

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

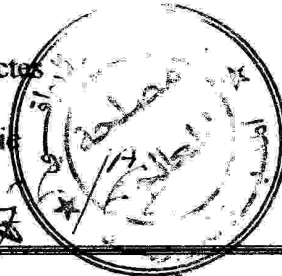
Centre Universitaire LARBI BEN M'HIDI
Oum El Bouaghi

Institut de sciences exactes

Département de chimie

N° de série:

1658 CHA13-17



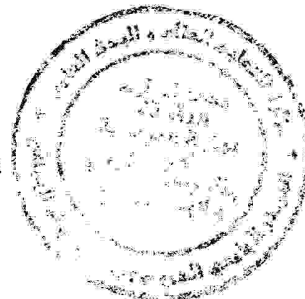
***Etude qualitative et quantitative de
l'adsorption des acides gras
fractions C₁₈ sur les surfaces
minérales de la
calcite et la dolomite***

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère

Spécialité : Minéralurgie

Option : Génie des procédés

Présenté par : M^{elle} BOUKEHIL Ghouzala

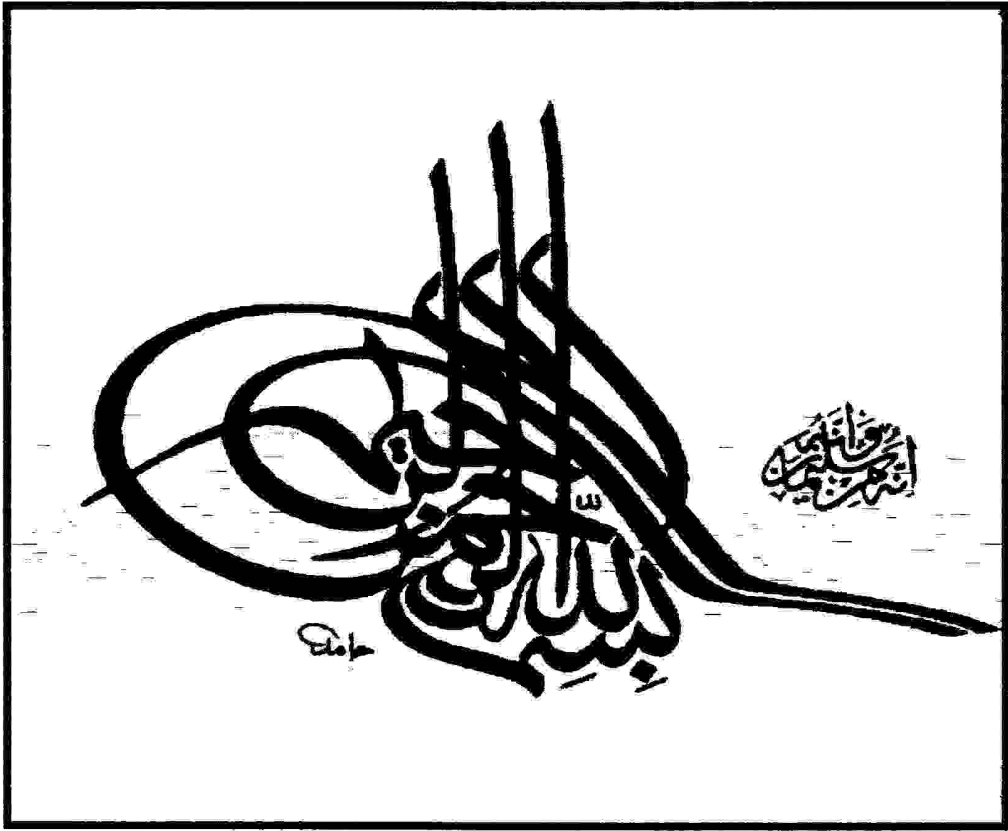


Jury

BOUHENGUEL Mustapha	Président	MC	C.U Oum El Bouaghi
ZOUCHOUNE Bachir	Rapporteur	MC	C.U Oum El Bouaghi
LAMARA Kaddour	Examineur	Pr	C.U Oum El Bouaghi
BOUCHEMMA Ahcene	Examineur	MC	C.U Oum El Bouaghi

Promotion 2001-2004

OGA
22



REMERCIEMENT

*Nous tenons à remercier avant tout notre Dieu le tout puissant.
Ce mémoire n'aurait pu être pris sans l'assentiment et l'appui constant de
maître de conférence Zouchoune.B et le professeur Laamara K, qui n'ont
cessé de nous conseiller avec une grande bienveillance, au cours de notre
travail*

*Nous adressons notre gratitude et notre chaleureux remerciement à
M.Bouhenguel maître de conférence au Centre Universitaire Oum El
Bouaghi pour ses conseils avisés et son aide précieuse qu'il nous a
apportés lors de ce mémoire.*

*Nous remercions aussi l'ensemble du jury pour avoir accepté de juger
ce travail. De même, nous remercions tous les enseignants de l'université
d'Oum El Boughi et les personnel du laboratoire de chimie Maameri
Lezhar, Salem Baghou, Ramoul Lahcène,.....*

المخلص

تعتبر عملية الطفو من بين العمليات الأكثر استعمالاً في الصناعات المعدنية لفصل الأجسام الصلبة معتمدة في ذلك على الاختلافات الموجودة بين سطوح هذه الأجسام المحلول المائي والغاز عموماً الهواء و لكي تكون هذه التقنية أكثر فعالية لا بد من توفر تفاعلات نوعية نذكر منها الجوامع.

في مذكرتنا هذه نتطرق إلى دراسة ادمصاص جامع من نوع حمض دسم الذي يحتوي لى ثمانية عشرة كربون على السطوح المعدنية للكاربونات (كالسيت و دولوميت) مستغلين في ذلك المطيافية تحت الحمراء و المطيافية فوق البنفسجية والمرئية.

يلعب هذا الجامع أي الحمض الدسم ذو الصيغة و المستخلص من الزيت الثابت لنبات الشمر دور جامع انيوني في عملية طفو الكاربونات الموجودة في معدن الفوسفات الذي يدخل في صناعة حمض الفسفور و الأسمدة.

الكلمات المفتاحية: حمض دسم، الكاربونات، الادمصاص، المطيافية.

ABSTRACT

The flotation is the best methods used in the mineralogic industry to separate solids. This technique is based of the difference between interfaces proprieties of solids, aqueous solution and gas generally air. This process necessitates the presence of specific reactive, known as collectors.

In our research work we are going to study the adsorption mechanism of one of the collectors known as fatty acids with C₁₈ fraction on the surface of carbonates (calcite, dolomite) with using infra-red of spectroscopy and spectrophotometer UV-visible.

The fatty acid with C₁₈ fraction extract by fixed-oil of Fennel plant plays the role of an anionic collector in the flotation of carbonates present in the phosphate mineral. This later enter in the making of phosphoric acids and angrais.

The key word: fatty acid, carbonates, adsorption, spectroscopy.

Sommaire

Introduction.....	01
-------------------	----

Chapitre I: la théorie de flottation

I.1. Historique.....	03
I.2. Les minéraux.....	03
I.2.1. Propriétés physiques et chimiques des minéraux.....	03
I.2.2. Classification des minéraux.....	05
I.3. Théorie de flottation.....	06
I.3.1. Définition de la flottation.....	06
I.3.2. Principe de la flottation.....	06
I.3.3. Granulométrie.....	06
I.4. Phénomène de l'adsorption.....	06
I.4.1. Adsorption.....	08
I.4.1.1. Thermodynamique de l'adsorption.....	08
I.4.1.2. Interfaces.....	09
I.4.1.3. Méthodes spectroscopiques utilisées dans l'adsorption.....	13
I.4.1.3.1. Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	13
I.4.1.3.2. Spectroscopie infrarouge.....	15
I.5. Désorption.....	17
I.6. Réactifs de flottation.....	17
I.6.1. Collecteurs.....	17
I.6.2. Agent modifiant pH.....	19
I.6.3. Activants et déprimants.....	19
I.6.4. Moussants.....	20
I.7. Principaux minéraux pouvant séparés par flottation.....	21
I.8. Flottation des minéraux de type sels.....	22
I.8.1. Carbonates.....	22
I.8.2. Surfactants utilisés.....	29
I.8.3. Adsorption des collecteurs des minéraux de type sels.....	30

Chapitre II: corps gras

II.1. Historique.....	32
II.2. L'origine des matière grasses.....	32
II.3. Définition des matières grasses.....	32
II.3.1. Acides gras saturés.....	33
II.3.2. Acides gras monoinsaturés.....	33
II.3.3. Acides gras polyinsaturés.....	33
II.4. Propriétés des corps gras.....	34
II.4.1. Propriétés physiques.....	34
II.4.2. Propriétés chimiques.....	35
II.5. Principaux corps gras.....	36
II.6. Exemples des acides gras.....	36
II.7. Méthodes d'isolement et de purification des corps gras.....	37
II.8. Qualités spécifiques des corps gras.....	37
Rappel Botanique.....	38
Chapitre III: Résultats et discussions	
III.1. L'isolement de l'huile fixe de fenouil.....	41
III.2. Séparation et identification des principaux constituants de l'huile fixe.....	41
III.3. Préparation du sel d'acide gras.....	47
III.4. Etude qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C ₁₈ sur les surfaces de la calcite et la dolomite.....	48
III.4.1. Détermination de l'adsorption de l'acide gras fraction C ₁₈ sur les surfaces de la calcite.....	48
III.4.2. Détermination de l'adsorption de l'acide gras fraction C ₁₈ sur les surfaces de la dolomite.....	50
III.4.3. Comparaison entre l'étude qualitative de l'adsorption des acides gras fraction C ₁₈ sur la calcite et la dolomite.....	51
III.5. Etude quantitative de l'adsorption de l'adsorption des acides gras fraction C ₁₈ sur les surfaces de la calcite et la dolomite.....	52
Conclusion.....	58
Bibliographie	

Introduction

Les métaux sont présents en teneur faible dans l'écorce terrestre sous la forme des minerais les contenant à l'état de combinaison chimique telles qu'oxydes, sulfures, carbonates et sulfates, etc. Après son extraction minière, le minerai, après concassage et broyage, est enrichi par différentes techniques, parmi elles on peut citer la flottation. Cette méthode est la plus employée de celles des séparation solide -solide, elle est basée sur la différence des propriétés physico-chimique des interfaces solides, solution aqueuse et un gaz. Leur principe est de rendre hydrophobe (non mouillable par l'eau) les particules à séparer par un ajout des réactifs spécifiques comme les collecteurs.

Le but de notre travail est l'étude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un collecteur de type anionique sur les surfaces minérales en utilisant la spectroscopie IR et spectrophotométrie UV- Visible pour la détermination de cette adsorption.

Le collecteur utilisé dans cette étude est un acide gras fraction C₁₈ extrait à partir des grains d'une plante connue sous le nom de Fenouil. La séparation et l'identification de ce collecteur anionique (acide gras) a été faite par la chromatographie sur colonne et des méthodes spectroscopiques IR et RMN. Ce type de collecteur à base organique est efficace dans la flottation des carbonates (calcite et dolomite) en milieu acide ou faiblement acide.

Chapitre I

Théorie de flottation

I.1. Historique :

A la fin du 19^{ème} siècle, la découverte de gisements métalliques à minéralisations fines et dispersés a rendu les méthodes d'enrichissement basées sur l'exploitation des propriétés massiques des minéraux difficilement applicables. C'est ainsi que la flottation, qui fait appel aux propriétés superficielles des phases minérales en milieu aqueux, est apparue comme un procédé miracle, capable de fournir des concentrés marchands pour métallurgie et d'autres industries à partir de tonnages de plus en plus importants de minerais.

Historiquement, trois grandes périodes ont marqué le développement de ce procédé, liées à la mise sur le marché industriel de grandes quantités de réactifs, appelés collecteurs, qui confèrent l'hydrophobicité nécessaire aux surfaces minérales. Dans un premier temps, pour flotter les sulfures on fit appel aux acides gras naturels, dont les consommations étaient élevées. Dans un deuxième temps, vers les années 1920-1930, on synthétisa des collecteurs de type dithiocarbonates et dithiophosphates, ayant une grande affinité pour les sulfures conduisant à de faibles consommations. Enfin, arrivèrent sur le marché, dans un troisième temps, d'autres collecteurs de synthèse tels que les amines, les alkylsulfonates, permettant de flotter des oxydes et des sels.

Dès le début, la sélectivité a été un des principaux moteurs de flottation, qui a nécessité de bons nombres de travaux scientifiques et techniques, depuis la compréhension des phénomènes de surface jusqu'à la recherche de réactifs modulant l'action des collecteurs, ou la découverte de réactifs nouveaux. C'est ainsi que, plus récemment, sont apparus les collecteurs chélatants, qui font l'objet d'études pour le traitement des gisements à minéralisations complexes.

En dehors de l'industrie minière, le procédé de flottation s'est développé dans d'autres applications dont la principale est l'industrie papetière pour le désencrage des vieux papiers, et le traitement des eaux pour la séparation des huiles insolubles et des matières en suspension [1].

I.2. Les minéraux :

Les roches qui constituent la terre, la lune et les planètes sont constituées essentiellement de minéraux. Les minéraux sont des substances solides composées d'atomes disposés selon un ordre régulier. Cette disposition régulière des atomes caractérise l'état cristallin et signifie qu'il est possible d'exprimer la composition d'un composé minéral par une formule chimique [2].

I.2.1. Propriétés physiques et chimiques des minéraux :

Tout minéral possède des propriétés physiques et chimiques appropriées, qui permettent sa caractérisation. Ces propriétés constituent des critères de détermination assez simple dans l'ensemble à mettre en pratique et donc d'une grande utilité dans la reconnaissance des minéraux. Parmi ces propriétés, on peut définir des propriétés physiques comme: la dureté, le clivage, la couleur, la densité, etc. ..., ainsi que des propriétés chimiques [2].

■ Dureté :

La dureté d'un minéral est la résistance qu'il affiche contre la pénétration d'un autre corps ou la destruction mécanique de sa structure. Elle dépend donc de la cohésion des atomes, de leur taille et de leur densité de pénétration (distance entre chaque atome). Il existe deux types d'échelles de dureté:

- Les échelles absolues (Kg/cm²), par exemple l'échelle de Rosiwal.
- Les échelles relatives ou comparatives, la plus connue est l'échelle de Mohs. Cette échelle comporte dix degrés à des minéraux index de dureté 1 à 10, dans l'ordre de dureté croissante : Talc, Gypse, Calcite, Fluorine, Apatite, Orthose, Quartz, Topaze, Corindon et Diamant.

■ Cassure, Clivage :

La cassure doit être évaluée sur un individu cristallin sous l'effet d'un choc, l'individu a tendance à se casser selon une famille de plan parallèle de moindre résistance appelés: nouveaux plans de clivage. Il existe cinq types de clivage :

- **Excellent** : le minéral se clive en fines lamelles.
- **Très bon** : le minéral se clive en forme géométrique.
- **Bon** : les plans sont moins visibles et imparfaitement plat.
- **Imparfait** : les plans de séparations sont irréguliers.
- **Très imparfait** : il n'y a pas de plan de séparation mais une cassure irrégulière.

■ Morphologie :

- **1^{er} cas**: les minéraux se présentent souvent dans la nature sous forme de polyèdre qui permettent de retrouver la maille cristalline. La forme des cristaux est alors cubique, en prisme, aciculaire, fibreuse, en tablettes.

- **2^{ème} cas** : certains minéraux ne cristallisent pas : ils sont dits amorphe.

- **3^{ème} cas** : les minéraux peuvent être représentés par des individus cristallins de petites tailles ou de géométrie mal définie malgré une organisation atomique bien présente. On s'intéresse alors à la forme générale du minéral, c'est à dire à l'ensemble ou aux agrégats d'individus cristallins qui le composent.

■ Couleur :

Ce n'est pas un critère de détermination. On distingue quatre catégories des minéraux d'après leurs Couleurs :

- **Les minéraux incolores** : les rayons lumineux transverses sans absorption.

- **Les minéraux colorés** : la coloration est due à la présence des métaux dans la structure cristallines qui absorbent une partie de spectre lumineux.

- **Les minéraux à colorations empruntées** : la coloration est liée l'incorporation d'impuretés de défauts de la structure cristalline ou d'inclusion qui absorbent une de rayonnement (changement de couleur pour une même couleur).

- **Les minéraux apparemment colorés** :

Des effets colorés (irisation, scintillement, opalisation) se produisent dans le cristal par suite de réflexion ou réfraction sur les plans de clivage ou de fracture du minéral.

■ Couleur de trait (trace) :

La trace est obtenue en rayant le minéral sur une plaque de porcelaine. La rayure donne une poudre par contre les minéraux à couleurs empreintes donnent une poudre blanche ou très peut colorés.

■ Transparence :

C'est la propriété des minéraux de laisser passer la lumière. Il existe cinq degrés de transparence:

- **Transparent** : On peut lire à travers une couche épaisse.

- **Semi-transparent** : lecture non nette.

- **Translucide** : la lumière traverse le minéral même pour une épaisseur conséquente.

- **Transparent** : Non le minéral ne laisse pas passer la lumière sauf en couches très minces.

- **Opaque** : le minéral ne laisse jamais traverser la lumière (même en lame mince).

■ L'éclat :

L'éclat est la propriété des minéraux à réfléchir la lumière. Elle dépend de l'indice de réfraction, de l'absorption de la lumière et de la rugosité de la surface. On distingue sept types :

- **Métallique** : aspect métallisé des surfaces cristallines.
- **Adamantin** : très forte réfraction de la lumière, typique du diamant.
- **Vitreux** : caractéristique des minéraux transparents, aspect vitreux.
- **Gras** : aspect huile d'une surface, lié à l'inégalité de surface.
- **Nacre** : caractéristique des minéraux semi transparent.
- **Soyeux** : relatif aux minéraux fibreux.
- **Mat** : minéraux d'apparence terreuse.

■ Luminescence :

L'éclat est une propriété de réflexion de la lumière par les minéraux. Elle dépend d'indice de réfraction, de l'absorption de la lumière et de la rugosité de la surface. On distingue sept types :

- **Triboluminescence** : produite par un choc mécanique.
- **Thermoluminescence** : produite par un apport thermique.
- **Photoluminescence** : en réaction à un rayonnement :
 - **Fluorescence** : la luminescence ne dure que le temps d'exposition.
 - **Phosphorescence** : la luminescence dure après le temps d'exposition

■ Radioactivité :

Les minéraux qui contiennent de l'uranium, du thorium ou du radium émettent un rayonnement invisible : alpha, bêta ou gamma. On le mesure à l'aide d'un compteur Geiger Muller.

■ Propriétés chimiques :

Certains minéraux ne sont pas stables aux conditions de la température et de pression de la surface. D'autres présentent dans leur structure cristalline un pourcentage d'eau important qu'ils sont susceptibles de perdre lors de changement de paramètres physiques (températures, pression).

I.2.2. Classification des minéraux :

Les minéraux sont classés à partir d'observations macroscopiques à partir desquelles proviennent des caractéristiques morphologiques ou structurales. Il existe neuf classes des minéraux :

1. Les éléments.
2. Les sulfures.
3. Les halogénures.
4. Les oxydes et hydroxydes.
5. Les carbonates, nitrates et borates.
6. Les sulfates, chromates.
7. Les phosphates, arsénates et vanadates.
8. Les silicates.
9. Les minéraux organiques [1,2].

I.3. Théorie de flottation :

I.3.1. Définition de flottation :

La flottation est un procédé de traitement des minerais, c'est la principale technique de séparation physico-chimique utilisée actuellement dans l'industrie minière. Elle permet de séparer les éléments valorisables d'un minerai de leur gangue, en mettant à profit les différences existants entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence d'air, ce procédé a été appliqué à la séparation solide - liquide (flottation du précipité) et à l'extraction d'ions en solution (flottation ionique) [3].

I.3.2. Principe de la flottation :

Le principe de la flottation des minerais est le suivant:

Les particules solides sont mises en suspension par agitation dans l'eau après qu'un broyage en humide, plus ou moins poussée, et libéré de la gangue l'espèce minérale valorisable. Ce mélange solide - eau (ou pulpe) est conditionné avec un réactif chimique appelé collecteur (surfactant) dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minérale 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 comme 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 conditionnée est introduite dans des réacteurs munis d'agitateurs aérés (cellule de flottation) ou injecteurs d'air (colonne de flottation) ou électrode (électroflottation) générant des bulles d'aire et les dispersants. 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 charge en solide, appelée écume. La taille des bulles (et cela l'aire interfaciale liquide - air) et la durée de vie de la mousse sont modulés par l'addition d'un moussant. Le liquide est drainé par gravité à l'intérieur même de la mousse, laquelle est recueillée par débordement.

On peut donc définir plusieurs opérations élémentaires lors du processus de flottation :

- Conditionnement des surfaces des solides par des modificateurs de l'adsorption du collecteur.
- Adsorption du collecteur sur la surface d'un solide.
- Contact entre les particules solides et les bulles d'air.
- Transport de l'ensemble bulle- particule vers la surface de la pulpe.
- Formation et récupération de l'écume.

I.3.3. Granulométrie :

En préalable à son arrivée dans l'atelier de flottation, il faut qu'il soit broyé à une granulométrie suffisamment fine. En effet, il est nécessaire que les particules puissent d'une part être soulevées par des bulles d'air, donc être d'une taille généralement à 0.16 mm, et d'autre part qu'elles soient monominérale en majorité, c'est à dire que les grains du minerai valorisable soient le plus distincts possible des grains mixtes soit faible ou acceptable (on appelle maille de libération cette taille critique assignée à l'atelier de broyage) [3].

I.4. Phénomène d'adsorption :

Avant de décrire les divers aspects du phénomène d'adsorption, on doit rappeler qu'est ce qu'une interface? Et qu'elle est la définition d'une énergie superficielle?

J.W Gibbs l'a considérée comme une surface de division sans épaisseur, une surface mathématique, alors que J.D Vander Waals et H.Balker l'ont attribué une épaisseur faible mais finie.

E.A.Guggenheim a introduit le concept (de phase superficielle), traitant l'interface comme une phase plane sépare deux phases homogènes [3].

Donc une interface peut être définie de la façon la plus générale, comme étant la zone qui sépare deux milieux A et B. Ces milieux doivent différer par au moins par une des propriétés suivantes:

- Composition chimique.
- Nature des phases: solides, variétés cristallines, liquide, gaz.
- Orientation cristalline (grains).
- Ordonnement (ordre, désordre).
- Orientation du spin des électrons (domaines magnétiques).

❖ Energie superficielle :

Considérons par exemple deux phases, un liquide et un gaz, et mettons les en contact. On peut décrire le système comme étant la somme de trois régions: un liquide homogène, un gaz homogène, et une phase superficielle. Dans le concept de Guggenheim, on affecte aux phases superficielles les mêmes grandeurs extensives qu'aux phases volumiques mais avec un terme supplémentaire, ou γ est la tension superficielle de l'interface et A l'aire de la surface d'une quantité dA , il faut fournir un travail:

$$dU = \gamma dA$$

Appelé : énergie superficielle.

La tension superficielle γ correspond à une force qui s'exerce sur l'unité de longueur d'une ligne imaginaire découpant une surface, pour maintenir en contact les parties de la coupure. Cette force est tangente à la surface et perpendiculaire à la coupure. Elle s'exprime en Newton par mètre alors que l'énergie superficielle s'exprime en Joule par mètre carré [3].

❖ Facteurs influencent l'énergie superficielle :

a) Température :

De façon générale, une élévation de température augmente l'agitation thermique et diminue l'énergie de liaison intermoléculaire, donc elle baisse l'énergie superficielle. A la fusion, il y a une brusque diminution de cette énergie puis on arrive à une température critique pour laquelle l'énergie superficielle s'annule. Rappelons qu'au cours du chauffage de substance, même considéré comme très pures, certaines impuretés ou constituants peuvent venir se concentrer en surface. C'est le phénomène de ségrégation qui se produit aussi bien aux surfaces qu'aux interfaces dans les solides ou les liquides. La modification de composition chimique qui en résulte peut abaisser l'énergie superficielle de façon beaucoup plus importante que le simple effet de la température [3].

b) Orientation cristalline :

Nous avons vu que l'énergie superficielle dépendait du nombre de liaisons rompues autour d'un atome de surface. Ce nombre est évidemment fonction de l'arrangement cristallin. La variation de l'énergie superficielle en fonction de l'orientation cristalline est obtenue à partir de diagramme polaire de Wulff. L'anisotropie d'énergie superficielle est plus marquée pour les cristaux ioniques que pour les métaux et elle décroît par élévation de la température. Une conséquence de cette anisotropie d'énergie superficielle est le (facettage) de certaines surfaces métalliques. Une surface plane d'orientation quelconque peut se décomposer en une succession de plans d'indice plus simples et donc d'énergie superficielle plus faible [3].

c) Composition de la surface :

La thermodynamique montre qu'à l'équilibre d'adsorption d'atomes étrangers en surface qu'il y a toujours une diminution de l'énergie superficielle. Cette adsorption peut se produire par fixation des molécules provenant de l'atmosphère ou du milieu extérieur ou bien encore du cœur du matériau, on dit dans ce dernier cas qu'il y a ségrégation. L'adsorption peut se limiter chacune couche mono-moléculaire se poursuivre pour former un dépôt (métallisation d'une surface) ou un film mince de composé superficielle (oxydation des métaux). Les substances qui ont la propriété d'abaisser l'énergie superficielle d'un substrat par adsorption sont appelées des agents tensioactifs [3].

I.4.1. Adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz - solide, gaz - liquide, liquide - liquide, liquide - solide, solide - solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature d'intensité, qui sont responsables de la cohésion des phases condensés, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus, celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption. Les cristaux constituent des édifices suffisamment rigides et stables pour que, le plus souvent, les molécules adsorbées ne modifient pas leur structure en surface: on s'intéressera alors surtout aux propriétés des molécules à l'état adsorbé. Par contre la manifestation essentielle de l'adsorption à la surface des liquide et de modifier leurs tension superficielle. Bien que les phénomènes fondamentaux.

Soient les mêmes, l'adsorption se manifeste différemment sur les solides et sur les liquides; les méthodes d'études et les domaines d'application sont différents et justifient des traitements distincts [3, 4].

I.4.1.1. Thermodynamique de l'adsorption :

Pour caractériser les phénomènes d'adsorption, on exprime la quantité absorbée sous la forme de :

$$q = F(p,t)$$

Ou q peut être exprimée en mole/g ou en g/g. Si à une température fixée, on parle d'isotherme d'adsorption [4].

❖ Phénomènes d'adsorption :

Les phénomènes d'adsorption sont divisés en deux grandes familles, en fonction de la nature des liaisons entre les molécules d'adsorbat et le solide: la chimisorption et la physisorption [3,4].

- **Chimisorption :**

La chimisorption implique des transferts d'électrons et peut être considérée comme une réaction chimique dans un espace à deux dimensions. L'énergie de l'interaction entre les molécules est alors beaucoup plus forte, elle peut atteindre 650Kj /mole.

- **Physisorption :**

L'adsorption physique se manifeste dans le cas où les forces engendrées par la surface solide sont de nature physique (force de Van der Waals). Globalement, le phénomène d'adsorption physique

se traduit par une attraction entre les molécules d'adsorbat et les molécules constituant la surface de solide adsorbant. Des interactions entre les molécules adsorbées peuvent aussi se produire, surtout lorsque la couche moléculaire est assez dense. Cette couche de molécule pourra elle-même être en interaction avec les molécules non adsorbées. Une seconde couche adsorbée pourra se former, puis une troisième, etc....

La physisorption est donc un phénomène potentiellement multicouche. Une augmentation de la température entraîne une agitation moléculaire plus intense et par conséquent des molécules est favorisées. Par ailleurs, une baisse de pression partielle du corps à adsorber dans la phase externe (ou bien une baisse de concentration) favorise la désorption. La physisorption, est donc un phénomène qui a lieu des températures modérées et qui est parfaitement réversible, l'énergie de liaison est inférieure à 20Kj /mole.

I.4.1.2. Interfaces :

■ Interface solide –gaz :

La relation entre la quantité d'une substance adsorbée par un matériau adsorbant, une phase adsorbante et la pression en équilibre (ou la concentration) à une température constante est appelée : Un isotherme d'adsorption ,parmi ses isothermes en peut citer :

- Les isothermes réversibles de type I: sont concaves à l'axe (P/P^0) la quantité adsorber tend vers une limite quand (P/P^0) tend vers 1.Ces isothermes se rencontrent pour des solides microporeux une relativement faible surface externe, la valeur limite d'adsorption étant liée au volume microporeux plutôt qu'à la surface externe.
- Les isothermes réversibles de typeII : sont classiquement obtenues avec des solides non poreux ou macroporeux .Elles sont représentatives d'une adsorption multicouche ,le point B,point de départ de la partie linéaire du milieu de l'isotherme qui correspond au remplissage de la monocouche et au départ de l'adsorption multicouches [3].

Etudions plus particulièrement la région délimitant la séparation entre de phases homogènes: l'un solide, l'autre gazeuse [4].

■ Isotherme d'adsorption de Langmuir :

Cette hypothèse trouve ses racines dans les considérations cinétiques, et a été développée en 1918 en considérant que le système d'adsorption et un équilibre dynamique ou la vitesse de désorption égale à la vitesse d'adsorption (condensation).L'équation de Langmuir reste la Corrélation la plus utilisée dans les procédés de séparation par adsorption, car elle permet de représenter les isothermes de type 1 et 2. Les hypothèses sur lesquelles elles s'appuient sont les suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de site définis.
- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- Il n'y a pas d'interaction entre proches voisins.

L'équation de Langmuir exprime le taux de couverture en fonction de la pression et d'une constante, sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{BP}{BP + 1} = \frac{q}{q_{\max}}$$

En prenant en compte des considérations plus réaliste, de nombreuses modifications de cette equation ont été proposées. On peut citer par exemple l'équation de Langmuir –Freundlich, qui utilise le modèle de Langmuir en tenant compte d'une corrélation connue sous le nom d'isotherme de Freundlich [3,4].

$$\theta = \frac{BP^{1/n}}{1 + BP^{1/n}}$$

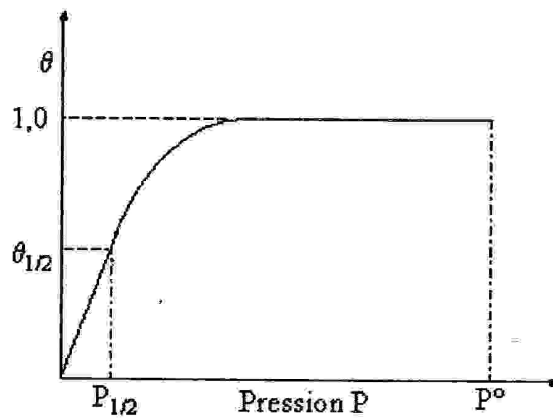


Schéma (1) : Isotherme de type I

■ Hypothèse de multicouche :

A des températures inférieures à la température critique du gaz, les isothermes de type II sont prédominantes sur celles de type I. L'adsorption de molécule gazeuse sur la surface solide peut bien sur ne peut pas se limiter à une seule couche mono moléculaire, mais plutôt a un ensemble des couches qui se déposent les unes sur les autres, c'est l'hypothèse de multicouches (équation de B.E.T) [4,5].

$$\theta = \frac{BP/P^0}{1 - P/P^0 + BP/P^0}$$

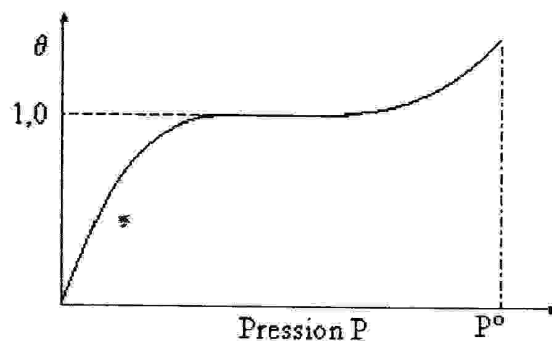


Schéma (2) : Isotherme de type II

■ Interface liquide- gaz :

Le film monomoléculaire responsable de la tension de surface constitue une barrière à la pénétration de molécule gazeuse (cela est aussi vraie pour les molécules provenant d'un solide ou d'un liquide). Cette barrière peut être diminuée par l'addition d'un agent tensioactif. Ainsi le lauréate de potassium ou le lauryl sulfate de sodium ont cette propriété [3].

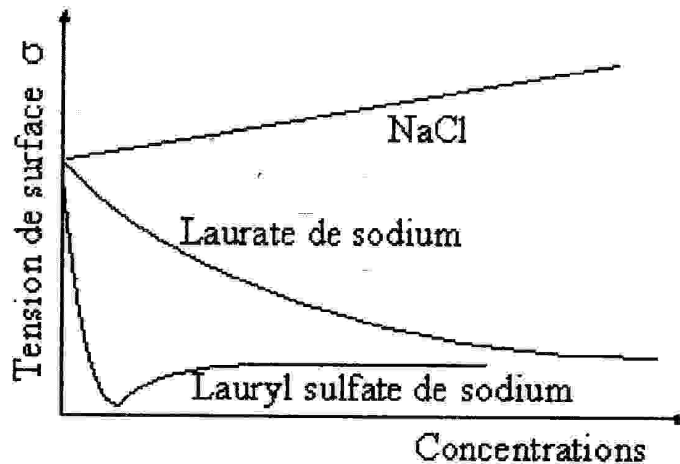


Schéma (3) : Effet d'agent tensioactifs sur la tension superficielle

■ Interface liquide – liquide :

Sur la surface d'un liquide A, déposons une goutte B. On définit le coefficient d'étalement $C_{ét}$ du composé B selon la relation suivante : [3,4]

$$C_{ét} = E \text{ (adhésion)} - 2\delta_B = \delta_A + \delta_B - \delta_{A,B} - 2\delta_B$$

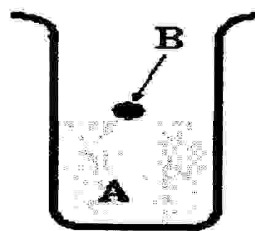


Schéma (4): Energie de séparation et tension de surface

Si $C_{ét} > 0$, alors la goutte B s'étend sur la surface de A.

Si $C_{ét} < 0$, alors le liquide ne s'étend pas sur le liquide A.

En général les esters sodiques des acides gras ont cette propriété. Si on dépose sur la surface de l'eau une goutte d'un solvant non miscible dans l'eau, solvant contenant un peu de stéarate de sodium. Ce sel sodique s'étend sur l'eau former une monocouche. La partie sodique de la molécule pénètre la phase aqueuse et la partie organique, la chaîne hydrocarbonée se dissout dans le solvant organique. Les molécules de stéarate de sodium sont ainsi orientées en position verticale.



Schéma (5): Etallement d'un savon entre les phases aqueuses et organiques

■ Interface solide – liquide :

L'interface solide- liquide est intimement lié à ce qu'on appelle le pouvoir mouillant. Si l'on examine comment se comporte une goutte de liquide déposée sur une surface parfaitement plane et propre, on peut observer au moins trois cas d'espèce.

La goutte de liquide peut s'étendre sur la surface du solide jusqu'à former une monocouche. C'est ce qui arrive lorsqu'on dépose une goutte d'eau sur un verre très propre. Le pouvoir mouillant est maximum à l'opposé, chacun à son doute déjà vu la goutte de mercure qui à l'apparence d'une sphère presque parfaite lorsqu'elle est déposée sur la même surface, le liquide

Entre ces deux extrêmes, la goutte d'eau sur une surface quelconque peut prendre la forme d'un ménisque plan convexe [3,4].

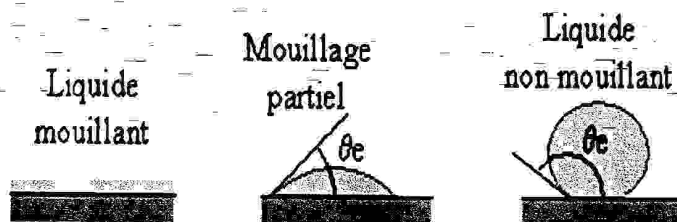


Schéma (6): Mouillabilité d'une surface plane

θ_e : c'est l'angle de contact de liquide avec la surface plane. Cet angle de contact a été observé par Young qui a établi la loi qui le gouverne

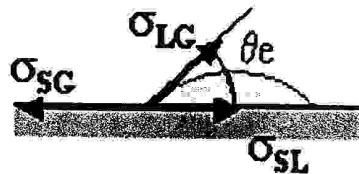


Schéma (7) : Mouillabilité d'une surface plane

Définissons les tensions superficielles de trois zones interfaciales : solide –gaz : δ_{SG} , solide –liquide : δ_{SL} et liquide –gaz : δ_{LG} . Les orientations de ces énergies de surfaces sont définies sur le (schéma 7). L'équilibre s'obtient lorsque la relation (Loi de Young) est satisfaite:

$$\delta_{SG} = \delta_{SL} + \delta_{LG} \cos \theta$$

I.4.1.3. Méthodes spectroscopiques utilisés pour l'étude de l'adsorption :

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques basées sur l'interaction entre un photon et un atome ou plus généralement une molécule. Parmi les nombreuses méthodes instrumentales utilisées pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution ou identifier les composés chimiques, les méthodes les plus courantes sont celles basées sur la mesure de l'intensité d'absorption ou d'émission (spectrophotométrie) d'un rayonnement d'électromagnétique par les espèces à doser. Les rayonnements les plus souvent utilisés sont : l'ultraviolet (UV), la lumière visible et infrarouge (IR) [7].

I.4.1.3.1. Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible :

Le domaine de l'UV et du VISIBLE a été abondamment étudié et ce depuis longtemps. La spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible est employée en analyse quantitative et est probablement plus utilisée que tout autre méthode dans les laboratoires d'analyse chimique ou médicale du monde entier. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, en particulier avec l'appoint des réactifs colorés plus ou moins spécifiques et en milieu organique, domaine de choix pour la chimie tinctoriale très utilisée à l'heure actuelle. Enfin, elle permet une appréciation très précise de la couleur d'une substance et s'avère donc, être un moyen d'investigation essentiel pour les colorimétriques. Généralement, on peut dire que le domaine de l'UV et du visible, son emploi est réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert [7,8].

■ Loi de Beer –Lambert :

Le principe de l'utilisation de la spectrométrie pour l'analyse quantitative est basé sur le fait que l'intensité d'absorption (ou d'émission) est en fonction de la concentration de la particule qui absorbe (ou qui émet) de la lumière.

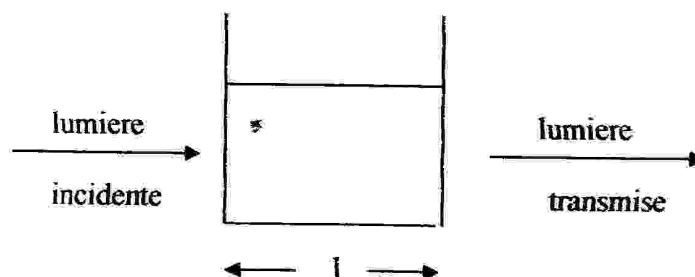


Schéma (8): Absorption de la lumière par une solution

Lorsque une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène d'intensité de la lumière émergente I décroît selon une fonction exponentielle lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente.

Si on étudie principalement des solutions, la loi de Beer-Lambert fait intervenir les concentrations et s'exprime sous la forme suivante: [7,9]

$$\text{Log } I_0/I = \epsilon Cl = D = A$$

ϵ : le coefficient d'extinction molaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

L: chemin optique (cm).

I_0/I : transmittance.

$D = A$: absorbance = densité optique.

■ Méthodes d'analyses spectrophotométriques :

a) Méthode d'étalon externe :

On compare la densité optique (D) d'une solution de concentration connue (C) à la densité optique (D_x) de concentration inconnue (C_x). La loi de Beer-Lambert nous indique que:

$$C_x = D_x \cdot C / D$$

avec $D = \epsilon C l$ et $D_x = \epsilon C_x l$

b) Méthode de l'étalon interne:

Le principe consiste à mesurer la densité optique (D_x) de la solution de concentration (C_x) inconnue et de volume (V_x). Dans un second temps, on ajoute un volume ΔV (qui doit être faible par rapport à V_x) d'une solution standard de concentration C_{xs} .

La densité optique D_{xs} est alors mesurée:

$$D_x = \epsilon C_x l \quad (1) \quad \text{et} \quad D_{xs} = \epsilon C_{xs} l \quad (2)$$

Le volume résultant ($V_x + \Delta V$), contient les moles de la solution inconnue et celles contenues dans le volume ajouté de la solution standard, soit :

$$V_x \cdot C_x + \Delta V \cdot C_{xs}$$

La concentration vaut donc : $C_{xs} = V_x \cdot C_x + \Delta V \cdot C_{xs} / V_x + \Delta V$

En reportant cette expression de C_{xs} dans l'équation (2), on obtient:

$$D_{xs} = \epsilon \cdot l \cdot V_x \cdot C_x + \Delta V \cdot C_{xs} / V_x + \Delta V \quad (3)$$

Des équations (1) et (3), on tire l'expression de la concentration C_x :

$$C_x = C_{xs} \cdot \Delta V \cdot D_x / D_{xs} - V_x (D_x - D_{xs})$$

Remarque:

Les deux méthodes décrites ci-dessus supposent que la loi de Beer -Lambert est rigoureusement respectée ce qui n'est pas le cas pour de très fortes concentrations.

c) Méthode de la droite d'étalonnage :

Cette méthode consiste à mesurer la densité optique des solutions contenant des quantités connues et croissante de l'élément à doser M. On trace la droite d'étalonnage $D = f$ (concentration de M), on détermine ensuite la densité optique de la situation de concentration inconnue, Cette valeur, portée sur le graphique, permet de déterminer la concentration de la substance inconnue [8].

■ Spectrophotomètre utilisé :

Le spectrophotomètre à gamme visible utilisé, de marque anglaise modèle 6100, contrôle par microprocesseur couvrant les longueurs d'ondes de 320 à 920 nanomètres dans une bande passante de 5 nm. La précision de la longueur d'onde plus ou moins de 2 nm, par contre la résolution est à 0,1% en transmittance 0,001 en absorbance et 0,1% à 1% en concentration.

Dans notre cas, on a eu cette méthode par détermination quantitative de l'adsorption des réactifs étudiés, et cela grâce à la mesure de la densité optique dans différentes concentrations de ces réactifs.

I.4.1.3.1. Spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge est un des outils les plus puissants dont dispose le chimiste pour identifier les composés organiques et inorganiques purs, car à l'exception de quelques molécules homonucléaires telles que O_2 , N_2 , Cl_2 , toutes les espèces moléculaires absorbent dans l'infrarouge de plus, à l'exception des molécules chirales à état cristallin, chaque espèce moléculaire à un spectre d'absorption infrarouge unique. Dès lors, la concordance exacte entre le spectre d'un composé de structure connue et celui d'un analyte permet d'identifier ce dernier sans aucun doute possible.

La spectroscopie infrarouge est utilisée d'une manière classique en laboratoire de chimie depuis 1950. L'énergie du rayonnement infrarouge est insuffisante pour exciter des transitions électroniques mais induit des transitions vibrationnelles très rapprochées, qui résultent de transitions entre les différents niveaux quantiques de vibrations. Les divers niveaux vibrationnels peuvent également donner naissance à une série de pics chaque état vibrationnel. Cependant, dans les échantillons liquides ou solides, la rotation est souvent entravée sinon empêchée, et les effets de ces petites différences d'énergie ne sont pas détectables. Dès lors, le spectre infrarouge d'un liquide n'est constitué que d'une série de pics vibrationnels [10].

Un spectre d'absorption infrarouge, même celui d'une molécule organique relativement simple comporte souvent un nombre déroutant de pics et de minima très nets. Les pics utilisés pour l'identification des groupements fonctionnels sont situés dans le domaine des longueurs d'ondes les plus courtes (d'environ $2.5\mu m$ à $8.5\mu m$).

L'examen de cette région de spectre permet donc, d'obtenir une somme d'informations concernant la constitution de la molécule étudiée. Le tableau (1) donne les positions des maxima d'absorption

Groupement fonctionnel	Pics d'absorption
O-H Aliphatique ou Aromatique	3 000 - 3600
C = O Acide carboxylique	1670 - 1750
O=C - O Acide carboxylique (déformation)	600 - 700
C- O Acide carboxylique	1000 - 1300
CH Aromatique	3150 - 3000
CH Aliphatique	3000 - 2850
C = H Nityl	2400 - 2200
C = C Alcynes	2260 - 2100
COOR Ester	1750 - 1700
C=C Alcène	1670 - 1610
CONH ₂ Amide	1720 - 1640

■ Préparation de l'échantillon :

Généralement, le produit est intercalé sous des diverses formes entre deux pastilles KcP (elle doivent être conservée à l'abri de l'humidité dans une étuve). Le spectre d'un liquide peut être enregistré à l'état pur ou en solution dans un solvant dans des proportions 0,5 à 10 % en masse. Le solvant doit être anhydre et ne pas dissoudre les fenêtres. Les solvants les plus courants sont le dichlorométhane et le chloroforme,...

Le spectre d'un solide peut être enregistré, comme pour un liquide, en solution mais aussi en dispersion dans une paraffine liquide comme le Nujol. Il est aussi possible de préparer des pastilles de KBr. On broie finement environ 5 mg de solide dans 100 mg de KBr anhydre ensuite, cette poudre compactée sous le vide d'une pompe à palette entre deux pastilles d'acier par une presse hydraulique, la pastille obtenue doit être translucide et exempte de fissures [11,12].

■ Spectromètre utilisé :

Les spectromètres à transformée de Fourier pour l'infrarouge ont comme avantages une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données particulièrement élevées (un spectre complet peut être relevé en moins d'une seconde).

Les avantages sont compensés par la complexité des appareils et leur coût élevé. Les appareils à transformée de Fourier ne contiennent aucun élément dispersif, toutes les longueurs d'ondes sont détectées et mesurées simultanément, pour séparer, il faut moduler le signal de la source de manière à ce qu'il puisse ensuite être décodé par une transformation de Fourier, opération mathématique qui nécessite un ordinateur puissant [8].

■ Quelques collecteurs et leurs propriétés : [15]

Le tableau (2) montre quelques collecteurs et leurs propriétés:

Collecteurs	Xanthate	Acide gras	Amine primaire
La structure chimique	$R-O-CSS^-$ anion collecteur de type anionique H^+ Na^+ K^+ cation	$R-COO^-$ anion collecteur de type anionique H^+ Na^+ K^+ cation	RNH_3^+ cation collecteur de type cationique Cl^- Ac^- anion
La longueur de la chaîne	2-5 atome de carbone	6-20 atome de carbone les acides gras insaturés sont les plus utilisés	8-20 atome de carbone
Constante de dissociation	$ROCSSH \rightarrow ROCSS^- + H^+$ $K_A = 3 \cdot 10^{-2}$	$RCOOH \rightarrow RCOO^- + H^+$ $K_A = 10^{-5}$	$RNH_2 + H_2O \rightarrow RNH_3^+ + OH^-$ $K_A = 4 \cdot 10^{-4}$
L'utilisation Dans la flottation	Dans la flottation des sulfures	Dans la flottation des oxydes, les silicates et les minéraux de type sels	Dans la flottation des oxydes et des silicates

I.6.2. Agents modifiants le pH :

Les phénomènes de surface étant très souvent sensible au pH de la solution, des agents modifiant celui-ci (acide sulfurique, chaux) sont couramment ajoutés dans la cellule [3].

I.6.3. Activants et déprimants :

Ce sont des réactifs chimiques permettant la sélectivité de l'hydrophobicité entre les différentes phases minérales du minerai. Ils sont extrêmement variés, en fonction notamment des minéraux présents et leurs interactions, on utilise aussi bien des sels métalliques (sulfate de cuivre, de zinc, de fer, de bichromate, ...) que des oxydants et réducteurs (sulfite, permanganate de potassium...) ou des produits organiques (amidon, etc....).

Ces réactifs sont généralement utilisés à des doses allant de quelques dizaines de gramme à quelques kilos par tonne de minerai. Certains ne sont pas biodégradables (cyanure de potassium) et se retrouvent en partie dans les rejets de traitements, d'où un impact possible sur l'environnement ce qui nécessite des précautions particulières [3].

Les mécanismes principaux d'action des activateurs sont les suivants:

1- La formation sur la surface du minéral d'une combinaison superficielle qui active la surface du minéral.



2- La solubilité de CuS est inférieure à celle de ZnS, donc la fixation des xanthates sur les pellicules de CuS sera plus solide, c'est pourquoi les ions sont les activateurs par rapport à Zn S.

3- La solubilité de la couche dépressante (hydrophile) superficielle.



I.6.4. Moussants :

Les moussants sont aussi des tensioactifs dont la constitution rappelle celle des collecteurs, puisque ce sont aussi des molécules organiques hétéropolaires appartenant principalement aux familles des alcools et des polyéthers, mais qui n'adsorbent pas ou s'adsorbent peu sur les surfaces minérales. Les moussants ont trois fonctions:

- La première fonction est de créer des interfaces liquides - gaz importantes.
- La 2^{ème} fonction est de faciliter la fixation à l'interface liquide - gaz des particules collectées.
- La 3^{ème} fonction est de donner une écume (mousse+particules) pseudostable au dessus de la cellule de flottation [1].

Les moussants doivent répondre aux critères suivants:

- Un moussant industriel doit agir à des faibles concentrations et permettre une écume de volume et de stabilité suffisantes, afin de jouer le rôle d'un milieu qui sépare les particules non flottées.
- Les écumes doivent être facilement abattues à la sortie des cellules afin de permettre une manutention aisée en direction des relevages de l'épaissage et de la filtration, et permettre un drainage des particules fines entraînées mécaniquement mais collectées.
- Le pouvoir collecteur du moussant doit être aussi faible que possible.
- Le moussant doit être peu sensible aux variations du pH et aux sels dissous dans la pulpe.
- Le prix du moussant doit être peu élevé.

On rappelle que la vitesse de flottation est déterminée par la dimension des bulles d'air. Pour intensifier la flottation, il faut avoir une grande surface de séparation (gaz - liquide). Elle augmente avec la diminution des bulles quand la même quantité d'air passe à travers la cellule

$$S = K/D$$

S: la surface spécifique des bulles d'air.

K: coefficient.

D: diamètre moyen des bulles d'air.

On peut déduire les principaux moussants de flottation dans le tableau (3) indiqué ci-dessous: [1]

Moussant	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)	Quantités employées (g/l)
1- alcools aliphatiques methyl iso buty carbinol (MIBC) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ou 4 -méthyl -2pentanol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	17	30 pour les minerais sulfurés. 125 pour le charbon.
Acide crésylique (crésol) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	1,66	40 pour les minerais sulfurés.
Huile de pin (mélange d'alcool terpénique). $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$	2,5	30 pour les minerais sulfurés. 130 pour le charbon.
2- polyether hydrolenoxyl éther de glycol polypropylénique $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OH}$	2,5	Pour 25 les minerais sulfurés.
3- paraffines alkoxy substitues triéthoxy 1,1,3 butane(TEB) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	8	30 pour les minerais sulfurés.

I.7. Principaux minéraux pouvant être séparés par flottation :

Les principaux minéraux qui peuvent être séparés par flottation sont donnés dans le tableau (4):[1]

Sulfures	Carbonate	Sulfates	Phosphates	Oxydes	Silicates
Galène: PbS Blende: ZnS Marmatite: $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ Molybdénite: MoS_2 Bornite: Cu_5FeS_4 Pyrite: FeS_2 Mispickel: FeAsS	Calcite: CaCO_3 Dolomite: $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ Magnésite: MgCO_3 Malachite: Cu_2CO_3 Céruosite: PbCO_3 Smithsonite: ZnCO_3	Barytine: BaSO_4 Anglésite: PbSO_4 Célestine: SrSO_4	Apatite: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	Magnétite: Fe_3O_4 Hématite: Fe_2O_3 Cassétérite: SrO_2 Quartz: SiO_2 Pyrolusite: MnO_2	Zircon: ZrSiO_4 Wallastonite: CaSiO_3

I.8. Flottation des minéraux de type sels :

Les minéraux de type sel (carbonates) représentent une famille extrêmement importante, dont l'homogénéité des propriétés provient de la structure chimique des cristaux. Ils sont en effet constitués de cations et d'anions entre lesquels existent des liaisons ioniques [1].

I.8.1. Carbonates :

Les carbonates sont des minéraux largement présents à la surface du globe. Le carbonate de calcium, en particulier, est le constituant principal des coquilles de nombreux organismes. On le trouve surtout dans la lithosphère sous forme de roches dites : calcaires, les plus abondantes parmi les roches sédimentaires. La présence du carbonate dans les roches d'origine interne est, en effet, exceptionnelle et elle pose l'un des problèmes les plus intéressants de la pétrologie, celui de l'origine "primaire" du carbone en profondeur. Le caractère structural essentiel des carbonates est la présence de l'ion CO_3^{2-} . Tout atome de carbone s'y trouve au centre d'un triangle équilatéral dont chacun des sommet est occupé par un atome d'oxygène.

Aucun ion oxygène n'est commun à deux groupements triangulaires Carbone - Oxygène, ceux-ci doivent être considérés comme des unités distincts dans la structure des minéraux carbonates et ils sont largement responsables des propriétés particulières de ce groupe.

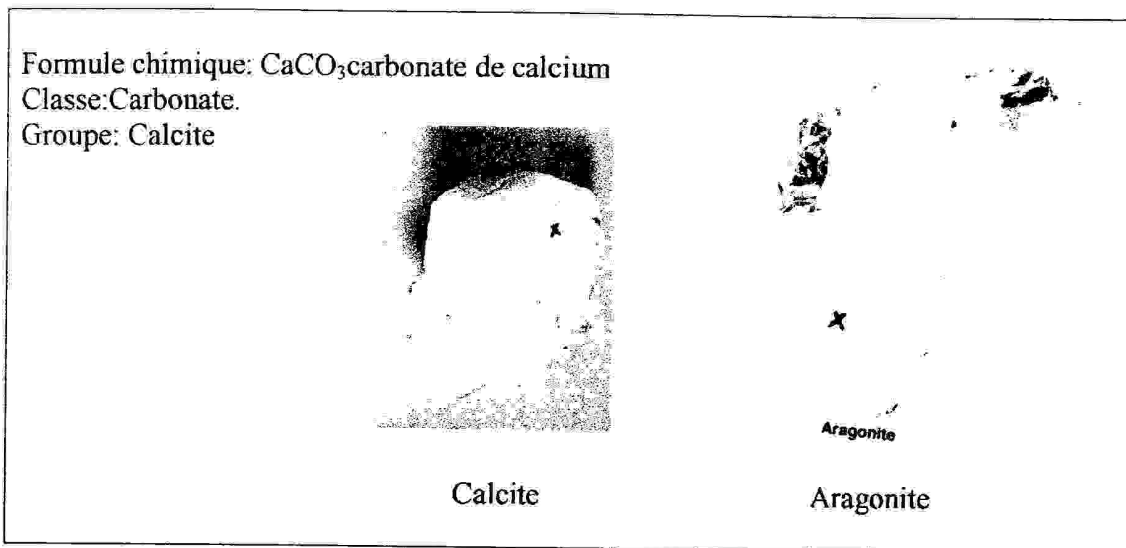
La liaison entre le carbone central et l'oxygène qui lui sont coordonnés n'est pas aussi forte que celle qui existe dans CO_2 . En présence de l'ion hydrogène, le radical carbonate devient instable et se brise pour fournir du gaz carbonique et de l'eau. Cette instabilité est à l'origine des tests avec les acides utilisés pour la reconnaissance des carbonates.

Lorsque l'ion carbonate est combiné avec les cations divalents (Ca, Fe, ...), il en résulte pour les composés formes, des structures de géométrie simple qui sont généralement de type rhomboédrique ou orthorhombique. Le carbonate de calcium se partage entre les deux types et cristallisé à la fois avec la structure rhomboédrique de la calcite et la structure orthorhombique de l'aragonite [3].

A côté des minéraux qui appartiennent à ces deux groupes, il existe des composés carbonates de structure monoclinique dont les plus importants seront rapidement décrits dans le tableau (5) :

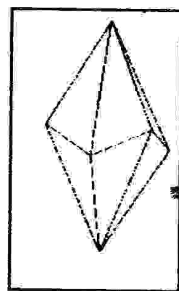
Symétrie	Minéral	Formule chimique	Couleur	Dureté	Densité	Clivage	macles
Rhomboédrique La calcite	calcite	CaCO_3	blanc jaunâtre, incolore	2,5 à 3	2,7	1011	0112 0001 1010
	dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	blanc, jaune, brun, incolore	3,5 à 4	2,85	1011	0001 1010 1120 1010
	magnésite	MgCO_3	blanc	3,5 à 4,5	3,1	1011	1010 001
	sidérite	FeCO_3	brun	3,5 à 4,5	3,8	1011	0112 0001
	rhodochrosite	MnCO_3	Rose à brun	3,5 à 4,5	3,6	1011	0112

	Minéral	Formule Chimique	Couleur	dureté	densité	clivage	macle
Orthorhombique groupe de l'aragonite	aragonite	CaCO_3	Incolore, blanc, Jaune, mauve	3,5 à 4	2,95	010 1,10	110
	Withérite	BaCO_3	Incolore, blanc ou gris	3,5	4,3	1,10	110
	Strontianite	SrCO_3	Incolore à vert jaune	3,5 à 4	3,7	010 010 021	110
	Cérusite	PbCO_3	Incolore à gris	3 à 3,5	6,55	110 130	110
	Monoclinique groupe de la malachite	Aurichalcite	$(\text{Zn,Cu})(\text{CO}_3)_2$ $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bleu clair à vert clair	3,6	1,9	100
Gay-iussite		$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Blanc jaunâtre	2 à 3	2 à 3	1,9	-

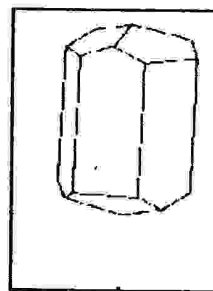
Calcite :

Le mot Calcite est issu de latin désignant la Chaux, et du mot grec se rapportant au processus de calcination de la chaux. La structure de la calcite dont les autres minéraux des groupes sont isostructuraux a été décrite pour la première fois par Sragg en 1937, elle peut se déduire de celle de chlorure de sodium NaCl (Halite) en imaginant des ions Ca^{2+} à la place des ions sodium Na^+ , et des ions carbonates CO_3^{2-} à la place des ions Cl^- , en imaginant aussi que la structure cubique est comprimée suivant l'un des axes ternaires A_3 de telle façon que les faces forment entre elles des angles de $74^\circ, 55^\circ$ au lieu de 90° dans le cube. A_3 devient alors l'axe unique, perpendiculaire à des plans peuplés alternativement d'ions Ca^{2+} et d'ions CO_3^{2-} : ceux-ci étant eux-mêmes des plans remplaçant des ions Cl^- sphériques, la symétrie devient ainsi Rhomboédrique.

A la structure de ce minéral, qui vient d'être d'écrite (groupe de symétrie : $3m$) peuvent correspondre des formes cristallines très variés (près de 300 formes différentes ont été reconnue) et souvent très complexes. Les plus fréquentes sont celles du Rhomboèdre, du Prisme et du scalenoèdre, toutes les combinaisons entre ces formes sont possibles.



Scalénoèdre



Prisme et rhomboèdre plat

Schéma (11): Deux formes cristallines de la calcite

La description de CaCO_3 , comme structure NaCl serrée, conduit à une maille à quatre unités formules correspondant selon la forme rhomboèdre morphologique. Si la maille est utilisée dans les

calculs cristallographiques, la théorie de diffraction de rayon X exige le doublement du paramètre vertical ce qui aboutit à une maille à 32 unités formulées, ce qui complique les calculs. Dans ce cas les cristallographes utilisant les méthodes des rayons X, ont choisi une maille élémentaire simple contenant deux unités formulées, cette maille est un Rhomboèdre.

Généralement pour la description des structures, la géométrie hexagonales est utilisée, ou le nombre d'unités formulées dans la maille élémentaire devra être arrangée, pour que la densité observée soit conforme à la densité des rayons X calculée, étant donnée que la maille élémentaire hexagonale occupée et trois fois plus grande en volume par rapport à la maille Rhomboédrique. Ces proportions sont indiqués dans le tableau (6):[14]

Axe	Paramètres°	La plus petite Maille selon Le rayon X	Rhomboédrique	Hexagonal
Rhomboédriques	a_{rh}, A° α_{rh} Z_{rh} Symbole de clivage du rhomboèdre	6,37 46° 05' 2 (211)	6,42 101°55' 4 (100)	12,85 101° 55' 32 (100)
Hexagonales	a_{hex} C_{hex}, A° Z_{hex} Symbole de clivage du hexagonale	5 17 6 (1014)	10 8,5 12 (1011)	20 17 96 (1011)

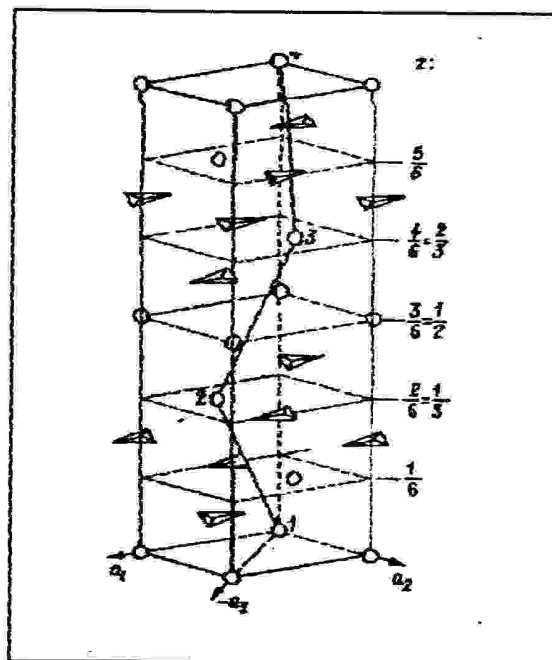
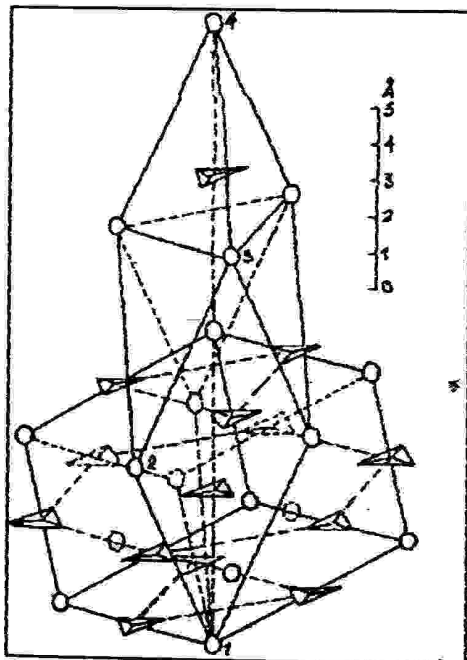


Schéma (12): Maille élémentaire de groupe calcite

■ Propriété physico-chimique et optique de la calcite :

Dans le tableau (7) sont reportés les propriétés des minéraux du groupe calcite. Ces propriétés concernant la calcite et l'aragonite pour des raisons de comparaison [16, 17,18].

Minéral	Calcite	Aragonite
Formule chimique	CaCO ₃	CaCO ₃
Type	Carbonates	carbonates
Groupe	Calcite	Calcite
Phase	Solide	Dépôts mous
a) système type b) groupe spatial	a) hexagonal 3 2/m b) R3c	a) rhombique 2/m 2/m 2/m b) Pmcn
Symétrie	Trigonal	Orthorhombique
Couleur	Très variable, mais généralement Blanche, incolore de ton clair	Blanche, incolore ou de ton doux
Brillant	Vitré	vitré
Système cristallin	Trigonal, bar 3 2/m	Orthorhombique 2/m 2/m 2/m
Exfoliation	Parfaites en trois directions, formant des rhomboèdres.	Appréciable en une direction pinacoidale.
Incisions	Parfaites en trois directions, formant des rhomboèdres	Appréciable en une direction pinacoidale.
Fracture	Conoïdale	Cubconoidale
Dureté	3	3,5 - 4
Veine	Blanche	Blanche
Gravité spécifique	Approximativement 2,7 en moyenne.	2,91 valeurs moyenne pour corps non métallique
Autres caractéristiques	Indices réfractaires de 1,49 et 1,66 qui produisent une double réfraction facilement effervescente avec des acides dilués et peut être effluorescente, thermoluminescence et triboluminescence.	Aragonite effervescente dans l'acide chlorhydrique HCl froid et dilués, et fluorescente. Son indice de réfraction est de 1,7
Compositions chimiques	Contient 56,3% CaO et 43,97% de CO ₂ . Le Ca peut être substitués par Mn, Fe et en moindre mesure Sr, Co, Zn et Ba.	Même composition théorique que la calcite c'est un polymorphe du CaCO ₃ instable en milieu ambiant contient des substituants isomorphe de Ba, Sr, Pb et Zn.

■ Caractérisation de la calcite par spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge joue un rôle très important en caractérisation et identification des minéraux, ou l'on a eu recours pour caractériser et identifier la calcite par spectroscopie FTIR dans un large intervalle $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (schéma 13). Les carbonates hexagonal et rhomboédrique donnent une large absorption intensive dans la zone $1400-1560\text{ cm}^{-1}$. Dans l'intervalle $670-730\text{ cm}^{-1}$, les carbonates rhomboédrique et hexagonal donnent des raies d'absorption intensives étroites, ce qui coïncide avec le spectre enregistré.

Généralement le diagnostic du spectre des carbonates est réalisé dans cet intervalle. Le doublet 871 cm^{-1} et 848 cm^{-1} caractérisent l'aragonite de composition chimique et structure cristallin analogue à celle de la calcite [14].

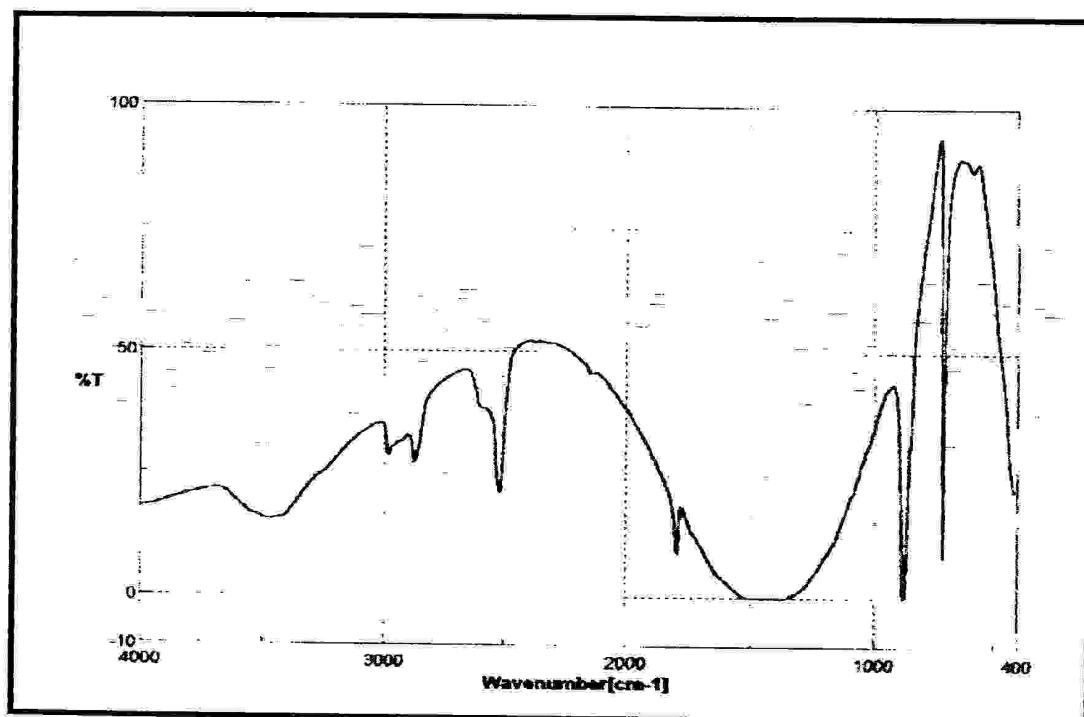


Schéma (13): Spectre IR de la calcite pure

Dolomite :

Formule chimique: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Carbonates double de Calcium et de Magnésium
 Classe minéralogique : carbonate
 Groupe : Dolomite
 Forme cristalline : rhomboédrique.
 Couleur : blanc, gris rose.



Dolomite

Les gisements de roches dolomitiques ont été décrits pour la première fois par minéralogiste Français D. Dolomieu en (1750-1801). La dolomite est un carbonate cristallisant dans le système Rhomboédrique. La symétrie de la dolomite, plus faible que celle de la calcite, consiste en un axe A_3 et un centre de symétrie. Cela est dû au fait que les plans de cations perpendiculaire à A_3 sont peuplés alternativement d'ions calcium et magnésium. Les cristaux ont souvent la forme de rhomboédre élémentaire et présentent des faces légèrement courbes [3,2].

■ Propriétés physico-chimiques :

Dans la dolomite ordinaire le rapport CaCO_3 : MgCO_3 est égale 1:1

- A la formule $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ correspond la composition suivante: CaO: 30,4%, MgO: 21,7%, CO_2 : 47,9%.

- Le fer ferreux se substitue aisément au magnésium, donnant naissance à ce que l'on appelle communément une dolomite ferrifère, ce là jusqu'à concurrence d'un rapport $\text{Mg}/\text{Fc}=4$. Certains auteurs étendent cette dénomination jusqu'à une valeur $\text{Mg}/\text{Fc}=1$. Certainement le terme ankérite étant réservé au composés dont le rapport est inférieur à 1.

- La dolomite a été synthétisée à température et pression de CO_2 élevées, sa synthèse dans les conditions de température et pression ordinaire du milieu marin actuel est l'un des problèmes les plus intéressants de la géochimie.

- L'observation de sédiments récents et anciens où la dolomite est très largement représentée, constituant de véritables roches (dolomies) qui couvrent d'énormes surfaces et dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs dizaines de mètres, ne fait que le rendre plus aigu.

- A température et pression ordinaires, l'ordonnement des cations est incomplet ou absent et la structure du minerai n'est que partiellement ou pas réalisée. Cela est attribué à des vitesses action très lentes.

- La dolomite peut être incolore ou blanche mais elle est très souvent teintée de jaune ou brun, notamment en lame mince.

- La dolomite est analogue à la calcite mais ne dissout que lentement dans l'acide chlorhydrique étendu froid. Elle fait aisément effervescence à chaud.

- Les indices optiques extrêmes sont 1,500 et 1,679 et 1,679, et la densité 2,86 [3,2].

■ Utilisation :

Les calcaires dolomitiques sont employés dans la construction de bâtiments et le minéral entre dans la fabrication de briques réfractaires pour les fours.

■ Caractérisation de la dolomite par spectroscopie infrarouge :

Le spectre FTIR de la dolomite (schéma 14) présente des pics dans l'intervalle $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ caractérisant les carbonates. Une large bande caractérisant les carbonates hexagonaux et rhomboédriques et deux pics étroits intenses à 880 cm^{-1} et 728 cm^{-1} et cela est en parfaite concordance avec les données de la littérature.

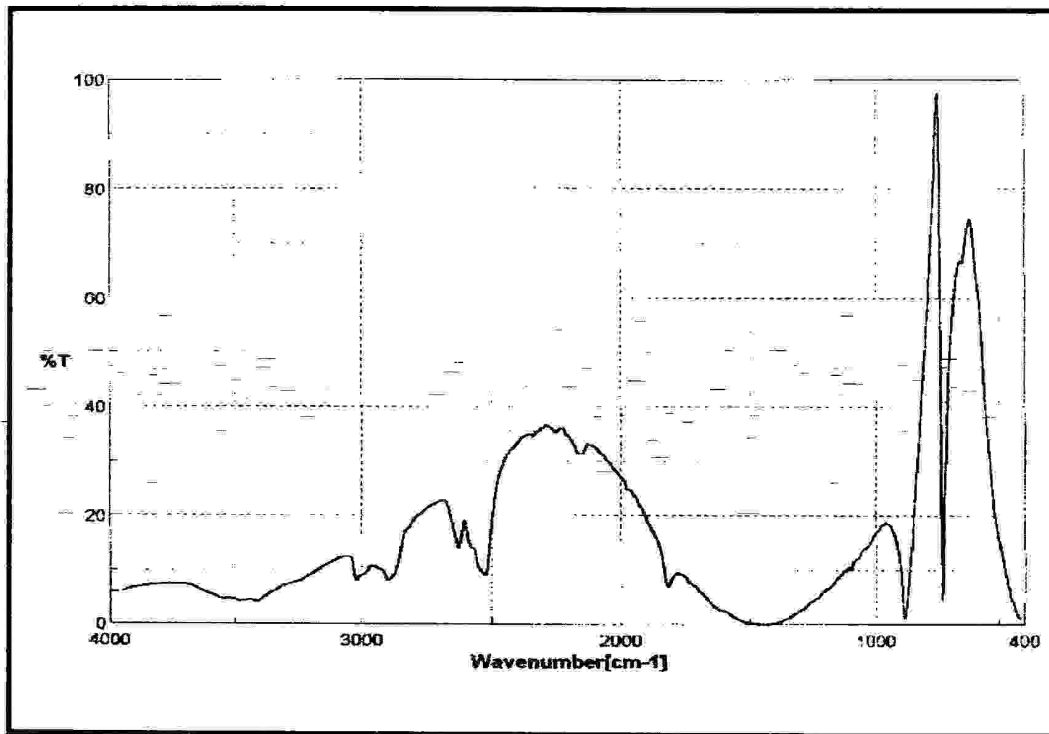


Schéma (14): Spectre IR de la dolomite pure

I.8.2. Surfactants utilisés :

Les surfactants utilisés pour la flottation des minéraux de ces familles ont des propriétés assez homogène. Il s'agit des molécules constituées d'une partie polaire facilement ionisable, et d'une chaîne hydrocarbonée R [1].

Quatre groupements polaires sont utilisés et donnent les familles suivantes :

- Les acides carboxyliques (acides gras) RCOOH et leurs sels RCOONa .
- Les sulfates RSO_4Na .
- Les sulfonâtes RSO_3Na .
- Les amines RNH_2 et leurs sels (RNH_3Cl ou RNHCH_3COO)

On remarque que les amines sont cationiques, alors que les trois autres types sont anioniques. Pour des raisons de prix de réactifs, les chaînes hydrocarbonées R sont en général dérivés de produits naturels: huile de coprah, acide oléique, etc.,...

I.8.3. Adsorption des collecteurs sur les minéraux de type sel :

La flottation des sels faiblement soluble tel que : l'apatite, la calcite, la dolomite, la magnésite et la barytine est contrôlée à la fois par des critères de solubilité et de réactions chimique entre le collecteur anionique (acide gras, sulfate, sulfonate) et le cation métallique. Les modèles thermodynamique 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. Par exemple, dans le cas de la calcite CaCO_3 , des phénomènes d'adsorption semblables sont interprétés par certains auteurs 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 physisorbée, dont la cohésion est assurée par liaisons entre chaînes hydrocarbonée l'adsorption des alkyl sulfates et alkyl sulfonâtes par formation d'un sel sur la surface de la calcite est mise en évidence par spectroscopie infrarouge. On obtient d'ailleurs une corrélation directe entre les récupérations de la calcite flottée et la solubilité des alkyl sulfonâtes de calcium, en faisant appel à des collecteurs à longueur de chaîne différente [1].

Chapitre II

Corps gras

II.1. Historique :

Dans l'un des plus vieux livres chinois, attribuée à un certain Hound rapporté par l'historien Smakang, où il a été mentionné que l'empereur Shen Noug prescrivit l'exploitation du soja pour sa valeur tant qu'oléagineux. Le déchiffrement des hiéroglyphes nous a également appris que les anciens Egyptiens utilisèrent l'huile en pâtisserie, dans les lampes et les chandelles. Ce peuple connaissait le pouvoir lubrifiant des huiles utilisées pour déplacer les matériaux lourds et graisser les essieux des chars. Depuis des millénaires, les huiles sont employées dans la décoration des murs et des maisons, soit en mélange, soit comme produit de protection des fresques.

Les premières méthodes qui ont été employées pour la fabrication de l'huile firent probablement appel à son extraction par l'eau bouillante. Cette technique est d'ailleurs utilisée par certaines peuples qui mènent encore une vie traditionnelle. Les graines ou les fruits étaient broyés entre deux pierres puis introduites dans un tronc d'arbre. Ils empilaient ensuite des pierres sur cette pâte de l'huile suintantes de la graine s'écoulaient par un trou pratique chez les grecs et à l'époque romaine archaïque. On trouve des presses utilisées pour l'olive qui se composaient d'une cuvette en pierre.

En 1795 Joseph Bramah de Piccadilly provoque une véritable révolution technique en faisant breveter " une nouvelle méthode de production et d'emploi d'un degré de force plus élevé" c'est à dire la première presse hydraulique. On peut dire de ce brevet qu'il est l'acte de naissance de l'industrie moderne de l'huilerie. Malgré la puissance des moyens mécaniques mis en œuvre, on peut dire que jusqu'à 1918 la technique huilière ne diffère guère, dans ces principes de celle utilisée depuis une dizaine de siècle [20].

II.2. L'origine des matières grasses :

La chimie des corps gras ne saurait être exposée sans situer au préalable les origines, les propriétés et l'importance de ces matières qui sont à la base d'industries mondiales les plus importantes. On distingue :

- Les corps gras d'origine végétale : graines oléagineux (arachide, colza, fenouil, maïs, etc...) pulpe de certains fruits oléagineux (fruit de palme, olive).
- Les corps gras d'origine animale : parmi les principaux corps gras d'origine animale, nous citerons: les huiles (de pied de boeuf, de mouton, de cheval), les graisses (de cheval, saindoux).
- Les suifs : de bœuf, de veau, de mouton, de chèvre [20].

II.3. Définitions des matières grasses (corps gras) :

Les substances appelées Huiles, graisses ou plus généralement corps gras appartiennent à un ensemble complexe de composés organiques naturels [21].

En 1823 Chevreul a donné précision leur composition chimique : ce sont des esters appelés Glycérides formés à partir d'acides organiques dits " acides gras" et du glycérol accompagnés de constituants mineurs qui forme l'insaponifiable (les glycérides représentent 98 à 99% du poids, l'insaponifiable 1 à 2 %) [22].

Les acides gras forment à peu près 95% de la masse des glycérides se sont des composés qui comportent un groupement carboxylique ou une fonction acide COOH et une chaîne hydrocarbonée de longueur variable. Cette partie de la molécule différencie les acides gras. Ces acides gras ont une chaîne linéaire saturée ou non à un nombre d'atomes de carbone pair. Les plus abondants ont une chaîne qui varie entre 8 et 18 atomes de carbone [21,22].

ces acides peuvent être divisés en trois catégories :

II.3. Acides gras saturés(S):

On les trouve le plus souvent dans les gras de types animal, mais les huiles végétales en contiennent aussi dans une proportion généralement moindre. Le beurre et l'huile de coco sont de bons exemples de gras à prédominance saturée. Les gras saturés sont généralement solides à température de la pièce, ce type d'acide tient son nom du fait que sa chaîne de carbone est saturée d'atomes d'hydrogène. De ce fait, il est rigide et plus stable que les autres acides gras que verrons ultérieurement [3].

Exemples : Acide butyrique (4C) : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
 Acide érucique (22C) : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$

II.3.2. Acide gras mono insaturés (M) :

L'huile d'olive est préalablement la source la plus connue et consommée en ce moment. L'acide oléique dont on entend beaucoup parler est un acide gras mono insaturé. Comme le nom l'indique, ce type d'acide gras ne présente qu'une seule insaturation, c'est à dire qu'il manque deux atomes d'hydrogène qui sont remplacés par une double liaison entre deux carbones. Ces acides gras sont chimiquement moins stables que les saturés, mais plus stable que les poly-insaturés que nous verrons plus loin. Des bonnes sources d'acides gras mono insaturés sont: bien entendu l'huile d'olive, l'huile de noisette, d'amande douce, de canola, d'avocat, d'arachide et de fenouil. Les huiles mono-insaturées ont tendance à figer au froid. On peut donc les conserver aisément au garde-manger, à condition d'en faire une utilisation courante (consommation en dedans de six mois une fois la bouteille ouverte).

Exemples: Acide oléique (18C) : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.
 Acide pétrosélinique (18C) : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.

II.3.3. Acides gras poly-insaturés (P) :

Les acides gras poly insaturés les plus connus sont l'acide linoléique et l'acide alpha linoléique et l'acide alpha linoléique, que l'on appelle aussi acides gras essentiels (AGE) on les appelle essentiels parce que nécessaire à la vie et parce que le corps ne peut les synthétiser à partir d'autres acides gras. Il faut donc obligatoirement les intégrer à notre régime alimentaire de façon quotidienne. Les acides gras poly-insaturés présentent plusieurs insaturations donc il y'a plusieurs doubles liaisons entre carbone, puisque beaucoup d'atomes d'hydrogène sont absents. Ces molécules sont plus souples que les précédentes et très utiles dans l'organisme, mais du même coup, elles sont plus vulnérables à l'oxydation. Il faut donc les utiliser rapidement et les conserver de façon optimale pour bénéficier au maximum de leurs valeurs nutritives. Les principales sources d'acides gras poly-insaturés sont : l'huile de lin qui demeure la source par excellence d'acide alpha linoléique avec environ 55%), l'huile de canola, il est important de conserver les huiles poly-insaturés au réfrigérateur parce qu'elles sont très fragiles et s'oxydent rapidement. Il ne faut pas non plus les chauffer pour éviter de perdre leurs propriétés et de les altérer [3].

Exemples:

Acide linoléique: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.
 Acide α -linoléique: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

II.4. Propriétés des corps gras :

II.4.1. Propriétés physiques :

On sait que les corps gras sont liquides ou solides à la température ambiante suivant leur composition chimique. Les glycérides constituantes sont d'autant plus solides qu'ils sont saturés et que leur poids moléculaire est plus élevé. C'est pourquoi on hydrogène certaines huiles quand on a besoin de produits solides [21,23].

■ Caractères particuliers des glycérides saturés :

- Le point de fusion croît avec le nombre d'atomes de C.
- La solubilité dans l'eau décroît avec le nombre d'atomes C.
- La solubilité dans les solvants décroît avec le nombre d'atomes de C.

■ Caractères particuliers des glycérides insaturés :

- Pour une même longueur de chaîne, le point de fusion décroît avec le nombre des doubles liaisons.
- La solubilité dans les solvants croît avec les doubles liaisons.
- Le point de fusion Cis est plus bas que le point de fusion de trans.
- La solubilité dans les solvants est plus grande pour les Cis que pour les trans.

■ Propriétés spectrales caractéristiques des chaînes grasses :

a. Dans l'ultraviolet :

Absorption des chaînes polyinsaturées conjuguées à des longueurs d'ondes caractéristiques dépendant du nombre de liaisons (350nm).

b. Dans le visible :

Pas d'absorption en l'absence de pigments (380 à 780nm).

c. Dans l'infrarouge :

- Absorption caractéristique des groupements fonctionnels.
- Absorption des liaisons éthyléniques de forme trans entre 10µm et 10,5µm

■ Principaux critères physiques :

- La densité des huiles végétales varie de 0,915 à 0,964.
- L'indice de réfraction, c'est la mesure de pouvoir réfringent au moyen d'un réfractomètre par rapport à la raie D du sodium.
- Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet au moyen d'un spectrophotomètre qui caractérise la double liaison dans une molécule insaturée.
- Le pouvoir rotatoire, qui donne la déviation à droite de la lumière polarisée.
- Le point de fusion et le point de solidification qui permet d'apprécier le degré de pureté d'un corps gras. Enfin, la viscosité, pour une température donnée. C'est le coefficient de frottement moléculaire interne.

II.4. Principaux corps gras:

Dans le tableau (8) on distingue les corps gras animaux (graisses) et les corps gras végétaux (huiles) [21].

	Symbole	Nom usuel	Nomenclature
Saturé	08:0	Caprylique	n-octanoïque
	10:0	Caprique	n-decanoïque
	12:0	Laurique	n-dodecanoïque
	14:0	Myristique	n-tétradécanoïque
	16:0	Palmitique	n-hexadécanoïque
	18:0	Stéarique	n-octadécanoïque
	20:0	Arachidique	n-eicosanoïque
	22:0	Béhenique	n-docosanoïque
Monoinsaturé	24:0	lignocerique	n-teracosanoïque
	16:1	Palmitoléique	z-9 hexadécenoïque
	18:1	Pétroselinique	z-6 octadécenoïque
	18:1	Oleïque	z-9 octadécenoïque
	18:1	Axlépique	z-11 octadécenoïque
	20:1	Gondoïque	z-11 eicosénoïque
polyinsaturé	22:1	érucique	z-13 docosénoïque
	18:2	Linoléique	z-9,12-octadécadiénoïque
	18:3	γ linoléique	z-6, 9,12-octadécatriénoïque
	18:3	α linoléique	z-9, 12,15-octadécatriénoïque
	20:4	arachidonique	z-5, 8, 11,14-eicosatétraénoïque

X:Y indique pour X le nombre d'atome de carbone et y le nombre des doubles liaisons.

II.6. Exemples acides gras :

■ Acide palmitique :

L'acide palmitique est un acide gras à chaîne longue de 16 carbones. On le symbolise souvent par les nombres 16:0 pour indiquer qu'il a 16 carbones et aucune double liaison : C'est acide gras saturé, son nom vient de l'huile de palme ; mais il est abondant dans toutes les graisses et l'huiles animales ou végétales. C'est un excellent alim énergétique industriellement on utilise l'acide palmitique pour la fabrication des margarines, des savons [2].

■ Acide stéarique :

L'acide stéarique est un autre acide gras à chaîne longue, qu'on symbolise par les ombres 18:0 pour indiquer qu'il a 18 carbones et aucune double liaison : C'est acide gras saturé [2].

■ Acide oléique :

L'acide oléique est le plus abondant des acides gras à chaîne longue dans notre organisme. On le symbolise par les nombres 18:1 pour indiquer qu'il y a 18 carbones et une double liaison. L'acide oléique est donc un acide gras insaturé, plus précisément monoinsaturé [2].

■ Acide pétrosélinique :

L'acide pétrosélinique est l'acide gras majoritaire de l'huile de fenouil. On symbolise par 18:1 pour indiquer qu'il y a 18 carbones et une double liaison [21].

II.7. Méthodes d'isolement et de la purification de l'huile fixe :

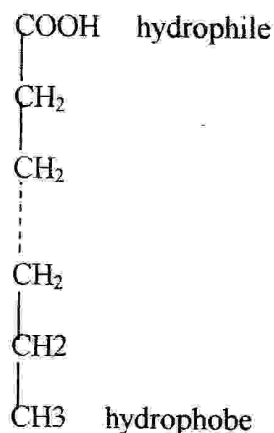
Les corps gras ou les huiles fixes sont constitués d'un mélange de composés organiques. Ils sont extraits à partir des grains ou fruits oléagineux préalablement broyés. Ces derniers sont soumis à un chauffage à reflux, puis une extraction suivie d'une filtration sous vide et enfin une séparation par chromatographie sur colonne. Donc les méthodes principales pour isolement et la purification des corps gras sont :

- Extraction solide-liquide.
- Filtration sous vide.
- Séparation par chromatographie sur colonne [21, 22, 23].

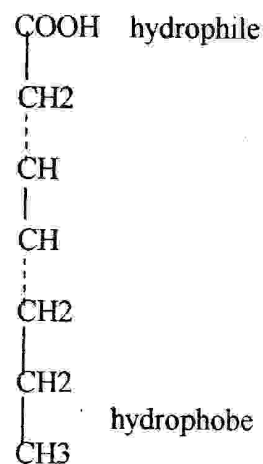
II.8. Qualités spécifiques des huiles et des graisses (corps gras) :

Moins de 20% de la production mondiale de corps gras (environ 4,5 MT) sont réservés aux usages non alimentaires, et relèvent de ce fait un secteur particulier de la chimie industrielle la lipochimie ou oléochimie. Les corps gras et ses dérivés ont des qualités spécifiques intéressantes pour l'industrie :

- Un haut contenu énergétique qui permet de comprendre leur utilisation actuelle comme carburant.
- La constance et l'homogénéité de la composition, malgré les variations entre espèces vivantes, il y a moins de différences entre les corps gras qu'entre les pétroles ou les charbons.
- La structure des dérivés constitués d'une " tête " hydrophile et d'une " queue " hydrophobe qui conditionne leur comportement à l'interface:



Acide gras saturé



Acide gras insaturé

- Le caractère renouvelable de la production, issus de la culture, de la levage et pêche, les corps gras qu'entre les pétroles ou les charbons.
- La biodégradabilité, associée à la structure, qui dans certains cas, les fait préférer aux dérivés de la pétrochimie.

Rappel botanique :

De plus la plus haute antiquité, les homes se sont soigné avec les plantes avaient a leur disposition. Qu'est ce qui les a guide à employer une plante plutôt qu'une autre? le hasard ? La religion, la superstition l'expérience, certainement. Dans le domaine de la chimie des substances naturelles et pour faire un travail complet, il faut une identification botanique.

■ Description de la plante :

Le fenouil est un condiment extraordinairement apprécié .C'est une plante aromatique vivace de 80 à 150cm à feuilles vert foncées, à fleurs jaunes et à petites graines ovales striées (1.5 cm de haut) à grosse racine fusi forme, tiges luisantes, pleines, le fruit est forme de 2 akènes cotellès, de forme ovoïde [24].

Le fenouil a besoin d'emplacement ensoleilles, chauds et modérément humides, La multiplication peut se faire par bouture, mais il est préférable d avoir recours aux graines. Celles- ci sont semées à 40 cm si la semence n'est clair comme il conviendrait, il faudra procéder ultérieurement a un éclaircissements des plantes [25, 26].

Le fenouil est originaire du bassin méditerranéen, très répandu en Algérie. Aujourd'hui il est cultive dans toutes les régions tempérées, vinicoles du globe.

- Date de mise en place : Mars, Avril, Mai.

- Date de récolte : Fruit : été.

- Racine : Automne. Hiver.

Donc les parties utilisées : fruits ,graines, huiles essentielles et fixes, racines [27,28].

■ Systématique de la plante :

La systématique botanique d'une plante est sa carte d'identité surtout pour un chercheur dans le domaine des substances naturelles. La systématique de notre plante se résume comme suit:

N om Botanique : *Foeniculum vulgare*

Synonymes : Fenouil commun, fenouil doux, Anth doux.

Branches : Phenerogamae.

Sous Branches: Agios permas.

Famille: Ombellifère.

Classe: Dicotyledons.

Ordre: Ombellifères

Genre: *Foeniculum*.

Espèce : Vulgare.

Odeur: Très aromatique.

Saveur: Très aromatique, sucrée d'une manière remarquable, mais la racine est légèrement amère (Forme sauvage).

■ Composants chimiques :

Anéthol (sucrée), pinène, limonène, phelandrène, pectine, estragol, terpènes, fénone, aldéhyde, anécique, amidon, corps gras, sucres, oxalates de calcium, les graines contiennent 8% d'huiles essentielles: environ 80% d'anéthol, de la fenchole et du méthyle chavicol, des flavoides des coumarines (dot de bergaptène) et des stérols [29].

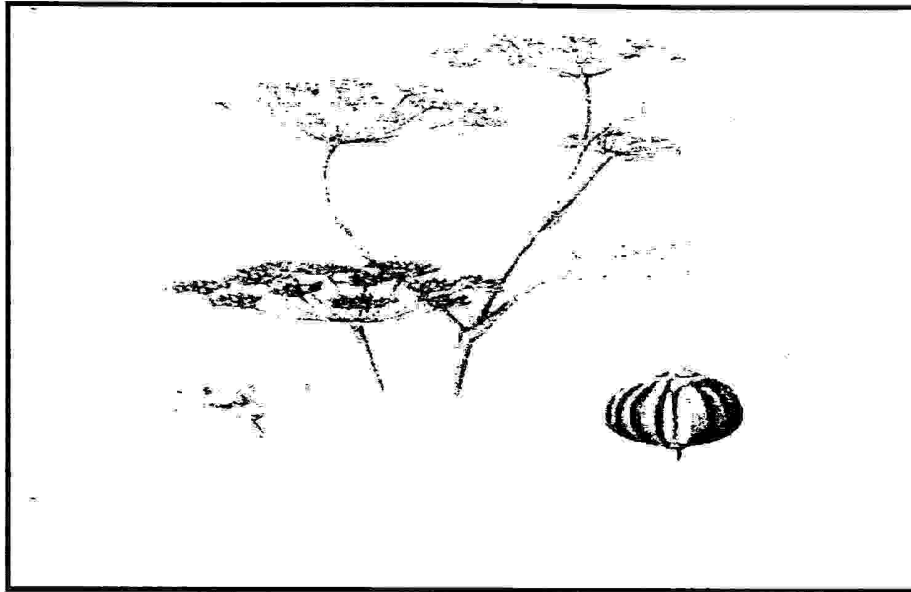


Schéma (15) : Photo de la plante de feneculum vulgare

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. L'isolement de l'huile fixe de fenouil :

L'isolement des huiles végétales est un procédé de traitement mécanique nécessaire pour faire éclater les tissus à l'aide d'un solvant organique [17].

après un séchage et un broyage des graines. Ces dernières sont soumises à une extraction solide liquide en utilisant le Benzène de pétrole comme solvant. Pour cette raison, on prend dans un ballon de 500ml, 150g des graines de fenouil et 300ml de benzène de pétrole, on chauffe le mélange à l'aide d'un chauffe ballon pendant huit (8) heures et après filtration sous vide et évaporation, on obtient 12g d'huile avec un rendement de 8%.

III.2. Séparation et identification des principaux constituants de l'huile fixe :

La séparation des principaux constituants de l'huile fixe de fenouil a été réalisée par la chromatographie sur colonne en utilisant la silice 40 comme phase stationnaire et le mélange dichlorométhane - n-hexane comme phase mobile. Cette opération nous a permis d'obtenir quatre fractions et à l'aide d'une analyse spectroscopique on peut identifier ces fractions

- La première fraction :

♦ 0,12 g d'un solide blanc odorant (odeur de fenouil) ayant un point de fusion $P_f = 23^\circ\text{C}$ et avec un rendement de 6%. L'identification de ce produit par le spectre infrarouge (schéma 16) dans le KBr montre l'existence des bandes d'absorptions suivantes:

Une bande d'absorption située à 3021cm^{-1} qui correspond à la liaison C-H oléfinique, des bandes d'absorption situées entre $2850-2956\text{cm}^{-1}$ qui correspondent à des liaisons C-H aliphatique et deux autres bandes, l'une est située à 1608cm^{-1} qui caractérise la liaison C=C oléfinique et l'autre est située à 1509cm^{-1} qui caractérise la vibration des liaisons C=C aromatique.

D'après ces résultats expérimentaux, On peut conclure que ce produit est l'Anéthol de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$.

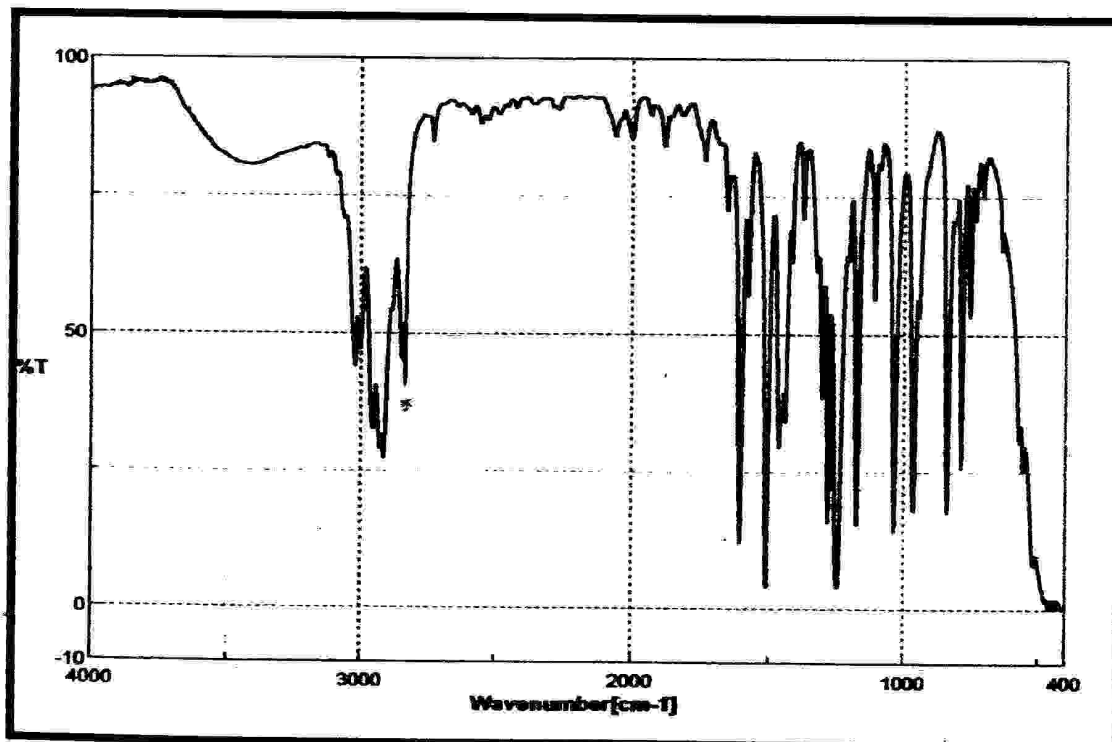
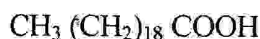


Schéma (16) : spectre infra rouge de l'anéthol

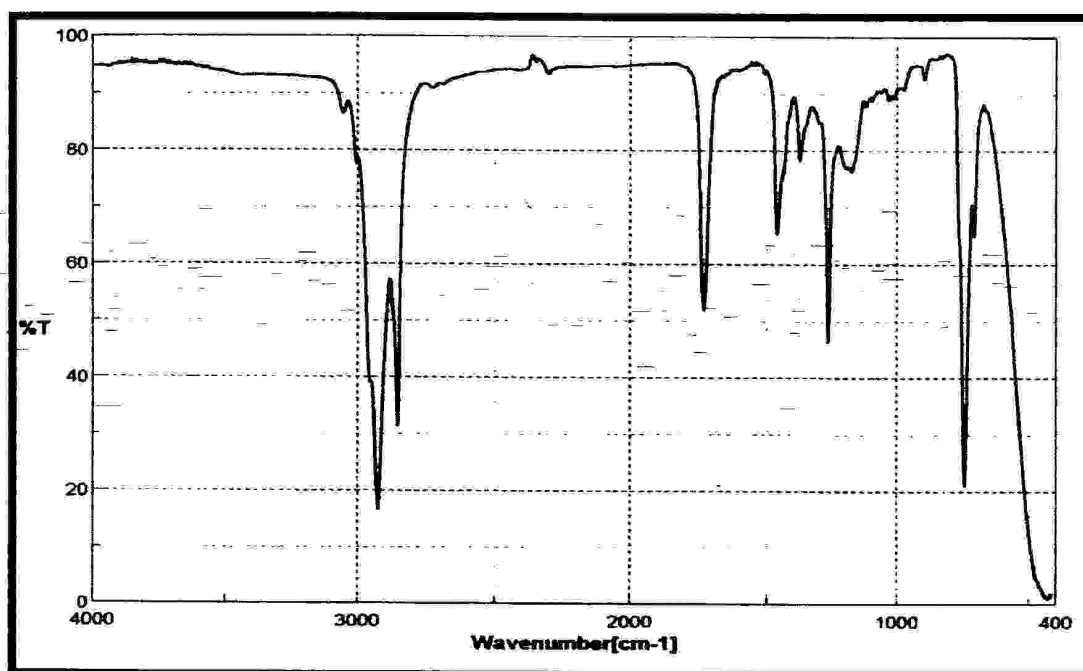
- **La deuxième fraction:**

♦ 1,3 g d'un solide blanc ayant un point de fusion $P_F = 73 - 74^\circ\text{C}$ avec un rendement de 26%, l'analyse du spectre infrarouge (schéma 17) dans le KBr nous a permis d'identifier ce produit qui est l'acide gras saturé (C_{20}) connue sous le nom d'acide eicosanoïque de formule brute $C_{20}H_{40}O_2$. Les bandes d'absorptions qui caractérisent ce composé sont :

Une bande d'absorption située à 1731 cm^{-1} qui correspond au groupe $\text{C}=\text{O}$ de l'acide, des bandes d'absorptions sont situées entre $2854 - 2954\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à des liaisons $\text{C}-\text{H}$ aliphatiques et une autre est située à 1463 cm^{-1} qui arrive à la déformation des liaisons $\text{O}-\text{H}$ du groupe acide.



Acide eicosanoïque

Schéma (17) : spectre infrarouge de l'acide eicosanoïque (C_{20})

- **La 4ème fraction:**

♦ 0,5 g d'un liquide huileux de couleur jaune et de point d'ébullition $P_b = 234^\circ\text{C}$ avec un rendement 10%. Les spectres IR (schéma 18) dans le dichlorométhane et RMN dans CDCl_3 fournissent des informations utiles pour l'identification de ce produit. L'analyse du spectre infrarouge montre l'existence d'une bande d'absorption située à 3004 cm^{-1} qui correspond à la vibration des liaisons $\text{C}-\text{H}$ oléfinique, des bandes d'absorptions dans la région 2854 à 2923 cm^{-1} qui ont été rapportés à la vibration de la liaison $\text{C}-\text{H}$ aliphatique, une bande d'absorption trouvée à 1710 cm^{-1} due à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ du groupement acide et une autre située à 1236 cm^{-1} qui correspond à la liaison $\text{C}-\text{O}$ du groupement acide.



Acide oléique

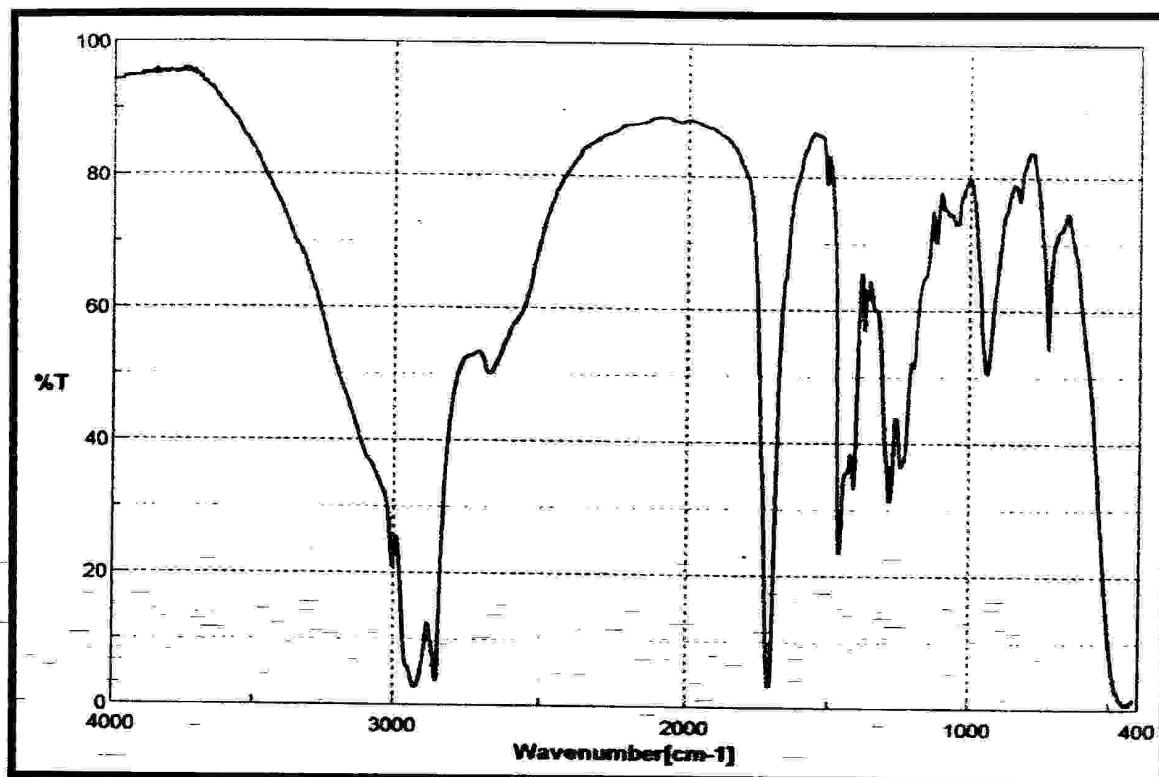
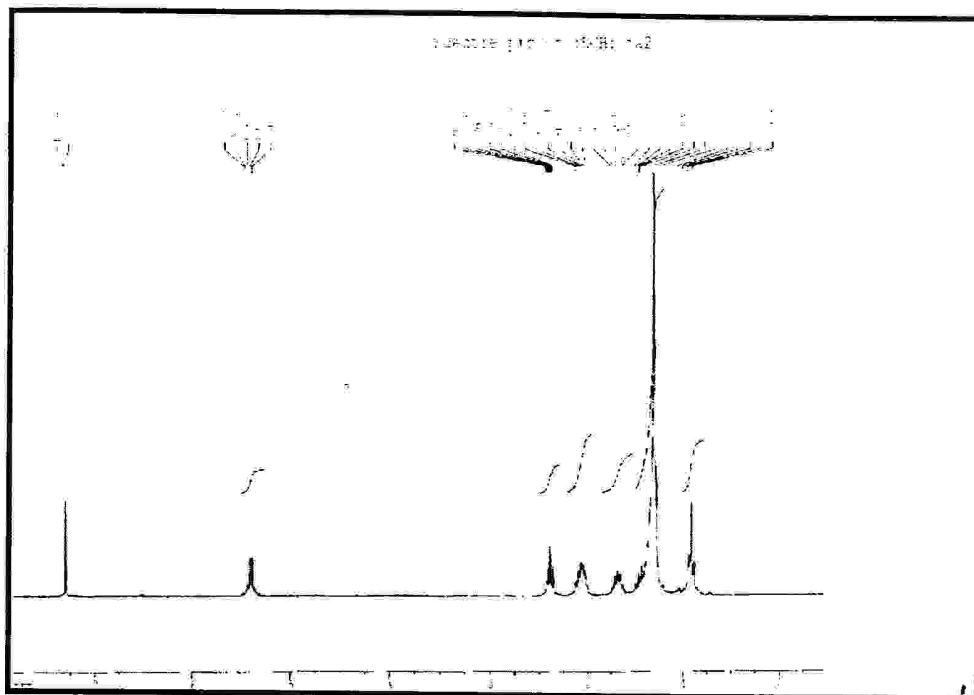
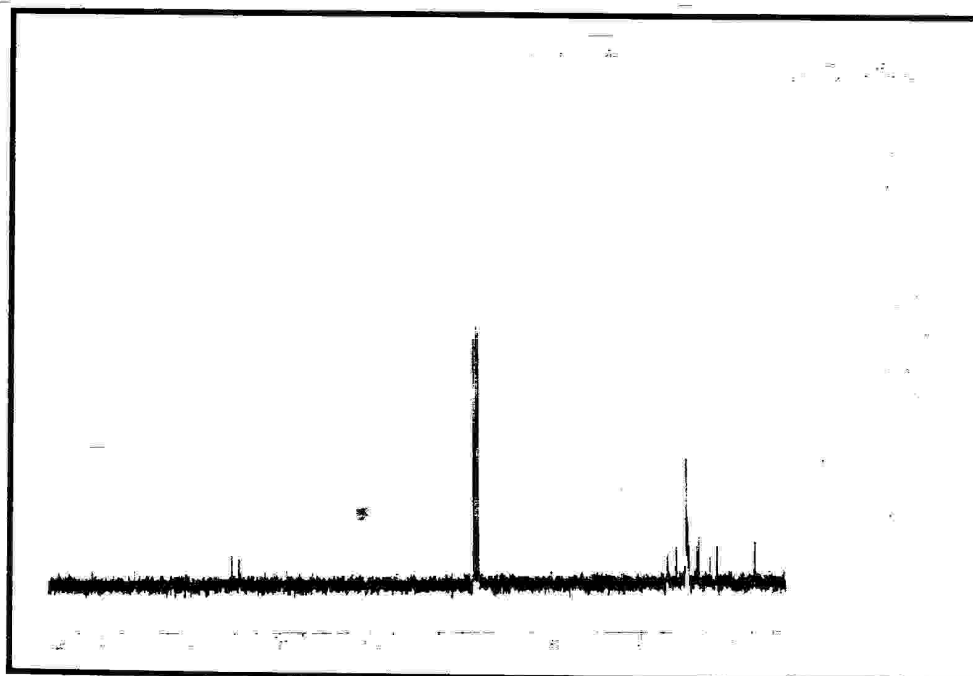


Schéma (18) : Spectre infrarouge de l'acide oléique

Alors que dans le spectre de résonance magnétique nucléaire (schéma 19, 20) les doubles liaisons ayant pour effet de déblindage diminuent la densité électronique autour des protons adjacents. Un pic est enregistré à 5,48 ppm pour caractériser le proton oléfinique. Les groupes méthylène dans la chaîne donnent des pics situés dans la région 1,29 à 2,23, les protons méthyléniques les plus proches du groupe carboxyle se situent à 2,23 ppm et celles qui sont plus proches de la double liaison se trouvent à un déplacement chimique de 1,96 ppm. Il existe aussi un pic situé à 11 ppm qui correspond au proton de l'acide carboxylique et un autre situé à 0,96 ppm qui caractérise le proton du groupe méthyle CH_3 .

A propos de ce composé, dans le spectre RMN¹³C, on remarque un pic dû à l'atome ¹³C du groupe carbonyle déplacé vers 172 ppm ainsi un déplacement chimique de 127 à 130 ppm est constaté pour le ¹³C de la double liaison, on trouve aussi des pics entre 22 et 34 ppm qui correspondent au ¹³C du groupe méthylène et un pic situé à 14 ppm qui caractérise le ¹³C du groupe méthyle CH_3 .

Schéma (19) : Spectre RMN ^1H de l'acide oléique (C_{18})Schéma (20) : Spectre RMN ^{13}C de l'acide oléique (C_{18})

• 3^{ème} fraction:

♦ 3 g d'un liquide huileux de couleur jaune odorant ayant un point d'ébullition $P_b=234^\circ\text{C}$ avec un rendement de 60%. L'analyse des spectres IR (dans le KBr) et l'RMN (dans CDCl_3) nous a permis d'identifier ce composé qui est un mélange de deux isomères l'acide pétrosélinique qui est majoritaire et l'acide oléique. L'analyse du spectre infrarouge (schéma 21) dans le dichlorométhane donne les bandes d'absorptions suivantes:

- Une bande d'absorption située à 3004 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-H oléfinique.
- Des bandes d'absorptions situées entre $2852\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration des liaisons C-H aliphatiques.
- Une bande d'absorption située à 1745 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C = O du groupe acide.
- Une bande d'absorption située à 1654 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C = C oléfinique.
- Une bande d'absorption située à 1145 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-O du groupement acide.
- Une bande d'absorption située à 1376 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison C -Holéfinique.

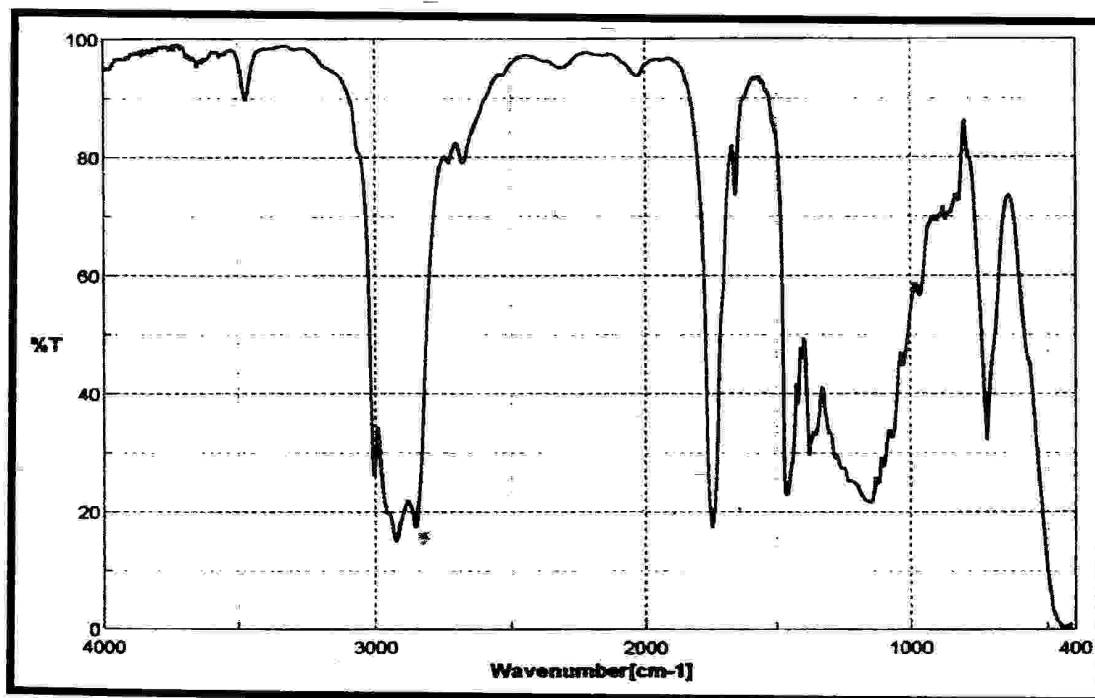
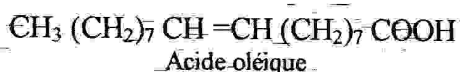
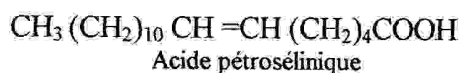


Schéma (21) : Spectre infrarouge de l'acide pétrosélinique et oléique.

Alors que dans le spectre de résonance magnétique nucléaire (schéma 21, 22) les double liaisons ayant pour effet de diminuer la densité électronique autour des protons adjacents. Une pic est enregistré à 5,48 ppm pour caractériser le proton oléfinique. Les groupes méthylène dans la chaîne donnent des pics situés dans la région 1,29 à 2,23, les protons méthyléniques les plus proches du groupe carboxyle se situent à 2,23 ppm et celles qui sont plus proches à la double liaison se trouvent à un déplacement chimique de 1,96 ppm. Il existe aussi un pic situé à 11 ppm qui correspond au proton de l'acide carboxylique et un autre situé à 0,96 ppm qui caractérise le proton du groupe méthyle CH_3 , on remarque aussi deux pics entre 4 et 4,5, on suppose que leur présence est due à l'époxydation de l'acide.

A propos de ce composé, dans le spectre RMN^{13}C , on remarque un pic dû à l'atome ^{13}C du groupe carbonyle déplacé vers 172 ppm ainsi un déplacement chimique de 127 à 130 ppm est constaté pour le ^{13}C de la double liaison, on trouve aussi des pics entre 22 et 34 ppm qui correspondent au ^{13}C du groupe méthylène et un pic situé à 14 ppm qui caractérise le ^{13}C du groupe méthyle CH_3 .

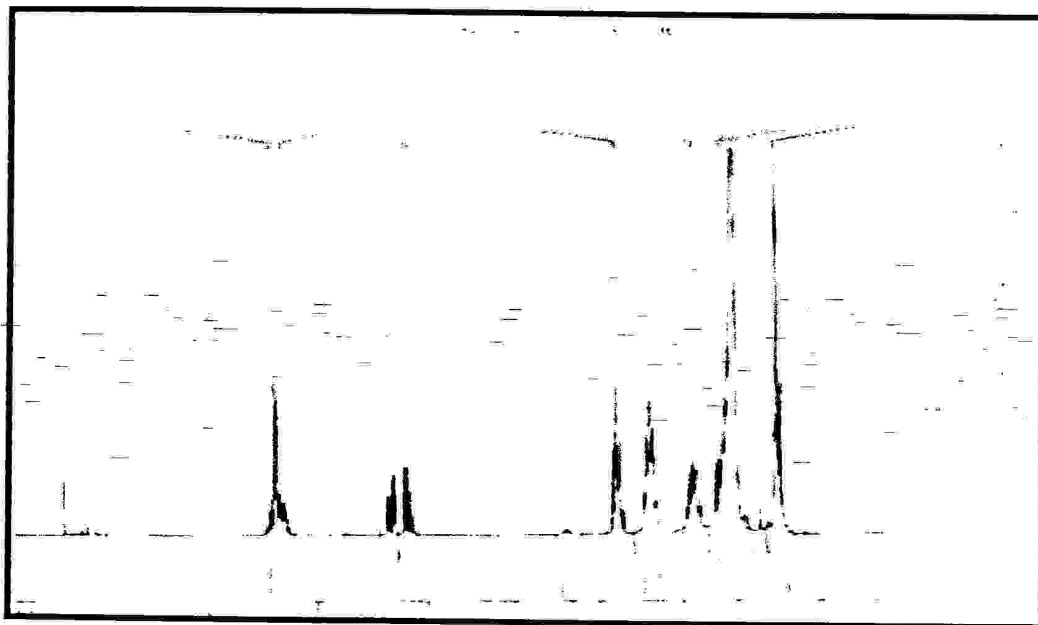


Schéma (22): spectre RMN^1H du mélange

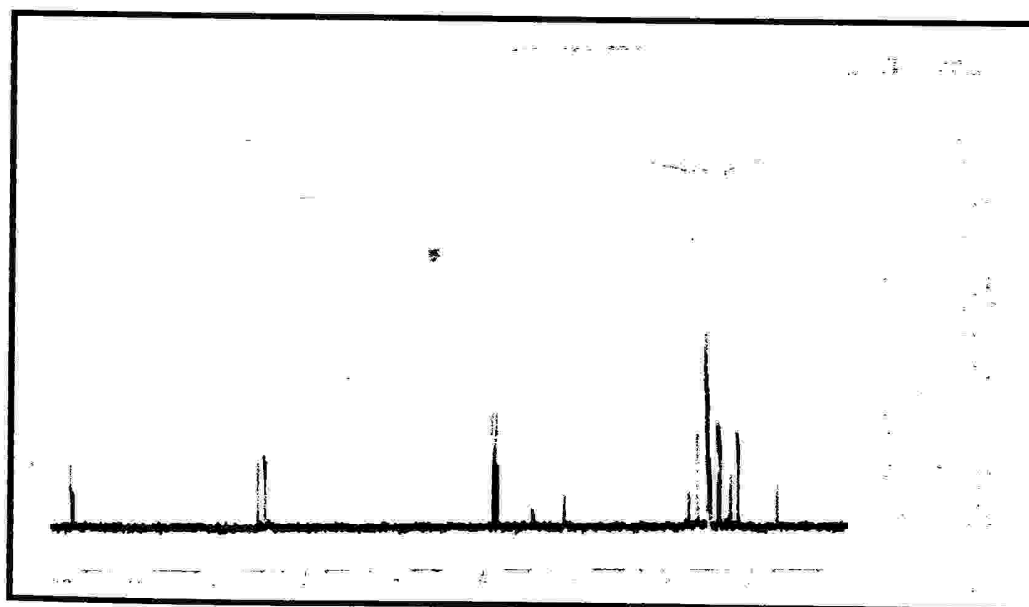


Schéma (23): Spectre RMN^{13}C du mélange

III.3. Préparation de sel d'acide gras :

La préparation du sel d'acide gras C_{18} a été faite par la réaction de saponification. L'analyse du spectre infrarouge (schéma 24) dans le KBr donne les bandes d'absorptions suivantes:

Une bande d'absorption située à $\nu = 3008\text{cm}^{-1}$ correspond à la vibration des liaisons C-H oléfiniques, des bandes d'absorptions situées entre $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux liaisons C-H aliphatiques et on trouve aussi deux bandes situées dans la zone $1637\text{-}1616\text{ cm}^{-1}$ qui caractérisent le groupe COO^- et une bande située à 620cm^{-1} qui caractérise la déformation du groupe COO^- .

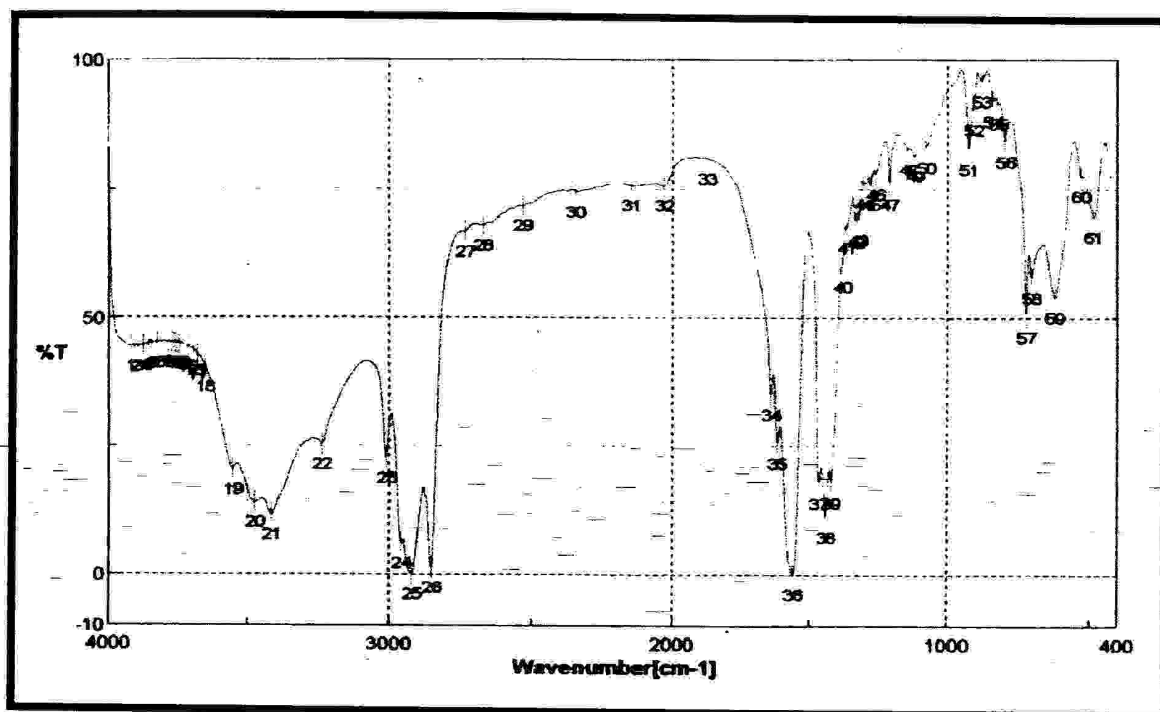


Schéma (24) : spectre infrarouge du sel d'acide gras

III.4. Etude qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C_{18} sur la surface de la calcite et la dolomite:

L'étude qualitative de l'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales est un facteur essentiel pour l'élaboration de technologie d'enrichissement et de concentration des minerais par flottation [30,31].

Pour la flottation des carbonates, les surfactants utilisés ont des propriétés assez homogènes. Ces molécules sont constituées d'une partie polaire facilement ionisable, et d'une chaîne hydrocarbonées (acide gras par exemple) [1].

Les surfaces minérales des carbonates chargés sont susceptibles d'adsorber des collecteurs ayant la charge de signe opposé sur la partie polaire, la concentration de ces collecteurs doit rester suffisamment basse pour éviter la formation des micelles de surface

On s'intéressera seulement qu'à la flottation des minéraux solubles qui sont la calcite et la dolomite présents dans les minerais de phosphate sous forme de carbonates $CaCO_3$, $MgCa(CO_3)_2$. Cette solubilité joue un rôle très important pour l'évaluation du mécanisme d'adsorption.

L'étude qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C_{18} qui est isolés à partir de l'huile fixe de la plante de fenouil sur les surfaces minérales de la calcite et la dolomite a nécessité la préparation d'une solution standard (solution mère) de concentration 1g/ 1l. Pour cet raison, on prend 500mg de l'acide gras fraction C_{18} dans un bêcher de 500 mg et 20 ml d'eau distillée chauffée à 80°C puis on ajoute 4 ml de la solution de NaOH à 10%, après refroidissement on ajuste par l'eau distillée jusqu'à 500 ml. Ensuite, on a préparé des solutions filles de différentes concentrations: 100 mg/l, 200 mg/l, 300 mg/l, 400 mg/l, 500 mg/l, etc.

Pour l'étude de l'adsorption des acides gras fractions C_{18} sur la dolomite et la calcite. On réalise des expériences à des concentrations différentes en milieu acide ou faiblement acide pH=4,5-5,2. Le milieu acide en faveur d'une bonne flottation de la calcite et la dolomite est crée par l'acide phosphorique. Ce dernier joue aussi le rôle de déprimant de phosphates [32,33].

La calcite et la dolomite traitées dans les conditions citées ci avant subissent une filtration et un séchage puis un examen spectroscopique par IR [34].

Alors que l'étude de la désorption des acides gras fraction C_{18} qui est le phénomène inverse de l'adsorption a été faite par un lavage à l'eau distillée chaude (trois fois) de la calcite et la dolomite traitée par l'acide gras fraction C_{18} .

III.4.1. Détermination qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C_{18} sur la surface de la calcite :

D'après l'analyse des spectres IR (schéma 25) dans le KBr de la calcite traitée par les solutions d'acides gras fractions C_{18} , on peut distinguer d'abord la présence d'une bande d'absorption située à 1741cm^{-1} qui correspond à la vibration du groupe $C=O$ ce qui prouve l'existence de la forme moléculaire et deux bandes d'absorptions situés dans la région $1637-1616\text{cm}^{-1}$ (due au effet de résonance du groupe COO^-) qui sont observées aussi dans le spectre IR du sel d'acide gras et qui caractérisent le groupe COO^- .

On remarque aussi une bande d'absorption située à 646cm^{-1} qui arrive à la vibration de déformation du groupe COO^- .

L'existence des raies situées à $\nu=1637\text{cm}^{-1}$ et $\nu=646\text{cm}^{-1}$ prouve la présence de la forme ionique. Après l'interprétation du spectre (schéma 25), on peut dire que l'adsorption des acides gras fraction C_{18} sur la surface de la calcite existe sous ses deux formes l'ionique et moléculaire.

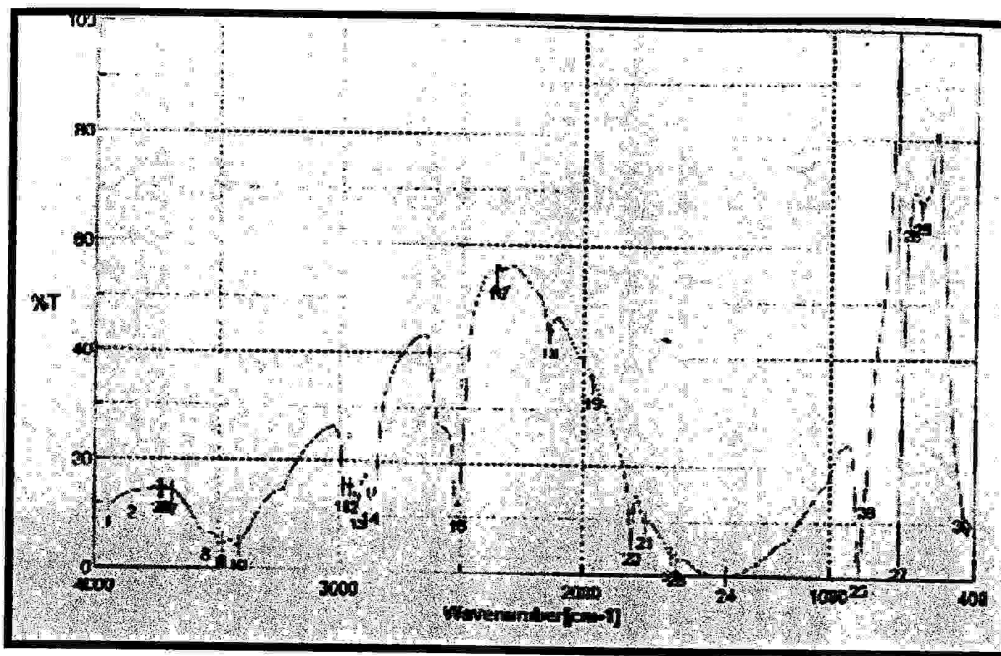


Schéma (25): Spectre infrarouge de l'adsorption de l'acide gras fraction C_{18} sur la calcite

Désorption :

D'après l'analyse du spectre IR (schéma 26) dans le KBr du calcite traitée après lavage, on observe que les bandes d'absorptions situées dans la région $1637-1616\text{ cm}^{-1}$ reste inchangées, par contre la bande d'absorption du groupe $C=O$ de l'acide gras située à 1741 cm^{-1} et la bande d'absorption située à 646 cm^{-1} ont disparues progressivement ce qui laisse à supposer que l'adsorption des acides gras fraction C_{18} sur la surface minérale de la calcite est favorisée par l'action combinée des deux formes d'adsorption.

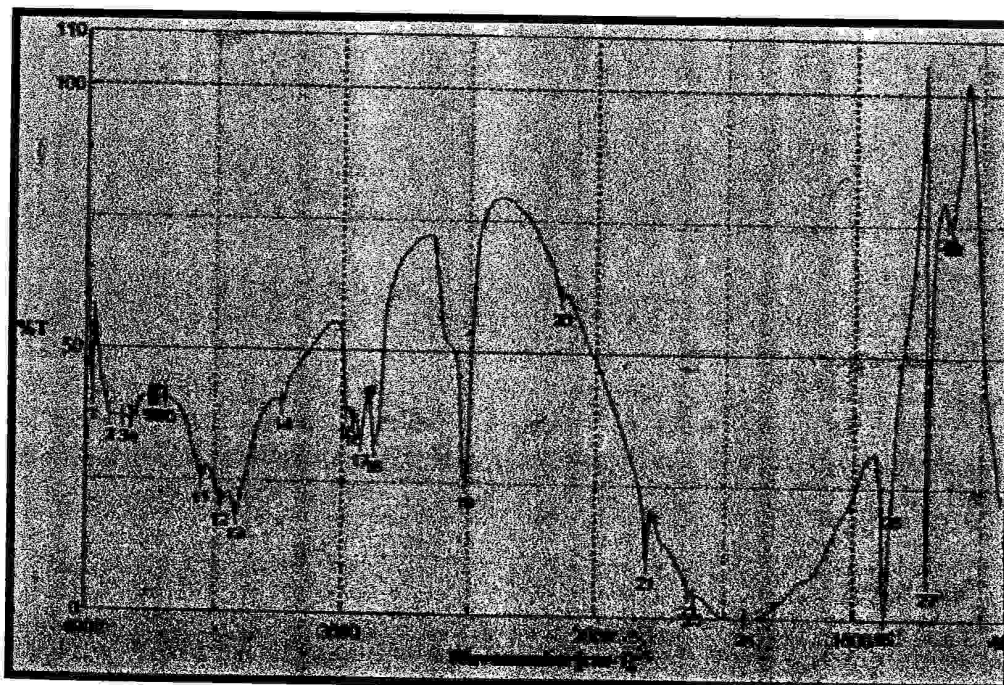


Schéma (26): Spectre infrarouge de la calcite après lavage par l'eau chaude

III.3.2. Etude qualitative de l'adsorption des acides gras fraction C_{18} sur la surface minérale de la dolomite:

D'après l'analyse des spectres IR (schéma 27) dans le KBr de la dolomite traitée par l'acide gras fraction C_{18} on remarque l'existence des bandes d'absorptions se trouvant dans la région $1637-1616\text{ cm}^{-1}$ qui caractérisent le groupe COO^- , et une bande située à 646 cm^{-1} qui correspond à la déformation du groupe COO^- . On peut dire que, d'après l'interprétation du spectre IR de la dolomite traitée par l'acide gras fraction C_{18} on constate la présence d'une seule forme.

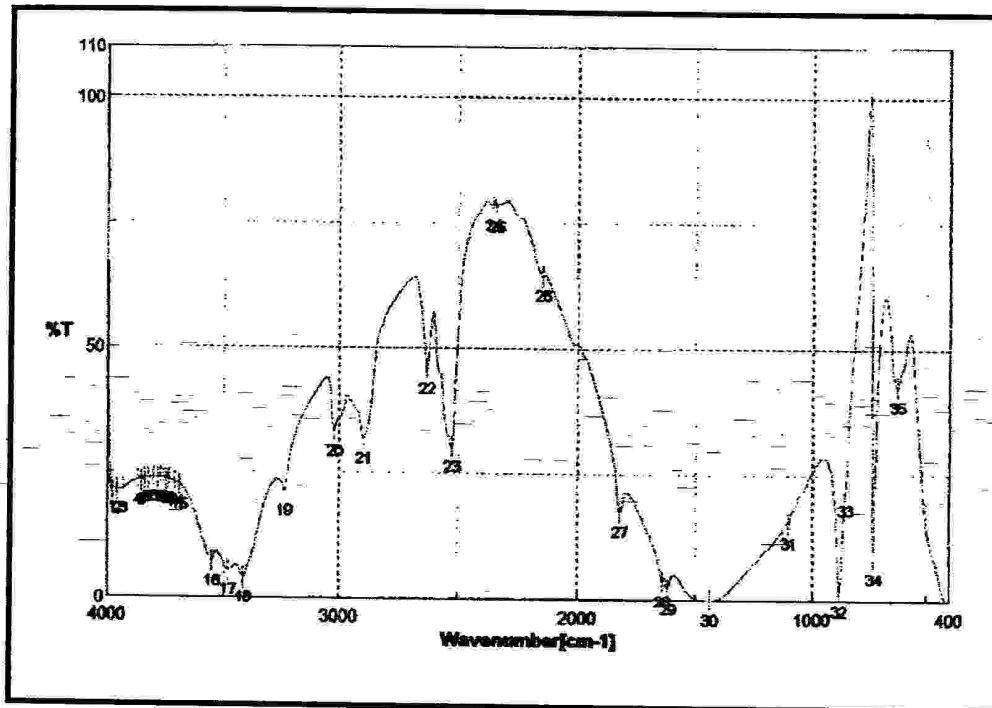


Schéma (27): spectre infrarouge de la dolomite après traitement par l'acide gras fraction C_{18}

Désorption :

D'après l'analyse du spectre IR de la dolomite traitée après lavage par l'eau chaude représenté sur le schéma 28, on remarque que les bandes situées dans l'intervalle $1637-1616\text{ cm}^{-1}$ reste inchangée, par contre la bande située à 646 cm^{-1} qui caractérise la déformation du groupe COO^- a disparu progressivement, ce qui laisse supposer que l'adsorption des acides gras fraction C_{18} sur la surface minérale de la dolomite est favorisée par l'action d'une seule forme d'adsorption.

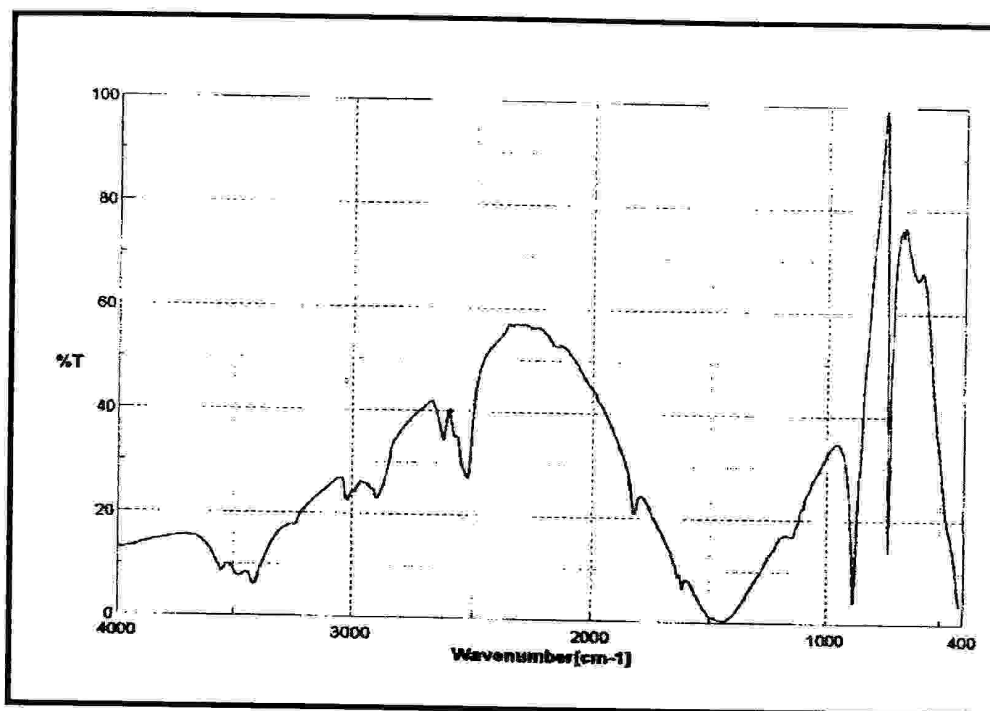


Schéma (28): spectre infrarouge de la dolomite après lavage par l'eau chaude

III.4.3. Comparaison entre l'étude qualitative de l'adsorption des acides gras fraction C₁₈ sur la surface de la calcite et sur la surface de la dolomite :

L'étude qualitative de l'adsorption des acides gras fractions C₁₈ sur la surface de la calcite et la dolomite a montré l'existence de deux formes d'adsorption sur la surface de la calcite (ionique et moléculaire) et une seule forme sur la surface de la dolomite (ionique).

On peut dire que dans le cas de la calcite, la flottation peut être totale et cela par l'action combinée des deux formes d'adsorption mieux que la flottation observée pour le cas de la dolomite.

III.5. Etude quantitative de l'adsorption des acides gras fractions C_{18} sur la surface de la calcite et la dolomite :

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. Ces dernières dépendent de l'intensité de la couleur et qui sont proportionnel à la concentration de la substance responsable de la couleur. Pour préparer une courbe d'étalonnage, il faut mesurer les absorbances d'une série de solutions étalons d'analytes qui contiennent des concentrations connues du complexe (substance à doser - indicateur coloré). Ensuite, on utilise cette courbe pour déterminer la concentration des solutions inconnues [8].

L'étude quantitative de l'adsorption des acides gras fraction C_{18} est basée sur le dosage spectrophotométrique d'un complexe (agent de surface- bleu de méthylène), pour cela on introduit dans une ampoule à décanter 15 ml de solution de bleu de méthylène alcaline et 5ml de chloroforme. Après avoir secoué l'ampoule régulièrement pendant deux minutes, on laisse reposer jusqu'à la séparation des phases et on récupère la phase chloroformique. On répète la même opération trois fois en prenant les mêmes précautions. D'une autre ampoule, on introduit la solution fille avec 10 ml de H_2SO_4 à 97,5% et 5ml de chloroforme et 3g de NaCl, après on secoue l'ampoule pendant deux minutes et on laisse reposer jusqu'à la séparation des phases ou on récupère la phase inférieure, puis on traite la partie restante avec 5ml de chloroforme deux fois.

La phase chloroformique récupérée est traitée avec Na_2SO_4 anhydre, et transférée dans une troisième ampoule ou elle sera traitée par la phase chloroformique de la première ampoule. On secoue l'ampoule régulièrement pendant cinq minutes, et après on récupère la phase chloroformique dans une fiole de 25ml contenant 2ml d'acéfone puis on agite pendant 2 minutes et on effectue les lectures en spectrophotomètre à la longueur d'onde à 650nm.

Les valeurs des absorbances des solutions contenant des concentrations connues de l'acide gras (C_{18}) sont données dans le tableau (9) suivant :

Nombre du prise d'essai	Concentration en mg/l	Absorbance	Absorbance effective
01	000	0,150	0,000
02	100	0,350	0,200
03	200	0,501	0,351
04	300	0,727	0,577
05	400	0,943	0,793
06	500	1,130	0,980

A partir des données de ce tableau, on établit la courbe suivante:

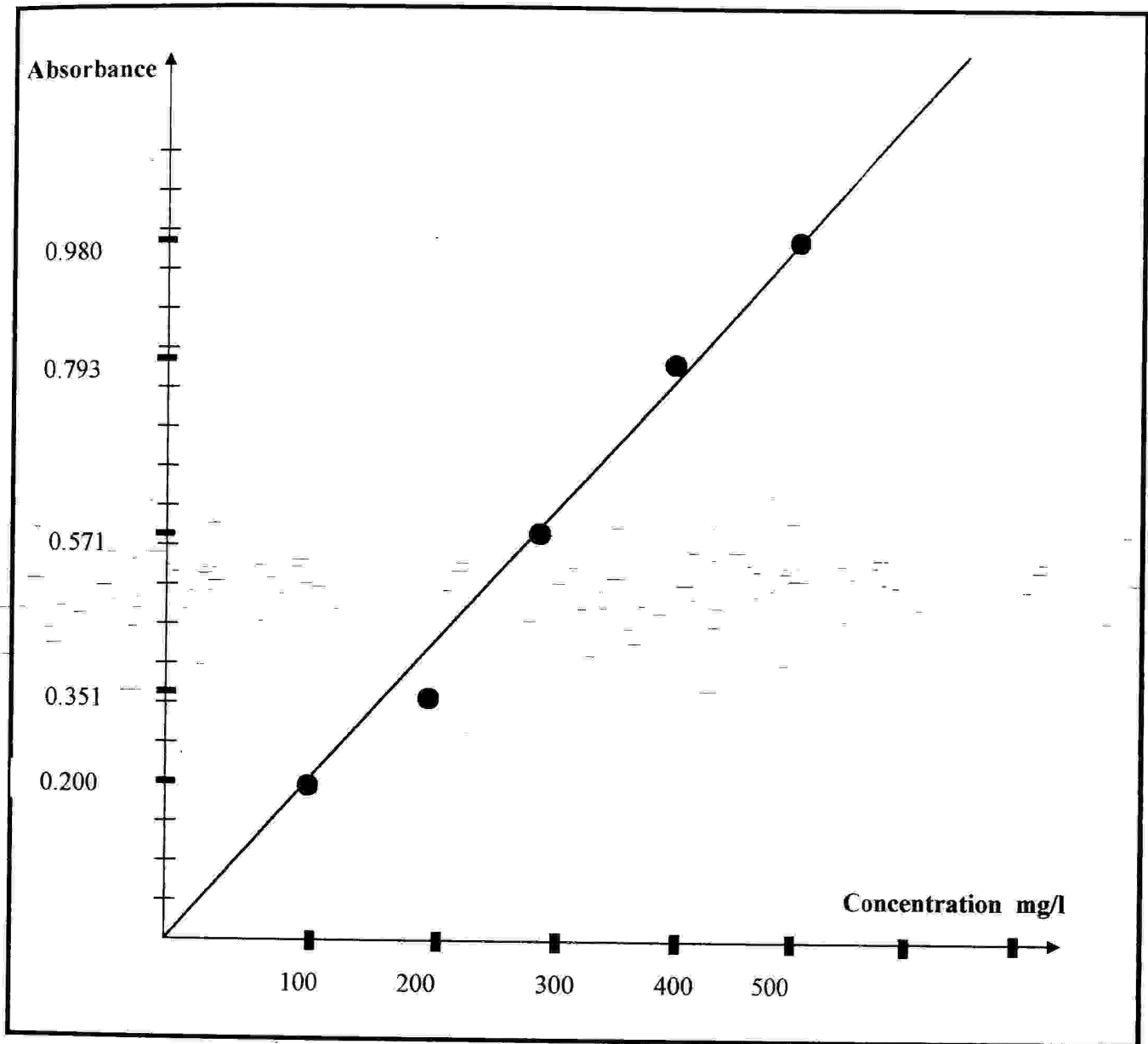


Schéma (29) : Courbe d'étalonnage avant l'application de la méthode des moindres carrées
des moindres carrée

Les résultats tirés de ces expériences ont été évalués en utilisant quelques méthodes statistiques. Parmi ces méthodes des moindres carrés des données pour tracer la meilleure droite qui passe par tout les points et calculer les concentrations inconnues avec leurs certitudes et leurs limites de confiance [1].

Cette méthode a pour but d'obtenir une courbe linéaire concernant les fonctions sous la forme:

$$Y = KX + Y_0$$

$$K = Y_{xy} / Y_{xx} \text{ avec } Y_{xy} = \sum X_j Y_j - \sum X_j \sum Y_j / N \text{ ou } N: \text{ nombre d'opération}$$

$$Y_0 = \bar{Y} - K \bar{X} \text{ avec } \bar{Y} = \sum Y_j / N$$

$$\bar{X} = \sum X_j / N$$

En appliquant cette méthode sur les valeurs du tableau (11) on obtient les valeurs de la constante K et la valeur Y_0 donc $K = Y_{xy} / Y_{xx}$ et $Y_0 = 0,350$

Les valeurs des absorbances pour chaque concentration de l'acide gras (C_{18}) après l'application de cette méthode sont données dans le tableau (11):

Nombre des prises d'essais	Concentration en mg/l	Absorbance	Absorbance effective
01	000	0,350	0,000
02	100	0,585	0,235
03	200	0,820	0,470
04	300	1,055	0,705
05	400	1,290	0,940
06	500	1,525	1,175

A partir des données de ce tableau, on établi la courbe ci- dessus:

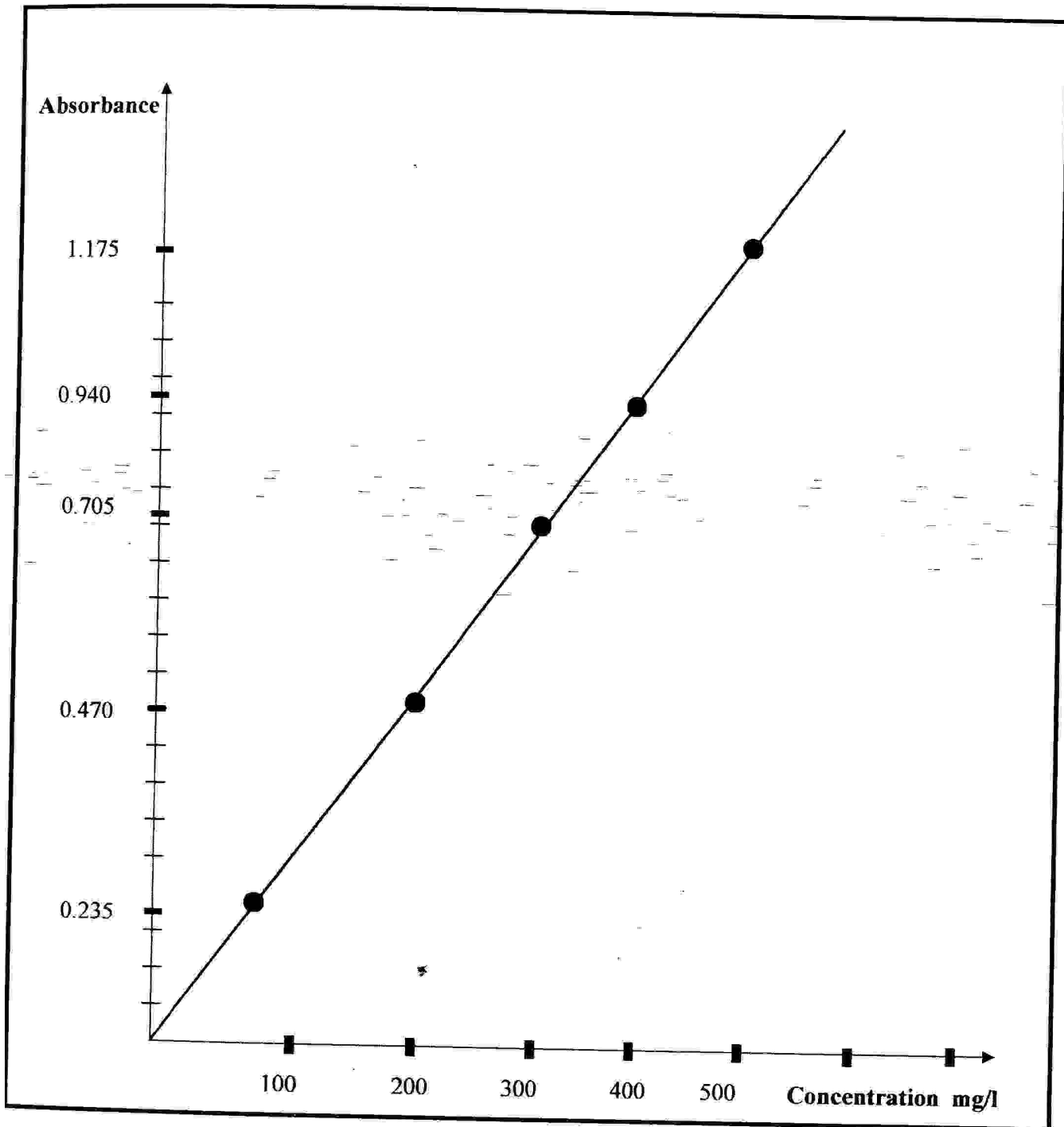


Schéma (30) : Courbe d'étalonnage après l'application de la méthode des moindres carrées

■ Etude quantitative d'adsorption des acides gras fraction C_{18} sur la calcite et la dolomite :

Les valeurs de l'absorbance de l'acide gras fraction C_{18} après traitement de la calcite ainsi que les valeurs des concentrations et des valeurs des concentrations adsorbées sont données dans le tableau (11) suivant :

Concentrations en mg/l	absorbances	Quantité adsorbée en mg	Concentration correspondante (d'après la courbe) en mg
200	0,417	30	170
300	0,583	95	205
400	0,770	170	230
500	0,946	255	245

Les valeurs de l'absorbance de ce de l'acide gras fraction C_{18} après traitement de la dolomite ainsi que les valeurs des concentrations et les valeurs des concentrations adsorbées sont données dans le tableau (12) suivant:

Concentrations En mg/l	absorbances	concentrations correspondantes (d'après la courbe) en mg	Quantité adsorbée en mg
200	0,409	25	175
300	0,608	58	185
400	0,753	180	220
500	0,889	230	270

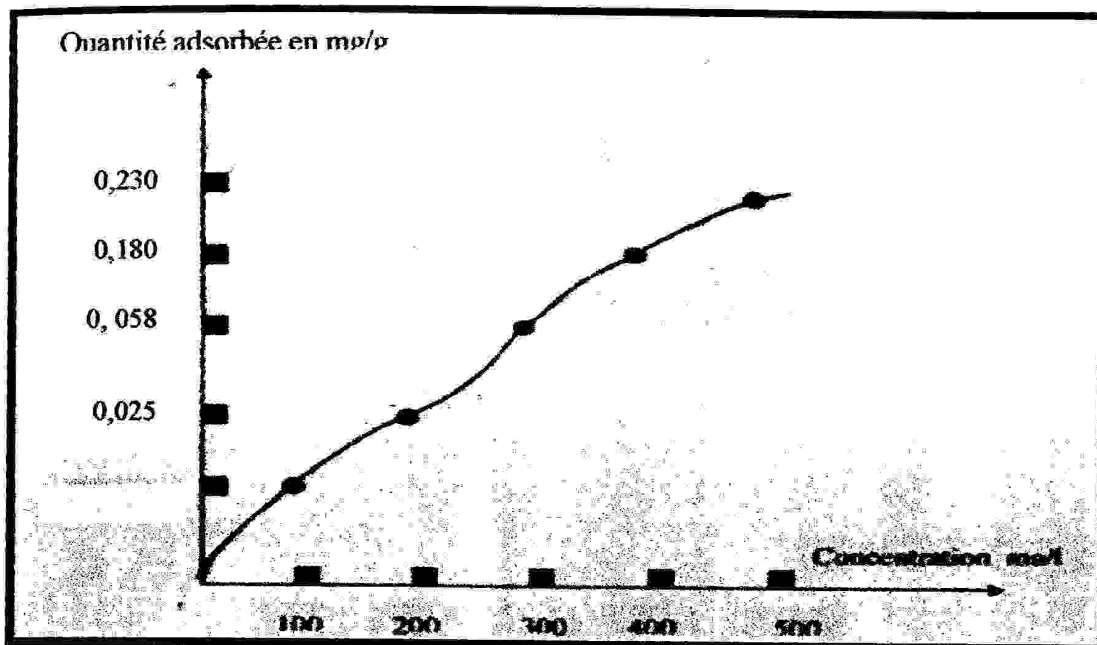


Schéma (30): Courbe d'adsorption des acides gras fraction C₁₈ sur la surface de la Dolomite

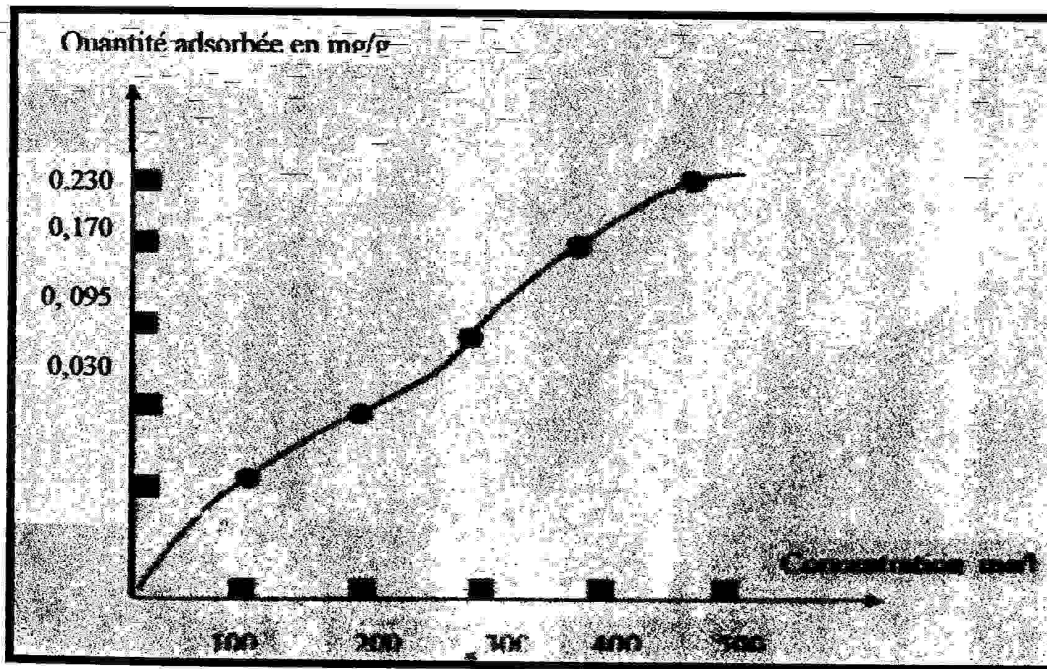


Schéma (31): courbe d'adsorption des acides gras fraction C₁₈ sur la surface de la calcite

En examinant les résultats obtenus, on peut confirmer que l'adsorption des acides gras fractions C₁₈ sur la surface de la calcite est supérieure à celle de la dolomite, et cela est favorisé par les deux types d'adsorptions. Les résultats sont parfaits en concordance avec les résultats de l'étude qualitative par infrarouge.

Conclusion

Toutes ces considérations brièvement exposées montrent combien les corps gras et leurs dérivés ont une grande importance dans l'industrie minéralogique. L'étude qualitative et quantitative de l'adsorption des acides gras fraction C_{18} nous a permis de conclure:

1- L'étude de l'adsorption des acides gras fraction C_{18} séparés à partir de l'huile fixe de la plante de fenouil nous a permis de confirmer l'utilisation de ces composés dans les procédés de séparation (flottation) comme collecteur.

2- Les acides gras fraction C_{18} sont des collecteurs les plus efficace pour les carbonates (calcite, dolomite) présents dans les minerais de phosphate. Leur présence à des teneurs bien déterminés influe sur la quantité des produits conditionnés de phosphate destinés à être utilisé en qualité d'engrais ou le concentré de phosphate.

3- L'adsorption des acides gras fraction C_{18} sur les surfaces minérales des carbonates doit se passer en milieu acide ou faiblement acide en présence de l'acide phosphorique qui joue le rôle de déprimant pour les minerais phosphate.

4- Pour le but de la protection de l'environnement, les acides gras fraction C_{18} extrait à partir des produits naturels joue un rôle important dans le domaine de flottation grâce à leur facilité d'extraire.

Bibliographie

- [1] Pierre Blazy, El-Aid Jdid, Technique d'ingénieur, Vol J₃, Paris, p 2,6,7, 1996.
- [2] H.R.Hamilton, A.R Wolley, A-C Bichop, Minéraux roches et fossiles du monde entier, Paris, p7, 11-13, 62,63, 66-69, 1981.
- [3] Claude Gregory, Alain Aubry, Jack Bersani, Encyclopédia Universalis I. France, p 287, 449, 451, 453, 618, 619, 739, 866, 981, 984, 1996.
- [4] J.P Wauquier, Procédés de séparation, éditeurs technip, Paris, p 545, 546, 619, 1998.
- [5] G.M.Barrow, Chimie physique, Masson, Paris, p 483, 484, 485, 491, 1976.
- [6] V.Alexeev, Analyse quantitative, 3^{ème} édition, Mosko, p 480, 498, 1980.
- [7] Skoog, West, Holler, Chimie analytique, 7^{ème} édition, Paris, p 263, 557, 584, 595, 861, 1997.
- [8] René Didier, Pierre Gréacias, Chimie spé. PC*, PC, 2^{ème} édition, Paris, p 56,58, 1992.
- [9] D.R.Browning, Méthodes spectroscopiques, Masson et compagnie, Paris, p 24, 35, 1974.
- [10] Marcel Chavanne, Arnaud Jullien, Gaston.J. Beaudoin, Chimie organique expérimentale, 2^{ème} édition, Paris, p 114, 149, 150, 273, 280, 288, 299, 1991.
- [11] Alain Fuxa, Thibault Pelletier, Elothide Policar, Synthèse organique, Masson, Paris, p 26,27, 1996.
- [12] Jean Robert, Analyse de l'eau, Duond, 7^{ème} édition, Paris, p 449-453, 1996.
- [13] Deer.W.A, Howie.RA, Zussman J, Rock forming minerals vs non silicate, London longmans, p 371, 304, 1963
- [14] W.Johannes, D.Puhan, The calcite-aragonite transition, reinvestigated-contr mineralogyprtrlogy, p28-38, 1971.
- [15] Ipmann, Sedimentray carbonate minerals, Berlin, Spinger-Verlag, p 228, 1973.
- [16] Roger François, Les industries des corps gras, biochimie, raffinage, nuisance et réglementation, Genève, p 37-43, 64, 84, 111, 1974.
- [17] Robert Perrin, Jean Pierre Schareff, Chimie industrielle, 2^{ème} éditions, Paris, p 723—725, 1976.
- [18] Guillemonat, J.C.Traynard, Chimie organique, Tome 2, Paris, p 225, 1970.
- [19] Allinger, Cava, Johnson, Chimie organique, 6^{ème} tirage, Paris, p 201, 202, 1976.
- [20] C. Kessous, Biochimie structurale, Reunie Pression, p 55, 1993.
- [21] Grund, Encyclopedia du jardinier, texete de cestinier, Bolm et de ses collaborateurs, 2^{ème} tirage, Paris, p 214, 1987.
- [22] Enyclopédie des plantes médicinales, identification, préparation et soins, Larousse bordas pour l'édition en langue française, p 210, 1997.
- [23] م.س.هيكل، ع.ع الرازق، النباتات الطبية و العطرية، كيمياؤها، إنتاجها وفوائدها، ص 227، 229، 1996.
- [24] Daniel Gelin, Pierre Bordas et fils, Le guide de faciale, Paris, p 260,264, 1994.
- [25] إد احمد عبد المنعم حسن، سلسلة العلم والممارسة في المحاصيل الزراعية و الخضر الثانوية، دمشق، 187، 1989
- [26] B. Maijore, Gristophe, La flore d'europe occidentale, Arthand, Paris, p276, 1991
- [27] Mahmoud Yahia, La therapeutique par les plantes les plus connues en Algérie, Palais liore, Blida, p35, 1988.
- [28] J.L.Salle, J. Pelletier, Les huiles essentiels, synthèse d'aromathérapie et introduction à la symathérapie, édition frison, Paris, p 78, 1991.
- [29] Nicolas Cheynol, Michael Hoff, La microchimie technique et experiences, Paris, p45, 1999.
- [30] E.B.Adamov, Evaluation technologique des ressources minérales-méthodes de recherches, Moscou, p 76-84, 1990.
- [31] J.R.Lehr, S.S.Hseih, Beneficiation of high carbonate phosphate ores, U.Spatent, p 4, 53, 287.
- [32] L.D.Rattobylskaya, Valorisation de phosphates minéraux pauvres à guangue carbonaté, Intr.Congr. Mineral processing, p17-39, 1975.
- [33] Lawendy, T.A.B, Beneficiation of phosphate, Golden, p75, 1993.

Résumé

La flottation est la méthode de séparation la plus utilisée dans l'industrie minière. Cette méthode est basée sur la différence des propriétés physico-chimiques des interfaces solide, solution aqueuse et un gaz. Ce procédé est mis en évidence par l'utilisation des réactifs spécifiques parmi lesquels on peut citer les collecteurs à base organique (acides gras, amines, etc....)

Notre travail de recherche tient à étudier les mécanismes d'adsorption des acides gras fraction C₁₈ sur la surface de la calcite et la dolomite en utilisant la spectroscopie IR, spectrophotométrie UV Visible.

Ces collecteurs séparés à partir de l'huile fixe de fenouil jouent le rôle des réactifs ionogènes (anionique) dans la flottation des carbonates présents dans les minerais de phosphate ou entre dans la fabrication des acides phosphoriques et les engrais.

Mots clés : acide gras, carbonates, adsorption, spectroscopie