

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département Sciences de la Matière

N° d'ordre :

THÈSE

En vue de l'obtention

DU DIPLOME DE DOCTORAT EN CHIMIE DES MATÉRIAUX INORGANIQUES

THÈME

ETUDE DE L'ADSORPTION DES ACIDES GRAS SUR LES MINÉRAUX RENTRANT DANS LA COMPOSITION DES PHOSPHATES

Présenté par : **Belkacem BENAÏSSA**

Soutenu le : 10/01/2018

Devant le jury :

Ahcene BOUCHEMMA

Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi

Président

Mustapha BOUHENGUEL

Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi

Rapporteur

Abdecharif BOUMAZA

Professeur à l'Université Abbès Laghrour-Khenchela

Examineur

Bachir ZOUCOUNE

Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi

Examineur

Nadjib MELKEMI

Maître de conférences à l'Université Mohamed Khider-Biskra

Examineur

2017- 2018

REMERCIEMENTS

Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, LCATM, de l'Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Mustapha BOUHENGUEL pour m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions. Sa disponibilité, son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur A. BOUCHEMMA, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi, ait accepté la présidence de ce jury et je le remercie vivement.

J'adresse mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur A. BOUMAZA, Professeur à l'université Abbès Laghrour-Khenchela, pour avoir accepté de faire partie de ce jury d'examen.

Je tiens à adresser ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Monsieur B. ZOUCOUNE, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier très sincèrement Monsieur N. MELKEMI, Maître de conférences à l'université Mohamed Khider-Biskra reçois l'expression de ma reconnaissance, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur M. ZAABAT, directeur de Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux, LCAM, pour donner l'autorisation d'effectuer les analyses AFM. Je remercie également Monsieur B. BOUDINE Professeur à l'université Mentouri-Constantine, pour son aide pour réaliser les analyses DRX.

Je remercie M^{me} N. TOUZARI, ingénieure en LCAM pour m'avoir réalisé tous les spectres AFM.

Merci beaucoup à Tahani Achouak Chinar, pour sa gentillesse et sa précieuse aide pour les analyses MEB effectuées au sein de laboratoire CCMEM de l'université de Lorraine-France.

Je tiens à remercier tous les enseignants de l'Université Larbi Ben M'hidi.

Je voudrais également remercier les collègues et les amis de ma promotion avec lesquelles j'ai travaillé mes études : MAZOUZ Younes, KHADRI Amina et MERZOUG Meriem.

Que mes camarades du laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux : FARES Housseem Eddine, CHINAR Tahani Achouak, MALKI Souheila, BOUZEGHAIA El Atra, SELATNIA Ilhem, ZEGHACHE Hadjer, FADHLI Soumia, BENSALEM Narimane et BENGAS Rayhana trouvent ici l'expression de mes considérations les plus distinguées.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire LCATM : Safia, Lazhar et Said qui m'ont accueilli et bien accepté et supporter mes bonnes et mauvaises humeurs.

Dédicace

Je dédie cette thèse :

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

A mes Sœurs et à mes Frères

A mes Nièces et à mes Neveux

et plus particulièrement à Wassim

A toute ma Famille

A mes Amis

Et à tous ceux qui ont contribué

de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : La structure chimique des acides gras	4
Figure I.2 : Structure et nomenclature des acides gras polyinsaturés (AGPI)	9
Figure I.3 : Voie de bioconversion des principales familles d'acides gras polyinsaturés...	12
Figure I.4 : Molécules d'acides gras selon une couche mono-moléculaire à la surface de l'eau (film)	20
Figure I.5 : Formation de gouttelettes lipidiques (micelles) par agitation d'acides gras avec l'eau (émulsion)	21
Figure I.6 : Oxydation des acides gras désaturés par l'acide performique	23
Figure I.7 : Oxydation des acides gras désaturés par l'ozone	24
Figure I.8 : Classification des collecteurs	37
Figure I.9 : Modèle de deux couches (I et II) d'ions alkylamines, condensées sur la surface de la biotite	44
Figure I.10 : Modèle d'une micelle d'alkylamine (les couches A et B se trouvent en position de pas répétable)	44
Figure I.11 : Isothermes à marches correspondant aux recouvrements des surfaces minérales hétérogènes par des surfactants ioniques	45
Figure I.12 : Isothermes d'adsorption des chlorures d'alkylamines sur la biotite ; cas de l'isotherme continu	46

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma d'un interféromètre de Michelson	49
Figure II.2 : Cellule pour transmission	51
Figure II.3 : Accessoire de réflexion totale atténuée	51
Figure II.4 : Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion	55
Figure II.5 : Schéma d'une chambre Debye-Scherrer	56
Figure II.6 : Principe du microscope de force	59
Figure II.7 : Transitions électroniques des atomes et des molécules	63
Figure II.8 : Schéma de principe des appareils à simple faisceau	67
Figure II.9 : Schéma de principe du spectrophotomètre à double faisceau	67
Figure II.10 : Montage des monochromateurs et spectrographes	69

Chapitre III

Figure III.1 : Structure de Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	74
Figure III.2 : Représentation tridimensionnelle d'une maille élémentaire de Fluorapatite ($\text{Me}=\text{Ca}^{+2}$, $\text{X}=\text{P}$, $\text{Y}=\text{F}$)	78
Figure III.3 : Site I de Me (Ca^{+2})	78

Figure III.4 : Site II de Me (Ca^{+2})	79
Figure III.5 : Position des fluors ($\text{Me}=\text{Ca}^{+2}$, $\text{Y}=\text{F}$)	79
Figure III.6 : Ressources mondiales en phosphates	83
Figure III.7 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche inférieure à 45 μm	86
Figure III.8 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche inférieure à 125 μm	87
Figure III.9 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche -125 +45 μm	87
Figure III.10 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche +125 -180 μm	88
Figure III.11 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche inférieure à 180 μm	88
Figure III.12 : Micrographie au MEB de phosphate	89
Figure III.13 : Microphotographie de phosphate naturel X600	90
Figure III.14 : Diffractogramme DRX de phosphate	91
Figure III.15 : Structure atomique interne de calcite	94
Figure III.16 : Formes cristallines calcitiques et dolomitiques typiques des roches réservoir carbonatées	95
Figure III.17 : Spectre IR de calcite pure	100
Figure III.18 : Micrographie au MEB de la calcite	101
Figure III.19 : Microphotographie de calcite pure	101
Figure III.20 : Diffractogramme DRX de la calcite	102

Figure III.21 : Forme cristalline de quartz	103
Figure III.22 : Spectre IR de quartz	107
Figure III.23 : Micrographie au MEB de quartz	108
Figure III.24 : Microphotographie de quartz X400	109
Figure III.25 : Diffractogramme DRX de quartz	109
Figure III.26 : Spectre IR de l'acide oléique	111
Figure III.27 : Spectre IR de l'acide 10-undécénoïque	111
Figure III.28 : Spectre IR de l'acide 9-décénoïque	112

Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectres IR de calcite avant (a) et après adsorption C_{18} (b), C_{11} (c) et C_{10} (d) dans l'intervalle $4000-400\text{ cm}^{-1}$	115
Figure IV.2 : Spectres IR de calcite avant (a) et après adsorption C_{18} (b), C_{11} (c) et C_{10} (d) dans l'intervalle $1750-1500\text{ cm}^{-1}$	116
Figure IV.3 : Les diagrammes DRX de la calcite avant (a) et après l'adsorption avec C_{18} (b), C_{11} (c) et C_{10} (d)	118
Figure IV.4 : Microtopographies en trois dimensions (3D) de la calcite avant et après adsorption des acides gras étudiés	119
Figure IV.5 : Spectres IR de phosphate avant (a) et après adsorption par C_{18} (b), C_{11} (c) et C_{10} (d) dans l'intervalle $4000-400\text{ cm}^{-1}$	122

Figure IV.6 : Spectres IR de phosphate avant (a) et après adsorption C ₁₀ (b), C ₁₁ (c) et C ₁₈ (d) dans l'intervalle 3100-2850 cm ⁻¹ (1) et 1600-1400 cm ⁻¹ (2)	123
Figure IV.7 : Microtopographies en trois dimensions (3D) de phosphate avant et après adsorption des acides gras étudiés	124
Figure IV.8 : Spectre IR de quartz avant (A) et après adsorption par C ₁₀ (B), C ₁₁ (C) et C ₁₈ (D) dans l'intervalle 4000-400 cm ⁻¹	125
Figure IV.9 : Les diagrammes DRX du quartz avant (a) et après l'adsorption avec C ₁₈ (b), C ₁₁ (c) et C ₁₀ (d)	126
Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage de l'acide oléique	128
Figure IV.11 : Adsorption de l'acide oléique sur la calcite, phosphate et quartz	129
Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage de l'acide 10-undécénoïque	130
Figure IV.13 : Adsorption de l'acide 10-undécénoïque sur la calcite, phosphate et quartz	131
Figure IV.14 : Courbe d'étalonnage de l'acide 9-décénoïque	132
Figure IV.15 : Adsorption de l'acide 9-décénoïque sur la calcite, phosphate et quartz ...	133

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Acides gras saturés communs dans les huiles et les graisses alimentaires ...	6
Tableau I.2 : Quelques acides gras monoinsaturés cis fréquents dans les graisses et les huiles.....	8
Tableau I.3 : AGPI n-6 d'importance nutritive	11
Tableau I.4 : AGPI n-3 d'importance nutritive	11
Tableau I.5 : Principaux acides gras saturés et insaturés retrouvés à l'état naturel	13
Tableau I.6 : Masse moléculaire et point de fusion des principaux acides gras	19
Tableau I.7 : Adsorption physique et chimisorption	28
Tableau I.8 : Principales propriétés texturales des adsorbants	32
Tableau I.9 : Collecteurs utilisés dans la flottation de minerais de phosphate	39
Tableau I.10 : Dépresseurs utilisés dans la flottation de minerais de phosphate	42

Chapitre III

Tableau III.1 : Production et réserves mondiales de phosphate	82
Tableau III.2 : Position et identification des espèces minérales observées dans les différentes fractions de phosphate	86

Tableau III.3 : Matériaux de carbonate de type calcite	96
Tableau III.4 : Propriétés physiques de la calcite	99
Tableau III.5 : Propriétés physiques de quartz	106
Tableau III.6 : Caractéristiques des acides gras utilisés	107

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Valeurs de l'absorbance de l'acide oléique	127
Tableau IV.2 : Valeurs des quantités adsorbées de l'acide oléique après traitement de la calcite, phosphate et quartz	128
Tableau IV.3 : Valeurs de l'absorbance de l'acide 10-undécénoïque.....	129
Tableau IV.4 : Valeurs des quantités adsorbées de l'acide 10-undécénoïque après traitement de la calcite, phosphate et quartz	130
Tableau IV.5 : Valeurs de l'absorbance de l'acide 9-décénoïque	131
Tableau IV.6 : Valeurs des quantités adsorbées de l'acide 9-décénoïque après traitement de la calcite, phosphate et quartz	132

Liste des abréviations

AA	Acide arachidonique
AFM	Microscopie à force atomique
AG	Acide gras
AGL	Acide gras libre
AGMI	Acide gras monoinsaturé
AGPI	Acide gras polyinsaturé
AGS	Acide gras saturé
AL	Acide linoléique
ALA	Acide α -linoléique
AO	Acide oléique
ATR	Réflexion totale atténuée
C₁₀	Acide 9-décénoïque
C₁₈	Acide oléique
C₁₁	Acide 10-undécénoïque
Ce	Concentration à l'équilibre
Da	Le dalton
DHA	Acide docosahexaénoïque
DRX	Diffraction des rayons X
EPA	Acide eicosapentaénoïque
eV	Electron volt

FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
IFDC	Centre international de développement des engrais
IRM	Mineral resource institute
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
KDa	Le kilodalton
MEB	Microscope électronique à balayage
MIBC	Méthylisobutyl carbinol
MIR	Moyen infrarouge
P	Phosphore
RP	Roche phosphaté
TEB	Triéthoxy 1,1,3-butane
TPL	Phosphate tricalcique
UV	Ultraviolet
VIS	Visible

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
-----------------------------	----

Chapitre I

Partie Théorique

I-1- Les acides gras	03
I-1-1- Définition	03
I-1-2- Classes et structures	03
<i>I-1-2-1- Acides gras saturés</i>	<i>03</i>
<i>I-1-2-2- Acides gras insaturés</i>	<i>07</i>
I-1-3- Nomenclature des acides gras	15
I-1-4- Propriétés des acides gras	17
<i>I-1-4-1- Propriétés physiques</i>	<i>17</i>
<i>I-1-4-2- Propriétés chimiques</i>	<i>21</i>
<i>I-1-4-3- Propriétés biologiques</i>	<i>24</i>
I-2- Phénomène d'adsorption	26
I-2-1- Introduction	26
I-2-2- Définition	26
I-2-3- Types d'adsorption	27

I-2-3-1- <i>Adsorption physique</i>	27
I-2-3-2- <i>Adsorption chimique</i>	27
I-2-4- Système d'adsorption	29
I-2-5- Adsorbants	29
I-2-5-1- <i>Classification des pores</i>	29
I-2-5-2- <i>Capacités d'adsorption obtenues et effet des paramètres opératoires</i>	31
I-3- La flottation	33
I-3-1- Introduction	33
I-3-2- Définition	33
I-3-3- Principe de flottation	33
I-3-4- Réactifs généraux de flottation	34
I-3-4-1- <i>Agents moussants</i>	34
I-3-4-2- <i>Colleteurs</i>	35
I-3-4-3- <i>Activants et dépresseurs</i>	40
I-3-4-4- <i>Mélanges de tensioactifs</i>	42
I-3-5- Adsorption des collecteurs sur les oxydes et silicates	43
I-3-6- Adsorption des collecteurs sur les minéraux de type sels	46

Chapitre II

Méthodes d'étude et caractérisation

II-1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	48
II- 2- Diffraction des rayons X par les poudres (DRX)	52
II-3- Microscopie à force atomique (AFM)	57
II-4- Spectrophotométrie UV-Visible	61

Chapitre III

Caractérisation des objets de recherche utilisés

III-1- Caractérisation des minéraux utilisés	72
III-1-1- Phosphate	72
III-1-1-1- Introduction	72
III-1-1-2- Définition	73
III-1-1-3- Chimie des phosphates	74
III-1-1-3-1- <i>La nomenclature</i>	74
III-1-1-3-2- <i>Les apatites</i>	76
III-1-1-4- Ressources et réserves de phosphate	80
III-1-1-5- Domaines d'utilisation des phosphates	83
III-1-1-6- Propriétés de phosphate	85

III-1-1-7- Caractérisation de phosphate par spectroscopie IR	85
III-1-1-8- Caractérisation de phosphate par microscope électronique à balayage	88
III-1-1-9- Caractérisation de phosphate par microscopie optique	89
III-1-1-10- Caractérisation de phosphate par diffraction des rayons X	90
III-1-2- Calcite	91
III-1-2-1- Introduction	91
III-1-2-2- Définition	92
III-1-2-3- Structure de calcite	92
III-1-2-4- Domaines d'utilisation de la calcite	96
III-1-2-5- Propriétés de calcite	97
III-1-2-6- Caractérisation de calcite par spectroscopie IR	100
III-1-2-7- Caractérisation de calcite par microscope électronique à balayage ...	100
III-1-2-8- Caractérisation de calcite par microscopie optique	101
III-1-2-9- Caractérisation de calcite par diffraction des rayons X	102
III-1-3- Quartz	102
III-1-3-1- Définition	102
III-1-3-2- Structure de quartz	103
III-1-3-3- Domaines d'utilisation de quartz	104
III-1-3-4- Propriétés de quartz	105
III-1-3-5- Caractérisation de quartz par spectroscopie IR	107

III-1-3-6- Caractérisation de quartz par microscopie électronique à balayage ...	108
III-1-3-7- Caractérisation de quartz par microscopie optique	108
III-1-3-8- Caractérisation de quartz par diffraction des rayons X	109
III-2- Caractérisations des acides gras utilisés	110
III-2-1- Acide oléique	110
III-2-2- Acide 10-undécénoïque	111
III-2-3- Acide 9-décénoïque	112

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur les minéraux étudiés	113
IV-1-1- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur la calcite	113
<i>IV-1-1-1- Analyse par spectroscopie infrarouge</i>	<i>113</i>
<i>IV-1-1-2- Analyse par diffraction des rayons x (DRX)</i>	<i>117</i>
<i>IV-1-1-3- Analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM)</i>	<i>118</i>
IV-1-2- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur le phosphate	120
<i>IV-1-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge</i>	<i>120</i>
<i>IV-1-2-2- Analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM)</i>	<i>124</i>
IV-1-3- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur le quartz	125
<i>IV-1-3-1- Analyse par spectroscopie infrarouge</i>	<i>125</i>

<i>IV-1-3-2- Analyse par diffraction des rayons x (DRX)</i>	126
IV-2- Etude quantitative de l'adsorption des acides gras sur les minéraux étudiés	127
IV-2-1- Etude quantitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite, phosphate et quartz	127
IV-2-2- Etude quantitative de l'adsorption de l'acide 10-undécénoïque sur la calcite, phosphate et quartz	129
IV-2-3- Etude quantitative de l'adsorption de l'acide 9-décénoïque sur la calcite, phosphate et quartz	131
Conclusion	135
Résumés	137
Bibliographie	140

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les acides gras sont largement utilisés comme collecteurs dans la flottation de minéraux de type sel. Par conséquent, le comportement de l'adsorption de l'oléate sur cette classe de minéraux a été étudié par de nombreux auteurs [1-5].

Les minéraux de type sels (carbonates, sulfates, fluorures et phosphates) représentent une famille extrêmement importante, de propriétés assez homogènes, puisqu'ils sont constitués de cations et d'anions entre lesquels existent des liaisons ioniques. La flottation s'applique surtout aux minéraux peu solubles.

L'adsorption des acides gras sur les minéraux est un processus important de la flottation. Il existe une approche permettant d'identifier l'origine de la formation d'agrégats de molécules condensées et le mécanisme de remplissage de la couche adsorbée. Les différents domaines homogènes de la surface sont remplis par un ordre énergétique décroissant. Les interactions conduisant à l'adsorption comprennent la liaison chimique, l'interaction électrostatique, et les espèces de surface minérale, etc. La chimie de l'eau joue un rôle important dans le processus d'adsorption en affectant l'équilibre tensioactif solution, l'équilibre minéral-solution et le mécanisme des interactions entre les tensioactifs et les particules minérales. Comprendre les mécanismes d'adsorption des tensioactifs, il faut connaître la chimie physique de l'adsorbat en solution aqueuse, la nature de la phase de surface du solide et les conséquences de son hydratation. Pour ce but, l'utilisation des méthodes de caractérisation de la phase adsorbée est préférée.

Les résultats de ce travail sont présentés dans cette thèse sous forme de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une étude théorique sur les acides gras, l'adsorption et la flottation.

Le deuxième chapitre est relatif aux méthodes d'étude et techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de caractérisation des objets de recherche utilisés.

Le dernier chapitre rassemble les résultats de ce travail et ces caractérisations par différents méthodes expérimentales (FTIR, DRX, AFM et UV/V).

Chapitre I

Partie théorique

I-1- Les acides gras

I-1-1- Définition

Les acides gras (AG) font partie de la grande catégorie des lipides avec les triglycérides, les sphingolipides, les glycérophospholipides, les stérols, les prényls et les saccharolipides. Ils sont composés d'une chaîne linéaire carbonée allant de 4 à 28 carbones portant une extrémité méthyle (-CH₃) et une extrémité carboxyle (-COOH). On distingue trois types d'acides gras en fonction de leur degré d'insaturation : les acides gras saturés (AGS), dont tous les atomes de carbone sont saturés en hydrogène; les acides gras mono-insaturés (AGMI), qui comportent une seule double liaison et les acides gras polyinsaturés (AGPI), qui possèdent au moins deux doubles liaisons [6].

Dans les conditions physiologiques, le groupe carboxylique est normalement ionisé. Les acides gras sont présents en grandes quantités dans les systèmes biologiques, mais rarement à l'état libre, non complexé. Ils sont donc les constituants essentiels de plusieurs biomolécules et structures, telles que certaines vitamines, certaines hormones, les graisses, les huiles et les membranes plasmiques. Lorsqu'ils ne sont complexés à aucun autre composant, ils sont appelés acides gras libres (AGL). D'une façon générale, ils sont estérifiés par le glycérol ou liés à d'autres molécules [7].

Les acides gras les plus abondants chez les mammifères sont ceux ayant des chaînes de 16 et 18 carbones, plus particulièrement les acides palmitiques (C16 :0), stéariques (C18 :0), oléiques (C18 :1) et linoléiques (C18 :2). Les acides gras (AG) sont des molécules hydrophobes et plus leur chaîne aliphatique est longue, plus leur solubilité dans l'eau va en diminuant [8].

I-1-2- Classes et structures

I-1-2-1- Acides gras saturés

Un acide gras saturé (AGS) est un acide gras ne possédant pas de double liaison entre deux atomes de carbone dans sa chaîne aliphatique. Il est saturé en molécules d'hydrogène. L'absence de double liaison fait en sorte qu'il a une chaîne rectiligne (*figure I.1*).

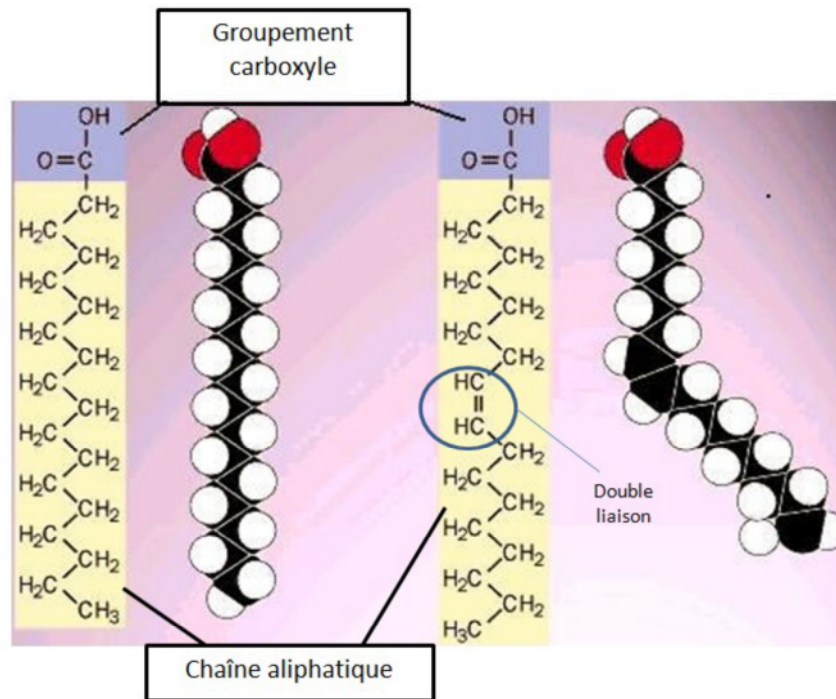
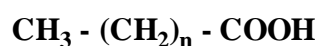


Figure I.1 : La structure chimique des acides gras.

Les acides gras sont composés d'un groupement carboxyle et d'une chaîne aliphatique de longueur variable. Lorsque cette chaîne est saturée en atomes d'hydrogènes, les AG ont une forme rectiligne. Lorsque la chaîne est insaturée, il y a présence d'une ou plusieurs doubles liaisons, entraînant une forme incurvée.

La formule chimique générale des acides gras saturés est la suivante :



Les acides gras comportant une forte proportion d'AGS sont sous forme solide à température ambiante et même à la température corporelle, puisque le point de fusion des acides gras saturés à plus de 14 atomes de carbones est supérieur à 50°C. Les AGS sont surtout présents dans les produits laitiers, la viande rouge et certaines huiles végétales telles que l'huile de noix de coco et l'huile de palme.

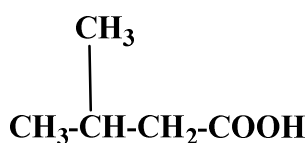
Il existe diverses définitions utilisées dans la littérature pour les sous-classes AGS. La Consultation d'experts a reconnu qu'il est nécessaire de donner des définitions universelles et recommande celles pour les sous-classes des AGS.

Ils sont ensuite classés en quatre sous-classes en fonction de leur longueur de chaîne: courte, moyenne, longue et très longue :

- (a) Acides gras à chaîne courte: acides gras de trois (03) à sept (07) atomes de carbone.
- (b) Acides gras à chaîne moyenne: acides gras de huit (08) à treize (13) atomes de carbone.
- (c) Acides gras à longue chaîne: acides gras de quatorze (14) à vingt (20) atomes de carbone.
- (d) Acides gras à très longue chaîne: acides gras à vingt un (21) ou plusieurs atomes de carbone.

Le *tableau I.1* présente une liste des acides gras saturés alimentaires les plus courants, qui proviennent principalement des graisses laitières animales et en particulier des ruminants. Des niveaux appréciables des acides gras sont également présents dans certaines huiles tropicales, en particulier dans l'huile de palme.

La plupart des acides gras retrouvés à l'état naturel sont à nombre paire de carbones et à chaîne linéaire, il en existe néanmoins quelques-uns à nombre impaire de carbones et à chaîne ramifiée. Ainsi, lorsqu'un groupement méthyle est fixé sur l'avant-dernier atome de carbone en partant du groupement méthyle terminal ou sur l'antépénultième, le préfixe iso ou antéiso est placé devant le nom usuel de l'acide gras qui compte le même nombre total d'atomes de carbone. L'acide isovalérique, par exemple, présente la structure chimique suivante :



Les acides gras saturés peuvent avoir un grand nombre de conformations possibles. En effet, chaque liaison chimique du squelette étant simple, elle a tout pouvoir de rotation. La chaîne hydrocarbonée est donc flexible. La conformation en extension totale étant celle nécessitant le moins d'énergie, il est probable qu'elle soit aussi la plus fréquente [9].

En chimie organique, le terme « acide gras » s'applique à tout acide carboxylique, quelque soit le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée, en commençant par l'acide méthanoïque (C1: 0) jusque l'acide octadécanoïque (C18 : 0) et même plus.

Tableau I.1 : Acides gras saturés communs dans les huiles et les graisses alimentaires

Nom	Nom systématique	Abréviation	Sources typiques
Butyrique	Butanoïque	C4:0	Graisse laitière
Caproïque	Hexanoïque	C6:0	Graisse laitière
Caprylique	Octanoïque	C8:0	Graisse laitière, huiles de noix de coco et de palmiste
Caprique	Décanoïque	C10:0	Graisse laitière, huiles de noix de coco et de palmiste
Laurique	Dodécanoïque	C12:0	Huile de noix de coco, huile de palmiste
Myristique	Tétradécanoïque	C14:0	Graisse laitière, huile de noix de coco, huile de palmiste
Palmitique	Hexadécanoïque	C16:0	La plupart des graisses et huiles
Stéarique	Octadécanoïque	C18:0	La plupart des graisses et huiles
Arachidique	Eicosanoïque	C20:0	Huile d'arachide
Béhénique	Docosanoïque	C22:0	Huile d'arachide
Lignocérique	Tétracosanoïque	C24:0	Huile d'arachide

Cependant, les quatre premiers acides gras, à très courte chaîne, ne se comportent pas du tout comme des lipides et sont même des molécules tout à fait hydrophiles, solubles dans l'eau. Si les « acides gras » étaient définis de façon stricte et si cette dénomination ne devait s'appliquer qu'aux substances pourvues réellement de propriétés de corps gras, elle n'engloberait que les molécules à partir de l'acide butanoïque (C4 : 0), légèrement hydrophobe, voir même à partir de l'acide hexanoïque (C6 : 0) totalement insoluble dans l'eau [10].

I-1-2-2- Acides gras insaturés

Les acides gras insaturés en molécules d'hydrogène comportent une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone dans leur chaîne aliphatique.

Ces doubles liaisons se trouvent dans les chaînes de plus de 14 atomes de carbone et ne sont pas présentes en fin de chaîne. Elles sont fragiles et facilement oxydables pour former des peroxydes puis des acides carboxyliques. C'est pourquoi une huile doit être toujours stockée à l'abri de la lumière, de la chaleur et de l'humidité. L'influence de la longueur de chaîne est prioritaire sur le degré d'insaturation.

Les acides gras insaturés sont également classés en trois sous-groupes en fonction de leur longueur de chaîne :

- (a) Acides gras insaturés à chaîne courte: acides gras à dix-neuf (19) atomes de carbone ou moins.
- (b) Acides gras insaturés à longue chaîne: acides gras avec vingt (20) à vingt-quatre (24) atomes de carbone.
- (c) Acides gras insaturés à très longue chaîne: acides gras à 25 atomes de carbone ou plus.

I-1-2-2-1- Acides gras monoinsaturés

Lorsqu'ils ne possèdent qu'un double lien, ce sont des acides gras monoinsaturés (AGMI). La présence de ce double lien est habituellement de conformation *cis*, ce qui confère une forme incurvée à la chaîne (voir *figure I.1*). Cela a pour conséquence de diminuer les interactions de van der Waals et donc de diminuer le point de fusion de ces acides gras. Il est à noter que plus le nombre de liaisons insaturés augmente, plus le point de fusion des AGMI diminuent. Les AGMI qui se trouvent dans l'alimentation sont sous forme liquide à température ambiante, puisque leur point de fusion se situe au-dessous de 13,4°C. Ils sont présents principalement dans des huiles végétales telles que l'huile de canola, d'arachide, de carthame et d'olive. Les huiles d'olive et de carthame sont celles contenant les plus hauts pourcentages en AGMI, avec 75 et 77% des AG totaux respectivement.

L'acide oléique (AO) est l'acide gras monoinsaturé (AGMI) le plus fréquent et il est présent en quantités considérables tant chez les animaux que chez les plantes. Le *tableau I.2* énumère les acides gras monoinsaturés alimentaires les plus courants.

Tableau I.2 : Quelques acides gras monoinsaturés cis fréquents dans les graisses et les huiles

Nom	Nom systématique	Delta Abréviation	Sources typiques
Palmitoléique	<i>cis</i> -9-hexadécénoïque	16:1Δ9c (9c-16:1)	Les huiles marines, l'huile de macadamia, la plupart des huiles animales et végétales.
Oléique	<i>cis</i> -9-octadécénoïque	18:1Δ9c (9c-18:1) (OA)	Toutes les graisses et huiles, en particulier l'huile d'olive, l'huile de canola et l'huile de tournesol et de carthame à haute teneur en acide oléique
Cis-vaccénique	<i>cis</i> -11-octadécénoïque	18:1Δ11c (11c-18:1)	La plupart des huiles végétales
Gadoléique	<i>cis</i> -9-eicosénoïque	20:1Δ9c (9c-20:1)	Huiles marines
	<i>cis</i> -11-eicosénoïc	20:1Δ11c (11c-20:1)	Huiles marines
Érucique	<i>cis</i> -13-docosénoïque	22:1Δ13c (13c-22:1)	Huile de graines de moutarde, huile de colza à haute teneur en éruciques
Nervonique	<i>cis</i> -15-tétracosénoïque	24:1Δ15c (15c-24:1)	Huiles marines

I-1-2-2-2- Acides gras polyinsaturés

Les acides gras insaturés ayant plus d'une double liaison sont appelés acides gras polyinsaturés (AGPI). La structure et la nomenclature de ces acides gras sont présentées dans la *figure I.2*. Ils ont une forme encore plus courbée que les AGMI, pouvant même être totalement repliés sur eux-mêmes, comme c'est le cas de l'acide arachidonique qui a quatre doubles liens. Ce dernier a une fonction métabolique très importante puisqu'il est le précurseur des écosanoïdes.

Les acides gras polyinsaturés (AGPI) sont retrouvés principalement dans certaines huiles végétales comme les huiles de graines de lin, de tournesol et de soja sous forme d'acides linoléique (C18 :2) et α -linoléiques (C18 :3) et dans les poissons et fruits de mer sous forme d'EPA (pour acide eicosapentaénoïque, C20 :5) et de DHA (pour acide docosahexaénoïque, C22 :6) [11].

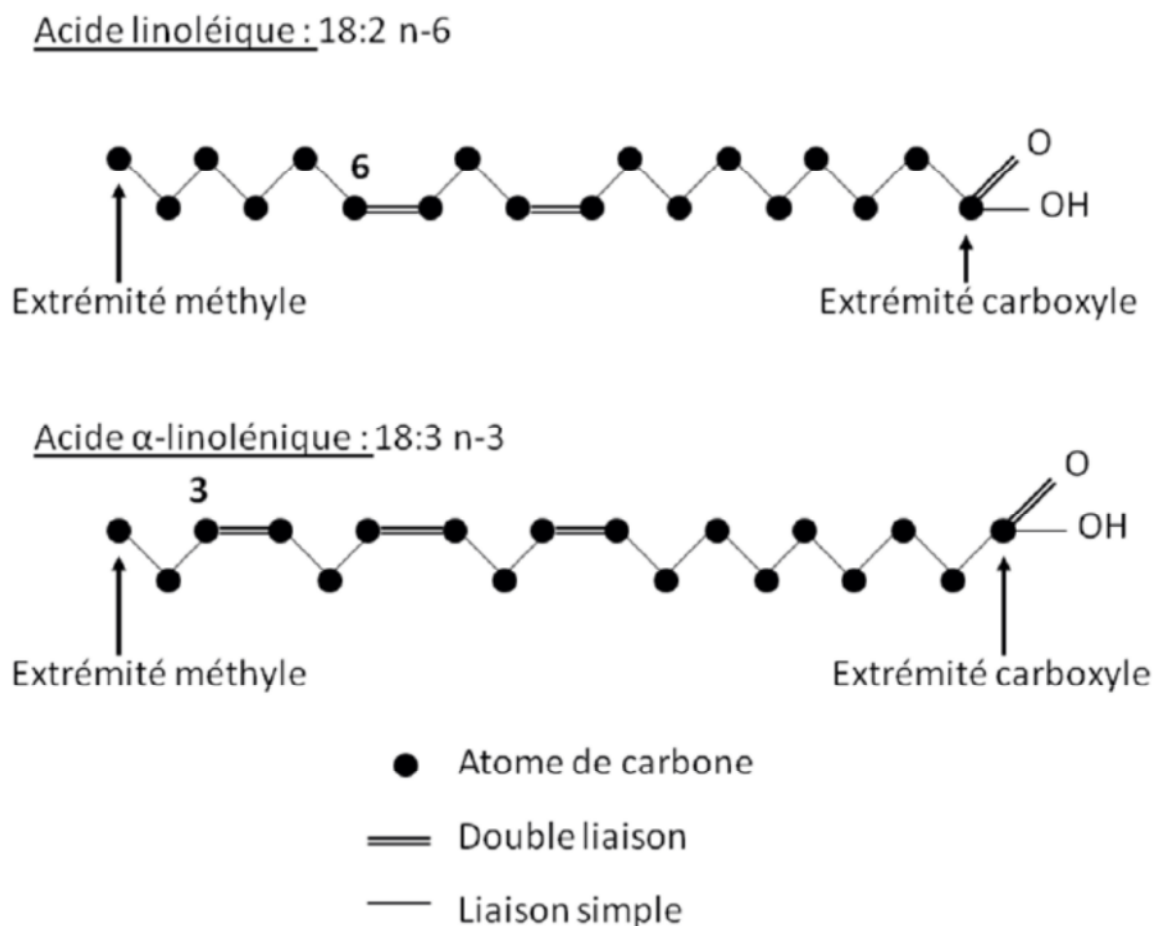


Figure I.2 : Structure et nomenclature des acides gras polyinsaturés (AGPI) [12].

Les acides gras polyinsaturés naturels avec des doubles liaisons méthylène-interrompues et toute la configuration cis peuvent être divisés en 12 familles, allant des doubles liaisons situées à la position n-1 à la position n-12 [13]. On distingue deux principales séries d'AGPI : les AGPI n-6 et les AGPI n-3, qui se distinguent par la position de leur première double liaison à partir de l'extrémité méthyle (entre le 6^e et 7^e carbone pour les AGPI n-6 ; entre le 3^e et 4^e carbone pour les AGPI n-3). Les familles n-6 et n-3 sont les familles les plus importantes en termes d'étendue de la maladie, de santé humaine et de nutrition. Les membres de ces deux familles figurent aux *tableaux I.3* et *I.4*,

et *figure I.3*. L'acide linoléique (AL) est l'acide gras parent de la famille n-6. Il a 18 atomes de carbone et deux doubles liaisons et la première double liaison est 6 atomes de carbone de l'extrémité méthyle de la chaîne d'acide gras, et donc le nom de n-6. L'acide linoléique peut être insaturé et allongé chez l'homme pour former une série d'AGPI n-6 (*Tableau I.3*). L'acide α -linoléique est l'acide gras parent de la famille n-3. Il a également 18 atomes de carbone, mais trois doubles liaisons. Contrairement à l'acide linoléique, la première double liaison dans l'acide α -linoléique est de 3 atomes de carbone à partir de l'extrémité méthyle de la chaîne d'acide gras, et donc le nom de n-3. De même que pour l'acide linoléique, l'acide α -linoléique peut également être insaturé et allongé pour former une série des acides gras polyinsaturés n-3 (AGPI n-3) (*Tableau I.4*).

L'acide linoléique et l'acide α -linoléique se rencontrent dans presque toutes les graisses alimentaires et atteignent des proportions majeures dans la plupart des huiles végétales [14]. L'acide α -linoléique (ALA) est principalement présent dans les plantes, se produisant à fortes concentrations dans certaines graines et les noix et aussi dans certaines huiles végétales, bien que sa présence dans les régimes conventionnels est beaucoup plus faible que celle de l'acide linoléique. L'acide arachidonique (AA) est l'AGPI n-6 le plus important de tous les acides gras n-6 car il est le principal précurseur des eicosanoïdes n-6 dérivés. L'acide arachidonique est présent à de faibles niveaux dans la viande, les œufs, les poissons, les algues et d'autres plantes aquatiques [15, 16]. L'acide eicosapentaénoïque (EPA) et l'acide docosahexaénoïque (DHA) sont les acides gras n-3 les plus importants de la nutrition humaine. L'EPA et le DHA sont des composants des lipides marins. Les poissons marins comme le maquereau, le saumon, la sardine, le hareng et l'éperlan sont d'excellentes sources d'EPA et de DHA. Les huiles de poisson contenant 60% d'EPA et de DHA sont vendues comme sources de ces acides gras n-3 importants.

Tableau I.3 : AGPI n-6 d'importance nutritive

Nom commun	Nom systématique	Abréviation (N moins)	Sources typiques
Acide linoléique	<i>cis-9,cis-12</i> -octadecadiénoic	18:2n-6 (AL)	La plupart des huiles végétales
Acide γ -linoléique	<i>cis-6, cis-9,cis-12</i> -acide octadécatriénoïque	18:3n-6 (AGL)	D'onagre, de bourrache et de cassis
Acide dihomom- γ -linoléique	<i>cis-8,cis-11,cis-14</i> -acide eicosatriénoïque	20:3n-6 (DHGLA)	Composante très faible dans les tissus animaux
Acide arachidonique	<i>cis-5,cis-8,cis-11,cis-14</i> -acide eicosatétraénoïque	20:4n-6 (AA)	Graisses animales, foie, lipides d'oeufs, poisson
Acide docosatetraénoïque	<i>cis-7,cis-10,cis-13,cis-16</i> -acide docosatétrtraénoïque	22:4n-6	Composante très faible dans les tissus animaux
Acide docosapentaénoic	<i>cis-4,cis-7,cis-10,cis-13,cis-16</i> -docosapentaénoïque	22:5n-6	Composante très faible dans les tissus animaux

Tableau I.4 : AGPI n-3 d'importance nutritive

Nom commun	Nom systématique	N moins abréviation	Sources typiques
α-linoléique	<i>cis-9,cis-12-cis-15</i> -octadécatriénoic acid	18:3n-3 (ALA)	L'huile de lin, l'huile de perilla, l'huile de canola, l'huile de soja
Acide stéaridonique	<i>cis-6,cis-9,cis-12,cis-15</i> -octadecatetraénoic acid	18:4n-3 (SDA)	Huiles de poisson, huile de soja génétiquement améliorée, huile de graine de groseille noire, huile de chanvre
	<i>cis-8,cis-11,cis-14,cis-17</i> -eicosatetraénoic acid	20:4n-3	Composant très mineur dans les tissus animaux
Acide eicosapentaénoïque	<i>cis-5, cis-8,cis-11,cis-14,cis-17</i> -eicosapentaénoic acid	20:5n-3 (EPA)	Poissons, en particulier les poissons gras (saumon, hareng, anchois et maquereau)
Acide docosapentaénoïque	<i>cis-7,cis-10,cis-13,cis-16, cis-19</i> -docosapentaénoic acid	22:5n-3 (n-3 DPA)	Poissons, en particulier les poissons gras (saumon, hareng, anchois et maquereau)
Acide docosahexaénoïque	<i>cis-4,cis-7,cis-10,cis-13,cis-16,cis-19</i> -docosahexaénoic acid	22:6n-3 (DHA)	Poissons, en particulier les poissons gras (saumon, hareng, anchois et maquereau)

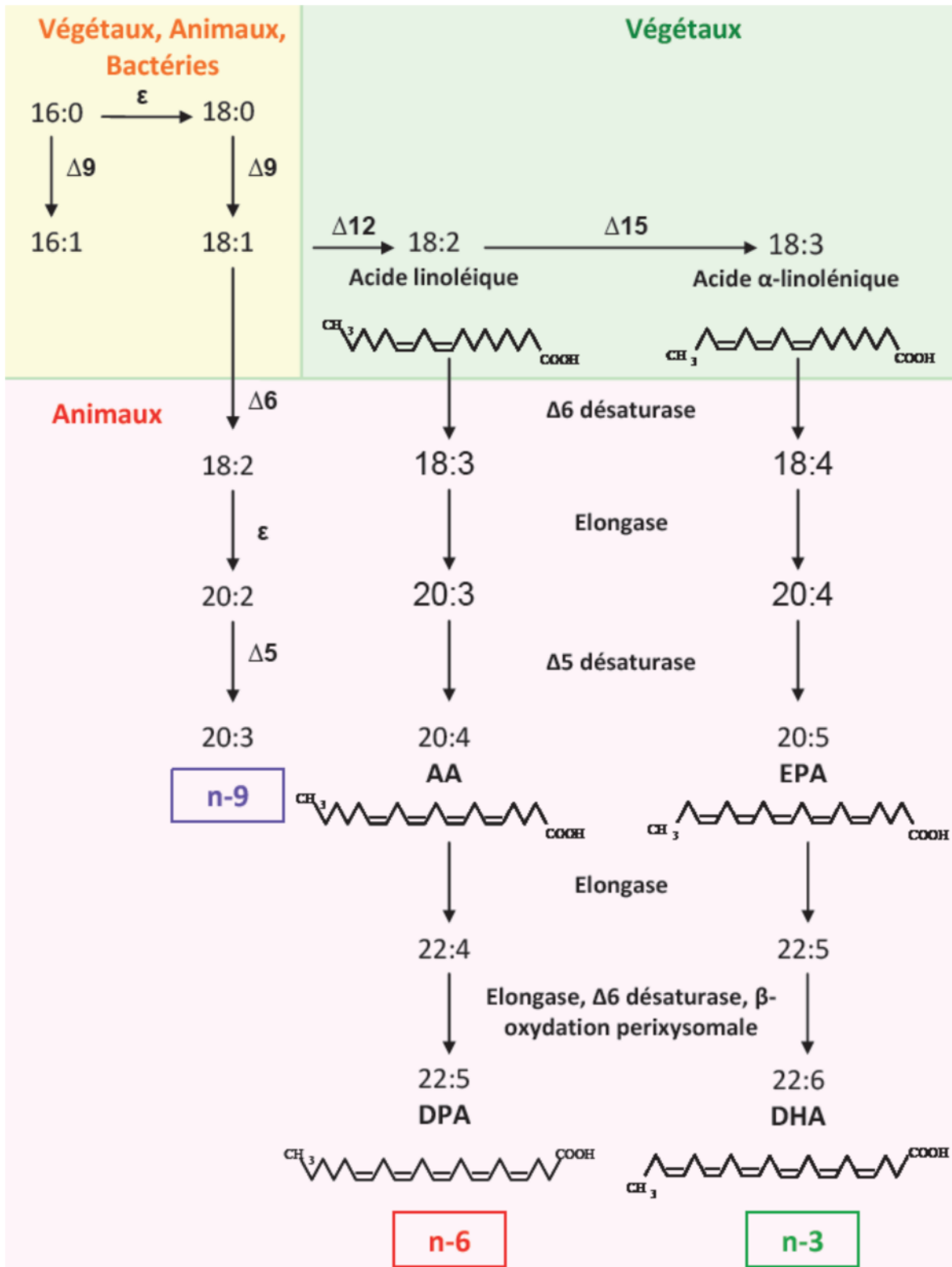


Figure I.3 : Voie de bioconversion des principales familles d'acides gras polyinsaturés (adapté de [17]).

La liste des principaux acides gras saturés et insaturés retrouvés à l'état naturel, classés en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique est donnée dans le *tableau I.5*.

Tableau I.5 : Principaux acides gras saturés et insaturés retrouvés à l'état naturel [18,19].

Symbole (nomenclature normalisée)	Symbole (nomenclature oméga)	Structure chimique	Nom systématique de l'acide	Nom commun de l'acide
<i>Acides gras saturés</i>				
C1 : 0	C1 : 0	CHOOH	Méthanoïque	Formique
C2 : 0	C2 : 0	CH ₃ COOH	Éthanoïque	Acétique
C3 : 0	C3 : 0	CH ₃ CH ₂ COOH	Propanoïque	Propionique
C4 : 0	C4 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butanoïque	Butyrique
C5 : 0	C5 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Pentanoïque	Valérique
C5 : 0 iso	C5 : 0 iso	CH ₃ CHCH ₃ CH ₂ COOH	Méthyl-3 butanoïque	Isovalérique
C6 : 0	C6 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Hexanoïque	Caproïque
C7 : 0	C7 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	Heptanoïque	Enanthique
C8 : 0	C8 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	Octanoïque	Caprylique
C9 : 0	C9 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	Nonanoïque	Pélagonique
C10 : 0	C10 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	Décanoïque	Caprique
C12 : 0	C12 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Dodécanoïque	Laurique
C14 : 0	C14 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Tétradécanoïque	Myristique
C16 : 0	C16 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Hexadécanoïque	Palmitique
C18 : 0	C18 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Octadécanoïque	Stéarique
C20 : 0	C20 : 0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Icosanoïque1	Arachidique

C22 : 0	C22 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Docosanoïque	Béhénique
C24 : 0	C24 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Tétracosanoïque	Lignocérique
C26 : 0	C26 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	Hexacosanoïque	Cérotique
C28 : 0	C28 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$	Octacosanoïque	Montanique
C30 : 0	C30 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$	Tricontanoïque	Mélistique
Acides gras insaturés				
Monoinsaturés				
C12 : 1(9)	C12 : 1 ω-3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-dodécénoïque	Laurooléique
C14 : 1(9)	C14 : 1 ω-5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-tétradécénoïque	Myristoléique
C16 : 1(9)	C16 : 1 ω-7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-hexadécénoïque	Palmitoléique
C18 : 1(trans 6)	C18 : 1 ω-12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	<i>trans</i> -6-octadécénoïque	Pétrosélaïdique
C18 : 1(9)	C18 : 1 ω-9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-octadécénoïque	Oléique
C18 : 1(trans 9)	C18 : 1 ω-9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>trans</i> -9-octadécénoïque	Elaidique
C18 : 1(11)	C18 : 1 ω-7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	<i>cis</i> -11-octadécénoïque	Vaccénique
C18 : 1(trans 11)	C18 : 1 ω-7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	<i>trans</i> -11-octadécénoïque	<i>trans</i> vaccénique
C20 : 1(9)	C20 : 1 ω-11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-icosénoïque(1)	Gadoléique
C22 : 1(11)	C22 : 1 ω-11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	<i>cis</i> -11-docosénoïque	Cétooléique
C22 : 1(13)	C22 : 1 ω-9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	<i>cis</i> -13-docosénoïque	Erucique
C24 : 1(15)	C24 : 1 ω-9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	<i>cis</i> -15-tétracosénoïque	Sélacholéique

<i>Polyinsaturés</i>				
C18 : 2(9,12)	C18 : 2 ω-6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis,cis</i> -9,12-octadécadiénoïque	Linoléique
C18 : 2(9,trans 11)	C18 : 2 ω-7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis,trans</i> -9,11-octadécadiénoïque	linoléique conjugué <i>cis</i> -9, <i>trans</i> -11 ou ruménique
C18 : 2(<i>trans</i> 10,12)	C18 : 2 ω-6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	<i>trans,cis</i> -10,12-octadécadiénoïque	linoléique conjugué <i>trans</i> -10, <i>cis</i> -12
C18 : 3(6,9,12)	C18 : 3 ω-6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis</i> -6,9,12-octadécatriénoïque	g-linolénique
C18 : 3(9,12,15)	C18 : 3 ω-3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-octadécatriénoïque	a-linolénique
C18 : 3(9,trans 11,trans 13)	C18 : 3 ω-5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis,trans,trans</i> -9,11,13-octadécatriénoïque	a-éléostéarique
C20 : 4(5,8,11,14)	C20 : 4 ω-6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis,cis</i> -5,8,11,14-icosatétraénoïque	Arachidonique
C20 : 5(5,8,11,14,17)	C20 : 5 ω-3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis,cis,cis</i> -5,8,11,14,17-icosapentaénoïque	
C22 : 5(4,8,12,15,19)	C22 : 5 ω-3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis,cis,cis</i> -4,8,12,15,19-docosapentaénoïque	Cuplanodonique
C22 : 6(4,7,10,13,16,19)	C22 : 6 ω-3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	<i>cis,cis,cis,cis,cis,cis</i> -4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque	

I-1-3- NOMENCLATURE DES ACIDES GRAS

Il existe un certain nombre de systèmes de nomenclature pour les acides gras, mais certains ne fournissent pas suffisamment d'informations sur leur structure. Un nom chimique doit décrire la structure chimique sans ambiguïté. La nomenclature systématique recommandée par l'union internationale de chimie pure et appliquée 'International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry' [18] est utilisée pour les acides gras. Le système IUPAC désigne les acides gras uniquement sur la base du nombre d'atomes de carbone et du nombre et de la position des acides gras insaturés par

rapport au groupe carboxyle. La configuration des doubles liaisons, l'emplacement des chaînes ramifiées et des hétéro-atomes et d'autres caractéristiques structurales sont également identifiées. L'atome de carbone du groupe carboxyle est considéré comme étant le premier et les carbones dans la chaîne d'acide gras sont numérotés en conséquence du carbone carboxylique. Par convention, une liaison spécifique dans une chaîne est identifiée par le nombre inférieur des deux carbones qu'il rejoint. Les doubles liaisons sont marquées avec Z ou E où approprié, mais sont très souvent remplacées par les termes cis et trans, respectivement. Par exemple, le nom systématique de l'acide linoléique (AL) est «acide Z-9, Z-12-octadécadiénoïque» ou «acide cis-9, cis-12-octadécadiénoïque».

Bien que la nomenclature de l'IUPAC soit précise et techniquement claire, les noms des acides gras sont longs et, par souci de commodité, les noms «triviaux» ou historiques et les notations abrégées sont fréquemment utilisées dans les articles scientifiques. Ce n'est pas surprenant puisque ceux qui travaillent dans le domaine scientifique des graisses alimentaires sont familiers avec les structures chimiques.

Il existe plusieurs notations abrégées pour les acides gras alimentaires, mais toutes adoptent la forme C:D, où C est le nombre d'atomes de carbone et D le nombre de doubles liaisons dans la chaîne carbonée. Les biochimistes et les nutritionnistes utilisent très souvent le système de notation "*n moins*" pour les acides gras insaturés cis naturels. Le terme «*n moins*» se réfère à la position de la double liaison de l'acide gras la plus proche de l'extrémité méthyle de la molécule. Ce système définit aisément les différentes séries métaboliques, telles que n-9, n-6 et n-3, etc. Le système "*n moins*" ne s'applique qu'aux acides gras cis insaturés et aux acides gras cis polyinsaturés dont les doubles liaisons sont disposées de manière méthylénique interrompue. L'acide linoléique, qui a sa deuxième liaison double située à 6 atomes de carbone à partir de l'extrémité méthyle, est abrégé en 18:2n-6. Le système «*n moins*» est également appelé système oméga, mais l'oméga 3 n'est pas recommandé.

Un autre système largement utilisé est le système delta (Δ), dans lequel la classification est basée sur le nombre d'atomes de carbone interposés entre le carbone carboxyle et la double liaison la plus proche du groupe carboxylique. Ce système spécifie la position de toutes les doubles liaisons ainsi que leur configuration cis / trans. Elle s'applique à un grand nombre d'acides gras, à l'exception de ceux à chaînes ramifiées, des hétéroatomes, des triples liaisons et d'autres acides gras présentant des caractéristiques

structurelles inhabituelles. Selon le système delta, la notation abrégée pour l'acide linoléique est "cis- Δ 9, cis- Δ 12-18:2". Pour des raisons de commodité, il pourrait être exprimé par "cis, cis-A9, A12-18:2". Dans certains articles scientifiques, les auteurs déposent la notation « Δ » et l'écrivent simplement «cis-9, cis-12-18:2» ou «9c, 12c-18:2». Ce rapport utilise, l'IUPAC, les noms triviaux, les notations *delta* et *n moins* abrégées.

I-1-4- Propriétés des acides gras

I-1-4-1- Propriétés physiques

Les propriétés physiques et chimiques des acides gras dépendent de la longueur de leur chaîne carbonée et du nombre de double liaison. Ainsi, plus la chaîne carbonée est longue, plus la solubilité de ces molécules dans l'eau est faible ; de même, le degré d'insaturation entraîne une diminution du point de fusion (ce qui explique que les huiles sont riches en acides gras polyinsaturés, tandis que le beurre contient essentiellement des acides gras saturés). Beaucoup de ces propriétés sont tellement typiques qu'elles sont conservées dans les combinaisons des acides gras avec d'autres molécules, en particulier dans les triglycérides.

I-1-4-1-1- Masses moléculaires, volumes et densité

Les masses moléculaires des acides gras sont relativement faibles car ils contiennent peu d'oxygène. C'est l'oxygène qui confère une masse élevée aux molécules organiques en raison de sa masse atomique nettement plus forte que celle du carbone. L'acide palmitique a pour masse 256 Da, l'acide stéarique, 284 Da, et l'acide oléique 282 Da.

Par contre, ces molécules occupent un volume important. Le volume de l'atome de carbone n'est pas très différent de celui de l'oxygène. Les CH₂ prennent à l'échelle moléculaire une place aussi vaste que celle des CHOH, alors que leur masse reste faible (14 Da au lieu de 30). Le grand nombre de CH₂ unis linéairement occupe un gros volume. Il en résulte que la masse volumique des acides gras (rapport de la masse moléculaire au volume qu'occupe une molécule) est faible. Elle est inférieure à celle de l'eau, qui est prise pour unité : la densité est le rapport de la masse volumique d'une substance à celle de l'eau [20].

I-1-4-1-2- Solubilité dans l'eau et les solvants

Les acides gras contiennent deux régions différentes ayant un comportement opposé, un pôle acide, $-\text{COOH}$, qui peut s'associer aux molécules d'eau, il est mouillable, et une zone hydrophobe, la chaîne de type hydrocarbure, qui évite les molécules d'eau. Le comportement de l'ensemble de la molécule dépend du volume occupé respectivement par les deux parties. Quand le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 4, comme dans l'acide acétique $\text{CH}_3\text{-COOH}$, le pôle mouillable exerce une influence prépondérante, l'ensemble de la molécule est soluble dans l'eau. Au-dessus de 4 atomes de carbone, la chaîne alcanique occupe plus de place que la partie mouillable, la solubilité dans l'eau diminue. Les molécules s'associent par leur chaîne carbonée pour éviter les molécules d'eau auxquelles elles ont tendance à présenter leur pôle mouillable. Au contraire, les molécules d'acides gras sont solubles dans des solvants organiques comme le toluène, le benzène, l'éther et le chloroforme. C'est ce qu'on appelle *les solvants des lipides*. Ce sont des solvants apolaires alors que l'eau est un solvant polaire.

On doit donc considérer comme véritables acides gras ceux dont la chaîne alcanique est assez longue pour qu'ils soient solubles dans les solvants des lipides et insolubles dans l'eau : la limite se situe au-delà de 8 atomes de carbone pour les acides gras saturés.

Il faut noter que les acides gras insaturés sont légèrement plus solubles dans l'eau que les acides gras saturés de même nombre d'atomes de carbone et que les sels d'acides gras (savons) sont beaucoup plus solubles.

I-1-4-1-3- Volatilité

Les acides gras à courte chaîne (C_4 , C_6 , C_8) sont volatils à température ordinaire. Les acides gras à plus longue chaîne deviennent volatils quand on les chauffe. Ils peuvent aussi être coupés par oxydation en acides gras plus courts qui sont volatils. Les acides gras volatils ont des odeurs caractéristiques. Quand le beurre rancit, son odeur est due à la coupure oxydative de certains acides gras en acides gras à courte chaîne, volatils.

I-1-4-1-4- Points de fusion

Le point de fusion est la température à laquelle une molécule passe de l'état solide à l'état liquide. Dans le cas des acides gras saturés, cette température dépend du nombre

d'atomes de carbone présents dans la molécule. Les acides gras saturés ayant moins de 5 carbones sont liquides à la température ordinaire, entre 5 et 10 carbones, ils sont solides à la température ordinaire mais liquide à la température 37°C (donc dans l'organisme). Les acides gras à plus de 10 carbones sont solides à 37°C. Les acides gras à nombre impair d'atomes de carbone ont toujours un point de fusion un peu plus bas que l'acide gras pair ayant un carbone de moins (*tableau I.6*).

Les acides gras insaturés comme l'oléique sont liquides à température ordinaire (et à plus forte raison à 37°C). La présence de doubles liaisons abaisse le point de fusion. Ces différences d'état entre acides gras saturés et insaturés sont responsables de la différence qui existe entre les graisses ou les margarines (solides parce qu'elles contiennent des acides gras saturés) et les huiles (liquides car leurs acides gras sont insaturés).

Tableau I.6 : Masse moléculaire et point de fusion des principaux acides gras [21-23].

Abréviation	Acide gras saturé	Masse moléculaire (Kda)	Point de fusion (°C)
C4 :0	butyrique	88.10	-7.9
C6 :0	caproïque	116.16	-3.4
C8 :0	caprylique	144.21	16.7
C10 :0	caprique	172.26	31.6
C12 :0	laurique	200.31	44.2
C14 :0	myristique	228.36	54.4
C16 :0	palmitique	256.42	62.9
C18 :0	stéarique	284.47	69.6
C20 :0	arachidique	312.52	75.4
C22 :0	béhnique	340.57	80.0
C24 :0	lignocérique	368.62	84.2
Acide gras insaturés			
C12 :1	laurooléique	198.29	- ⁽¹⁾
C14 :1	myristoléique	226.34	- ⁽¹⁾
C16 :1	palmitoléique	254.39	- ⁽¹⁾
C18 :1	oléique	282.44	- ⁽¹⁾
C20 :1	gadoléique	310.50	- ⁽¹⁾
C22 :1	éricique	338.55	- ⁽¹⁾
C24 :1	sélacholéique	366.60	- ⁽¹⁾
C18 :2	linoléique	280.43	- ⁽¹⁾
C18 :3	α -linoléinique	278.41	- ⁽¹⁾
C20 :4	arachidonique	304.45	- ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Le point de fusion des acides gras insaturés varie de -50 à 30 °C.

I-1-4-1-5- Formation de couches monomoléculaires

Quand on mélange des acides gras avec de l'eau, ceux-ci se placent à la surface et se disposent régulièrement, le carboxyle mouillable en contact avec l'eau. Si la quantité d'acides gras est inférieure à ce qui serait nécessaire pour recouvrir toute la surface, les acides gras se disposent parallèlement en palissade de façon à couvrir la plus grande surface possible (*figure I.4*). En outre, ils sont fortement unis latéralement entre eux par des liaisons hydrophobes. Ils forment une couche mono-moléculaire, qui a l'aspect d'un film, d'une pellicule, à la surface du liquide.

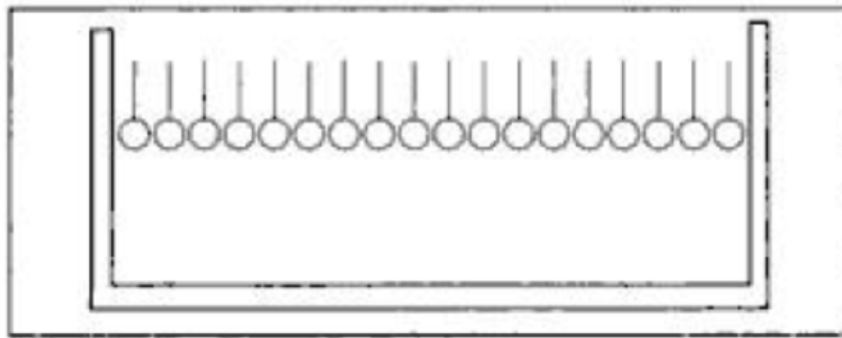


Figure I.4 : Molécules d'acides gras selon une couche mono-moléculaire à la surface de l'eau (film).

I-1-4-1-6- Formation d'émulsions

Quand on agite fortement des acides gras avec de l'eau (à une température suffisamment élevée pour qu'ils soient à l'état liquide), il se forme de fines gouttelettes lipidiques en suspension dans l'eau, qui prend ainsi un aspect trouble, hétérogène, surtout si on regarde à la loupe. Chaque gouttelette est formée de molécules d'acides gras dont le pôle hydrophobe est tourné vers l'intérieur et le pôle carboxylique hydrophile vers l'extérieur (*figure I.5*). C'est ce qu'on appelle une émulsion. Généralement, une telle émulsion est peu stable : petit à petit, les gouttelettes lipidiques (qu'on appelle des micelles) se réunissent, confluent et finissent par flotter à la surface. Si elles sont en quantité relativement faible, elles s'organisent en couche monomoléculaire.

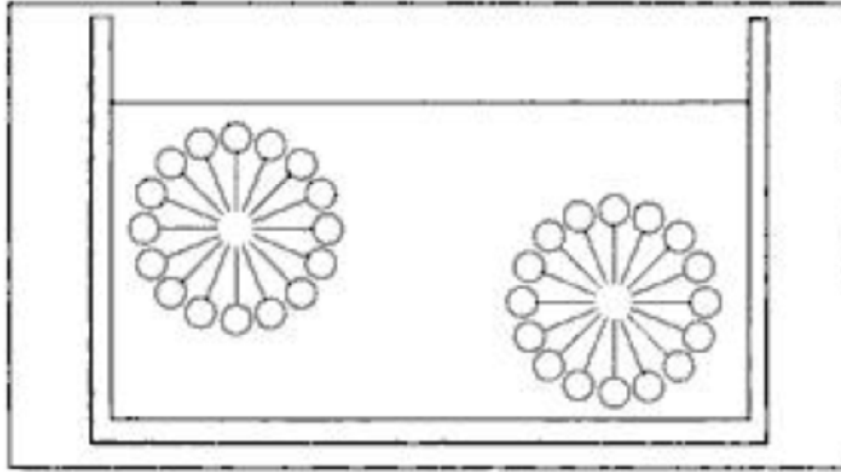


Figure I.5 : Formation de gouttelettes lipidiques (micelles) par agitation d'acides gras avec l'eau (émulsion).

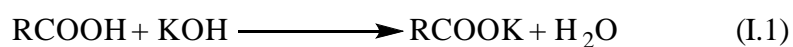
I-1-4-2- Propriétés chimiques

I-1-4-2-1- Propriétés chimiques des acides gras saturés

I-1-4-2-1-1- Neutralisation par les bases

La fonction carboxylique, acide, des acides gras est relativement peu dissociée, d'autant plus que ces composés ne sont pas solubles dans l'eau. Cependant, on peut arriver à provoquer la neutralisation de cette fonction par une base comme la potasse KOH, à condition de permettre aux molécules réagissant de se rencontrer, soit on opérant à chaud et en mélangeant fortement, soit en ajoutant de l'alcool éthylique. L'alcool est ce qu'on appelle un solvant de miscibilité. Il est à la fois mouillable et associable aux lipides ou aux solvants des matières grasses : il leur permet de se mélanger (miscible veut dire : qui peut se mélanger).

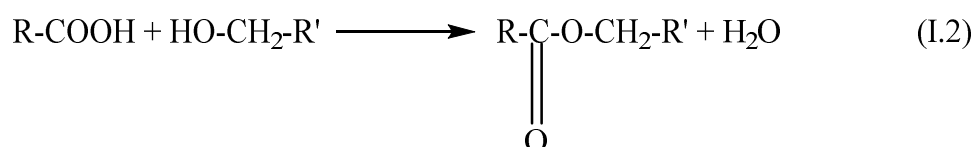
Par conséquent, on peut faire réagir la potasse en solution alcoolique avec les acides gras. Il se forme un sel d'acide gras. Tous les sels d'acides gras sont appelés savons. Toute réaction de formation de savon est appelée saponification. On remarquera que savon et saponification dérivent de la même racine latine : *sapo*, qui signifie savon.



Les savons de sodium et potassium sont plus solubles dans l'eau que les acides gras. Par contre, les savons de calcium sont très insolubles (c'est la raison pour laquelle après avoir écrit au tableau noir avec de la craie, il est préférable de rincer ses mains à l'eau que de faire agir du savon).

I-1-4-2-1-2- Réaction d'estérification

La réaction d'estérification nécessite d'ajouter un acide minéral comme catalyseur, et de chauffer pour fournir de l'énergie :



Les acides gras sont presque toujours rencontrés dans les êtres vivants sous forme d'esters, leur formation est catalysée par des enzymes spécifiques.

I-1-4-2-2- Propriétés chimiques des acides gras insaturés

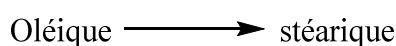
Ils ont les mêmes propriétés que les précédents en ce qui concerne leur fonction carboxylique. Ils ont en outre des propriétés particulières dues à la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons.

I-1-4-2-2-1- Isomérisation cis-trans de la double liaison

Les doubles liaisons des acides gras insaturés naturels sont cis. La double liaison s'isomérisé en trans, lentement à température ordinaire, très vite si on chauffe. L'acide oléique (cis) s'isomérisé en acide élaïdique (trans) qui confère un mauvais goût aux lipides : c'est l'un des facteurs du rancissement des matières grasses.

I-1-4-2-2-2- Réduction

La fixation d'hydrogène sur la double liaison transforme l'acide gras insaturé en acide gras saturé, par exemple :



In vitro, le catalyseur est le noir de platine.

En utilisant ce procédé, l'industrie transforme les huiles végétales en margarines.

I-1-4-2-2-3- Oxydation

Les produits formés par oxydation sont différents suivant que l'acide gras possède une seule double liaison ou plusieurs selon la nature de l'oxydant.

L'oxydation par l'oxygène provoque une coupure de la molécule :



L'acide performique oxyde l'acide gras en époxyde puis la fixation d'une molécule d'eau fait apparaître un composé deux fois alcool appelé diol (*figure I.6*).

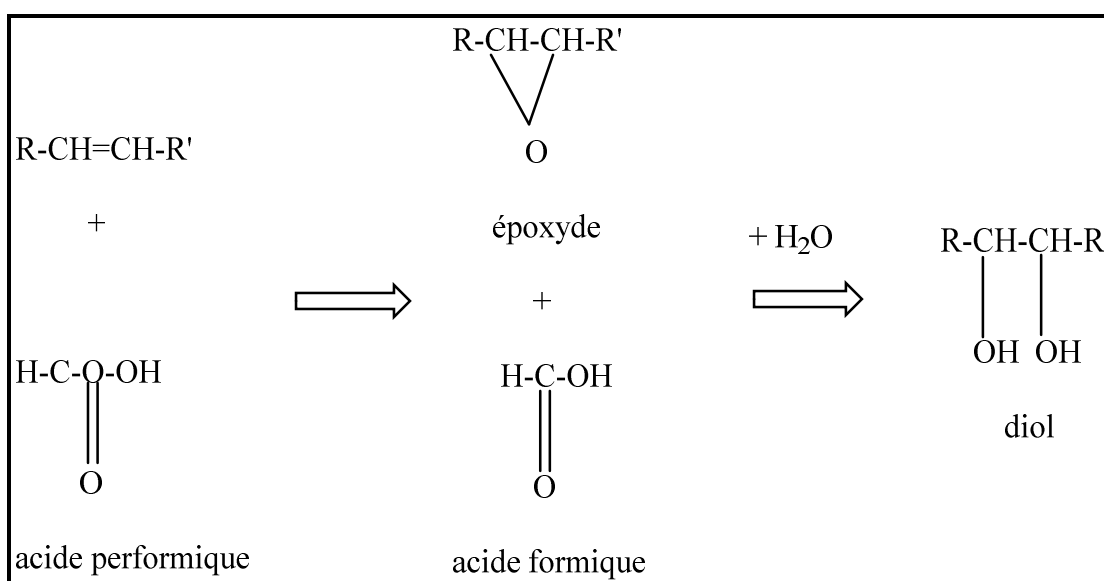


Figure I.6 : Oxydation des acides gras désaturés par l'acide performique.

L'acide performique est un peracide, il a un oxygène supplémentaire intercalé entre carbone et hydroxyle, ce qui le rend très réactif : il se débarrasse de l'oxygène en le cédant à une autre molécule, d'où ses propriétés oxydantes.

L'ozone O_3 (variété allotropique de l'oxygène), oxyde la double liaison en formant un peroxyde (*figure I.7*).

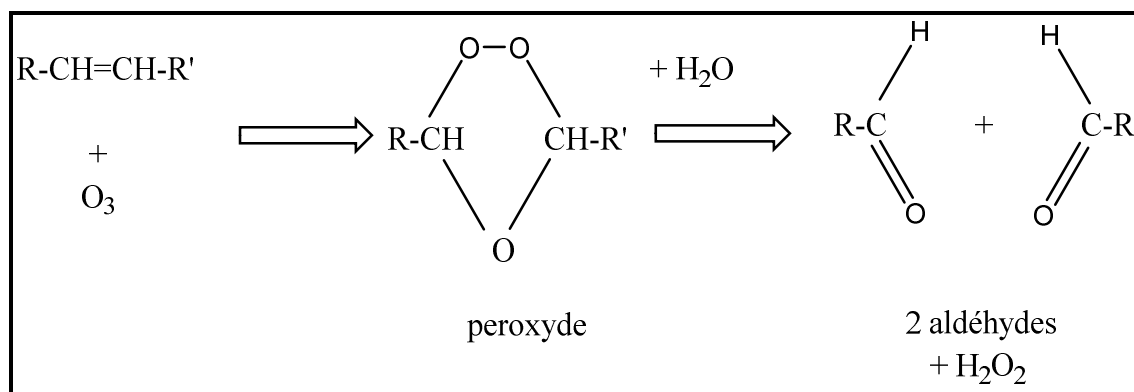


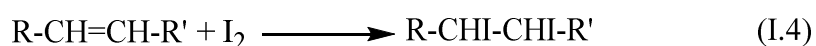
Figure I.7 : Oxydation des acides gras désaturés par l'ozone.

On appelle variétés allotropiques d'un élément les formes moléculaires diverses que peuvent prendre ses atomes s'ils ont la faculté de s'associer dans l'espace par plusieurs combinaisons différentes.

L'ion radical hydroxyle OH (variété d'oxygène sous la forme très instable de radical libre) oxyde les acides polyinsaturés comme l'acide arachidonique en provoquant des déplacements de doubles liaisons.

I-1-4-2-2-4- Fixation d'halogènes

Là on peut citer comme exemple, l'iode qui se fixe sur les doubles liaisons :



Si on dispose d'une solution titrée d'iode, on peut doser le nombre de doubles liaisons présentes dans un acide gras (à condition d'en connaître la masse moléculaire). On définit ainsi l'indice d'iode (nombre de molécules d'iode nécessaires pour saturer toutes les doubles liaisons d'une molécule d'acide gras insaturé).

I-1-4-3- Propriétés biologiques des acides gras

Ce sont les acides gras qui confèrent aux lipides l'essentiel de leurs caractéristiques. Leur pôle carboxylique permet de se fixer aux autres constituants du lipide, le plus souvent par une liaison ester, parfois par une liaison amide. Leur autre extrémité, c'est-à-dire la chaîne carbonée, confère ses propriétés hydrophobes aux molécules qui la contiennent. La chaîne carbonée des acides gras liés aux phospholipides joue un rôle de premier plan dans l'édification des membranes cellulaires. Disposée en couches régulières,

cette chaîne carbonée sert d'isolant thermique. Les acides gras des lipides servent de réserve d'énergie. Toutes les cellules peuvent les stocker après les avoir formés à partir de petites molécules comme l'acide acétique sous sa forme activée (acétyl-CoA). Les cellules adipeuses sont spécialisées dans cette fonction.

I-2- Phénomène d'adsorption

I-2-1- Introduction

De nombreux processus physiques et chimiques se produisent à la frontière entre deux phases, tandis que d'autres sont initiés à cette interface. Le changement de concentration d'une substance donnée à cette interface par rapport aux phases voisines est appelé *adsorption* [24].

Selon le type de phases en contact, on peut envisager ce procédé dans les systèmes suivants: liquide / gaz, solide / liquide et liquide / liquide. L'adsorption est également possible même entre les matériaux solides et solides [25].

Au cours des quarante dernières années, la technologie de séparation par adsorption est passée d'un processus de niche relativement mineur à une opération unitaire majeure, les procédés d'adsorption étant largement utilisés dans les industries pétrolière et pétrochimique et dans la production de gaz industriels, purification de l'air et de l'eau. L'impact d'une meilleure compréhension de l'interaction entre l'adsorption, la diffusion des micropores et la réaction sur le développement des processus catalysés par les adsorbants a été encore plus dramatique. Ces développements ont été stimulés par une augmentation spectaculaire de la recherche sur l'adsorption qui a conduit à de grandes découvertes allant de nouveaux matériaux adsorbants microporeux à de nouvelles approches théoriques permettant une meilleure compréhension de l'adsorption et de la diffusion dans les solides poreux [26].

Le développement majeur des processus d'adsorption sur une grande échelle industrielle porte principalement sur les liaisons solide / gaz [27-31] et solide / liquide [32-34], mais dans diverses techniques de séparation en laboratoire tous les types d'interfaces sont appliqués. Le terme «fluide» est couramment utilisé pour désigner le gaz ou le liquide en contact avec la surface limite des solides.

1-2-2- Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé *adsorbant*.

Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [35].

1-2-3- Types d'adsorption

Il est utile de distinguer deux grandes classes d'adsorption (*adsorption physique* ou *physisorption* et *adsorption chimique* ou *chimisorption*) en fonction de la nature des forces de surface [36]. Les liaisons hydrogène sont également responsables de ce type d'adsorption.

1-2-3-1- Adsorption physique

En adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant s'effectue soit par des forces de Van der Waals ou de London soit par des forces dues aux interactions électrostatiques pour les adsorbants ayant une structure ionique. Dans ce cas, l'adsorption se fait par échange ionique où un ion de la solution déplace un autre ion de même signe se trouvant à la surface du solide. L'adsorption physique est un phénomène thermodynamiquement réversible où la régénération du matériau adsorbant et la valorisation de l'adsorbat sont possibles. Ainsi, les adsorbants sont d'abord caractérisés par des propriétés de surface telles que la surface et la polarité [37].

La théorie des forces d'adsorption a été développée par *London* [38,39]. Le développement de la mécanique et de la chimie quantique (par exemple [40]) a eu un grand effet sur la compréhension du caractère des interactions dans les processus d'adsorption physique et chimique. *Young et Crowell* ont présenté un excellent examen des développements sur les forces d'adsorption [41].

1-2-3-2- Adsorption chimique

L'adsorption chimique se produit par une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre la surface d'adsorbant et les molécules d'adsorbat. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [42].

La chimisorption exigeait des conditions les plus drastiques pour rompre les liaisons chimiques. La chaleur de physisorption est beaucoup plus faible que la chaleur de

chimisorption et est comparable à la liquéfaction de l'adsorbat. La chaleur de la chimisorption est du même ordre que la chaleur de la réaction chimique correspondante.

Les forces d'adsorption physique sont constituées des forces de dispersion-répulsion omniprésentes (forces de Van der Waals), qui sont une propriété fondamentale de toute matière complétée par diverses contributions électrostatiques (polarisation, champ-dipôle et interactions gradient-quadrupôle de champ), qui peuvent être importants ou même dominants pour les adsorbants polaires. Les forces impliquées dans la chimisorption sont beaucoup plus fortes et impliquent un degré substantiel de transfert d'électrons ou de partage d'électrons, comme dans la formation d'une liaison chimique. Par conséquent, la chimisorption est hautement spécifique et les énergies d'adsorption sont généralement sensiblement supérieures à celles de l'adsorption physique (voir *tableau I.7*) [43].

La chimisorption ne se produit qu'en monocouche [44], alors que dans l'adsorption physique, l'adsorption multicouche est courante.

Tableau I.7 : Adsorption physique et chimisorption

Adsorption physique	Chimisorption
Faible chaleur d'adsorption (1,0 à 1,5 fois la chaleur latente d'évaporation)	Forte chaleur d'adsorption (> 1,5 fois la chaleur latente d'évaporation)
Non spécifique	Très spécifique
Monocouche ou multicouche	Monocouche seulement
Pas de dissociation des espèces adsorbées	Peut impliquer la dissociation
Seulement significatif à des températures relativement basses	Possible sur une large gamme de Températures
Rapide, non activé, réversible	Activé, peut être lente et irréversible

I-2-4- Système d'adsorption

L'adsorption peut se produire sur la surface d'un solide ou d'un liquide provenant d'une phase liquide ou gazeuse. Il en résulte quatre systèmes d'adsorption possibles: liquide-solide, liquide-liquide, gaz-solide et gaz-liquide. L'adsorption sur des surfaces liquides est habituellement compliquée par le partage simultané de l'échantillon dans la phase liquide en vrac et n'a pas encore trouvé d'application significative en séparation chromatographique. L'adsorption à l'interface entre deux phases liquides (liquide-liquide) a été essayée à cet égard, mais l'utilité potentielle de telles séparations n'est pas encore connue. L'adsorption d'une phase gazeuse sur une surface liquide (gaz-liquide) est un effet important dans certaines séparations par chromatographie en phase gazeuse [45], mais elle reste jusqu'à présent essentiellement une complication de la séparation plutôt que de devenir un phénomène utile à part entière. Pour l'adsorption sur des surfaces solides, l'adsorption de la phase liquide (liquide-solide) est présentement beaucoup plus importante que l'adsorption de la phase gazeuse (gaz-solide).

1-2-5- Adsorbants

Théoriquement, tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées et les argiles. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques. Les industries qui utilisent ces solides sont diversifiées, avec des industries comme les industries chimique, pétrochimique, biochimique, biologique et biomédicale [46].

1-2-5-1- Classification des pores

Les adsorbants de surface élevée sont généralement poreux. Il existe de nombreux types de structures de pores rigides et non rigides et un adsorbant est susceptible de contenir une gamme de pores de taille et de forme différente. La taille des pores (par exemple la largeur de fente ou le diamètre cylindrique, d_p) et le volume total des pores, V_p . Une classification appropriée des pores selon leur largeur effective, adoptée par l'IUPAC [47] est la suivante:

- (I) les macropores ont des largeurs supérieures à environ 50 nm;
- (II) les mésopores ont des largeurs comprises entre 2 nm et 50 nm;
- (III) les micropores ont des largeurs n'excédant pas environ 2 nm.

Le classement ci-dessus est largement accepté dans la littérature d'adsorption. D'autre part, cette classification est dans une certaine mesure arbitraire car le mécanisme d'adsorption dépend non seulement de la taille des pores, mais également de la taille et de la structure des molécules d'adsorbat. Cependant, en tenant compte des tailles typiques des molécules adsorbées (environ 0,3 nm), cette classification a une grande signification pratique puisque les valeurs limitant des tailles de pores au-dessous desquelles les molécules adsorbées ne peuvent pas présenter les propriétés de phase en vrac sont d'environ 2 nm.

L'importance des pores dans les processus d'adsorption dépend en grande partie de leur taille. Comme les tailles de micropores sont comparables à celles des molécules d'adsorbat, tous les atomes ou molécules de l'adsorbant peuvent interagir avec l'espèce d'adsorbat. C'est la différence fondamentale entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands comme les méso- et macropores. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est essentiellement un processus de remplissage de pores dans lequel leur volume est le principal facteur de contrôle. Ainsi, le paramètre essentiel caractérisant les micropores est leur volume généralement désigné par une unité du solide et des caractéristiques de leur taille. Cette caractéristique est exprimée par la fonction dite de répartition micropore évaluée principalement à partir des données d'adsorption à faible concentration [48]. La détermination de la zone spécifique d'adsorption microporeuse à partir d'équations d'adsorption généralement acceptées n'a qu'un caractère formel.

Dans le cas des mésopores dont les parois sont formées par un grand nombre d'atomes ou de molécules adsorbants, la frontière des interphases a une signification physique distincte. Cela signifie que la surface de l'adsorbant a également une signification physique. Dans les micropores, l'action des forces d'adsorption ne se produit pas dans leur volume mais à une distance proche de leurs parois. Par conséquent, l'adsorption mono- et multicouche s'effectue successivement sur la surface des mésopores et leur remplissage final se fait selon le mécanisme de condensation capillaire adsorbat. Les paramètres de

base caractérisant les mésopores sont alors: la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores ou la distribution des pores et des volumes. Les mésopores, comme les macropores jouent également un rôle essentiel dans le transport des molécules d'adsorbat à l'intérieur du volume des micropores.

Le mécanisme d'adsorption sur la surface des macropores ne diffère pas de celle sur les surfaces fiat. La surface spécifique des solides macroporeux est très faible, c'est pourquoi l'adsorption sur cette surface est généralement négligée [49]. Pour des raisons évidentes, la condensation capillaire d'adsorbat ne se produit pas dans les macropores.

I-2-5-2- Capacités d'adsorption obtenues et effet des paramètres opératoires

Le choix d'un adsorbant repose sur sa capacité d'adsorption exprimée généralement en mg /g adsorbant, elle-même reliée à la grandeur de la surface spécifique et au volume poreux total [50,51]. En effet, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber les nitrates et les phosphates. La capacité d'adsorption serait donc plus élevée et l'adsorbant serait considéré plus efficace. Le *tableau I.8* résume des exemples de surfaces spécifiques et volume poreux total de certains adsorbants en cours de développement.

De plus, plusieurs paramètres opératoires peuvent affecter la capacité d'adsorption tels que le pH, la température, la concentration initiale etc. Ces paramètres pourraient être optimisés afin d'améliorer ou de maximiser la capacité d'adsorption.

Tableau I.8 : Principales propriétés texturales des adsorbants

Adsorbant	Surface spécifique (m².g⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (cm³/g)
Charbons actifs	400-2000	1.0-4.0	0.4-0.8
Alumines activées	200-400	1.0-6.0	0.3-0.6
Zéolithes	500-800	0.3-0.8	0.3-0.4
Gel de silice	600-800	2.0-5.0	0.4-0.5
Bioadsorbant	>200	-	-

I-3- La flottation

I-3-1- Introduction

La croissance industrielle durant le XXe siècle a nécessité des quantités considérables de métaux et, de ce fait, la mise en œuvre de procédés compatibles avec le traitement de masses rocheuses énormes. Parmi ces procédés, la flottation permet de séparer les solides entre eux, en mettant à profit les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence d'air. Plus tard, ce procédé a été appliqué à la séparation solide-liquide (flottation de précipité) et à l'extraction d'ions en solution (flottation ionique).

I-3-2- Définition

La flottation (*flotation*) est une méthode de concentration ou de séparation hydraulique des corps solides d'espèces différentes par diminution de leur densité apparente au moyen d'air permettant à certaines espèces de flotter dans l'eau. La fixation d'une particule à une bulle d'air dans un milieu aqueux est en rapport avec la mouillabilité de la particule par l'eau. L'opération est donc régie par des phénomènes de tension superficielle entre un solide, un liquide et l'air.

La flottation simple est l'opération qui permet de séparer deux composants alors que la flottation différentielle permet de séparer plusieurs constituants dans une série de bacs. Les principaux minéraux pouvant être séparés par flottation sont les sulfures, les carbonates, les sulfates, les fluorures, les tungstates, les phosphates, les silicates, les silicoaluminates et certains oxydes simples ou mixtes [52]. L'ensemble eau-bulles-particules hydrophobes est rassemblé sous forme d'une écume surnageante stabilisée par un moussant [53]. La flottation peut en outre s'appliquer aux ions en solution et aux précipités organométalliques hydrophobes.

I-3-3- Principe de flottation

Le principe de la flottation des minerais est le suivant : les particules solides sont mises en suspension par agitation dans de l'eau après qu'un broyage en humide, plus ou moins poussé, libère de la gangue l'espèce minérale valorisable. Ce mélange solide-eau

(ou pulpe) est conditionné avec un réactif chimique appelé *collecteur*, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter, afin de lui conférer une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide.

On obtient une action sélective du collecteur en faisant appel à des modificateurs, les déprimants et les activants, qui modifient son affinité pour certaines surfaces minérales. Il s'agit alors du procédé de flottation différentielle, permettant par exemple la séparation des sulfures, des oxydes, des silicates et des sels.

La pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des réacteurs munis d'agitateurs aérés (cellules de flottation) ou d'injecteurs d'air (colonne de flottation) ou d'électrodes (électroflottation) générant des bulles d'air et les dispersant. Les particules rendues hydrophobes se fixent à la surface des bulles qui constituent un vecteur de transport grâce à leur mouvement ascensionnel vers la surface libre de la pulpe. On obtient ainsi une mousse surnageante chargée en solides, appelée *écume*. La taille des bulles (et en cela l'aire interfaciale liquide-air) et la durée de vie de la mousse sont modulées par l'addition d'un *moussant*. Le liquide entraîné est drainé par gravité à l'intérieur même de la mousse, laquelle est recueillie par débordement.

I-3-4- Réactifs généraux de flottation

I-3-4-1- Agents moussants

Les mousses se forment mal dans l'eau pure, en raison de la tension superficielle élevée de ce liquide. Il est donc nécessaire d'ajouter des composés moussants (*frothers*) qui ont pour but de créer une écume à la surface de l'eau en diminuant la tension superficielle et d'y maintenir ainsi les particules qui y sont entraînées. L'agent moussant a trois fonctions essentielles:

- ❖ Générer des interfaces liquide-gaz importantes en créant une forte densité de fines bulles sphériques ;
- ❖ Faciliter la fixation de l'interface liquide-gaz des particules collectées ;
- ❖ Donner une écume (mousse+particule) pseudostable flottant sur la cellule.

Les propriétés moussantes sont liées à la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'agent tensioactif et au groupe polaire (hydroxyle, sulfate, carboxyle, amine, carbonyle). Les principaux moussants ont une structure hétéropolaire et sont légèrement solubles dans l'eau. Ils sont principalement constitués :

- D'alcools aliphatiques supérieurs : MIBC (méthylisobutyl carbinol), acide crésylique, huile de pin (mélange d'alcools terpéniques) ;
- De polyéthers hydroxylés : éther de glycol polypropylénique ;
- De paraffines alkoxy substituées : TEB (triéthoxy 1,1,3-butane).

Compte tenu de leurs propriétés collectrices, des agents moussants tels que les acides gras, les alkylsulfates, et les amines ne sont pas utilisés comme agents moussants mais comme collecteurs.

1-3-4-2- Colleteurs

Les collecteurs (*promoters, collectors*) sont des composés qui permettent au solide de s'accrocher aux bulles d'air formées. Ils sont des agents tensioactifs (surfactants), molécules organiques hétéropolaires constituées par au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire, qui peut comporter un ou plusieurs groupes salifiants facilement ionisables. Pour cela, il faut rendre la surface hydrophobe, c'est-à-dire augmenter l'angle de contact air-solide. Ils forment une mince pellicule à la surface d'un des solides, empêchant ainsi le mouillage de ce solide par l'eau. La difficulté consiste à trouver des collecteurs sélectifs, qui évitent le mouillage par l'eau d'un composé seulement. On distingue les collecteurs:

- i. Non-ioniques insolubles dans l'eau (fixation de nature physique) tels que le pétrole, les huiles de goudron ou de bois, l'huile d'eucalyptus ou le gas-oil. Ils ont plus d'affinité pour les minéraux utiles (sulfures métalliques, soufre, charbon) que pour leur gangue ;
- ii. Ioniques solubles dans l'eau (fixation chimique donnant lieu à la formation d'une couche mince hydrophobe). Leur structure moléculaire permet à la partie hydrophobe de la molécule de se fixer sur le solide. Ils sont constitués de :

- Composés sulfurés (réactifs anioniques) tels que le xanthate d'éthyle et de sodium ou de potassium ou xanthate d'amyle et de sodium ou de potassium (pour le traitement des sulfures métalliques et des métaux natifs), les dithiophosphates d'alkyl ou d'aryl, le thiocarbanilide, les mercaptans. Ils sont utilisés notamment pour la flottation des minerais sulfurés. Ils réagissent avec le groupe sulfuré du solide, par le groupe métallique et y fixent ainsi le reste de la molécule (organique) qui est hydrophobe. Par exemple, la galène est collectée par le xanthate d'éthyle et de potassium,
- Savons, les acides gras et les sulfates et sulfonates d'alkyle (réactifs anioniques) sont utilisés pour la flottation des minéraux non sulfurés. Par exemple, les savons et les acides gras collectent l'apatite, la fluorine, la barytine, la calcite et les carbonates de métaux. Le sulfate de lauryle et de sodium est employé pour collecter le chlorure de potassium contenu dans la sylvinite (mélange de KCl et NaCl). Le sulfate de lauryle et de potassium étant insoluble et celui de sodium soluble, la fixation du reste sulfate a donc lieu sur KCl et non NaCl.
- Amines à longues chaînes (plus de huit atomes de carbone) et leurs sels (réactifs cationiques) ont la priorité de collecter de préférence les minéraux acides (quartz, feldspath, mica, kaolin).

La flottation des *sulfures métalliques*, qui sont les minerais naturels des métaux de base non ferreux, représente historiquement le procédé qui a permis de traiter des minerais complexes à fine minéralisation ou à faible teneur, notamment les minerais de plomb-zinc-cuivre, qui sont concentrés par flottation dans plus de 90 % des cas, dans des usines dont la capacité journalière peut varier de quelques centaines de tonnes à 100 000 tonnes.

Les minéraux de type *oxydes*, *silicates* et *silicoaluminates*, bien que de familles minéralogiques différentes, présentent en solution aqueuse des propriétés physico-chimiques semblables et répondent aux mêmes types de réactifs. La flottation, sauf pour le fer hématitique (hématite), est peu développée industriellement pour l'ensemble de ces trois familles.

Enfin, les minéraux de type *sels* (carbonates, sulfates, fluorures, tungstates et phosphates) représentent une famille extrêmement importante, de propriétés assez

homogènes, puisqu'ils sont constitués de cations et d'anions entre lesquels existent des liaisons ioniques. La flottation s'applique surtout aux minéraux peu solubles, bien qu'il existe des usines de flottation de minéraux solubles tels que la sylvinite (KCl) et l'halite (NaCl) en milieu saumure.

Bien que les acides gras et les amines soient les collecteurs les plus couramment utilisés en flottation directe et inverse de minerais de phosphate, respectivement, d'autres types de collecteurs sont également disponibles pour la flottation de minerais de phosphate comme indiqué dans le *tableau I.9*. Un collecteur huileux (par exemple, fioul) est utilisé principalement comme collecteur pour réduire la consommation et l'excès de moussage des collecteurs [54].

La *figure I.8* donne une vue d'ensemble de la classification des collecteurs utilisés en flottation [55].

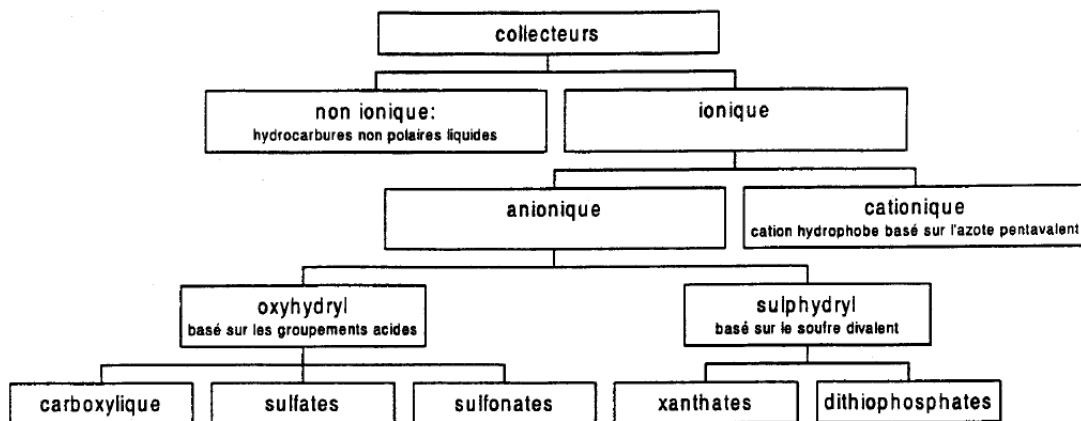


Figure I.8 : Classification des collecteurs.

I-3-4-2-1- Collecteurs anioniques

Les types les plus largement utilisés de ces collecteurs sont les acides gras à longue chaîne et leurs sels, en particulier l'acide oléique ou son savon, l'oléate de sodium. La sensibilité des acides gras aux ions dans la cellule de flottation, à la température plus élevée et aux sources alternatives de tensioactifs à consommation relativement élevée sont à l'étude [56]. On considère comme source alternative le brai de pétrole et d'autres sources

de matières premières pour les acides gras, comme les sous-produits d'huiles végétales et les graisses animales.

De nombreux collecteurs ont été testés dans la flottation de minerais de phosphate comme indiqué dans le *tableau I.9*. On a déclaré que le dodécylphosphate disodique était un collecteur approprié pour la flottation sélective de la calcite et du phosphate du quartz à un pH supérieur à 9,0 [57]. La sélectivité a été obtenue entre les échantillons de calcite et de phosphate. Deux capteurs, le sulfosuccinate et le sulfosuccinamate ont été testés sans et avec de l'oléate de sodium pour étudier la cinétique de flottation de l'apatite minérale par *Pinto et al.* [58]. Lorsque les collecteurs ont été utilisés individuellement (pas de mélange), ils ont été trouvés à flotter une étroite gamme apatite minéraux plus rapide que l'oléate de sodium. Des hydroxamates ont été choisis comme collecteur par *Assis et al.* [59] dans le but de flotter des oxydes de fer et de titane à partir de deux minéraux de phosphate différents et de mélanges synthétiques de certains minéraux purs. Ils ont proposé que la sélectivité du collecteur dépende de la solubilité des minéraux et de la constante de stabilité du complexe formé avec l'ion hydroxamate et le cation de réseau minéral. Une étude récente de *Miller et al.* [60] a montré qu'une efficacité de flottation élevée et une excellente sélectivité pouvaient être obtenues lors de la flottation en une étape de minerais de phosphate de Floride lorsqu'un surfactant hydroxamate était utilisé comme collecteur. Dans une étude réalisée par *Baudet et Save* [61], on a trouvé que les esters phosphoriques étaient très efficaces dans la flottation de carbonates à partir de particules de phosphate dans les sédiments à pH acide lorsque l'acide sulfurique ou l'acide fluorosilicique était utilisé comme dépresseur de phosphate.

1-3-4-2-2- Collecteurs cationiques

Des collecteurs cationiques sont employés dans la flottation inverse de silicates ainsi que dans la flottation de minéraux dolomitiques et calcitiques à partir de minéraux phosphatés. *Snow* [62] a utilisé un collecteur cationique, de l'acétate d'amine de suif et des mélanges de kérosène comme collecteurs de phosphate à un pH de 7 pour l'enrichissement de minerai de phosphate riche en carbonate.

Dans les expériences de flottation, *Shao et al.* [63] ont trouvé un agent tensioactif amphotère de type carboxyéthyl imadazoline plus sélectif pour la dolomite et moins

sensible aux ions dissous que l'oléate de sodium. *Clerici et al.* [64] ont utilisé un tensioactif amphotère, sel sodique de l'acide aminopropionique dans les minerais de phosphate de flottation inverse de la Syrie en deux étapes. Les carbonates ont été flottés à un pH de 11 à la première étape suivie de la flottation de la silice à pH 4 avec le même collecteur amphotère. De plus, un tensioactif amphotère pourrait également être utilisé pour la déphosphorisation. [65] ont utilisé des acides gras combinés à l'amide (nom commercial: Atrac 1586) comme collecteur pour la flottation de contaminants phosphores à partir des minerais de magnétite et l'ont trouvé plus sélectif vis-à-vis du phosphore que de l'oléate de sodium.

Tableau I.9 : Collecteurs utilisés dans la flottation de minerais de phosphate

Minéral flotté	Propriété ionique	Collecteur
Phosphate/apatite	Anionique	Acide oléique Acides gras Dodécyl phosphate disodique Sodium alizarin sulfonate Dodécylsulfate de sodium Sulfonates éthoxylés et Phosphates Les sulfonates éthoxylés Hydroxamates
	Cationique	Sulfosuccinate, sulfosuccinamate Armac T amine Acétate d'amine de suif
Carbonates	Anionique	Acide gras Les acides gras sulfonés Dodécyl phosphate de disodium Esters phosphoriques Esters phosphoriques éthoxylés
Silice	Cationique	Amines
	Nonionique	Octylphénol éthoxylate

I-3-4-3- Activants et dépresseurs

Lorsque l'on a affaire à un minerai contenant plusieurs dérivés métalliques et que l'on désire séparer chaque composé par flottation, les collecteurs ne sont pas suffisamment sélectifs pour permettre la séparation successive de chaque composé. Pour effectuer une flottation différentielle, la fixation de collecteur sur certains composés à séparer est favorisée en modifiant la surface du solide par adsorption physique ou chimique de certains produits à l'aide des activants et des dépresseurs.

Un activant (*activator*) se fixe sur la surface des particules en les rendant sensibles à l'action du collecteur. Les activants sont spécifiques de certaines espèces. Par exemple, le sulfate de cuivre est un activant de la blende (sulfure de zinc) et le sulfure de sodium de la cérussite (carbonate de plomb).

Un dépresseur ou déprimant ou inactivateur (*depressant*) est un produit qui agit sur la surface du solide en le rendant insensible à l'action des collecteurs en empêchant ainsi la flottation par augmentation de la mouillabilité de la surface. Ils sont utilisés pour obtenir une flottation différentielle avec des minéraux sensible au même collecteur.

On ajoute parfois, pour faciliter l'action des activants et des dépresseurs, des régulateurs de pH (*regulators*) composés acides ou basiques qui ont pour but de fixer le pH ou les teneurs en sels. Il est aussi possible d'ajouter des dispersants et des flocculants (*dispersants and flocculants*) qui peuvent interférer avec la sélectivité et la consommation de réactifs. Par exemple, le silicate de sodium et le sulfonate de lignine sont utilisés comme dispersants et l'amidon et les polyacrylamides comme flocculants.

Une règle de base pour la sélection des dépresseurs consiste à considérer ce qui serait un bon collecteur pour le minéral particulier qui doit être comprimé, puis sélectionner un dépresseur qui comprend la même fonctionnalité que le collecteur mais dans lequel l'hydrophobe est remplacé par un hydrophile. Par exemple, les acides gras, qui contiennent un groupe fonctionnel carboxylate, sont des collecteurs efficaces pour les carbonates et l'apatite. Par conséquent, un dépresseur carboxylé tel que la carboxyméthylcellulose anionique serait un dépresseur efficace pour ces minéraux. De même, des minéraux siliceux tels que la silice sont flottés par des collecteurs d'amines cationiques. Par conséquent, les dépresseurs à base de polysaccharides cationiquement

modifiés sont des dépresseurs efficaces pour la silice. Mais, en raison de leur coût relativement élevé, ils ne sont pas populaires dans l'industrie [66].

I-3-4-3-1- Dépresseurs de carbonate et de silice

Le silicate de sodium est souvent utilisé pour améliorer la sélectivité entre les minéraux peu solubles et siliceux et également entre les minéraux peu solubles. *Dho et Iwasaki* [67] attribuent à l'effet bénéfique du silicate de sodium lorsqu'il est utilisé avec un mélange d'acides gras et de mazouts: (1) l'élimination des minéraux d'impuretés (principalement de la wavellite et des carbonates) et des précipités contenant du calcium des surfaces de quartz en les déprimant, (2) des mousses plus persistantes stabilisées par des gouttelettes huileuses contenant des précipités de silicate de calcium, (3) des taux de flottation spécifiques plus élevés de phosphate et une sélectivité accrue de séparation. *Zheng et Smith* [68] ont évalué un certain nombre de produits chimiques différents pour déprimer la dolomite dans la flottation de mélanges synthétiques d'apatite et de dolomite. Ils ont compris que la carboxyméthylcellulose était la meilleure et l'acide citrique et les naphthyl anthylsulfonates étaient de bons dépresseurs pour la dolomite. La performance du silicate de sodium et de l'amidon comme dépresseurs a été comparée par *Qi et al.* [69] dans la flottation de contaminants phosphoreux dans les oxydes de fer. On a trouvé que le silicate de sodium était prometteur comme un dépresseur sélectif sur l'amidon dans une large plage de pH.

I-3-4-3-2- Dépresseurs de Phosphates

L'acide phosphorique et ses dérivés (par exemple, l'acide diphosphonique) est l'agent dépressif le plus largement utilisé dans la flottation inverse du minerai de phosphate afin de déprimer l'apatite minérale précieuse (selon *Hsieh et Lehr*, [70]). *Hsieh et Lehr* travaillant sur la flottation des minerais de phosphate de l'Idaho, ont utilisé de l'acide diphosphonique pour déprimer le phosphate tout en flottant des carbonates avec un collecteur d'acides gras à pH acide. Comme l'explique *Tanaka et al.* [71], l'action dépressive de l'apatite par les ions orthophosphate est provoquée par la formation de fortes liaisons hydrogène entre les ions orthophosphate adsorbés sur la surface de l'apatite et les molécules d'eau entourant l'apatite, ce qui rend le minéral plus hydrophile. Parce que le dioxyde de carbone est généré à partir de la calcite et la dolomite dans le pH acide, il interfère dans la formation de

liaisons hydrogène forte. Par conséquent, ils flottent avec un collecteur d'acide oléique et il peut donc être séparé de l'apatite.

Anazia et Hanna [72] ont développé un procédé de non-conditionnement, appelé processus d'IRM (Mineral Resource Institute), dans l'enrichissement de carbonate, principalement la dolomite, riches en minerais de phosphate provenant de différentes régions. Dans le procédé, des collecteurs d'acides gras ont été utilisés pour flotter sélectivement des carbonates sans utiliser d'agent dépresseur supplémentaire pour le phosphate à des valeurs de pH très faibles (pH 3,5-4,5). Fondamentalement, l'acide sulfurique utilisé pour le contrôle du pH a agi comme dépresseur pour les phosphates. D'autres dépresseurs typiques qui ont été testés en flottation directe et inverse de minerais de phosphate sont présentées dans le *Tableau I.10*.

Tableau I.10 : Dépresseurs utilisés dans la flottation de minerais de phosphate

Minéral à être déprimé	Dépresseur
Phosphate/apatite	Sulfate d'aluminium et sodium, tartrate de potassium Acide fluosilicique Carbonate de sodium / bicarbonate Acide sulfurique Acide phosphorique Triphosphosphate de Na Acide diphosphonique SCO (un composé organique sulfuré) Phosphate d'hydrogène dipotassique Amidon
Carbonates	Silicate de sodium Acide hydrofluorique La gomme arabique Amidon Polysaccharides Polymères sulfonates aromatiques Acide citrique
Silice	Silicate de sodium

I-3-4-4- Mélanges de tensioactifs

Les acides gras sont des collecteurs couramment utilisés dans la flottation de minéraux phosphatés. Néanmoins, leur utilisation souffre d'une sensibilité aux boues et aux

ions, aux exigences de température plus élevées, et à la consommation relativement élevée et au prix croissant [73]. En raison des difficultés à maintenir l'exigence de température de l'eau de la plante et à empêcher la présence de boues (pourrait être intrinsèquement présent dans le minerai ou pourrait être produit pendant le traitement, comme le conditionnement) et les ions (pourraient être présents dans l'eau de la plante, en particulier lorsque de l'eau recyclée est utilisée ou pourrait provenir de la dissolution des minéraux faiblement solubles) dans l'eau de procédé et que certains réactifs auxiliaires ont été utilisés. Les recherches ont montré que les mélanges de tensioactifs pouvaient avoir un certain nombre d'avantages synergiques par rapport à l'utilisation d'un seul tensioactif. L'ajout de tensioactifs non ioniques améliore le processus de flottation en interagissant avec les acides gras.

I-3-5- Adsorption des collecteurs sur les oxydes et silicates

L'adsorption de surfactants sur des surfaces minérales intéresse tout particulièrement la flottation et la récupération assistée du pétrole. Le phénomène revêt aussi une grande importance dans la lubrification, la technologie des peintures, le traitement des eaux [74].

Si, dans le cas de la récupération assistée du pétrole, on fait appel à des surfactants ioniques et non ioniques, ayant une faible affinité pour les surfaces minérales [75], dans le cas de la flottation, on fait appel à des surfactants ioniques ayant une forte affinité pour les surfaces, de sorte qu'il existe une liaison forte adsorbat-adsorbant. Celle-ci est d'*origine électrostatique* [76].

L'adsorption conduit à la formation d'une monocouche de collecteur sur la surface minérale pour les fortes valeurs de sous-saturation, c'est-à-dire pour des concentrations très inférieures à la concentration de saturation ou *concentration micellaire critique* (cmc), à partir de laquelle se forment des agrégats d'ions par association entre les chaînes hydrocarbonées. Les particules sont rendues hydrophobes bien avant que l'interface air-liquide soit saturée par les molécules du collecteur. Le mécanisme d'adsorption fait appel à une forte liaison normale adsorbat-adsorbant. Deux mécanismes ont été proposés.

La *théorie des hémimicelles* [77] suppose que l'adsorption est limitée à une seule couche formant des plaques dues à de fortes liaisons latérales entre les chaînes hydrocarbonées.

La *théorie de la condensation bidimensionnelle* [78] prend en compte les énergies potentielles normales et latérales et les termes entropiques pour la couche adsorbée : la dimension des plaques est contrôlée par l'hétérogénéité de la surface minérale, par les conditions nécessaires à la formation d'une double couche et par l'état de la couche adsorbée (*figures I.9 et I.10*).

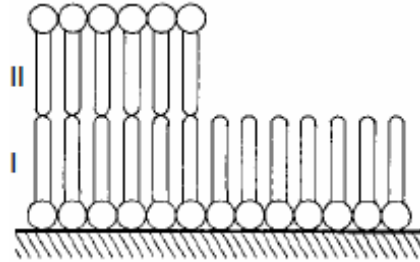


Figure I.9 : Modèle de deux couches (I et II) d'ions alkylamines, condensées sur la surface de la biotite.

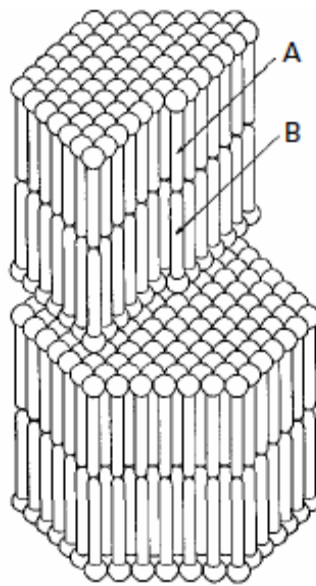


Figure I.10 : Modèle d'une micelle d'alkylamine (les couches A et B se trouvent en position de pas répétable)

En effet, les isothermes construites en portant en abscisse la concentration de collecteur à l'équilibre (C_e) et en ordonnée le degré de recouvrement q de la surface minérale par le collecteur (*figure I.11*), montrent des discontinuités se présentant sous

forme de marches, l'adsorption se produisant en priorité dans les domaines homogènes les plus énergétiques, puis dans les domaines de moins en moins énergétiques jusqu'au moment où le degré de recouvrement est égal à 1. La hauteur des marches, correspondant au remplissage des sites homogènes, augmente avec les concentrations croissantes du collecteur. Si la surface est très hétérogène, la taille des domaines homogènes diminue et l'isotherme est continue. Dans ce cas, la pente de l'isotherme est indépendante du nombre de carbones s'il s'agit d'un surfactant ionique à chaîne aliphatique (*figure I.12*). Quand la première couche est complète, il apparaît une deuxième couche qui n'est pas influencée par le champ de surface. Sa formation est assurée par des liaisons entre les chaînes aliphatiques (queue-queue) et le système devient alors *hydrophile*. Elle se traduit par une partie verticale dans le tracé de l'isotherme car la surface a été rendue homogène lors de la formation de la première couche (*figure I.10*). Il faut noter que les surfactants ioniques peuvent être utilisés comme indicateurs de l'hétérogénéité des surfaces.

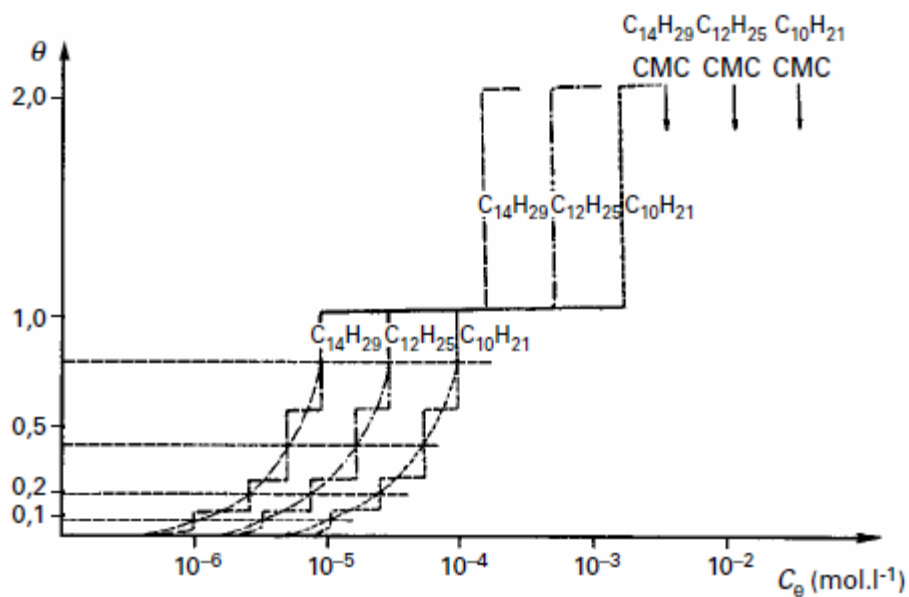


Figure I.11 : Isothermes à marches correspondant aux recouvrements des surfaces minérales hétérogènes par des surfactants ioniques

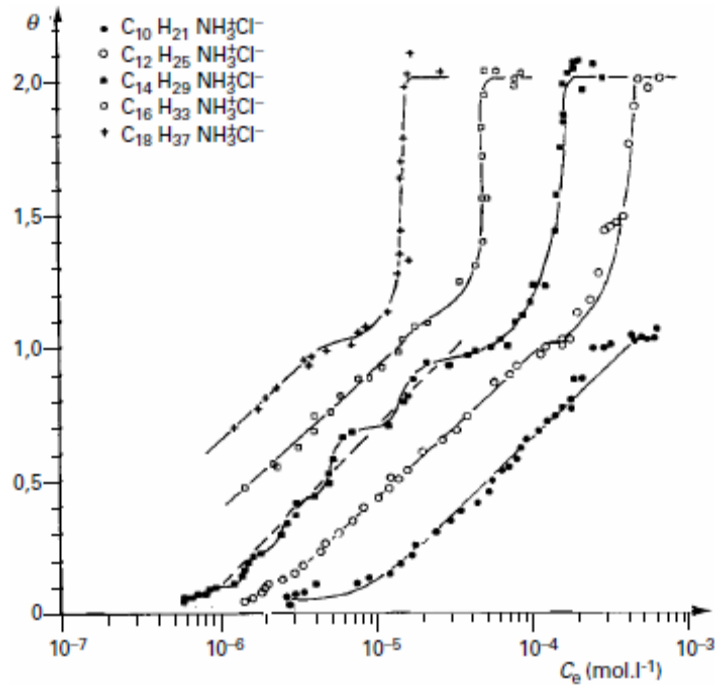


Figure I.12 : Isothermes d'adsorption des chlorures d'alkylamines sur la biotite ; cas de l'isotherme continu

I-3-6- Adsorption des collecteurs sur les minéraux de type sels

La flottation des sels faiblement solubles tels que *l'apatite*, la *calcite*, la *magnésite*, la *barytine* et la *fluorine*, est contrôlée à la fois par des critères de solubilité et de *réactions chimiques* entre le collecteur anionique (*acides gras*, *sulfates*, *sulfonates*) et le cation métallique. Les modèles thermodynamiques impliquent des phases tridimensionnelles infinies, car les mesures d'adsorption du collecteur montrent que l'on peut largement dépasser la capacité de la surface pour fixer une seule monocouche.

Dans le cas de la *calcite* CaCO_3 , des phénomènes d'adsorption semblables sont interprétés par certains auteurs [79] comme la chimisorption d'un sel résultant de l'interaction de l'adsorbant anionique et des ions calcium de la surface pour former une première couche. Sur celle-ci, il y aurait formation d'une deuxième couche physisorbée, dont la cohésion est assurée par liaisons entre chaînes hydrocarbonées. L'adsorption des alkylsulfates et alkylsulfonates par formation d'un sel sur la surface de la calcite est mise en évidence par spectroscopie infrarouge [80]. On obtient d'ailleurs une corrélation directe

entre les récupérations de calcite flottée et la solubilité des alkylsulfates ou alkylsulfonates de calcium, en faisant appel à des collecteurs à longueur de chaîne différente.

Des résultats similaires sont obtenus avec l'adsorption de dodécylsulfates sur la fluorine et la barytine. D'autres auteurs attribuent cependant l'adsorption du collecteur sur la surface de la barytine, et également de la scheelite ou de l'apatite, à une interaction électrostatique [81].

Les minéraux de type sels peuvent aussi adsorber des amines. L'adsorption de ces collecteurs sur la calcite, l'apatite, la barytine, a été considérée d'abord comme le résultat d'un échange d'ion avec formation d'un sel insoluble composé de l'anion minéral et du collecteur cationique [82]. Un tel échange devrait être accompagné d'un relargage de l'ion calcium dans la solution, mais on ne constate pas d'augmentation de la concentration en Ca^{2+} dans la solution [83]. Selon *Cases et al.* [84], la forte augmentation de l'adsorption avec la concentration en amine est attribuée à la formation de micelles sur des domaines dont l'activité varie, étant donné l'hétérogénéité des surfaces.

Chapitre II

Méthodes d'étude et caractérisation

II- Méthodes d'étude et caractérisation

II-1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II-1-1- Introduction

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- a) **Qualitatives** : les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- b) **Quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

II-1-2- Définition

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique largement utilisée qui est systématiquement appliquée à la caractérisation des matériaux (*Rehman et Bonfield, (1997) [85]*). Cette technique est basée sur le principe d'absorption d'un rayonnement infrarouge par la molécule analysée lorsque la longueur d'onde générée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Il en résulte une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Pour une molécule de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier la molécule. Classiquement, on utilise l'infrarouge moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) qui permet d'identifier l'ensemble des groupements fonctionnels chimiques (*Durand et Beaudeau, 2011*)[86].

II-1-3- Principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier

II-1-3-1- Description de l'interféromètre de Michelson

Un interféromètre de Michelson (*figure II-1*) est formé de deux miroirs plans perpendiculaires dont l'un est fixe (M_f) et l'autre est mobile (M_m). Une lame semi-

réfléchissante, Se , appelée séparatrice, inclinée à 45° par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident est placée au centre du montage. Dans le domaine spectral MIR (moyen infrarouge), la séparatrice est constituée d'une lame support en KBr et d'un film mince en germanium.

Si l'on fait entrer dans le dispositif un faisceau parallèle à partir d'une source ponctuelle S , la séparatrice Se dédouble le faisceau incident en un faisceau transmis d'intensité I_t (vers M_m) et un faisceau réfléchi d'intensité I_r (vers M_f). Ces deux faisceaux sont réfléchis par les miroirs M_f et M_m . À leur retour sur la séparatrice, chacun d'eux est à nouveau dédoublé en un faisceau transmis et un faisceau réfléchi. Les amplitudes des faisceaux émergents sont égales et ils peuvent interférer à la sortie de l'instrument. Si les deux miroirs sont à égale distance de la séparatrice, les chemins optiques suivis par les deux faisceaux sont identiques et ils émergent en phase. Si, par contre, le miroir mobile est translaté de x , le chemin optique du premier trajet augmente de $2x$ (l'indice de l'air est 1) et les deux faisceaux sont plus ou moins déphasés.

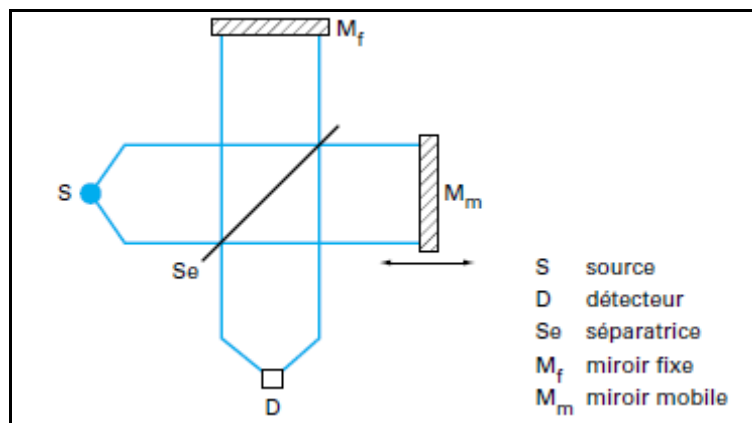


Figure II.1 : Schéma d'un interféromètre de Michelson

II-1-4- Préparation des échantillons

Une expérience de spectroscopie étudie l'interaction entre la matière et le rayonnement. Cette interaction peut, par exemple, être décrite par l'affaiblissement du flux lumineux au cours de sa traversée d'un échantillon d'épaisseur l . Si l'échantillon est opaque, d'autres méthodes doivent être employées (basées, par exemple, sur des propriétés de réflexion de l'échantillon). Dans cette partie, nous allons présenter les méthodes (dites

d'échantillonnage) permettant d'obtenir le spectre d'un échantillon selon sa nature (de type liquide, gaz, solide, poudre, film...).

II-1-4-1- Méthodes d'échantillonnage des liquides

La mesure peut être faite en transmission ou en réflexion.

i. Transmission

Ce type de méthode s'applique lorsque l'échantillon est suffisamment transparent : donc pour des échantillons de faible épaisseur. On utilise des cellules à faces démontables, transparentes au rayonnement infrarouge (CaF₂, NaCl, KBr), entre lesquelles une goutte de liquide est écrasée. Le spectre infrarouge d'un tel dispositif permet d'obtenir la signature spectrale de l'échantillon. Pour des analyses quantitatives, on peut utiliser des cuves d'épaisseur fixe ou variable, permettant de procéder à un étalonnage en concentration. La *figure II.2* présente le schéma d'une telle cuve.

ii. Réflexion totale atténuée

En éclairant sous un angle approprié un cristal (Ge, ZnSe, CaF₂, KRS-5, ...) de fort indice ($N > 2,4$), on peut générer à son interface une onde évanescente dont le champ électrique s'atténue exponentiellement le long de la normale à cette surface (réflexion totale). Si l'on place un liquide au contact d'un tel cristal, le champ électrique de l'onde évanescente, bien que ne pénétrant que très peu dans le liquide (sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde), peut se coupler avec les modes de vibration de la substance au contact, et donner lieu à une absorption. Cette technique porte le nom de « réflexion totale atténuée » et est désignée par le sigle ATR (Attenuated Total Reflexion). Un montage, dit « ATR horizontal » est présenté sur la *figure II.3*. Il existe plusieurs montages optiques s'adaptant dans les spectromètres courants.

L'absorption sera d'autant plus exaltée que le nombre d'interactions ponctuelles (A_i) sera plus grand. Le spectre d'absorption du liquide est obtenu à partir du rapport du spectre enregistré sur le cristal seul (R_0) et du spectre du cristal au contact du liquide (R), enregistré dans les mêmes conditions.

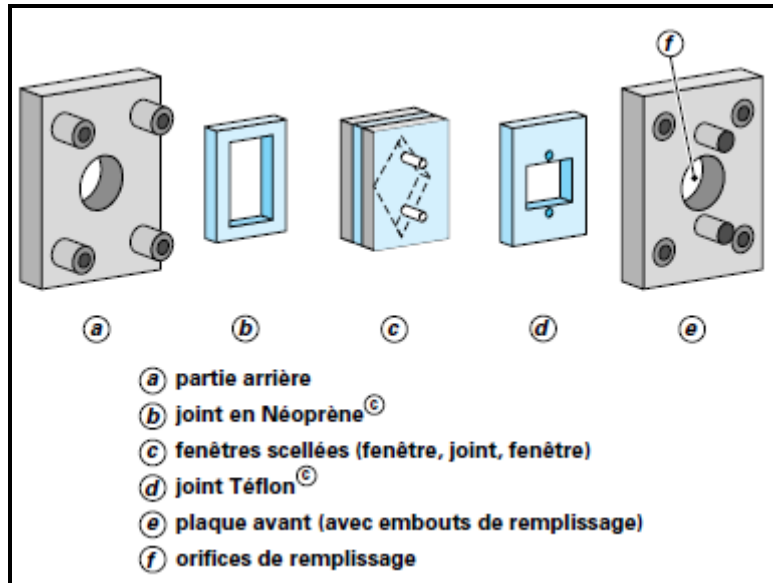


Figure II.2 : Cellule pour transmission

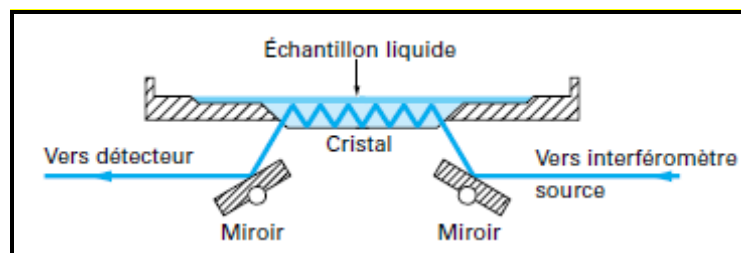


Figure II.3 : Accessoire de réflexion totale atténuée

II-1-4-2- Méthodes d'échantillonnage des solides

Contrairement au cas des liquides et des gaz qui adoptent la forme du volume qui les contient, en ce qui concerne les solides, l'expérimentateur n'est pas forcément maître de la forme de ses échantillons : ils peuvent être massifs, pulvérulents ou rugueux... Il est donc nécessaire de développer des montages spécifiques, adaptés à la nature de l'échantillon étudié, de manière à pouvoir obtenir un spectre exploitable (bon rapport signal sur bruit...). Selon que l'échantillon est opaque ou non, on utilisera des méthodes basées sur la réflexion ou la transmission.

Pastille de KBr

Une autre méthode consiste à broyer quelques milligrammes de l'échantillon en présence de poudre de KBr sec, dans un mortier en agate. Le mélange est ensuite

comprimé dans une presse hydraulique, sous une pression de 5 à 8 t/cm² (≈ 5 à $8 \cdot 10^4$ Pa). Le spectre de la pastille translucide ainsi obtenue est caractéristique de l'échantillon, puisque le KBr est transparent dans l'infrarouge. Par rapport à la méthode utilisant le Nujol, la technique de la pastille de KBr peut parfois entraîner une modification de la composition chimique de l'échantillon par des réactions d'échange entre halogènes (Br de KBr) ou des transitions de phase [87].

II-2- Diffraction des rayons X par les poudres (DRX)

II-2-1- Introduction

Depuis sa découverte en 1912 par *Von Laue*, la diffraction des rayons X a été à l'origine d'un grand nombre d'informations importantes dans les domaines scientifiques et industriels. Ainsi, tout ce que l'on connaît de l'arrangement des atomes dans un cristal, ainsi que des distances qui les séparent, résulte des études de diffraction. De plus, ces travaux ont conduit à une meilleure compréhension des propriétés physiques des métaux, des matériaux polymériques et d'autres solides.

La méthode des poudres est basée sur le fait que le diagramme de diffraction de chaque substance cristalline est unique. Dès lors, si l'on peut superposer le diagramme de diffraction d'un échantillon inconnu à celui d'un échantillon connu, on peut être assuré qu'ils sont chimiquement identiques (*Douglas et al. 2003*) [88]. Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualificatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux. L'inconvénient majeur d'une poudre par rapport à un monocristal est la perte d'information dû au passage d'une figure de diffraction en trois dimensions à une seule dimension. Cela entraîne un recouvrement des pics parfois très importants notamment dans le cas des mailles à faible symétrie (monocliniques ou tricliniques).

La diffraction des rayons X constitue aussi un moyen commode et pratique d'identification qualitative des composés cristallins. La diffraction de rayons X par des poudres est une méthode exceptionnelle en ce sens qu'elle est la seule technique analytique

capable de fournir des informations qualitatives et quantitatives concernant les composés présents dans un échantillon solide.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- de déceler la présence d'impuretés,
- de tester la cristallinité du matériau...

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- les paramètres cristallins a , b , c , α , β , γ ,
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,
- des mélanges de poudres, des solutions solides,
- la présence d'un éventuel désordre structural,
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon...

II-2-2- Définition

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse des structures cristallines plus puissante, efficace, facile d'emploi, peu cher et non destructif. Elle est complémentaire à d'autres méthodes d'analyse élémentaire telles que la fluorescence X ou la RMN. Grâce aux technologies modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié. La diffraction des rayons X sur poudres est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux (*Rida Kamel, 2008*) [89].

II-2-2- Principe

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes, d'établir la proportion des phases cristallines présentes dans l'échantillon, et de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille. Les périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à l'empilement de plans atomiques identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance est nommée distance réticulaire d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal.

Selon la loi de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$ et pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) les intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles $2\theta_{hkl}$ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident.

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues. Afin de pouvoir comparer des diffractogrammes obtenus à partir de différentes radiations (λ), on utilise, au lieu des angles $2\theta_{hkl}$, les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal.

La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit:

- mesure des angles hkl sous lesquels des intensités diffractées sont observées.
- calcul des valeurs de d_{hkl} correspondantes, d'après la loi de Bragg.
- comparaison des valeurs de d_{hkl} obtenues avec celles de composé ou éléments connus.
- comparaison des intensités relatives des pics dans les diffractogrammes donnés avec celles de substances connues.

La composition, la structure cristalline ainsi que les paramètres de maille des phases présentes dans les différents échantillons synthétisés ont été obtenus par l'affinement global du profil des raies de diffraction en utilisant la méthode de Rietveld. La taille des domaines cohérents de diffraction de chaque phase a été déterminée en utilisant l'équation de Scherrer.

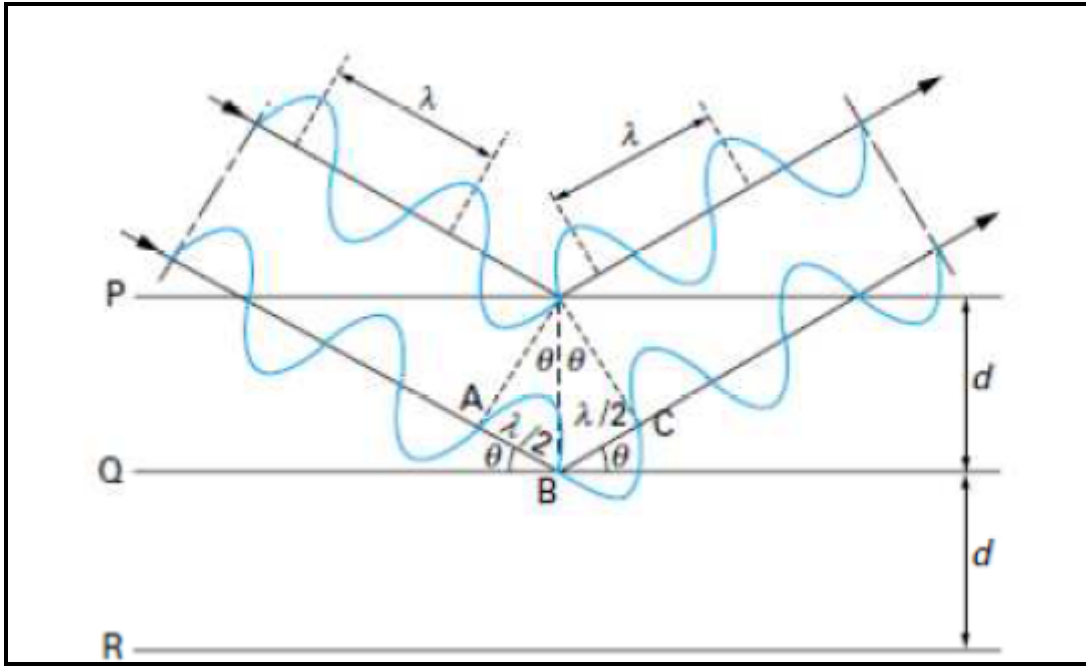


Figure II.4 : Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion (*Karafistan et al, 2002*) [90].

II-2-3- Identification des composés cristallins

II-2-3-1- Préparation des échantillons

Les échantillons synthétisés sont broyés afin d'avoir une granulométrie homogène puis déposés et compactés sur le port échantillon.

Quand un rayonnement X traverse l'échantillon, un nombre suffisant de particules sont orientées de manière à remplir les conditions de réflexion de Bragg, et ceci, pour toute équidistance d possible. Les échantillons peuvent être maintenus dans le faisceau dans un tube de verre à paroi mince ou dans un capillaire en cellophane. On peut également mélanger l'échantillon à un liant non cristallin et le mouler sous une forme appropriée.

II-2-3-2- Appareillage

La caractérisation DRX a été réalisée en utilisant le diffractomètre Bruker de type AXS-8D fonctionnant à 45 kV et 40 mA avec un rayonnement CuK α (1,5406 Å) (géométrie Bragg-Brentano, monochromateur en graphite).

Un appareillage de diffraction X est essentiellement composé de trois parties : la source de rayons X, l'échantillon, et le détecteur courbe de 120° . La source est habituellement constituée par un tube à rayons X provenant d'une lampe délivrant un rayon de la raie du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), tandis que l'échantillon peut être fixé dans une chambre photographique ou disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée soit instantanément sur un grand domaine angulaire 2θ par un film photographique ou par un compteur de photons localisant les impacts des rayons X diffractés, soit en balayant le domaine angulaire 2θ avec compteur.

Enregistrement photographique : la méthode photographique, technique classique d'enregistrement d'un diagramme de diffraction de poudres, est encore utilisée actuellement, en particulier lorsque l'on dispose de peu d'échantillon. L'appareil le plus utilisé dans ce but est la chambre *Debye-Scherrer*, représentée schématiquement dans la *figure II-5*. Le rayonnement émis par un tube à rayons X est filtré afin d'obtenir un faisceau quasi monochromatique (il s'agit souvent de la raie K_α du cuivre ou du molybdène) et rendu parallèle par passage dans un tube étroit. Le rayonnement non diffracté T sort de la chambre par un étroit tube de sortie. La chambre est cylindrique et équipée d'un dispositif permettant de fixer une bande de film sur la face intérieure du cylindre dont le diamètre est habituellement compris entre 5.73 et 11.46 cm. Chaque millimètre linéaire du film correspond ainsi à une valeur de 1.0 ou de 0.5 de l'angle Θ . L'échantillon est maintenu au centre de faisceau par un système réglable.

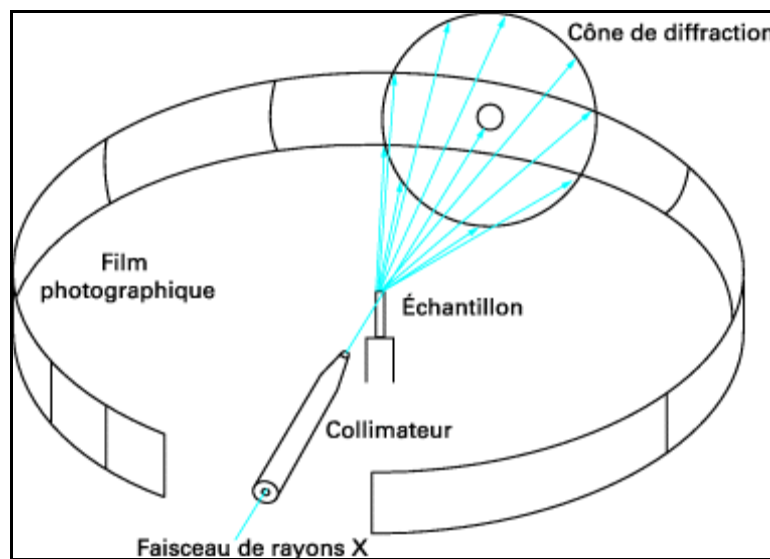


Figure II.5 : Schéma d'une chambre Debye-Scherrer

II-3- Microscopie à force atomique (AFM)

II-3-1- Définition

La microscopie à force atomique (AFM : « *atomic force microscopy* ») a été introduite en 1986 par *G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber (Binnig et al. 1986) [91]*, comme une application du concept de *microscope à effet tunnel* (STM : « *scanning tunneling microscope* ») permettant l'étude de surfaces de matériaux isolants à l'échelle atomique. En combinant les principes du microscope à effet tunnel et du stylet profilométrique, les auteurs démontraient la possibilité d'imager, à l'air libre, la surface d'échantillons conducteurs ou non, avec une résolution latérale de 30 Å et une résolution verticale inférieure à 1 Å. La technique a, depuis lors, été adaptée à différents environnements tels que le vide, le milieu liquide, les basses températures, les champs magnétiques et aussi pour des applications en chimie ou en biologie.

L'AFM est basée sur la mesure des forces entre un fin stylet et la surface étudiée. Le capteur de force est un ressort-lame (stylet) encastré à une extrémité et muni d'une pointe à l'autre extrémité, il est encore appelé « cantilever ». Les forces d'interaction modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante du stylet. La mesure des déformations du « cantilever » dans les microscopes de force actuels s'effectue, le plus souvent, grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (« diode laser ») réfléchi par l'extrémité du stylet, méthode proposée dès 1988 par *G. Meyer et N. Amer (1988) [92]*.

Le développement de cette méthode de sonde locale a été rapide aussi bien dans les laboratoires universitaires qu'en milieu industriel. Des tâches de contrôle sur des lignes de production sont couramment effectuées à l'aide de ce dispositif relativement simple à mettre en œuvre. La majorité des utilisateurs cherche à obtenir des formes ou des tailles caractéristiques de la surface ; en balayant l'échantillon sous le « cantilever », on obtient l'image AFM recherchée. Mais on s'est très vite aperçu qu'il était possible avec le même instrument de proposer des situations originales de « physique au nanomètre ».

II-3-2- Instrumentation et modes de fonctionnement

II-3-2-1- Microscope

Un schéma typique des microscopes de force est présenté sur la *figure II.6*. Une pointe miniature, fixée à l'extrémité d'un *cantilever*, est proche de la surface d'un échantillon placé sur une platine de déplacement (balayage XYZ). Le déplacement relatif de la pointe par rapport à l'échantillon donne soit une cartographie de la grandeur mesurée, soit une surface d'« isograndeur », si une boucle d'asservissement ajuste la hauteur de l'échantillon pour maintenir constante la grandeur mesurée [93].

La déflexion ou la torsion du ressort sous l'effet de la force d'interaction est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du *cantilever* et collecté sur une diode photoélectrique segmentée (deux ou quatre cadrans).

Une pointe AFM peut être statique ou mise en mode oscillant. Dans ce dernier cas, on peut faire vibrer le *cantilever* grâce à une pastille piézo-électrique en contact avec son support. Par ailleurs, une cale piézo-électrique permet d'ajuster finement la distance pointe-échantillon et est utilisée pour asservir l'amplitude de vibration du *cantilever*.

Suivant la configuration adoptée, on distingue trois modes de fonctionnement principaux pour l'AFM : **statique** (continu), **dynamique** (oscillant) ou **thermique**. La force d'interaction peut être due aux forces répulsives entre les atomes de la pointe AFM et ceux de la surface, à des forces de Van der Waals à courte portée, à des forces capillaires, au frottement, à des processus magnétiques ou électrostatiques si la pointe est conductrice ou recouverte de matériau magnétique, à des processus catalytiques, etc. Une modification chimique de la pointe AFM permet ainsi de mesurer diverses propriétés de la surface d'un échantillon.

Grâce à une boucle d'asservissement, on peut obtenir des images de « hauteur », qui correspondent à une interaction mécanique constante. Donnant, en première approximation, des résultats fidèles à la topographie de l'échantillon étudié, cette méthode fournit donc des informations difficiles à obtenir par d'autres techniques de microscopie. Elle permet, de plus, de :

- sonder le module viscoélastique d'une surface ou ses propriétés tribologiques (frottement) et/ou adhésives ;
- caractériser les forces d'interaction hors contact entre la pointe et l'échantillon.

Bien que l'AFM ait été destinée au départ, grâce à son excellente résolution latérale et transversale, à l'imagerie des surfaces de matériaux non conducteurs, la technique a été adaptée à divers environnements physiques tels que le vide, les fluides, les basses températures et les champs magnétiques mais aussi aux applications chimiques, optiques, biologiques et métrologiques.

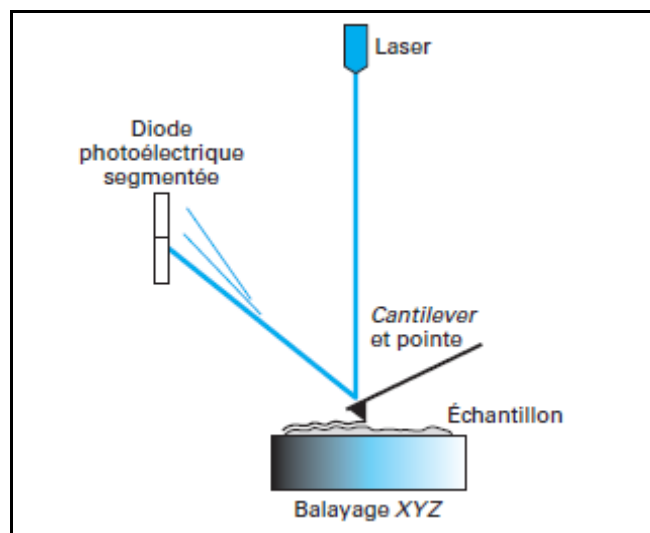


Figure II.6 : Principe du microscope de force

II-3-2-1-1- Cantilever et pointe

Le *cantilever* et la pointe constituent une partie essentielle de l'instrument. En raison de la complexité de leur fabrication, les *cantilevers* sont en général achetés auprès de sociétés commerciales, bien que quelques équipes utilisent avec succès des fils de tungstène recourbés et dont l'extrémité a subi une attaque chimique.

Plusieurs caractéristiques sont recherchées :

- extrémité de pointe très fine (quelques nanomètres) pour une bonne résolution latérale ;

- fréquence de résonance (quelques dizaines de kilohertz) grande devant les fréquences caractéristiques d'acquisition ;
- raideur déterminée : faible ($\sim 0,01 \text{ N.m}^{-1}$ pour une bonne sensibilité en force ou pour éviter d'endommager la surface en mode contact) ou forte ($\sim 100 \text{ N.m}^{-1}$ pour des expériences de nanoindentation).

II-3-2-2- Modes de fonctionnement

Selon que la pointe est en contact avec la surface ou non, qu'elle travaille à la résonance du *cantilever* ou à fréquence nulle, ou bien que l'échantillon vibre ou non, on obtient des modes opératoires et d'imagerie différents.

II-3-2-2-1- principaux modes de l'AFM

- A. **Mode contact**: premier mode développé, il correspond à un fonctionnement au voisinage du mur répulsif du potentiel. La pointe « touche » la surface comme dans un dispositif palpeur. Sur certains échantillons, l'usure et les déformations engendrées par la pointe perturbent la qualité des images. Ce mode est cependant facile à utiliser, rapide et il est souvent couplé des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact.
- B. **Mode résonnant**, ou mode résonnant linéaire : dans ce fonctionnement, on fait osciller le *cantilever* à sa fréquence de résonance, « loin » de la surface et avec une « petite » amplitude. Le gradient de force d'interaction, fonction de la localisation sur la surface, décale la fréquence de résonance du *cantilever*. Inversement, à fréquence d'excitation donnée, l'amplitude des oscillations est modifiée et renseigne sur le gradient de force local. Un système de détection synchrone améliore généralement la qualité des enregistrements. On peut aussi, avec un système électroniquement bouclé, mesurer en continu la fréquence du système. La pointe oscillant relativement loin de la surface, ce mode perd un peu des qualités de sonde locale et n'est en général pas utilisé pour les études de topographie, mais il permet l'analyse de forces à longue portée, électriques et magnétiques, en utilisant des pointes conductrices ou magnétiques. Pour s'affranchir des effets de corrélation des informations recueillies avec la topographie, il est souvent

nécessaire d'effectuer ligne par ligne, un premier balayage en mode *tapping*, avant de « survoler » l'échantillon à hauteur constante.

C. **Mode *tapping***, ou contact intermittent : c'est un mode résonnant non linéaire, dans lequel les amplitudes d'oscillation sont plus grandes et la position moyenne de la pointe plus proche de la surface. À chaque cycle, la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface. Le fonctionnement dans ce mode est plus difficile à analyser que le précédent. Ici encore, on excite le *cantilever* au voisinage de fréquence de résonance et on suit, éventuellement avec une détection synchrone, la réponse du système. Ce mode est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. On évite ainsi les déformations de certains échantillons et l'usure toujours possible en mode contact. De plus, à cause de la brièveté du contact (inférieure à la microseconde), l'adhésion n'a pas le temps de se développer. Les dimensions du contact sont réduites même sur des échantillons très déformables, conférant à ce mode une bonne résolution latérale. Quand la hauteur de l'échantillon est asservie à une amplitude constante, la phase du système est caractéristique des dissipations du système. Les images de phase sont souvent assez différentes des images de hauteur, elles peuvent révéler de légères hétérogénéités des surfaces correspondant à des propriétés viscoélastiques ou de mouillage différentes.

II-4- Spectrophotométrie UV-Visible

II-4-1- Définition

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (*UV-VIS*) est une technique très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. Elle a bénéficié des progrès technologiques récents – miniaturisation, fibres optiques – et des moyens de calcul apportés par l'outil informatique. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée (*Di Benedetto et Breuil, 2007*) [94].

II-4-2- Principe

II-4-2-1- Absorption du rayonnement dans le domaine UV-Visible

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple.

Dans cette application, on peut considérer le rayonnement UV-Visible comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée à sa fréquence ν par la relation :

$$E = h\nu = hc\lambda$$

Avec:

h : constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$),

c : vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ dans le vide),

λ : longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm).

On remarque que le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du domaine d'existence des rayonnements, allant des rayons cosmiques aux ondes radios. Dans l'UV-Visible, le domaine de 190-800 nm correspond à des fréquences allant de $1,6 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ à $3,8 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, et des énergies de l'ordre de quelques électrons-volts (1 eV correspond à une longueur d'onde de 1 230 nm environ, donc l'UV-Visible de 200 à 800 nm correspond à des énergies de 6,5 à 1,5 eV environ.) Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules : à température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état électronique et leur état de vibrations fondamentales, plusieurs états de rotation pouvant être occupés conformément à la répartition de Boltzmann. Ces molécules vont donc pouvoir absorber des photons UV-Visible et changer leurs états énergétiques électroniques, de vibration et de rotation – comme le montre la *figure II.7* – ce qui explique la complexité des spectres d'absorption, même pour des molécules simples à l'état gazeux. On comprend aussi que le nombre de photons absorbés entraînant une diminution de l'intensité du rayonnement UV-Visible transmis par le milieu, cette diminution va dépendre du nombre de molécules traversées par le rayonnement. Ceci va se traduire par une loi d'absorption : la loi de *Beer-Lambert*.

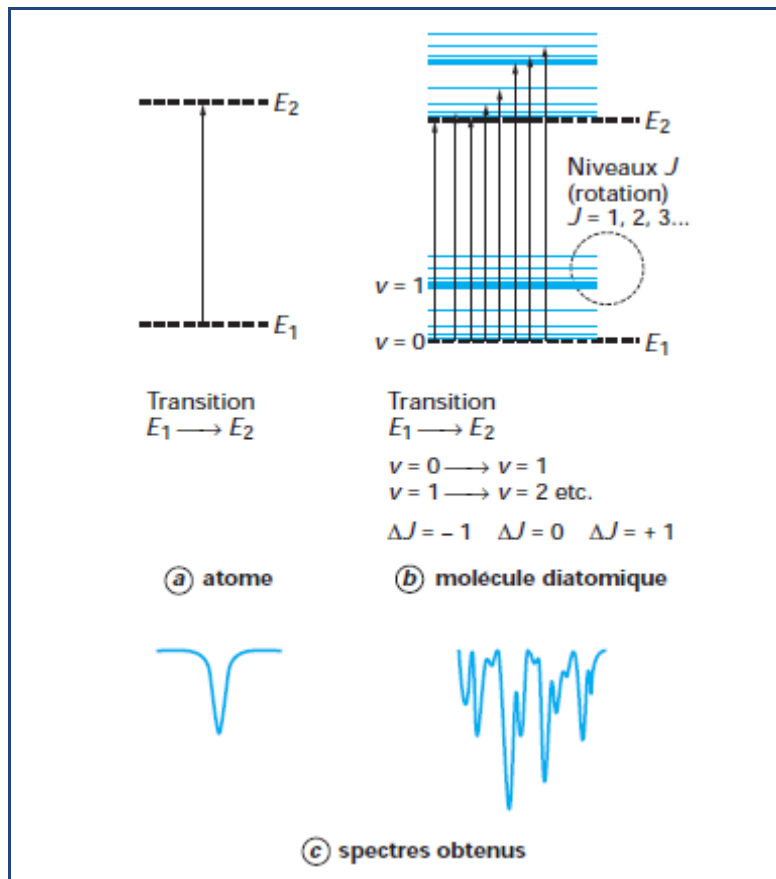


Figure II.7 : Transitions électroniques des atomes et des molécules

La *figure II.8* présente un schéma simplifié de l'absorption du rayonnement UV-Visible par les atomes et les molécules :

- **Pour les atomes**, il n'existe que des états électroniques quantifiés susceptibles d'absorber des photons. L'absorption du rayonnement se traduit par un spectre de raies pratiquement monochromatiques, absorption qui est mise en œuvre dans la spectrophotométrie d'absorption atomique.
- **Pour les molécules**, même simples comme les molécules diatomiques, les niveaux d'énergie quantifiés sont plus nombreux :
 - **les niveaux électroniques** : les écarts d'énergie entre ces niveaux sont de l'ordre de quelques électrons-volts, conduisant à des absorptions dans le domaine UV-Visible, comme pour les atomes ;

- **les niveaux de vibration** : les écarts d'énergie de quelques dixièmes d'eV correspondent à des absorptions dans le domaine de l'infrarouge moyen, soit de 2,5 à 40 μm (ou 4 000 à 50 cm^{-1} , avec $\sigma \text{ cm}^{-1} = 104/\lambda \mu\text{m}$) ;
- **les niveaux de rotation** : les écarts d'énergie sont de l'ordre de quelques millièmes d'eV, correspondant à l'infrarouge lointain.

Quand les molécules sont soumises à un rayonnement du domaine UV-Visible – à température ambiante, ce qui suppose qu'elles se trouvent dans leur état fondamental, aussi bien électronique que vibrationnel – les transitions (absorptions) se produisent pour tous les niveaux d'énergie supérieurs permis par les règles de sélection, aussi bien électroniques, vibrationnels et rotationnels, ce qui explique la complexité des spectres d'absorption, même pour des molécules simples.

Pour toutes les molécules mises en solution, les spectres UV-Visible se présentent sous forme de bandes plus ou moins larges, les interactions avec les solvants venant masquer la structure fine. Cette structure fine n'apparaît que pour les gaz, à condition d'avoir des spectrophotomètres possédant une résolution suffisante.

II-4-2-2- Lois de l'absorption, analyse quantitative

L'absorption du rayonnement UV-Visible par les molécules permet de mesurer le nombre (ou plutôt la concentration) de ces molécules présentes dans le trajet du rayonnement. On ne mesure pas directement ce nombre, mais on procède à un étalonnage en utilisant des mélanges étalons de concentrations connues des molécules que l'on veut doser. Ces étalons sont placés dans des cellules d'absorption traversées par le rayonnement UV-Visible. La quantité de rayonnement absorbée dans les zones d'absorption spécifiques des molécules à doser est déterminée par le spectrophotomètre. À une longueur d'onde où la molécule absorbe, il existe une loi simple entre quantité de rayonnement transmis par le milieu et concentration des molécules qui absorbent (on suppose que seule l'espèce à doser absorbe à cette longueur d'onde).

C'est la ***loi de Beer-Lambert*** qui relie absorption, à une longueur d'onde λ , et concentration c des molécules qui absorbent. Si l'intensité du rayonnement à la longueur d'onde λ , avant traversée de la cellule, est I_λ^0 , l'intensité, après traversée de la cellule, sera

I_λ , reliée à I_λ^0 par la relation:

$$I_\lambda = I_\lambda^0 \exp(-\varepsilon_\lambda \ell c)$$

Ou encore :

$$A_\lambda = \lg \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda \ell c$$

Avec :

A_λ absorbance du milieu à la longueur d'onde λ , exprimée en nm dans l'UV-Visible,

$$\lg \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} \quad \text{logarithme en base 10,}$$

ε_λ coefficient spécifique d'absorbance molaire (ex-coefficient d'extinction moléculaire) en $L \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,

ℓ trajet optique de la cellule en cm,

c concentration en mole $\cdot L^{-1}$ des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ .

II-4-3- Instrumentation

II-4-3-1- Organisation des composants

On peut classer les appareils en deux catégories :

- **les appareils à simple faisceau**, eux-mêmes subdivisés en appareils à montage optique direct ou à montage optique inversé ;
- **les appareils à double faisceau**, à montage optique direct. Le choix des appareils va dépendre des problèmes à résoudre : on peut dire que les appareils à double faisceau sont les appareils les plus performants en termes de possibilités d'analyses diverses et de caractéristiques métrologiques ; ce sont généralement les plus chers ! En revanche, beaucoup d'appareils à simple faisceau utilisent des techniques récentes comme les détecteurs à barrettes de diodes, les fibres optiques, les monochromateurs et lampes miniatures... Ils sont souvent constitués de modules simples à assembler, ce qui peut permettre de construire des spectrophotomètres bien adaptés aux problèmes à résoudre.

La *figure II.8* présente le schéma des appareils à simple faisceau, avec les deux montages existants, en excluant les appareils simples à filtres optiques colorés ou interférentiels. Ce montage nécessite au moins deux mesurages : un sur le blanc pour obtenir I_0 , l'autre sur le (ou les) étalon(s) puis sur le (ou les) échantillon(s) pour obtenir I .

Le disperser est ici représenté par un prisme qui n'est plus utilisé dans les appareils récents, mais qui simplifie le schéma. Dans le même souci de simplicité, on a omis les composants optiques chargés de définir la géométrie du faisceau.

Le schéma de principe de spectrophotomètres à double faisceau est présenté *figure II.9*.

Les constituants sont les mêmes, et on utilise pratiquement toujours le montage à optique directe. À la sortie du monochromateur, un dispositif optique sépare le faisceau monochromatique en deux faisceaux qui vont traverser deux cuves de mesure :

- ❖ la cuve de mesure où se trouve l'échantillon ;
- ❖ la cuve de référence qui contient en général le solvant ou une solution dont la matrice est, si possible, identique à celle des échantillons, mais sans la molécule soumise à l'analyse.

Les deux faisceaux sont recombinaés et arrivent alternativement sur le détecteur. C'est l'électronique qui se charge de mesurer indépendamment les intensités des deux faisceaux et I_λ , et de calculer le pourcentage de transmission ($100 \times I_\lambda^0 / I_\lambda$) ainsi que l'absorbance. Les spectrophotomètres à double faisceau sont des appareils à balayage en longueurs d'onde. Ils sont en général d'une technologie plus compliquée et sont plus chers que les appareils à simple faisceau. Il existe chez chaque constructeur une large gamme de spectrophotomètres présentant des performances variées en termes de résolution, de lumière parasite, d'accessoires divers, etc.

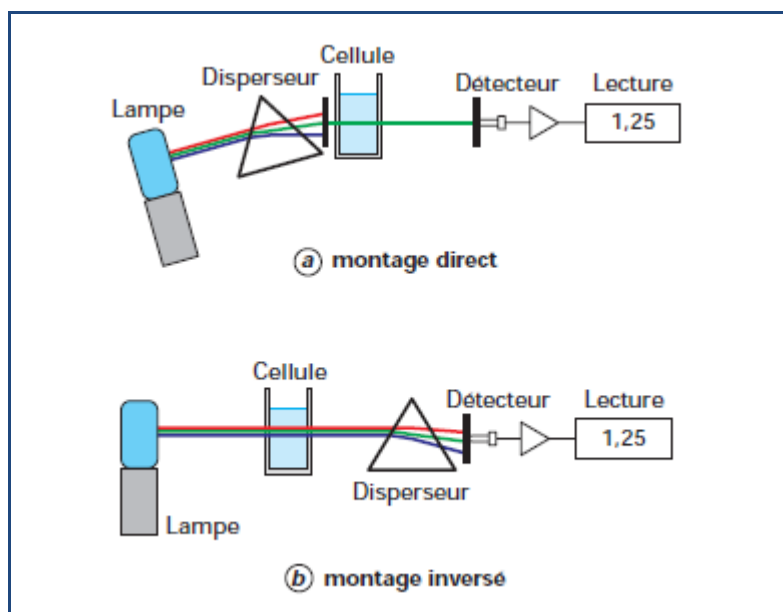


Figure II.8 : Schéma de principe des appareils à simple faisceau

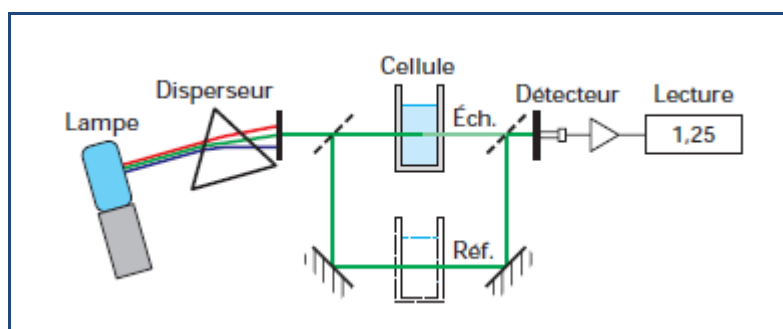


Figure II.9 : Schéma de principe du spectrophotomètre à double faisceau

II-4-3-2- Sources de rayonnement

Les sources de rayonnement sont constituées généralement de deux lampes pour couvrir tout le domaine UV-Visible. Dans le domaine de l'ultraviolet, on utilise une lampe au deutérium qui émet un rayonnement continu, auquel se superposent deux raies de l'atome de deutérium. Dans le visible, on utilise la lampe à filament de tungstène qui émet un spectre continu de type « corps noir ». L'ampoule contient un halogène qui permet de porter le filament vers 2 850 K, sans trop réduire sa durée de vie.

Dans certains cas, on peut n'utiliser qu'une seule lampe comme la lampe au xénon à haute pression, dont le spectre couvre tout le domaine UV-Visible.

La lampe au deutérium est utilisée dans l'UV car l'intensité du rayonnement est très faible dans le visible. Le spectre émis est continu et diminue de l'UV au visible. Il présente deux raies à 486,0 et 656,1 nm qui peut permettre de vérifier le réglage des longueurs d'onde.

Dans le visible, on utilise la lampe à filament de tungstène dans une atmosphère contenant des halogènes. Le spectre émis est proche du rayonnement du corps noir (loi de Planck) : à la température de 2 850 K, le maximum d'intensité est situé vers 1 000 nm, donc dans le proche infrarouge.

II-4-3-3- Monochromateurs et spectrographes (polychromateurs)

On utilise les deux termes pour distinguer les montages à optique directe (monochromateurs) et ceux à optique inversée (spectrographes ou polychromateurs.). La figure II-11 présente les montages de monochromateurs et spectrographes.

Dans le montage direct, représenté figure II-8, le monochromateur est placé entre la source et la cellule de mesure, qui est donc traversée par un rayonnement monochromatique. Le rayonnement transmis est alors projeté sur le détecteur. Pour tracer un spectre, il faut faire un balayage en longueurs d'onde : les appareils à montage optique direct sont des appareils séquentiels. Le balayage est obtenu par rotation du disperseur, par un mécanisme qui peut limiter l'exactitude et la répétabilité des longueurs d'onde. De plus, le temps de balayage peut atteindre plusieurs minutes, et descend rarement au-dessous de quelques secondes, au risque d'une incertitude accrue sur les absorbances et les longueurs d'onde. Les disperseurs les plus courants sont des réseaux de diffraction plans, de forme rectangulaire, qui fait en même temps office de miroir plan et de séparation des longueurs d'onde. Cette séparation est obtenue par des sillons parallèles.

Les dimensions des réseaux sont de l'ordre de quelques cm, et ils peuvent contenir plusieurs centaines de milliers de sillons.

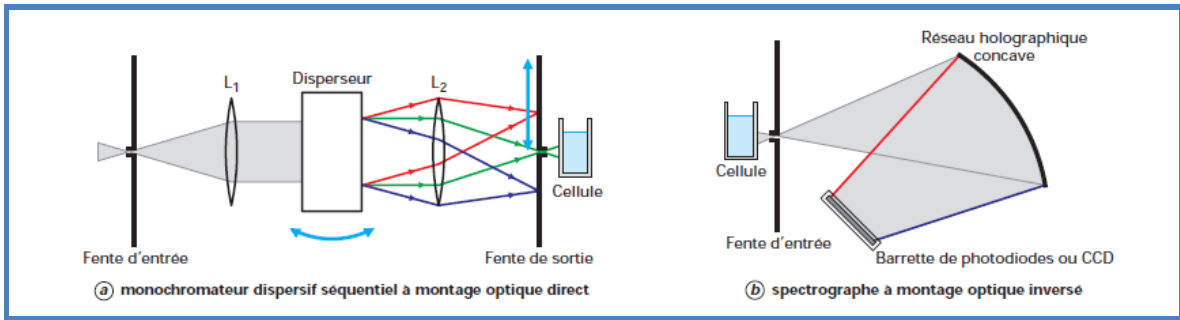


Figure II.10 : Montage des monochromateurs et spectrographes

II-4-3-4- Cellules d'absorption

Elles dépendent de l'état physique des échantillons. Il existe une très grande variété de cellules – et de compartiments où s'installent ces cellules – dont les trajets optiques peuvent aller de quelques micromètres (détecteurs de chromatographie liquide à haute pression), à quelques centaines de mètres ! (mesure des polluants atmosphériques en trajet ouvert). L'utilisation des fibres optiques multimodes à cœur de silice de type OH, de diamètre généralement de l'ordre de quelques centaines de micromètres (μm), permet d'aller faire la mesure *in situ*, même dans l'ultraviolet mais au-dessus de 220 nm, avec des fibres pas trop longues, de l'ordre de quelques mètres.

Les cellules de mesure associées aux fibres optiques peuvent se présenter sous forme cylindrique, comme les électrodes de mesure du pH par exemple. Elles sont plongées directement dans la solution à analyser. Dans l'analyse industrielle, ces cellules peuvent être montées sur des canalisations, en traversée, ou encore plongées dans le réacteur de préparation d'un produit. On peut utiliser des porte-électrodes de type pH – avec des cellules cylindriques de diamètre 14 mm par exemple – qui permettent de nettoyer la cellule de mesure, et d'injecter un étalon, de façon manuelle ou automatique. On peut même utiliser la fibre elle-même comme cellule de mesure, en utilisant le phénomène d'évanescence. Pour cela, la fibre est dénudée sur une longueur qui dépend de la sensibilité voulue, et la partie dénudée de la fibre – le cœur – est plongée dans la solution. Le rayonnement qui traverse le cœur de la fibre passe en partie dans la solution, par évanescente à l'interface solution-fibre : on obtient à la sortie de la fibre un rayonnement qui ressemble à celui qui aurait été absorbé en traversant la solution, d'où la possibilité d'obtenir des spectres qui ont même allure que les spectres d'absorption traditionnels.

Cette technique permet une analyse *in situ*, mais elle est plutôt adaptée à des solutions concentrées, car le phénomène d'évanescence est faible, l'essentiel du rayonnement restant dans le coeur de la fibre par réflexion. Pour les solutions, on utilise le plus souvent des cellules parallélépipédiques, appelées aussi cuvettes, dont le trajet optique est généralement de l'ordre du centimètre. Les matériaux utilisés pour les fenêtres sont soit du quartz fondu, transparent jusqu'à 200 nm, soit la silice fondue qui permet de descendre jusqu'à 170 nm. Il existe des cellules à usage unique en matière plastique, transparentes jusqu'à 320 nm, et des cellules en verre transparentes jusqu'à 340 nm.

II-4-3-5- Détecteurs

Le détecteur fournit une tension électrique proportionnelle ou inversement proportionnelle à l'intensité du rayonnement. Les détecteurs de type photodiode ou photomultiplicateur qui équipent les montages à optique directe sont placés derrière la fente de sortie du monochromateur. Ils reçoivent donc le rayonnement monochromatique, λ , isolé par le monochromateur. Les spectres sont obtenus par rotation du disperseur, et les différentes longueurs d'onde défilent devant le détecteur. Le système est dit à *balayage*. Dans les appareils modernes, il ne faut plus que quelques secondes pour obtenir un spectre complet UV-Visible, mais c'est au détriment de la répétabilité des longueurs d'onde et du rapport signal/bruit.

Pour les spectrophotomètres équipés de détecteurs « multi-longueurs d'onde », comme le sont les barrettes de photodiodes et les CCD, le polychromateur disperse et projette directement le spectre sur les pixels (éléments unitaires du détecteur, voir *figure II.9*). Il s'agit dans ce cas de montages de type inversé. Tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément, et le système optique ne comporte plus aucune pièce mobile, ce qui apporte un certain nombre d'avantages:

- acquisition rapide des spectres permettant de les accumuler afin d'augmenter le rapport signal/bruit ;
- choix étendu de longueurs d'onde disponibles ;
- répétabilité des longueurs d'onde ;
- miniaturisation et portabilité des spectrophotomètres.

II-4-3-6- Traitement des données

Les spectrophotomètres actuels sont en général pilotés par des ordinateurs équipés de logiciels plus ou moins sophistiqués.

Chapitre III

Caractérisation des objets de recherche utilisés

III- Caractérisation des objets de recherche utilisés

III-1- Caractérisation des minéraux utilisés

III-1-1- Phosphate

III-1-1-1- Introduction

Le Phosphore a été découvert en 1669 par *Hennig Brand*. Le mot phosphore provient des deux mots grecs *phôs*, ce qui signifie lumière, et *phoros*, c'est-à-dire porteur, en raison de la nature phosphorescente du phosphore blanc. Le phosphore est le dixième élément le plus abondant sur la terre et tend à être concentré dans les roches ignées. Il s'agit d'un élément incompatible dans les minéraux formant des roches communes et est donc susceptible de se concentrer par fractionnement dans les processus géochimiques. Il atteint sa plus grande abondance dans les roches sédimentaires: les principaux constituants de la phosphorite sont les minéraux du groupe des apatites. Le phosphore est le deuxième élément inorganique le plus abondant dans notre corps (après le calcium); Il représente environ 1% de notre poids corporel, principalement dans les os et les dents. Le phosphore (numéro atomique 15) est un non-métal dans le groupe VA de la table périodique, et a la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ ou $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$. Trois orbitaux sont occupés avec un seul électron dans le troisième niveau d'énergie. Le phosphore participe à des liaisons essentiellement covalentes; Le gain d'électrons pour former P^{3-} de P nécessite une énergie considérable (de l'ordre de 1450 kJ mol^{-1}). La perte d'électrons est également difficile en raison des potentiels d'ionisation élevés de P (la somme des trois premiers potentiels d'ionisation est de $60,4 \text{ eV}$) [95].

Le phosphore (P) est requis par chaque plante vivante et chaque cellule animale. Il se trouve dans la nature sous forme d'apatite, qui est le minéral phosphate le plus abondant de la croûte terrestre. Il se combine avec l'azote et le potassium pour former des engrais, alimentant le sol pour nourrir la planète. L'histoire du phosphate à des racines profondes, c'est aussi la science. Dans le domaine du stockage de l'énergie, le phosphate de lithium et de fer (olivine) est devenu le cœur d'une nouvelle économie technologique verte et l'un des matériaux les plus recherchés pour réduire la consommation de combustibles fossiles, réduire les émissions de gaz à effet de serre et atténuer la menace du réchauffement climatique. La cathode phospho-olivine a le potentiel d'accroître la fiabilité

de la production d'énergie solaire et éolienne. Cette cathode de phosphate peut également être utilisée pour stocker l'énergie excédentaire pendant les périodes de production élevée, par exemple, pendant la journée pour l'énergie solaire. Même avec tous ces succès, les matières inorganiques de phosphate trouvent encore de nouvelles applications, et une meilleure coordination de la science de la synthèse avec la science de la fonction améliorera sûrement la qualité de vie des êtres humains.

III-1-1-2- Définition

En principe, le phosphate peut être compris comme un sel d'acide phosphorique mais également comme des composés qui contiennent des liaisons P-O. Les phosphates inorganiques les plus importants sont les orthophosphates de calcium qui sont les sels de calcium de l'acide orthophosphorique. De tels sels sont utilisés comme engrais, mais sont également les composants essentiels des os, des dents, etc. La roche phosphate est formée dans les océans sous la forme de phosphate de calcium, appelé phosphorite. Les phosphates provenant des eaux profondes, amenés à la surface par l'upwelling côtier, sont déposés dans les couches sédimentaires étendues, formées dans les conditions marines au large des plateaux continentaux qui couvrent des milliers de miles carrés. Dans les phosphorites, les phosphates de calcium sont présents sous forme de fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (*figure III.1*) ou d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ mais la géochimie des phosphates est plus complexe et les minéraux de phosphate comprennent plus de 200 cristaux. En plus des dépôts de phosphate sédimentaires (~ 75%), il existe des roches ignées riches en minéraux phosphatés (~ 25%). Les plus grands dépôts de phosphorites dans le monde se trouvent au Maroc, aux Etats-Unis, au Kazakhstan, en Chine et en Tunisie. De grandes quantités de phosphates ont également été obtenues à partir de gisements de guano sur de petites îles telles que l'île *Christmas et Nauru* [96].

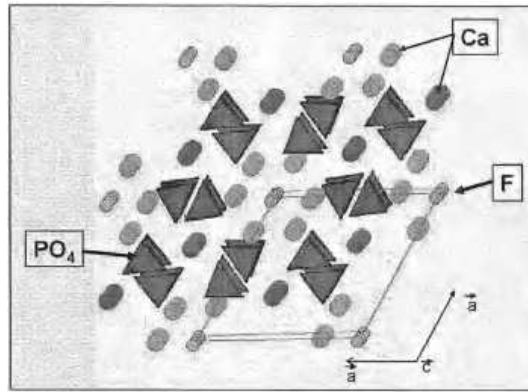


Figure III.1 : Structure de Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

III-1-1-3- Chimie des phosphates

III-1-1-3-1- La nomenclature

Le phosphore est un élément à cinq valences (pentavalent), et son oxyde naturel est P_2O_5 , le pentoxyde de phosphore. C'est une poudre hautement hygroscopique et réagit facilement avec l'eau pour former de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Cet acide, lorsqu'il est mis à réagir avec divers composés alcalins, forme des phosphates. Ces composés modifiés et d'autres sont des polymères linéaires ou à chaîne, cycliques ou cycliques, et des chaînes ramifiées. Parce que ces composés sont des polymères, les phosphates peuvent fournir une structure continue et, par conséquent, forment de bonnes céramiques. Le lecteur est renvoyé par *Westman* [97] pour plus de détails. En raison de la variété des composés polymères formés par le phosphore, une nomenclature systématique est utilisée dans la chimie du phosphate [98].

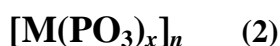
Les polymères linéaires ou en chaîne sont représentés par la formule

$$\mathbf{M}_{(n+2)}(\mathbf{P}_n\mathbf{O}_{(3n+1)})_x \quad (1)$$

Où \mathbf{M} est un cation x -valent et n est un nombre entier. nx représente le nombre d'atomes de phosphore dans la molécule ou la "longueur de chaîne". Pour $n = 1$; On utilise le préfixe "ortho" et pour $n = 2$; le préfixe "pyro". Ainsi, si \mathbf{M} est hydrogène ($x = 1$); et $n = 1$; La formule (1) donne H_3PO_4 , qui est l'acide orthophosphorique qui est simplement appelé acide phosphorique. Pour $n = 2$; La formule donne $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, acide pyrophosphorique. Si \mathbf{M} est un métal monovalent, tel que le sodium, la formule donne Na_3PO_4 (orthophosphate de

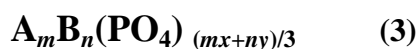
sodium) pour $n = 1$; et $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$ (pyrophosphate de sodium) pour $n = 2$; respectivement. Si M est un métal divalent tel que le calcium ($x = 2$); La formule donne $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (orthophosphate de calcium) pour $n = 1$ et $\text{Ca}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ qui est identique à $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pyrophosphate de calcium) pour $n = 2$. Comme dans le cas de l'acide phosphorique. Ainsi, l'orthophosphate de sodium sera le phosphate de sodium et l'orthophosphate de calcium, le phosphate de calcium. Pour $n = 3, 4, \text{etc.}$, on utilise les mots tripolyphosphate, tétrapolyphosphate, etc., et les acides correspondants sont les acides tripolyphosphorique et tétrapolyphosphorique.

Les phosphates avec des structures cycliques sont représentés par la formule générale :



Où $n > 2$: Pour ceux-ci, le préfixe "meta" est utilisé. Ainsi, H_3PO_3 , Na_3PO_3 et $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ sont respectivement l'acide métaphosphorique, le métaphosphate de sodium et le métaphosphate de calcium.

La formule (2) est écrite pour un seul cation dans la molécule. Il est possible d'avoir plus d'un cation dans la chaîne. Dans le cas des orthophosphates, des exemples incluent divers hydrophosphates ou des produits tels que le phosphate de potassium de magnésium ou les aluminophosphates de zinc. Une généralisation de la formule 4.1 pour les orthophosphates peut être effectuée en remplaçant M par AB où la valence totale de A t B est égal à x ; et $n = 1$: Ainsi, la formule générale devient :



Quand $A = B = M$ et donc $x = y$; On obtient la formule (3) avec $m + n = 3$. Ecriture $A = \text{Mg}$, $B = \text{K}$, $m = 1$ et $n = 1$ dans la formule 4.3, on obtient MgKPO_4 , puisque dans ce cas $x = 2$ et $y = 1$; Qui est un composé neutre et insoluble.

III-1-1-3-2- Les apatites

III-1-1-3-2-1- Définition

Ce nom couvre en fait une série de composés généralement hexagonaux $P6_2$ et dont la composition peut être assez complexe :

- **Chlorapatite** $Ca_5(PO_4)_3Cl$ avec $a = 9,634$ et $c = 6,778 \text{ \AA}$, certains d'entre elle présentent d'ailleurs une symétrie monoclinique ;
- **Hydroxylapatite** $Ca_5(PO_4)_3 OH$ avec $a = 9,418$ et $c = 6,884 \text{ \AA}$;
- **Fluorapatite** $Ca_5(PO_4)_3F$ avec $a = 9,37$ et $c = 6,88 \text{ \AA}$.

L'apatite est le minéral de phosphate le plus abondant sur la terre, et forme la base du cycle global du phosphore. L'apatite est l'une des solutions les plus rares en anions solides, et le phosphate de calcium apatites $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)_2]$; Hydroxylapatite, fluorapatite, chlorapatite, respectivement] forment des solutions solides entre et parmi les membres terminaux qui contiennent OH, F et / ou Cl dans la colonne anionique. L'apatite forme pratiquement tous les tissus durs du corps humain et fait partie des minéraux les plus importants de la médecine, de la dentisterie, de l'agriculture, des sciences des matériaux et de la mesure des processus géologiques. L'apatite est également la source de phosphate essentiel pour les engrais qui permettent la production alimentaire pour la population mondiale. Les membres du groupe de l'apatite sont des minéraux accessoires communs dans presque toutes les roches ignées et sont également trouvés dans les roches sédimentaires et métamorphiques. L'apatite est (principalement) hexagonale, $P6_3/m$, mais la rupture de symétrie pour plusieurs raisons peut donner des variétés monocliniques. L'arrangement atomique est formé du prisme trigonal déformé $M1O_9$, du polyèdre irrégulier $M2O_6X$ ($X = OH, F, Cl$) et du tétraèdre argulaire TO_4 . Dans les apatites de phosphate de calcium commun, $M1 = M2 = Ca$, $T = P$, mais une substitution cationique étendue dans les trois sites forme les nombreux minéraux dans le supergroupe d'apatite des minéraux, un grand groupe de minéraux qui se forment avec l'arrangement atomique de l'apatite. Les anions dans les minéraux d'apatite existent dans des colonnes $[0,0,z]$ aux bords de la cellule unitaire, et les interactions stériques entre et parmi les substituants d'anions de la colonne (OH, F, Cl) créent des séquences complexes de positions d'anions

qui ne sont pas prévisibles De la connaissance des arrangements atomiques des membres finaux [99].

III-1-1-3-2-2- Structure

La caractéristique la plus fondamentale d'un minéral est sa structure cristalline, dont la description complète implique les identités, les quantités et l'agencement des atomes qui constituent le minéral. Les caractéristiques physiques, chimiques et paragenétiques d'un minéral apparaissent comme des conséquences naturelles de sa structure cristalline et l'interaction de cette structure avec l'environnement dans lequel elle se produit.

La structure cristalline de la fluorapatite a été déterminée par *Naray-Szabo* [100], *Mehmel* [101] et *Hendricks et al.* [102], et a été réexaminée en détail par *Beevers* et *McIntyre* [103] (voir également, *Hayashi* [104]).

Les apatites sont de formulation générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ [105].

Avec : **Me** : cation métallique,

XO₄ : groupement anionique,

Y : anion.

L'apatite la plus simple et la plus fréquente est la fluorapatite, de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. La maille cristalline est représentée dans la *figure III.2* [106].

La structure apatitique résulte d'un agencement tridimensionnel de tétraèdres XO_4 dont la cohésion est assurée par les cations Me. L'arrangement quasi compact de ces ions XO_4 constitue le squelette de la structure apatitique. Cet assemblage rigide fait apparaître trois types de sites : 2 pour les cations Me et 1 pour les anions Y.

Le premier (de rayon 2,6 Å environ dans le cas de la fluorapatite) est occupé par les cations Me. Ces cations, au nombre de quatre par maille, présentent une symétrie de site C3 et sont notés **Me I (site I)**. Ils sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de neuf atomes (*figure III.3*).

Le second site de rayon plus petit que le précédent (2,4 Å pour la fluorapatite) contient les autres cations Me, notés **Me II (site II)**. Ces cations sont situés aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille suivant l'axe *c*, et forment des triangles équilatéraux alternés autour

de l'axe d'ordre six hélicoïdal. Leur coordinence est égale à 7 : ils sont entourés d'un anion Y et de six oxygènes de trois types différents en raison des atomes auxquels ils sont liés par ailleurs (*figure III.4*).

Le long de l'axe des tunnels formés par les cations Me II sont distribués les anions Y (*figure III.5*) ; leur localisation le long de l'axe d'ordre six hélicoïdal varie suivant leur nature.

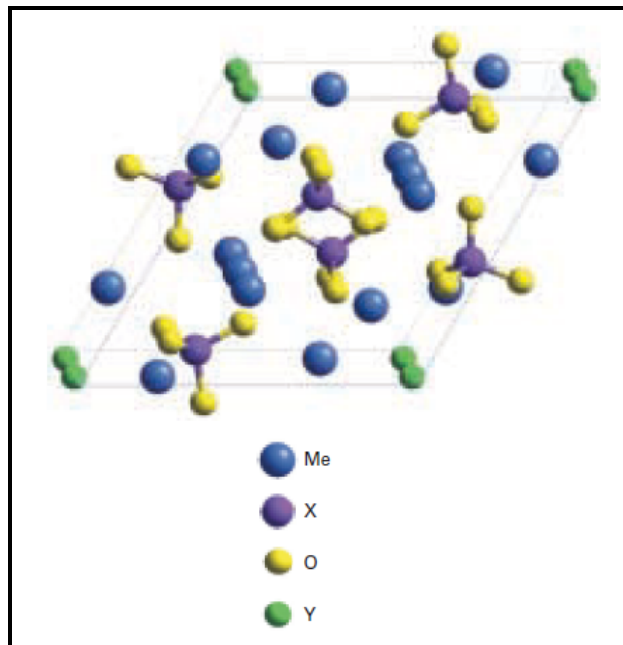


Figure III.2 : Représentation tridimensionnelle d'une maille élémentaire de fluorapatite (Me=Ca⁺², X=P, Y= F).

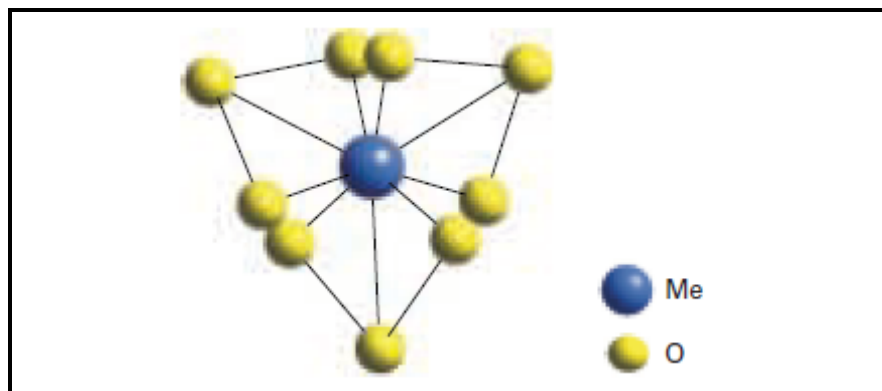


Figure III.3 : Site I de Me (Ca⁺²)

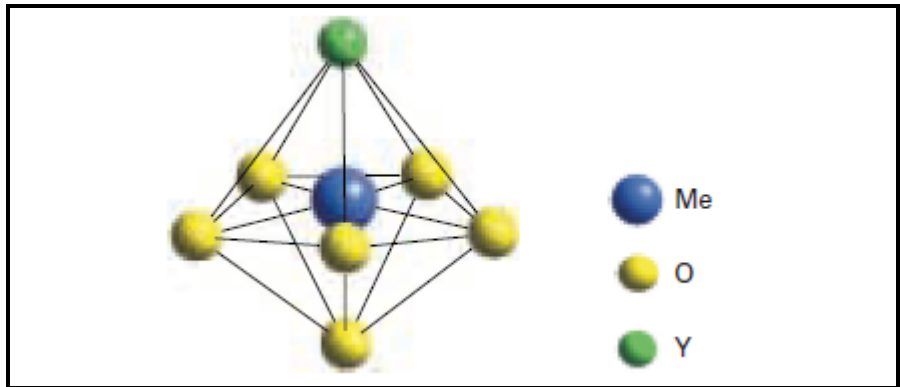


Figure III.4 : Site II de Me (Ca^{+2})

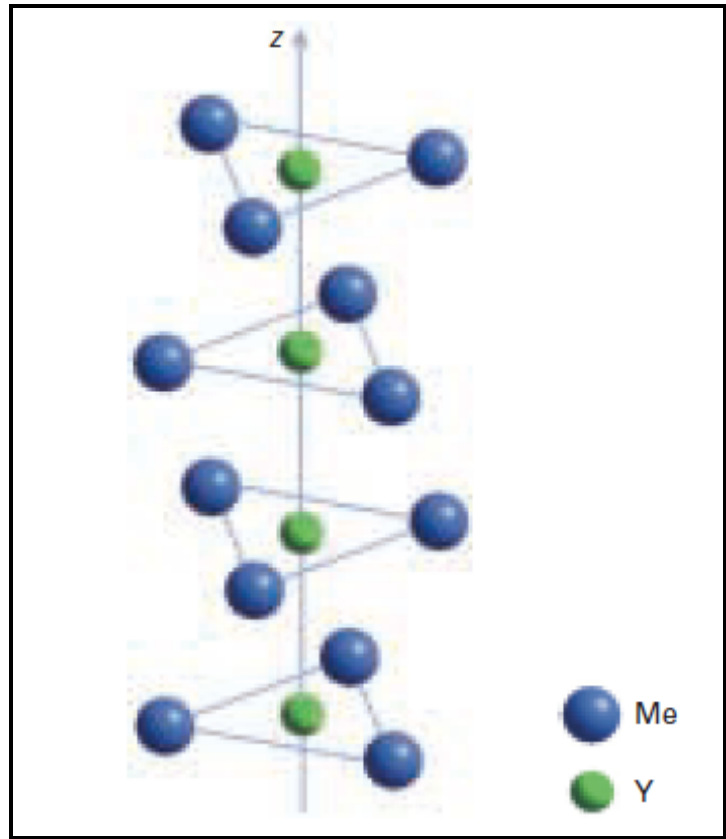


Figure III.5 : Position des fluors ($\text{Me}=\text{Ca}^{+2}$, $\text{Y}=\text{F}$)

III-1-1-4- Ressources et réserves de phosphate

Il ya deux termes qui doivent être définis avant la discussion sur les approvisionnements des roche phosphatés (RP) du monde. *Van Kauwenbergh [107]* a simplement défini les réserves et les ressources comme suit:

Réserves: roche phosphatés qui peuvent être produites économiquement au moment de la détermination en utilisant la technologie existante.

Ressources: roche phosphatés de toute catégorie, y compris les réserves, qui peuvent être produites dans le futur.

Les principaux gisements de minerais phosphatés se trouvent en Floride aux États Unis, Kola en Russie et au Maroc [108,109]. Ils sont constitués de minéraux de phosphates de calcium et d'aluminium. Ces minerais sont traités pour extraire ces minéraux; Le plus important parmi ces minéraux est le fluorophosphate de calcium ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$). La richesse en phosphate de ces roches et des produits extraits est mesurée en termes de teneur en P_2O_5 .

Les ressources mondiales en phosphate sont réparties approximativement comme suit: 75% des dépôts marins sédimentaires, 15-20% des dépôts ignés, métamorphiques et intempéries, et 2-3% des sources biogènes (accumulations d'oiseaux et de guano). L'apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$] est le minerais contenant le phosphore naturel le plus courant dans la croûte terrestre. Les plus grands dépôts de phosphorites dans le monde se trouvent au Maroc, aux États-Unis, au Kazakhstan, en Chine et en Tunisie. Habituellement, dans les phosphates inorganiques, les atomes de P sont entourés par quatre atomes d'oxygène. Ces entités structurales, isolées en minéraux, peuvent être liées par un coin commun dans plusieurs cristaux ou verres synthétiques.

Les roches phosphatées représentent une ressource essentielle non renouvelable. Il s'agit d'une marchandise qui n'est ni substituable ni recyclable dans les applications agricoles. Par conséquent, la demande totale doit être satisfaite par l'extraction minière, l'enrichissement et le traitement chimique de matériaux dérivés d'origine naturelle. Le besoin accru de production alimentaire mondiale assure la croissance à long terme de la demande mondiale de roches phosphatées.

La production et les réserves mondiales de phosphate sont présentées dans le *tableau III.1*, montrant que les États-Unis sont le plus grand producteur et consommateur de roches phosphatées au monde et le chef de file dans la production et les exportations d'engrais [110].

La roche phosphatée (RP) se rencontre dans les dépôts sédimentaires et ignés à travers le monde (*Figure III.6*). La plupart (80 à 90%) des RP utilisés pour produire des engrais sont d'origine sédimentaire et ont été déposés dans des environnements de plateaux continentaux marins anciens. Les dépôts sédimentaires, parfois appelés phosphorites, se produisent tout au long du temps géologique. La plupart des RP sont exploitées par des techniques à ciel ouvert, mais une quantité significative de gisements en Chine, en Russie et dans d'autres pays est extraite par des mines souterraines. L'apatite, un minéral de phosphate de calcium, est la composante principale de phosphore portant de roche phosphatée.

Tableau III.1 : Production et réserves mondiales de phosphate (*U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2016*).

Pays	Production minière (million tons)		Réserves (million tons)
	2014	2015	
États-Unis	25.300	27.600	1.100.000
Algérie	1.500	1.200	2.200.000
Australie	2.600	2.600	1.000.000
Brésil	6.040	6.700	320.000
Chine	100.000	100.000	3.700.000
Égypte	5.500	5.500	1.200.000
Inde	1.110	1.100	65.000
Irak	200	3.300	430.000
Jordan	7.140	7.500	1.300.000
Kazakhstan	1.600	1.600	260.000
Mexique	1.700	1.700	30.000
Maroc et Sahara occidental	30.000	30.000	50.000.000
Pérou	3.800	4.000	820.000
Russie	11.000	12.500	1.300.000
Arabie Saoudite	3.000	3.300	960.000
Sénégal	900	1.000	50.000
Afrique du Sud	2.160	2.200	1.500.000
Syrie	1.230	750	1.800.000
Togo	1.200	1.000	30.000
Tunisie	3.780	4.000	100.000
Vietnam	2.700	2.700	30.000
Autres pays	5.730	5.900	510.000
Total mondial (arrondi)	218.000	223.000	69.000.000

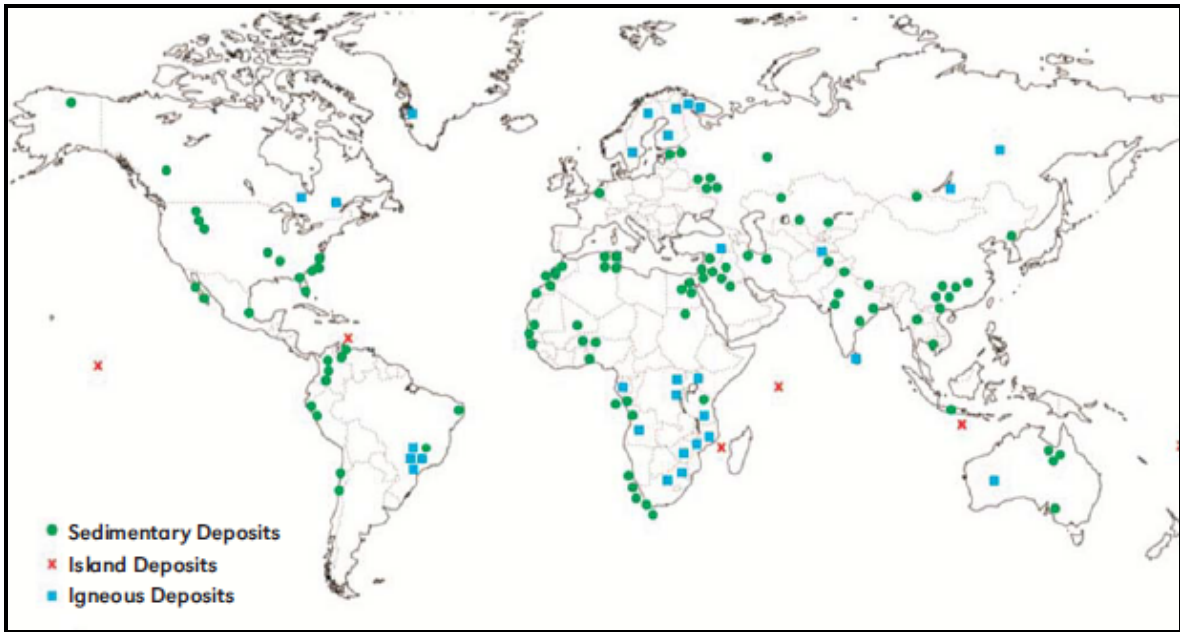


Figure III.6 : Ressources mondiales en phosphates (Source: IFDC).

Les gisements de phosphate en Algérie sont exploités depuis la fin des années 1800 [111]. C'est la mine de M'Zaïta près de Sétif qui fut la première ouverte en 1889, son exploitation durant de nombreuses années avec une production de 400 à 800 mille tonnes/an, a conduit à son épuisement. À Djebel Onk, situé à environ 100 km de Tébessa près de la frontière tunisienne, la production annuelle est estimée à 900 mille tonnes. Il présente une capacité de réserves d'environ deux milliards de tonnes titrant 53 à 61 % en phosphate tricalcique (TPL).

III-1-1-5- Domaines d'utilisation des phosphates

➤ *Fabrication de l'acide phosphorique :*

L'acide ortho phosphorique (H_3PO_4), appelé aussi acide phosphorique, est le premier et le plus important produit extrait du minerai de phosphate. Lorsque le minerai est mis à réagir avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide phosphorique est formé par la réaction suivante [112]:



- Les phosphates sont utilisés dans l'agriculture comme engrais pour enrichir les fruits et légumes en source de phosphore. Ils peuvent également apporter de l'azote (phosphate d'ammonium), la roche phosphatée du calcium (phosphates de calcium) et de l'aluminium (phosphate d'aluminium). Ces engrais peuvent être d'origine organique (poudre d'os, arêtes de poissons, etc.) ou inorganique (attaque d'acide sur du minerai), ce qui est de plus en plus le cas, hormis en agriculture biologique où les engrais de synthèse sont interdits.
- Fabrication des engrais phosphatés.
- Fabrication d'aliments de bétail, de détergents et dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois le P_2O_5 apporte des qualités de résistances à l'inflammation [113].
- En chimie, le phosphate est utilisé comme catalyseur, c'est une nouvelle famille de catalyseurs phosphatés qui a été développée telles que la fluorapatite et l'hydroxyapatite cette dernière a une forte stabilité et affinité pour les composés organiques [114,115].
- En biomatériaux, les phosphates de calcium se sont imposés depuis plusieurs années dans ce domaine pour usage orthopédique, et pour la fabrication des verres optiques [116,117].
- *Dans le domaine de construction :*

En construction routière, où l'utilisation du phosphogypse a été envisagée seul en terrassement comme remblai routier, ou en assises de chaussées. Dans quelques pays cette utilisation a donné des résultats satisfaisants [118,119]; La production d'agglomérés, avec des mélanges de phosphoplâtre et de sable ou des mélanges compactés de phosphogypse stabilisé à la chaux, la production de plâtre imitation marbre, la production de ciments d'anhydrite ; la production de plâtre (ou phosphoplâtre), obtenu par conversion thermique du sulfate de calcium dihydraté du phosphogypse en semi hydraté. Cette production fut la première application intéressante qui est passée à l'échelle industrielle grâce à la teneur élevée du phosphogypse en gypse et l'aspect technique relativement simple de cette application. Les produits et dérivés issus de cette technique sont : les enduits de plafonnage manuel ou à la machine ; les plaques de plâtre cartonées avec ou sans isolant ; les plâtres de collage ; les carreaux de plâtre et enfin les enduits de joints [120,121].

III-1-1-6- Propriétés de phosphate

L'apatite est le principal minéral rentrant dans la composition du minerai de phosphate étudié. Pour ce faire, on a procédé à l'étude de l'adsorption des acides gras sur ce dernier.

- **Propriétés cristallographiques :**

- Raies de forte intensité en rayons X : 2,8 (100) ; 2,71 (60) ; 1,84 (40) ; 2,78 (40) ; 1,94 Å (40%).

- Système : hexagonal.

- **Propriétés physiques :**

- Densité : 3,1 à 3,35

- Dureté (Mohs): 4,5 à 5

- Fragilité : s'écrase facilement

- Susceptibilité magnétique : $2,64 \cdot 10^{-6}$ C.G.S.E.M, non attirable au séparateur Frantz

- Fluorescence aux UV : parfois rose, bleu clair, violet, jaune.

- **propriétés optiques :**

Couleur en lumière naturelle : incolore ou très faiblement colorée, bleu, jaune ou vert.

- **Confusions possibles :**

Avec le quartz.

III-1-1-7- Caractérisation de phosphate par spectroscopie IR

L'analyse par spectrophotométrie Infrarouge, effectuée sur l'échantillon de phosphate naturel a mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates et aux ions hydroxydes de l'apatite.

Les bandes caractéristiques des espèces minéralogiques observées sont réparties dans le *tableau III.2*:

Tableau III.2 : Position et identification des espèces minérales observées dans les différentes fractions de phosphate :

Bandes (cm ⁻¹)	(De référence [122])	Espèces identifiées	Intensité
2354-2359	2350-2355	P-H	Faible, moyenne
3448	3447-3433	OH	Large
2920 - 2925		CH ₃ -CH ₂	Très faible
727	724	P-O-P	Faible
1637	1642-1630	CO ₃ ²⁻	Faible
868 1430	1435-1432	CO ₃ ²⁻ apatitiques	Très faible Moyenne
604 1043	607 1049-1043	PO ₄ ³⁻	Faible Très forte
572- 604	607	PO ₄ ²⁻	Forte

Les spectres IR des différents échantillons étudiés sont rapportés respectivement dans les figures (III.7-III.11). Les différents échantillons étudiés correspondent à différentes tranches granulométriques:

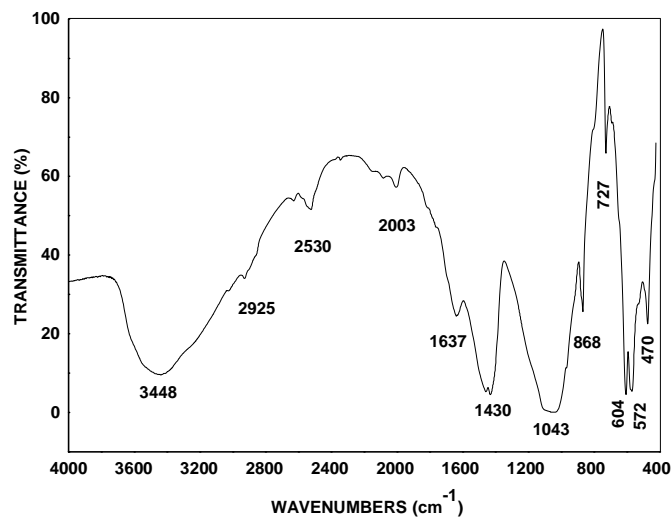


Figure III.7 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche inférieure à 45 µm

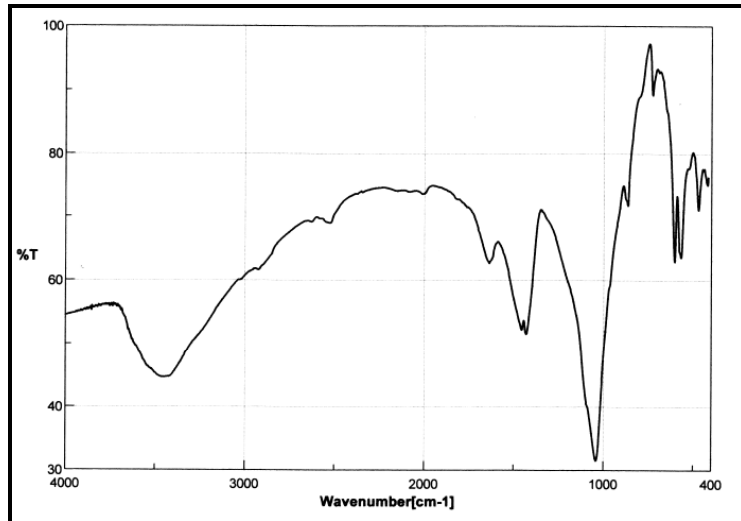


Figure III.8 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche inférieure à 125 μ m

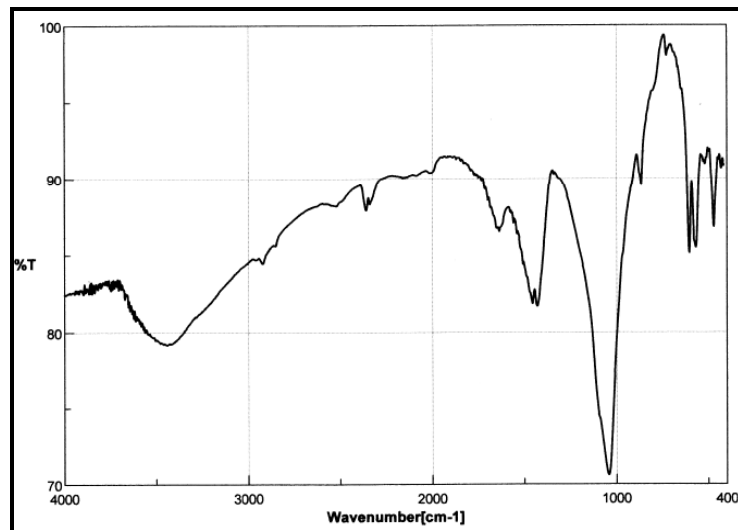


Figure III.9 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche -125 +45 μ m

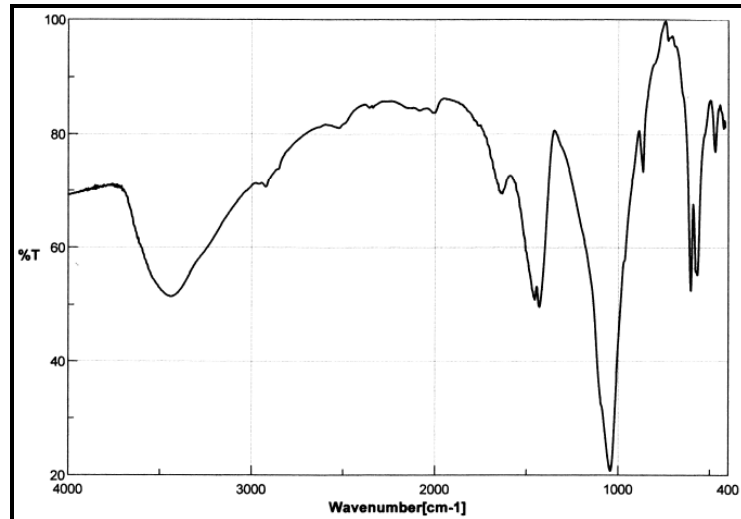


Figure III.10 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche +125 -180µm

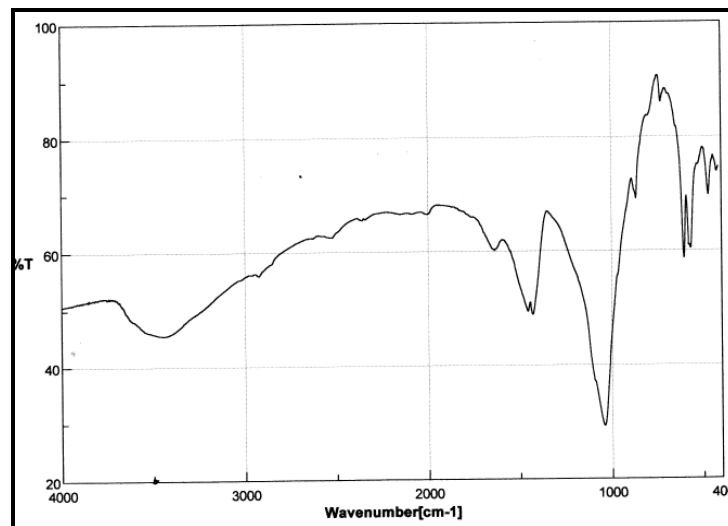


Figure III.11 : Spectre IR de phosphate naturel de la tranche inférieure à 180µm

III-1-1-8- Caractérisation de phosphate par microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations microscopiques ont été réalisées par microscope électronique à balayage MEB de type Philips/FEI XL30 S-FEG au laboratoire de Centre de Compétences en Microscopies Electroniques et Microsondes - CCMEM de l'université de Lorraine-France.

La microscopie électronique est un outil très utilisé dans l'étude de matériaux organiques et inorganiques. En fait, c'est grâce à la haute résolution de cette technique

qu'on connaît actuellement la morphologie et la structure de beaucoup de matériaux. En géologie et géochimie, la microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil fondamental pour identifier la nature de la matrice et la structure poreuse d'une roche.

L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) présente l'avantage de nous permettre de visualiser des surfaces, et de mettre en évidence des détails d'une grande finesse surtout pour caractériser les espaces inter et intra granulaires (le premier espace entre les grains et au sein de la phase de liaison, le deuxième est dans les grains constitutifs).

La microscopie à balayage a permis d'observer la texture de l'échantillon et de caractériser des assemblages minéralogiques. Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon du phosphate montrent une différence en dimensions et une irrégularité dans la forme des grains (*figure III.12*).

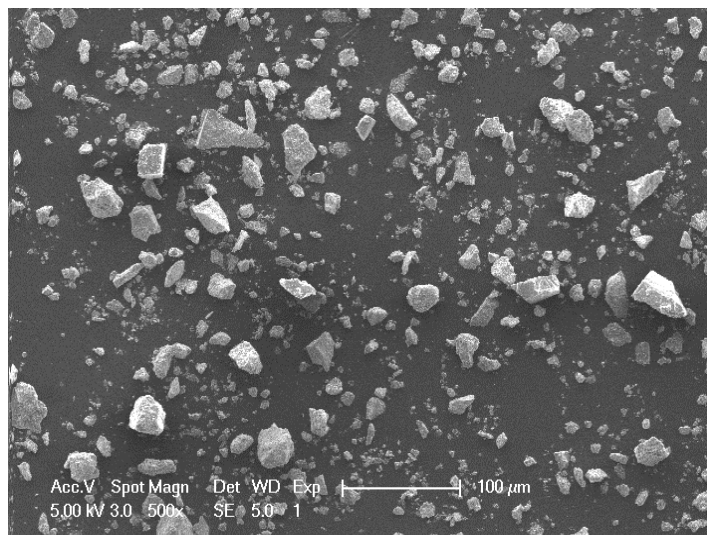


Figure III.12 : Micrographie au MEB de phosphate

III-1-1-9- Caractérisation de phosphate par microscopie optique

Apatite principal minéral rentrant dans la composition du minerai de phosphate étudié. La formule générale de l'apatite est $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$.

Selon les microphotographies de microscopie optique l'aspect du phosphate utilisé est (*figure III.13*) :

- *Forme* : prisme allongés, cristaux tubulaires ou ellipsoïdaux.

- *Limpidité* : transparente à translucide.
- *Couleur* : blanc laiteux, bleuâtre, verdâtre, jaune, brun gris.
- *Eclat* : vitreux à mat.

Les analyses chimiques des grains confirment ainsi l'existence des principaux minéraux donnés par spectroscopie infrarouge.

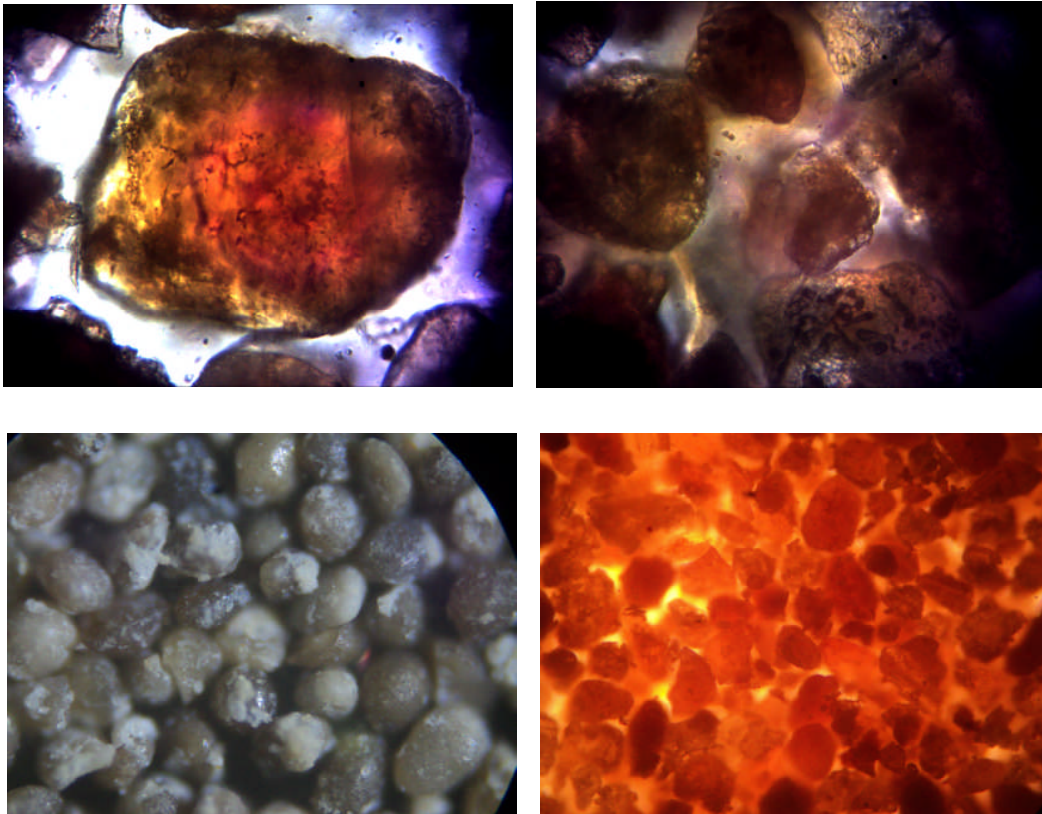


Figure III.13 : Microphotographie de phosphate naturel X600

III-1-1-10- Caractérisation de phosphate par diffraction des rayons X

L'étude minéralogique par diffraction des rayons X a été réalisée sur le minerai de phosphate de Djebel Onk, La diffractogramme DRX obtenu est rapporté dans la *figure III.14*.

Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence des minéraux de la classe apatitique tels que :

- l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$: 32.13

- le carbonate hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$: 25.76
- le carbonate apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$: et ceux de la gangue tels que : la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: 30.94, le quartz SiO_2 : 67.19, la calcite CaCO_3 : 49.59, la Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: 47.07.

Les travaux de *Merabet et al (2004)* [123] confirme ainsi la présence de ces minéraux dans a composition de phosphate.

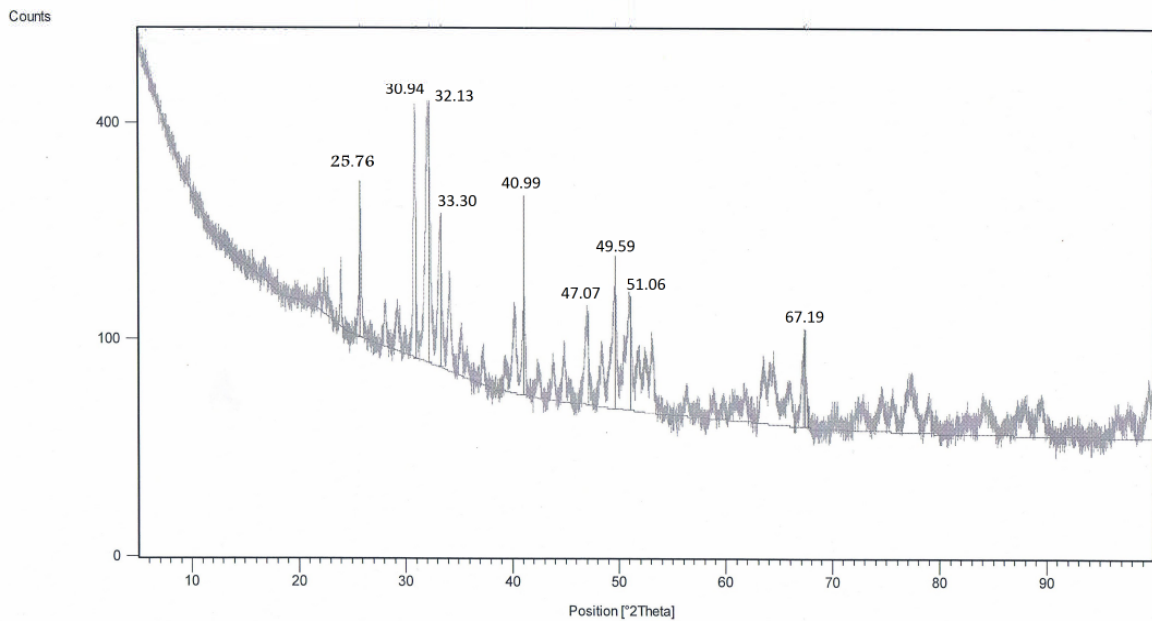


Figure III.14 : Diffractogramme DRX de phosphate

III-1-2- Calcite

III-1-2-1- Introduction

Le carbonate de calcium est l'un des minéraux les plus abondants et importants dans de nombreux domaines, y compris les échanges mondiaux de CO_2 , les fortes interactions en surface avec les métaux lourds dans l'environnement [124], la formation de tartre et donc le traitement industriel de l'eau [125], accumulateur d'énergie [126] et comme bloc de construction de coquilles et de squelettes [127].

Les carbonates se trouvent naturellement sous forme de sédiments et de récifs dans les océans tropicaux et tempérés modernes, comme des roches anciennes, et comme des gisements minéraux économiquement importants [128].

La calcite est très commune et largement répandue dans la croûte terrestre. Elle se trouve dans les roches sédimentaires comme constituant majeur du calcaire, dans de nombreuses roches métamorphiques calcaires et dans certaines roches ignées alcalines. En tant que calcite secondaire est formée dans les veines et les cavités dans les roches de tous types.

III-1-2-2- Définition

La calcite est un minéral formant des roches avec une formule chimique de CaCO_3 . Elle est très répandue dans le monde entier dans les roches sédimentaires, métamorphiques et ignées. Certains géologues la considèrent comme un «minéral omniprésent» - qui se trouve partout.

La calcite est le constituant principal du calcaire et du marbre. Ces roches sont extrêmement communes et constituent une partie importante de la croûte terrestre. Ils constituent l'un des plus importants dépôts de carbone sur notre planète.

Les propriétés de la calcite en font d'elle l'un des minéraux les plus utilisés. Il est utilisé comme matériau de construction, abrasif, traitement des sols agricoles, agrégats de construction, pigments, produits pharmaceutiques et plus encore. Il a plus d'utilisations que presque n'importe quel autre minéral.

III-1-2-3- Structure de calcite

La structure de la calcite a été déterminée par *Bragg* [129] et a été décrite comme une structure de NaCl déformée avec des atomes de Ca et des groupes CO_3 à la place des atomes de Na et de Cl , respectivement.

Les carbonates sont des complexes anioniques de $(\text{CO}_3)_2$ et des cations métalliques divalents tels que Ca , Mg , Fe , Mn , Zn , Ba , Sr et Cu , ainsi que quelques autres moins communs. La liaison entre le cation métallique et le groupe carbonate n'est pas aussi forte que les liaisons internes dans la structure CO_3 qui, à leur tour, ne sont pas aussi fortes que

la liaison covalente dans le dioxyde de carbone (CO_2). En présence d'ions hydrogène, le groupe carbonate se décompose pour produire du CO_2 et de l'eau. Cette réaction de décomposition.

Les carbonates communs sont groupés en familles sur la base de leur structure du réseau cristallin, ou de l'agencement interne des atomes. Les familles sont connues par les systèmes cristallins dans lesquels elles forment, à savoir les systèmes cristallographiques hexagonaux, orthorhombiques et monocliniques.

Les minéraux carbonates les plus courants se trouvent dans le système hexagonal, notamment la calcite (CaCO_3) et la dolomie ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$) (*figures III.15 et III.16*). L'aragonite a la même composition que la calcite CaCO_3 , mais elle cristallise dans le système orthorhombique. Le système monoclinique est caractérisé par les magnifiques carbonates de cuivre bleu et vert - azurite et malachite, respectivement. La calcite et l'aragonite sont des polymorphes de carbonate de calcium car ils partagent la même composition mais ont des structures cristallines différentes. La dolomite, comme la calcite, se cristallise dans le système hexagonal, mais elle diffère de la calcite. La petite taille des ions magnésienne (Mg^{+2}) par rapport aux ions calcium provoque un changement dans le réseau de dolomite, entraînant une perte de symétrie de rotation. L'aragonite est commune dans les océans modernes, mais elle est rare dans l'ancien registre de roche; Donc il est sûr de dire que les réservoirs de carbonate et les aquifères sont composés de calcite et dolomite-calcaires et dolomites. Ensemble, ces roches représentent environ 90% de tous les carbonates naturels [130]. Seule une petite fraction des 10% restants de minéraux carbonatés comprend l'azurite et la malachite, qui sont des pierres semi-précieuses et se trouvent généralement dans les bijoux ou d'autres ornements.

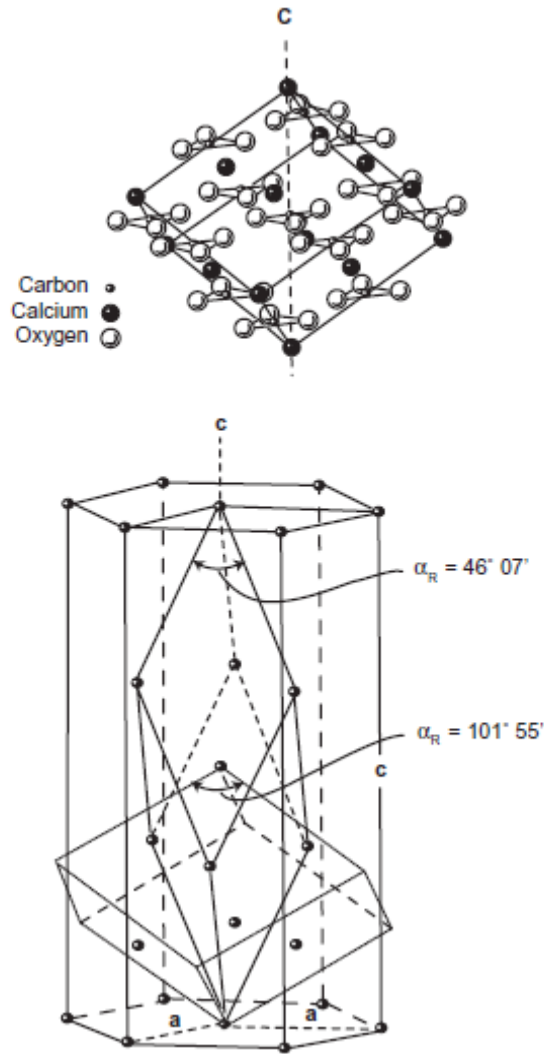


Figure III.15 : Structure atomique interne de calcite.

Le modèle à rotule sur le haut de la figure montre la position et l'orientation des ions calcium et carbonate dans les couches, ou les feuilles, à l'intérieur du treillis. Notez que l'orientation des ions carbonate triangulaires change en couches alternées du haut vers le bas. Le dessin du bas montre la structure cristalline hexagonale de la calcite, la cellule scalenoédrique de la calcite et la position des rhombes de clivage par rapport aux c axes cristallographiques. (Adapté des illustrations de *Hurlbut* et *Klein*) [131].

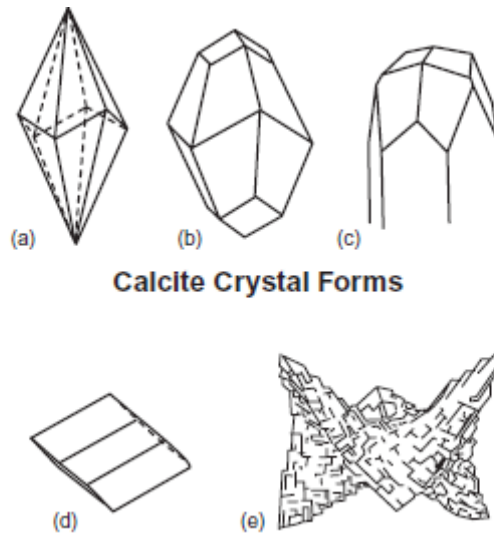


Figure III.16 : Formes cristallines calcitiques et dolomitiques typiques des roches réservoir carbonatées: (a) la forme scalénoédrique de la calcite parfois appelée "spar dogtooth"; (b) une forme rhomboédrique composée; (C) un prisme hexagonal à faces rhomboédriques, parfois appelé «longeron de tête de clou»; Deux formes courantes de cristaux de dolomite comprennent (d) le rhomboèdre ordinaire, typique de la plupart des dolomies à basse température, et (e) la forme courbée et déformée appelée dolomite de selle. « La dolomie de selle est typiquement formée dans l'environnement diagénétique profond de la sépulture et est parfois, peut-être confusément, appelée dolomite « hydrothermale ». (Adapté des illustrations de [131]).

La structure de calcite est caractérisée par des couches alternées d'atomes de Ca et de groupes CO_3 le long de l'axe z et entre les couches successives les groupes CO_3 ont des orientations opposées. Chaque groupe CO_3 est entouré de six atomes de Ca et chaque atome de calcium à six atomes d'oxygène coordonnés. Il ya six autres minéraux carbonatés qui cristallisent avec la structure de type calcite. Ils sont énumérés dans le *tableau III.3* avec leurs données cristallographiques et optiques. Dans ce groupe isomorphe, il existe une bonne corrélation entre la longueur de la liaison métal-oxygène et le rayon ionique, le volume cellulaire unitaire, le volume polyédrique de MO_6 et le rapport axial de c / a.

Tableau III.3 : Matériaux de carbonate de type calcite

Nom	formule	Gravité spécifique	Dimensions de la maille (Å°)		Indices de réfraction	
			a	c	Ω	E
Calcite	CaCO ₃	2.71	4.989	17.061	1.658	1.486
Magnésite	MgCO ₃	3.00	4.632	15.012	1.700	1.509
Sidérite	FeCO ₃	3.97	4.691	15.379	1.875	1.635
Rhodochrosite	MnCO ₃	3.70	4.768	15.635	1.816	1.597
Smithsonite	ZnCO ₃	4.43	4.62	15.025	1.850	1.625
Otavite	CdCO ₃	4.96	4.923	16.787	1.828	1.607
Gaspéite	NiCO ₃	4.39	4.608	14.805	1.930	1.721

III-1-2-4- Domaines d'utilisation de la calcite

- *Utilisations de la calcite dans la construction*

L'industrie de la construction est le principal consommateur de calcite sous forme de calcaire et de marbre. Ces roches ont été utilisées comme agrégats et dans le mortier pendant des milliers d'années. Les blocs de calcaire étaient le principal matériau de construction utilisé dans bon nombre des pyramides d'Egypte et d'Amérique latine. Aujourd'hui, le calcaire brut et poli et le marbre sont encore un matériau important utilisé dans l'architecture de prestige.

La construction moderne utilise la calcite sous forme de calcaire et de marbre pour produire du ciment et du béton. Ces matériaux sont facilement mélangés, transportés et placés sous la forme d'une boue qui durcit en un matériau de construction durable. Le béton est utilisé pour faire des bâtiments, des autoroutes, des ponts, des murs et de nombreuses autres structures.

- ***Utilisations dans la neutralisation acide***

La calcite a de nombreuses utilisations comme neutralisant des acides. Pendant des centaines d'années, les calcaires et les marbres ont été broyés et répandus sur les champs en tant que traitement du sol neutralisant l'acide. Ils sont également chauffés pour produire de la chaux qui a une vitesse de réaction beaucoup plus rapide dans le sol. La calcite est utilisée comme un neutralisant acide dans l'industrie chimique.

- ***Autres utilisations de calcite***

Sous forme de poudre, la calcite a souvent une couleur extrêmement blanche. La calcite en poudre est souvent utilisée comme pigment blanc ou «merlan». Certaines des premières peintures ont été faites avec de la calcite. Il est un ingrédient principal dans le blanchiment, et il est utilisé comme ingrédient colorant inerte de la peinture.

Le calcaire pulvérisé et le marbre sont souvent utilisés comme complément alimentaire dans l'alimentation animale. Les poulets qui produisent des œufs et du bétail qui produisent du lait doivent consommer un régime riche en calcium. De petites quantités de carbonate de calcium sont souvent ajoutées à leurs aliments pour améliorer leur apport en calcium.

La Calcite a une dureté de trois sur l'échelle de Mohs, et qui le rend approprié comme un abrasif de faible dureté. Il est plus doux que les surfaces en pierre, en porcelaine et en plastique que l'on trouve dans les cuisines et les salles de bains, mais est plus durable que les aliments secs et autres débris que les gens veulent enlever. Sa faible dureté en fait un agent de nettoyage efficace qui n'endommage pas la surface à nettoyer.

III-1-2-5- Propriétés de la calcite

- ***Propriétés cristallographiques :***

- *Système* : rhomboédrique

- *Raies de forte intensité en rayons X* : 3,04 (100) ; 2,29 (18) ; 2,10(18) ; 1,91 (17)

- ***Propriétés optiques :***

- *Couleur en lumière naturelle* : Incolore

- *Relief* : variable

- **Propriétés chimiques :**

CaO : 56%, CO₂ : 44%.

Les impuretés possibles sont Mg, Fe, Mn (jusqu'à 8%), beaucoup plus rarement Zn (jusqu'à 2%), Sr, etc.

- infusible ; au chalumeau, blanchit et tombe en poussière.
- soluble dans les acides faibles et à froid, avec effervescence.
- test de caractérisation : coloration à l'alizarine.

- **Conditions de gisement :**

La calcite est, après le quartz, un des minéraux les plus répandus.

- minéral principal et dominant de nombreuses roches sédimentaires (calcaires, marnes, certaines grès), cristallophyllienne (cipolins).
- minéral de gangue dans les filons hydrothermaux.
- minéral accessoire d'origine secondaire dans les roches calciques altérées (laves, roches éruptives).
- dans les sédiments : très commune et peut se rencontrer en quantité notable ; toutefois elle résiste peu au transport, à cause de son clivage facile et de sa solubilité en présence de CO₂. Elle s'observe donc essentiellement au voisinage des gisements en place.

- **Propriétés physiques**

Physiquement, la calcite est l'un des plus beaux minéraux cristallins connus. Ses cristaux sont communs, et parfois très grands. Un grand volume de données est disponible sur les propriétés physiques de la calcite. Les données antérieures ont été résumées par *Birch et al.* [132] et discutées dans une revue de *Graf et Lamar* [133]. Le *tableau III.4* présente les propriétés physiques de la calcite.

Tableau III.4 : propriétés physiques de la calcite

Classification chimique	Carbonate
Couleur	Incolore, blanche ou avec teintes claires pour les variétés impures (jaune, bleu, violet, vert, rouge)
Traînée	Blanc
Lustre	Vitreux
Diaphanéité	Transparent à translucide
Clivage	Parfait, rhomboédrique, trois directions ; (100) très facile et parfait, (110) et (101) parfaits mais difficiles
Dureté de Mohs	3
Gravité spécifique	2,7
Propriétés diagnostiques	Le clivage rhomboédrique, sous forme de poudre, effervescent dans le HCl dilué, les faces cristallines incurvées et le jumelage fréquent
Composition chimique	CaCO ₃
Système Crystal	Hexagonal
Constante diélectrique	6,36 ; 8,1
Susceptibilité magnétique	Non attirable au séparateur Frantz
Fluorescence aux U.V	Très variable, de faible à forte pour des longueurs d'onde différentes, provoquées par les éléments en traces contenus dans le minéral- en rouge-orangé, jaune, blanc, bleu.

III-1-2-6- Caractérisation de calcite par spectroscopie IR

Le spectre IR de calcite pure (*figure III.17*) contient trois bandes caractéristiques (1394, 875 et 711 cm^{-1}) du radical CO_3^{2-} , ces bandes caractérisent les carbonates appartenant au système rhomboédrique. La bande la plus forte à 875 cm^{-1} est spécifique du carbonate de calcium et est couramment utilisée pour détecter la présence de calcite dans le minerai du phosphate.

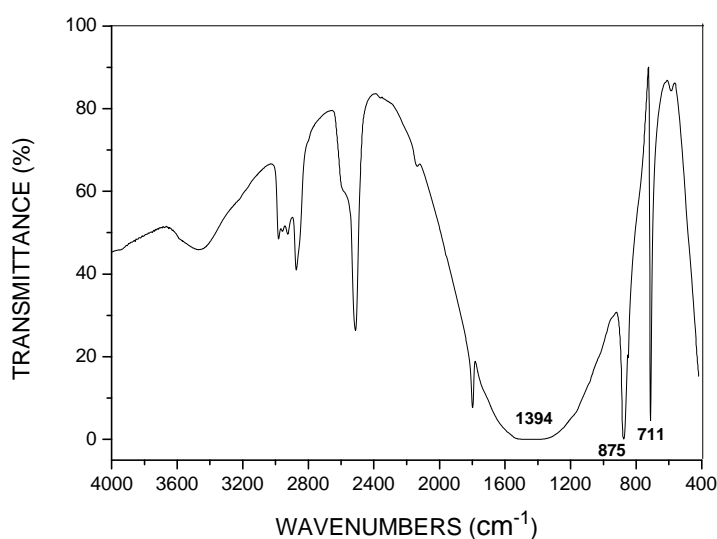


Figure III.17 : Spectre IR de calcite pure

Les spectres infrarouges de la calcite sont bien établis (*Alder et Kerr [134]; Chester et Elderfield [135]; White [136]*). Comme le montre la *figure III.17*, les bandes d'absorption prédominantes au-dessus de 600 cm^{-1} sont attribuées à la vibration fondamentale du groupe CO_3 planaire, qui se produit dans tous les carbonates. *White* a discuté l'effet de la substitution cationique sur les spectres infrarouges des carbonates et a déclaré que la présence de cations plus gros et plus lourds à la place de cations plus petits et plus légers produit une diminution de la fréquence.

III-1-2-7- Caractérisation de calcite par microscope électronique à balayage (MEB)

L'image obtenue par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon de la calcite est présentée sur la *figure III.18*.

L'étude morphologique au MEB montre une structure poreuse en faveur d'une adsorption physique et chimique de collecteurs utilisés en flottation.

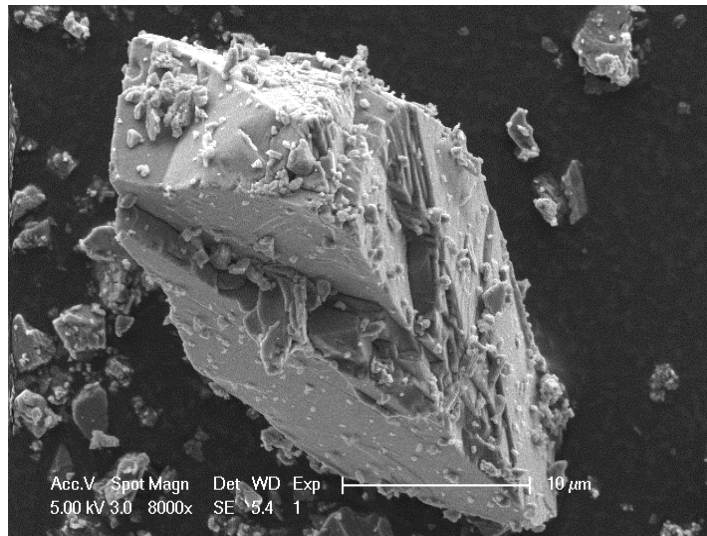


Figure III.18 : Micrographie au MEB de la calcite

III-1-2-8- Caractérisation de calcite par microscopie optique

Selon la microphotographie de microscopie optique (*figure III.19*) l'aspect de calcite utilisé est :

- *Forme* : très grande variété – rhomboèdres, prismes, tablettes, fibreuse
- *Limpidité* : transparente à opaque
- *Couleur* : incolore, blanche ou avec teintes claires pour les variétés impures (jaune, bleu, violet, vert, rouge)
- *Cassure* : droite, régulière en marches d'escalier.

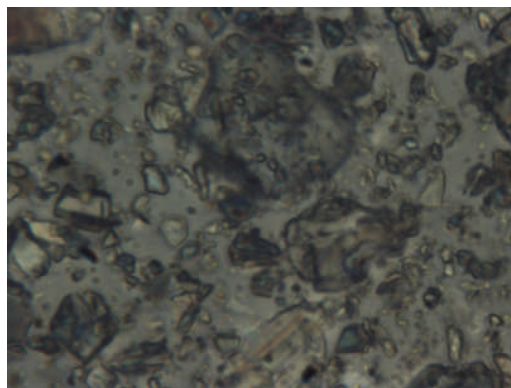


Figure III.19 : Microphotographie de calcite pure

III-1-2-9- Caractérisation de calcite par diffraction des rayons X

La caractérisation par DRX a été réalisée en utilisant le diffractomètre de poudre de marque Bruker de type AXS-8D fonctionnant à 45 kV et 40 mA avec un rayonnement CuK α (1,5406 Å).

L'étude minéralogique par diffraction des rayons X a été réalisée sur le minerai de calcite que dispose la mine de phosphate de Djebel Onk, La diffractogramme DRX obtenu est rapporté dans la *figure III.20*.

Le pic intense et le pic faible autour de 29,48 et 20,96 degrés associés à la calcite sont observés dans ce modèle et sont en bon accord avec les modèles de référence [137].

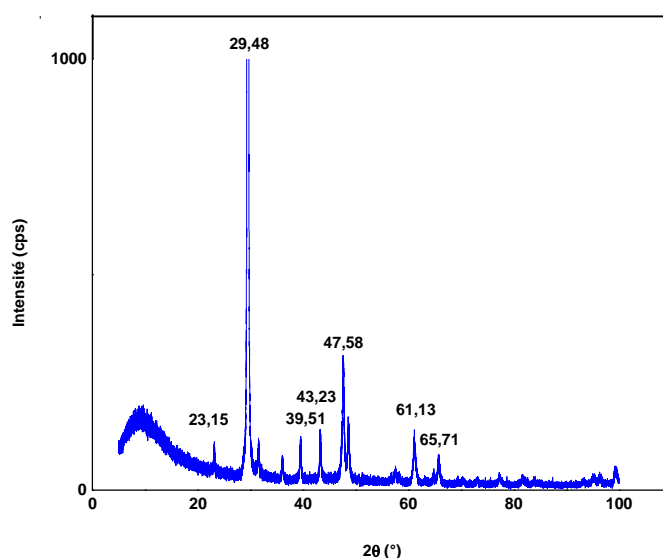


Figure III.20 : Diffractogramme DRX de la calcite

III-1-3- Quartz

III-1-3-1- Définition

Le quartz est un composé chimique constitué d'une partie de silicium et de deux parties d'oxygène. C'est du dioxyde de silicium (SiO $_2$). C'est le minéral le plus abondant trouvé à la surface de la terre, et ses propriétés uniques en font une des substances naturelles les plus utiles.

Le quartz est le minéral le plus abondant et le plus largement distribué à la surface de la terre. Il est présente et abondant dans toutes les parties du monde. Il se forme à toutes les températures. Il est abondant dans les roches ignées, métamorphiques et sédimentaires. Il est très résistant l'action mécanique et l'altération chimique. Cette durabilité en fait le minerai dominant des sommets des montagnes et le constituant principal de la plage, de la rivière et du sable du désert. Le quartz est omniprésent, abondant et durable. Des gisements miniers se trouvent dans le monde entier.

III-1-3-2- Structure de quartz

Le quartz à basse température est une modification polymorphe de SiO_2 , stable à température et pression normales. Les dimensions des mailles élémentaires de quartz sont : $a = 4,9130 \text{ \AA}$ et $c = 5,4045 \text{ \AA}$. La maille élémentaire contient trois atomes de Si, où chaque atome est entouré de quatre atomes d'oxygène.

Le quartz est souvent massive ; cristaux de formes très variées, qui ont le plus souvent l'apparence d'un prisme bipyramidé hexagonal : chacune des deux pyramides hexagonales terminales est, en fait, constitué par les deux rhomboèdres $(10\bar{1}1)$ et (0111) . Cet aspect est souvent modifié (facettes dérivant de formes accessoires, disparition de la partie prismatique, etc.). Face du prisme fréquemment striées dans le sens horizontal.

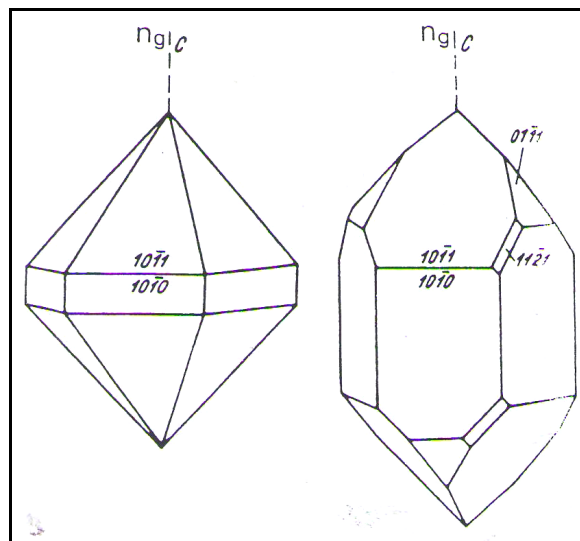


Figure III.21 : Forme cristalline de quartz

III-1-3-3- Domaines d'utilisation de quartz

Le quartz est l'un des matériaux naturels les plus utiles. Son utilité peut être liée à ses propriétés physiques et chimiques. Il a une dureté de sept sur l'échelle de Mohs qui le rend très durable. Il est chimiquement inerte en contact avec la plupart des substances. Il a des propriétés électriques et la résistance à la chaleur qui le rendent précieux dans les produits électroniques. Son lustre, sa couleur et sa diaphanéité en font une pierre précieuse et aussi dans la fabrication du verre.

- *Utilisation du quartz dans la fabrication du verre :*

Les processus géologiques ont occasionnellement déposé des sables qui sont composés de presque 100% de grains de quartz. Ces dépôts ont été identifiés et produits en tant que sources de sable siliceux de grande pureté. Ces sables sont utilisés dans l'industrie verrière. Le sable de quartz est utilisé dans la production de verre de récipient, de verre plat de plaque, de verre de spécialité, et de fibre de verre.

- *Utilisations du quartz comme abrasif*

La dureté élevée du quartz, sept sur l'échelle de Mohs, le rend parmi les plus durs de la plupart des autres substances naturelles. En tant que tel, il s'agit d'un excellent matériau abrasif. Les sables de quartz et le sable de silice finement broyé sont utilisés pour le sablage, les nettoyeurs à récurer, les milieux de broyage et le sable pour le ponçage et le sciage.

- *Utilisations du quartz comme sable de fonderie*

Le quartz est très résistant aux produits chimiques et à la chaleur. Il est donc souvent utilisé comme sable de fonderie. Avec une température de fusion supérieure à la plupart des métaux, il peut être utilisé pour les moules et noyaux de travail de fonderie courante. Les briques réfractaires sont souvent faites de sable de quartz en raison de sa haute résistance à la chaleur. Le sable de quartz est également utilisé comme flux dans la fusion des métaux.

▪ *Utilisations dans l'industrie pétrolière*

Le sable de quartz a une grande résistance à l'écrasement. Dans l'industrie pétrolière, les boues de sable sont forcées vers le bas des puits de pétrole et de gaz sous des pressions très élevées dans un processus connu sous le nom de fracturation hydraulique.

▪ *Autres utilisations de sable de quartz*

Le sable de quartz est utilisé comme charge dans la fabrication du caoutchouc, de la peinture et du mastic. Des grains de quartz tamisés et lavés, soigneusement calibrés sont utilisés comme milieu filtrant et granulés de toiture.

III-1-3-4- Propriétés de quartz

• ***Propriétés cristallographiques :***

- *Système* : rhomboédrique

- *Raies de forte intensité en rayons X* : 4,25 (100) ; 3,34 (100) ; 1,82(50) ; 1,54 (40) ; 1,38 Å (60%)

• ***Propriétés optiques :***

Couleur en lumière naturelle : Incolore

• ***Confusions possibles :***

Avec la calcite

• ***Propriétés chimiques :***

Pratiquement inattaquable par les acides sauf l'acide fluorhydrique.

• ***Propriétés physiques :***

Les différentes propriétés physiques de minéral du quartz sont présentées dans le tableau suivant (*tableau III.5*).

Tableau III.5 : Propriétés physiques de quartz

Classification chimique	Silicate
Couleur	Habituellement incolore à blanc laiteux, mais se rencontre aussi avec une couleur noirâtre (quartz enfumé), jaune (citrine : fausse topaze), violette (améthyste), etc. Parfois aussi, la présence d'inclusions particulières donne au minéral un aspect d'un bel effet exploité en joaillerie (aventurine : quartz irisé chargé de paillettes de mica ou d'hématite ; œil de tigre : quartz contenant de la crocidolite qui provoque un chatoyement vieil or ou bleu, etc.).
Traînée	Incolore (plus dure que la plaque de stries)
Lustre	Vitreux
Diaphanéité	Transparent à translucide
Clivage	Absent - casse habituellement avec une fracture conchoïdale
Dureté de Mohs	7
Gravité spécifique	2,6 à 2,7
Propriétés diagnostiques	Fracture conchoïde, lustre vitreux, dureté
Composition chimique	SiO ₂
Système Crystal	Rhomboédrique
Constante diélectrique	4,5; 5,5; 6,0 ; 6,53
Susceptibilité magnétique	Dans la fraction non attirable de l'électro-aimant Frantz ; parfois attirable en raison des inclusions qu'il peut contenir
Fluorescence aux U.V	Non observée

- **Conditions de gisement :**

C'est le minéral le plus abondant ; constituant essentiel de nombreuses roches éruptives, métamorphiques et sédimentaires.

Dans les sédiments : constitue souvent la majorité de l'échantillon, fréquemment plus de 95% des fractions sableuses ; on doit l'éliminer pour pouvoir étudier les minéraux lourds.

III-1-3-5- Caractérisation de quartz par spectroscopie IR

Le spectre IR de quartz (*figure III.22*) contient les bandes caractéristiques suivantes :

- Une bande large d'intensité forte à 1066 cm^{-1} due à l'oscillation de valence de la liaison Si-O ;
- Deux bandes à 775 et 692 cm^{-1} caractéristiques des oscillations de valence de la liaison Si-O-Si ;
- Une bande fine d'intensité forte à 457 cm^{-1} caractéristiques des oscillations asymétriques de la liaison O-Si-O.

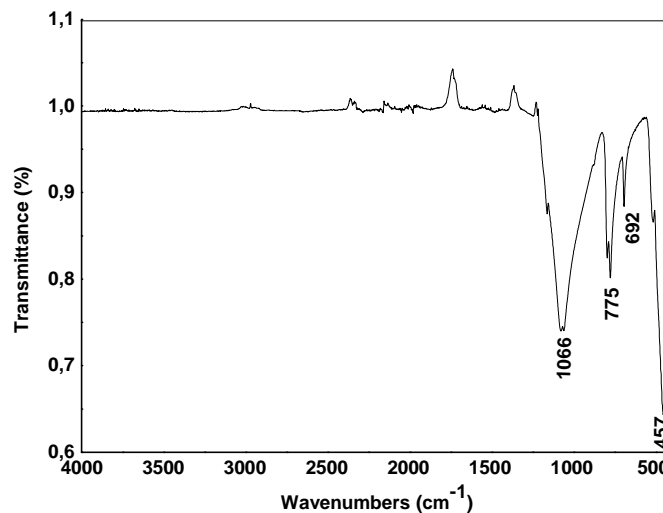


Figure III.22 : Spectre IR de quartz

III-1-3-6- Caractérisation de quartz par microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations microscopiques de quartz avec le MEB sont présentées sur la *figure III.23*. On constate une forme irrégulière des grains et ne présentant pas de porosité nettement apparente. L'absence de porosité n'est pas en faveur d'une adhésion des acides gras étudiés. L'adhésion des acides gras au quartz est insignifiante et pratiquement nulle et due à une faible porosité comme le montre la *figure III.23*.

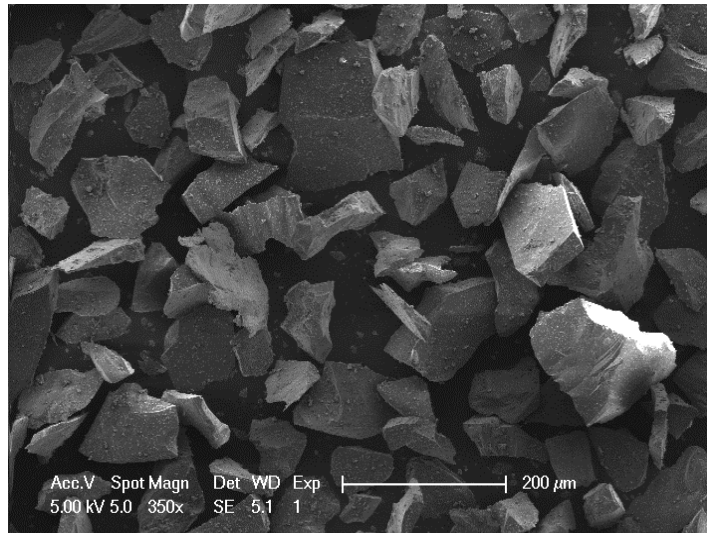


Figure III.23 : Micrographie au MEB de quartz

III-1-3-7- Caractérisation de quartz par microscopie optique

Les observations microscopiques de quartz avec la microscopie optique sont présentées sur la *figure III.24*. Selon cette microphotographie l'aspect de quartz utilisé est comme suite:

- ❖ *Forme* : cristaux de forme très variées, apparence prisme bipyramidé hexagonal
- ❖ *Limpidité* : généralement transparent
- ❖ *Couleur* : incolore à blanc laiteux
- ❖ *Eclat* : vitreux

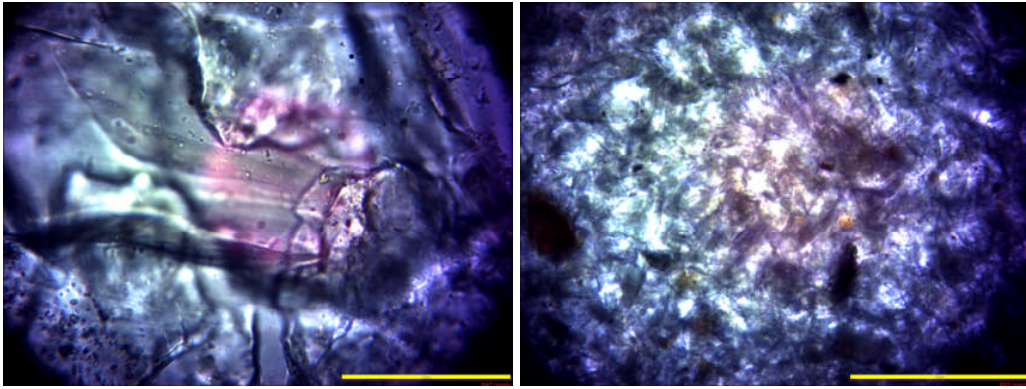


Figure III.24 : Microphotographies de quartz X400

III-1-3-8- Caractérisation de quartz par diffraction des rayons X

Le diagramme DRX du quartz est montré sur la *figure III.25*. Le pic intense et le pic faible autour de 26 et 20 degrés associés au quartz sont observés.

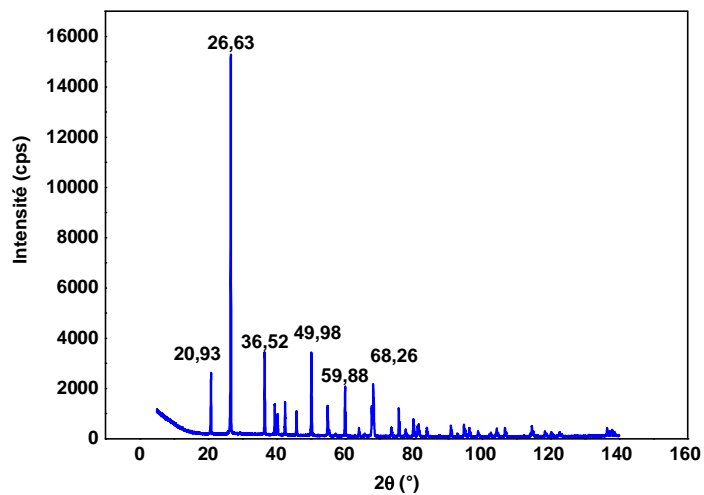


Figure III.25 : Diffractogramme DRX de quartz

III-2- Caractérisations des acides gras utilisés

Les acides gras étudiés sont l'acide oléique, 10-undécénoïque et 9-décénoïque. L'acide oléique est fourni par Merck, les acides 10-undécénoïque et 9-décénoïque sont fournis par Sigma-Aldrich. Les caractéristiques des acides gras utilisés dans cette étude sont présentées dans le *tableau III.5*.

Table III.6 : caractéristiques des acides gras utilisés

Acides gras	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur et pureté	Formule chimique
Acide Oléique	282,46	Merck > 99	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acide 10-Undécénoïque	184,28	Aldrich $\geq 98\%$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Acide 9-Décénoïque	170,25	Aldrich $\geq 90\%$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

III-2-1- Acide oléique

Le spectre infrarouge de l'acide oléique est présenté dans la *figure III.26*.

Le pic le plus important et intense à 1706 cm^{-1} , attribué à la vibration d'élongation du groupement carbonyle, il est le diagnostic du dimère d'acide d'hydrogène fortement lié, $(\text{RCOOH})_2$. Une autre bande de diagnostic du dimère est celle de faible intensité à 2669 cm^{-1} due à la vibration de valence du groupe OH. Deux pics à 2926 et 2854 cm^{-1} correspondent la vibration d'élongation du radical CH_2 et CH_3 respectivement. D'autres pics sont caractéristiques de la vibration de déformation du CH_2 et CH_3 à 1290 cm^{-1} et 1461 cm^{-1} .

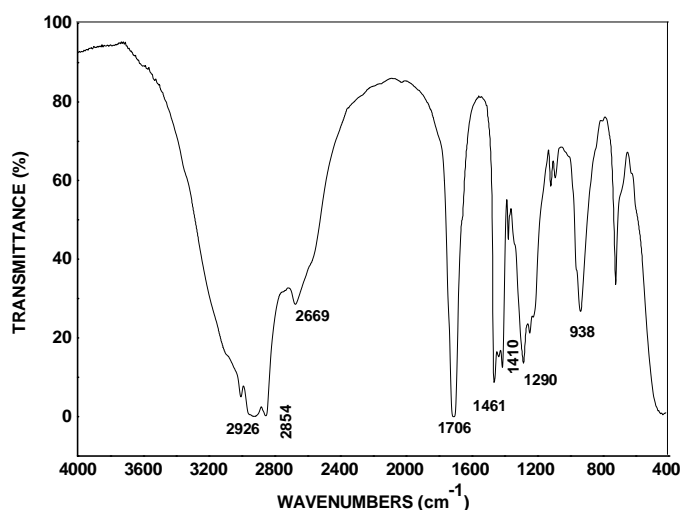


Figure III.26 : Spectre IR de l'acide oléique

III-2-2- Acide 10-undécénoïque

Pour le spectre IR de l'acide 10-undécénoïque (*figure III.27*), les deux pics à 2926 et 2854 cm^{-1} sont correspondantes respectivement à l'absorption des liaisons (C-H) du groupement CH_2 et CH_3 de l'acide. Il existe un doublet à 1687-1641 cm^{-1} , correspondant la vibration d'élongation du groupement carbonyle. Et une autre bande plus large à 3250-2500 cm^{-1} due à la vibration de valence du groupe OH lié. Il existe encore deux bandes à 1409 cm^{-1} et 993 cm^{-1} correspondants la vibration de déformation de liaison (OH).

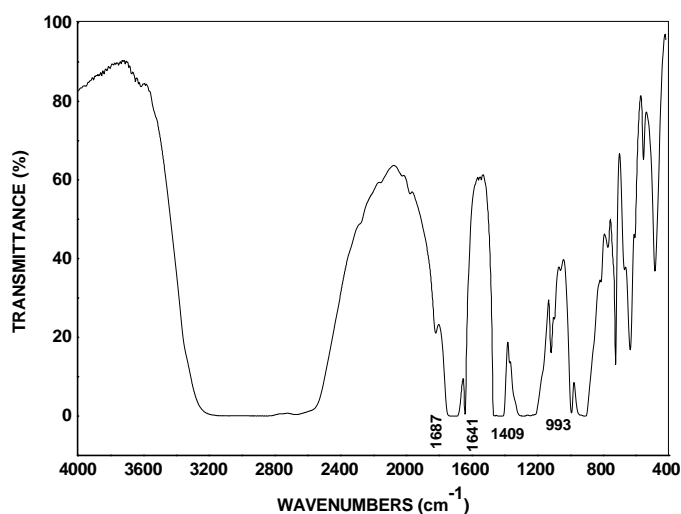


Figure III.27 : Spectre IR de l'acide 10-undécénoïque

III-2-3- Acide 9-décénoïque

Plusieurs modes de vibration sont caractéristiques de la molécule d'acide 9-décénoïque (figure III.28). La chaîne alkyle présente deux principales contributions à 2929 cm^{-1} et 2856 cm^{-1} caractéristique de CH_3 et CH_2 modes d'étirement, respectivement. D'autres pics sont caractéristiques de la conformation trans de CH_2 à 1284 cm^{-1} et 1463 cm^{-1} . La bande nette caractéristique à 1710 cm^{-1} est due aux fréquences d'étirement asymétriques de $\text{C}=\text{O}$ dans le carboxyle de l'acide 9-décénoïque. Une autre bande caractéristique du dimère est celui qui est plus petit à 2676 cm^{-1} due à la vibration de valence du groupe OH.

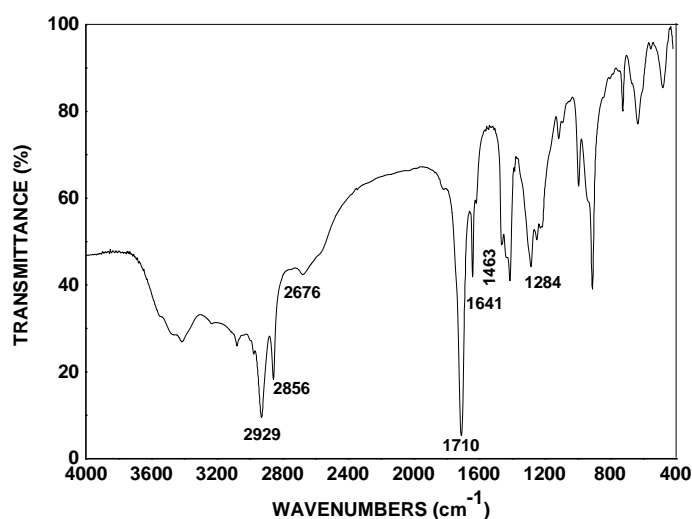


Figure III.28 : Spectre IR de l'acide 9-décénoïque

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV- Résultats et discussion

IV-1- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur les minéraux étudiés

IV-1-1- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur la calcite

IV-1-1-1- Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres FT-IR de calcite, des acides gras et des spectres d'absorption de calcite traitée par l'acide oléique; l'acide 10-undécénoïque et l'acide 9-décénoïque ont été enregistrés pour les assignations de bandes.

Pour les matériaux solides, la méthode du disque KBr a été utilisée; Pour les matériaux liquides, on a utilisé la méthode du film entre fenêtres en KBr.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre *FTIR Jasco* de résolution 4 cm^{-1} . Les poudres de calcite pure ont été conditionnées avec 25 ml de solution d'acide phosphorique pH = 5 et 25 ml de solution d'acides gras à une concentration de 500 mg / L et une température de 80°C . Tout en étant agitée avec un agitateur magnétique pendant 5 minutes. La suspension est ensuite laissée au repos pendant 15 minutes puis filtrée sur papier filtre. Le solide récupéré sur papier filtre est séché pendant une nuit à la température ambiante. Les échantillons sont préparés par dispersion de la poudre séchée, suivi par pressage à l'aide d'une presse hydraulique pour former une pastille transparente.

Dans l'article de *James J. Zullig et John W. Morse [138]*, un acide gras à chaîne courte (C_4 à C_{12}) ne s'adsorbe pas sur les surfaces de carbonates. Les acides gras avec des longueurs de chaîne supérieures à douze atomes de carbone adsorbés fortement et irréversiblement et l'adsorption augmentant avec la longueur de chaîne alkyle. Le pH a été ajusté à 8. Cependant, dans notre étude, l'adsorption des acides gras a été réalisée à pH = 4,8-5,0.

Pour étudier l'adsorption de l'acide oléique, de l'acide 10-undécénoïque et de l'acide 9-décénoïque (C_{18} , C_{11} et C_{10}) sur la surface de calcite, on a enregistré les spectres des échantillons de ces acides gras sont présentés sur la *figure IV.1*. Les spectres FT-IR de la

calcite avant et après l'adsorption des acides gras ont été enregistrés dans le domaine 400 à 4000 cm^{-1} et 0,5 g de calcite a été équilibrée avec 25 ml des solutions réactives d'études (acides gras) à une concentration de 500 mg / L et à un pH de 4,8 à 5,0. Après conditionnement, la calcite lavée deux fois à l'eau bidistillée. Les bandes infrarouges à 711, 875 et 1394 cm^{-1} sont attribuées à l'anion carbonate [139,140].

Les pics correspondants de la liaison P-O due à l'acide phosphorique utilisé pour ajuster le pH sont présents dans la figure IV.1. Les pics à 599, 575 et 526 cm^{-1} sont dus à une déformation P-O. L'étirement asymétrique P-O est représenté à 1032 et 1130 cm^{-1} . Les pics de la liaison P-O avant et après l'adsorption des acides gras sont sans changement significatif. Les bandes additionnelles à 2981 et 2874 cm^{-1} sont attribuées à une vibration d'étirement de cette liaison.

Les pics à 2929 cm^{-1} et 2856 cm^{-1} peuvent être attribués en tant que vibrations d'étirement C-H asymétriques et symétriques au groupe alkyle, ce qui confirme la présence de molécules d'acides gras étudiés à la surface de la calcite [141-146] et les bandes de l'anion carboxylate COO^- à 1576-1540 et 1648 cm^{-1} , ce qui indique l'existence de C_{18} , C_{11} , C_{10} sur la surface minérale de la calcite (figure IV.2).

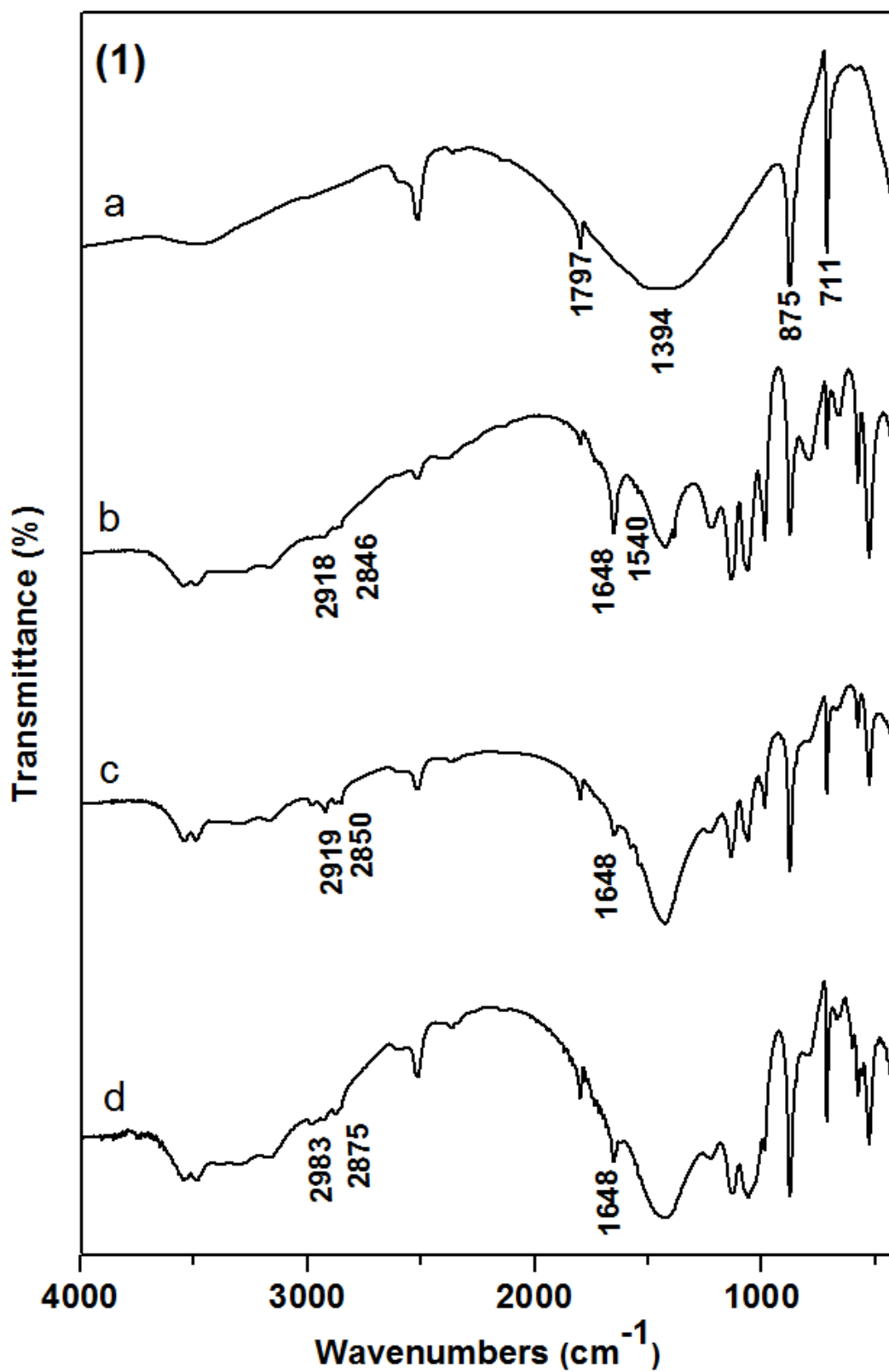


Figure IV.1 : Spectres IR de calcite avant (a) et après adsorption par C_{18} (b), C_{11} (c) et C_{10} (d) dans l'intervalle 4000-400 cm^{-1} .

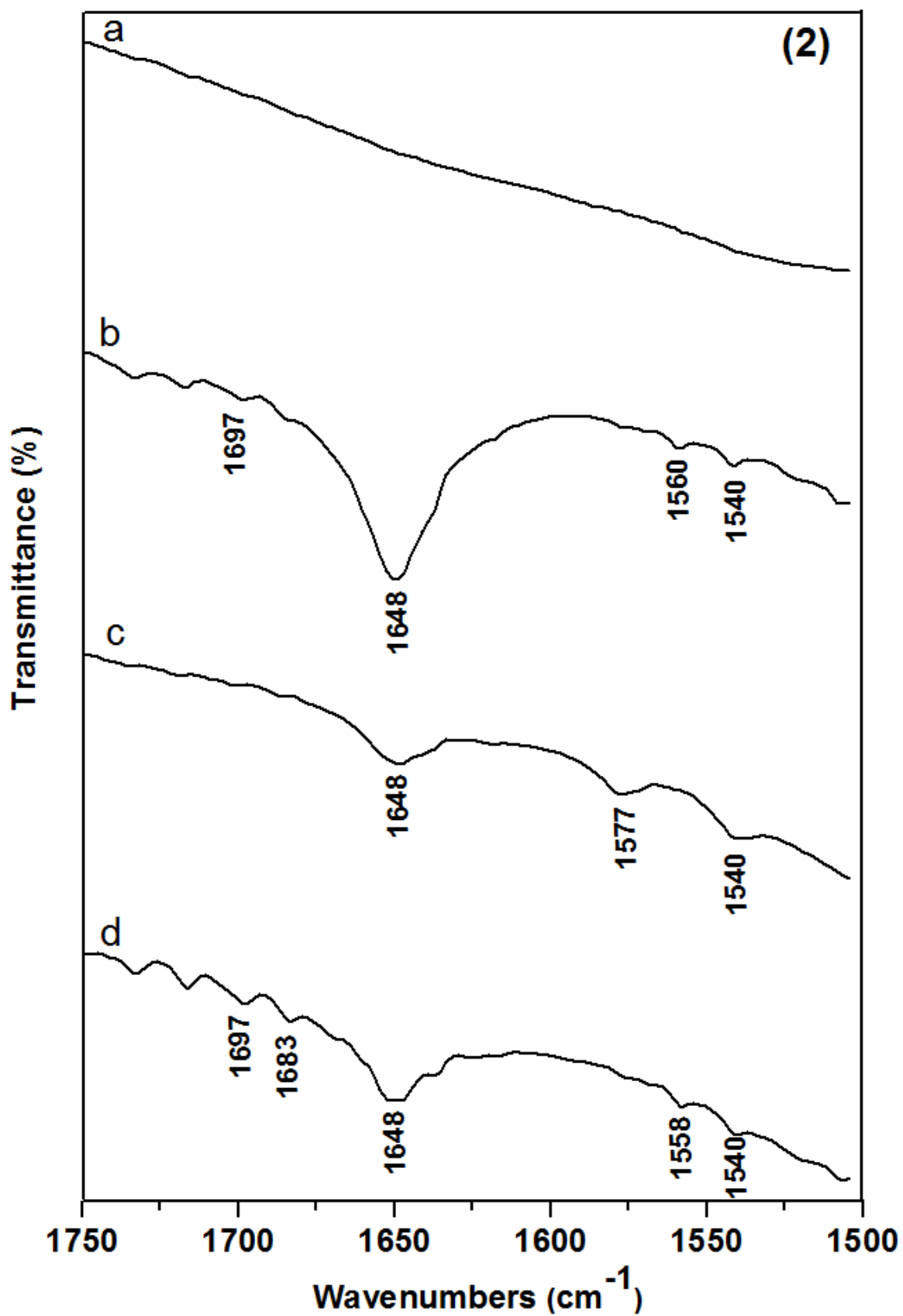


Figure IV.2 : Spectres IR de calcite avant (a) et après adsorption par C₁₈ (b), C₁₁ (c) et C₁₀ (d) dans l'intervalle 1750-1500 cm⁻¹.

IV-1-1-2- Analyse par diffraction des rayons x (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée en utilisant le diffractomètre Bruker de type AXS-8D fonctionnant à 45 kV et 40 mA avec un rayonnement CuK α (1,5406 Å).

Les modèles DRX de poudre de calcite avant et après C₁₈, C₁₁ et C₁₀ adsorption ne sont que des phases cristallines dans tous les échantillons [147]. Les diagrammes DRX de calcite avant et après agissant avec C₁₈, C₁₁ et C₁₀ sont montrés sur la *figure IV.3*. La *figure IV.3* montre les diagrammes DRX de l'acide oléique, de l'acide 10-undécénoïque et de l'acide 9-décénoïque.

Seuls le pic intense et le pic faible autour de 11,50 et 20,96 degrés associés à la calcite sont observés dans tous les modèles et sont en bon accord avec les modèles de référence [137].

Sur le diffractogramme de calcite traitée par les différents acides gras, on remarque la présence de pics supplémentaires dus à l'adsorption de ces acides gras mais à différents angles approximativement égaux aux valeurs respectives suivantes : 11.79 pour l'acide oléique et 10-undécénoïque et 11.56 pour l'acide 9-décénoïque.

Le diffractogramme de l'acide oléique enregistré coïncide avec celui dans la base de données ASTM portant la référence JCPDS 11-0802 [148] pour l'acide oléique, 37-1811 [149] pour l'acide α -oléique et 24-0027 [137] pour la calcite.

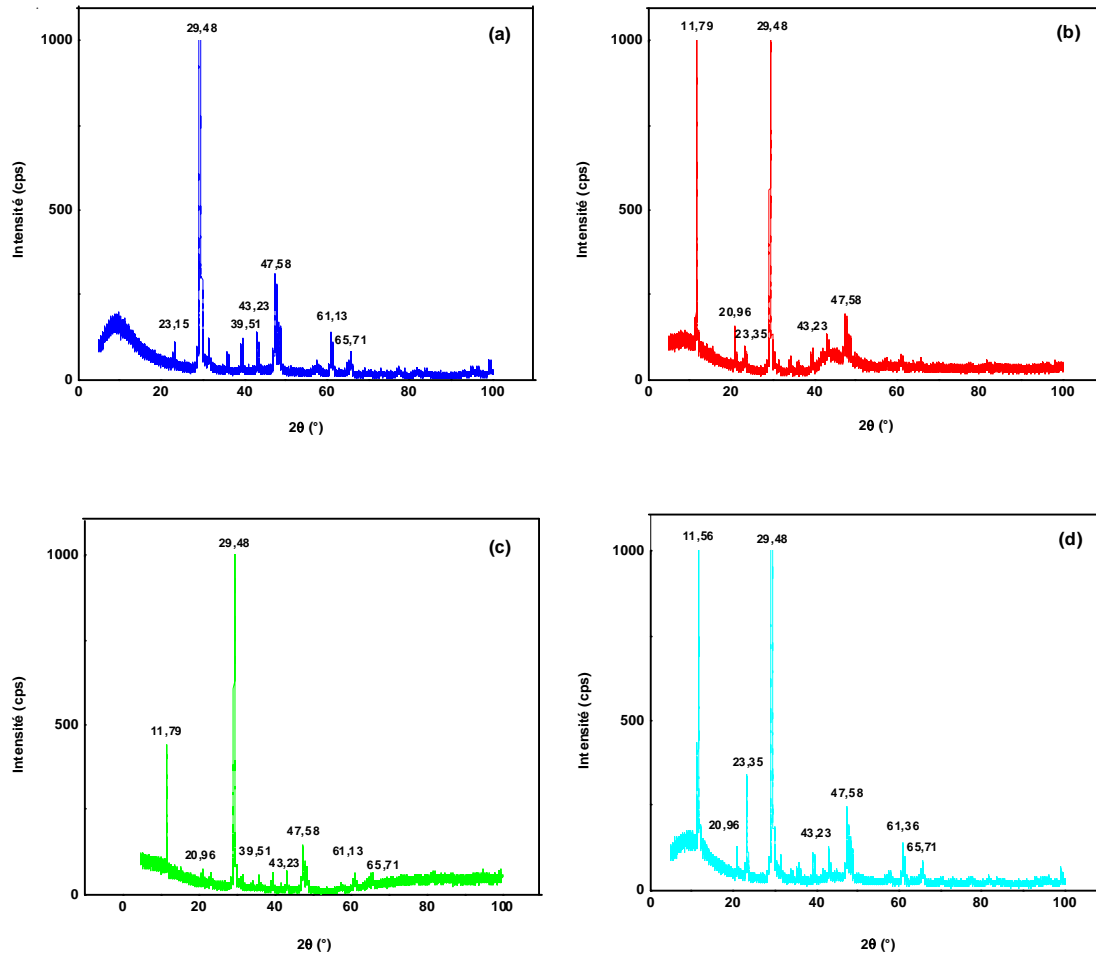


Figure IV.3 : Les diagrammes DRX de la calcite avant (a) et après l'adsorption avec C_{18} (b), C_{11} (c) et C_{10} (d).

IV-1-1-3- Analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les images AFM obtenues pour la calcite avant et après l'adsorption des acides gras C_{18} , C_{11} et C_{10} à une concentration de 500 mg / L où la surface a été sélectionnée et les images correspondantes ont été enregistrées. L'analyse des images a été réalisée par l'utilisation de Gywddion Software.

La *figure IV.4* montre les microtopographies en trois dimensions de la calcite avant et après adsorption des acides gras étudiés. Les images AFM montrent des surfaces irrégulières avec des rugosités significantes indiquant l'adsorption des acides gras étudiés. L'image de la *figure IV.4* (a) montre une surface homogène alors que les trois autres

(Figure 4 (b), (c), (d)) étaient hétérogènes. L'utilisation de l'AFM a permis de montrer que les acides gras précipitent sur le cristal de la surface de la calcite sous forme d'agglomérats [150].

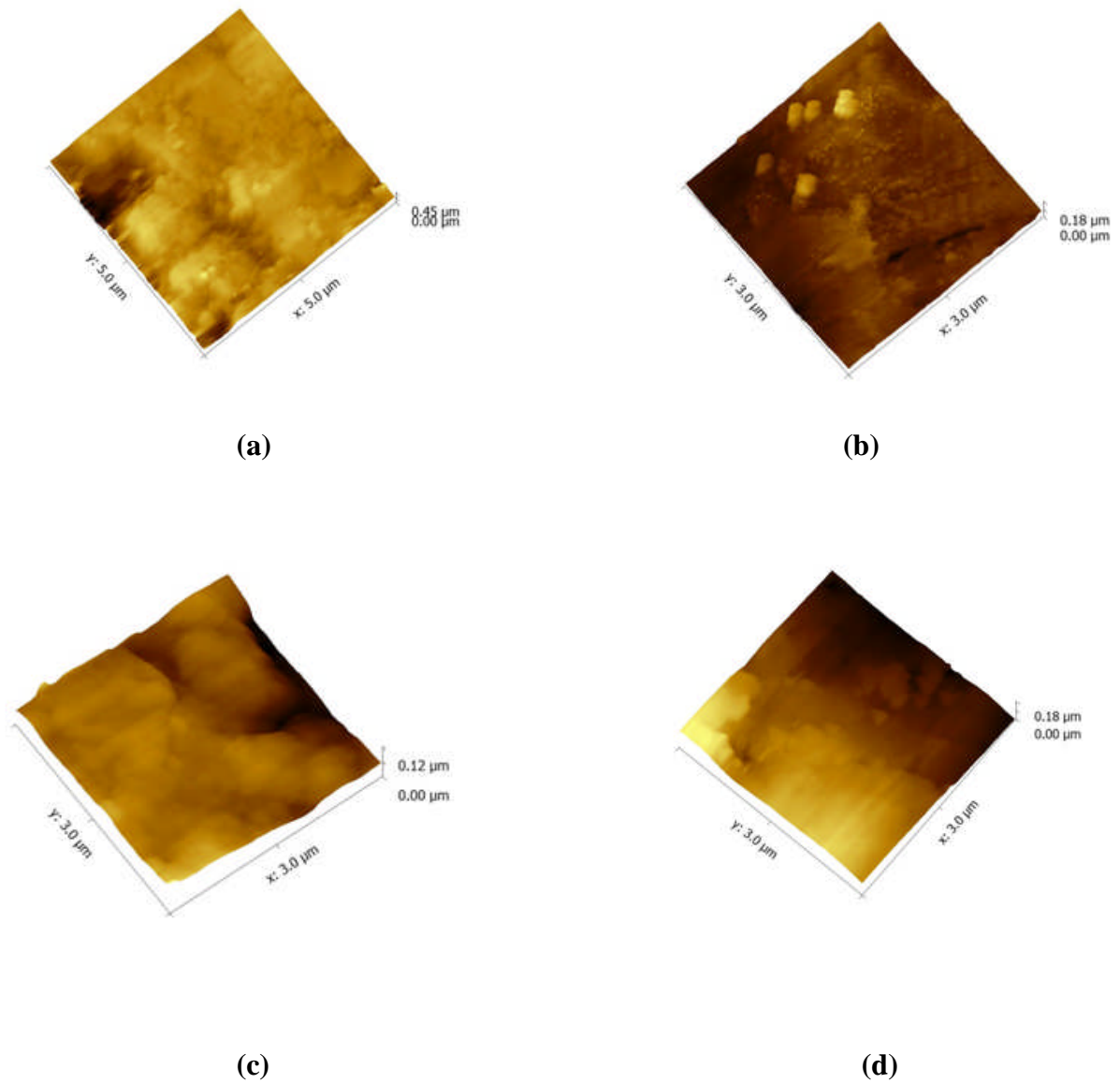


Figure IV.4 : Microtopographies en trois dimensions (3D) de la calcite avant et après adsorption des acides gras étudiés.

IV-1-2- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur le phosphate

IV-1-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge

Les acides gras sont largement utilisés comme collecteurs dans la flottation de minéraux de type sel. Par conséquent, le comportement de l'adsorption de l'oléate sur cette classe de minéraux a été étudié par de nombreux auteurs [151,152]. Bien que le système fluorite-oléate ait été étudié en profondeur, les résultats publiés sont incohérents par rapport au mécanisme qui varie de l'interaction électrostatique à la chimisorption, à la précipitation superficielle, à la chimisorption suivie par la précipitation superficielle, à la chimisorption suivie par la formation d'adjuvants hydrophobes. La tentative de *Finkelstein* de quantifier les résultats d'adsorption publiés a échoué et une caractéristique qualitative de l'adsorption d'oléate a été donnée. On voit que les premières molécules d'huile s'adsorbent à la surface des minéraux de calcium, et non par la précipitation de l'oléate de calcium à la surface. Toutefois, pour un mécanisme basé sur la chimisorption, les données disponibles ne sont pas suffisantes [153].

Les spectres infrarouge du phosphate et du phosphate traités par les acides gras C₁₀, C₁₁ et C₁₈ à pH = 4,8-5,2 et concentration égale à 500 mg / L sont montrés sur la *Figure IV.5*. Selon de nombreux chercheurs (*Antti et Forsberg*, [154]; *Mielczarski et al.*, [155]; *Rao et al.*, [156]), les bandes d'absorption qui peuvent fournir des informations utiles sur la nature de l'acide gras adsorbé tel que l'acide oléique peuvent être observées dans deux régions de fréquence, c'est-à-dire (1) la plupart des pics aux nombres d'ondes de 3100 cm⁻¹ à 2900 cm⁻¹ sont liés à la chaîne hydrocarbonée. (2) La plupart des pics aux nombres d'ondes de 1700 cm⁻¹ à 1400 cm⁻¹ sont liés au radical carboxylate. Il faut noter que les spectres infrarouges dans le cas de la calcite se révèlent difficiles à interpréter en raison de l'absorption de carbonate fortement interférant dans la même région fréquentielle que celle du radical carboxylate [157].

La *figure IV.6 (1)* présente les bandes d'absorption typiques de la chaîne alkyle dans la région de 2850 cm⁻¹ à 3100 cm⁻¹, les bandes de 2927 cm⁻¹ et 2857 cm⁻¹ étant les vibrations d'étirement asymétriques et symétriques dans le radical CH₂, respectivement et 2956 cm⁻¹ est la vibration d'étirement asymétrique dans le radical CH₃.

Les spectres dans la région alkyle présentent des bandes d'absorption dans la plage de 2850-3100 cm^{-1} .

La *figure IV.6 (2)* montre les spectres d'absorption infrarouge du phosphate après l'adsorption des acides gras pour la région du groupe carboxylate de 1400 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} . Etant donné que le phosphate lui-même présente des bandes caractéristiques d'absorption entre 1400 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} et que les bandes d'absorbance carboxyle apparaissent dans la gamme étroite entre 1540 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} , il est difficile d'identifier les bandes d'absorption. On a observé que le groupe carboxylate dans les acides gras donnait des bandes d'absorption caractéristiques dans la région de 1600 à 1400 cm^{-1} , la bande de 1457 cm^{-1} correspondant à la déformation asymétrique du radical CH_3 . Dans les acides gras ionisés, la bande à 1710 cm^{-1} est remplacée par deux nouvelles bandes en raison des vibrations dans le radical COO^- incluant 1610-1550 cm^{-1} et 1420-1300 cm^{-1} . Les bandes d'adsorption qui se produisent à 1577 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} sont affectées à la vibration d'étirement asymétrique du radical COO^- .

Selon *Mkhonto et al. [158]*, tous les tensioactifs contenant des groupes carbonyle interagissent fortement avec les surfaces d'apatite et le pontage entre deux ou plus d'ions calcium de surface d'apatite est le mode préféré d'adsorption de tensioactif.

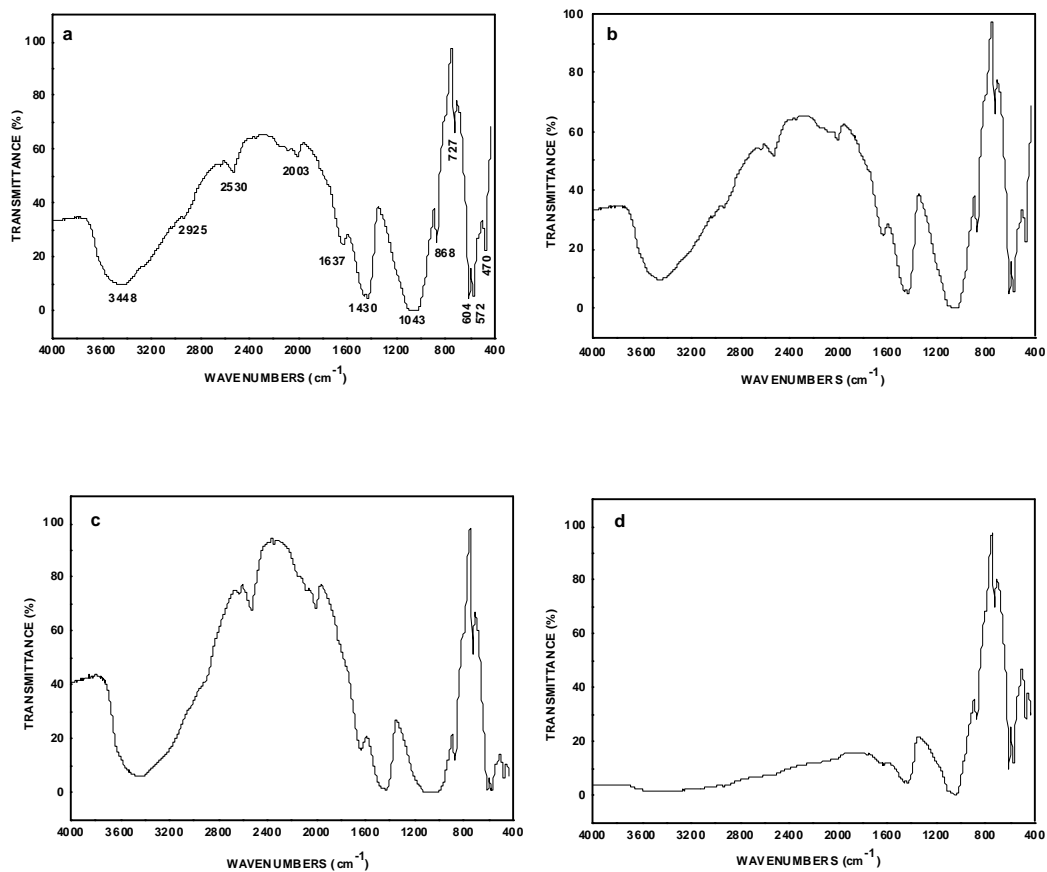


Figure IV.5 : Spectres IR de phosphate avant (a) et après adsorption par C₁₈ (b), C₁₁ (c) et C₁₀ (d) dans l'intervalle 4000-400 cm⁻¹.

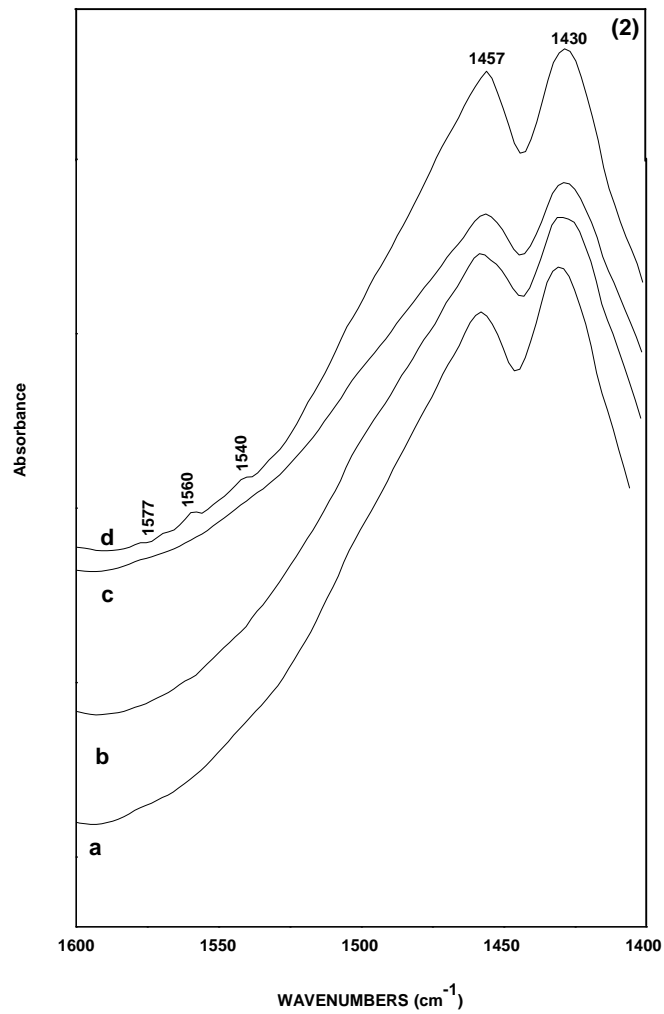
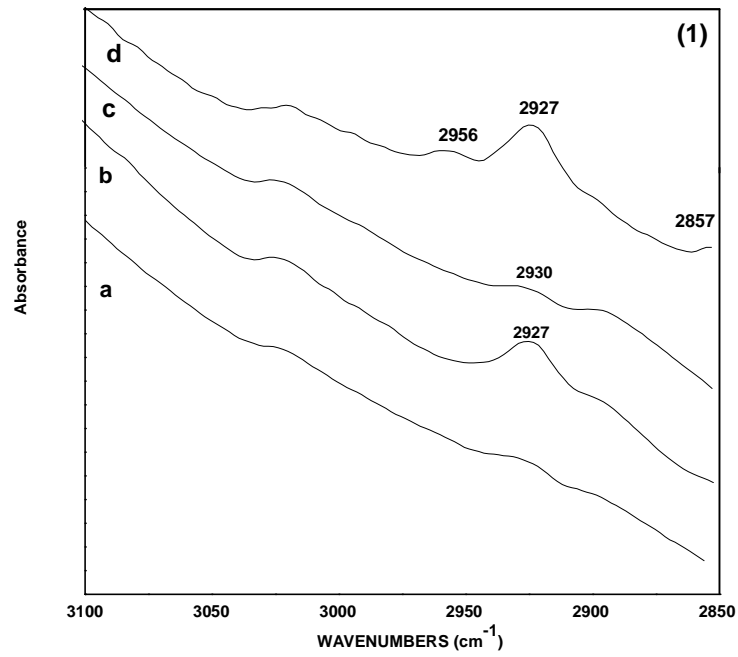


Figure IV.6 : Spectres IR de phosphate avant (a) et après adsorption par C₁₀ (b), C₁₁ (c) et C₁₈ (d) dans l'intervalle 3100-2850 cm⁻¹ (1) et 1600-1400 cm⁻¹ (2).

IV-1-2-2- Analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM)

La figure IV.7 montre les microtopographies en trois dimensions de phosphate avant et après adsorption des acides gras étudiés. Les images AFM montrent des surfaces irrégulières avec des rugosités significatives indiquant l'adsorption des acides gras étudiés.

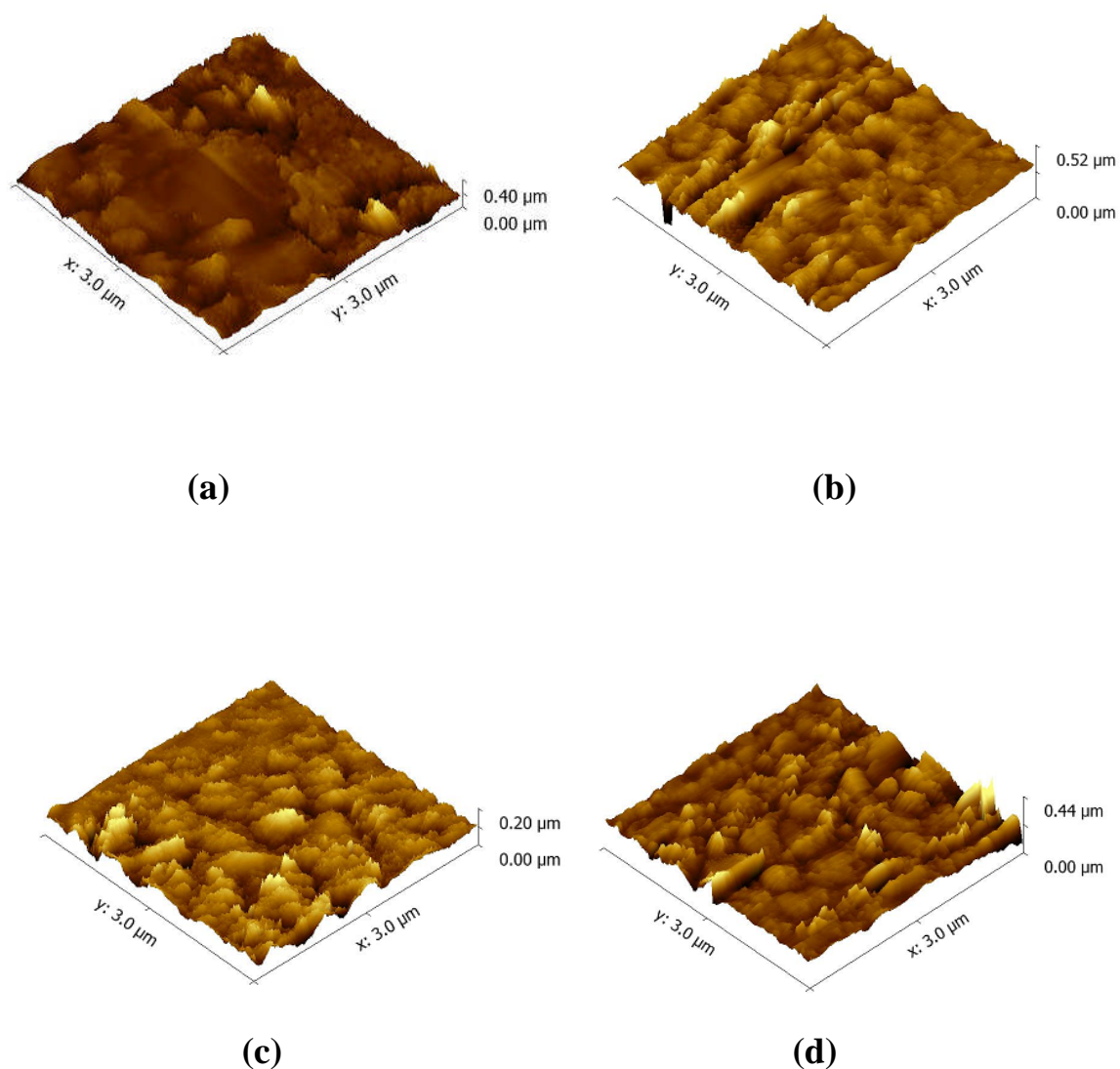


Figure IV.7 : Microtopographies en trois dimensions (3D) de phosphate avant et après adsorption des acides gras étudiés.

IV-1-3- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur le quartz

IV-1-3-1- Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres de transmission infrarouge du quartz et du quartz traité par les acides gras C₁₀, C₁₁ et C₁₈ à pH = 4,8-5,2 et concentration = 500 mg / L sont montrés sur la Figure IV.8.

Sur les spectres IR de quartz traité par les acides gras on ne remarque aucune adsorption de ces derniers et les spectres de quartz et quartz traité sont identiques.

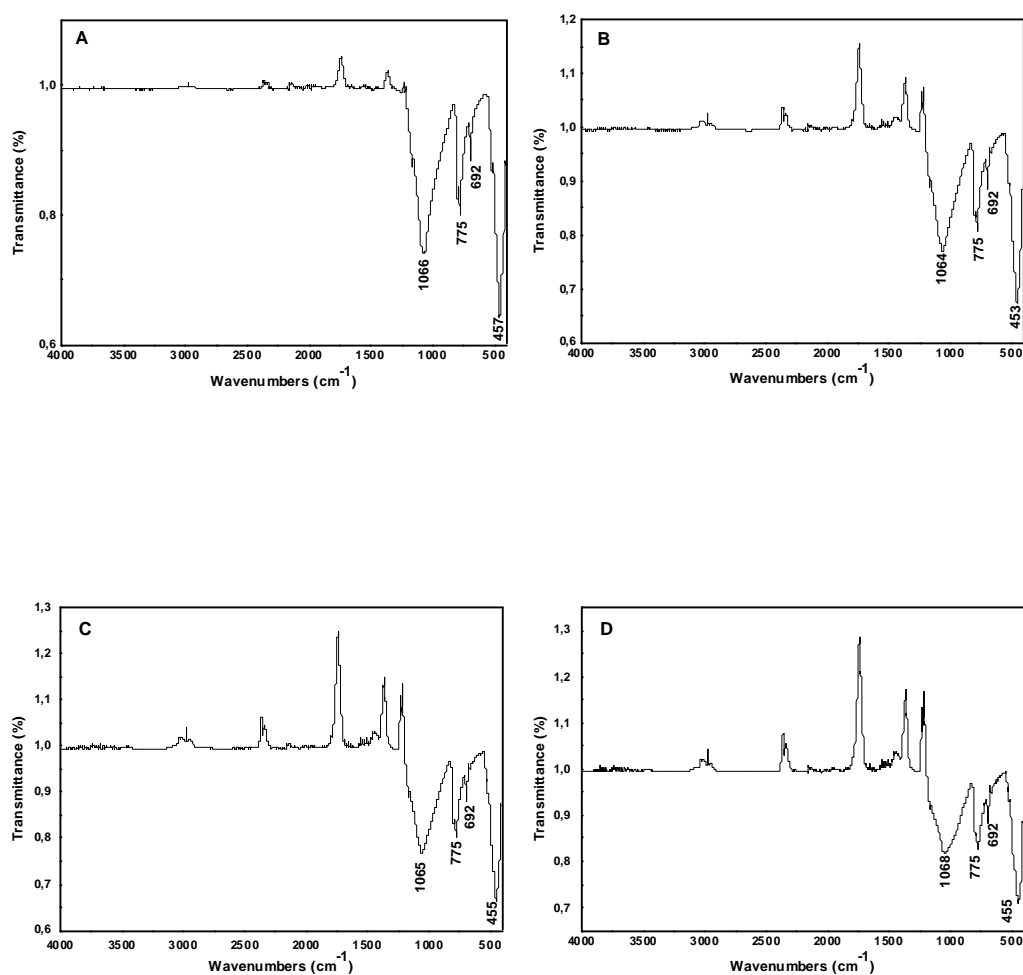


Figure IV.8 : Spectre IR de quartz avant (A) et après adsorption par C₁₀ (B), C₁₁ (C) et C₁₈ (D) dans l'intervalle 4000-400 cm⁻¹.

IV-1-3-2- Analyse par diffraction des rayons x (DRX)

Les diagrammes DRX du quartz avant et après l'adsorption avec C₁₈, C₁₁ et C₁₀ sont montrés sur la *figure IV.9*. Le pic intense et le pic faible autour de 26 et 20 degrés associés au quartz sont observés dans tous les modèles. On ne remarque aucune adsorption des acides gras étudiés sur le quartz. Ces résultats confirment les résultats de spectroscopie FTIR.

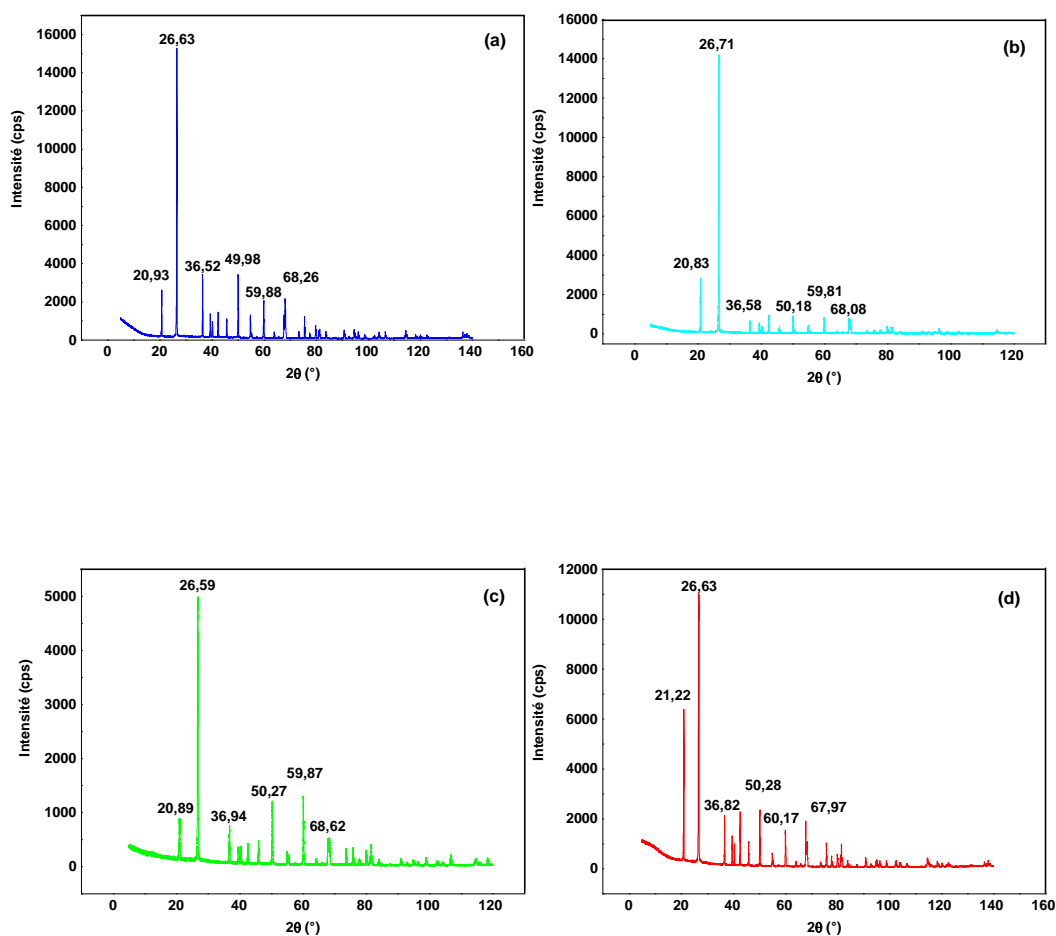


Figure IV.9 : Les diagrammes DRX du quartz avant (a) et après l'adsorption avec C₁₈ (b), C₁₁ (c) et C₁₀ (d).

IV-2- Étude quantitative de l'adsorption des acides gras sur les minéraux étudiés

Les mesures d'analyse quantitative jouent un rôle vital dans de nombreux domaines de recherche en chimie, en biochimie, en biologie, en géologie et dans autres sciences. L'analyse quantitative a nécessité l'utilisation d'un spectrophotomètre qui mesure les absorbances.

Les spectres ultra-violet et visible ont été enregistrés sur un appareil SPECORD 200 PLUS dans un domaine spectral de 190 à 400 nm. Les cellules utilisées étaient des cellules en quartz de 10 mm d'épaisseur.

IV-2-1- Étude quantitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite, phosphate et quartz

Les valeurs de l'absorbance et la courbe d'étalonnage de l'acide oléique citées dans le *tableau IV.1* et la *figure IV.10* respectivement.

Tableau IV.1 : Valeurs de l'absorbance de l'acide oléique

Concentration (mg/l)	100	150	200	250	300
Absorbance	3.515	3.532	3.550	3.571	3.589

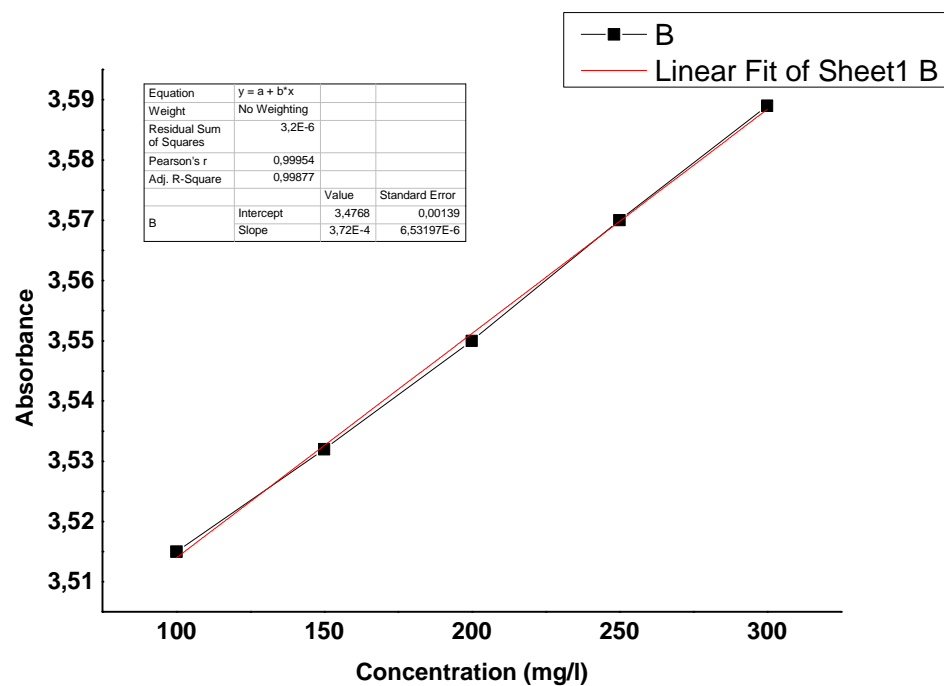


Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage de l'acide oléique

L'étude quantitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite, phosphate et quartz on a pu obtenir les valeurs des quantités adsorbées citées dans le *tableau IV.2*.

Tableau IV.2 : Valeurs des quantités adsorbées de l'acide oléique après traitement de la calcite, phosphate et quartz

Concentration (mg/l)	Quantité adsorbée (mg/g)		
	Calcite	Phosphate	Quartz
100	2,2	1,4	0,61
150	4,11	3,45	0,63
200	5,2	4,3	0,66
250	8,05	7,02	0,77
300	9,46	8,35	0,82

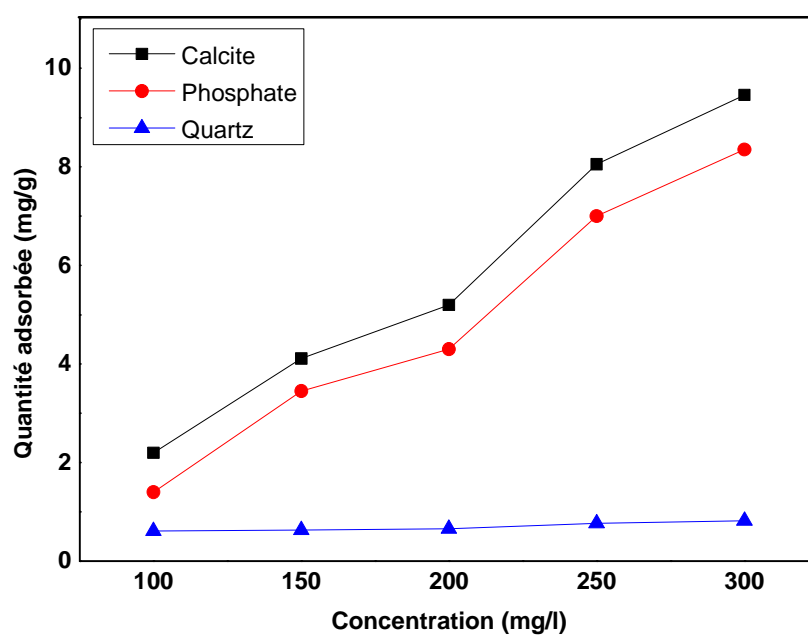


Figure IV.11 : Adsorption de l'acide oléique sur la calcite, phosphate et quartz.

IV-2-2- Etude quantitative de l'adsorption de l'acide 10-undécénoïque sur la calcite, phosphate et quartz

Les valeurs de l'absorbance et la courbe d'étalonnage de l'acide 10-undécénoïque citées dans le *tableau IV.3* et la *figure IV.12* respectivement.

Tableau IV.3 : Valeurs de l'absorbance de l'acide 10-undécénoïque

Concentration (mg/l)	100	150	200	250	300
Absorbance	3.206	3.248	3.290	3.331	3.374

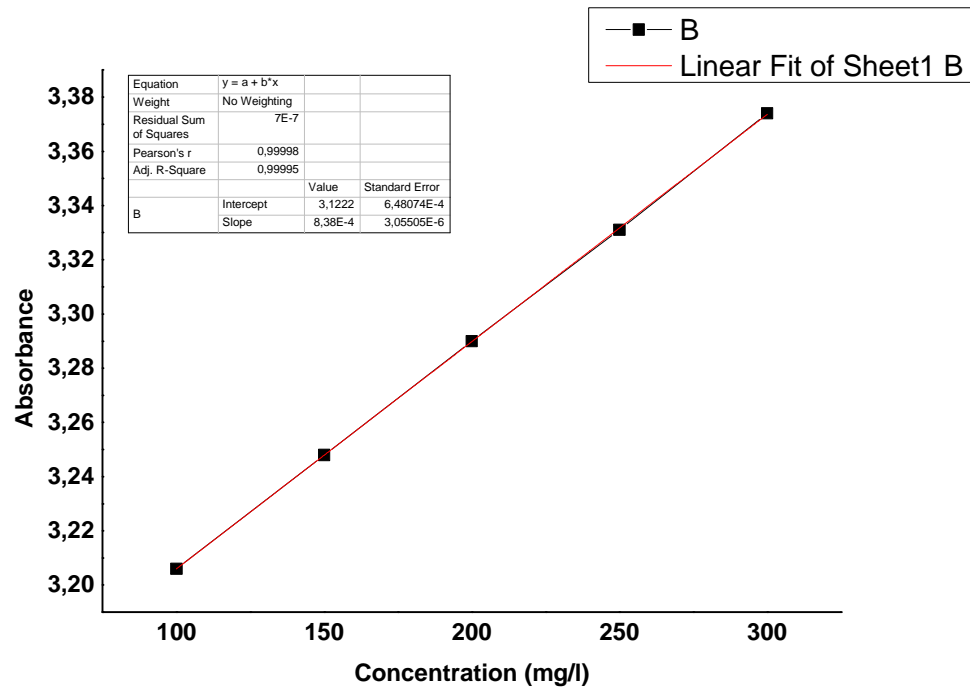


Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage de l'acide 10-undécénoïque

L'étude quantitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite, phosphate et quartz on a pu obtenir les valeurs des quantités adsorbées citées dans le *tableau IV.4*.

Tableau IV.4 : Valeurs des quantités adsorbées de l'acide 10-undécénoïque après traitement de la calcite, phosphate et quartz

Concentration (mg/l)	Quantité adsorbée (mg/g)		
	Calcite	Phosphate	Quartz
100	2,35	1,81	0,52
150	3,85	3,02	0,55
200	5,75	4,42	0,65
250	7,5	5,7	0,77
300	10,5	8,5	0,8

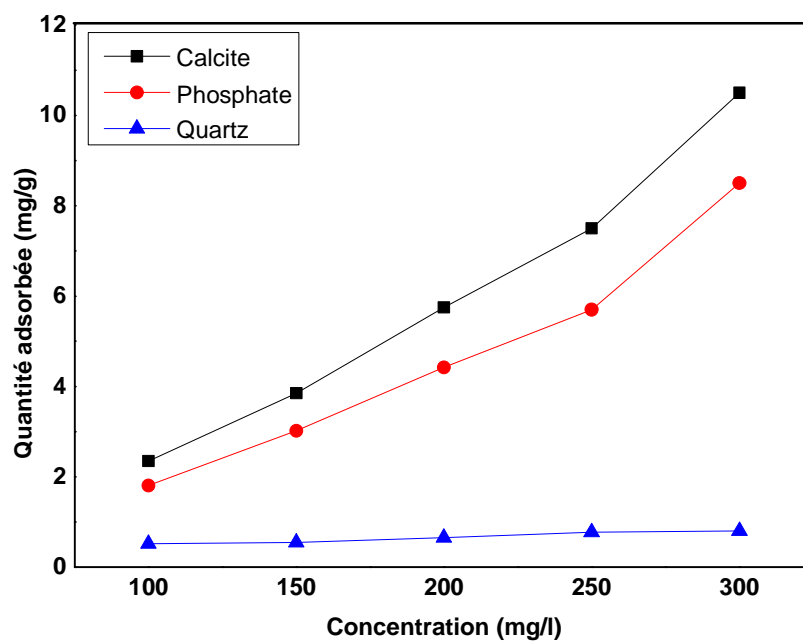


Figure IV.13 : Adsorption de l'acide 10-undécénoïque sur la calcite, phosphate et quartz.

IV-2-3- Etude quantitative de l'adsorption de l'acide 9-décénoïque sur la calcite, phosphate et quartz

Les valeurs de l'absorbance et la courbe d'étalonnage de l'acide 9-décénoïque citées dans le *tableau IV.5* et la *figure IV.14* respectivement.

Tableau IV.5 : Valeurs de l'absorbance de l'acide 9-décénoïque

Concentration (mg/l)	100	150	200	250	300
Absorbance	3.390	3.414	3.435	3.458	3.48

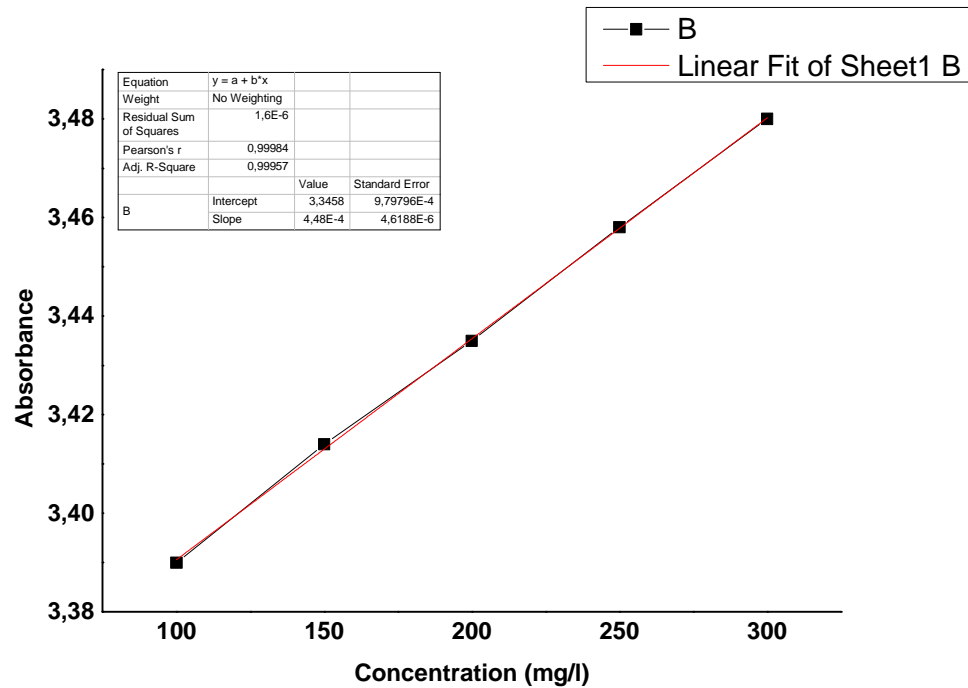


Figure IV.14 : Courbe d'étalonnage de l'acide 9-décénoïque

L'étude quantitative de l'adsorption de l'acide 9-décénoïque sur la calcite, phosphate et quartz on a pu obtenir les valeurs des quantités adsorbées citées dans le *tableau IV.6*.

Tableau IV.6 : Valeurs des quantités adsorbées de l'acide 9-décénoïque après traitement de la calcite, phosphate et quartz.

Concentration (mg/l)	Quantité adsorbée (mg/g)		
	Calcite	Phosphate	Quartz
100	1,828	1,137	0,45
150	3,29	2,4	0,55
200	5,45	4,4	0,56
250	8,29	6,2	0,6
300	9,35	7,05	0,62

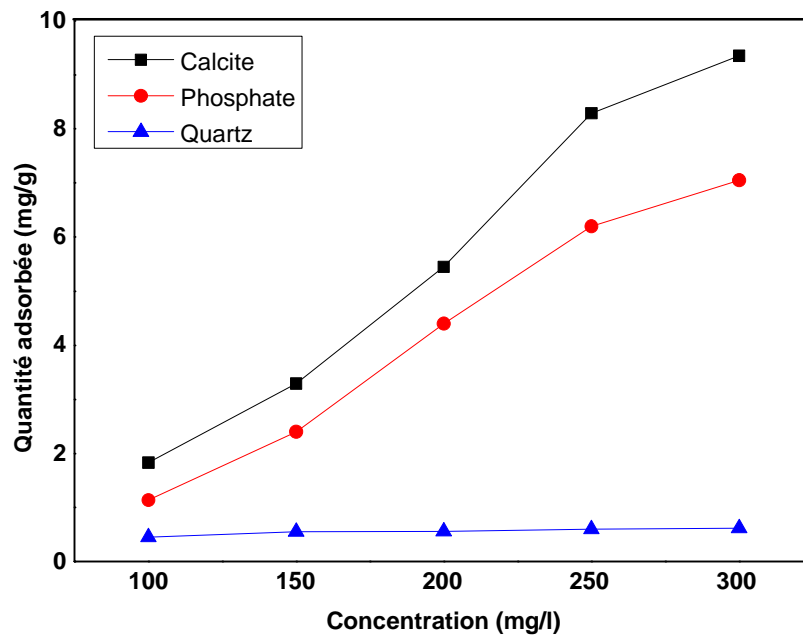


Figure IV.15 : Adsorption de l'acide 9-décénoïque sur la calcite, phosphate et quartz.

En analysant les résultats de l'analyse quantitative de l'adsorption des acides gras étudiés, on remarque que les quantités adsorbées augmentent avec l'augmentation du nombre de carbones dans le radical de la chaîne hydrocarbonée. L'acide oléique présente une quantité adsorbée sur les minéraux étudiés supérieure aux autres acides gras. Par contre, l'acide 9-décénoïque présente une quantité adsorbée inférieure. On peut confirmer aussi que l'adsorption des acides gras étudiés (acide oléique, 10-undécénoïque et 9-décénoïque) sur la calcite est supérieure à celle du phosphate. La quantité adsorbée de quartz pour les trois différents acides gras est négligeable par rapport à la calcite et phosphate.

A partir de ces données on peut envisager un schéma de séparation des minéraux par flottation, prévoyant en première lieu la séparation de la calcite et en deuxième du phosphate et du quartz.

Ces résultats sont en parfaite concordance avec les résultats d'étude qualitative par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et microscopie à force atomique. L'adsorption des acides gras est quantitativement supérieure à celle sur le quartz, ce qui confirme la possibilité de séparation de la calcite du quartz par un procédé basé sur la

différence en hydrophobicité des minéraux étudiés. Cette hydrophobicité est favorisée par l'utilisation préférée des acides gras qui jouent le rôle de collecteurs. Le procédé utilisé est la flottation qui fait intervenir ces collecteurs dans des conditions de pH et concentration bien définies. Tous les acides gras ont la fonction carboxyle, ce qui est fréquemment invoqué comme moyen par lequel les acides organiques s'attachent aux surfaces minérales carbonatées.

Les résultats obtenus peuvent servir au calcul de la consommation des réactifs dans les procédés de flottation à l'échelle de laboratoire et établir une estimation technico-économique de l'utilisation de ces réactifs à l'échelle industrielle.

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées à savoir la spectroscopie de vibration infrarouge, la diffraction des rayons X sur poudre, la microscopie à force atomique et l'ultra-violet et visible. L'utilisation de ces méthodes pour l'étude de l'adsorption des acides gras (C_{10} , C_{11} et C_{18}) sur les surfaces minérales de calcite, phosphate et quartz revêt une grande importance.

Selon l'étude de l'adsorption des acides gras (C_{10} , C_{11} et C_{18}) sur les surfaces minérales de calcite, phosphate et quartz, on peut confirmer que ces composés peuvent intervenir dans les procédés de flottation comme collecteurs. Ainsi qu'on peut confirmer que l'adsorption des acides gras sur la calcite est supérieure à celle du phosphate, et celle du phosphate est supérieure à celle de quartz. Tous les acides gras ont la fonction carboxyle, ce qui est fréquemment invoqué comme moyen par lequel les acides organiques s'attachent aux surfaces minérales carbonatées. Cependant, nous avons constaté que les acides gras supérieurs à C_{10} adsorbent sur les surfaces minérales carbonatées et que la longueur de chaîne alkyle est la principale variable influençant l'affinité d'adsorption.

Les acides gras peuvent être introduits dans les procédés de flottation en qualité de collecteurs pour l'élimination et la séparation des carbonates présents dans les minerais de phosphate et peuvent même être introduits dans la séparation d'autres minéraux. Ils peuvent également jouer un grand rôle dans le traitement des eaux par flottation.

Les acides gras trouvent une large application, dans la séparation des minéraux utiles de leur gangue, surtout dans la concentration et l'enrichissement des minerais de phosphate tel que le minerai de phosphates des gisements de Djebel Onk localisés dans la région de Tebessa. Ces phosphates sont difficilement lavables par d'autres méthodes. Seule la flottation est le procédé approprié à ce type de minerai.

L'étude de l'adsorption des acides gras C_{10} , C_{11} et C_{18} menée au niveau de laboratoire nous a permis de mettre en évidence, la possibilité d'introduction de ces derniers dans les circuits du procédé de flottation. L'adjonction des acides gras en qualité de collecteurs est soumise à une étude détaillée dans différents conditions de pH et concentration.

L'étude qualitative est réalisée par spectroscopie infrarouge, microscopie à force atomique et diffraction des rayons X.

Les résultats sont concordants et montrent une nette adsorption. Pour la calcite on constate une chimisorption accompagnée d'une physisorption, par contre pour le phosphate elle est insignifiante. L'adsorption des acides gras sur le quartz est pratiquement nulle. Dans ce cas, en se basant sur l'étude qualitative, on a procédé à une étude quantitative où l'on a constaté une large différence en quantités adsorbées des acides gras étudiés. Cette différence est en faveur de leur séparation par flottation dans les conditions étudiées.

RESUMES

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption des acides gras sur le minerai de phosphate et les principaux minéraux rentrant dans sa composition comme la calcite et le quartz. Nous avons utilisé plusieurs techniques pour étudier l'adsorption de ces acides, notamment: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique, et la spectrophotométrie ultraviolet et visible.

L'adsorption de ces acides a été étudiée de deux manières: étude qualitative et étude quantitative.

Cette étude a montré que la calcite adsorbe plus que le phosphate et le quartz. L'adsorption est réalisée en milieu faiblement acide à une concentration bien définie favorable à des examens spectroscopiques. Les formes d'adsorption sont en faveur d'une nette sélectivité de séparation des minéraux étudiés par flottation.

Mots-clés:

- ❖ Adsorption
- ❖ Acides gras
- ❖ Spectroscopie infrarouge
- ❖ diffraction des rayons X
- ❖ microscopie à force atomique
- ❖ spectrophotométrie ultraviolet et visible
- ❖ Phosphate
- ❖ Calcite
- ❖ Quartz

ABSTRACT

In this work, we studied the adsorption of fatty acids on the phosphate ore and the main minerals involved in its composition such as calcite and quartz. Several techniques have been used to study the adsorption of these acids, including: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy and Ultraviolet and Visible spectrophotometry.

The adsorption of these acids was studied in two ways: qualitative study and quantitative study.

This study showed that calcite adsorbs more than phosphate and quartz. The adsorption is carried out in a weakly acid medium at a well-defined concentration favorable to spectroscopic examinations. The adsorption forms are in favor of a clear separation selectivity of the minerals studied by flotation.

Key words:

- ❖ Adsorption
- ❖ Fatty acids
- ❖ Infrared Spectroscopy
- ❖ X-ray Diffraction
- ❖ Atomic Force Microscopy
- ❖ Ultraviolet and Visible spectrophotometry
- ❖ Phosphate
- ❖ Calcite
- ❖ Quartz

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة إدمصاص الأحماض الدهنية على معدن الفوسفات والمكونات الداخلة في تركيبه كالكالسيت والكوارتز. استعملنا عدة تقنيات لدراسة امتزاز هذه الأحماض منها: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، جهاز حيود الأشعة السينية (DRX)، مجهر القوة الذرية (AFM)، مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV/V).

لقد تمت دراسة إدمصاص هذه الأحماض وفق طريقتين: دراسة نوعية ودراسة كمية.

لقد بينت هذه الدراسة أنّ الكالسيت يدمص أكثر من الفوسفات والكوارتز، ويتم الامتزاز في وسط حمضي ضعيف وفي تراكيز محددة جيدا مواتية للدراسة الطيفية. تظهر نماذج الامتزاز انتقائية واضحة لفصل المعادن المدروسة ويمكن إدراجها كمتفاعلات في عملية الطفو لفصل المعادن المدروسة أو أخرى.

الكلمات المفتاحية:

- الامتزاز
- الأحماض الدهنية
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء
- جهاز حيود الأشعة السينية
- مجهر القوة الذرية
- مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
- الفوسفات
- الكالسيت
- الكوارتز

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] Robert Pugh, Per Stenius, Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector, *International Journal of Mineral Processing*, 15 (1985) 193--218.
- [2] J.S. HU, M. Misra, J.D. Miller, characterization of adsorbed oleate species at the fluorite surface by ftir spectroscopy, *International Journal of Mineral Processing*, 18 (1986) 73--84.
- [3] K. Hanumantha Rao, Britt-marie. A, Forssberg. E, Flotation of Phosphatic Material Containing Carbonatic Gangue Using Sodium Oleate as Collector and Sodium Silicate as Modifier, *International Journal of Mineral Processing*, 26 (1989) 123-140.
- [4] K. Chennakesavulu a, G. Bhaskar Raju a, S. Prabhakar a, C. Madhavan Nair b, K.V.G.K. Murthy b, Adsorption of oleate on fluorite surface as revealed by atomic force microscopy, *Int. J. Miner. Process.* 90 (2009) 101–104.
- [5] C.A. Young a, J.D. Miller, Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: an FT-NIRrIRS study and review, *Int. J. Miner. Process.* 58 (2000), 331–350.
- [6] Guesnet P, Alessandri JM, Astorg P, Pifferi F, Laviolle M. Les rôles physiologiques majeurs exercés par les acides gras polyinsaturés (AGPI), *OCL*, 12(5) : 333-43, 2005.
- [7] Corinne, S. D., Étude de l'impact de combinaisons d'acides gras et de l'insuline sur la fonctionnalité des cellules musculaires lisses vasculaires, Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2012.
- [8] Voet D, Voet JG. Classification des lipides. *Biochimie*. 2^e éd. Paris, Bruxelles: De Boeck université; 1998. p. 278-84.
- [9] Lehninger, A. L. Lipids, lipoproteins, and membranes In *Biochemistry*. Second edition. Worth Publishers: New York, 1975, 279-308.
- [10] Sonntag, N. O. V., Structure and composition of fats and oils. In: Swern D. (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products*, volume 1. Fourth edition. Wiley-Interscience: New-York, 1979a, 1-98.
- [11] Duyff, R. L., Chapter 3: Fat Facts. *American Dietetic Association Complete Food and Nutrition Guide*. 3e éd: John Wiley & Sons, Inc.; 2011.
- [12] Hennebelle, M. Acides gras polyinsaturés n-3 (AGPI n-3) et prévention des dommages cérébraux induits par un stress chronique : Approche in vivo chez le rat et in vitro sur la lignée de neuroblastomes humains SH_SY5Y et sur culture primaire d'astrocytes, Thèse de doctorat, université Paris-Sud 11, 2012.
- [13] Gunstone, F.D. Fatty acid structure. In F.D. Gunstone, J.L. Harwood and F.B. Padley, eds. *The Lipid Handbook*, pp. 1-19. Second Edition, Chapman and Hall, London, UK, 1999.
- [14] White, P. J.. Fatty acids in oilseeds (vegetable oils). In Chow, K.C. ed. *Fatty Acids in Foods and their Health Implications*, pp. 227-262. CRC Press, New York, NY, 2008.

- [15] Wood, J. D., Enser, M., Richardson, R.I. & Whittington, F.M. Fatty acids in meat and meat products. In Chow, C.K., ed. *Fatty Acids in Foods and their Health Implications* pp. 87-107. CRC Press, London, UK, **2008**.
- [16] Ackman, R.G. Fatty acids in fish and shellfish. In Chow, C.K., ed., *Fatty Acids in Foods and Their Health Implications*, pp. 155-185. CRC Press, London, UK, **2008a**.
- [17] Legrand, P., Les acides gras : structure, fonction, apports nutritionnels conseillés, *Cahier Nutri Diététique*, 42(HS1) :7-12.
- [18] International Union Of Pure And Applied Chemistry And International Union Of Biochemistry Commission On Biochemical Nomenclature. The nomenclature of lipids. *J. Lipid Res.*, **1978**, 19, 114-129.
- [19] Kramer, J. K et al., Rumenic acid: a proposed name for the major conjugated linoleic acid isomer found in natural products. *Lipids*, **1998**, 33, 835.
- [20] Jacques, P. B., Alain, R., *biochimie dynamique*, **1997**.
- [21] Formo, M. W. Physical properties of fats and fatty acids. In: Swern D. (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products*, volume 1. Fourth edition. Wiley-Interscience: New-York, **1979**, 177-232.
- [22] Sonntag, N. O. V., Structure and composition of fats and oils. In: Swern D. (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products*, volume 1. Fourth edition. Wiley-Interscience: New-York, **1979a**, 1-98.
- [23] Sonntag N. O. V., Reactions of fats and fatty acids. In: Swern D. (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products*, volume 1. Fourth edition. Wiley-Interscience : New- York, **1979b**, 99-175.
- [24] Dabrowski, A., Adsorption-its development and application for practical purposes, *Studies in Surface Sciences and Catalysis*, vol. 120, **1998**.
- [25] Haggin, J. H. S., *Chemistry*, 44 (4) (**1971**) 6.
- [26] Douglas, M. R., *Adsorption Kinetics: Theory, Applications and Recent Progress*, 4th pacific basin conference on adsorption science and technology, china, 22 – 26 may **2006**.
- [27] Degras, D. A., in: *Physics in Industry*, E.O'Mongain and C.O'Toole (eds.), Pergamon Press, Oxford, **1976**, 85.
- [28] King, C. J., *Separation Processes*, McGraw-Hill, New York, **1980**.
- [29] Keller, G. E., in: *Industrial Gas Separation*, T.E.Whyte, Jr., C.M.Yon and E.H.Eagener (eds.), ACS Symp.Ser., 223 (**1983**) 145.
- [30] Karger, B. L., Snyder, L. R., and Horvath, C., *An Introduction to Separation Science*, Wiley, New York, **1973**.
- [31] Yang, R.T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London, **1997**.
- [32] Kipling, J. J., *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press, London, **1965**.
- [33] Parfitt, G. D., and Rochester, C. H., (eds.), *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, Academic Press, London, **1983**.

- [34] Ottawil, R. H., Rochester, C. H. and Smith, A. L., (eds.). Adsorption from Solution, Academic Press, London, **1983**.
- [35] Sun, L. M., Francis, M., Adsorption - Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, **2005**.
- [36] Charrière, D., Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon; Thèse de doctorat, université de Toulouse, (**2009**), pp 48-50.
- [37] Motoyuki, S., Adsorption engineering, ELSEIVIER, **1990**.
- [38] London, F., Z.Physik, 63 (**1930**) 245.
- [39] London, F., Z.physik.Chem., (B) 11 (**1931**) 222.
- [40] Atkins, e. g. P. W., Physical Chemistry, 6th ed., Oxford University Press, Oxford, **1997**, Part 2.
- [41] Young, D. M., Crowell, A. D., Physical Adsorption of Gases, Butterworth & Co. Ltd., London, **1962**.
- [42] Rabih, S., Adsorption et désorption d'ions phosphate et nitrate par des matériaux mésoporeux à base de silice fonctionnalisés avec des groupements ammonium, thèse de doctorat, université La Val, Québec, **2008**, p 14-15.
- [43] Hellmut, G. K., Weitkamp, J., Adsorption and Diffusion, **2008**.
- [44] Oscik, J., Adsorption, Ellis Horwood, Chichester, PWN, Warsaw, **1982**.
- [45] Martin, R. L., Anal. Chem., 33, 347 (1961); 35, 116 (**1963**).
- [46] Duong, D. Do., Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Australia, **1998**.
- [47] Sing, K. S. W et al., Pure Appl. Chem. 57, 603, **1985**.
- [48] Gregg, S. J., and Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, **1982**.
- [49] Keltsev, N. V., Principles of Adsorption Technology (in Russian), WNT, Warsaw, **1980**.
- [50] Sun, L., Meunier, F., Baron, G., Techniques de l'ingénieur, J 2731, Paris, **2005**.
- [51] Vassilis, I., Stavros, G. P., Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier Press, pp 274, Athens **2006**.
- [52] Henri, F., Mécanique des fluides et des solides appliquée à la chimie, **2011**.
- [53] Blazy, P., Jdid, E-A., Flottation (Mécanismes et réactifs), Technique de l'ingénieur, J3350 (p. 1-22) traité Génie des Procédés, **2005**.
- [54] Sis, H., Chander, S., Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review, Minerals Engineering 16 (**2003**) 577-585.

- [55] Huppe, R., Évaluation, optimisation et comparaison des cellules et des colonnes de flottation afin de retirer des contaminants organiques de sédiments portuaires, Mémoire de Maître ès sciences (M.Sc.), université du Québec (INRS Géo-Ressources), **2001**.
- [56] Clifford, P., Lloyd, M., Zhang, P. Technology research improves phosphate economics. *Min. Eng.* 98, **1998**. 46–51.
- [57] Seth, V., Kumar, R., Arora, S.C.D., Biswas, A.K.. Disodium dodecyl phosphate as a collector in the calcite–apatite mineral system. *Trans. Inst. Min. Metall.* 84, C56–C58. **1975**.
- [58] Pinto, C. A. F., Yarar, B., Araujo, A. C.. Apatite flotation kinetics with conventional and new collectors, Preprint 91-80, SME Annual Meeting, Denver, Colorado, February 25–28, **1991**.
- [59] Assis, S. M., Montenegro, L. C. M., Peres, A.A.C. Utilization of hydroxamates in minerals froth flotation. *Minerals Eng.* 9 (1), **1996**, 103–114.
- [60] Miller, J. D., Wang, X., Li, M.. A new collector chemistry for phosphate flotation, Preprint 01-46, SME Annual Meeting, Denver, Colorado, February 26–28, **2001**.
- [61] Baudet, G., Save, M. Phosphoric esters as carbonate collectors in the flotation of sedimentary phosphate ores. In: Zhang, P., El- Shall, H., Wiegel, R. (Eds.), *Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice*, **1999**, pp. 163–185.
- [62] Snow, R. E. Beneficiation of Phosphate Ore, US Patent 4,144, 969, **1979**.
- [63] Shao, X., Jiang, C. L., Parekh, P. K. Enhanced flotation separation of phosphate and dolomite using a new amphoteric collector. *SME Min. Metall. Process.* 15 (2), **1998**, 11–14.
- [64] Clerici, C., Morandini, A. F., Mancini, A., Mancini, R. Flotation of phosphate rock with carbonate-quartz gangue. In: Jones, M.J., Oblatt, R. (Eds.), *Reagents in the Minerals Industry*. Institution of Mining and Metallurgy. **1984**, pp. 221–225.
- [65] Rao, K. H., Su, F., Forssberg, K. S. E. Flotation kinetics of apatite from magnetite. In: Zhang, P., El-Shall, H., Wiegel, R. (Eds.), *Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice*, **1999**, pp. 103–125.
- [66] Zhang, P., Yu, Y., Hanson, H., Snow, R. Fundamentals and practical implications of the role of polymers in separating silica from phosphate. In: Zhang, P., El-Shall, H., Wiegel, R. (Eds.), *Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice*, **1999**, pp. 41–52.
- [67] Dho, H., Iwasaki, I. Role of Sodium Silicate in Phosphate Flotation. Preprint 90-130, SME Annual Meeting, Littleton, Colorado, **1990**.
- [68] Zheng, X., Smith, R. W. Dolomite depressants in the flotation of apatite and collophane from dolomite. *Minerals Eng.* 10 (5), **1997**, 537– 545.
- [69] Qi, G. W., Parentich, A., Little, L. H., Warren, L. J. Selective flotation of apatite from iron oxides. *Int. J. Min. Process.* 34, **1992**, 83–102.
- [70] Hsieh, S.S., Lehr, J.R. Beneficiation of dolomitic Idaho phosphate rock by the TVA diphosphonic acid depressant process. *SME Min. Metall. Process.* 2(1), **1985**, 10–13.

- [71] Tanaka, Y., Katayama, N., Arai, S. Reagents in phosphate flotation. In: Somasundaran, P., Moudgil, B.M. (Eds.), *Reagents in Mineral Technology*. Marcel Dekker, New York, **1988**, pp. 645–661.
- [72] Anazia, I., Hanna, J. New flotation approach for carbonate phosphate separation. *Min. Metall. Process.* 4, **1987**, 196–202.
- [73] Clifford, P., Lloyd, M., Zhang, P. Technology research improves phosphate economics. *Min. Eng.* 98, **1998**, 46–51.
- [74] Cases, J. M. Villieras, F. Thermodynamic Model of Ionic and Non ionic Surfactant Adsorption. Abstraction on heterogenous Surfaces. American Chemical Society, **1992**, pp. 1251-1264.
- [75] Levitz, P., Van Damme, H. Keravis, D., Solid-Liquid interaction in porous media. Cases J.M. Technip Publisher, Paris, **1985**, p. 473.
- [76] Cases, J. M., Doerler, N., François, M., Influence of different types of fine grinding on structural and superficial properties of minerals. XVth Int. Miner. Proc. Cong. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam Forsberg (E.) Cannes 2-9 juin **1985**, pp. 1477-1487.
- [77] Fuerstenau, D. W., Raghavan, S., Some aspects of the Thermodynamics in Flotation. Fuerstenau M.C. AIME Publisher, New York, **1976**, p. 21.
- [78] Cases, J. M. et al., Adsorption of ionic and non ionic surfactants on mineral solids from aqueous solutions. In: *Advances in Mineral Processing*. Somasundaran P. SME Publisher Littleton. **1986**, pp. 171-188.
- [79] Hanna, H. S., Adsorption of Anionic Surfactants on Precipitated CaCO₃ and calcite. 4th Arab. Chem. Conference National Research Center Cairo, **1975**, 14.
- [80] Fuerstenau, M. C. Miller, J. D. The Role of the Hydrocarbon Chain in Anionic Flotation of Calcite. *Trans AIME* vol. 238 no 2 **1967**, pp. 153-160.
- [81] Somasundaran, P. Agar, G. E. Further Streaming Potential Studies on Apatite in Inorganic Electrolytes. *Trans SME/AIME* vol. 252 **1972**, pp. 348-352.
- [82] Taggart. *Handbook of mineral dressing*. New York Mc Graw-Hill, **1954**, 12 pp. 42-46.
- [83] Klassen, V. J. Mokrousev, V. A. *An introduction to the theory of flotation*. London Butterworths, **1973**.
- [84] Cases, J. M., Goujon, G., Smani, S. Adsorption of N. Alkylamine Chlorides on Heterogenous Surfaces. *Advances in Interfacial Phenomena of Particulate Solution/Gas Systems, Application to Flotation Research*. SOMASUNDARAN (P.) and GRIEVES (R.B.) AICHE Symposium Series vol. 71 no 150, **1975**, pp. 100-109.
- [85] Rehman., W. Bonfield, Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 8 (**1997**).

- [86] Durand, G., Beaudoux, J. L., Biochimie médicale: Marqueurs actuels et perspectives, **2011**.
- [87] Dalibart, M., Servant, L, Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, p2845.
- [88] Douglas Arvid Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, Principes d'analyse instrumentale, **2003**.
- [89] Rida Kamel, Synthèse, Caractérisation et Propriétés Catalytiques des Oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ (M = Sr et Ce), thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine, **2008**.
- [90] Karafistan, A et al., Space and time distributions of phosphate in the Mediterranean Sea. Deep-Sea Research I 49 (**2002**), 67-82.
- [91] Binning, G., Quate, C. F., Gerber, C., Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett., 56, 930-933 (**1986**).
- [92] Meyer, G., et Amer, N. « Novel approach to atomic force microscopy ». Appl. Phys. Lett., 53 (24), 2400-2402 (**1988**).
- [93] Rivoal, Jean-Claude, Frétigny, C., Microscopie à force atomique (AFM), Techniques de l'Ingénieur, r1394.
- [94] Di Benedetto, D., Breuil, Ph, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, p2795, Techniques de l'Ingénieur, **2007**.
- [95] Danielle, M. C., Huminicki., Frank C. Hawthorne, the Crystal Chemistry of the Phosphate Minerals, University of Manitoba, Canada, **2002**.
- [96] Belharouak, I., Vilas, G. Pol, Advances in Inorganic Phosphate Materials: Ceramic Transactions, Volume 233, **2012**.
- [97] Westman, A. E. R. Topics in Phosphorous Chemistry, vol. 9. (Wiley, New York, **1977**), pp. 239–253.
- [98] Arun, S. W., Chemically bonded phosphate ceramics, Elsevier, **2004**. pp 30-44.
- [99] Hughes, J. M. The Crystal Chemistry of Apatite, Geological Society of America, **2014**.
- [100] Naray, S. The structure of apatite. Z. Krist., 75, **1930**, 387-98.
- [101] Mehmel, M. Uber die strukture des apatits. Z. Krist., 75, **1930**, 323-31.
- [102] Hendricks, S. B., Jefferson, M. E., Mosley, V. M. The crystal structures of some natural and synthetic apatite-like substances. Z. Krist., 81, **1932**, 352-69.
- [103] Beevers, C. A., McIntyre, D. B. The atomic structure of fluorapatite and its relation to that of tooth and bone material. Min. Mag., 27, **1946**, 254-7.
- [104] Hayashi, S. Analysis of crystal structure of fluorapatite by nuclear magnetic resonance. J. Chem. Soc. Japan. 81, **1960**, 540-2.
- [105] Bechade, E. Nouveaux matériaux de structure apatite : Synthèse, structure et mécanismes de conduction ionique. Thèse de doctorat. Université de Limoges, France, **2008**, p.250.

- [106] Bertholus, M. Defranceschi, M. Les apatites des phosphates naturels. Techniques de l'Ingénieur AF 6610, **2004**.
- [107] Van Kauwenbergh, S. J. Fertilizer Mineral Resources of Africa, IFDC Publication R-16, IFDC – An International Center for Soil Fertility and Agricultural Development, Muscle Shoals, Alabama, **2006**, 435 p.
- [108] Kanazawa, T., Inorganic Phosphate Materials, (Kodansha/Elsevier, Tokyo/Oxford, **1989**), pp. 1–13.
- [109] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., vol. 10. (Wiley Interscience, New York, **1982**), p. 62.
- [110] Sis, H., Chander, S., Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review, Minerals Engineering 16 (**2003**) 577–585.
- [111] Savage, C. (Ed.). World Survey of Phosphate Deposits, British Sulphur Corporation Ltd., London, England, **1987**, p.274.
- [112] Arun S. Wagh , Chemically bonded phosphate ceramics, ELSEVIER, **2004**.
- [113] Bezzi, N., Gestion de la qualité et valorisation des minerais de Djebel Onk-Tébessa. Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Sétif, **2005**.
- [114] Abouzeid, A. Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview. Int. J. Miner. Process. 85 (**2008**) 59–84.
- [115] Sebti, S., Zahouily, M., Lazrek, H. B. Les phosphates: nouvelle famille de catalyseurs très performants. Covaphos II volume 4 (**2006**). Recherphos.
- [116] Masayuki, O. Specific physicochemical properties of apatite's and their application to biomaterials. Phosphorous Research Bulletin Vol. 20 (**2006**) pp. 25-32.
- [117] Masanobu, K., Chikara, O. Apatite formation on CaO, SiO₂-based glass-ceramics in a simulated body fluid. Phosphorus research bulletin vol. 20 (**2006**) pp. 101-110.
- [118] Sebsadji, S., Chouicha, K., Benaissa, A. La valorisation du phosphogypse dans le domaine des matériaux pour le bâtiment. Covaphos II Volume 4 (**2006**) Recherphos.
- [119] Kacimi, A. et al., Valorization of phosphogypsum by using it in cement manufactory. Covaphos volume 4 (**2006**) recherphos.
- [120] Leenaert, R. Valorisation des phosphogypses dans les matériaux de construction. Covaphos II Volume 4 (**2006**). Recherphos.
- [121] Nasri-Moussaoui, F. Étude comparative des minerais de phosphate naturels noir et beige de la région de Djebel Onk (Tébessa). Université Abderrahmane Mira- Bejaia, **2011**.
- [122] N. Bezzi, T. Aïfa a, S. Hamoudi, D. Merabet, Trace elements of Kef Es Sennoun natural Phosphate (Djebel Onk, Algeria) and how they affect the various Mineralurgic modes of treatment, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 25 – 29 August 2012, Prague, Czech Republic, Procedia Engineering 42 (**2012**) 1915 – 1927.

- [123] Merabet, D. et al. Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir du gisement de Djebel Onk (Tébessa) sur le procédé de traitement. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **2004**, 29 (5), pp. 69-85.
- [124] Park, N.-S.; Kim, M.-W.; Langford, S. C.; Dickinson, J. T. J. *Appl. Phys.* **1996**, 80, 2680.
- [125] Dove, P. M.; Hochella, M. F. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1993**, 57, 705.
- [126] Chakraborty, D.; Bhatia, S. K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 1995.
- [127] Beruto, D.; Giordani, M. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 2457.
- [128] Wayne, M. A. *Geology of carbonate reservoirs: The Identification, Description, and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks*, **2008**.
- [129] Bragg, W. L. The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proc. Roy. Soc. London*, A89, **1914**, 468-89.
- [130] Reeder, R. J. (Ed.). *Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy*, Vol. 11, Mineralogical Society of America, **1983**, p.394.
- [131] Hurlbut, C. and Klein, C. *Manual of Mineralogy*. 21st ed. John Wiley & Sons, New York, **1977**, p.681.
- [132] Brich, F., Schairer, J. F. Spicer, H. C. *Handbook of Physical Constants. Geol. Soc. Amer., Spec. Paper*, 36, **1942**, p. 325.
- [133] Graf, D. L., Lamar, J. E. Properties of calcium and magnesium carbonates and their bearing on some uses of carbonate rocks. *Econ. Geol.*, 50th anniv. Vol., 639-713, **1955**.
- [134] Alder, H. H., Kerr, P. F, *Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. Amer. Min.*, 48, **1963**, 124-37.
- [135] Chester, R., Elderfield, H. The application of infrared absorption spectroscopy to carbonate mineralogy. *Sedimentology*, 9, **1967**, 5-22.
- [136] White, W. B. The carbonate minerals. In *the infrared spectra of minerals*: Ed. V. C. Farmer, London (Min. Soc. Monograph 4), , **1974**, pp.227-84.
- [137] Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD, Grant-in-Aid (**1973**).
- [138] James, J. Z.; John, W. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, 52, 1667- 1678.
- [139] Jiuxin, J.; Ying, Z.; Xi, Y.; Xinyuan, H.; Xianxian, T.; Jianing, L. *Adv. Powder Technol.* **2014**, 25, 615-620.
- [140] Neagle, W.; Rochester, C. H. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 353-360.
- [141] Marko, U., Jasminka, K., Damir, K. J. *Coll. Interf. Sci.* **2009**, 329, 89-96.
- [142] Young, C. A.; Miller, J. D. *Int. J. Miner. Process.* **2000**, 58, 331-350.
- [143] Cases, J. M.; Jerzy, M.; Ella, M.; Laurent, J. M.; Frederic, V. C.R. *Geoscience* **2002**, 334, 675-688.

- [144] Lahann, R.W.; Campbell, R. C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, 44, 629-634.
- [145] Somasundaran, P. J. *Coll. Interf. Sci.* **1969**, 31, 557-565.
- [146] Somasundaran, P.; Huang L. *Adv. Colloid Interfac.* **2000**, 88, 179-208.
- [147] Fenter, P.; Sturchio, N. C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 3145- 3152.
- [148] Smith, Heady, *Anal. Chem*, 27, 883 (**1955**).
- [149] Suzuki, M., Ogaki, T., Sato, K., *J. An. Oil Chem. Soc.*, 62, 1600 (**1985**).
- [150] Karoussi, O.; Lone, L. S.; Hassenkam, T.; Svane Stipp, S. L.; Hamouda, A. A. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2008**, 325, 107-114.
- [151] Hanna, H. S., and Somasundaran P., in "Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume" (M. C. Fuerstenau, Ed.), Vol. 1, pp. 197-272. AIME, New York, **1976**.
- [152] Finkelstein, N. P., *Trans. IMMSEct. C98*, 157 (**1989**).
- [153] Hanumantha, K et al. Mechanism of Oleate Interaction on Salt-Type Minerals: IV. Adsorption, Electrokinetic, and Diffuse Reflectance FT-IR Studies of Natural Fluorite in the Presence of Sodium Oleate, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 145, No. 2, September **1991**.
- [154] Antti, B. M., Forssberg, K. S. E. Pulp chemistry in industrial mineral flotation, studies of surface complex on calcite and apatite surfaces using FTIR spectroscopy. *Miner. Eng.* 2, **1989**. 217–227.
- [155] Mielczarski, J. A., Cases, J. M., Bouquet, E., Barres, O., Delon, J.F. Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution. 1. Adsorption and fourier transform infrared reflection studies. *Langmuir*. 9, **1993**, 2370–2382.
- [156] Rao KH, Cases JM, de Donato P, Forssberg KSE. Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals. 4. Adsorption, electrokinetic and diffuse reflectance FT-IR studies of natural fluorite in the presence of sodium oleate. *J Colloid Interface Sci* 145. (**1991a**), 314–329.
- [157] Rao, K. H., Forssberg, K. S. E. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation. *Miner. Eng.* 4, **1991**, 879–890.
- [158] Mkhonto, D., Ngoepe, P. E., Cooper, T. G., Leeuw, N. H. A computer modeling study of the interaction of organic adsorbates with fluorapatite surfaces. *Phy. Chem. Minerals* 33, **2006**, 314–331.