde électromagnétique comme la lumière visible ou les rayons X mais plus énergétique. Ce rayonnement suit souvent une désintégration alpha ou bêta. Ce type de rayonnement provoque de graves dommages aux organes internes (les rayons X tombent dans cette catégorie, mais ils sont moins pénétrants que les rayons gamma).

Un échantillon radioactif se caractérise par son activité qui est le nombre de désintégrations de noyaux radioactifs par seconde qui se produisent en son sein. L'unité d'activité (A) est le becquerel (Bq), 1 Bq = 1 désintégration par seconde. L'activité rapportée à la masse (Bq.Kg⁻¹ ou Bq.g⁻¹) est connue comme activité massique (AM), terme qui est plus souvent utilisé.

En outre, la radioactivité ne concerne que le noyau et non les électrons, les propriétés chimiques et donc, le comportement des isotopes radioactifs sont les mêmes que celles des isotopes stables (US EPA, 2012).

La présence significative des certains radionucléides (notamment Th232, U238 et Ra226) dans des RB provenant de différents sites dans le monde a été signalée par plusieurs auteurs (Cooper et al., 1995; Akinci and Artir, 2008; International Aluminium Institute, 2011). L'identification de radionucléides dans chaque RB ainsi que l'évaluation des risques associés à leur activité radioactive et à leur comportement chimique, doit être un facteur à considérer par rapport aux nombreuses options d'utilisation du matériel.

4.2.3. Spéciation chimique

Dans ce travail on va se référer à la spéciation chimique comme à la répartition d'un élément entre ses différents formes chimiques (ionique, complexé, adsorbé, etc.) dans les différents compartiments d'un système donné (solide ou liquide). Les méthodes chimiques de diagnostique couramment utilisées, ne permettent pas d'identifier les éléments jusqu'au niveau de l'espèce chimique mais

se limitent généralement à les compartimenter dans les principales phases du système (François, 2004 ; Lebourg, 1996 ; Spark, 2002).

Les principaux processus régissant les formes chimiques des éléments traces et influençant leur transport potentiel dans le système, sont les phénomènes d'adsorption/désorption, de précipitation/dissolution et de formation/ dissociation de complexes en solution. Ces processus sont régis par des lois d'équilibre fonction des conditions physico-chimiques du milieu.

4.2.4. Mobilité

La mobilité est définie comme l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment où il est retenu avec une certaine énergie dans un autre, où il est retenu avec une moindre énergie (Baize et al., 2002). On peut simplement définir la mobilité comme la capacité d'un élément à migrer d'un point à un autre, ou de passer d'une forme chimique à une autre. Le terme solubilité sera utilisé pour décrire proprement le passage de la phase solide à la phase soluble (François, 2004).

4.2.5. Biodisponibilité

La biodisponibilité est entendue comme la propriété d'une espèce chimique ou d'un élément présent dans un milieu donné (sol, déchet, etc.), d'être plus ou moins absorbé par les organismes vivants via la solution du sol. Lorsqu'il s'agit des plantes, on parlera de phytodisponibilité. Ainsi la biodisponibilité est relative à l'espèce chimique présente, à l'espèce et la variété de l'organisme vivant considéré et aux propriétés physicochimiques et microbiologiques du milieu (Baize et al., 2002).

Il est possible de relier entre eux les différents concepts définis. Ainsi, il est admis que la biodisponibilité et la mobilité d'un élément du sol dépendent de sa spéciation (Bruemmer et al., 1986). D'où l'importance de la spéciation pour expliquer et évaluer la mobilité, la biodisponibilité, la toxicité et le risque résultant de la présence des certains éléments en trace dans les RB.

4.2.6. Les extractions chimiques

L'extraction chimique est la méthode utilisée pour évaluer les aspects biodisponibilité, mobilité et spéciation, et consiste en la mise en solution aqueuse d'une fraction d'un ou de plusieurs éléments présents dans la phase solide. Dans l'extraction chimique il y a deux façons de procéder : on peut utiliser un seul réactif chimique pour faire l'extraction, dans ce qu'on appelle une extraction simple. En revanche, si plusieurs solutions d'extraction sont utilisées successivement sur un même aliquote de l'échantillon, on parle alors d'extraction séquentielle.

Dans l'extraction simple, la spéciation sera essentiellement fonctionnelle, on parle des éléments échangeables ou biodisponibles. L'extraction séquentielle, correspond à la répartition des éléments dans les différents compartiments du milieu, susceptibles de les fixer.

4.2.6.1. L'extraction séquentielle

L'utilisation de l'extraction séquentielle constitue le mode d'investigation le plus courant de la spéciation chimique des métaux. Le protocole établi par Tessier et al. (1979) et utilisé pour des échantillons provenant de sédiments, de sols, de composts et de boues d'épuration, est encore actuellement largement repris (aussi avec des modifications), même si des nombreux autres protocoles ont été proposés (Rao et al., 2007).

D'après Kabata et Pendias (2001) la plupart de ces protocoles sont basés sur le principe qui explique que les éléments traces d'un système (solide ou liquide), se présentant comme distribués dans les différents compartiments ou fractions, principalement :

- 1) solubles à l'eau (ex. en solutions de sol)
- 2) échangeables
- 3) liés aux matières organiques (MO)
- 4) liés aux oxyhydroxydes de Fer et Mn

- 5) liés aux carbonates
- 6) fraction résiduelle

Ces fractions peuvent varier de 3 à 7 selon le protocole. Leur noms désignent souvent le ou les composés mis en solution lors de l'étape d'extraction (ex. échangeables, résiduelle, etc.). Parfois cette nomenclature est remplacée par une équivalente, qui exprime la ou les conditions physicochimiques (ex. réductible, oxydable, acido-soluble, etc.) permettant la mise en solution d'une partie de l'échantillon (Leleyter, 2008).

Ainsi l'extraction séquentielle est sans doute un outil fondamental pour évaluer la mobilité et la disponibilité des métaux lourds et des autres éléments potentiellement toxiques présentes dans le RB, cette méthode présenta cependant de nombreuses limitations. Parmi elles, la non sélectivité des réactifs chimiques vis-à-vis des compartiments du milieu (sol, résidu, etc.) dont on voudrait quantifier le caractère fixateur; la redistribution ou réadsorption des éléments extraits dans les diverses fractions du milieu; les conditions expérimentales dans lesquelles le protocole peut être exécuté; la manque de matériaux de référence solides; la difficulté de validation des différentes méthodes et de l'évaluation de la précision (López Julián and Mandado Collado, 2002).

En dépit de ces problèmes méthodologiques, Sutherland et Tack (2003) ont souligné que les extractions séquentielles devraient toujours être appliquées en tenant pleinement compte leurs limites.

Étant donné que dans l'extraction séquentielle la comparabilité des résultats ne peut être atteinte que si des protocoles similaires sont appliqués, des efforts vers une normalisation ont été entamés ces dernières années. C'est ainsi que le Programme Mesure et Essais de la Commission des Communautés Européennes (ex-Bureau Communautaire de Références ou BCR) créa le protocole BCR d'extraction séquentielle en trois étapes (extractions), fondé sur les travaux précurseurs de Tessier et al. (1979).

Bien que ce protocole BCR soit actuellement un de plus utilisé (Sahuquillo et al., 1999; Rao et al., 2007; Janoš et al., 2010), des nombreux autres protocoles

fondés sur celui de Tessier permettent l'étude de la répartition des éléments, même dans des échantillons très alcalins, alors que le protocole de BCR n'est pas fonctionnel dans ces conditions (Scancar et al., 2001; Ghosh et al., 2011; Milačič et al., 2012).

4.3. Méthodologie:

4.3.1. Éléments chimiques étudiés :

Dans ce travail de thèse les cations qui font l'objet des analyses dans l'évaluation de l'impact environnemental du BR (spéciation, biodisponibilité et activité radioactive), ont été choisis pour leur intérêt en toxicologie ou pour leur potentiel économique (ex. extraction de terres rares).

Au cours de cette première partie, les éléments étudiés seront : Al, Fe, Zn, Pb, et V (métaux ou metalloïdes dits toxiques) ; Ce, Nd et La (lanthanides) ; Th et U (actinides). Cependant, le choix des éléments par analyse a varié selon l'objectif établi.

- L'analyse pour déterminer le contenu en radionucléides concerne les éléments : Th, U, Ra et K (où leur radionucléides les plus communs et d'occurrence naturelle sont Th232, U238, K40 et Ra226).

- Dans le cas de l'analyse de spéciation chimique les éléments considérés ont été : Fe, Al, Zn, Pb, V, Ce, Nd, La, Th et U.

- Pour l'analyse de biodisponibilité : Zn, Pb, V, Ce, Nd, La, Th, U, Al et Fe.

Notre intérêt envers les éléments majeurs Al et Fe, n'a pas été autre que d'avoir une approximation quantitative des proportions potentiellement biodisponibles, sachant qu'ils sont présents dans une très grande concentration (plus de 10.000 ppm) dans le RB, et notamment du fait des effets toxiques qui sont liés à ces grandes concentrations.

À savoir que pour l'interprétation de la mobilité et toxicité en fonction du calcul de la spéciation chimique et de la biodisponibilité, seule la concentration en

ion libre a été prise en compte.

4.3.2. Détermination du contenu en Radionucléides:

La quantification de la possible activité radioactive de certains actinides identifiés dans le RB vénézuélien, à de teneurs très importantes (443 mg.L-1 pour le Th et 23,4 mg.L-1 pour l'U) se révèle une nécessité impérieuse afin d'évaluer leur possible dangerosité. Ce paramètre doit absolument être pris en compte, dans la détermination de la nature dangereuse (ou pas) de chaque RB, notamment au moment d'évaluer leurs options de valorisation et de stockage.

Pour identifier et quantifier les isotopes plusieurs méthodes d'analyses sont disponibles selon le type d'émetteur (alpha, bêta, gamma, x), elles sont principalement la spectrométrie gamma, la spectrométrie alpha, la scintillation liquide, le comptage global alpha-bêta, la spectrométrie de masse, etc. Le choix de la méthode doit se faire en prenant en compte des aspects tels que l'objectif de l'analyse, le type de la matrice d'échantillon, les radionucléides à déterminer, la teneur estimée en cet élément et les coûts (IAEA, 2010).

La spectrométrie gamma est une méthode non destructive et utile, qui permet la détermination simultanée de nombreux radionucléides dans un échantillon global. Au contraire de la spectrométrie alpha, la méthode gamma n'a pas besoin de séparation radiochimique préalable.

Le principe de la méthode gamma consiste d'un rayonnement gamma qui provoque des ionisations quand il traverse l'échantillon (matière). Lorsqu'un voltage est appliqué à un détecteur semi-conducteur, ces ionisations sont détectées comme des impulsions électriques. La hauteur des impulsions dépend de l'énergie du rayonnement gamma. En établissant une discrimination entre les hauteurs des impulsions on obtient un spectre de rayonnement gamma composé de « pics » dont la position est caractéristique d'un radionucléide. Il est ainsi possible d'identifier et de doser chaque élément.

La spectrométrie gamma a été utilisé dans plusieurs travaux précédents portant sur le dosage de radionucléides dans le RB (Cooper et al., 1995; Akinci and Artir, 2008; Ruyters et al., 2011). Dans ce travail de thèse, nous avons également utilisé cette méthode pour le dosage des radionucléides Th232, U238, K40 et Ra226.

Pour ce faire, une masse de 1000 g de la fraction du RB vénézuélien sans traitement préalable a été envoyé au laboratoire National Henri Becquerel, qui dispose des spectromètres conventionnels, à base de semi-conducteur généralement au germanium "hyperpur" (GeHP), de type coaxial, pour les mesures courantes des énergies de 20 keV à 2 MeV (photons gamma). Le détecteur est inclus dans une cellule en plomb, doublée de cuivre et de cadmium afin de le protéger contre le rayonnement parasite externe (rayonnement cosmique, puis photons de fluorescence).

4.3.3. Spéciation : Extractions chimiques séquentielles

Dans le but d'évaluer la mobilité des éléments Zn, Pb, V, Al, Ce, Nd, La, Th et U présents dans le RB vénézuélien, des extractions séquentielles sur la phase solide ont été réalisées sur une série d'échantillons provenant de la fraction du résidu neutralisée et non neutralisée (tamisé à <40 μ m). Les analyses ont été triplées pour vérifier leur reproductibilité.

En considérant la forte alcalinité qui caractérise au RB vénézuélien (pH 12), le protocole d'extraction séquentielle de Tessier et al. (1979), a été mis en place dans un premier temps. Ensuite, c'est le protocole proposé par Leleyter et Probst (1999) qui a été utilisé, car il présentait des spécificités s'adaptant mieux aux objectifs de la spéciation et notamment aux caractéristiques de notre matériel, telle que sa forte teneur en oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi que la présence des certaines terres rares et des actinides (Th et U).

Une description des protocoles d'extraction utilisés pour la mise en œuvre de la spéciation chimique est présentée ci-après.

- Protocole de Tessier et al. (1979) : référence fondamental dans la spéciation chimique, ce protocole différencie 5 fractions suivant que les éléments proviennent des compartiments échangeable, acido-soluble ou liés aux carbonates, réductibles ou liés aux oxyhydroxydes de Fe et Mn, oxydables ou liés à la matière organique et résiduel. Les différentes étapes de ce protocole sont résumées dans le tableau suivant :

Fraction	Solution d'extraction	temps de réaction	température
Echangeable	$16 \text{ mL MgCl}_2 1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7	1h	25°C
Lié aux carbonates	16 mL NaOAc/HOAc 1 mol.L ⁻¹ , pH 5	5h	25°C
Lié aux oxydes Fe-Mn	40 mL NH ₂ OH.HCl 0,04 mol.L ⁻¹ / 25% HOAc, pH 2	6h	96°C
Lié à la MO	$6 \text{ mL HNO}_3 0,02 \text{ mol.L}^{-1}+10 \text{ mL H}_2 0_2$	2h	85°C
	30% 6 mL H ₂ O ₂ 30% m/v	3h	85°C
	10 mL NH ₄ Oac 3,2 mol.L ⁻¹ / HNO ₃ 20%	30min	25°C
Résiduel	Digestion eau régale (HNO ₃ + HCl)	16h	reflux (2h)

Tableau 4.1.- Protocole d'extraction séquentielle selon Tessier et al. (1979)

Les volumes des réactifs ont étés adaptés à la mase d'échantillon utilisé, soit 2 g. Entre chaque étape d'extraction les échantillons ont étés centrifugés.

- Le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst (1999) basé sur les principes des protocoles classiques, compte 7 étapes d'extraction (soluble à l'eau, échangeable, lié aux carbonates ou acido-soluble, lié aux oxyhydroxydes Fe-Mn ou réductible et lié à la MO ou oxydable). Ce protocole a été développé et validé lors d'un travail qui avait par but d'établir une nouvelle méthode efficace et sélective pour la spéciation des éléments traces sur la phase solide. Notamment la spéciation des cations (certains métaux et metalloïdes), ainsi que des REE, lanthanides et actinides (Th et U), contenus dans des échantillons de sédiments de rivières et de fleuves.

Le protocole Leleyter et Probst présente notamment comme particularité une très bonne efficacité vis-à-vis l'extraction des oxyhydroxydes ou fraction réductible. En fait, le protocole a été adapté dans le but d'avoir une réduction optimale de la fraction réductible. Pour ce faire, l'extraction est divisée en trois étapes: lié aux oxyhydroxydes de Mn, liés aux phases amorphes de Fe et lié aux phases cristallines de Fe. Ceci représentait sans doute un atout important dans nos expériences, vis-à-vis des caractéristiques du matériel étudié (majoritairement constitué d'oxyhydroxydes de Fe et Al).

Le description détaillée du protocole d'extraction séquentielle, Leleyter et

Probst (1999) est détaillée ci-après. Établi originalement pour 1g de solide, il a été adapté dans ce travail à 2g de RB sec (dans son état neutralisé uniquement). Le rapport liquide/solide utilisé pour toutes les étapes, sauf les deux dernières (3.3 et 4), a été de 1/10. Ce ratio a en effet été mentionné comme optimal par Milačič et al. (2012) lors des études de spéciation sur des échantillons de RB provenant de Ajka (Hongrie).

1. Fraction des cations échangeables :

L'échantillon est mélangé avec 10 mL de la solution $Mg(NO_3)_2$ 1M à pH 5 pendant 2 heures avec agitation magnétique (barreau magnétique) à 20°C. Puis la solution est filtrée et le résidu rincé avec 10 mL d'eau MQ. L'ajout de 10 mL de la solution $Mg(NO_3)_2$ est nécessaire pour désorber tous les cations échangeables. Une fois que la solution ajoutée est perchlorée, le résidu est à nouveau rincé avec 10 mL d'eau. Après l'extraction, le lessivât est stocké au réfrigérateur et le résidu est séché à 40°C.

2. Fraction Acide-soluble :

Le résidu de la fraction précédente est mélangé avec 20 mL de la solution NaOAc 1M ajustée à pH 4,5 avec HOAc. La solution est agitée pendant 5 heures à 20°C, puis la solution est filtrée et le résidu est rincé avec 20 mL d'eau MQ. Après l'extraction, le lessivât est stocké au réfrigérateur et le résidu est séché à 40°C.

3. Fraction réductible oxyhydroxydes de Fe-Mn :

3.1. Réduction des oxydes de manganèse : Le résidu de la fraction précédente est mélangé avec 20 mL de la solution $NH_2OHCl 0,1M$. La réaction dure environ 30 minutes (jusqu'à ce que l'effervescence cesse) avec une agitation magnétique constante. Puis la solution est filtrée et le résidu est rincé avec 20 mL d'eau MQ. Après l'extraction, le lessivât est stocké au réfrigérateur et le résidu est séché à 40°C.

3.2. Destruction des oxydes de fer amorphes : La phase précédente est mélangée avec 20 mL de $0,2M (NH_4)_2C_2O_4$ - $0,2M H_2C_2O_4$ au pH 3 pendant 4 heures avec une agitation magnétique continue, en absence de lumière (car la lumière est un catalyseur de l'oxydation). Puis la solution est filtrée et le résidu est rincé avec
20 mL d'eau MQ.

3.3 Solubilisation des oxydes de fer cristallins : La phase précédente est mélangée avec *200 mL de 0,2M (NH₄)₂C₂O₄- 0,2M H₂C₂O₄ – 0,1M C₆H₈O₆ pendant 30 minutes avec agitation magnétique et chauffage (85°C). Une fois refroidie, la solution est filtrée et le résidu est rincé avec 20 mL d'eau MQ.

* volume ajusté lors des plusieurs essais.

4. Fraction Oxydable :

Le résidu de la fraction précédente est mélangé avec 6 mL de HNO_3 0,02M et 16 mL de H_2O_2 35%. La solution est maintenue à 85°C pendant 5 heures sous agitation magnétique constante. Après refroidissement, on ajoute 10 mL de NH_4OAc 3,2 M dans HNO_3 20% (v/v) et on dilue l'échantillon dans 30 mL d'eau MQ et l'agite pendante 30 minutes. Puis la solution est filtrée et le résidu est rincé avec 10 mL d'eau MQ. Après l'extraction, le lessivât est stocké au réfrigérateur et le résidu est séché à 40°C.

Le protocole ne prévoit pas la « fraction résiduelle » extrait communément à la fin de la séquence au travers des attaques acides, et utilisé pour vérifier la perte d'échantillon lors de l'extraction. Par contre, si l'idée est de faire un bilan massique, c'est à dire, pouvoir exprimer la quantité d'élément lessivé en fonction de la quantité initiale de cet élément dans l'échantillon, la fusion alcaline est la technique suggérée par les auteurs. Dans le chapitre 3 (section 3.3.4) de ce travail de thèse nous présentons les teneurs total des éléments contenus dans le RB vénézuélien, déterminés par fusion alcaline.

Il faut remarquer que dans ce protocole la centrifugation comme moyen de séparation des phases solide et liquide était fortement déconseillée. En fait, la grande vitesse appliquée pendant la centrifugation (notamment à grande vitesse) entraînera l'accumulation de l'échantillon au fond du tube, réduisant ainsi la surface de contact avec l'extractant et donc l'efficacité de l'extraction. En conséquence, la filtration est préfère à la centrifugation (Leleyter and Probst., 1999; Tessier et al., 1979).

Nous avons décidé de mener la séparation des phases liquide et solide à

l'aide d'un système d'entonnoir de type Buchner (papier filtre Millipore 0,45µm 47mm) connecté à une pompe à vide, pour faciliter l'évacuation de l'eau ou de la solution contenue dans l'échantillon.

Le protocole est complété par le dosage des éléments extrait à chaque étape, par ICP-MS. Le dosage des solutions blanc (contenant que les réactifs) a été également fait. Ces analyses on été réalisé par le laboratoire ACTLABS, Canada.

4.3.4. Biodisponibilité : méthode PBASE

Un étude portant sur la caractérisation d'un résidu industriel, tel que le RB vénézuélien, au profit de leur gestion rationnelle – on entend par gestion des déchets, leur réutilisation comme matière première, les opérations de collecte, acheminement, décharge, stockage et traitement (Koller, 2009) - doit disposer des données précises sur la quantité des éléments traces contenus dans le résidu, susceptibles d'être prélevées par les micro-organismes et les racines des plantes, ou d'être transférés dans les eaux souterraines (biodisponibilité).

Pour attendre cet objectif, nous avons choisi la méthode PBASE « Potentially BioAvailable Sequential Extraction » basé sur la solubilité des métaux et utilisé pour estimer la biodisponibilité des métaux lourds dans des sols contaminés (Basta and Gradwohl, 2000; Almendras et al., 2009; Garau et al., 2011) et aussi dans le RB (Santona et al., 2006). C'est une méthode de fractionnement chimique très simple et peu coûteuse, avec 4 étapes d'extraction.

Le principe de l'extraction séquentielle PBASE consiste à soumettre l'échantillon à des réactifs ayant des forces d'extraction de plus en plus importantes. Les éléments extraits au début de la séquence seront plus solubles et plus potentiellement biodisponibles que ceux extraits par des solvants plus agressifs tels que l'acide éthylène diaminotétraacétique (EDTA), utilisé dans la dernière étape.

Pour cette partie des expériences nous avons travaillé avec les fractions neutralisée (pH 7) et non neutralisée du RB vénézuélien (toutes tamisées à un seuil <40 μ m), ceci dans le but de comparer l'influence du pH de l'échantillon vis-à-vis de l'extraction.

Le rapport solide/liquide utilisé dans chacune des étapes de l'extraction est égal à 20. La masse initiale est de 1g de RB sec et 20mL de réactif. Les analyses on étés faites en triplicata.

Nous avons mis en place une version légèrement modifiée du protocole PBASE original (Basta and Gradwohl, 2000) tel qu'il a déjà été fait dans des travaux précédents (Santona et al., 2006; Garau et al., 2011), avec l'utilisation de seulement 3 réactifs/étapes d'extraction.

La première extraction est faite avec de l'eau déionisée (pH 6,5), réactif simulant bien les conditions naturelles. Le temps d'agitation pour cette fraction est de 2h (agitation type va et vient à 102 tr.min⁻¹) à température ambiance (\pm 22°C). Ensuite un sel neutre, le NaNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹ est utilisé pour extraire les cations adsorbés (échangeables) sur de sites à charge fixé (MO et oxydes), l'agitation est faite pendant 16h à température ambiance. La dernière étape utilise l'EDTA à 0,05 mol.L⁻¹, ce complexant organique permet de mettre en solution les éléments échangeables, ceux complexés principalement par la MO et ceux fixés sur les hydroxydes (de Fe, Mn et Al) du solide, et susceptibles d'être eux-mêmes mis en solution. Le temps d'agitation est de 6h à température ambiante.

Entre chaque étape d'extraction, une centrifugation à 3000 tr.min⁻¹ pendant 15 min. suivi de la filtration à 0,45µm (filtres millipore), permet retirer de la solution les particules et les colloïdes présents dans le surnageant obtenu après centrifugation. Cette solution surnageante est ensuite acidifié en attendant le dosage des éléments traces par ICP-MS.

4.4. Résultats

4.4.1. Contenu en Radionucléides : évaluation du risque environnemental

Les résultats du dosage des radionucléides naturels a longue vie ²³²Th, ²³⁸U, ⁴⁰K et ²²⁶Ra, par spectrométrie gamma, contenus dans le RB vénézuélien, montrent une concentration du radioisotope ²³²Th (1290 ± 70 Bq.Kg⁻¹) assez importante par rapport aux autres radioisotopes dosés, et aussi par rapport aux valeurs de références rapportées de ²³²Th pour des RB issus de différentes usines au monde (Tableau 4.2). A la différence du thorium, l'activité du ²³⁸U (430 ± 60 Bq.Kg⁻¹), deuxième des radionucléides le plus abondant dans l'échantillon analysé, reste dans l'intervalle typique des valeurs de référence rapportées pour cet élément. En effet, l'intervalle des valeurs de activité massique typique pour ²³⁸U va de 80 à 340 Bq.Kg⁻¹, et de 70 à 700 Bq.Kg⁻¹ pour le ²³²Th. Les RB avec des concentrations ²³²Th dépassant les 1000 Bq.Kg⁻¹ sont considérés comme des cas isolés (International Aluminium Institute, 2011).

Pays/usine	Th-232 (Bq.Kg ⁻¹)	U-238 (Bq.Kg ⁻¹)	K-40 (Bq.Kg ⁻¹)	Ra-226 (Bq.Kg ⁻¹)	Référence
Venezuela/ CVG bauxilum	1290 ± 70	430 ± 60	340 ± 60	120 ± 30	Ce travail
Australie (Ouest)	n.r	400 ± 20	350 ± 20	310 ± 20	Cooper et al., 1995
Australie	1129	n.r	30	326	Beretka et Matthew, 1985
Hongrie/Ajka	550	640	250	n.r	Ruyters et al., 2011
Turquie/ ETI Seydişehir	539 ± 18	218±9	112±7	210±6	Akinci et Atir, 2008

Tableau 4.2.- Activités radioactives des éléments Th²³², U^{238,} K⁴⁰ et Ra²²⁶ (Bq.Kg⁻¹), contenus dans le RB vénézuélien. Comparaison avec des valeurs références rapportés par différents auteurs.

Analyses réalisés par spectrométrie gamma

En outre, les teneurs totales en éléments Th (443 mg.kg-1) et U (23,4 mg.kg-1), dans le RB vénézuélien seront aussi des valeurs considérées comme élevées lorsque l'on compare aux valeurs rapportées pour ces mêmes éléments par Akinci and Artir (2008) et Gräfe et al. (2011).

Cependant, selon les 5 catégories des déchets radioactifs établi par l'Andra¹, le RB vénézuélien serait classé comme un déchet de très faible activité (TFA) du fait que son niveau de radioactivité est inférieur à 100 becquerels par gramme soit

^{1.} Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (en France)

100.000 Bq.Kg-1 (Andra-Rapport de synthèse, 2012). Le RB devrait être considéré également comme un déchet à radioactivité naturelle renforcée (RNR), c'est à dire, généré par la transformation de matières premières contenant naturellement des radionucléides (bauxite) mais qui ne sont pas utilisés pour leurs propriétés radioactives. Ces radionucléides peuvent se retrouver concentrés dans les matériaux ou les déchets, à l'issue de procédés de transformation, nécessitant une gestion particulière (Andra-Rapport de synthèse, 2012).

Du fait du très faible niveau de radioactivité des déchets RNR/TFA, la plupart des pays les considèrent comme des déchets « conventionnels » et les traitent comme tels. La France et l'Espagne cependant font parties des rares pays qui ont décidé de les prendre en charge de manière spécifique. En France la règlementation prévoit l'acceptation des déchets RNR de type TFA, dans des centres de stockage de déchets conventionnels connus comme des installations de stockage des déchets (ISD). Inspirés dans son principe aux installations de stockage pour les déchets dangereux de l'industrie chimique. Il faut savoir que l'acceptation de ces résidus dans ce type centre de stockage est conditionnée entre autres, à une étude d'impact spécifique pour le risque radiologique.

Au Venezuela, la règlementation sur la gestion des matériaux radioactives n'a pas été actualisée depuis 1992. D'après ce document portant sur les normes techniques et procédés pour la gestion de ces matériaux (décret 2210 du 23 avril 1992), les radionucléides ²³²Th et ²³⁸U sont considérés comme de faible activité et toxicité (limite maximale fixée à 4 MBq). Le ²²⁶Ra par contre, est considéré comme très toxique avec 4 KBq comme valeur limite d'activité maximale, au dessous de cette valeur les matériaux contenant ce radionucléide n'ont pas besoin d'autorisation pour leur gestion.

En tout cas, autant dans la réglementation française comme dans la vénézuélienne des études sur l'impact radiologique associé à l'élimination des déchets radioactifs sont requis.

113

4.4.2. Étude du comportement chimique du résidu : mobilité des métaux toxiques et radionucléides associés

Il faut rappeler que ce fut le protocole proposé par Tessier et al. (1979) que nous avons testé dans un premier temps, pour étudier la spéciation d'un nombre réduit de métaux toxiques sur deux groupes différents d'échantillons de RB, dont ceux neutralisés à l'acide (pH 4,5) et ceux non neutralisés (pH 11). Ensuite, nous avons décidé d'utiliser un autre protocole (celui de Leleyter and Probst, 1999) qui semblait plus performant et mieux adapté aux nouveaux objectifs établis. Cette fois-ci incluant un nombre plus important d'éléments traces, notamment des terres rares et des radionucléides.

Les résultats obtenus, seront présentés par la suite dans le même ordre chronologique.

En vue des différences dans certains des réactifs utilisés, et notamment des rapports L/S pour chaque protocole, voir étape d'extraction, les comparaisons des donnés entre les deux méthodes (Tessier et Leleyter-Probst) ne sont pas envisageables. Ceci nous rappelle une des limitations de la spéciation chimique au travers des extractions séquentielles. En tout cas des informations utiles ont étés tirés de cette première méthode appliquée.

4.4.2.1. Spéciation des métaux toxiques (suivant le protocole Tessier et al., 1979)

Les résultats de la spéciation obtenue suivant le protocole de Tessier (Fig 4.1) ont été reportés comme la répartition des éléments Pb, Zn et Al par rapport à la somme des quantités mobilisés (et pas à la teneur totale dans le solide).

Ces résultats révèlent que les compartiments les plus importants, ceux où la plupart des éléments sont associés, sont d'abord les oxydes de Fe, suivis des carbonates. Dans un sens plus général on parlera dans cette partie, des fractions mobiles pour se référer à l'ensemble des échangeables et des carbonates.



Figure 4.1.- Variation de la répartition des éléments Pb, Zn et Al (en %) dans les différentes fractions extraites en fonction du pH initial de l'échantillon étudié (RB non neutralisé pHi 11 ; RB neutralisé pHi 4,5). Résultats en appliquant le protocole Tessier et al. (1979) modifié.

Compte tenu de la différence si marquée entre les pH des échantillons neutralisés et non neutralisés (respectivement 4,5 et 11), il était intéressant d'étudier les variations dans la distribution élémentaire en fonction de ce paramètre. C'est pour cette raison, que nous avons décidé de diriger la discussion des résultats de cette partie en ce sens.

D'après la Figure4.1 on voit que les proportions d'éléments (Pb, Zn et Al) liés aux carbonates, dans l'échantillon préalablement neutralisé à l'acide, ont diminué par rapport à ceux dans l'échantillon non traité. Ceci semble cohérent avec le fait que lors du traitement acide de l'échantillon, quasiment toutes les phases carbonates présentes sont éliminées. En fait, on s'attendait à trouver une diminution encore plus importante de cette fraction dans le solide neutralisé (la présence d'un artéfact n'est pas écarté).

Même si les quantités des éléments liés aux carbonates semblent avoir diminué, la tendance dans la distribution parmi les différentes fractions n'a pas beaucoup changé. En effet, à l'exception de l'aluminium, il semblerait que cette distribution est relativement proportionnelle à celle déterminée pour les échantillons non traités.

Du fait des conditions acides du milieu (pHs entre 4 et 7), l'aluminium semblerait moins lié aux fractions mobiles (carbonatés), mais préférentiellement à

la fraction des oxydes de Fe, voir les fractions résiduelles. En effet, le rendement de l'extraction séquentielle pour cet élément, autrement dit, la quantité total d'aluminium extrait par rapport à sa teneur initiale dans le solide a diminué de 7% dans les expériences en milieu acide.

La diminution dans le pourcentage d'extractabilité de l'aluminium pourrait être attribuable à des phénomènes de refixation, où par exemple une proportion des cations est soustraite de la solution par un réactif donné, ensuite se refixant sur d'autres sites (Sparks, 2002).

Il est probable que la dissolution des phases carbonatés porteuses (au moment de la neutralisation) ait entrainé une augmentation de la concentration de cet élément en solution, du fait notamment de la faible solubilité de l'espèce Al⁺³ aux intervalles de pH compris entre 4,7 et 7,5 (Kabata-Pendias, 2001 ; Sparks, 2002). Ceci pourrait être l'un des facteurs responsables des phénomènes de refixation (précipitation, adsorption, complexation...) de cet élément envers des sites des autres compartiments (notamment les oxyhydroxydes).

4.4.2.2. Spéciation des métaux toxiques (suivant le protocole Leleyter et Probst, 1998):

Le deuxième volet des résultats sur la spéciation chimique des métaux et metalloïdes toxiques, inclut le fer et le vanadium. Ce dernier, est présent dans le RB vénézuélien à des concentrations relativement élevés (87 à 134 mg.Kg⁻¹) d'après les valeurs de référence (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Burke et al., 2012).

Tous les essais de cette deuxième partie ont été faits seulement sur des échantillons neutralisés du RB vénézuélien (pH 4,5). Plusieurs considérations ont été prises en compte pour ce choix. Premièrement, la spéciation chimique sur le RB traité sera plus intéressante d'un point de vue de l'évaluation des options de valorisation du résidu. En effet, plusieurs des applications requièrent du matériel préalablement neutralisé.

Deuxièmement, dans le chapitre suivant, notre étude évaluant les options de valorisation du matériel, seront focalisés sur des cas d'environnements fortement acides (drainage acide minier). Enfin, les résultats discutés dans le point précédent, sur la spéciation dans les deux fractions des échantillons de RB (neutralisée et non neutralisée), révèlent qu'il n'y aurait pas de variations significatives dans la répartition des éléments traces dans les différents compartiments du solide, au regard du pH.

Les données brutes obtenues de ces extractions séquentielles, d'abord reportées en concentration en solution (μ g.L⁻¹), ont été traitées (prise en compte des blancs, des rapports L/S, etc.) et les concentrations correspondant à chaque élément, rapportées à leur teneur totale dans le solide, obtenue préalablement par fusion alcaline. Ces valeurs de quantité extraite par fraction (étape d'extraction) ont été exprimées en pourcentages. Seules les moyennes des résultats de chacune des fractions sont présentées (en %). Le détail des données (valeurs des extraits en mg.L⁻¹ et coefficient de variance % CV) est reporté dans la section annexes Tableau6.2 et Tableau6.3.

La distribution des éléments dans chaque fraction ainsi que leur quantité extraite par rapport à la teneur total dans le solide, est très variable.

Dans le cas des éléments Al et Fe, représentant les composants majeurs du RB, la spéciation révèle qu'ils sont localisés très majoritairement dans la fraction oxydes de fer cristallines, et minoritairement dans la fraction des amorphes de Fe (Fig 4.2). Par contre, Al est partiellement présent dans la fraction liée aux carbonates (acido-soluble), considérée comme relativement mobile.

Les pourcentages d'éléments extraits ou rendement de l'extraction, ont été très faibles pour les deux éléments (3% pour Al et 1% pour Fe), ceci malgré la spécificité du protocole dans l'extraction de la fraction réductible (oxyhydroxydes Fe). Des autres auteurs tels que Ghosh et al. (2011) ont également reportés de faibles pourcentages d'extraction (d'environ 10% pour Al et 1% pour Fe) pour des échantillons de RB.



Figure 4.2.- Spéciation chimique des éléments Al et Fe contenus dans le RB neutralisé. Distribution élémentaire parmi les fractions échangeable, carbonates, oxydes Mn, amorphes Fe et oxyde Fe cristallisés. Le % total extrait par rapport à la teneur total dans le solide, est représenté par la somme de chacun des fractions extraites. Résultats obtenus en utilisant le protocole Leleyter et Probst (1999).

En fait, la solubilité et réductibilité d'un oxyhydroxyde de Fe est déterminée par sa stabilité thermodynamique. L'hématite (Fe_2O_3), un des composants principaux du RB, est parmi les oxyhydroxydes de fer, celui le plus stable et possiblement le moins facilement réductible.

Le problème lié à l'efficacité de l'extraction a été détecté à l'œil nu, dès les premiers essais lorsque l'extrait correspondait à la fraction oxydes cristallins présentait en effet une couleur marron foncée. D'après les auteurs du protocole, il s'agit de la saturation de la solution du fait d'une forte teneur en oxydes de fer.

La solution au problème était en théorie, de modifier le rapport L/S, soit en augmentant le volume de l'extrait soit en réduisant la masse de solide. Nous avons décidé pour la suite d'augmenter le volume du réactif, et lors de plusieurs essais, le volume a été augmenté dans un facteur de 10 (jusqu'à obtenir un extrait jaune voir incolore).

Compte tenu des résultats (très faible pourcentage d'extraction), nous suggérons des essais complémentaires sous forme d'extraction simples pour cette fraction, afin de établir un rapport L/S optimal pour assurer l'efficacité de l'extraction. Cependant, si bien les pourcentages d'extraction pour Al et Fe ont été estimés comme faibles par rapport à leur teneur total dans le solide, les concentrations solubles et peut-être biodisponibles, seront au contraire très importantes compte tenu des fortes concentrations auxquelles ces éléments sont présents dans le RB.

Par exemple, l'aluminium lié à la fraction carbonates, représente seulement 0,2% du contenu total extrait du le solide. Cependant, ce pourcentage équivaut à 189 mg.Kg⁻¹ d'aluminium plus et moins facilement extractible. Le risque de toxicité associé à cet élément ne devrait donc pas être écarté.

En outre, il faut remarquer que la fraction correspondant à la matière organique (oxydable) a été supprimée. Il est en effet ressorti des premiers essais des résultats aberrants, du fait de quelques artéfacts générés possiblement lors de la dernière étape de destruction des oxydes.

La spéciation pour le groupe des métaux *V, Pb et Zn* (Fig 4.3) montre une distribution très similaire pour les trois éléments. Ils sont localisés majoritairement dans le compartiment des oxydes cristallins et dans une très moindre proportion dans les amorphes. L'extractibilité, globalement inférieure à 20% de la concentration totale, est sans doute liée à l'affinité des métaux pour ces compartiments du RB.



Figure 4.3.- Spéciation chimique des éléments V, Zn et Pb contenus dans le RB neutralisé. Distribution élémentaire parmi les fractions échangeable, carbonates, oxydes de Mn, amorphes de Fe et oxyde de Fe cristallisés. Le % total extrait par rapport à la teneur total dans le solide, est représenté par la somme de chacun des fractions extraites. Résultats obtenus en appliquant le protocole Leleyter et Probst (1999).

Le zinc connu pour être très mobile, est le seul élément à être présent dans toutes les fractions, et le plus extrait de tous par l'ensemble des réactifs (17% contre 13% pour Pb et 7% pour V). On le trouve en moindre proportion dans la fraction carbonatée que dans l'échangeable (0,5% contre 0,7%). Un comportement similaire est rencontré dans les sols (Lebourg, 1996) où le Zn est souvent présent sous sa forme chimique Zn^{2+} (pH<6).

Le plomb est un élément généralement peu mobile ce qui expliquerait qu'il soit relativement peu extrait. Dans cette distribution il n'est quasiment pas présent dans les fractions échangeable et carbonatées (moins de 0,1%).

Dans le milieu sol, ce polluant métallique est très peu mobile dans des conditions basiques (pH>7) et légèrement plus mobile au milieu acide (Juste et al. 1995). On le trouve sous forme libre (Pb²⁺) pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 4,5.

Les caractéristiques géochimiques du vanadium sont fortement dépendantes de son état d'oxydation (de +2 à +5) et de l'acidité du milieu. Le vanadium est connu pour former des complexes dans les surfaces des oxyhydroxydes de Fe. À pH acide, V^{3+} devient insoluble formant notamment des hydroxydes (Kabata-Pendias, 2001). On voit que ces caractéristiques sont en complète cohérence avec la distribution trouvée dans cette spéciation, où le vanadium sera exclusivement associé à la fraction moins soluble et mobile (oxyhydroxydes).

4.4.2.3. Spéciation chimique des radioéléments Th et U: mobilité des radionucléides.

L'évaluation des risques de toxicité associés aux radioéléments doit porter sur les aspects radiologiques (radiotoxicité) mais aussi sur ceux radiochimiques (chimiotoxicité). Dans ce sens, des études sur la spéciation chimique des radioéléments donnent des informations permettant d'avoir une estimation des transferts des radioéléments dans l'environnement.

Il est admis les analogies entre les isotopes stables et radioactifs d'un élément (Garnier-Laplace et al., 2001), il convient toutefois de préciser que pour

les éléments existant à l'état naturel, la forme chimique et le milieu d'émission des rejets anthropiques sont susceptibles d'impliquer des voies et processus de transfert autres que ceux identifiés pour l'élément stable naturel.

Dans la section 4.4.1 du présent chapitre, la présence en quantité relativement significative des radionucléides ²³²Th, ²³⁸U dans le RB vénézuélien a été mentionnée. Des aspects principalement liés à l'activité radiologique du matériel ont été discutés dans cette section.

La discussion va être à présent orientée sur l'aspect chimiotoxicité associé à la présence de Th et U, ceci dans un sens général, c'est-à-dire, au travers de la spéciation chimique de ces deux radioéléments (pas de tests biologiques). La spéciation a été faite toujours suivant le protocole de Leleyter et Probst (1999).

D'après la Fig 4.4 les éléments Th et U reflètent des distributions chimiques légèrement différentes, ainsi l'uranium sera distribué plus et moins uniformément entre les fractions réductibles (oxydes de fer cristallines et amorphes) et la fraction acido-soluble ou liée aux carbonatés. La différence du comportement géochimique entre ces deux actinides, reflète la plus grande solubilité de l'uranium vis-à-vis du thorium (Martinez-Aguirre et al., 1995; Leleyter and Probst, 1999).



Figure 4.4.- Spéciation chimique des éléments Th et U contenus dans le RB neutralisé. Distribution élémentaire parmi les fractions échangeable, carbonates, oxydes Mn, amorphes Fe et oxyde Fe cristallisés. Le % total extrait par rapport à la teneur total dans le solide, est représenté par la somme de chacun des fractions extraites. Résultats obtenus en utilisant le protocole Leleyter et Probst (1999).

L'uranium n'existe pas en solution sous la forme U^{6+} mais sous forme d'oxycation uranyle (UO_2^{2+}) et cela quelle que soit la valeur du pH. En conditions oxydantes et acides, l'uranyle sera la forme la plus stable mais aussi la plus mobile. Il se complexe facilement avec les hydroxydes, les carbonates ou les ions chlorures ou enrichit la fraction colloïdale (Garnier-Laplace et al., 2001).

Ces composés, plus ou moins solubles, ainsi que les oxyhydroxydes de fer déterminent pour une grande part la mobilité de l'uranium dans les sols. En effet, il se caractérise pour avoir une mobilité moyenne dans les sols. La quantité d'uranium solubilisé lors de l'extraction de la fraction carbonatée, était d'environ 1mg.Kg⁻¹ soit 3% de la concentration totale dans le solide. La moyenne mondiale de quantité d'uranium dans les sols se trouve entre 0,79 et 11 ppm (Kabata-Pendias, 2001).

Dans le cas de la spéciation du *thorium*, on voit qu'il est majoritairement lié aux fractions réductibles, avec un peu plus d'affinité envers le compartiment des oxydes de fer cristallisés en comparaison aux amorphes. Sa présence dans la fraction carbonatée, considérée comme relativement mobile et biodisponible, était très faible seul 0,2% (soit 1mg.Kg⁻¹). La moyenne mondiale de Th dans les sols se situe entre 3,4 et 10,5 ppm (Kabata-Pendias, 2001). Dans les sols, le thorium est fortement lié aux argiles, aux oxyhydroxydes de fer et à la MO. Ainsi, et du fait de sa très faible solubilité, la mobilité de cet élément est conditionnée à l'existence de colloïdes organo-minéraux complexant et mobiles dans le profil de sol (Henner et al., 2002). Les différents isotopes du thorium n'ont pas le même comportement apparent. Ce comportement apparent est dû à leur mode de genèse, aux différences dans la solubilité des minéraux porteurs et à leurs périodes radioactives. Ainsi la mobilité des isotopes va de : ²²⁸Th > ²³⁰Th > ²³²Th.

4.4.2.4. Spéciation chimique des terres rares La, Ce et Nd

La connaissance de la spéciation chimique des REE, est un outil essentiel, autant dans le contexte de gestion des RB, comme dans celle de valorisation du matériel, au travers par exemple, du recyclage des terres rares.

La spéciation des lanthanides (Fig 4.5) révèle que globalement ces trois éléments sont principalement liés à la fraction réductible ou difficilement extractible (plus d'affinité pour les oxydes cristallins de fer), et dans des proportions plus faibles à la fraction carbonatée. La fraction la plus mobile ou facilement extractible, n'étant associée que à moins de 1 % pour chacun des éléments.

Le rendement de l'extraction diffère un peu par élément. Ainsi le lanthane sera l'élément le plus soluble ou facilement extractible dont 21% de Lanthane extrait contre 7% pour le cérium, élément le moins soluble. Cette faible solublité du cérium pourrait expliquer sa différence dans le rendement de l'extraction en comparaison aux autres deux éléments.

D'après Kabata-Pendias (2001) la plupart des lanthanides existent sous forme cationique +3 cependant, Ce⁺⁴ semble être la forme la plus commune dans les sols (en conditions oxydantes), et aussi la moins biodisponible pour les plantes.



Figure 4.5.- Spéciation chimique des éléments La, Ce et Nd contenus dans le RB neutralisé. Distribution élémentaire parmi les fractions échangeable, carbonates, oxydes Mn, amorphes Fe et oxyde Fe cristallisés. Le % total extrait par rapport à la teneur total dans le solide, est représenté par la somme de chacun des fractions extraites. Résultats obtenus suivant le protocole Leleyter et Probst, (1999).

Nous avons également étudié les éléments Y, Tb et Gd, considérés comme éléments d'intérêt économique. Cependant, le rendement de l'extraction a été nul (0%). Pour tout essai de récupération de ces éléments il faudra appliquer de méthodes spécifiques élaborés à cet effet (Ochsenkühn-Petropulu et al., 1996; Tsakanika et al., 2004).

4.4.3. La biodisponibilité dans le RB Vénézuélien

4.4.3.1. Biodisponibilité des éléments toxiques

La particularité des essais de biodisponibilité (protocole PBASE) est l'inclusion de l'étape d'extraction par l'eau distillée, elle permet d'évaluer une disponibilité qui serait immédiate et pourrai ainsi mimer des phénomènes naturels tels un épisode pluvieux arrivant au niveau du sol et ainsi un risque de contamination des systèmes naturels.

Des tableaux avec les valeurs moyennes de la répartition de chacun des éléments par rapport à la somme de toutes les fractions extraites en solution (mg.L⁻¹), peut être consulté dans la section annexes Tableau6.4 et Tableau6.5.

La répartition des éléments Al, Fe, Zn, Pb et V parmi les différèrent fractions à savoir : soluble à l'eau (H_2O), échangeable (NaNO₃) et complexé ou chélatée (EDTA) (Fig 4.6), coïncident globalement dans le fait de qu'ils sont largement présents dans la fraction extraite avec l'EDTA, celle-ci considéré comme peu mobile et donc peu biodisponible.

Dans ce sens, les résultats sur la spéciation chimique discutés dans la partie précédente, montrent également que ces éléments (Al, Fe, Zn, Pb et V) se trouvent majoritairement fixés sur les oxyhydroxydes de fer et aluminium présents au sein du résidu, c'est-à-dire dans la fraction réductible considérée comme la moins soluble donc la moins mobile.



Figure 4.6.- Répartition des éléments AI, Fe, Zn, V et Pb (%) dans les 3 fractions mobilisables vis-à-vis des solutions d'extraction H₂O (noir), NaNO₃ (gris foncé) et EDTA (gris clair). NN représente la fraction non neutralisée du RB vénézuélien tandis que N correspond à celle neutralisée (pH ± 7). (Protocole d'extraction séquentielle PBASE)

Cependant, d'après les figure ci-dessus il y a certains éléments qui seront aussi associés à cette nouvelle fraction étudiée très labile et biodisponible, la fraction soluble à l'eau. Certains des éléments peuvent être présents dans l'eau dans des concentrations importantes, notamment du fait de leur forte concentration totale dans lesquels ils existent dans le RB. C'est notamment le cas de l'aluminium.

En effet, d'après le graphique correspondant à la répartition de l'aluminium, cet élément est associé à la fraction soluble à l'eau dans une proportion de 7% qui équivaut à une concentration en solution de 7,3 mg.L⁻¹ pour le RB non neutralisé (pH 11) et à 5% (soit 4,3 mg.L⁻¹) dans la fraction neutralisé (pH 7-8). La teneur maximale en aluminium dans des eaux destinées à la consommation humaine est de 0,2 mg.L⁻¹ (US EPA, 2011). Milacic et al. (2012) ont en outre signalé des quantités importantes d'aluminium (175 mg.L⁻¹) dans la fraction soluble à l'eau

pour des échantillons de RB provenant du site de Ajka (Hungrie). Ces auteurs mentionnent également le risque de toxicité associé à la présence d'aluminium dans les eaux.

La mobilité des métaux dépend fortement des paramètres physico-chimiques tels que le pH. Cependant dans cette étude à l'exception du plomb, il convient de parler plutôt de légères variations dans les répartitions en fonction du pH. Ceci notamment si l'on considère que dans un sens général l'ensemble des fractions plus mobiles (H₂O et NaNO₃) forment la fraction échangeable, et l'EDTA représente alors la fraction peu biodisponible. On pourrait penser que si une faible variation a eu lieu, possiblement parce que le pH des deux groupes d'échantillons utilisés, neutralisés (pH initial entre 7 et 8) et non neutralisés (pH initial de 11), n'était pas si différent, avec un caractère plutôt entre neutre et basique.

4.4.3.2. Biodisponibilité des terre rares et radioéléments :

Pour les actinides (Fig 4.7), le thorium présentait une tendance similaire à celle observée dans le cas des métaux toxiques étudiés (associés à la fraction EDTA et moins de 10% d'extractabilité). Dans le système sol, le thorium est en effet connu pour être fortement retenu sur la phase solide, il est donc très peu biodisponible (Henner et al., 2002). Les données relatives au transfert à la plante sont malheureusement peu nombreuses pour pouvoir en tirer des lois générales de comportement.



Figure 4.7.- Répartition des éléments Th, U, Ce, Nd et La (%) par fraction mobilisable vis-à-vis les solutions d'extraction H₂O (noir), NaNO₃ (gris foncé) et EDTA (gris clair). NN correspond à la fraction non neutralisé du RB (les valeurs pour la fraction neutralisée n'ont pas été représentés car il sont presque identiques). Protocole d'extraction séguentielle PBASE.

La distribution de l'uranium dans les essais de biodisponibilité montre une cohérence vis-à-vis de résultats obtenus dans l'étude de la spéciation. La fraction soluble à l'eau dans l'étude de la biodisponibilité, révèle que l'uranium a été extrait en très forte proportion (96%) autant dans la fraction de RB neutralisée que non neutralisée. La concentration d'uranium en solution dans cette fraction était de 0,5 mg.L⁻¹. Cette concentration apparaît comme très important, notamment au regard de celle dans des eaux destinées à la consommation humaine qui est de 0,03 mg.L⁻¹. (US EPA, 2011).

Les fractions le plus solubles des actinides, notamment d'uranium, semblent être facilement absorbables par certaines plantes. La solubilité semblerait donc conditionner ainsi la toxicité de l'uranium. La grande biodisponibilité de l'uranium contenu dans le RB vénézuélien, met en évidence un risque potentiel de toxicité chimique lié à cet élément.

Les lanthanides, dites terres rares (La, Ce et Nd), sont présents exclusivement (100 %) dans la fraction extraite avec l'EDTA. En effet, d'après les résultats de leur spéciation chimique discutés auparavant, on sait que les terres rares contenues dans le RB sont principalement associées aux compartiments des oxyhydroxydes de fer. Cela expliquerait la mobilité et biodisponibilité très restreinte de ces éléments. Aucune variation importante dans la répartition des extraits n'a pas été détectée pour le groupe des échantillons neutralisés. En outre, les pourcentages d'extractabilité par rapport aux teneurs totales dans le solide, ont été en peu plus élevés en comparaison à ceux déterminés pour les métaux lourds. Les pourcentages ont en effet varié d'environ 10% pour le cérium et de 20% pour La et Nd. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la spéciation.

4.5. Synthèse et Conclusion: Impact Environnemental

Dans ce chapitre nous avons voulu estimer les risques potentiels du résidu de bauxite vénézuélien notamment en estimant la libération potentielle d'éléments toxiques.

Pour ce faire nous avons mis en œuvre une série d'essais permettant d'évaluer le risque environnemental lié au comportement chimique et radiologique des certains éléments « clés » contenus dans le RB vénézuélien. Ces éléments (Al, Fe, Zn, Pb, V, U, Th, La, Ce et Nd) ont été choisis notamment par rapport à leur importance toxicologique ou économique.

4.5.1. Contenu en radionucléides : risque environnemental

Des premiers essais, portant sur la détermination des teneurs en radionucléides de vie longue et d'occurrence naturel ont été réalisés au travers de la spectrométrie gamma.

Nous avons identifié les radionucléides ²³²Th, ²³⁸U, ⁴⁰K et ²²⁶Ra. Parmi eux, le ²³² Th (1290 \pm 70 Bq.Kg⁻¹) et ²³⁸U (430 \pm 60 Bq.Kg⁻¹) présentaient des activités massiques assez élevées en comparaison avec les valeurs reportées pour des residus provenant de différentes usines à l'échelle mondiale.

Malgré les concentrations en radionucléides relativement élevées par rapport à celles des autres résidus, notamment en tant que déchet radioactif conventionnel, le RB vénézuélien serait classé comme un déchet de très faible activité (TFA) du fait que les niveaux de radioactivité détectés sont inferieurs à 100.000 Bq.Kg⁻¹ (Andra-Rapport de synthèse, 2012).

Dans l'univers de l'alumine et des RB, les teneurs massiques et les activités radioactives de ces radioéléments contenus dans le matériel vénézuélien, restent assez particulières et renforcent la nécessité de connaître les risques (chimiotoxiques et radiotoxiques) associés à leur activité radioactive vis-à-vis de

toute option de revalorisation envisagée.

C'est pour cette raison que la deuxième partie des essais a porté sur l'étude de la spéciation et la biodisponibilité des radionucléides et des autres éléments toxiques dans l'environnement naturel.

4.5.2. Spéciation chimique des éléments toxiques, terres rares et radioéléments

L'extraction chimique séquentielle continue à être une méthode adéquate et très utile pour évaluer l'environnement chimique d'un élément, les grands types de liaison chimique avec les constituants de la phase solide ainsi que les différents stocks de métaux définis par un niveau d'extractibilité.

Les analyses chimiques d'extraction on étés conduites en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst (1999). Malgré la spécificité de ce protocole dans l'attaque des oxyhydroxydes de fer (fraction réductible), il apparaît qu'il n'était pas suffisamment efficace dans le cas de ce travail, notamment vis-à-vis des fortes teneurs en fer contenus dans les échantillons de RB.

L'aluminium, autre élément présent dans le solide à de fortes teneurs, a retenu notre attention. Bien que cet élément présente un très faible rendement global d'extraction (3%), l'étude de sa spéciation a permis de démontrer qu'une quantité de cet élément (0,2% ou 189 mg.Kg⁻¹) était lié à la fraction carbonatée, pouvant être considérée comme relativement biodisponible. Ce comportement a été décrit par (Milačič et al., 2012) qui signale des quantités plus élevées (de l'ordre de 1000 mg.Kg⁻¹) mais dans un rendement d'extraction plus important. Il conviendrait dès lors d'étudier la fraction soluble à l'eau en vue d'estimer la toxicité de cet élément au regard des eaux de surface.

L'étude de la spéciation des métaux toxiques (Zn, V et Pb) contenus dans le RB, montre que ceux-ci seront majoritairement associés aux fractions réductibles (oxydes de fer cristallins) donc peu mobiles. Leurs quantités extraites (entre 10 et 20% de la teneur totale dans le solide) ne dépassent pas leur valeurs respectives du fond géochimique naturel dans les sols (moyennes mondiales), dont 64 ppm pour le Zn ; 10-30 ppm pour le Pb et entre 18-115 ppm pour le V (Kabata-Pendias, 2001, Juste et al., 1995).

Cependant, il faudra tenir compte le fait que ces proportions pourraient changer lors d'un rendement plus important de l'extraction, ceci principalement lié à l'efficacité de l'attaque des oxyhydroxydes de fer.

La spéciation des radioéléments Th et U a révélé un comportement géochimique diffèrent entre eux. Ainsi, le thorium considéré comme peu mobile, est principalement associé à la fraction des oxyhydroxydes de fer. Le pourcentage de thorium lié à la fraction mobile est extrêmement faible (0,2% ou 1 mg.Kg-1).

L'uranium pour sa part, est connu pour avoir une mobilité moyenne dans les sols, ce qui se retrouve également pour le RB. La distribution de l'uranium est plus ou moins uniforme entre les fractions oxyhydroxydes de fer et la fraction carbonatée. D'après cette analyse de spéciation, la quantité d'uranium relativement mobile ne représenterait que 0,2% de la teneur totale dans le solide soit 1mg.Kg⁻¹.

Dans le cas des lanthanides, le rendement de l'extraction diffère un peu en fonction de l'élément considéré. Ainsi le lanthane serait l'élément le plus soluble ou facilement extractible. Les trois éléments se trouvent cependant majoritairement associés aux fractions peu mobiles des oxydes de fer cristallins.

En considérant que les lanthanides ne représentent pas un risque toxique au niveau environnemental, leur extraction pourrait présenter un potentiel dans le domaine de la récupération des éléments d'intérêt économique

Les résultats de la spéciation chimique de cette étude ont révélé que la majorité des éléments du RB rouge sont associés principalement à la fraction insoluble (oxyhydroxydes Fe) et donc peu mobiles et peu biodisponibles. Cependant, compte tenu du fait qu'il y a certains éléments que sont également liés aux fractions plus mobiles, et que certains éléments sont présents à des teneurs élevées (Al, Th ou U) des risques environnementaux sont toujours présents. C'est pour cela que des études de biodisponibilité ont été mises en œuvre par la suite.

4.5.3. Biodisponibilité: risques associés à l'aluminium et l'uranium

Les résultats de la biodisponibilité concernant l'aluminium révèlent que cet élément est présent dans la fraction « soluble à l'eau » La concentration en solution de l'aluminium dans cette fraction labile était respectivement de 7,3 et 4,3 mg.L⁻¹ pour le RB non neutralisé (pH 11) et neutralisé (pH ± 7) respectivement. Ces résultats révèlent un risque potentiel de toxicité par aluminium vis-vis des eaux de surfaces ou souterraines au regard des concentrations maximales admissibles de 0,2mg.L⁻¹ (US EPA, 2011). Cette toxicité liée à la solubilité de l'aluminium semblerait en outre diminuer avec une chute des valeurs de pH du matériel.

Dans le cas de l'uranium contenu dans le RB le risque de toxicité se révèle plus important du fait que cet élément était quasiment intégralement présent (96%) dans la fraction soluble à l'eau. La concentration en solution d'uranium dans cette fraction était de 0,5 mg.L⁻¹, valeur très largement supérieure à celle relative aux eaux pour la consommation humaine qui est de 0,03 mg.L⁻¹. (US EPA, 2011). Le pourcentage d'uranium extrait par rapport à sa teneur totale dans le solide est de 40%, soit plus de 9 mg.Kg⁻¹ d'uranium biodisponible. Cette valeur se situe dans la partie supérieure de la moyenne mondiale dans les sols (entre 0,79 et 11 ppm).

L'uranium est un toxique à la fois chimique et radiologique. Il est toutefois considéré que la toxicité radiologique ne devient prépondérante que pour des formes d'uranium enrichi en isotope 235. L'uranium 238 (celui que nous avons mesuré dans ce travail) possède un très faible pouvoir pénétrant (quelques centimètres dans l'air, arrêt par la couche cornée de la peau ou une feuille de papier) à l'origine d'un stress radiatif, principalement lié à l'irradiation interne en cas d'incorporation du radionucléide (Garnier-Laplace et al., 2001).

La radioactivité spécifique de l'uranium naturel est faible. Il est donc généralement considéré qu'en présence de cet uranium naturel, l'effet des radiations ionisantes est négligeable par rapport à l'effet chimique (Untereiner, 2008). On pourra dire que la toxicité chimique de l'uranium est plus importante que sa toxicité radiologique.

Concernant le thorium, l'isotope ²³²Th que nous avons identifié en grande concentration dans le RB est normalement le moins mobile parmi le reste de sa série. Ceci nous amènerait à penser que le risque lié à ce radioélément serait très faible.

4.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'importance de l'aspect analyse du risque environnemental en amont, d'un sous-produit industriel tel que le résidu de bauxite, notamment en vue d'une valorisation future.

Les aspects plus importants à prendre en compte dans la gestion rationnelle du résidu de bauxite vénézuélien, seront d'un part, le contenu en radionucléides notamment en ²³²Th et ²³⁸U, et d'un autre part le risque de toxicité chimique des systèmes naturels, associés aux éléments tels que l'aluminium ou l'uranium qui se caractérisent pour être très mobile en plus d'être présents dans des concentrations élevées dans le résidu. Dans ce sens, il conviendrait de mener des études approfondies permettant de mieux connaître les différentes formes chimiques dans lesquelles ces éléments peuvent être présents en solution (par exemple spéciation à l'aide des techniques spectrométriques).

La toxicité liée à la solubilité de l'aluminium semblerait diminuer avec la diminution du pH du résidu, ce qui semble logique du fait la faible solubilité de l'espèce Al³⁺ aux intervalles de pH compris entre 4,5 et 8. Il semblerait dès lors pertinent de réaliser des essais de biodisponibilité pour des échantillons de RB avec des valeurs de pH en dessous de 7, voire condition de pH acide.

Chapitre 5 Valorisation du matériau

La valorisation consiste en tout traitement des déchets qui permet de leur trouver une utilisation ayant une valeur économique positive (Koller, 2009).

Dans le cadre de ce cinquième chapitre nous aborderons le sujet valorisation du RB vénézuélien au travers de deux applications possibles pour ce matériau, proposées à partir des caractéristiques physico-chimiques identifiées dans les chapitres précédents.

Pour ce faire, ce chapitre sera divisé dans deux axes :

- Étude de la capacité d'adsorption : cas d'un drainage minier acide

- Perspective de nouvelles voies de valorisation du RB vénézuélienne au travers de l'extractabilité de certains métaux d'intérêt économique

5.1. Étude de la capacité d'adsorption : cas d'un drainage minier acide

5.1.1. Introduction

Les caractéristiques physico-chimiques du résidu de bauxite (RB), lui confèrent une importante surface réactive permettant l'adsorption des éléments tels le cadmium, le plomb, le zinc, l'arsenic, entre autres (Apak et al., 1998; Brunori et al., 2005; Palmer et al., 2009).

Le RB a en effet fait l'objet d'un grand nombre de recherches au niveau mondial. La plupart de ces études se sont focalisées sur la capacité d'adsorption des métaux contaminants, afin d'évaluer l'utilisation potentielle de ce déchet dans le traitement des sols et des eaux pollués (López et al., 1998; Soner Altundogan et al., 2000; Lombi et al., 2002; Genç et al., 2003; Rao et al., 2007)

L'étude de Santona *et al.*, (2006) sur le comportement de l'adsorption de trois métaux lourds (Plomb, Cadmium et Zinc) sur le RB, montre que ce matériau peut être utilisé comme adsorbant efficace pour l'élimination de métaux lourds d'une solution. En effet, la boue semble favoriser la réduction de la solubilité et de la biodisponibilité du métal dans les sols pollués. Altundogan *et al.*, (2000) ; Genç *et al.*, (2003) et Gupta *et al.*, (2001) ont également étudié, l'utilisation du RB en tant qu'adsorbant de l'arsenic et de certains métaux dits lourds (Cd, Cu, Pb) dans des solutions aqueuses. Ils ont également signalé que ce matériau est un sorbant très efficace pour la remédiation des eaux polluées par ces éléments. L'utilisation du RB dans le domaine de la remédiation, constituerait donc un grand apport pour cette thématique, elle permettrait en outre de résoudre la problématique de gestion de ce matériau ainsi que son impact environnemental. De plus, son application comme sous-produit utile lui offrirait une nouvelle valeur économique et/ou industrielle.

D'après les caractéristiques physico-chimiques du RB vénézuélien, identifiés dans le chapitre 3 de ce travail de thèse (composition chimique et minéralogique, surface spécifique, taille des particules..), le RB vénézuélien pourrait avoir un grand potentiel en tant qu'agent sorbant.

Afin de mieux comprendre les propriétés de sorption de ce matériau, nous avons pris comme exemple la problématique d'un drainage minier acide (DMA). Ce choix a été fait en prenant en compte le contexte minier existant dans l'état de Bolivar, région où sont situées les lagunes de stockage des RB vénézuéliens. Les drainages miniers acides (DMA) issus de l'activité minière, se caractérisent par des valeurs de pH souvent comprises entre 1 et 4, et par un enrichissement des eaux d'exhaure par des métaux lourds tels que le zinc ou l'arsenic mais aussi en anions, tels que les sulfates ou l'arsenate (Sanchez-España et al., 2005).

Dans le cas des drainages miniers acide, ainsi que des sols avec des problèmes d'acidité (ex. sols sulfates acides), l'utilisation du résidu de bauxite non traité (pH>10), est une des solutions envisagées pour la neutralisation de ces solutions et des sols acides. L'excès d'hydroxyde (OH⁻), de carbonate ($CO_3^{2^-}$) et aluminate (Al(OH)⁻₄) présentes dans le résidu, vont agir comme tampon pour réduire l'acidité. En outre, le grand nombre d'oxyhydroxydes de Fe et Al qui composent le résidu, joueront le rôle de substrat sur lesquels des ions métalliques polluants, présents dans le DMA ou dans les sols, pourront être sorbés. (Doye and Duchesne, 2003; Paradis et al., 2006; Chockalingam et al., 2010)

Plusieurs méthodes de traitement des métaux contaminants dans ce type des systèmes ont été proposées : la précipitation chimique, l'osmose inverse, l'échange d'ions, l'électrolyse et l'adsorption. Parmi toutes les méthodes mentionnées l'adsorption est considérée comme une des méthodes les plus pratiques, car elle peut être facilement mise en œuvre dans les systèmes à petite échelle et est économiquement réalisable (Genç, 2004 ; Pradhan *et al.*, 1999).

Dans ce travail des essais en Batch pour l'étude de l'adsorption et la désorption, ainsi que des extraction chimiques séquentielles après adsorption, ont étés réalisés dans l'ordre suivant :

- Mise en place des essais préliminaires pour l'optimisation des conditions expérimentales (adsorption en fonction du pH et de la force ionique) ;

- Isothermes de Langmuir: Essais d'adsorption en fonction de la concentration ;

137

- Justification du choix de rapport L/S: adsorption en fonction du rapport L/S;

- Étude de la réversibilité du processus de sorption (essai de désorption);

- Efficacité de l'adsorption : spéciation chimique après adsorption

5.1.2. Notions importants

5.1.2.1. Mécanismes de rétention des ions à l'interface liquidesolide

Dans cette étude, deux grands modes d'interaction à l'interface liquide-solide seront brièvement présentés : l'adsorption et la précipitation de surface.

En fait, l'adsorption, la précipitation de surface et la polymérisation sont tous des exemples de sorption, terme générique le plus souvent utilisé lorsque le mécanisme de rétention à la surface est inconnu. Si le terme général de sorption est utilisé, la substance qui peut être sorbée à la surface et la surface solide sont nommées respectivement sorbat et sorbant (Sparks, 2003).

- Adsorption

L'adsorption est définie par la rétention de matière à l'interface solide-liquide selon un arrangement en deux dimensions (Sposito, 1989). Selon Sparks (2003), l'adsorption peut être définie comme l'accumulation d'une substance au niveau de l'interface formée entre la surface solide et la solution utilisée. En référence aux termes utilisés *l'adsorbat* est la substance qui s'accumule au niveau de l'interface, et le solide sur laquelle l'adsorbat s'accumule est considéré comme *l'adsorbant*.

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

Adsorption physique ou échange d'ion. Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Ces liaisons consistent en des interactions électrostatiques entre une surface chargée (ex. matière organique ou argiles minérales) et des espèces ioniques. Les liaisons sont non-spécifiques. Elles sont dites de sphère d'hydratation les séparant de la charge de surface. L'adsorption physique est généralement facilement réversible (Manceau et al., 2002).

Adsorption chimique ou chimisorption. Ce type de liaison met en jeu des liaisons covalentes ou ioniques entre l'élément métallique et la matrice solide. Son importance dépend donc du nombre de groupes fonctionnels par unité de surface. Elle est appelée liaison de sphère interne, car elle est directe, sans élément intercalé comme une sphère d'hydratation. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (OH⁻, Cl⁻, SO₄⁻, CO₃²⁻) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution (Manceau et al., 2002; Sparks, 2003).

- La précipitation

Il s'agit d'une réaction qui entraîne la disparition d'un cation métallique en solution et la formation d'une nouvelle phase solide (Sposito, 1989). Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures.

Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (Ks) :

$$Ks = [A]^{x}[B]^{y}$$
 (1)

où [A] et [B] représentent les activités des espèces dans le liquide et x et y leurs stœchiométries respectives. Le solide précipite lorsque le produit de solubilité est atteint.

La précipitation est donc déterminée par les concentrations du cation métallique et du ligand. Elle est généralement favorisée par des pH élevés car la concentration en ligands augmente avec le pH.

Dans le cas de la précipitation de surface elle conduit comme la précipitation

classique, à la création d'une phase tridimensionnelle. Mais dans ce cas, l'interface minéral-soluté n'est plus fixe. Au contraire c'est une zone d'échange pour les ions de la nouvelle phase solide et ceux du minéral. La nouvelle phase de surface, qui apparaît, a une composition qui varie graduellement entre celle du minéral d'origine et celle du précipité de surface. La phase solide qui se forme n'est donc pas pure, mais constituée d'un mélange des deux précipités. On parle alors de coprécipité (Stumm, 1992).

Il semble qu'il y ait un continuum entre l'adsorption et la précipitation de surface.

La rétention commence par de l'adsorption, puis, au fur et à mesure que les sites d'adsorption se remplissent, la précipitation de surface apparaît.

5.1.2.2. Modèles pour l'étude de la solubilité des métaux :

La répartition des métaux entre phase liquide et phase solide a été largement étudiée par le biais d'isothermes de sorption (notamment d'adsorption). En conditions données, les fractions métalliques sorbées sont évaluées à l'équilibre par rapport à différentes quantités métalliques en solution. Les relations mathématiques résultant de ces mesures peuvent varier suivant le métal concerné, sa concentration et les propriétés de phases solides.

- Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est utilisée pour représenter la relation, à température constante, entre la quantité d'adsorbat adsorbée à la surface et sa concentration en solution dans l'équilibre (Sparks, 2003).

Il existe en général quatre types d'isothermes S, L, H et C (Fig 5.1)Le type *S* montre une pente augmentant en fonction de la concentration de l'adsorbat et qui diminue par la suite quand il ne reste plus de sites disponibles dans l'adsorbant. Ce type d'isotherme indique qu'à faibles concentrations la surface possède une faible affinité pour l'adsorbat, affinité qui augmente pour des concentrations plus élevées (Sparks, 2003).

L'isotherme type L (Langmuir) est caractérisée par une diminution de la

pente à mesure que la concentration en solution augmente et que les sites disponibles d'adsorption s'épuisent (l'adsorbant est couvert). Ce comportement pourrait être expliqué par la grande affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat à des faibles concentrations, cette affinité diminuant à mesure que la concentration augmente (Sparks, 2003).

Le type *H* (haute affinité) est caractérisé par une forte pente initiale (par rapport au type L) qui suggère une haute affinité de l'adsorbant par l'adsorbat. Cette condition indique une forte interaction spécifique entre l'adsorbantadsorbat ou des interactions type Van der Waals (Sposito, 1984).

Les isothermes de type *C* montrent une pente initiale qui reste invariable, indépendamment de la concentration de l'adsorbat en solution. Ce type d'isotherme indique le mécanisme de partition de l'adsorbat, entre la phase interfaciale de la surface de l'adsorbant et une solution externe. Le mécanisme existe sous la condition que le nombre de sites disponibles reste constant dans toute la gamme de concentration du soluté y compris pour des valeurs supérieures à la saturation du substrat. Cela signifie donc, que la surface disponible puisse s'étendre proportionnellement avec la quantité d'adsorbat ou soluté adsorbé (Sposito, 1984).



Figure 5.1.- Classification des isothermes d'adsorption (type S, L, H et C respectivement) (Modifié de Sposito, 1984)

Il faut savoir que les isothermes d'adsorption ne permettent pas de discriminer les mécanismes de réaction. Il n'est en effet pas possible de distinguer entre l'adsorption et la précipitation en utilisant une isotherme d'adsorption. La

précipitation et l'adsorption peuvent se produire simultanément. (Sparks D., 2003)

- Modèles théoriques de Langmuir et Freundlich

Diverses équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption, dont la plus classique est l'équation de Langmuir (1916). Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale ainsi que la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption.

L'équation de l'isotherme de Langmuir s'exprime de la manière suivante :

$$q = kCb/(1 + kC)$$
 (2)

Où q est la quantité adsorbée à l'équilibre, C représente la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (ou concentration finale en solution), k est la constante d'énergie d'adsorption et b est la capacité maximale d'adsorption (Sparks, 2003).

Cette équation peut se représenter de façon linéaire, permettant ainsi de calculer directement les constantes k (L.mol⁻¹) et b (mol.g⁻¹), à partir de la pente (1/Ckb) et de l'intercepte (1/b) de cette droite.

$$1/q = 1/Ckb + 1/b$$
 (3)

Le modèle de Langmuir est fondé sur les hypothèses suivantes:

 L'adsorption est limitée par la surface de saturation, et est valable pour une adsorption de type monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques.

- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.

- La surface est énergétiquement homogène.

Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées (Sparks, 2003).

En revanche, le modèle de Freundlich, est souvent utilisé quand celui de

Langmuir n'est pas applicable, mais il n'exprime pas la notion de saturation de la surface comme l'isotherme de Langmuir. Ce modèle considère donc, que la surface de couverture augmente théoriquement de plus en plus sans limitation avec la concentration de l'adsorbat.

L'équation de l'isotherme de Freundlich s'exprime de la manière suivante :

$$q = K(C)^{1/n}$$
 (4)

Où k et n sont des constantes relatives à l'énergie sans signification physique précise, q et C ont été décrits avant. Dans une représentation logarithmique, cette relation donne une droite de pente 1/n (capacité d'adsorption) et K (intensité) en terme d'énergie d'adsorption.

$$Log q = log K + (1/n) log C$$
 (5)

En outre, on remarque que la plupart des études d'adsorption de métaux lourds sur des adsorbants hétérogènes ont été interprétées en utilisant le modèle d'isotherme de Langmuir. En effet, les études menées par Altundogan *et al.*, (2001) et Genç (2004) sur l'adsorption par le résidu de bauxite, signalent que l'isotherme de Langmuir permet de mieux représenter le processus d'adsorption que le modèle de Freundlich, car bien que le résidu possède une surface très hétérogène, sa capacité d'adsorption est limitée. Par conséquent, on ne peut pas utiliser l'isotherme de Freundlich qui se base sur la croissance exponentielle de l'adsorption.

5.1.2.3. Drainage minier acide

Le drainage minier acide (DMA) se produit lorsque des minéraux sulfurés présents dans les résidus miniers sont oxydés en présence d'eau. L'oxydation libère alors de l'acidité dans le milieu, favorisant ainsi les rejets de sulfates et de divers métaux toxiques dans le sol et les eaux souterraines, qui peuvent causer une importante perturbation de l'écosystème.

Les minéraux sulfurés présents dans les résidus miniers de métaux de base sont principalement la pyrite (FeS₂), la chalcopyrite (CuFeS₂) et la sphalérite (ZnS).

143

La mise en place du DMA débute par l'oxydation de ces minéraux sulfurés (par exemple la pyrite) en produisant de l'acide sulfurique qui abaisse le pH. L'oxydation peut être directe (eq.6) ou indirecte (eq.7) quand le pH est inférieur à 3. Cette réaction d'oxydation introduit des conditions appropriées pour la croissance des bactéries acidophiles telles que Thiobacillus ferrooxidans. L'accélération de l'oxydation et des processus d'acidification augmente le lessivage des métaux trace contenus dans les résidus miniers. Ce processus de lixiviation à l'acide peut durer des milliers d'années.

Minéral sulfureux + O_2 + $H_2O \rightarrow$ métaux + sulfate + acidité (6)

 $FeS_2 + 7/2O_2 (aq) + H_2O \rightarrow Fe_2 + 2SO_4^{2-} + 2H^+$

Minéral sulfureux + Fe^{3+} + $H_2O \rightarrow$ métaux + sulfate + acidité (7)

$$FeS_2 + 14Fe_3 + 8H_20 \rightarrow 15Fe_2 + 2SO_4^{2} + 16H^4$$

Des efforts sont faits pour réduire au minimum les effets locaux de déchets produits sur un site de stockage. Une des stratégies pour prévenir le DMA est d'utiliser des techniques qui neutralisent directement l'acide sulfurique formé, aidant aussi à maintenir la stabilité de minéraux sulfurés et empêchant la croissance de bactéries. Une technique utilisée pour atténuer ce DMA est l'addition d'amendements alcalins tels que la chaux ou le résidu de bauxite (Doye and Duchesne, 2003; Paradis et al., 2006; Tuazon and Corder, 2008; Chockalingam et al., 2010).

5.1.2.4. Éléments chimiques communs dans les DMA

Les métaux communément présents dans les déchets miniers sont le cuivre, le zinc, le fer, le plomb, l'argent, le chrome, le cobalt, le cadmium, l'or et l'arsenic. La dissolution et la mobilisation de ces métaux sont favorisées dans les eaux acides associées au drainage minier acide. Pour certains types de minéraux, la lixiviation des métaux est significative uniquement lorsque le pH est inférieur à 6, mais pour certains éléments tels que le zinc, le cadmium ou l'antimoine, la dissolution est possible, même à pH neutre ou alcalin (Errington 1997). Il est important de rappeler que les métaux sous forme dissoute sont plus biodisponibles et peuvent
être dès lors plus toxiques.

Pour les essais d'adsorption en Batch mis en œuvre dans ce chapitre, nous avons décidé de travailler avec trois des éléments communément présents dans les DMA : L' arsenic (As), Le zinc (Zn) et le plomb (Pb).

L'hypothèse a été faite que dans les conditions d'un DMA avec une valeur de pH entre 1 et 3 et en conditions oxydantes, le plomb se trouverait principalement sous forme ionique Pb^{2+} , le zinc aussi dans sa forme Zn^{2+} , et l'élément arsenic serait présent sous la forme d'arséniate, As(V) avec principalement l'espèce $H_2AsO_4^{-}$, anion monovalent.

5.1.3. Méthodologie

Tous les essais menés dans cette partie du travail de thèse ont été réalisés sur la fraction du RB neutralisée à l'acide. L'idée était de récréer à l'échelle du laboratoire une condition de mise en contact entre le RB et un drainage minier acide (DMA), afin d'étudier les propriétés sorbantes du matériau sous ce scénario.

5.1.3.1. Essais d'adsorption en Batch

Pour étudier l'adsorption des métaux/métalloïdes As, Zn et Pb sur le résidu de bauxite vénézuélienne, le protocole des essais en Batch (étude statique) a été employé. Ces types d'essais sont couramment appliqués dans l'étude des propriétés sorbantes et des caractéristiques du phénomène d'adsorption (ex. la cinétique) des matériaux divers, incluant les RB (Apak et al., 1998; López et al., 1998; Altundogan et al., 2000; Genç et al., 2003; Santona et al., 2006).

Les essais en Batch se caractérisent par une mise en place sous conditions contrôlées (de paramètres physico-chimiques tels que le pH, la température, etc.), en réacteurs fermés, agités, et en l'absence d'écoulement.

Essais préliminaires : optimisation des conditions d'adsorption (cas du plomb)

Les premiers essais en Batch mis en œuvre dans ce travail portaient sur l'adsorption du plomb en fonction du pH et de la force ionique, afin de déterminer les conditions optimales d'adsorbabilité pour ce métal. Les valeurs optimales de pH et de forces ionique déterminées lors de ces premières expériences, seront alors prises comme valeurs de référence pour la suite des essais. Il se peut que les conditions optimales d'adsorption pour les deux autres éléments étudiés As et Zn (dans une situation de DMA), pourraient être légèrement différentes. .En tout cas à pH acides tous ces éléments sont présents sous formes ioniques et solubles.

Toujours dans la même démarche, des essais d'adsorption en fonction du rapport liquide/solide ont été réalisés.

- Adsorption en fonction du pH

Pour ce premier essai le choix de la concentration en plomb, ainsi que des valeurs de pH utilisés, a été fait en prenant en compte la spéciation du plomb étudié à l'aide des diagrammes de solubilité de cet élément en fonction du pH (à pCO_2 atmosphérique) (section annexes Fig 6.3). Ce diagramme met en effet en évidence que l'espèce prédominante est Pb²⁺ jusqu'à pH 6, tandis que pour des valeurs de pH supérieures à 6, il y a une transition vers l'espèce PbCO₃. Par conséquent il a été décidé de réaliser les expériences dans une gamme de pH entre 3 à 6,5 afin d'avoir le maximum de plomb libre (Pb²⁺) présent en solution.

En terme de concentration, la solubilité du plomb à pH 6 est $(log[Pb_{total}] = -3,8)$ équivalent à 1,46x10⁻⁴ mol. L⁻¹ ou 30 mg.L⁻¹. Donc au dessus de cette valeur aura lieu la précipitation des espèces hydroxycarbonate et carbonate de plomb. En conséquent, la concentration initiale pour cette étude a été choisie un peu plus faible, soit 4,5.10⁻⁵ mol. L⁻¹ ou 10 mg.L⁻¹ (solution préparé à partir du sel PbNO₃ et d'eau déionisée).

Le protocole analytique détaillé pour cet essai ainsi que pour l'ensemble des autres essais en Batch sera décrit dans la section « protocole analytique mise en œuvre » présentée par la suite.

- Adsorption en fonction de la force ionique

Dans le but d'étudier l'effet de la force ionique sur la quantité adsorbée, un essai évaluant la variation de la quantité de plomb adsorbé en fonction des concentrations croissantes en KNO₃ (solution électrolytique de base) a été réalisé. Le pH, le rapport L/S et la concentration de plomb ajouté étant fixés (pH 4,5 ; rapport 1:20 et $[Pb^{2+}]= 4,5x10^{-4}$ mol.L⁻¹). Des solutions contrôles contenant les mêmes concentrations en solutions KNO₃ et solution du métal (Pb) ont également été analysés afin de voir d'éventuels effets de complexation.

5.1.3.2. Isothermes de Langmuir : Essais d'adsorption en fonction de la concentration

Dans cette phase, les éléments As et Zn ont été introduits. L'idée était d'étudier le processus d'adsorption de ces trois éléments (Pb, As et Zn) d'abord de manière individuelle et ensuite au travers de l'effet de compétition que représentait la présence d'un autre élément dans le système.

Les gammes de concentration pour chacun des éléments ont été choisies en prenant en compte les valeurs de référence de la littérature. Ces valeurs de référence et les gammes de concentration de travail sont présentées dans le Tableau 5.1

Élément	Valeurs de concentrations de (mol.L ⁻¹)	référence	Intervalle de concentration pour les expériences (mol.L ⁻¹)
	5,34x10 ⁻⁸ à 2,2x10 ⁻⁴	(1)	
As	2,7x10 ⁻⁶ pH 3,6 Eh 620	(2)	1 25×10-6 à 7 49×10-4
	6,7x10 ⁻⁷ à 2,7x10 ⁻⁵	(3)	1,55x10 a7,40x10
7n	1,8x10 ⁻⁴ à 7x10 ⁻⁴	(1)	1 F 410-5 > 2 0 F10-4
ZII	3x10-5 à 3x10-3	(4)	1,54X10 23,85X10
Pb	9,6x10 ⁻⁵	(1)	4 7210 ⁻⁴ > 4 4010 ⁻³
	1,4x10 ⁻³	(1)	4,72x10 a 4,48x10 ³

Tableau 5.1.- Valeurs de concentrations typiques des DMAs (pH < 3, Eh> 1) pour les éléments As, Zn et Pb. Intervalles utilisés dans les expériences de travaille

(1) Sanchez-España et al., 2005 ; (2) Bernar et al., 2005 ; (3) Dong et al., 2011 (4) Gupta et al., 2002

5.1.3.3. Protocole expérimental mis en œuvre (pour les essais en Batch)

Les paramètres pH (4,5 ± 0,1) et force ionique (0,01M) ont été choisis en fonction des résultats obtenus dans les essais précédents. Le rapport L/S a été maintenu à 1:20 ($50g.L^{-1}$) soit 1g RB en 20mL de solution (15mL de solution KNO₃ et 5mL de solution métallique). Les solutions de travail ont été préparées à partir des sels PbNO₃ pour le Pb, Zn(NO₃).6H₂O pour le Zn et Na₂HAsO₄.7H₂O pour l'arsenic.

La démarche expérimentale suivie pour chacun des éléments étudiés peut être divisée en 2 étapes :

étape de pré-équilibre solution-adsorbant : la masse de solide pesé, 1g de RB sec (neutralisé et tamisé <40 μ m), est placé dans de flacons de polyéthylène (inertes chimiquement) avec 15mL de la solution électrolytique KNO₃ 0,01M. Cette solution de nitrate de potassium a été choisie comme solution électrolytique idéale dans ces essais, permettant ainsi de fixer la force ionique (Flogeac *et al.*, 2007). Le pH est ajusté à ± 4,5 avec quelques gouttes de solution HNO₃ ou KOH 0,1M. La

température était fixée à 22 (± 1°C). Les flacons ont été agités en continu pendant 24h (Santona et al., 2006).

étape d'adsorption : dans cette étape les solutions métalliques (à concentration croissante de Pb, Zn ou As) ont été ajoutées (\pm 5mL) aux flacons précédents. Le pH et la température sont rectifiés (pH \pm 4,5 ; temp. \pm 22°C). La solution est amenée à volume final (20mL). Les flacons sont à nouveau agités en continu durant une période de 24h.

Au terme de ces 24 heures, les solutions ont été filtrées à 0,45 µm (microfiltres marque millipore) afin d'éliminer la fraction colloïdale. Ensuite ils ont été transvasés, acidifiés et stockés à 5°C jusqu'à l'analyse. Le dosage des éléments a été réalisé dans le laboratoire BIOEMCO à l'Université P. et M. Curie à Paris. Les cations Zn et le Pb ont été quantifiés en utilisant un ICP-OES sur un appareil Jobin-Yvon JY2000. L'anion As a été analysé en chromatographie ionique sur un Dionex DX500 (à cellule de détection conductimétrique). Puis dosé par absorption atomique four sur un Unicam (Thermo) 989QZ. Pour valider l'étalonnage As en AA four, un échantillon certifié (TMDA64-2) a été utilisé.

- Qualité des résultats :

Afin garantir la qualité des résultats, trois répliquas ont été systématiquement effectués pour chacun des essais. De plus, un blanc contenant la solution électrolytique KNO₃ plus le solide a été préparé, et aussi quelques solutions contrôles ne contenant que les solutions (électrolytique et métallique).

5.1.3.4. Réversibilité du processus de sorption (essai de désorption)

Le but de cette expérience est de déterminer si l'élément chimique (dans ce cas le plomb) est sorbé de manière réversible ou irréversible sur le RB. Cette information est fondamentale, car le processus de désorption joue également un rôle important dans le comportement des éléments chimiques dans les systèmes naturels.

Comme pour l'étude d'adsorption, les essais de désorption ont étés réalisés

149

sous conditions contrôlés. Ces essais ont été faits sur des échantillons préalablement utilisés dans les expériences d'adsorption.

Les solides ont été mis en contact pendant 24h sous agitation avec une solution de KNO₃ (0,01M) pour se placer dans les conditions expérimentales similaires à la sorption (pH, 4,5±0,1; force ionique 0,01 M; température 22±0,1°C). A la fin de l'expérience, des prélèvements ont été réalisés, les solutions ont été filtrées (0,45 µm), et les teneurs en plomb déterminées par ICP-OES.

5.1.3.5. Efficacité de l'adsorption : spéciation chimique après adsorption

La spéciation chimique après sorption permet de connaître l'association de l'élément sorbé vis-à-vis des différentes fractions du RB, ce qui donne des informations sur les mécanismes de fixation ayant eu lieu.

Les essais d'extraction séquentielle ont été faits suivant le protocole proposé par Leleyter et Probst (1998) qui est détaillé dans le chapitre 4 section Méthodologie.

Les échantillons choisis pour les essais correspondaient aux points de sorption maximale, identifiés lors des expériences d'adsorption. Le dosage des éléments a été fait à l'aide des mêmes protocoles que ceux retenus pour les essais en Batch. 5.1.4. Résultats :

- 5.1.4.1. Essais d'optimisation de l'adsorption
- Variation de l'adsorption du plomb en fonction du pH

Cette expérience a été conduite à différents pH (valeurs réels 3,1 ; 4,4 ; 4,7 ; 5,3; 5,6 ; 6,1 et 6,5). Le point 3,5 a été enlevé à cause des soucis opérationnelles. Nous avons travaillé en fixant la concentration du Pb²⁺ à 4,5.10⁻⁵ mol. L⁻¹.

A partir des données de concentration obtenues dans les essais, nous avons calculé les pourcentages d'adsorption de plomb. L'équation suivante a été utilisée afin de déterminer la quantité de plomb adsorbé (q) :

$$q = \frac{(Ci - Cf)V}{m}$$
 (8) (Palmer et al., 2009)

q est la quantité de plomb adsorbé (mol L⁻¹), C_i et C_f sont les concentrations initiales et finales et plomb, V le volume de solution utilisée et m est la masse de l'adsorbant.

Ces résultats (en %) sont présentés dans la Fig 5.2. Ils mettent en évidence une augmentation du pourcentage de sorption du Pb²⁺ à fur et à mesure que le pH augmente. Il faut remarquer qu'à pH 3 la sorption est minimale, sans doute du au fait que sous cette condition très acide, la dissolution de certaines phases du solide contenant le Pb pourrait être favorisée (Ouvrard et al., 2002). Les sites d'adsorption seront en compétition et possiblement moins disponibles pour le plomb ajouté artificiellement



Figure 5.2.- Pourcentage de Pb²⁺ sorbé en fonction du pH (intervalle de pH compris entre 3 et 6,5 ; C_{Pb} = 4,5.10-5 mol. L⁻¹)

En outre, pour des valeurs faibles de pH, la densité des charges négatives diminue, la surface se charge positivement, il peut se produire une répulsion des cations mis en jeu (Gupta and Sharma, 2002). Ensuite, pour les valeurs de pH compris entre 4 et 6,5 la rétention du Pb augmente à mesure que le pH augmente. Cependant, d'après le diagramme de solubilité des différentes espèces de plomb (section annexes Fig 6.3) il y a quelques espèces d'hydroxyde de plomb pouvant se former à pH 6. En effet, Santona *et al.*, (2006) signale qu'au dessus d'une valeur de pH de 5,5 on peut observer une faible précipitation de cette espèce.

Ainsi, le phénomène d'adsorption de plomb est constaté pour l'intervalle de pH compris entre 4 et 5,5. Des tests supplémentaires (non décrits ici mais présent section annexes fig. Fig 6.4) ont révélé que le pH optimal se trouvait autour de 5. En conséquence, nous avons décidé de travailler pour la suite des analyses à une valeur de pH de 4,5.

Cette valeur a par ailleurs été mentionné par Genç-Fuhrman et al., (2004) comme valeur de pH optimal de sorption pour As(V) sur le RB activé (eau de mer + HCl et chaleur).

En outre, Castaldi et al., (2008) signale une valeur de point de charge nulle (PZC) de 4,77 pour leur RB (provenant de l'usine Eurallumine) pendant que d'autres auteurs signalent des valeurs de pHpzc pour divers RBs, autour de 8,3 (Gräfe et al., 2011). D'une manière générale, pour des valeurs de pH en dessous du point pHpzc la surface sera chargée positivement et donc les cations seront moins adsorbés.

- Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption de plomb

La Fig 5.3 représente la variation de la quantité de plomb adsorbé par le RB en fonction des concentrations croissantes en KNO₃. D'après ces résultats l'adsorption du plomb sera peu affectée en présence de la solution électrolytique à faible force ionique (0,01M) ce qui n'est pas les cas pour les autres solutions à plus forte concentration. Cette interprétation prend en compte les résultats obtenus lors des tests sur des solutions contrôles.



Figure 5.3.- Effet de la variation de la force ionique (0,01 à 1M) sur l'adsorption du plomb dans le RB

Selon (Fuhrman et al., 2004) étudier l'influence de la force ionique est une approche simple, notamment dans ces cas où les études microscopiques performantes (type XANES ou EXAFS) ne sont pas disponibles. Cette approche permet ainsi de distinguer les complexes de surface de sphère interne de ceux de sphère externe.

Si l'adsorption n'est pas affectée par les variations de la force ionique, on parlera plutôt d'un phénomène de sphère interne; tandis que si l'adsorption est affectée voire réduite avec l'augmentation de la force ionique, il s'agira de phénomènes de sphère externe (Fuhrman et al., 2004).

D'après les résultats obtenus dans le cadre ce travail, il apparaît que la force

ionique (notamment pour des valeurs de concentrations supérieures à 0,05M de la solution KNO₃) affecterait la quantité de plomb sorbé du fait notamment de la compétition entre les cations K⁺ et Pb²⁺ présents dans ce système. On pensera donc à complexes de surface de sphère externe. Cependant, ce résultat paraitrait être en contradiction avec ce qui a été signalé lors de divers travaux précédents sur les RB (Genç et al., 2003; Castaldi et al., 2008). Pour cette raison, des études complémentaires sur ce sujet, devront être menées afin de pouvoir donner des conclusions définitives.

- Étude de la réversibilité du processus de sorption

Afin de suivre l'efficacité de la réaction, des expériences de désorption ont été réalisées. Celles-ci ont consisté à suivre l'évolution des concentrations en plomb en solution des échantillons utilisés lors des expériences précédentes de sorption, représentées ci-dessous (Fig 5.4) pour trois points caractéristiques de cette série, soit 100, 500 et 900 mg.L⁻¹. Les paramètres calculés (% d'adsorption et de désorption) ainsi que les formules sont présentées dans la section annexes Tableau 6.6



Figure 5.4.- Comparaison des % d'adsorption et désorption pour le Pb

D'après ces résultats, on observe une désorption très faible (2 à 3 %). Ceci peut s'expliquer par le fait que le plomb puisse être sorbé sur les oxyhydroxydes de fer, beaucoup plus stables. Ce résultat a mis en évidence que le phénomène de complexation de surface ayant eu lieu semblerait donc être celui de sphère interne, tel que cela a été mentionné dans des travaux précédents. (Gupta et al., 2001; Genç et al., 2003)

5.1.4.2. Adsorption de Pb, Zn et As en fonction de la concentration : Isothermes de Langmuir

Les essais d'adsorption en Batch ont été réalisés en faisant varier la concentration initiale de la solution métallique en contact avec une masse fixée de RB neutralisé sous des conditions de pH, force ionique et température contrôlés (voir conditions dans le tableau constates de Langmuir).

Les tracés des isothermes d'adsorption ont été réalisés en utilisant les équations 2, 3 et 8 et en représentant l'évolution de q en fonction de C_f où q représente la quantité du métal adsorbé par le RB exprimé en mol.g⁻¹ et C_f la concentration du métal en solution, dans l'équilibre, exprimée en mol.L⁻¹. Ces isothermes sont représentées sur les Fig 5.5.

Les isothermes d'adsorption obtenues étaient globalement positives et concaves par rapport à l'axe de concentration, avec un plateau bien marqué dans le cas de la distribution du Pb. Une caractéristique commune pour les trois éléments est l'existence d'une bonne corrélation avec le modèle de Langmuir à faibles concentrations initiales. Ce fait est mis en évidence par la forte et rapide adsorption du métal que l'on peut distinguer visuellement par l'empilement des points au début de chaque isotherme. Les droites de régression linéale montrent également cette même tendance. Cependant à fortes concentrations initiales un écart par rapport à la courbe idéale ce fait aussi évident .

Ces faits nous amènent à penser qu'il existe en effet deux distributions différentes. Une première distribution qui correspondrait très bien au modèle de Langmuir et serait caractérisée par une diminution de la pente à mesure que la concentration en solution augmente et que les sites disponibles d'adsorption s'épuisent. Puis une seconde distribution pour des concentrations plus élevées (points plus écartés par rapport à la courbe idéale) qui ne correspondrait plus à Langmuir. La présence de plusieurs sites d'adsorption simultanés pourrait expliquer ce fait. L'hétérogénéité minéralogique du RB (notamment en phases adsorbantes telles que l'hématite, la gibbsite, la goethite, des amorphes de fer, etc.) serait en cohérence avec cet argument.

155



Figure 5.5.- Isothermes d'adsorption (Langmuir) et droites régression linéale pour As, Pb et Zn

L'affinité de la réaction avec le modèle de Langmuir, peut être déterminée au moyen du paramètre « *r* ». Cette constante adimensionnelle (eq. 9) permet de décrire au travers de la forme de l'isotherme, si le processus d'adsorption du métal par le RB était favorable ou défavorable au modèle de Langmuir. Il sera ainsi possible de déterminer l'affinité de l'adsorbant envers l'adsorption (Altundogan et al., 2000; Genç et al., 2003).

r=1/(1+kCo) (9) Co= Concentration initial (µmol⁻¹)

k= énergie d'adsorption (L.μmol⁻¹)

En fonction de la valeur de *r*, l'affinité peut être décrite comme non favorable (*r*>1), favorable (0<*r*<1) ou irréversible pour une valeur nulle de *r*.

Les valeurs de *r* calculées pour As, Pb et Zn sont respectivement de 0,0009; 0,03 et 0,08. D'après ces valeurs, le Pb et le Zn exhibent un comportement similaire, donc une affinité favorable envers l'adsorption vis-à-vis le solide. Dans le cas de l'arsenic, la valeur de *r* obtenue plus proche de zéro, sera indicatrice de la tendance irréversible du processus d'adsorption pour cet élément. On peut ainsi dire que notre matériau présente un forte affinité envers l'adsorption de ces métaux étudiés, et plus particulièrement envers l'arsenic, à faibles valeurs de pH (autour de 4,5).

La capacité d'adsorption du RB Vénézuélien serait plus importante pour le matériau à l'état neutralisé (à l'acide), du fait l'augmentation de sa surface spécifique (de 23,1 à 27,6 m².g⁻¹) lors du traitement avec la solution acide (HCl).

En outre, les constantes de Langmuir, capacité maximale d'adsorption (*b*) exprimée en μ mol.g⁻¹ et énergie d'adsorption (*K*) exprimée en L. μ mol⁻¹, ont été calculées par régression linéaire et avec une corrélation (r) toujours supérieure à 0,9. Les diverses constantes obtenues sont présentées dans le Tableau 5.2

Élément Conc. Initiale (µmol.L⁻¹)

As	135-748	4,6	11,4	7,71	0,97
Pb	472-4480	4,5	59,3	0,06	0,99
Zn	15,4-309	4,4	3,18	0,02	0,97

 pH^1

 \mathbf{r}^2

b (μ mol.g⁻¹) K (L. μ mol⁻¹)

Tableau 5.2 Paramètres de Langmuir: b et k correspondant à la capacité maximal	e
d'adsorption et constante d'énergie d'adsorption, respectivement	

pH¹ : moyenne des pHs final mesurés, Boue neutralisée avec l'acide (tamisé <40μm) Rapport L/S : 1:20 (50g.L⁻¹), Temp : (22 ± 1)°C

Il est très important de prendre en compte que l'extrapolation des constantes de Langmuir au-delà des intervalles de concentration établies pour un même élément peut conduire à des erreurs d'estimation du processus d'adsorption à partir du modèle. Par ailleurs, il est aussi délicat de comparer les valeurs des constantes de Langmuir déterminées pour chacun des éléments dans la mesure où les plages de concentrations choisies sont extrêmement différentes. En effet, les travaux d'autres auteurs montrent des valeurs de constantes différentes, ce qui peut s'expliquer par des conditions expérimentales très éloignées de celles mis en œuvre dans le cadre de ce travail (concentrations, pH, rapport L/S). Une des comparaisons possibles est celle pouvant être faite avec les travaux de Genç et al., (2003) concernant l'arséniate. Ces auteurs déterminent en effet une quantité adsorbée de 6 μ mol.g⁻¹ pour un pH de 6,3 alors que nos résultats montrent quant à eux une valeur de 12 μ mol.g⁻¹ pour une valeur de pH de 4,5 tous les deux à valeur

- Justification du choix du rapport L/S

Dans les expériences précédentes, le choix du rapport liquide/solide de 1:20 (50 g.L⁻¹) a été fait par rapport aux travaux d'autres auteurs sur des matériaux similaires (López et al., 1998; Santona et al., 2006). Cependant, Genç et al., (2003) signale une effectivité de 100% de sorption d'arséniate (As⁵⁺) pour un rapport de 5 g.L⁻¹ (0,1g en 20 mL) à pH 4,5, Co= 27 μ mol.

Il nous a semblé pertinent d'évaluer l'influence de ce rapport dans la capacité de sorption du RB vénézuélien, au travers d'expériences en présence d'arsenic. Des tests ont ainsi été réalisés pour différentes valeurs de rapports : 5 g.L⁻¹, 10 g.L⁻¹, 25 g.L⁻¹, 50 g.L⁻¹ et 100 g.L⁻¹ pour une concentration initiale en arsenic de 16mg.L⁻¹ (Tableau 5.3). Cette concentration correspondant au maximum d'adsorption pour cet élément lors des tests initiaux.

-		-		
masse (g)	Ci (mol.L ⁻¹)	Rapport g.L⁻¹	[As] sorbée µmol.g⁻¹	% As sorbée
0,1	2,1E-03	5	161,17	77,7
0,2	2,1E-03	10	204,42	98,6
0,5	2,1E-03	25	207,21	99,9
1	2,1E-03	50	207,34	100,0
2	2,1E-03	100	207,39	100,0

Tableau 5.3.- Essais adsorption en fonction du rapport solution/solide: conditions expérimentales et quantités d'arseniate adsorbé (en μ mol.g-1 et %)

Les résultats présentés Fig 5.6 mettent en évidence une augmentation de la quantité d'arséniate sorbé en fonction de l'augmentation de la masse de RB (Genç et al., 2003). Le maximum de sorption (100%) dans ces expériences est atteint pour un rapport de 50 g.L⁻¹ (1:20), et n'évolue significativement plus par la suite.



Figure 5.6.- Effet de la variation du rapport L/S dans l'adsorption d'arséniate

5.1.4.3. Effet de la présence des différents ions

Dans le cas d'une remédiation d'un drainage minier acide, la présence de plusieurs ions (cations ou anions) peut fortement modifier les propriétés de sorption du RB, notamment du fait d'un possible effet de compétition entre les espèces chimiques présentes.

L'objectif de ce travail a été de suivre des couples cations-cations ou cationsanions en vue de mettre en évidence cette éventuelle compétition. Le choix du cation principal s'est porté sur le zinc dans la mesure où cet élément est parmi nous trois élément d'étude le plus présents dans les eaux de drainage (Sanchez-España et al., 2005). En outre cet élément présente une mobilité intéressante dans le cas de notre étude. Les interactions avec trois autres éléments ont été testées : le plomb, l'arsenic et les sulfates. Ce choix présente l'avantage de suivre une compétition à la fois entre deux cations, mais également entre un cation et un anion. Par ailleurs, les sulfates sont parmi les espèces les plus présentes dans un DMA. Le protocole retenu est similaire à celui précédemment développé dans le cas des essais en Batch simple. Les concentrations mises en œuvre sont présentées dans le Tableau 5.4

Ci (mg. L ⁻¹)	sorbé (µmol.g ⁻¹)	b (μmol.g ⁻¹)	k (L.μmol¹)
Zn-Pb		1,71	0,08
0,5-100	0,07		
2-100	0,30		
10-100	1,09		
Zn-SO ₄		2,19	0,06
0,5-100	0,07		
2-100	0,28		
10-100	1,14		
Zn-As		1,75	0,06
0,5-100	0,07		
2-100	0,29		
10-100	1,16		
Zn seul		3,18	0,02

Tableau 5.4	Test	effet de	la (compétition	des	ions	Pb,	As	et SO ₄	sur I	'adsorption	de
	zinc :	conditio	ns e	expérimenta	ux et	t cons	stant	tes	de Lang	qmuir	calculés	

pH moyenne : 4,4, Boue neutralisée avec l'acide (tamisé <40μm) V de solution : 20mL, Temp : (22 ± 1)°C

Les résultats obtenus mettent en évidence un effet de compétition entre les éléments présents. En effet, les isothermes calculées pour chacun des couples (Fig 5.7) montrent une diminution de la sorption par rapport à l'élément zinc seul. On observe ainsi la distribution suivante Zn ; Zn-SO₄ ; Zn-As et Zn-Pb avec en outre une diminution des pentes. Ceci tendrait à montrer que l'intensité de l'adsorption



est la plus faible dans le cas du couple Zn-Pb, traduisant un effet de compétition entre ces deux cations.

Figure 5.7.- Effet de la présence des ions Pb, As et SO4 dans l'adsorption de Zn dans le RB vénézuélien

L'analyse des constantes de Langmuir Q capacité d'adsorption et b énergie d'adsorption (Tableau 5.4) corrobore cette hypothèse. Ainsi, dans le cas de la sorption simultanée pour le couple Zn-Pb (en noir) la quantité maximale sorbée en zinc est de 1,71 µmol.g^{-1,} tandis qu'elle est de 1,75 µmol.g^{-1,} pour le couple Zn-As (orange); 2,19 µmol.g^{-1,} pour Zn-SO₄ (violet); et finalement de 3,18 µmol.g^{-1,} pour le zinc seul (en vert). Un effet compétition semble donc bien se produire lorsque la sorption est faite en présence d'un autre ion. Cette compétition s'accroit en outre en présence d'un cation par rapport à un anion.

Un aspect intéressant de ces résultats est que les fortes concentrations initialement mises en jeu pour le plomb et les sulfates (100mg.L-1), ne provoquent pas une saturation des sites de sorption à la surface du RB et cela malgré des valeurs de pH extrêmement faibles.

5.1.4.4. Spéciation après adsorption

Des essais de spéciation chimique après adsorption ont été réalisés dans le but de connaître les fractions auxquelles les éléments As et Zn s'associent lors du processus d'adsorption. Le protocole d'extraction séquentielle mise en œuvre était celui de Leleyter et Probst (1998).

Étant donné que l'arsenic et le zinc font partie des éléments étant déjà naturellement présentes dans le RB, il a été décidé de comparer les spéciations relatives aux états avant et après adsorption. D'après les résultats (Fig 5.8) on voit que la tendance globale de la distribution est très similaire avant ou après adsorption. La grande majorité de ces éléments est en effet associée aux fractions les moins mobiles telles que les oxyhydroxydes de fer. Dans le cas du Zn, cet élément est également associé, en proportion moindre, aux fractions considérées plus mobiles (échangeables).



Figure 5.8.- Spéciation chimique des éléments Zn et As avant et après adsorption (en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst, 1998)

L'aspect le plus intéressant de ces résultats est qu'après adsorption les oxydes de fer amorphes montrent un pourcentage nettement plus important de fixation de Zn et moins d'arséniate sur ces derniers, en accord avec des surfaces spécifiques plus élevées, par rapport aux oxydes cristallins et aux autres fractions du solide. Ceci permet de mettre en évidence que les phénomènes de surface type adsorption sont responsables de la fixation de ces éléments sur le RB.

En outre, la similarité des spéciations avant et après adsorption, nous montre que les éléments présents « naturellement » dans le matériau et extraits par cette méthode d'extraction séquentielle, correspondraient plutôt aux fractions sorbées dans les solide.

5.1.5. Conclusion

Le premier volet de ce chapitre a été dédié à l'étude des capacités sorbantes du RB vénézuélien dans le but d'évaluer sa possible utilisation en tant qu'agent sorbant des métaux lourds dans des systèmes pollués. Le cas hypothétique d'un drainage minier acide a été proposé pour la mise en place des différents essais, au regard du contexte géoéconomique du Venezuela.

Parmi les résultats plus remarquables de cette étude, ceux concernant les essais d'adsorption en fonction de la concentration des éléments As, Zn et Pb. Ces résultats ont permis de mettre en évidence que le processus de rétention des éléments étudiés semblerait répondre à deux types de distributions différentes. Une première pour des teneurs relativement faibles en l'élément, pouvant être interprété au travers du modèle des isothermes de Langmuir. Puis, une autre distribution lorsque on passe à des concentrations plus importantes en solution. Il semblerait en effet que ce processus de sorption ne reponde plus au modele de Langmuir. Cette hypothèse devra être confirmé ou dementi par des travaux futurs.

L'hétérogénéité mineralogique du résidu de bauxite serait la cause de plusieurs surfaces réactives simultanés, ce qui pourrai expliquer les deux distributions différentes mis en évidence dans le processus de rétention des éléments As, Zn et Pb.

Pour ces raisons, le modèle de Langmuir que nous pressentons ici doit être utilisé pour une description empirique ou comme une approche partielle à l'étude du phénomène d'adsorption dans le RB vénézuélien. En outre, le matériau a révélé une forte affinité (terme « r »), pour l'adsorption des différents éléments étudiés, notamment de l'arséniate (As⁵⁺). Ce fait a été constaté lors des expériences de spéciation chimique post-adsorption, au travers de la très forte affinité de cet élément envers les fractions les moins mobiles, dont oxyhydroxydes de Fe (amorphes). En effet, les résultats des essais de spéciation chimique ont mis en évidence un des aspects plus importants de cette étude, à savoir que l'adsorption serait le principal mécanisme de fixation des métaux sur le RB vénézuélien.

Les résultats des essais de réversibilité de l'adsorption semblent être en accord avec ceux de la spéciation étant donné que la proportion d'élément (cas du Pb) desorbée était en dessous de 5 %. Ce résultat devra par la suite être transposé pour l'ensemble des autres éléments présents dans le matériau initial. La chimisorption (sphère interne) est en outre mentionnée par plusieurs auteurs (Apak et al., 1998; Altundogan et al., 2000; Genç et al., 2003; Castaldi et al., 2008) comme étant le type de liaison des phénomènes de surface dans les RB. Ce qui semble également correspondre le mieux aux résultats de nos expériences.

L'ensemble des résultats de cette première partie du cinquième chapitre montrent que le RB Vénézuélien présente en effet de fortes capacités à fixer certains éléments toxiques, tels que le zinc, le plomb ou l'arsenic. L'utilisation de ce matériau en tant qu'agent sorbant pourrai être envisagée, notamment pour le traitement des eaux de drainages miniers acides ou pour des sols acides pollués.

5.2. Perspective de nouvelles voies de valorisation du RB vénézuélienne au travers de l'extractabilité de certains métaux d'intérêt économique

Smirnov et Molchanova (1997) considèrent le RB comme une matière première polymétallique, contenant une variété d'éléments valorisables tels que les terres rares (REE), le thorium, l'uranium, le gallium, le scandium, l'ytrium entre autres. En outre, selon ces auteurs, des teneurs significatives en éléments radioactifs Th (20-30g.t⁻¹) et U (50-60g.t⁻¹) présents dans le RB, pourraient limiter son application en tant que matériau de construction, si aucun traitement préalable n'était mis en œuvre.

Au cours de ce travail de thèse nous avons identifié plusieurs des éléments pouvant être considérés comme valorisables du fait de leur importance économique ou dangereux (à l'égard de leur concentration). Ainsi, le Th par exemple avec une concentration de 443g.t⁻¹ dépassent les concentrations signalées par ces auteurs et d'autres travaux portant sur le RB (Smirnov and Molchanova, 1997; Akinci and Artir, 2008).

Dans cet axe nous présenterons quelques perspectives sur la valorisation du RB vénézuélienne au travers de l'extraction ou la récupération d'éléments d'intérêt économique qu'ont été précédemment identifiés lors de la caractérisation et de la spéciation chimique du matériau. Ces éléments se regroupent dans les Terres Rares (REE) et les actinides (Th et U).

La Fig 5.9 montre l'indice de pénurie (ou rapport demande/offre) de plusieurs éléments chimiques d'intérêt économique pour l'année 2011. On remarque la présence des REE et du Thorium entre les éléments avec un indice de pénurie parmi les plus importantes, traduisant un besoin croissant pour ces éléments.

British Geological Survey

REE =>

Th =>

Risk list 2011—Current supply risk index for chemical elements or element groups which are of economic value

Element or element group	Symbol	Relative supply risk index	Leading producer
antimony	Sb	8.5	China
platinum group elements	PGE	8.5	South Africa
mercury	Hg	8.5	China
tungsten	W	8.5	China
rare earth elements	REE	8.0	China
niobium	Nb	8.0	Brazil
strontium	Sr	7.5	China
bismuth	Bi	7.0	China
thorium	Th	7.0	India
bromine	Br	7.0	USA
carbon (graphite)	C	7.0	China
rhenium	Re	6.5	Chile
iodine	1	6.5	Chile
indium	h	6.5	China
germanium	Ge	6.5	China
beryllium	Be	6.5	USA
helium	He	6.5	USA
molybdenum	Mo	6.0	China
tin	Sn	6.0	China
arsenic	As	6.0	China
silver	Aq	6.0	Peru
tantalum	Ta	6.0	Rwanda
manganese	Mn	5.5	China
magnesium	Ma	5.5	China
cobalt	Со	5.5	DRC
gold	Au	5.5	China
cadmium	Cd	5.5	China
lithium	li	5.5	Australia
calcium	Ca	5.5	China
phosphorous	Р	5.0	China
barium	Ba	5.0	China
boron	В	4.5	Turkey
zirconium	Zr	4.5	Australia
vanadium	V	4.5	Russia
lead	РЬ	4.5	China
potassium	K	4.5	Canada
gallium	Ga	4.5	China
fluorine	F	4.5	China
copper	Cu	4.5	Chile
selenium	Se	4.5	Japan
carbon (coal)	C	4.5	China
zinc	Zn	4.0	China
uranium	U	4.0	Kazakhstan
nickel	Ni	4.0	Russia
chlorine	CI	4.0	China
sodium	Na	4.0	China
carbon (diamonds)	C	4.0	Russia
sulphur	S	3.5	China
iron	Fe	3.5	China
chromium	Cr	3.5	Canada
aluminium	AI	3.5	Australia
titanium	Ті	2.5	Australia
Supply risk index runs from 1 (blue — very lo Copyright NERC 2011	w risk) to 10 (red—very high ris	k)	

Figure 5.9.- Indice de pénurie des éléments chimiques d'intérêt économique « Risk list 2011 » pour l'année 2011 (source : British Geological Survey, modifié)

Pour cette partie, une brève introduction générale sur les REE, le Th et l'U sera présentée, ainsi que leurs enjeux stratégiques en terme d'offre et de demande et leurs applications industrielles. Ensuite, le cas des REE et des actinides Th et U sera abordé de façon individuelle.

5.2.1. Introduction

5.2.1.1. Terres Rares (REE) :

Définition et caractéristiques :

La désignation "des terres rares" se réfère aux éléments du tableau périodique connus sous le nom de "lanthanides" (Fig 5.10). Ces éléments sont répartis en fonction de leur numéro atomique dans le "groupe du cérium» (ou terres rares légères: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd), et le "groupe de l'yttrium" (ou terres rares lourdes: Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). D'ailleurs, le terme "terres rares" est impropre, car ces éléments sont plus abondants dans la croûte terrestre par rapport à l'argent, l'or ou les métaux du groupe du platine (Cotton, 2006). Ils sont dits "rares" car ils n'existent pas naturellement sous forme métallique, seulement dispersés ou mélangés dans une grande variété des minéraux de type carbonates, oxydes, phosphates,etc. Les REE sont difficiles à séparer les unes des autres en raison de leurs propriétés physico-chimiques très similaires.

н	н Rare Earth Elements Не																
Li	Be							0,0	00103	17.001		в	с	N	0	F	Ne
Na	Mg											AI	Si	Р	s	СІ	Ar
к	Са	Sc	Тi	٧	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	Т	Xe
Cs	Ва	La-Lu	Hf	Та	w	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	тι	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
	Lanthanides																
	La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																
	Actinides																
		A	C T	hP	a U	N	P	u Ar	mCı	m B	k C	fE	s Fr	n M	d N	o L	r

Figure 5.10.- Tableau périodique des éléments chimiques, en orange les REE (source : geology.com)

Les REE sont relativement abondantes dans la croûte terrestre, mais à des concentrations exploitables inférieures à la plupart des autres gisements. Globalement ils se trouvent principalement dans des minéraux de bastnäsite et de monazite. Les dépôts de bastnäsitse en Chine et aux États-Unis constituent la plus grande source économique des REE dans le monde, tandis que les dépôts de monazite en Australie, Brésil, Chine, Inde, Malaisie, Afrique du Sud, Sri Lanka, Thaïlande et Etats-Unis constituent le deuxième segment le plus important. Les sources non découvertes sont considérées comme très importantes par rapport à la demande prévue (Cordier, 2012).

Actuellement la Chine détient un quasi-monopole de la production mondiale de terres rares, bien que depuis 2011 cette une situation commence progressivement à évoluer.

Applications :

Les propriétés physico-chimiques des différentes terres rares ont permis le développement d'une gamme sans cesse et diversifiée d'applications, au point d'être indispensables dans de nombreux domaines, d'où l'importance stratégique considérable de la filière de production des terres rares (Zajec, 2010).

De manière générale les REE sont principalement liées aux nouvelles technologies « High-Tech » en raison de leurs diverses utilisations dans la fabrication de aimants permanents, des lasers, des convertisseurs catalytiques automobiles, fibres optiques/supraconducteurs, et des dispositifs électroniques.

En raison du développement continu de nouvelles technologies de pointe, il y a une demande croissante pour les terres rares sur les marchés internationaux, en mettant l'accent sur l'identification de nouvelles ressources pour assurer un approvisionnement suffisant pour les générations présentes et futures. 5.2.1.2. Les actinides : Th et U

Caractéristiques :

L'uranium et le thorium appartiennent au groupe chimique des actinides (Z>89). Le thorium, est abondant dans la croûte terrestre. Il présente 13 radioisotopes (de masses atomiques allant de 212 à 236) dont le principal est le ²³²Th radioélément primordial, émetteur de rayonnements alpha. La source principale de thorium dans le monde est un minéral de phosphate, la monazite (Hedrick, 2000).

L'uranium naturel est un mélange de trois isotopes radioactifs, identifiés par leur masse atomique ²³⁸U (99,27 % de la masse totale), ²³⁵U (0,72 %) et ²³⁴U (0,0054 %). L'uranium est utilisé avant tout dans les centrales nucléaires; la plupart des réacteurs ont en effet besoin d'uranium enrichi en ²³⁵U dont la teneur doit passer de 0,72 % à environ 3 %. Après séparation de la fraction enrichie, le métal restant est alors appelé uranium. Pour une même masse, la radioactivité de l'uranium appauvri se situe à 60 % de celle de l'uranium naturel (Garnier-Laplace, 2001).

Applications :

Le thorium est utilisé dans un large éventail de produits et de procédés, par exemple dans la production de céramiques, lampes à arc de carbone, des alliages solides, et en tant que revêtement pour les baguettes de soudage de tungstène. Le thorium est ajouté lors de la fabrication de certaines optiques, ce qui permet aux lentilles de caméras d'être plus petites et plus précises. Il agit aussi comme un catalyseur pour l'oxydation de l'ammoniac à l'acide nitrique (Hedrick, 2000).

L'uranium pur sous sa forme métallique est très peu utilisé. Ses principales utilisations sont liées à sa masse volumique élevée. Il a été employé comme contrepoids de gouvernes d'avions, de quilles de bateaux. Il est actuellement employé dans des applications militaires qui utilisent, outre sa masse volumique élevée, sa capacité à former des alliages fusibles à relativement basse température (vers 1 000 $^{\circ}$ C) avec les aciers de blindage. Dans ces applications, il est utilisé sous

forme de dards ou de fléchettes, dans des obus à l'uranium appauvri et des blindages de chars. L'uranium possède une grande aptitude à former des alliages; certains d'entre eux sont utilisés comme matériaux fissiles dans les éléments combustibles des réacteurs nucléaires

Une voie prometteuse pour les élément Th et U, semble être celle d'une utilisation du mélange thorium-uranium sous la forme de sel fluorés fondus, servant à la fois de combustible et de caloporteur dans un réacteur à sel fondus (RSF). Ce type de réacteurs a été retenu pour les développements de systèmes de 4^e génération

5.2.2. Terres rares et résidu de bauxite vénézuélienne :

Dans le domaine minier, le contenu des REE dans un matériau s'exprime en pourcentage d'oxyde (% REO) et en général inclut tous les éléments (±15) constituant le groupe de REE aussi connu comme lanthanides. D'après une recherche exhaustive sur le seuil d'exploitabilité des REE (%REO) nous avons trouvé que ce paramètre est très variable et estimé entre 0,1% et 9% (Tsakanika et al., 2004; Orris et al., 2013). Il faut prendre en compte que la rentabilité de l'exploitation des ces éléments dépend de la fluctuation de leur prix sur le marché mondial ainsi que des coûts des techniques de concentration et d'extraction des ces éléments.

Dans le but de connaître le pourcentage de REO contenus dans le RB vénézuélien nous avons utilisé les résultats des analyses sur la composition chimique totale en REE, et nous avons normalisé les concentrations de ces éléments (ppm) par rapport aux chondrites (Tableau 5.5). Cette normalisation permet en effet de montrer des différences par rapport à un matériel primitif et ainsi de pouvoir remonter aux processus qui ont généré ces anomalies. Dans ce tableau suivant, les valeurs en REE sont mentionnées pour le RB brut et neutralisé (à l'acide) ainsi que les valeurs de référence typiques pour la croûte terrestre.

REE	brute	neutralisé	croûte terrestre
La	451,48	202,95	118,14
Ce	290,38	269,17	97,88
Pr	154,09	59,27	72,20
Nd	82,28	29,98	59,08
Sm	37,16	15,54	33,78
Eu	14,21	8,88	21,31
Gd	28,14	16,58	21,61
Tb	19,39	13,85	19,40
Dy	16,67	14,23	13,80
Но	16,51	16,51	13,80
Er	18,75	20,63	13,75
Tm	20,24	24,29	11,30
Yb	26,09	31,06	13,00

Tableau 5.5.- Contenu en REE (mg.kg-1) dans les fractions du RB vénézuélien brut et neutralisé en comparaison avec les valeurs typiques de la croûte terrestre

Analyses faits par fusion Na₂O₂ + ICP-MS

D'après le Fig 5.11 en faisant la comparaison des courbes correspondantes aux valeurs typiques dans la croûte terrestre par rapport à celles trouvées dans le RB, on voit que le facteur d'enrichissement en REE lors du procède Bayer, à exception des La, Ce, Pr et Nd, n'est pas très significatif. Par ailleurs, la neutralisation semble le plus souvent avoir pour conséquence une diminution des teneurs en REE dans le matériau. Cela se retrouve à la fois pour les terres rares légères que pour les lourdes et pourrait s'expliquer par le fait qu'une partie de ces éléments soit sous une forme relativement labile, et donc facilement mobilisable. Ceci nous a conduit à mener cette étude sur la fraction brute du résidu.



Figure 5.11.- Effets enrichissement (par rapport à la croûte terrestre) et neutralisation, du RB vénézuélien

Ainsi, la somme des pourcentages en oxydes de toutes les REE présentées dans le tableau précédent nous amènent à une valeur totale de REO (%) de 0,14 dans le RB vénézuélienne. Cette valeur a été calculée par rapport à la fraction RB brute (non traité) en considérant que c'est l'état dans lequel se trouve originellement le déchet. Bien que le pourcentage de REO contenus dans le matériau vénézuélien semblerait être relativement bas, il faudra tenir compte de plusieurs considérations telles que I) La forte demande actuelle pour ces éléments (voir Fig 5.9) II) l'énorme quantité de matériau disponible (>15 millions de m³ dans le cas vénézuélien) III) la possibilité d'utiliser des techniques préalables de pré-concentration pour ces éléments.

De ce fait, l'apport de l'étude de la spéciation chimique des REE (ou de certains de ses éléments représentatifs) pourrait s'avérer intéressant. En effet, ces informations concernant la répartition de ces éléments parmi les différents fractions identifiées, pourraient être extrêmement pertinentes dans des futures projets de recherche et de développement sur des techniques d'extraction de ces éléments dans le RB vénézuélien.

L'histogramme (Fig 5.12) représentant la spéciation des éléments La, Ce et

Nd (éléments identifiés en majeur proportion dans le groupe des lanthanides) et s'appuie sur les travaux réalisés précédemment au chapitre 4 . Il a été modifié afin que la répartition apparaisse par rapport à la fraction extraite et non à la teneur initiale des éléments. C'est en effet le caractère qualitatif de cette association aux différentes fractions ce qui nous intéresse.



Figure 5.12.- Répartition des REE parmi les différentes fractions du solide (en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst, 1998)

Comme cela a été evoqué et discuté dans le chapitre 4 pour ces résultats, la spéciation des lanthanides révèle que ces trois éléments sont principalement liés à la fraction réductible ou difficilement extractible (plus d'affinité pour les oxydes cristallins de fer), et dans des proportions plus faibles a la fraction carbonates. Ainsi dans le cas des éléments tels que Y, Gd et Tb (Fig 5.13) l'étude de la spéciation fait apparaître une prédominance des phases d'oxyhydroxydes de fer (amorphes ou cristallisées) comme phases porteuses.



Figure 5.13.- Répartition des éléments Y, Gd et Tb parmi les différentes fractions du solide (en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst, 1998)

Ces résultats pourraient être un apport intéressant par rapport à certains travaux existants ayant pour objectifs l'optimisation des processus de récupération des lanthanides (Ochsenkühn-Petropulu et al., 1995).

5.2.3. Les actinides U et Th, et le résidu de bauxite vénézuélienne :

Dans les chapitres précédents le contenu très important du RB vénézuélien en radionucléides (Tableau 5.6) a déjà été évoqué, notamment en ²³²Th et ²³⁸U.

Tableau 5.6.- Activités radioactives des éléments Th232, U238, K40 et Ra226 (Bq.Kg-1), contenus dans le RB vénézuélien. Comparaison avec des valeurs références rapportés par différents auteurs

Country/Plant	Th-232 (Bq.Kg ⁻¹)	U-238 (Bq.Kg ⁻¹)	K-40 (Bq.Kg ⁻¹)	Ra-226 (Bq.Kg ^{·1})	Reference
Venezuela Bauxilum	1290 ± 70	430 ±60	340 ± 60	120 ± 30	
Australia (Western)	n.r.	400 ± 20	350 ±20	310 ±20	Copper et al. 1995
Australia	1129	n.r.	30	326	Beretka and Matthew, 1985
Hungary Ajka	550	640	250	n.r.	Ruyters et al. 2011
Turkey ETI SeydiÎehir	539 ± 18	218 ± 9	112± 7	210± 6	Akinci and Atir, 2008

Analyses réalisés par spectrométrie gamma

Les concentrations en ces éléments n'excédent pas seulement les valeurs de référence signalées par certains auteurs (Smirnov and Molchanova, 1997; Akinci and Artir, 2008; Ruyters et al., 2011) mais aussi les valeurs moyennes établies pour des applications en tant que matériel de construction des bâtiments (50 Bq kg⁻¹ pour le ²³²Th et ²²⁶Ra, et 500BqKg⁻¹ pour ⁴⁰K) (UNSCEAR, 1993, Somlai et al., 2008).

Dans cette optique, l'indice de radioactivité « I » a été calculé (eq. 10). Etablit pour l'Union Européenne, cet indice permet d'évaluer la dose de rayonnement gamma ajoutée à l'exposition habituelle à l'extérieur du bâtiment, dans un bâtiment construit avec un matériau de construction donné. Cet indice est un outil de tri des matériaux avant leur mise sur le marché (EC, Office European Commision., 1999; Nuccetelli et al., 2013).

$$| = C_{Ra226} + C_{Th232} + C_{K40} = 7$$

300 Bq.Kg⁻¹ 200Bq.Kg⁻¹ 3000Bq.Kg⁻¹ (10)

Cet indice est défini par I) les concentrations massiques en Ra, Th et K du produit (divisé par leur respectives activités) II) leur utilisation prévue, établie dans ce cas pour des matériaux de surface et à usage restreint (ex. tuiles et chaussées).

Le niveau de référence pour ces types des matériaux (appartenant à la catégorie A \leq 1 mSv) est I \leq 6. On voit donc que l'indice I calculé pour le RB vénézuélien (I=7) dépasse le niveau de référence (I \leq 6), fait qui se traduit dans l'impossibilité de son application comme matériau de surface (à usage restreint). Comme l'ont mentionné Smirnov et Molchanova (1997). L'application du RB (cas Vénézuélien) en tant que matériau de construction, n'est pas envisageable si aucun traitement préalable n'est mis en œuvre.

En outre, bien que le risque radiologique pour l'élément thorium pourrait être présent (au moins dans le cas des expositions à long terme), le risque chimiotoxique semble être moindre du fait sa faible mobilité. Ce fait est corroboré par les histogrammes de spéciation et de biodisponibilité pour cet élément présenté figure(Fig 5.14)



Figure 5.14.- Spéciation et biodisponibilité des actinides U et Th contenus dans le RB venezuelien (en appliquant le protocole d'extraction séquentielle proposé par Leleyter et Probst, 1998)

Dans ces histogrammes on peut voir le comportement singulier de l'U. En

effet, malgré de faibles teneurs initiales, le cas de l'uranium est pertinent à étudier dans la mesure où cet élément est extrêmement mobile. Les tests de biodisponibilité (Fig 5.14) réalisés et discutés en détail précédemment (chapitre 4), mettent en effet en évidence que cet élément est associé exclusivement à des phases très labiles. L'intégralité de l'uranium passant en solution lors des extractions à l'eau. De ce fait, il pourrait s'avérer simple et peu coûteux de traiter le matériau afin d'en éliminer cet élément de manière à pouvoir le considérer comme inerte au regard des normes environnementales en vigueur pour son application dans le domaine de la remédiation (agent sorbant) après un simple lavage. Les eaux d'extraction enrichies en uranium pourraient éventuellement par un procès de surconcentration servir de source potentielle en cet élément, en considérant notamment les forts tonnages en RB présents.

5.2.4. Conclusion

Face à la demande croissante en terres rares ainsi qu'en autres éléments d'intérêt économique, le recyclage de ces éléments ainsi que leur approvisionnement à partir des sources alternatives aux conventionnels, s'avère une nécessité urgente.

Dans ce contexte, les résidus de bauxite ont été déjà signalés comme une de ces sources alternatives. Cette approche permettrait en outre d'assurer une meilleure protection de l'environnement en mettant en parallèle l'extraction des métaux contenu dans RB ainsi que l'élimination des certains éléments toxiques présents dans le déchet et considérés comme polluants. Ceci serait notamment le cas de l'uranium présent dans le RB vénézuélien.

En effet, les études sur le comportement de l'uranium dans le RB vénézuélien, ont mis en évidence la pertinence d'une telle extraction. Dans le cas du thorium, l'extractabilité serait particulièrement intéressante au regard notamment de sa radiotoxicité potentielle et de ses fortes teneurs massiques dans lequel il est présent ainsi qu'à l'importante demande actuelle sur les marchés internationaux.

Bien qu'en première approche, l'extraction des terres rares présentes dans le RB ne semblerait être aussi rentable (0,1% REO) d'un point de vue économique que celle du Th, la demande pour ces éléments en conjonction avec les énormes quantités de RB disponibles, pourrait compenser les coûts potentiellement importants liés à leur extraction.

En outre, en considérant que chaque RB peut avoir des caractéristiques physico-chimiques différentes, en plus du fait que des travaux pour l'optimisation et de spécificité des techniques d'extraction de métaux continuent à se développer, les études de spéciation chimique dans ces éléments stratégiques devraient être une piste d'étude à poursuivre et aussi un apport pour ces travaux.

Cependant les perspectives de valorisation dans ce domaine sont déterminées entre autres par la faisabilité économique. Valoriser un déchet doit être écologiquement justifié et doit être aussi économiquement acceptable. Dans le cas vénézuélien, il est encore très tôt pour pouvoir définir si ce type d'application est justifiable au niveau économique et peut-être écologique (vis-à-vis notamment des techniques d'extraction). Il faudra approfondir la recherche sur tous les aspects précédemment mentionnés, et également inclure la possibilité d'extraction des autres éléments d'intérêt économique qui n'ont pas été abordés dans ces perspectives (ex. Sc, Ga, Nb, des éléments majeurs, etc.).
Chapitre 6 Conclusions générales et Perspectives

6.1. Conclusions générales

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail exploratoire ont eu pour principal objectif de répondre à une problématique de gestion de déchets. Cette démarche s'est faite au travers d'une approche intégrée combinant les aspects caractérisation physico-chimique et valorisation du résidu.

En effet, du fait de la grande variabilité des minerais (bauxite) originels, ainsi que des procédés mis en œuvre dans les différentes usines de raffinage, il existe non pas un mais un grand nombre de résidus de bauxite chacun possédant ces propres caractéristiques. Ainsi, chaque RB doit être caractérisé et classifié (dangereux ou pas) en tant que matériau à part entière. Les caractéristiques élémentaires ainsi que celles liées au comportement chimique des RB doivent dès lors être considérées comme des prérequis dans l'étude de ces diverses possibilités d'utilisation. Ce classement (nature dangereuse ou pas) conditionnera par ailleurs le devenir de ces résidus et aura de ce faire des répercussion sur les aspects économiques et techniques.

Dans le cas du résidu vénézuélien, plusieurs points spécifiques sont à prendre en considération. Parmi ceux-ci, il convient de citer les quantités produites et stockées (15 millions de m³) qui font de ce déchet un important problème environnemental à l'échelle nationale. L'absence de travaux de recherche sur ce domaine peut apparaître également comme un frein au développement de techniques alternatives de traitement.

Cette synthèse sera structurée en prenant en considération le classement du résidus en tant que déchet dangereux ou non, elle s'attardera ensuite les voies possibles de valorisation au travers d'applications environnementales. Dans un troisième temps, les aspects stratégiques et économiques seront évoqués par le biais d'étude de l'extractabilité de métaux à fort intérêt économique.

183

6.1.1. Risque lié au matériau

Plusieurs paramètres sont importants à prendre en compte pour l'évaluation de la dangerosité du matériau. Parmi ceux-ci, le pH apparaît comme fondamental. En effet au niveau international, la Convention de Bâle qui contrôle le mouvement transfrontalier des déchets dangereux, et de leur disposition, a adopté le critère de pH avec une valeur seuil de 11,5 pour la classification des déchets non dangereux. D'après les résultats de caractérisation le RB vénézuélien apparaît comme un matériau fortement alcalin (pH 12). Il serait de ce fait considéré comme dangereux, limitant certaines de ses potentielles utilisations. La neutralisation apparaîtrait donc comme une solution efficace par rapport au risque lié au stockage d'un déchet alcalin, en vue de sa possible réutilisation et aussi comme moyen de conditionnement de l'échantillon (dans ce travail). Ainsi, les expériences de neutralisation ont permis de mettre en évidence que le traitement acide (HCl 0,5N) apparaît comme un traitement efficace mais coûteux et incompatible avec l'environnement. La seconde alternative consistait en une neutralisation par du CO₂, dont carbonatation hybride (solution enrichie en Mg et Ca, type Basecon®) ce qui pouvait présenter l'avantage d'une baisse du pH du résidu, ainsi que la capture d'un gaz (CO₂) ayant des conséquences écologiques très fortes. Ces résultats ont mis en évidence une capacité de capture de CO₂ de l'ordre de 29 KgCO₂.m⁻³ pour une carbonatation à long terme (30 jours), ce qui apparaît comme faible au regard d'autres travaux sur des matériaux similaires (22,8 KgCO₂.m⁻³ pour 24h de réaction). Ce processus réversible à efficacité limité semblerait répondre à des réactions de neutralisation gaz-liquide au niveau des eaux interstitielles et possiblement une faible contribution de la phase solide.

D'un point de vue des caractéristiques physico-chimiques, le résidu de bauxite vénézuélienne est composé majoritairement par des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium de type gibbsite, hématite et goethite, avec toutefois une présence significative de quartz sans doute consécutif à une mauvais rendement de l'étape de désilicatation durant le procédé Bayer. Au niveau chimique, la répartition des éléments majeurs obéit à la hiérarchie suivante : Fe>Al>Si>Ti>Ca. La taille de particules extrêmement faible et comprise entre 20 et 2µm classe ce matériau

dans la catégorie des limons avec des conséquences potentielles sur une diminution potentielle de porosité des sols en cas de mise en contact. Du fait des faibles tailles de particules, ce matériau va générer une importante surface spécifique (19 m² g⁻¹) qui sera également fortement liée au contenu en oxydes de fer. Cette surface réactive très élevée sera en outre un paramètre déterminant dans le cas des processus d'adsorption.

Le dernier point à prendre en considération pour l'évaluation de la dangerosité du matériau concerne son caractère radiotoxique. En effet il a été détecté la présence des terres rares et des actinides Th et U en concentrations massiques significatives (respectivement 443 mg.kg⁻¹ et 23,4 mg.kg⁻¹). La radioactivité inhérente aux éléments ²³²Th, ²³⁸U, ⁴⁰K et ²²⁶Ra (NORMs) est très supérieure, dans le cas de ²³²Th et ²³⁸U à celle rencontrée habituellement pour les autres RB à l'échelle mondiale. Ainsi à titre d'exemple, l'activité du ²³²Th est de 1290 ± 70 Bq.Kg⁻¹ et celle du ²³⁸U de 430 ± 60 Bq.Kg⁻¹. Bien que très élevées, ces valeurs d'activité radioactive ne dépassent pas les seuils autorisés notamment au niveau français par l'ANDRA pour la classification de RB vénézuélien en tant que déchet conventionnel de très faible activité (<100.000Bq.Kg⁻¹).

Les aspects risques environnementaux reposent le plus souvent sur les modifications géochimiques du milieu au travers notamment d'un enrichissement en certains éléments toxiques. Ces enrichissements sont le plus souvent liés à une mobilisation importante des métaux notamment en présence de solutions peu agressives telles que les eaux intersticielles. La connaissance de la spéciation de ces métaux permettra de mieux connaître les phases porteuses et donc les risques potentiels. Les nouvelles méthodes de spéciation chimiques, en particulier spectroscopiques et micro analytiques, sont séduisantes dans des conditions de laboratoire, mais ne permettent pas encore d'obtenir une information globale sur le comportement des métaux sur les particules naturelles. Les schémas de spéciation, s'ils doivent être interprétés avec prudence, fournissent cependant une information utile, qu'il est aujourd'hui difficile d'obtenir autrement. D'après la spéciation chimique, il apparaît que les métaux toxiques (Zn, V et Pb), REE et Th sont associés majoritairement aux fractions oxydes de fer (réductibles) donc peu mobiles.

185

La concentration d'aluminium présente dans la fraction labile dit soluble à l'eau était de 7,3 mg.L⁻¹ pour le RB brute (non traité) et 4,3 mg.L⁻¹ pour le RB neutralisé (pH ±7). Ces valeurs bien que faibles restent toutefois bien supérieures à celles autorisées pour les eaux destinées à la consommation humaine (0,2 mg.L⁻¹ selon l'US EPA, 2011). En outre, la solubilité et dont la toxicité de l'aluminium semble diminuer avec le pH. L'uranium possède un comportement particulier. En effet pour cet élément, la toxicité chimique (chimiotoxicité) est plus importante que sa toxicité radiologique (radiotoxicité). En effet, l'uranium est très soluble à l'eau, sa concentration dans la fraction labile est de 0,5 mg.L⁻¹, valeur largement supérieure à la valeur de référence (0,03 mg.L⁻¹) des eaux pour la consommation humaine. Il existerait donc un risque de toxicité chimique des systèmes naturels associés à la présence des éléments tels que l'uranium et l'aluminium contenus dans le RB vénézuélien, notamment du fait de leurs fortes concentrations dans le matériau initial. Les études présentées ici ne concernent cependant qu'une première étape du processus de biodisponibilité et devront être renforcées par des tests d'écotoxicité.

6.1.2. Valorisation potentielle du résidu

Deux voies possibles ont été évaluées pour la valorisation de ce matériau : les propriétés de sorption vis-à-vis de métaux toxiques et l'extractabilité des métaux à fort intérêt économique.

L'exemple d'un drainage minier acide a été choisi dans le cadre de ce travail afin de se rapprocher du contexte environnemental lié aux activités minières au Venezuela. Pour les valeurs de pH (4-5) simulant des eaux d'exhaure en présence du RB, l'adsorption apparaît comme très efficace pour les principaux éléments simulant la composition idéale de ces eaux (Pb, As, Zn, SO₄²⁻). Le processus de rétention des éléments Pb, Zn et As(V) semblerait répondre à deux types de distributions différentes. Pour des concentrations faibles, le modèle de Langmuir semble répondre parfaitement aux processus mis en jeu. Dans le cas de fortes concentrations, on assiste à un décalage par rapport à ce modèle. Une des explications semblerait être du au fait que le RB est un matériau polycristallin et très hétérogène, et de ce fait qu'il possède de multiples sites d'adsorption avec une réactivité très élevée. Le modèle de Langmuir ne devrait ainsi être utilisé que comme une approche empirique de l'étude du phénomène d'adsorption dans le matériau vénézuélien. Les expériences menées sur la réversibilité ainsi que l'efficacité de l'adsorption mettent en évidence d'une part que l'adsorption serait le principal mécanisme de fixation des métaux sur le RB vénézuélien. Et d'autre part que la chimisorption (sphère interne) apparaitrait comme un possible type de liaison de ces phénomènes de surface.

Les potentialités de ce matériau comme source possible d'éléments d'intérêt économique (REE et Th et U) ont également été évaluées. Dans le cas des terres rares, malgré des teneurs initialement relativement peu élevées (0,1% de REO), l'extraction de ces métaux pourrait être envisageable au travers de l'optimisation des procédés de récupération. La majorité de ces métaux étant en effet associée à des oxy-hydroxydes de fer, une simple extraction à l'eau se révélerait inefficace. Concernant les actinides, il convient de mentionner que ces éléments possèdent des propriétés singulières. En effet, dans le cas de l'uranium on observe une très forte mobilité ce qui représenterait un double avantage. Un lessivage par des solutions peu agressives permettrait en effet d'extraire cet élément, diminuant ainsi le caractère dangereux du matériau, permettant dès lors son utilisation pour des applications dans le domaine environnemental. Dans le cas du thorium, son caractère radiotoxique important requiert son extraction si le matériau devait être destiné aux domaines de la construction. Cette extraction, compte tenu du contexte économique et de la forte demande en cet élément permettrait en outre d'apporter une valeur ajoutée non négligeable au matériau.

Il apparaîtrait donc que ce résidu semble posséder des propriétés intéressantes en terme de sorption ou de concentration en éléments stratégiques économiquement permettant d'envisager sa réutilisation potentielle. Cependant, il conviendrait également d'évaluer au delà des simples aspects économiques les enjeux écologiques que représenteraient de telles applications. Les procédés industriels mis en œuvre afin de récupérer les métaux ou bien de neutraliser le résidu pourraient en effet conduire au recours à des solutions extrêmement néfastes pour l'environnement causant dès lors de graves désordres écologiques. En outre la question de la gestion du résidu après sorption demeure entière.

187

L'épuration des eaux ou des sols contaminés même si elle se révèle indispensable pourrait générer en effet un déchet encore plus toxique car artificiellement plus riches en éléments toxiques.

6.2. Perspectives

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, bien que parfois préliminaires sont encourageants. Par conséquent, ils permettent de proposer de nombreuses perspectives et axes de recherche afin de poursuivre la démarche de qualification de ce matériau.

Un des points sensibles rencontrés lors de ce travail a été la qualité des informations relatives au matériau initial. En effet, tant l'accès que le mode d'échantillonnage n'a pu être possible du fait de la politique interne de l'usine. Il conviendrait pour aller plus loin dans cette étude de pouvoir réitérer les prélèvements, en augmentant le nombre des échantillons de manière à avoir une idée de la diversité du matériau en fonction du point de rejet dans les bassins. Cela permettrait également de connaître de possibles effets de changement de texture liés au processus de sédimentation. Ces changements dans la taille de graine et donc dans la surface spécifique pouvant affecter les propriétés de sorption. Poursuivre ces travaux en l'étendant à la fraction liquide serait également pertinente compte tenu du fait que cette phase présente le plus de risques environnementaux.

La libération des éléments toxiques repose sur la « dissolution » des phases porteuses ou la rupture des liaisons entre ces phases et les métaux. Mieux connaître ces phases permettrait d'anticiper les éventuels désordres pouvant se produire (effet pH, modification de la chimie de la solution, etc.). Pour cela, il conviendrait d'optimiser les tests d'extraction séquentielle en les adaptant aux caractéristiques du matériau, et notamment à la forte teneur en oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. Par ailleurs cela pourrait également passer par une meilleure caractérisation de la spéciation chimique à micro-échelle au moyen de techniques performantes (XANES, EXAFS), afin de connaitre l'association entre les espèces chimiques présents dans la boue et les phases porteuses (Burke et al., 2012).

L'impact de ce résidu a été uniquement évalué au travers de tests simples de biodisponibilité. Afin de s'approcher plus avant des conditions naturelles, il conviendrait de mettre en place des tests d'écotoxicité sur des organismes vivants de référence (plantes, invertébrés). Ces tests permettraient ainsi de mettre en évidence des effets à court moyen et long terme et pourraient servir d'aide à la décision pour les organismes ou les entreprises en charge de la gestion de ces déchets. Ces données pourraient également être confrontées à celles obtenues sur des systèmes sols. En effet, les tests réalisés dans le cadre de cette thèse l'ont été exclusivement en solution et à l'échelle du laboratoire. Un changement d'échelle avec la mise en place d'expérience grandeur nature à l'échelle de la parcelle s'avère indispensable si l'on veut évaluer l'intégralité des processus mis en jeu. De la même manière, la mise en place d'essais en système dynamique permettrait également d'apporter des informations notamment quant aux réactions d'adsorption susceptibles de se produire. Ces essais par l'apport d'une solution renouvelée en permanence éviteraient les aspects saturation de la solution et les possibles précipitations de surface. Cela permettrait également de suivre les évolutions du pH dans un système plus réaliste ce qui là encore pourrait avoir des conséquences sur les processus de sorption.

Dans une optique de récupération de certains métaux, une meilleure compréhension de la spéciation de ceux-ci demeure indispensable. Une fois identifiées les phases contenant les terres rares, la deuxième partie consistera en l'optimisation et la calibration des méthodes de concentration, extraction et séparation des terres rares (en les étendant à d'autres métaux tels que Ga, Sc et Nb) les plus adaptées, parmi les méthodes déjà existantes (Ochsenkühn-Petropulu *et al.*, 1996; Tsakanika *et al.*, 2004; Goutelard *et al.*, 2009). La mise en place d'études à l'échelle d'un pilote aurait pour avantage de pouvoir mieux évaluer la faisabilité économique de ces procédés. Elle permettrait également de connaître de manière plus réaliste l'impact écologique lié à cette technique.

Les expériences préliminaires de la neutralisation du résidu par du CO2 montre un potentiel de ce matériau pour le stockage de ce gaz. Toutefois il conviendrait pour qualifier cette technique d'avoir un grand nombre d'éléments d'information. Parmi ceux-ci, des études cinétiques de la réaction permettraient d'optimiser les temps de contacts, mais également les débits d'injection et donc les quantités de gaz piégées. Ces quantités devront par ailleurs être précisément quantifiées au moyen d'analyseur et de débitmètres performant permettant de mieux évaluer le rendement de la réaction. L'ensemble de ces résultats devra par ailleurs faire l'objet de simulation numérique afin notamment d'optimiser au mieux ces processus tant en terme de temps de réaction que de transfert de masse.

Bibliographie

- Akinci, A., Artir, R., 2008. Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud. Materials Characterization 59, 417– 421. Hedrick, J.B., 2000. Thorium. U.S. GEOLOGICAL SERVICE.
- Alteo Environnement, Gardanne [consulté le 31 août 2012] Disponible à partir de URL: http://www.alcan-gardanne-environnement.fr/-Valorisation-Bauxaline
- 3. Amritphale, S.S., Anshul, A., Chandra, N., Ramakrishnan, N., 2007. A novel process for making radiopaque materials using bauxite—Red mud. Journal of the European Ceramic Society 27, 1945–1951.
- ANDRA, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs., 2012. Rapport de synthèse [en ligne]. Disponible sur URL http://www.andra.fr/ inventaire2012/04_pdf_documents/02-synthese/
- 5. Armstrong, J.A., Dann, S.E., 2000. Investigation of zeolite scales formed in the Bayer process. Microporous and mesoporous materials 41, 89–97.
- Apak, R., Tütem, E., Hügül, M., Hizal, J., 1998. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). Water Research 32, 430– 440.
- Baize, D., 2002. Des métaux dans les sols : quels dangers ? Préventique-Sécurité. n° 63, mai-juin 2002. pp.16-21
- Baize, D., 2000. Guide des analyses en pédologie. Techniques et pratiques 2éme édition, 257p
- Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, Annex IX, List B wastes B2110 [consulté le 15 juillet 2012] Disponible à partir de URL: http://www.basel.int/
- Basta, N., Gradwohl, R., 2000. Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. Journal of Soil Contamination 9, 149–164.

- 11. Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R., 2005. Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. Journal of Geochemical Exploration 85, 55–62.
- Bertocchi, A.F., Ghiani, M., Peretti, R., Zucca, A., 2006. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. Journal of Hazardous Materials 134, 112–119.
- 13. Bhatnagar, A., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., 2011. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. Environmental Technology 32, 231–249.
- Bjerrum N. Bjerrum's 1936. Inorganic Chemistry, 3rd Danish ed. Heinemann, London.
- Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V., Torricelli, L., 2005. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. Journal of Hazardous Materials 117, 55–63.
- Castaldi, P., Silvetti, M., Santona, L., Enzo, S., Melis, P., 2008. XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. Clays and Clay Minerals 56, 461–469.
- CEA, Commissariat à l'Energie Atomique., 2002. La radioactivité. CEA Jeunes
 1–10 [Resource électronique].Disponible sur URL http://www.cea.fr/jeunes/
 themes/la-radioactivite/la-radioactivite/definition-de-la-radioactivite.
- 18. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec., 2012. Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon [Resource électronique].Disponible sur URL http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA200Met12.pdf
- Cordier, D.J., 2013. Rare earths 1. minerals.usgs.gov. [Resource électronique] Disponible sur URL http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/ rare_earths/mcs-2012-raree.pdf
- 20. Chacón, Maria. Propuesta de procedimiento fisico para el tratamiento de

hidroxido de sodio en desechos industriales. Caso CVG Bauxilum. Memoire de Master: Sciences de l'environnement: Universidad Nacional Experimental de Guayana: 2008

- 21. Chockalingam, E., Subramanian, S., Braun, J.J., 2010. Bioremediation of acid mine water utilising red mud and Desulfotomaculum nigrificans. Mineral Processing and Extractive Metallurgy.
- Clark, A., Zheng, S., 1991. China's rare earth potential, industry and policy. Materials Science Forum. International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses, January 23–25, HatYai, Thailand, 1991. Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 577–602.
- 23. Cotton, J., 2006. Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons Ltd., U.K.
- 24. Décret n° 2.635 du 22 juillet 1998 modifiant le décret n°2.289 du 18 Décembre 1997 relatif aux normes pour le contrôle de la récupération des matériaux dangereux et la gestion des déchets dangereux. Gaceta Oficial 1998, n° 5.212.
- Dilmore, R., Lu, P., Allen, D., Soong, Y., Hedges, S., Fu, J.K., Dobbs, C.L., Degalbo,
 A., Zhu, C., 2008. Sequestration of CO2 in Mixtures of Bauxite Residue and
 Saline Wastewater Energy & Fuels 22, 343–353.
- Doye, I., Duchesne, J., 2003. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. Applied Geochemistry 18, 1197–1213.
- 27. Dong, H., Guan, X., Wang, D., Li, C., Yang, X., Dou, X., 2011. A novel application of H2O2–Fe(II) process for arsenate removal from synthetic acid mine drainage (AMD) water. Chemosphere 85, 1115–1121.
- Duffus, J.H., 2002. Heavy metals—a meaningless term? Pure Appl.Chem. 74, 793–807. [en ligne] Disponible à partir du URL: http://www.iupac.org/ publications/pac/2002/7405/7405x0793.html.

- 29. EC, Office European Commission., 1999. Report on Radiological Protection Principles concerning the natural radioactivity of building materials, Radiation Protection 112. [en ligne] Disponible à partir du URL:http:/ /ec.europa.eu/energy/nuclear/radiation_protection/doc publication/112.pdf
- Errington, B. P. A. J., 1997. Draft Guidelines for Metal Leaching and Acid Rock Drainage at Mine Sites in Bc. Victoria.
- Espinoza, D., Meléndez, W., 2012. Estudio geoquimico de minerales neoformados presentes en la bauxita de los Pijguaos, Venezuela. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. 27, 39–52.
- 32. Evans, K., Norheim, E., 2011. Rio Tinto Alcan, European Aluminium Association, the members of the IAI Bauxite & Alumina Committee and EAA Alumina EUROPEAN . Bauxite Residue Management. 34p. [en ligne] Disponible sur : http://www.alueurope.eu/wp-content/uploads/2011/08/ Bauxite-Residue-Management-v.6.pdf
- 33. Fernandez Murillo, Oscar. Sindicato de Bauxilum alerta sobre catástrofe ambiental. Correo del Caroní [en ligne]. Septembre 2006 [consulté le 30 août 2012]Disponible:http:www.correodelcaroni.comindex.php?option=com_wrap per&view=wrapper&Itemid=174&id_articulo=43941
- 34. François, Mathieu. Prédiction de la mobilité du cadmium, du plomb et du zinc dans des sols contaminés par des usines métallurgiques: influence des paramètres physico-chimiques. Thèse:Sciences: Lille 1: 2004
- Fuhrman, H.G., 2004. Arsenic removal from water using seawater-neutralised red mud (Bauxsol). Technical University of Denmark. Environment & Resources DTU.
- 36. Galarraga, R.A., Carneiro, R.R., Keane, R.E., Nguyen, G., 2002. CVG-bauxilum red mud neutralization 133–140.
- 37. Garnier-Laplace, J., Colle, C., Morello, M., 2001. Fiche radionucléide : Uranium et environnement, IRSN.

- Genç, H., Tjell, J.C., McConchie, D., Schuiling, O., 2003. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. Journal of Colloid and Interface Science 264, 327–334.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C., McConchie, D., 2004. Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud. Environmental Science & Technology 38, 2428–2434.
- Genç, H., 2004. Arsenic removal from water using seawater-neutralised red mud (Bauxsol). PhD thesis, Environment & Resources DTU Technical University of Denmark.
- 41. Glenister, D.J., Thornber, M.R., 1985. Alkalinity of red mud and its application for the management of acid wastes. In:. pp. 109–113.
- 42. Gerritse R.G. and Thomas G.A., 2008. Transport of bauxite residue leachate through clay liners of storage impoundments: a synthesis of experimental and simulated data. In: Proc. 8th Int. Alumina Quality Workshop, 7-12 September 2008, Darwin, NT, Australia.
- 43. Gräfe, M., Power, G., Klauber, C., 2011. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. Hydrometallurgy 108, 60–79.
- 44. Goutelard, F., Caussignac, C., Brennetot, R., Stadelmann, G., Gautier, C., 2009. Optimization conditions for the separation of rare earth elements, americium, curium and cesium with HPLC technique. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 282, 669–675.
- 45. Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste. Water Research 35, 1125–1134.
- Gupta, V.K., Sharma, S., 2002. Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions Using Red Mud. Environmental Science & Technology 36, 3612– 3617.
- 47. Habashi, F., 2004. Karl Josef Bayer and his time-Part 2. CIM Magazine.

- 48. Henner, P., Colle, C., Garcia-Sanchez L., 2002. Fiche radionucléide : Thorium 232 et environnement, IRSN.
- 49. IAI, International Aluminium Institute., 2012. Primary aluminium production.
 World Aluminium [Ressource électronique]. [consulté le 3 février 2013]
 Disponible sur: http://www.world-aluminium.org/statistics/
- 50. IAEA., 2010. Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples 1–67.
- 51. ICSOBA bauxite residue seminar (Octobre 2011 ; Goa, Inde). Summary and conclusions. 3p. [en ligne]. Disponible sur : http://www.alcortechnology.com/ documents/FINAL-SummaryandConclusionsBRS-FINAL.pdf
- 52. IUPAC., 1997. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled par A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. XML [en ligne]. Disponible sur: http:/ /goldbook.iupac.org (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook
- Johnston, M., Clark, M.W., McMahon, P., Ward, N., 2010. Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. Journal of Hazardous Materials 182, 710–715.
- 54. Jones, G., Joshi, G., Clark, M., McConchie, D., 2006. Carbon Capture and the Aluminium Industry: Preliminary Studies. Environmental Chemistry 3, 297.
- Khaitan, S., Dzombak, D., Lowry, G., 2009a. Mechanisms of Neutralization of Bauxite Residue by Carbon Dioxide. Journal of Environmental Engineering 135, 433–438.
- Khaitan, S., Dzombak, D.A., Lowry, G.V., 2009b. Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue. Environmental Engineering Science 26, 873–881
- 57. Kirwan, L.J., Hartshorn, A., McMonagle, J.B., Fleming, L., Funnell, D., 2013. Chemistry of bauxite residue neutralisation and aspects to implementation.

Chemical Geology 119, 40–50.

- 58. Koller, E. 2009. Traitement des pollutions industrielles, 2nd Edition, Dunod
- 59. Klauber, C., Gräfe, M., Power, G., 2011. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. Hydrometallurgy 108, 11–32.
- 60. Langmuir I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society, 38:2221–2295.
- 61. Lebourg, Annie. Étude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination de leur biodisponibilité. 160p. Thèse : Sciences : Lille I : 1996.
- 62. Leleyter, Lydia. Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et des terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de fond des cours d'eau : Application aux fleuves de Patagonie (Argentine), à la Piracicaba (Brésil), à l'Oued Sebou (Maroc) et à l'Ill (France). 302 p. Thèse : Geochimie de l'environnement : Louis Pasteur Strasbourg I : 1998.
- Leleyter, L., Probst, J.-L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 73, 109–128.
- 64. Liu, W., Yang, J., Xiao, B., 2009. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. Journal of Hazardous Materials 161, 474–478.
- 65. Liu, X., Zhang, NLiu, W., Yang, J., Xiao, B., 2009. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. International Journal of Mineral Processing 93, 220–231. 2011. Utilization of red mud in cement production: a review. Waste Management & Research 29, 1053–1063.
- 66. Liu, W., Yang, J., Xiao, B., 2009. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. International Journal of Mineral Processing 93, 220–231.
- 67. Lombi, E., Hamon, R.E., McGrath, S.P., McLaughlin, M.J., 2003. Lability of Cd, Cu, and Zn in Polluted Soils Treated with Lime, Beringite, and Red Mud and

Identification of a Non-Labile Colloidal Fraction of Metals Using Isotopic Techniques. Environmental Science & Technology 37, 979–984.

- Lombi, E., Zhao, F.-J., Wieshammer, G., Zhang, G., McGrath, S.P., 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987) 118, 445–452.
- López, E., Soto, B., Arias, M., Núñez, A., Rubinos, D., Barral, M.T., 1998. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. Water Research 32, 1314–1322.
- 70. Lopez, Leidymar., 2013. Cómo afecta la laguna de lodo rojo de Bauxilum al Orinoco y a los habitantes de Ciudad Guayana. Ambienteubv's Blog [en ligne]. [consulté en avril 2013] Disponible sur : http://ambienteubv.wordpress.com/ 2013/03/29/como-afecta-la-laguna-de-lodo-rojo-de-bauxilum-al-orinoco-ya-los-habitantes-de-ciudad-guayana/
- 71. Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, 341-428.
- 72. Method 24 High Concentration Rare Earth Elements, ICP-MS Sodium Peroxide Fusion, minerals.cr.usgs.gov 2013. [Resource eléctronique], Disponible sur: http://minerals.cr.usgs.gov/projects/analytical_chem/ method24.html
- Meyer, F.M., Happel, U., Hausberg, J., Wiechowski, A., 2002. The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos bauxite deposit, Venezuela. Ore Geology Reviews 20, 27–54.
- 74. Milačič, R., Zuliani, T., Ščančar, J., 2012. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. Science of the Total Environment, The 426, 359–365.
- 75. Mignardi, S., De Vito, C., Ferrini, V., Martin, R.F., 2011. The efficiency of CO2

sequestration via carbonate mineralization with simulated wastewaters of high salinity. Journal of Hazardous Materials 191, 49–55.

- 76. Nadaroglu, H., Kalkan, E., Demir, N., 2010. Removal of copper from aqueous solution using red mud. DES 251, 90–95.
- 77. Nieto Ramirez, Aileen., 2005. Lagunas de lodo rojo: peligro latente. Correo del Caroní, [en ligne]. [consulté le 30 août 2012] Prix du reportage sur la Biodiversité 2006. Disponible sur : http://www.biodiversityreporting.org/ article.sub?docId=19494&c=Venezuela&cRef=Venezuela&year=2006&date=A ugust+2005
- Nikraz, H.R., Bodley, A.J., Cooling, D.J., Kong, P., Soomro, M., 2007. Comparison of physical properties between treated and untreated bauxite residue mud. Journal of materials in civil engineering 19, 2–9
- 79. Nuccetelli, C., Risica, S., D'Alessandro, M., Trevisi, R., 2013. Corrigendum: Natural radioactivity in building material in the European Union: robustness of the activity concentration index I and comparison with a room model. Journal of Radiological Protection 33, 259.
- 80. OECD, 2000. OECD Guideline 106. Guideline for the testing of chemicals: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method.
- Ochsenkühn-Petropoulou, M.T., Hatzilyberis, K.S., Mendrinos, L.N., Salmas, C.E., 2002. Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 5794–5801.
- Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., Ochsenkuehn, K.M., Parissakis, G., 1996. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching. Analytica chimica acta 319, 249–254.
- 83. Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., Parissakis, G., 1995. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method. Analytica chimica acta 315, 231–237.

- 84. Orris, G.J., Interior, U.U.S.D.O.T., Grauch, R.I., 2013. Rare Earth Element Mines, Deposits, and Occurrences. BiblioGov.
- Ouvrard, S., Simonnot, M.-O., Sardin, M., 2002. Key parameters controlling an adsorption process for the selective removal of arsenic from drinking water. Water Sci. Technol.: Water Supply 2, 111-117.
- Palmer, S., Frost, R., Nguyen, T., 2009. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides. Coordination Chemistry Reviews 253, 250–267.
- Paradis, M., Duchesne, J., Lamontagne, A., Isabel, D., 2006. Using red mud bauxite for the neutralization of acid mine tailings: a column leaching test. Canadian Geotechnical Journal 43, 1167–1179.
- 88. Paradis, M., Duchesne, J., Lamontagne, A., Isabel, D., 2007. Long-term neutralisation potential of red mud bauxite with brine amendment for the neutralisation of acidic mine tailings. Applied Geochemistry 22, 2326–2333.
- Paramguru, R.K., Rath, P.C., Misra, V.N., 2004. Trends in red mud utilization- A Review. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 26, 1–29.
- 90. Perez, M., Barrios, M., Vasquez, P., Losada, R., Salcedo, M., Perozo, H., Ortega, P., Diaz, M., 2010. Capture and sequestration of CO2 produced by in-situ combustion pilot project, orinoco oil belt, venezuela: A mineral carbonation laboratory assessment. In:. Presented at the Capture and sequestration of CO2 produced by in-situ combustion pilot project, orinoco oil belt, venezuela: A mineral carbonation laboratory assessment, pp. 412–418.
- 91. Power, G., Gräfe, M., Klauber, C., 2011. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. Hydrometallurgy 108, 33–45.
- 92. Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S., 1999. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. Journal of Colloid and Interface Science 217, 137–141.
- 93. Procesos CVG Bauxilum., 2012. [Ressource électronique] [consulté le 16

septiembre 2012] Disponible sur: http://www.bauxilum.com/es/procesos

- 94. Rai, S., Wasewar, K.L., Mukhopadhyay, J., Kyoo Yoo, C., Uslu, H., 2012. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. Archives of Environmental Science 13–33.
- 95. Ramos, N., 2012. Evaluación del proyecto « implementación del nuevo sistema de almacenamiento de lodo y adecuación ambiental del existente» en CVG. Bauxilum 1-138.
- 96. Rangel Jimenez, Clavel Alexandra.m 2011. Hasta mayo resisten lagunas de lodos rojos. Correo del Caroní [en ligne]. Avril 2011 [réf. du 5 septembre 2012]Disponiblesur:http:www.correodelcaroni.comindex.php?option=com_w rapper&view=wrapper&Itemid=174&id_articulo=176844
- 97. Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., 2007. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. Water, air, and soil pollution 189, 291–333.
- 98. Rincon Moreno, Ivonne Mariola., 2005. 200 metros cúbicos-día se filtran de las lagunas de lodo rojo. Correo del Caroní [en ligne]. [consulté le 20 août 2012] Disponible sur : http://www.correodelcaroni.com/ index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=174&id_articulo=1 1736&catid=85
- Ruyters, S., Mertens, J., Vassilieva, E., Dehandschutter, B., Poffijn, A., Smolders, E., 2011. The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil. Environmental Science & Technology 45, 1616–1622.
- 100. Ryle, Gerard., 2002. The great red mud experiment that went radioactive. The Sidney Morning Herald [en ligne]. [consulté le 12 decembre 2012] Disponible sur : http://www.smh.com.au/articles/2002/05/06/1019441476548.html
- 101. Sánchez España J., et al. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel River watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and

environmental implications. Appl. Geochem. 20:1320–1356.

- 102. Santona, L., Castaldi, P., Melis, P., 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. Journal of Hazardous Materials 136, 324–329.
- 103. Si, C., Ma, Y., Lin, C., 2013. Red mud as a carbon sink: Variability, affecting factors and environmental significance. Journal of Hazardous Materials 244-245, 54–59.
- 104. Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2000. Chimie des milieux aquatiques (3ème ed.).Dunod. France, 567p.
- 105. Smirnov, D.I., Molchanova, T.V., 1997. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production. Hydrometallurgy 45, 249–259.
- 106. Somlai, J., Jobbágy, V., Kovács, J., Tarján, S., Kovács, T., 2008. Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive. Journal of Hazardous Materials 150, 541–545.
- 107. Soner Altundogan, H., Altundogan, S., Tümen, F., Bildik, M., 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. Waste Management 20, 761–767.
- 108. Skoog, D., West, D., Holler, J., 1997. Chimie Analytique. De Boeck Université, 7eme édition, 870p
- 109. Snars, K., Gilkes, R.J., 2009. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. Applied Clay Science 46, 13– 20.
- 110. Sparks, D.L. 2002. Environmental Soil Chemistry, 2nd Edition, Academic Press, San Diego, CA
- 111. Sposito, G.,1989. The chemistry of soils. New York : Oxford University Press Inc., 277 p. Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John

Wiley & Sons Inc., 3e éd., New-York, USA, 428 p.

- 112. Sushil, S., Batra, V.S., 2008. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. Applied Catalysis B: Environmental 81, 64–77.
- 113. Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., Tolosa, C.A., Verloo, M.G., 2000. Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. J. Environ. Qual. 29, 1431–1439.
- 114. Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical chemistry 51, 844– 851.
- 115. Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M.E., Ersoz, M., 2006. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. Journal of Colloid and Interface Science 300, 498–503.
- 116. Tosiani, D.T., Monaco, Lo, S., Ramirez, A., 1990. Geochemistry of major and trace elements in Los Pijiguaos bauxite ore, Venezuela. Chemical Geology 84, 137–138.
- 117. Tsakanika, L., Ochsenk hn-Petropoulou, M., Mendrinos, L., 2004. Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC. Analytical and Bioanalytical Chemistry 379.
- 118. Tuazon, D., Corder, G.D., 2008. Life cycle assessment of seawater neutralised red mud for treatment of acid mine drainage. Resources, Conservation and Recycling 52, 1307–1314.
- 119. UNSCEAR, United Nations Scientific Committe on the effects of Atomic Radiation., 1993. Sources and effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes, United Nations, New York, 1993
- 120. Untereiner, Guillaume. Etude de l'impact de bactéries environnementales sur la spéciation de l'uranium en vue de processus de bioremédiation. 294p. Thèse: Microbiologie : Paris, AgroParisTech : 2008
- 121. US EPA, United States Environmental Protection Agency., 2012. Edition

Understanding Radiation. [consulté le 15 avril 2013] Disponible à partir de URL:http://www.epa.gov/radiation/understand/radiation.html#rad_same

- 122. US EPA, United States Environmental Protection Agency., 2011. Edition of the drinking water standards and health advisories. [consulté le 28 avril 2013] Disponible à partir de URL: http://water.epa.gov/action/advisories/ drinking/upload/dwstandards.2011.pdf
- 123. Vangelatos, I., Angelopoulos, G.N., Boufounos, D., 2009. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. Journal of Hazardous Materials 168, 473–478.
- 124. Wang, S., Ang, H.M., Tadé, M.O., 2008. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. Chemosphere 72, 1621–1635.
- 125. Yadav, V.S., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S.S., Singh, M., Raju, C.B., 2010. Sequestration of carbon dioxide (CO2) using red mud. Journal of Hazardous Materials 176, 1044–1050.
- 126. Yang, J., Zhang, D., Hou, J., He, B., Xiao, B., 2008. Preparation of glass-ceramics from red mud in the aluminium industries. Ceramics International 34, 125– 130.
- 127. Zajec, O., 2010. Comment la Chine a gagné la bataille des métaux stratégiques.
 Le Monde diplomatique. [consulté le 20 avril 2013]. Disponible sur URL http://www.monde-diplomatique.fr/2010/11/ZAJEC/19832
- 128. Zhao, Y., Wang, J., Luan, Z., Peng, X., Liang, Z., Shi, L., 2009. Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. Journal of Hazardous Materials 165, 1193–1199.
- 129. Zhang G, He J, Gambrell RP., 2010. Synthesis, Characterization, and Mechanical Properties of Red Mud-Based Geopolymers. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board 2167: 1-9

Annexes

- Annexe 1: Résultats détaillés de la caracterisation chimique et mineralogique du RB (Chapitre 3)

Elément	limite de détection	Résidu de Bauxite brute	Résidu de Bauxite
	ſ	(non neutralise)	neutralisee (avec HCI)
	10	01 /	01 1
	JUS SU	40	0T ~
		0+	a a
70	30	80	120
Pb	0.8	55,1	60,2
Ag	10	20	20
Cd	2	< 2	< 2
As	5	< 5	17
Sn	0.5	46,5	64,3
Мо	1	19	29
В	10	< 10	< 10
~	5	28	134
Mn	3	336	484
Ga	0.2	159	199
Ge	0.7	2,1	2,2
Rb	0.4	1,5	2,2
Sr	m	42	31
\ \	0.1	18,8	21,8
Nb	2.4	228,6	330
In	0.2	6'0	1,2
Ba	m	106	93
La	0.4	107	48,1
Ce	0.8	178	165
Pr	0.1	14,3	5,5
PN	0.4	32,6	13,7
Sm	0.1	2'2	2,3
Eu	0.1	8′0	0,5
Gd	0.1	5,6	3,3
ТЬ	0.1	0,7	0,5
Dy	0.3	1'5	3,5
Но	0.2	6'0	0,9
Er	0.1	£	3,3
Tm	0.1	0,5	0,6
Yb	0.1	4,2	-C
Hf	10	09	80
Ta	0.2	15,9	21,2
N	0.7	10,3	32,3
П	0.1	< 0.1	< 0.1
Bi	2	ю	4
тh	0.1	443	553
D	0.1	23,4	14,1

Tableau 6.1.- Composition chimique totale en éléments mineurs et traces dans les fraction neutralisées et non neutralisé du RB vénézuélien. Concentrations en ppm. Analyses faits par fusion Na₂O₂ + ICP-MS

Wed, Apr 24, 2013, 20:40 Operator: Geosystemes-U Lille



Figure 6.1.- Difractogramme correspondants aux différentes fractions granulométriques du RB: >125 μ m (rouge), <40 μ m (vert), 40<F<125 μ m (noir).



Figure 6.2.- Difractogramme du RB brute (non traité) montrant le bruit de fond

	К	CV %	La	CV %	Ce	CV %	Nd	CV %	Th	CV %	U	CV %
échangeable	42,1	0,4	0,0	3,7	0,0	6,7	0,0	2,8	0,0	29,5	0,0	0,0
carbonates	1,5	1,9	0,2	0,5	0,1	2,1	0,1	1,3	0,1	3,0	0,0	3,6
OxyMn	0,3	15,8	0,0	12,8	0,0	6,9	0,0	5,1	0,0	2,3	0,0	0,0
OxFe amorphes	0,5	0,7	0,3	2,5	0,3	1,0	0,1	0,9	3,7	3,7	0,0	0,8
OxyFe cristallisé	1,1	3,0	0,1	3,2	0,1	1,2	0,0	5,9	0,5	5,4	0,0	4,6
Fraction Oxydable	1,3	5,4	0,0	12,9	0,0	2,8	0,0	11,7	0,0	7,6	0,0	9,9

Tableau 6.2.- Résultats de la speciation chimique des radioéléments K, La, Ce, Nd, Th et U (moyenne de 3 mesures en mg.L⁻¹, coefficient de variance CV en %).

En appliquant le protocole d'extracion séquentielle proposé par Leleyter et Probst (1998)

Tableau 6.3.- Résultats de la speciation chimique des métaux toxiques Pb, Zn, Al, Fe et V (moyenne de 3 mesures en mg.L⁻¹, coefficient de variance CV en %)

	Pb)	Z	n	A	N	Fe		`	V	
	mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		
Limite de détection (µg/L)	0.01	CV %	0.5		2	CV %	10	CV %	0.1	CV %	
échangeable	0,00	5,34	0,08	4,33	0,30	5,01	0,59	0,48	0,00	9,75	
carbonates	0,01	4,17	0,07	0,96	19,07	2,34	0,30	1,17	0,00	9,17	
OxyMn	0,00	5,46	0,11	11,02	0,26	3,82	0,20	23,75	0,00	15,71	
OxFe amorphes	0,11	2,25	0,12	5,10	20,65	4,47	36,90	0,22	0,05	1,54	
OxyFe cristallisé	0,07	0,51	0,17	1,65	22,51	1,49	29,28	0,64	0,08	0,85	
Fraction Oxydable	0,44	3,82	7,63	41,09	13,52	6,90	47,41	0,21	0,01	1,72	

En appliquant le protocole d'extracion séquentielle proposé par Leleyter et Probst (1998)

	A	J	F	е	(Cu	Z	ľn	C	Cd		b
Non Neut.	mg/L	CV%	mg/L	CV%	mg/L	CV%	mg/L	CV%	mg/L	CV %	mg/L	CV %
<i>L.D. (</i> μg/L)	2		10		0.2		0.5		0.01		0.01	
H ₂ O	7,29	4,74	0,23	12,80	0,00	31,66	0,08	4,95	0,00	8,33	0,01	4,97
NaNO ₃	4,15	4,15	0,14	5,08	0,00	30,50	0,07	13,06	0,00	13,60	0,01	19,60
EDTA	75,04	0,84	3,20	3,13	0,01	23,94	0,39	26,66	0,00	26,96	0,17	0,87
	A	J	F	e	C	Cu	Z	'n	C	d	F	b
Neutralisé	mg/L	CV%	mg/L	CV%	mg/L	CV%	mg/L	CV%	mg/L	CV %	mg/L	CV %
H ₂ O	4,34	18,95	0,18	4,51	0,00	12,86	0,08	16,71	0,00	5,02	0,01	3,07
NaNO₃	3,32	13,25	0,14	7,13	0,00	0,00	0,04	7,33	0,00	0,00	0,00	0,00
EDTA	74,54	1,74	3,20	3,63	0,00	14,63	0,06	4,72	0,00	4,29	0,21	30,52

Tableau 6.4.- Résultats de la biodisponibilité des métaux toxiques Al, Fe, Cu, Zn, Cd et Pb (moyenne de 3 mesures en mg.L⁻¹, coefficient de variance CV en %)

En appliquant la méthode PBASE; L.D. limite de détection

Tableau	6.5	Résultats	de	la	biodisponibilité	des	radioéléments	Th,	U,	La,	Ce	et	Nd
	(r	noyenne de	e 3 r	ne	sures en mg.L ⁻¹ ,	coeff	icient de varian	ce C	Ve	n %)			

	Tł	n	l	J	L	а	C)e	N	d
Non Neut.	mg/L	CV %								
L.D. (µg/L)	0.001		0.001		0.001		0.001		0.001	
H ₂ O	0,00	4,39	0,46	2,39	0,00	4,66	0,00	11,22	0,00	3,83
NaNO₃	0,00	19,11	0,00	2,47	0,00	12,70	0,00	16,12	0,00	34,08
EDTA	0,80	5,30	0,01	10,90	0,87	5,66	0,80	4,97	0,47	7,04
_	TI	n	l	J	L	a	C	e	N	d
Neutralisé	mg/L	CV %								
H ₂ O	0,00	3,72	0,49	0,00	0,00	19,28	0,00	2,83	0,00	7,22
NaNO ₃	0,00	11,40	0,00	5,08	0,00	0,00	0,00	4,84	0,00	8,73
EDTA	0,85	10,17	0,02	15,69	0,93	8,70	0,85	11,17	0,49	8,54

En appliquant la méthode PBASE; L.D. limite de détection

- Annexe 4: Détails sur l'étude de la capacité d'adsorption (cas du plomb). Chapitre 5



Figure 6.3.- Spéciation du plomb. Modélisation fait à l'aide du logiciel CHEAQS pCO₂ atmosphérique (concentration en carbonate total es solution Ct est 10⁻⁵M)



Figure 6.4.- Test complémentaire pour l'étude du pH optimal d'adsorption du plomb. Conditions expérimentales: Ratio RB:Solution 1:20; [Pb²⁺]: 100 ppm (4,8x10⁻⁴ mol.L⁻¹); Force lonique: 0,01M; Temp: 20°C

Tableau 6.6 Calcule du % d'adsorption et desorption pour le plomb	(points de concentra-
tion correspondants à 100, 500 et 900 mg.Kg ⁻¹)	

Intervalles de concentration théorique (mg.Kg ⁻¹)	100	500	900
Pb total en solution (μg/mL) (Cf ads)	0,18	10,11	119,88
[Pb]T en solution (µg/mL) après 24h (Cf des)	0,10	10,10	48,18
mo (μg)	977,66	4858,57	9287,70
mads(s) (µg)	975,86	4757,47	8088,90
mA(aq) (μg)	0,23	23,25	203,80
mdes(aq) (µg)	0,77	77,75	278,00
% de Desorption	0,08	1,63	3,44
% de Adsorption	99,82	97,92	87,09

Où

m des (aq)= masse de l'élément desorbé
m ads (s)= masse adsorbé à l'equilibre
m A(aq)= masse rémanent après adsorption
Vr=volume pris pour le dosage de l'elément
m desm= masse du élément mesuré (des) dans Vr
VR= volume rémanent lors de l'adsorption
C ads (aq)= quantité adsorbé en solution
mo, vo= masse et volume initial

Formules utilisés pour les calculé du % de desorption pour le plomb (OECD, 2000)

% Desorption = (mdes(aq)/mads(eq))*100

m des(aq) (μ g)= mdesm.(Vo/Vr) - mA(aq)

m ads(s) (μg)= mo.Cads (aq). Vo

m*A*(aq) (μg)= mads (aq).(Vo-VR)/Vo

mo (µg)=vo.co
