

Étude de la compétitivité de complexation des métaux issus des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé par les substances humiques

Agbegnigan K. DEGBE¹, Moursalou KORIKO^{1*}, Sanonka TCHEGUENI¹, Komi Edem KOLEDZI¹, Essey ZONVIDE¹, Dihéénane D. BAFAI¹, Gado TCHANGBEDJI¹ et Mohamed HAFIDI²

¹Laboratoire de Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (G.T.V.D.), Faculté des Sciences, Université de Lomé, BP 1515 Lomé, Togo

²Laboratoire d'Ecologie, Sols et Environnement, Faculté des Sciences Semlalia, Département de Biologie, BP 2390 Marrakech, Maroc

* Correspondance, courriel : moursalou7@hotmail.com

Résumé

Le phosphate naturel de par sa formule chimique constitue une source importante de l'élément phosphore pour les plantes. Pour cela il est utilisé dans le compost pour améliorer les qualités nutritionnelles des plantes. Les analyses chimiques effectuées sur le phosphate naturel révèlent la présence des métaux lourds. Pour étudier les risques de rétrogradation de ces engrais phosphatés, notre étude s'est portée sur la complexation des substances humiques naturelles extraites des sols sur des ions métalliques tels que le calcium, cadmium et le magnésium contenus dans les phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé du Togo. Les résultats obtenus montrent que la quantité d'ions complexés augmente avec le temps d'attaque. Le taux d'ions complexés diminue lorsque le pH de la solution d'acide humique évolue de 6,5 à 9,5. Une étude comparative de la complexation de ces trois ions révèle que le cadmium malgré sa faible teneur dans le phosphate naturel se complexe mieux que le calcium et le magnésium. Après 30 jours d'attaque du phosphate naturel nous avons obtenu un taux avoisinant les 10% pour le cadmium, 9% pour le calcium et environ 2% pour le magnésium pour une solution d'acide humique de pH=6,5.

Mots-clés : *complexation, métaux lourds, phosphate naturel, rétrogradation, substances humiques.*

Abstract

Study on competitiveness of metals after complexation of phosphate rock in Hahotoè-Kpogamé by humic substances

Phosphate by its chemical constitution is an important source of the phosphorus element for plants. Thus, it is used in compost to improve the nutritional qualities of plants. Chemical analyzes of the phosphate reveal the presence of heavy metals. To assess the risk of the phosphate fertilizer downgrading, our study focused on calcium, magnesium, and cadmium ions contents in the humic substances extracted from soils fertilize with Hahotoè-Kpogamé (Togo) phosphate. The results show that the amounts of ions in the complexed humic substances increase with the attack time.

The complexed ions rate decreases as the pH of the solution of humic acid changes from 6.5 to 9.5. Despite the low cadmium content in the rock phosphate, this element is more easily assimilated in complex than its two analogous. After 30 days of phosphate attack, a humic acid solution at pH = 6.5 gave a rate of about 10% for cadmium, 9% for calcium and 2% magnesium.

Keywords : *complexation, heavy metal, rock phosphate, downgrading, humic substances.*

1. Introduction

Le compostage, processus de transformation des matières organiques biodégradables, est préconisé par de nombreux auteurs pour améliorer la fertilité des sols en agriculture [1-3]. Mais des études scientifiques de ces composts présentent des insuffisances agronomiques (faibles teneurs en phosphore, azote, potassium ou oligo éléments) [4-8]. L'élaboration des nouveaux types de composts à base de la matière organique et des matériaux contenant les éléments chimiques ci-dessus énumérés sont réalisées [4-8].

Le phosphore est le onzième élément le plus abondant dans la lithosphère. En raison de sa réactivité relative, il est généralement associé au calcium, au sodium, au fluor, à l'oxygène, à quelques métaux lourds (cadmium, mercure, plomb, etc.) et aux éléments radioactifs comme l'uranium pour former les sels de phosphates[9]. Les gisements des phosphates sont d'origine volcanique ou sédimentaire (restes des squelettes d'animaux marins).

Environ 80% de la production mondiale de phosphates naturels proviennent des sédiments [9]. C'est le cas des gisements exploités au Togo (phosphates de Hahotoé-Kpogamè). Les substances humiques du fait de leurs charges négatives sont réactives vis-à-vis des cations métalliques. Les nouvelles techniques comme la spectrophotométrie IR, la spectrophotométrie de résonance de spin électronique (ESR) etc... ont permis de montrer l'importance des groupes carboxyliques et phénoliques des SH dans la complexation des métaux et d'élucider comment les métaux se complexent avec les SH [10-12]. La nature des SH étant complexe, des molécules modèles ont été construites pour tenter d'écrire cette réaction entre les substances humiques et les ions métalliques [13]. Ainsi on a dans les figures ci-dessous les schémas des interactions d'un métal et les différents groupements fonctionnels des substances humiques.

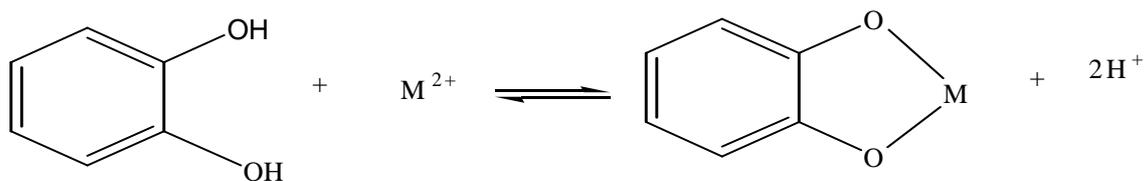


Figure 1a : *Interaction des métaux avec un environnement catéchol*

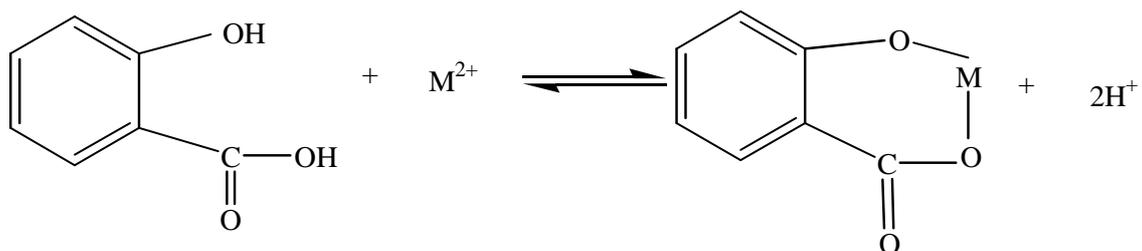


Figure 1b : *Interaction des métaux avec un environnement salicylique*

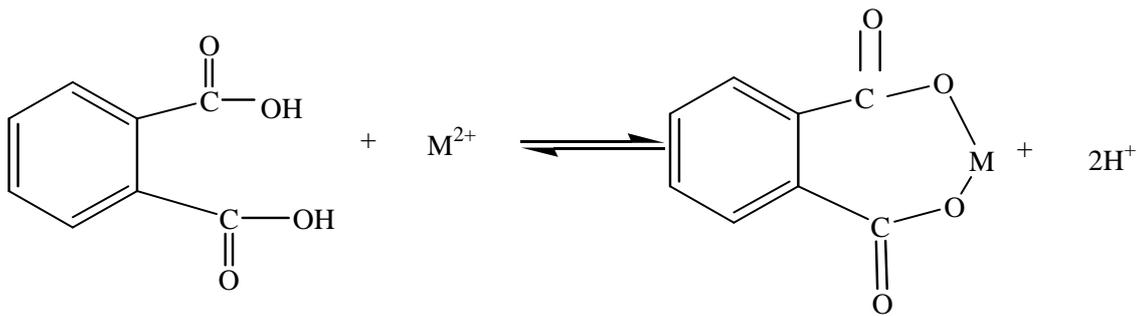


Figure 1c : *Interaction des métaux avec un environnement phtalique*

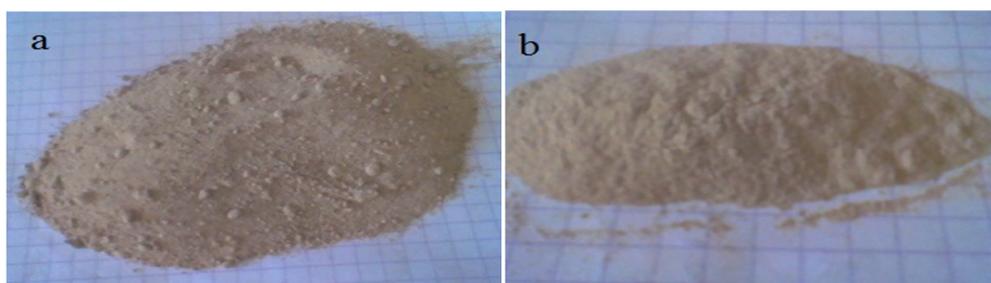
L'analyse chimique de la matière phosphatée du phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé du Togo révèle la présence du calcium en majorité et des traces de métaux lourds toxiques tels le cadmium, plomb [9]. Alors son utilisation dans les domaines agricoles peut provoquer des risques de rétrogradation des engrais phosphatés. Nous avons entrepris ce travail afin d'étudier la compétitivité de complexation des métaux du phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé par les acides humiques du sol de Badou et une molécule de référence (EDTA) connue pour sa forte complexation des métaux. Cette attaque des PN par les acides humiques (AH) a été effectuée à différentes concentrations et à différents pH ceci durant 1 jour, 15 jours et 30 jours.

2. Matériel et méthodes

2-1. Matériel

2-1-1. Le minerai de phosphate

Le minerai de phosphate utilisé au cours de notre étude est celui exploité à Hahotoé –Kpogamé (Togo) qui est une apatite carbonatée de formule chimique : $\text{Ca}_{9.923}\text{Cd}_{0.004}\text{Mn}_{0.013}[(\text{PO}_4)_{5.886}(\text{CO}_3)_{0.114}]_2\text{F}_2$ cristallisant dans un système hexagonal (groupe spatial $\text{P6}_3/\text{m}$) de paramètres cristallins: $a = 9,3547\text{Å}$ et $c = 6,8929\text{Å}$ [8]. Les échantillons ont été prélevés sur le minerai marchand de granulométrie inférieure à $63\ \mu\text{m}$ (**Figure 2a et 2b**) qui est le produit issu du traitement du minerai brut.



a) *non tamisé*

b) *granulométrie < 63 μm*

Figure 2 : *Phosphate naturel*

2-1-2. Les produits chimiques

Les produits utilisés lors de la présente étude sont des solutions ou des produits solides d'origine commerciale. Les caractéristiques de ces produits sont décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés au cours de l'étude

Produits chimiques	Origine	Pureté	Masse molaire	Densité
Sel dissodique de l'Éthylène Diamine Tétra Acétique (EDTA) dihydraté	Touzart & Matignon	99%	372,25 g/mol	-
Hydroxyde de sodium	Riedel-de Haën	99%	40 g/mol	
Acide nitrique	jeulin	67,58%	63,01 g/mol	1,4
Acide chlorhydrique	Prolabo-Normapur	37%	36,461 g/mol	1,19

2-1-3. Les substances humiques

Nous avons utilisé les acides humiques extraits du sol [14].

2-2. Méthodes

2-2-1. Spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF)

Pour s'assurer de la présence des éléments métalliques dans le minerai du phosphate du Togo, nous l'avons fait passer au spectromètre de fluorescence X.

2-2-2. Préparation des échantillons

Afin d'étudier la compétitivité de complexation des ions métalliques comme Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} dans le PN par les AH et de comparer ce phénomène à la complexation due à l'EDTA, nous avons préparé des échantillons comme suit : Cent milligrammes (100 mg) de PN marchand (granulométrie $< 63\mu m$) est pesé à l'aide de la balance du type SHIMADZU BX 320H. La masse prélevée est introduite dans un béccher préalablement rincé avec de l'eau distillée. Ensuite 100 mL de la solution d'AH ou d'EDTA est ajouté. Afin d'étudier l'influence de la durée sur la dissolution du minerai, il a été question de réaliser pour chaque solution des réactions de 1 jour, 15 jours et 30 jours. Après le processus réactionnel, le mélange est filtré. Ce sont les filtrats obtenus qui ont fait l'objet d'analyse à travers le dosage des différents métaux pour l'évaluation de la dissolution du phosphate

2-2-3. Analyse chimique

Dosage du calcium, magnésium et cadmium

Les caractéristiques des lampes et la nature de la flamme qui ont permis de faire le dosage de ces différents éléments au spectrophotomètre sont consignées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Longueur d'onde spécifique et nature de la flamme utilisée

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Nature de la flamme
Calcium (Ca)	422,7	Acétylène-Air
Magnésium (Mg)	285,2	Acétylène-Air
Cadmium (Cd)	228,8	Acétylène-Air

La détermination de la concentration des éléments à doser par spectrophotométrie se réalise après étalonnage de l'appareil à partir de solutions de concentrations bien connues appelées solutions étalons en mg/l (1, 10, 50) pour le calcium ; (1, 5, 10) pour le magnésium ; (0,5 ; 1 ; 2) pour le cadmium.

Toutes ces méthodes tant réactionnelles que de mesures sur les matériaux et solutions mentionnées ci-dessus, nous ont permis d'obtenir des résultats que nous allons présenter et discuter dans le chapitre suivant.

3. Résultats et discussion

3-1. Caractérisations qualitatives des phosphates naturels

Les résultats des analyses de fluorescence X sont donnés par la figure 3. Nous remarquons la présence de plusieurs éléments du tableau de classification périodique parmi lesquels on a le calcium, le phosphore et quelques éléments traces métalliques (ETM) tels que le cadmium, le zinc, le cuivre et des traces d'éléments radioactifs (uranium). Ce résultat montre effectivement la présence de plusieurs éléments traces dont le calcium, le cadmium et le magnésium ; éléments sur lesquels porterons nos travaux.

3-2. Etude de la complexation de l'ion calcium par l'acide humique

A des instants $t = 1j$, $t = 15j$ et $t = 30j$, nous avons construit les courbes du taux de calcium en fonction du pH des solutions. Nous constatons que lorsque le pH augmente de 6,5 à 9,5 il y a diminution du taux de calcium. Notons que cette diminution est très faible pour des solutions d'AH de concentration 50 mg/L et 100 mg/L. Ces observations ont été données par certains auteurs [14]. Cette diminution peut s'expliquer par le fait qu'à $pH = 6,5$ la complexation est due à l'action conjuguée des ions H_3O^+ et des groupements carboxyliques qui s'ionisent à des pH compris entre 4 et 6 alors qu'à $pH = 9,5$ on a seulement l'action des groupements carboxyliques et phénoliques. Il faut ajouter que pour des pH basiques ($pH > 7$), les métaux sont moins mobiles (car se présentent sous forme d'hydroxyde) réduisant ainsi leur disponibilité pour être complexés.

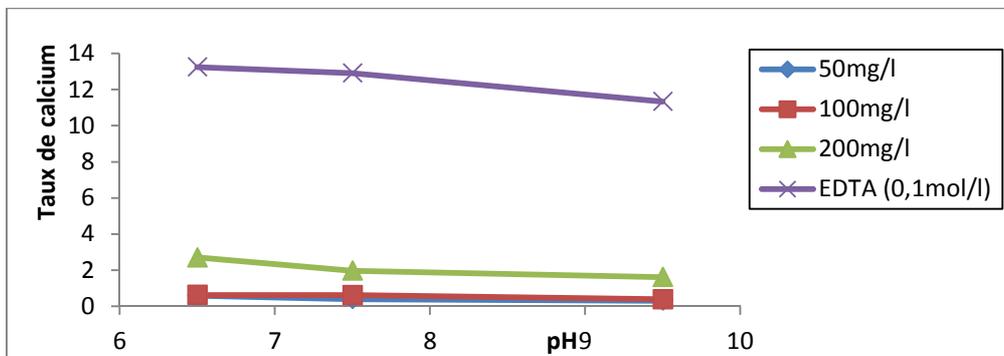


Figure 4 : Evolution du taux de calcium en fonction du pH à $t = 1$ jour

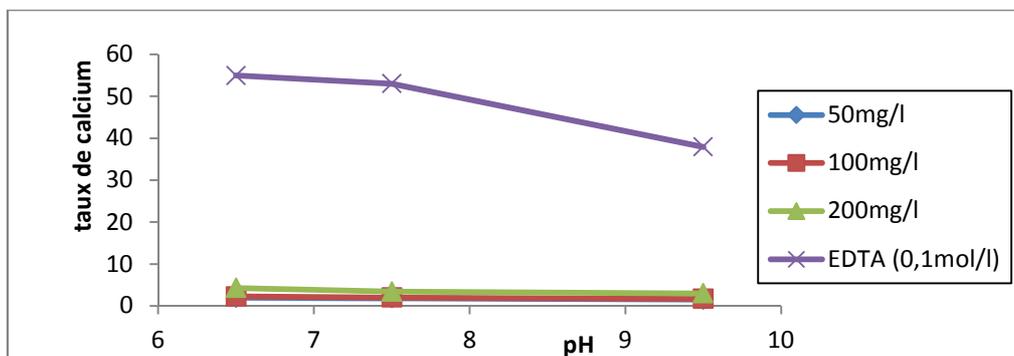


Figure 5 : Evolution du taux de calcium en fonction du pH à $t = 15$ jours

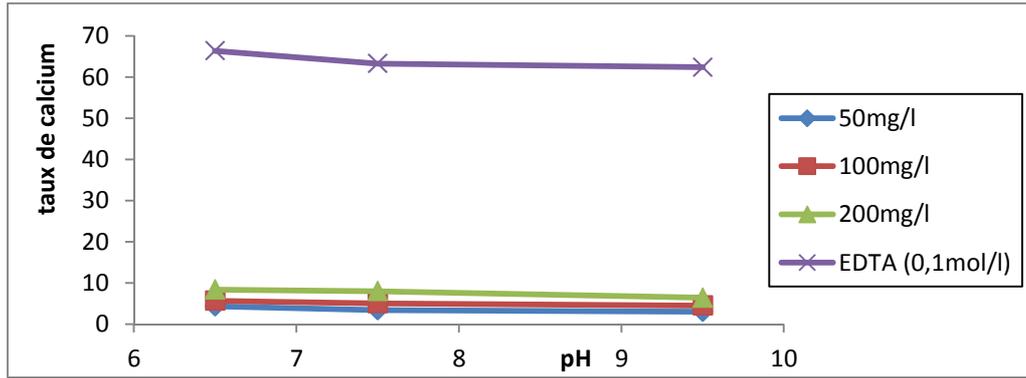


Figure 6 : Evolution du taux de calcium en fonction du pH à t = 30 jours

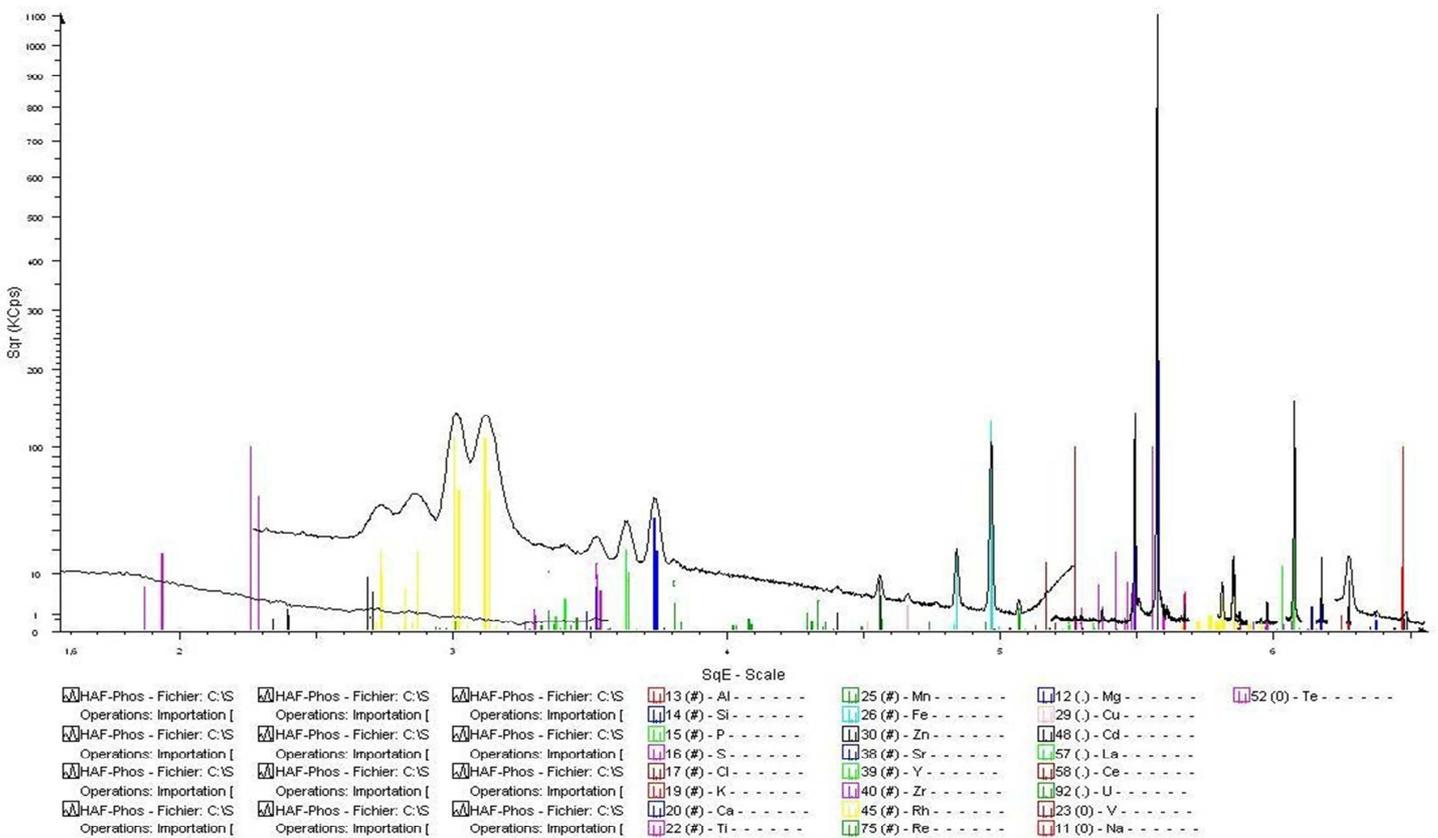


Figure 7 : Spectre XRF du phosphate naturel

3-3. Complexation de l'ion cadmium par l'acide humique

Sur les **Figures 7,8 et 9** nous présentons les courbes du taux de cadmium complexé par l'AH et l'EDTA en fonction du pH à des dates de 1; 15 et 30jr. Comme nous l'avons remarqué pour le calcium, le taux de cadmium complexé diminue lorsque le pH des solutions varie de 6,5 à 9,5. Nous remarquons aussi qu' à pH = 6,5 les taux de calcium et de cadmium complexés sont presque les mêmes.

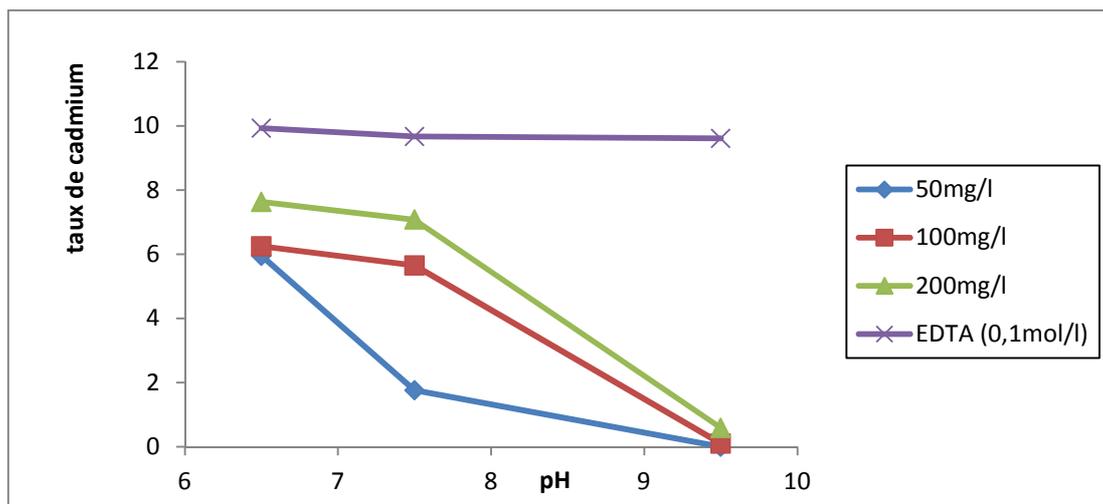


Figure 8 : Evolution du taux de cadmium en fonction du pH a t = 1 jour

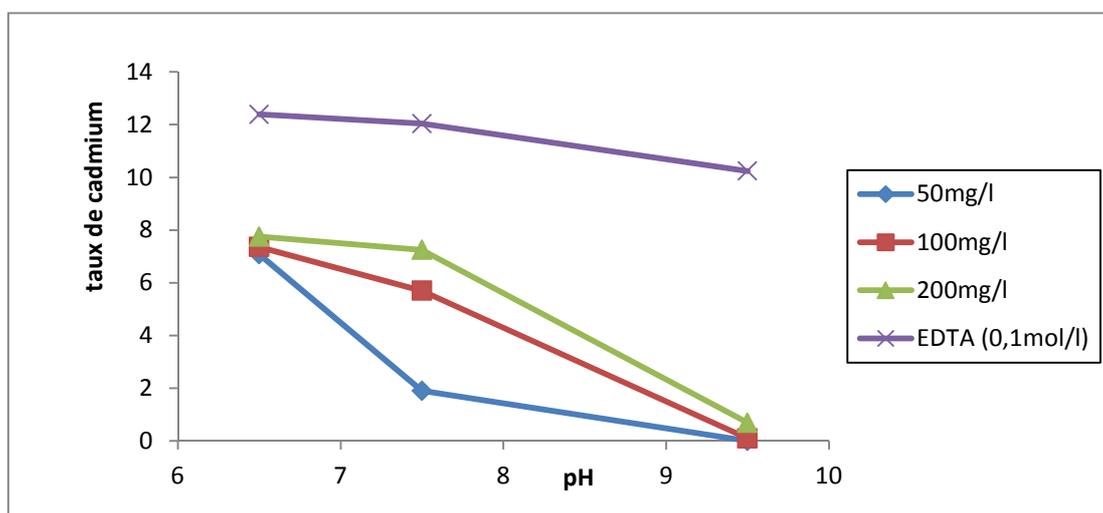


Figure 9 : Evolution du taux de cadmium en fonction du pH à t = 15 jours

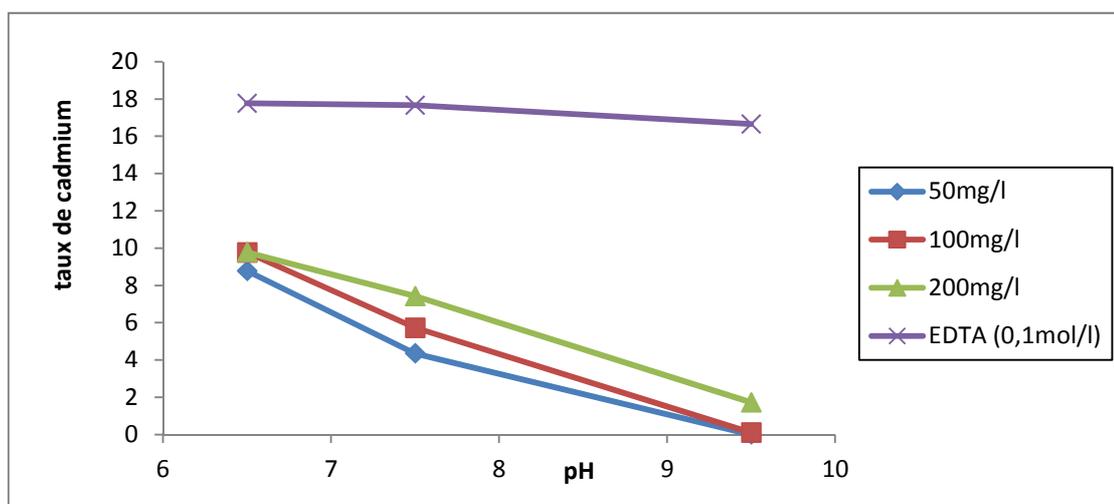


Figure 10 : Evolution du taux de cadmium en fonction du pH à t = 30jr

3-4. Complexation de l'ion magnésium par l'acide humique

Complexation en fonction du pH

Nous allons présenter les résultats de la complexation des ions magnésium par l'acide humique et l'EDTA sous forme de tableau. Ceci s'explique par le fait que pour les concentrations de 50 mg/L et 100 mg/L d'acide humique aucune concentration d'ion magnésium n'est détectée. Rappelons que la limite de détection du spectrophotomètre pour cet ion est de 10^{-4} mg/L.

Tableau 3 : Taux de magnésium complexé par l'AH et l'EDTA

Temps (jrs)	pH	50mg/L	100mg/L	200mg/L	DTA (0,1M)
1	6,5	ND	ND	0,44	8,9
	7,5	ND	ND	0,31	6,67
	9,5	ND	ND	ND	1,61
15	6,5	ND	ND	0,60	9,97
	7,5	ND	ND	0,46	9,92
	9,5	ND	ND	ND	8,62
30 jours	6,5	ND	ND	0,94	13,21
	7,5	ND	ND	0,77	11,31
	9,5	ND	ND	0,20	10,42

Avec ND : Non Déterminé

La faible complexation de l'ion magnésium peut s'expliquer par sa faible teneur dans le phosphate naturel de Hahotoé-Kpogamé. On peut également l'expliquer par son faible pouvoir complexant avec la matière organique par rapport aux deux autres ions [15-16]

3-5. Etude comparative de la complexation des trois ions métalliques par les acides humiques

La complexation des ions métalliques est le point essentiel de la dissolution du phosphate naturel. Ainsi pour évaluer l'apport de chaque ion métallique dans cette dissolution, nous proposons de comparer dans ce paragraphe le taux de ces ions en fonction du pH des différentes solutions et suivant leurs concentrations. Pour cela nous avons construit des histogrammes (*Figures 10,11 et 12*) pour chaque concentration de la solution d'acide humique et au temps $t = 30$ jours. Nous avons choisi cet instant puisque le taux des ions métalliques complexés y est beaucoup plus important.. L'analyse de ces histogrammes nous permet de dire que la dissolution du phosphate naturel est due essentiellement à la complexation des ions calcium et cadmium puisque à $pH = 6,5$ nous obtenons des taux avoisinant les 10% pour le cadmium et 9% pour le calcium. Nous pouvons expliquer ces résultats en se basant sur l'ordre croissant de complexation de ces ions métalliques avec la matière organique ($Mg^{2+} < Ca^{2+} < Cd^{2+}$) selon Schnitzer et Skinne [15-16]. Suivant cette classification nous constatons que l'ion magnésium a moins d'affinité avec la matière

organique ce qui se fait bien voir sur les histogrammes où c'est après 30 jours que nous obtenons un taux avoisinant les 2%.

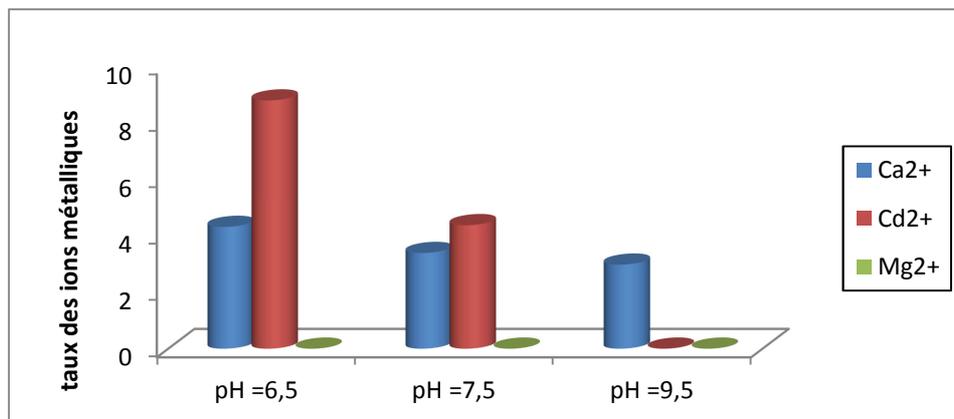


Figure 11 : *Comparaison du taux des ions métalliques en fonction du pH pour une concentration de 50 mg/L d'AH après 30 jours d'attaque*

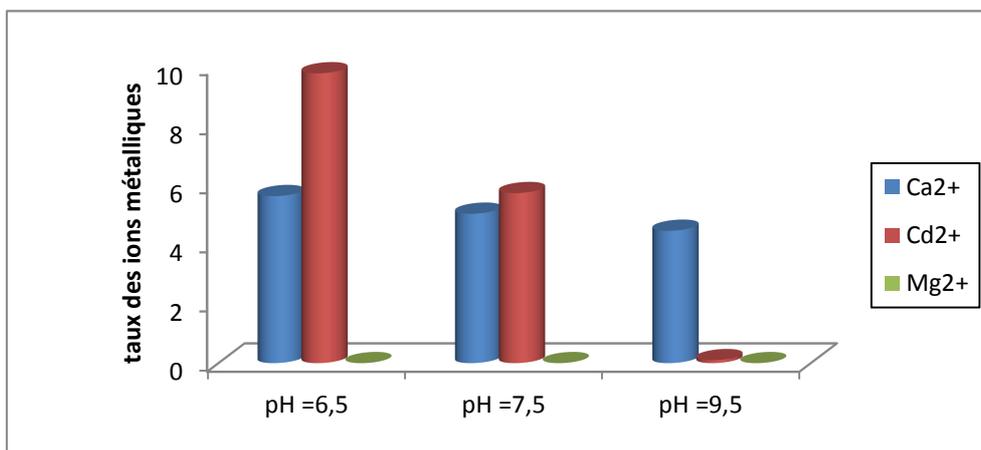


Figure 12 : *Comparaison du taux des ions métalliques en fonction du pH pour une concentration de 100 mg/L d'AH après 30 jours d'attaque*

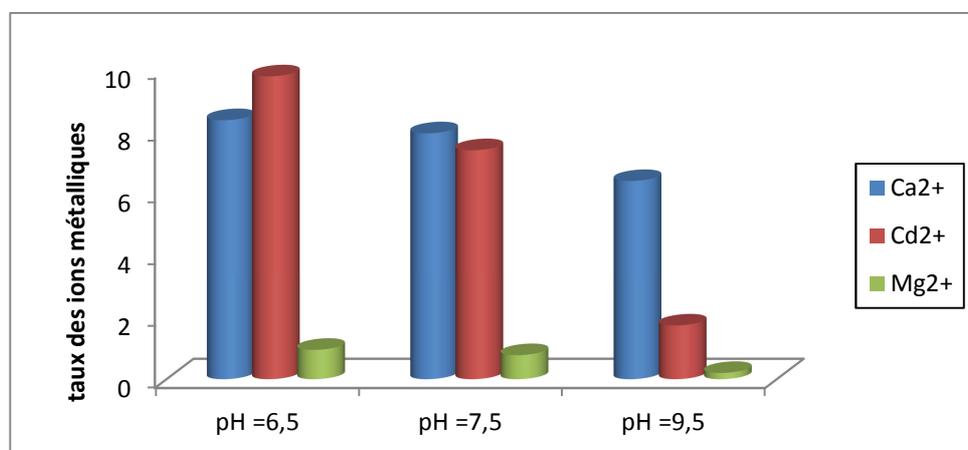


Figure 13 : *Comparaison du taux des ions métalliques en fonction du pH pour une concentration de 200 mg/L d'AH après 30 jours d'attaque*

3-6. Etude comparative de la complexation des ions métalliques par l'EDTA et l'AH

Au regard de ces résultats, nous remarquons que l'EDTA pour une concentration prise à 0,1 mol/L complexe mieux les ions métalliques que les AH. Ceci s'explique par le fait qu'aux fortes concentrations la complexation par l'EDTA est due à l'attaque du minerai d'une part par les ions hydroniums et d'autre part par les phénomènes de complexation de l'ion métallique par ses groupements fonctionnels. En plus, l'EDTA possède 4 groupements carboxyliques (tétraacide) dont les pKa sont 1,99 pour la première acidité et 2,67 pour la deuxième acidité. Ces deux valeurs de pKa montrent que l'EDTA se comporte comme un acide fort dont l'action sur le minerai est forte. Les acides humiques contrairement à l'EDTA ont des pKa médian élevés (acidité faible) [17], respectivement 4,02 et 8,55 pour les sites carboxyliques et phénoliques.

4. Conclusion

Le compostage des matériaux organiques avec le phosphate naturel permet d'augmenter dans les composts la teneur en élément phosphore, ceci pour améliorer la fertilité des sols. L'analyse chimique du PN de Hahotoé-Kpogamé révèle la présence des métaux lourds. Notre étude a consisté essentiellement à préparer des échantillons en faisant un mélange de PN et d'acide humique à différents pH, mélange que nous avons suivi et séparé après 1, 15 et 30 jours. Les filtrats ont servi de doser les ions métalliques complexés par les différents acides. Les résultats de ces analyses nous ont permis de constater que le taux de complexation des ions métalliques analysés augmente avec le temps ; la diminution du taux d'ions complexés lorsque le pH augmente de 6,5 à 9,5 ; le cadmium malgré sa faible teneur dans le PN se complexe mieux que le calcium et le magnésium. Le taux de complexation augmente lorsque la concentration de la solution d'acide humique augmente.

Ce pouvoir de complexation des substances humiques peut être utilisé pour améliorer la fertilité des sols dépourvus de matière organique par amendement de ces sols en compost mélangé de phosphates naturels et limité les risques de rétrogradation des engrais phosphatés.

Références

- [1] - Mustin Michel, *Le compost : gestion de la matière organique* François Dubusc ed. Paris (1987).
- [2] - Jouraiphy Abdelmajid, *Compostage des boues activées-déchets verts : analyses physicochimiques, microbiologiques, toxicologiques, bilan humique et valorisation agronomique*. Thèse de doctorat, (2007), Université Cadi Ayyad, Maroc.
- [3] - De Viron J.-C., *L'utilisation du compost comme amendement des sols cultivés*. Techniques Sciences Méthodes, Génie Urbain Génie Rural, 10 (2000), 46-49.
- [4] - Tchangbedji Gado, Baba G., Agbeko K., Bailly J.R., & Lacout J. L., *Monitoring of natural phosphate dissolution during composting process* Phys. Chem. News, 23 (2005): 124-127.
- [5] - Biswas D.R. & G. Narayanasamy, *Rock phosphate enriched compost: An approach to improve low-grade Indian rock phosphate*. Bioresource Technology, 97 (2006): 2243–2251.
- [6] - Odongo Nicholas E., K. Hyoung-Ho, Hee-Chul Choi, Peter Van Straaten, Brian W. McBride, & Dannie L. Romney, *Improving rock phosphate availability through feeding, mixing and processing with composting manure*. Bioresource Technology, 98 (2007): 2911–2918.
- [7] - Pramanik P., S. Bhattacharya, Pradip Bhattacharyya, & P. Banik, *Phosphorous solubilization from rock phosphate in presence of vermicomposts in Aqualfs*. Geoderma, 152 (2009): 16–22.

- [8] - Zayed G.& H. Abdel-Motaal, Bio-production of compost with low pH and high soluble phosphorus from sugar cane bagasse enriched with rock phosphate. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 21 (2005): 747–752
- [9] - Tchangbedji G. Djeteli G., Kili A. K., Savariaul M. J., Lacout J. L., Chemical and structural characterization of natural phosphate of Hahotoé (TOGO) *Bull. Chem. Ethiop*, 17(2) (2003): p. 1-8.
- [10] - Schnitzer M.& Skinner, S.I.M., Organo-metallic interactions in soils : 4. Carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and metal retention *Soil Science*, 99 (1965): p. 278-284.
- [11] - Piccolo A. And Stevenson , F.J., Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. *Geoderma*, 27 (1982): p. 195-208.
- [12] - Gossart Pascal, Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds : Etude structurale et analytique de molécules modèle 2001(Thèse à l'Université des Sciences et Technologie de lille).
- [13] - Kpomblekou K.& M.A. Tabatabai, *Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks*. *J Soil naturelles : Caractérisation Sci.*, 158 (1994): 442-453.
- [14] - Physico-chimie des substances humiques, réactivité chimique des substances humiques naturelles avec les phosphates de Hahotoé — Kpogamé et leurs propriétés photodégradantes, M. Koriko, G. Tchangbedji, M. Sarakha, Editions Universitaires Européennes, (2010) 138 p.
- [15] - Schnitzer M. Et S.I.M. Skinner, Organo-metallic interactions in soil : 7. Stability constants of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} -fulvic acid complexes. *Soil Sci.*, 103 (1967): p. 247-252.
- [16] - Schnitzer M. Et S.I.M. Skinner, Organo-metallic interactions in soil : 5. Stability constants of Cu^{2+} , Fe^{2+} , and Zn^{2+} -fulvic acid complexes. *Soil Sci.*, 102 (1966): p. 361-365.
- [17] - Tipping E. Et M.A. Hurley, Unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(10) (1992): p. 3627-3641.