



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la**  
**Recherche Scientifique**  
**Université Larbi Ben M'hidi**  
**Oum El Bouaghi**



**Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie**

**Département des Sciences de la Matière**

N° d'ordre : ..... / 2023

**THESE**

**En vue de l'obtention**

**Du diplôme de doctorat LMD en chimie physique**

**THEME**

**Perspectives de valorisation des ressources  
minérales phosphatées de la région de  
Tébessa**

**Présenté par : MOHAMMED CHERIF OUIZA**

**Setenu le : 15 /02/2024**

**Devant le jury:**

**Kabouche Azeddine**

Professeur à l'université Larbi BEN m'hidi\_Oum el bouaghi Président

**Bouhenguel Mustapha**

Professeur à l'université Larbi BEN m'hidi\_Oum el bouaghi Rapporteur

**Ahcene Bouchemma**

Professeur à l'université Larbi BEN m'hidi\_Oum el bouaghi Co\_Encadreure

**Abderrazek Oueslati**

Maitre de conférences à l'université de science (Sfax)

Examineur

**BoudarenChawki**

Professeur à l'université Constantine1

Examineur

**2023\_2024**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



# Remerciements

*Ces travaux de thèse ont été réalisés au l Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Oum El Bouaghi à université Arbi Ben m'hidi ,OUM EL BOUAGHI.*

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Je tiens vivement à remercier, mes Directeurs de thèse, le Professeur, **BOUHENGUL MUSTAPHA** et le Professeur **BOUCHAMMA AHCENE** de m'avoir dirigés, je leur exprime toute ma gratitude pour leur soutien scientifique, leurs précieux conseils et leurs précieuses contributions à l'aboutissement de ma thèse.*

*Ma très grande reconnaissance va à Monsieur **KABOUCHE AZEDDINE** pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury.*

*J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche, en acceptant de juger ce travail, pour leur propositions enrichissantes et par leurs critiques constructives.*

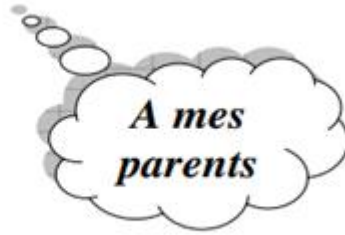
*Mes meilleurs sentiments sont adressés à mes collègues chercheurs et amis du laboratoire, avec qui j'ai passé de bons moments durant ces années de thèse.*

*J'exprime toute ma gratitude et mes remerciements aux ingénieurs du laboratoire, Mr **SALEM ,AZDDINE ,ADJMI SAID**, Madame **SAFIA BOUCHIAA ,ALI DJARMANE et MUSTAPHA** , et à toutes les personnes en leur nom, pour leur coopération et leur aide dans la réalisation de la thèse.*

*De beaux remerciements et gratitude au chef du département des sciences des matériaux, le professeur **GOUMIDENE FAISAL**, pour son soutien et son assistance, et je n'oublierai pas non plus le professeur **ZANDAWI** et le professeur **ZAATAR HANANE**.*

*Mes remerciements vont également à mes amies, pour leur soutien constant et leur aide précieuse. Aussi, je remercie très chaleureusement chacun des membres de ma famille, pour leur soutien, leurs prières et leurs encouragements, qui m'ont accompagné tout au long de la préparation de cette thèse, je leur témoigne toute ma gratitude et mon amour. Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# Dédicace



*Aucune dédicace ni aucun mot ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments pour vous. C'est avec le plus grand Amour et Dévouement que je vous offre ce modeste travail en hommage de ma gratitude qui ne sera jamais assez pour tous vos sacrifices et votre abnégation. Je ne vous remercierai jamais assez, j'espère simplement que vous êtes fières de moi. Que DIEU vous prête longue vie afin que je puisse toujours vous combler.*

**A mes frères  
et sœurs**

*Vous étiez toujours les meilleurs amis pour moi, Trouvez en ce travail un faible témoignage de toute mon affection et de ma tendresse.*

**A toute ma famille et mes ami(e)s**

**A tous ceux qui me sont chers**

## Liste Des Figures

### Partie théorique

#### Chapitre I

Figure N°	Titre	Page
Figure I.1.1	Organisation de l'entreprise SOMIPHOS.	10
Figure I.1.2	Carte de situation géographique et géologique des gisements.	11
Figure I.1.3	Carte de situation géographique de Djebel Onk.	11
Figure I.1.4	Les phosphates en grains.	15
Figure I.1.5	Les phosphates en débris.	16
Figure I.1.6	Les phosphates en nodules.	16
Figure I.2.1	Les types du quartz.	24
Figure I.2.2	L'ion $\text{SiO}_4^{4-}$	25
Figure I.2.3	Structure cristalline du quartz de forme $\beta$ .	26

#### Chapitre II

Figure N°	Titre	Page
Figure II.1.1	Structure de l'acide phosphorique.	35
Figure II.2.1	Forme typique d'un cristal de gypse.	44
Figure II.2.2	Diverses formes de cristaux de gypse peuvent exister.	47

### Partie experimental

#### Chapitre I

<b>Figure N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure I.2.1	Opération de quartage.	59
Figure I.2.2	L'étuve.	60
Figure I.2.3	Diviseur a riffle et diviseur rotatif.	60
Figure I.2.4	Broyeur de type RETSCH.	61
Figure I.2.5	Tamis et mortier utilisés.	62
Figure I.2.6	Filtration.	62
Figure I.2.7	Séchage.	63
Figure I.3.1	Les étapes du phénomène d'adsorption de la Tétradécylamine sur le quartz.	67
Figure I.3.2	Les étapes de la Flottation envisagées au laboratoire.	70
Figure I.3.3	Four à moufle.	72
Figure I.3.4	Four à réverbère.	72
Figure I.3.5	Calcination du phosphate.	74
Figure I.4.1	Échantillons de poudres sur différents supports.	76
Figure I.4.2	Diffractomètre XRD Bruker (AXS-8D).	76
Figure I.4.3	Préparation des pastilles.	78
Figure I.4.4	spectromètre FTIR de marque Jasco 4600 Series.	78
Figure I.4.5	Spectroscopie UV/Visible SPECORD 200 plus.	79
Figure I.4.6	Accessoire d'analyse d'un solide.	79
Figure I.4.7	Cuve en verre ou quartz.	80
Figure I.4.8	Microscopie électronique à balayage (SEM-EDS).	82
Figure I.4.9	Les étapes de préparation des échantillons.	84
Figure I.4.10	Le microscope optique.	85

## **ChapitreII**

<b>Figure N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure II.2.1	DSC-TG de phosphate .	88

<b>Figure II.2.2</b>	<b>Diagramme DRX de fluorapatite.</b>	<b>89</b>
<b>Figure II.2.3</b>	<b>Diagramme DRX de fluorapatite calcinée.</b>	<b>91</b>
<b>Figure II.2.4</b>	<b>Spectre IR du phosphate avant et après calcination.</b>	<b>93</b>
<b>Figure II.3.1</b>	<b>Spectre IR de cristaux de Tétradécylamine.</b>	<b>95</b>
<b>Figure II.3.2</b>	<b>Spectres IR de quartz pur (a), oxyde de calcium CaO (b) et quartz après adsorption de C<sub>14</sub> à pH=8(c) et pH=8,5 (d) à concentration 1.4 x 10<sup>-3</sup> mol/L.</b>	<b>96</b>
<b>Figure II.3.3</b>	<b>Courbe d'étalonnage de tétradécylamine.</b>	<b>97</b>
<b>Figure II.3.4</b>	<b>Isotherme d'adsorption quantitative de la tétradécylamine sur le quartz.</b>	<b>97</b>
<b>Figure II.3.5</b>	<b>Spectres UV de chloroforme-référence (a); solution de méthylorange (b) et solutions surnageantes après adsorption de tétradécylamine sur le quartz à pH 7.6 (c) ; pH 8 (d) ; pH 8.5 (e) à concentration 1.4 x 10<sup>-4</sup> mol/L.</b>	<b>98</b>
<b>Figure II.4.1</b>	<b>Microphotographie du phosphate brut X600.</b>	<b>98</b>
<b>Figure II.4.2</b>	<b>Microphotographie du phosphate flotté X600.</b>	<b>99</b>
<b>Figure II.5.1</b>	<b>Microphotographie au MEB de quartz avant traitement.</b>	<b>101</b>
<b>Figure II.5.2</b>	<b>Diagramme de l'analyse par EDX du quartz avant le traitement.</b>	<b>102</b>
<b>Figure II.5.3</b>	<b>Microphotographie MEB de l'oxyde de calcium CaO.</b>	<b>102</b>
<b>Figure II.5.4</b>	<b>Diagramme de l'analyse EDS du CaO.</b>	<b>103</b>
<b>Figure II.5.5</b>	<b>Microphotographie MEB du quartz traité.</b>	<b>104</b>
<b>Figure II.5.6</b>	<b>Diagramme de l'analyse EDS du quartz traité.</b>	<b>104</b>
<b>Figure II.5.7</b>	<b>Microphotographie MEB du quartz après désorption.</b>	<b>105</b>
<b>Figure II.5.8</b>	<b>Diagramme de l'analyse EDX du quartz après désorption.</b>	<b>105</b>

<b>Figure II.6.1</b>	<b>Effet du pH sur la flottation de quartz pur (a, b) et quartz à partir du phosphate calciné (c, d) utilisant l'acide phosphorique et l'oxyde de calcium en qualité de régulateurs et la tétradécylamine en qualité de collecteur cationique à concentrations <math>0.7 \times 10^{-4}</math> mol/L (a, c) et <math>1.4 \times 10^{-4}</math> mol/L (b, d).</b>	<b>107</b>
----------------------	--	------------

Liste Des tableaux

**Partie théorique**

**Chapitre I**

Tableau N°	Titre	Page
Tableau I.2.1	Les phases stables de $\text{SiO}_2$ à pression ordinaire.	26

**Partie experimental**

**Chapitre II**

Tableau N°	Titre	Page
Tableau II.2.1	Liste des principaux pics caractéristiques des minéraux du phosphate étudié.	90
Tableau II.3.1	Les valeurs de l'absorbance de la tétradécylamine.	96
Tableau II.3.2	Les valeurs des quantités adsorbées de la tétradécylamine sur le quartz.	97
Tableau II.6.1	Résultats de flottation de l'apatite calcinée.	107

## Liste Des Abréviations

**FERPHOS** : L'entreprise nationale du fer et du phosphate.

**SOMIPHOS** : Société des Mines de Phosphates.

**SERMI** : Société entretien réparation matériel incendie.

**SOFREMINES** : Société française d'étude minière.

**SONAREM** : Société nationale de recherches et d'exploitation des ressources minières du MALI.

**EREM** : Etudes et réalisations d'ensembles mécaniques (Fabrication de machines industrielles).

**BRGM** : L'établissement public français pour les applications des sciences de la Terre.

**SOFREMINES** : Société française d'études minières.

**AFNOR** : L'association française de normalisation est l'organisation française qui représente la France auprès de l'Organisation internationale de normalisation et du Comité européen de normalisation.

**ASTM** : International, anciennement American Society for Testing and Materials, est un organisme de normalisation qui rédige et produit des normes techniques concernant les matériaux.

**MT** : Million Tonne.

**TPL** : Tri Phosphate of Lime.

**PNT** : Les phosphates de penta sodium.

**TPP** : Les tripolyphosphates.

**ADN** : Acide désoxyribonucléique

**LN** : Lumière naturelle.

**LP** : Lumière Polarisé.

**LC** : Lumière Convergente.

**HAP** : Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

**COV** : Les composés organiques volatils.

**TSV** : Turbo sélection dynamique.

**DAP** : Le phosphate de diammonium ou phosphate diammonique ou hydrogénophosphate d'ammonium, est un composé chimique de formule  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

**MAP** : Le phosphate de monoammonium, phosphate monoammonique ou dihydrogénophosphate d'ammonium, est un composé chimique de formule  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

**TSP** : Le superphosphate triple.

**STPP** : Le triphosphate de sodium, également tripolyphosphate de sodium ou tripolyphosphate, est un composé inorganique de formule  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

**Le phosphogypse** : Le sulfate de calcium, de formule chimique  $\text{CaSO}_4$ .

**NaF, SSF** : Dérivés fluorés.

**CEE** : La communauté économique européenne.

**Rhône-Poulenc** : (RP) était un groupe chimique et pharmaceutique d'origine française issu en 1928 du rapprochement de la Société chimique des usines du Rhône et des établissements Poulenc frères.

**NPK** : Les engrais NPK représentent une formule classique de fertilisant qui correspond à l'abréviation des éléments chimiques qui les composent, à savoir azote, phosphore, potassium.

**Le dihydrogénophosphate de sodium** : Phosphate monosodique ou phosphate de sodium monobasique est un composé chimique de formule  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

**HF** : L'acide fluorhydrique est une solution aqueuse très corrosive et toxique de fluorure d'hydrogène.

**LCPE** : Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement.

**L'EDTA** : Acide éthylène diamine tétra-acétique est un fort chélateur très largement utilisé dans les produits cosmétiques. Le rôle d'un chélateur est de « capter » les ions métalliques qui peuvent affecter la stabilité et/ou l'aspect des produits cosmétiques.

**Le DMSO** : Diméthylsulfoxyde est un liquide incolore et légèrement huileux dérivé de végétaux et prenant la forme d'un sous-produit de la fabrication du papier.

**DMF** : Le N,N-diméthylformamide est souvent appelé le "solvant universel" car il a un grand pouvoir de dissolution. Il est utilisé dans de nombreuses applications incluant: dans la

## *Liste Des Abréviations*

---

production et le traitement de polymères. Pour le filage de fibres de polyacrylonitrile et de polyuréthane.

**FCF** : "For colouring of food", pour la coloration des aliments.

**PSA** : Les procédés à variation de pression. PSA, Pressure Swing Adsorption, technologie de séparation des gaz de l'air qui utilise l'air ambiant comme seule matière première.

**TSA**: (Temperature Swing Adsorption) Les procédés à variation de température.

**Tables Des Matiers**

**Liste Des Figures**

**Liste Des tableaux**

**Liste Des Abréviations**

**Tables Des Matiers**

**AVANT-PROPOS..... 1**

**INTRODUCTION GENERALE ..... 3**

**PARTIE THEORIQUE**

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MINERAUX ETUDIES..... 8**

**I.1.Les phosphates de Djebel Onk/ SO : ..... 9**

**I.1.1.Introduction..... 9**

**I.1.2.Les phosphates de Djebel Onk/ SOMIPHOS : ..... 9**

**I.1.3.Organisation de l'entreprise SOMIPHOS ; ..... 9**

**I.1.4. situation géographique et géologique des gisements : ..... 10**

**I.1.5.La Tectonique Régionale : ..... 11**

**I.1.6.Composition minéralogique du minerai de phosphate de Djebel El Onk : ..... 12**

**I.1.7. Traitement : ..... 13**

**I.1.7.1. Traitement par voie sèche : ..... 13**

**I.1.7.2. Séchage par deux fours a lit fluidisé : ..... 13**

**I.1.7.3. Traitement par voie humide : ..... 14**

**I.1.8.Débouillage : ..... 14**

**I.1.9. Séchage : ..... 14**

**I.1.10. Contrôle de la qualité du phosphate: ..... 15**

**I.1.11. Les types de phosphates : ..... 15**

I.1.11. 1.Les Phosphates en grains: .....	15
I.1.11.2.Les Phosphates en débris : .....	16
I.1.11.3.Les Phosphates en nodules : .....	16
I.1.12. Les Application de phosphate: .....	16
I.1.12.1.Les applications industrielles: .....	16
I.1.12.2.Les applications techniques: .....	17
I.1.12.3.Les applications alimentaires: .....	18
I.1.12.4.Les applications dans la biologie: .....	18
I.1.12.5.Les applications dans l'écologie et l'hydraulique: .....	19
I.1.13.Utilisation des phosphates : .....	19
I.1.14.Toxicité des phosphates: .....	20
I.1.15.Généralités sur le phosphore: .....	20
I.1.15.1.Relation du phosphore avec les phosphates: .....	21
I.2.Le quartz : .....	22
I.2.1. Définition : .....	22
I.2.2. Forme de Quartz : .....	22
I.2.2.1. Histoire de quartz : .....	22
I.2.2.2.Identification du quartz : .....	24
I.2.3.Les facteurs d'identification du quartz : .....	25
I.2.4.Caractérisation de quartz: .....	25
I.2.4.1.Cristallographie du quartz: .....	25
I.2.4.2.Structure cristalline: .....	26
I.2.4.3. Les phases de SiO <sub>2</sub> : .....	26
I.2.5. Propriétés du quartz : .....	27
I.2.5.1. Propriétés physiques : .....	27

I .2.5.2. Propriétés chimiques : .....	28
I .2.5.3. Propriétés Optiques : .....	28
I.2.6. Quartz synthétique : .....	29
I.2.7. Minéraux précieux liés au quartz : .....	29
I.2.8. Utilisation du quartz : .....	30
I.2.9. Conclusion : .....	30
<b>CHAPITRE II : ACIDE PHOSPHORIQUE ET PHOSPHOGYPSE.....</b>	<b>32</b>
<b>II.1. Acide phosphorique : .....</b>	<b>33</b>
<b>II .1.1. Introduction: .....</b>	<b>33</b>
<b>II.1.2. Définition: .....</b>	<b>33</b>
<b>II.1.3. Historique: .....</b>	<b>33</b>
<b>II.1.4. Propriétés de l'acide phosphorique: .....</b>	<b>34</b>
<b>II.1.4.1. Propriétés physico-chimiques: .....</b>	<b>34</b>
<b>II.1.4.2. Propriétés physiques: .....</b>	<b>34</b>
<b>II.1.4.3. Propriétés chimiques: .....</b>	<b>35</b>
<b>II.1.5. Les différentes qualités d'acide phosphorique: .....</b>	<b>36</b>
<b>II.1.6. Toxicité de l'acide phosphorique: .....</b>	<b>36</b>
<b>II.1.7. Critères de qualité des concentrés phosphatés: .....</b>	<b>37</b>
<b>II.1.8. L'utilisation de l'acide phosphorique: .....</b>	<b>37</b>
<b>II.1.9. Applications industrielles de l'acide phosphorique: .....</b>	<b>38</b>
<b>Parmi les applications on peut citer : .....</b>	<b>38</b>
<b>II.2. Phosphogypse : .....</b>	<b>40</b>
<b>II.2.1. Généralités : .....</b>	<b>40</b>
<b>II.2.2. Le phosphogypse: .....</b>	<b>40</b>
<b>II.2.3. Caractérisation physico-chimique: .....</b>	<b>41</b>

II.2.4. Propriétés physiques: .....	41
II.2.5. Impact du phosphogypse sur l'environnement: .....	41
II.2.6. Impacts physiques: .....	41
II.2.7. Impacts chimiques:.....	41
II.2.8. Les utilisations du phosphogypse:.....	42
II.2.9. Les cristaux de gypse : .....	44
II.2.10. La relation entre l'acide phosphorique et le phosphogypse : .....	44
II.2.10.1. Perte en $P_2O_5$ inattaqué : .....	44
II.2.10.2. Perte en $P_2O_5$ syncristallisé: .....	45
II.2.10.3. Perte en $P_2O_5$ soluble eau : .....	46
II.2.11. Les formes courantes des cristaux de gypse : <sup>[24]</sup> .....	46
II.3. Purification de l'acide phosphorique : .....	47
II.4. Conclusion:.....	48
<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>49</b>
<b>CHAPITRE I : MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>49</b>
I.1. Réactifs utilisés :.....	50
I.1.1. Généralités sur les amines :.....	50
I.1.1.1. Classification des amines :.....	50
I.1.1.2. Les amines aliphatiques : .....	50
I.1.1.3. Structure des amines aliphatiques : .....	50
I.1.1.4. Les Propriétés des amines : .....	51
I.1.1.5. Application des amines :.....	53
I.1.1.6. Teintures :.....	53
I.1.1.7. Médicaments : .....	53
I.1.1.8. Traitement de flottation dans l'extraction de minerais :.....	54

I.1.1.9. Effets des amines sur la santé : .....	54
I.1.2. Tétradécylamine : .....	54
I.1.2.1. Propriétés physico-chimiques : .....	54
I.1.3. Dodecylamine : .....	55
I.1.3.1. Propriétés physico-chimiques : .....	55
I.1.4. Hexadecylamine : .....	55
I.1.4.1. Propriétés physico-chimiques : .....	55
I.2. Préparation des échantillons : .....	56
I.2.1. Préparation des échantillons au niveau de SOMIPHOS : .....	56
I.2.1.1. Echantillonnage : .....	56
I.2.1.2. Définition : .....	56
I.2.1.3. Echantillonnage côté carrière : .....	57
I.2.1.4. Les techniques d'échantillonnage dans le carrières: .....	57
I.2.1.5. Méthodes générales d'échantillonnages : .....	58
I.2.1.6. Les procédures d'échantillonnage : .....	58
I.2.1.7. Préparation des échantillons : .....	59
I.2.2. Préparation des échantillons au niveau de laboratoire LCATM : .....	61
I.2.2.1. Les échantillons : .....	61
I.2.2.2. Homogénéisation : .....	61
I.2.2.3. Broyage : .....	61
I.2.2.4. Tamisage : .....	62
I.2.2.5. Lavage : .....	62
I.2.2.6. Séchage : .....	63
I.3. Méthodes d'analyses utilisées : .....	63
I.3.1. Adsorption : .....	63

I.3.1.1. Physisorption et chimisorption : .....	64
I.3.1.2. Les grands types d'adsorbants : .....	64
I.3.1.3. Les procédés d'adsorption : .....	64
I.3.1.4. Utilisations industrielles de l'adsorption : .....	66
I.3.2. Flottation : .....	67
I.3.2.1. Historique du procédé et domaine d'application : .....	67
I.3.2.2. Principe de la flottation ; .....	68
I.3.2.3. Réactifs de flottation : .....	69
I.3.2.4. Avantages de la flottation : .....	70
I.3.2.5. Inconvénients de la flottation : .....	70
I.3. 3. Calcination : .....	70
I.3.3.1. Historique et définition : .....	70
I.3.3.2. Les propriétés de la Calcination : .....	71
I.3.3.3. Les fours : .....	71
I.3. 3.4. Utilisation de la calcination : .....	73
I.4. Méthodes de caractérisation : .....	74
I.4. 1. Diffraction des rayons X (DRX) : .....	74
I.4. 1.1. Poudre DRX : .....	74
I.4. 1.2. Principe : .....	74
I.4. 1.3. Montage expérimental : .....	75
I.4. 1.4. Analyses variées sur échantillons : .....	75
I.4. 2. Spectroscopie infrarouge IRTF : .....	76
I.4.2.1. Préparation d'un échantillon pour l'analyse spectrale : .....	77
I.4.3. Spectroscopie UV / Visible : .....	77
Figure I.4.5: Spectroscopie UV/Visible SPECORD 200 plus. ....	78

I.4.3.1. Analyse UV / VIS des échantillons solides :	78
I.4.4. L'analyse thermogravimétrie ATG :	79
I.4.5. L'analyse calorimétrie DSC :	80
I.4.6. Microscopie électronique a balayage :	81
Figure I.4.8 : Microscopie électronique à balayage ( SEM–EDS).	82
I.4.7. Microscopie optique :	82
I.4.7.1. Grossissement :	82
I.4.7.2. Description :	83
I.4.7.3. Principe de fonctionnement :	83
I.4.7.4. L'observation au microscope passe par les étapes suivantes :	83
<b>CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSION.</b>	<b>86</b>
II.1. Introduction :	87
II.2. Calcination :	87
II.2.1. Caractérisation du phosphate par l'analyse thermique :	88
II.2.2. Caractérisation du phosphate par DRX avant calcination :	88
II.2.3. Caractérisation des phases par diffraction des rayons X après calcination :	90
II.2.4. Caractérisation du phosphate par spectroscopie infrarouge avant calcination :	92
II.2.5. Caractérisation du phosphate par spectroscopie infrarouge après calcination :	92
II.3. Etude qualitative de l'adsorption des amines sur les minéraux étudiés :	93
II.3.1. Etude qualitative de l'adsorption des amines sur le quartz :	93
II.3.2. Mécanisme d'interaction de collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz :	94
II.3.3. Etude qualitative de l'adsorption de la Tétradécylamine sur le quartz :	94
II.3.4. Etude quantitative de l'adsorption de tétradécylamine sur les minéraux étudiés :	96

II.3.5. Etude quantitative de l'adsorption de tétradécylamine sur le quartz :.....	96
II.4. Caractérisation du phosphate par microscope optique :.....	98
II.4.1. Caractérisation du phosphate flotté par microscope optique :.....	100
II.4.1.1. Caractères optiques :.....	100
II.4.1.2. Caractères chimiques :.....	100
II.5.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB : .....	101
II.5.2. Caractérisation du quartz par MEB : .....	101
II.6. Flottation :.....	105
II.6.1. Caractérisation des minéraux utilisés en flottation :.....	105
II.6.2. Flottation du quartz : .....	106
CONCLUSION GENERALE .....	109
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	112
RESUME .....	127

# *Avant-propos*

Le phosphate est une matière première importante utilisée dans de nombreuses industries telles que l'industrie minière et pharmaceutique.

Dans l'industrie minière, les phosphates sont principalement extraits sous forme de phosphate naturel, qui est utilisé comme matière première dans la fabrication d'engrais phosphatés. Ces engrais sont nécessaires à la croissance des plantes car le phosphore est un nutriment essentiel pour les cultures. Le phosphate est utilisé pour la production de divers produits chimiques, notamment des acides phosphoriques, des phosphates alimentaires et des produits chimiques de traitement de l'eau. L'acide phosphorique est utilisé dans l'industrie alimentaire pour l'acidification, la production de sodas et d'autres produits.

Les phosphates sont également utilisés dans la production de médicaments et de compléments alimentaires. Le phosphate de calcium, par exemple, est utilisé comme excipient dans de nombreux comprimés et capsules de médicaments.

Ils sont utilisés comme additifs alimentaires pour améliorer la texture, la conservation et la stabilité des produits alimentaires. Ils sont couramment utilisés dans les produits laitiers, les boissons gazeuses, les viandes transformées et d'autres produits alimentaires.

L'industrie sidérurgique utilise le phosphate comme effluent dans la production d'acier pour contribuer à abaisser le point de fusion des minerais de fer, facilitant ainsi le processus de fusion. Dans l'industrie chimique et pétrochimique, les phosphates sont utilisés dans divers procédés chimiques, notamment comme précipitant, inhibiteur de corrosion et stabilisant du pH.

Ils sont aussi utilisés comme additifs dans la production de plastiques pour améliorer leurs propriétés thermiques, mécaniques et de retardateur de flamme.

En résumé, le phosphate est une matière première polyvalente qui joue un rôle essentiel dans de nombreuses industries, contribuant à la production d'engrais, de produits chimiques, de médicaments, d'aliments et bien d'autres produits essentiels à notre vie quotidienne.

# *Introduction générale*

## Introduction générale :

Le phosphate est une matière première importante utilisée dans diverses industries, notamment l'industrie minière, l'industrie pharmaceutique et de nombreuses autres.

**En industrie minière**, le phosphate est principalement extrait sous forme de phosphate de roche, qui est utilisé comme matière première dans la production d'engrais phosphatés. Ces engrais sont essentiels pour la croissance des plantes, car le phosphore est un élément nutritif essentiel pour les cultures ; **en industrie chimique** il est utilisé pour la production de divers produits chimiques, notamment des acides phosphoriques, des phosphates alimentaires et des produits chimiques de traitement de l'eau. L'acide phosphorique est utilisé dans l'industrie alimentaire pour l'acidification, la production de sodas et d'autres produits.

**L'industrie pharmaceutique** utilise les phosphates dans la production de médicaments et de compléments alimentaires. Le phosphate de calcium, par exemple, est utilisé comme excipient dans de nombreux comprimés et capsules de médicaments.

**En industrie alimentaire**, les phosphates sont utilisés comme additifs alimentaires pour améliorer la texture, la conservation et la stabilité des produits alimentaires. Ils sont couramment utilisés dans les produits laitiers, les boissons gazeuses, les viandes transformées et d'autres produits alimentaires. La **sidérurgique** utilise phosphates comme fondant dans la production d'acier, contribuant à abaisser le point de fusion des minerais de fer et facilitant ainsi le processus de fusion. Les phosphates sont également utilisés dans divers processus chimiques, notamment comme agents de précipitation, d'inhibition de corrosion et de stabilisation du pH<sup>[1]</sup>.

En résumé, le phosphate est une matière première polyvalente qui joue un rôle essentiel dans de nombreuses industries, contribuant à la production d'engrais, de produits chimiques, de médicaments, d'aliments et bien d'autres produits essentiels à notre vie quotidienne.

Au premier stade de recherche sur les phosphates, on a procédé à la caractérisation du minerai, étape cruciale dans la recherche et l'exploitation de ces ressources. Cette caractérisation permet aux chercheurs et aux entreprises d'obtenir des informations précieuses

sur la composition, les propriétés et la qualité du minerai. Les méthodes physiques et physico-chimiques sont couramment utilisées pour cette caractérisation

- **Analyse granulométrique** : Cette méthode consiste à mesurer la distribution de la taille des particules dans le minerai. Elle peut être effectuée par tamisage, sédimentation ou l'utilisation de techniques laser.
- **Analyse minéralogique** : Cette méthode vise à identifier les minéraux présents dans le minerai. Des techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX) ou la spectroscopie infrarouge sont utilisées pour cette analyse.
- **Analyse chimique** : Il s'agit de déterminer la composition chimique du minerai en mesurant les concentrations de différents éléments, notamment le phosphore, le calcium, le fer, le fluor et d'autres éléments présents dans le minerai. Des techniques comme la spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) ou l'analyse par activation neutronique sont couramment utilisées.
- **Analyse thermique**: Les méthodes thermiques, telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (TGA), peuvent révéler des informations sur la stabilité thermique du minerai.
- **Analyse de la conductivité électrique** : Cette méthode permet de déterminer la conductivité électrique du minerai, ce qui peut être utile pour évaluer sa capacité à être électrostatiquement séparé ou traité.
- **Analyse de la solubilité** : Les tests de solubilité peuvent aider à comprendre comment le minerai réagit lorsqu'il est exposé à diverses solutions, ce qui est important pour le traitement chimique ultérieur.
- **Microscopie et spectroscopie** : L'examen microscopique et spectroscopique du minerai permet d'obtenir des informations sur la texture, la structure et la distribution des minéraux et des impuretés.
- **Analyse de la densité** : La densité du minerai peut être mesurée pour évaluer sa compacité et sa capacité à être séparé des impuretés par des méthodes de séparation par gravité.

- **Etude de la flottabilité** : La flottabilité est un paramètre important à étudier, si d'autres méthodes de traitement s'avèrent inefficaces préalablement utilisées <sup>[2]</sup>.

Une fois que le minerai de phosphate est caractérisé à l'aide de ces méthodes, on peut mieux comprendre ses propriétés et déterminer les meilleures méthodes d'extraction et de traitement pour maximiser la récupération du phosphate tout en minimisant les déchets et les coûts. Cette caractérisation est essentielle pour l'optimisation des procédés miniers et de transformation du phosphate.

Pour notre cas, on a envisagé la calcination du minerai suivie d'une flottation de quartz.

La calcination du minerai suivie d'une flottation de quartz est un processus couramment utilisé pour séparer le phosphate du quartz dans les gisements de phosphate. La calcination est le processus de chauffage du minerai de phosphate à des températures élevées en l'absence d'oxygène ou dans une atmosphère contrôlée. Cela provoque la décomposition thermique du minerai de phosphate, généralement sous forme d'apatite, en libérant du dioxyde de carbone et en formant des phosphates plus réactifs. Cette étape de calcination peut éliminer les impuretés organiques et les composants volatils du minerai.

Après la calcination, le minerai est soumis à une flottation pour séparer le phosphate du quartz. La flottation est un processus de séparation basé sur les différences de propriétés de surface entre les minéraux. Dans ce cas, le minéral quartz est rendu hydrophobe (repoussant l'eau) en utilisant des réactifs chimiques, tandis que le phosphate reste hydrophile (attirant l'eau). Le minerai broyé est mélangé avec de l'eau et des réactifs de flottation, puis de l'air est insufflé dans le mélange. Les particules de quartz hydrophobe s'attachent aux bulles d'air et flottent à la surface, formant une mousse, tandis que le phosphate reste dans la pulpe.

Le concentré de phosphate est collecté au bas de la cellule de flottation. Ce concentré est ensuite séché et traité davantage pour produire des produits finis tels que des engrais phosphatés ou des produits chimiques phosphatés.

La calcination est un processus important car il améliore la réactivité du phosphate, ce qui le rend plus facile à flotter et à séparer du quartz. La flottation est une étape essentielle pour la séparation des minéraux, car elle exploite les différences de propriétés de surface entre le phosphate et le quartz. La flottation inverse est l'approche la plus répandue pour le

traitement du minerai de phosphate contenant des minéraux de gangue de quartz. Les amines primaires à longue chaîne et en particulier leurs sels sont considérés comme les plus importants pour la séparation du quartz par flottation, en particulier pour la séparation des silicates des minerais de phosphate. Les collecteurs cationiques agissent sur la surface minérale du quartz pour former une fine pellicule non polaire qui ne réagit pas avec les dipôles de l'eau et qui ne peut être formée que physiquement ou chimiquement par la combinaison d'ions réactifs avec le minéral non saturé.

Ce processus peut être adapté en fonction des caractéristiques spécifiques du minerai et des objectifs de production. Les réactifs de flottation, les conditions de calcination et les paramètres de flottation sont ajustés pour optimiser le rendement en phosphate tout en minimisant les pertes de produit et la teneur en impuretés<sup>[3]</sup>.

Outre l'introduction et la conclusion, notre thèse est présentée, sous forme de deux parties, contenant chacune deux chapitres comme suit :

La première partie est consacré à des recherches bibliographiques relatives à la caractérisation physico-chimique des phosphates et quartz du Djebel El Onk (Tébessa - Est algérien). Dans le deuxième chapitre nous nous sommes intéressés à les procédés de production d'acide phosphorique industriel et de phosphogypse.

La deuxième partie décrit la partie expérimentale relative à la présentation des outils et équipements ayant servi à la réalisation des expérimentations et aux caractérisations, notamment des échantillons traités puis analysés. Présente tous les résultats obtenus et leurs interprétations en termes d'abord de la caractérisation du phosphate minier.

# *Partie théorique*

## *Chapitre I : Généralités sur les minéraux étudiés.*

*I.1. Les phosphates de Djbel Onk/ SOMIPHOS.*

*I.2. Le quartz.*

## I.1.Les phosphates de Djebel Onk/ SO :

### I.1.1.Introduction

Le minerai de phosphate représente un potentiel important dans l'économie mondiale, l'Algérie est l'un des pays producteurs de cette matière première, qui est gérée par la société **SOMIPHOS**, filiale du groupe **FERPHOS**, engagée dans l'extraction et la transformation des phosphates. Le plan de développement de l'entreprise repose essentiellement sur l'augmentation de la capacité de production de matières premières.

Le complexe minier du Djebel-Onk est alimenté par le gisement de Kef Essennoun, considéré comme l'un des gisements les plus importants pour le développement de l'industrie chimique en matière de production des engrais et certains concentrés riches en phosphore qui seront utilisés dans l'industrie pharmaceutique et autres domaines<sup>[4]</sup>.

### I.1.2.Les phosphates de Djebel Onk/ SOMIPHOS :

L'une des plus importantes entreprises minières en Algérie. Dans ses activités d'exploitation des mines de phosphate, de fer et de pouzzolane.

Une filiale de **FERPHOS**, la société **SOMIPHOS** a été créée en janvier 2005 après la réorganisation de la station thermale **FERPHOS** et est une société anonyme à capital public. Elle a pour objet la recherche, l'extraction, le traitement, l'enrichissement, la transformation, le transport et la commercialisation des phosphates et produits apparentés ou similaires<sup>[5]</sup>.

### I.1.3.Organisation de l'entreprise SOMIPHOS ;

Cette société gère et organise différents départements, eux-mêmes structurés par différents services pour la bonne gestion et l'utilisation rationnelle de la mine. Le complexe minier Djebel El Onk est spécialisé dans l'extraction et la transformation des phosphates.

Il est composé comme suit :

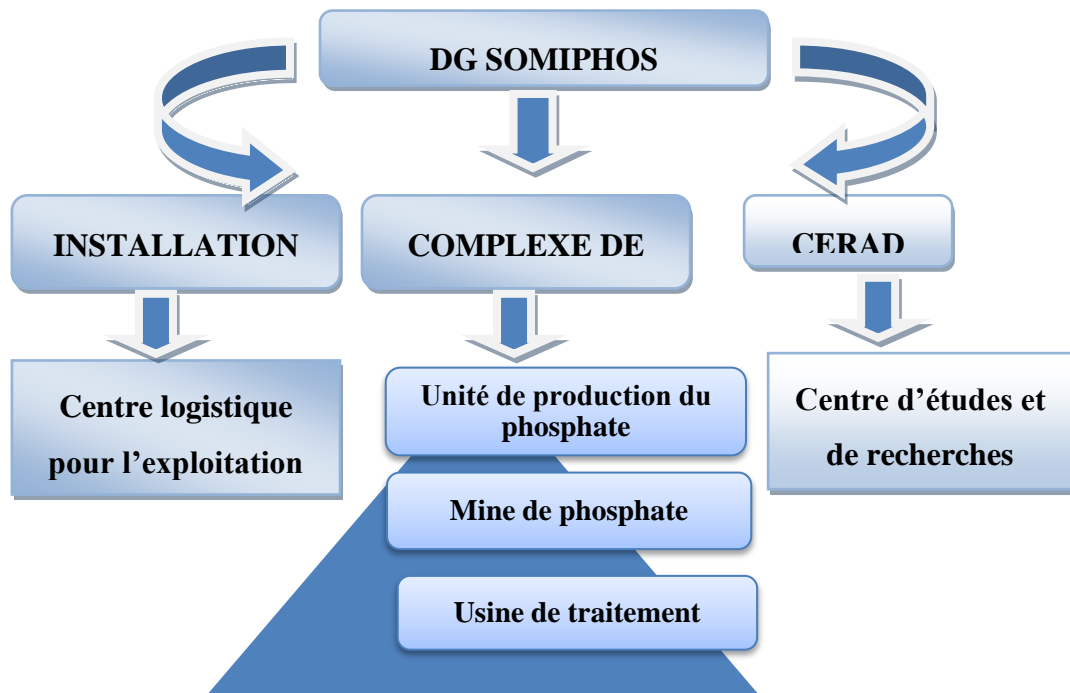


Figure I.1.1 : Organisation de l'entreprise SOMIPHOS.

#### I.1.4. situation géographique et géologique des gisements :

Le minerai de phosphate du Djebel El Onk est de nature sédimentaire stratiforme, le massif est un anticlinal asymétrique orienté nord-nord-est, le versant nord a des pentes de moins de **150** m, en revanche, le versant sud, au contraire, s'enfonce très rapidement et forme une falaise impressionnante avec des contremarches dont le pendage est parfois vertical.

L'ensemble est affecté par de nombreuses failles et reculs. A 750 m au sud du Djebel El Onk, un deuxième anticlinal apparaît, un dôme de structure similaire, mais aux dimensions plus modernes, est actuellement en fonctionnement<sup>[6]</sup>.

Le gisement est caractérisé par la formation de Thanet dont la base est caractérisée par l'apparition des premiers gisements de phosphate importants mais fortement argileux. Ces couches succèdent aux marnes noires puis au soubassement phosphaté, principale force de l'enceinte au toit d'une centaine de mètres, formé de neuf couches identifiables sans intercalations stériles.

La matrice argileuse de la montée inférieure devient alors dolomitique dans la partie supérieure. La dolomite et le phosphate disparaissent simultanément lors de la transition du Thanétien à l'Hyprésien. Parce que le minerai noir est un carbonate de dolomie dans la nature.

Djebel El Onk est un massif montagneux calcaire culminant à 1338 m et dont le flanc nord est en pente douce, tandis que le flanc sud plonge rapidement sous les sédiments miocènes et quaternaires<sup>[7]</sup>.



Figure I.1.2: Carte de situation géographique et géologique des gisements.

I.1.5. La Tectonique Régionale :

La région du Djebel Onk appartient à l'extrémité orientale de l'Atlas saharien avec l'Atlas tunisien. Le Crétacé supérieur du bassin du Djebel El Onk est structuré en une série d'anticlinaux et de synclinaux dissymétriques, généralement brisés sur leurs flancs (failles normales, failles inverses), le plus souvent d'axe SW-NE<sup>[8]</sup>.



Figure I.1.3 : Carte de situation géographique de Djebel Onk.

Le gisement de Djebel El Onk est divisé en plusieurs gites :

- ❖ Djemi Djema.
- ❖ Kef Essenoun.
- ❖ Tarfaya.
- ❖ Djebel El Onk Nord.
- ❖ Bled El Hadba.
- ❖ Bétita et Margueb Ettir.

#### I.1.6. Composition minéralogique du minerai de phosphate de Djebel El Onk :

Le minerai de phosphate obtenu par les deux chaînes de traitement voie humide et voie sèche est constitué de matière phosphatée et d'endogangue et d'exogangue.

- **La matière phosphatée**

Comprend de l'apatite et les minéraux associés. Elle résulte de l'association d'une fluoroapatite carbonatée de la formule :  $(\text{P}_{0.88}\text{C}_{0.12}\text{O}_4)_6\text{Ca}_{10}\text{F}_2$ , et d'un sulfcarbonate fluoré alcalino-terreux, et peut être hydraté de formule :  $(\text{S}, \text{CO}_4)_6 (\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{F}_2\text{nH}_2\text{O}$ , Avec: **K et Mg** <<< à **Na et Ca**.

Dans tous les gisements de la zone du Djebel El Onk, la couche productive de phosphate est surmontée par couche de dolomies phosphatée, décapée et non exploitée, d'une épaisseur de un à plusieurs mètres, avec des teneurs de 14 à 18 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 5 à 10 % **MgO**, **Ca/ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=2,5 à 3**.

- **La gangue**

Le minerai de phosphate comporte deux types de gangue qui sont l'endogangue et l'exogangue.

- **L'endogangue**

L'endogangue représente environ 5,3% et est formé d'opale, quartz, illite, eau, matière organique, élément accessoires, elle contient des teneurs en **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, NaCl**.

- **L'exogangue**

Elle est formée de trois gangues l'une carbonatée, la deuxième sulfatée, et la troisième siliceuse.

- **La gangue carbonatée**

La gangue carbonatée est composée de dolomite (la calcite ne représente que 0,5%) de formule générale  $(\text{Ca}_{1,07}, \text{Mg}_{93})(\text{CO}_3)_2$ .

- **La gangue sulfatée**

Le sulfate est plus rare que la calcite. On retrouve des traces d'epsomite de formule :  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , il se solubilise facilement dans l'eau.

- **La gangue siliceuse (et argileuse)**

Elle a une composition très variées, la silice libre se manifeste par la présence de quartz, l'opale et la silice amorphe, la présence de silicates tels que : le feldspath qui est l'anorthoclase  $(\text{Na}, \text{K}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$  avec  $\text{K} > \text{Na}$ . La zéolithe (l'heulandite).

Les glauconites, la formule est de  $(\text{Si}_7\text{Al})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}) 4\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{K}, \text{Na})$  le minerai contient (0,3-0,6)% de glauconite. L'illite qui a la formule chimique suivante  $(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x\text{O}_{10}$  avec  $0,75 > x > 0,5$  [9].

### I.1.7. Traitement :

#### I.1.7.1. Traitement par voie sèche :

La moitié des produits criblés (-15mm) provenant de l'atelier de préparation mécanique, avec un pourcentage de TPL varie de 57 à 59% et une humidité qui varie de 3 à 7% sont acheminés vers l'atelier de dépoussiérage qui est conçu pour les enrichir à sec et les ramener à une qualité commerciale de 63 à 65% TPL du produit normal et de 66 à 68 % de produit spécial avec 1 % d'humidité, sachant que :

**TPL : Phosphate tricalcique (triple phosphore line), est égale à  $2,185 \text{P}_2\text{O}_5$  [10].**

#### I.1.7.2. Séchage par deux fours a lit fluidisé :

Le produit de granulométrie inférieure à 15 mm, à 7% d'humidité, est séché presque complètement pour permettre une désagrégation favorable, entre par le haut d'un sécheur à lit fluidisé maintenu à  $105 \text{ °C} + 5 \text{ °C}$  pour subir simultanément deux opérations instantanées, la déshydratation, qui vise à éliminer toute trace d'eau dans le produit, et l'attrition, qui décolle les particules fines en frottant les grains contenant du phosphore entre elles.

L'entraînement et la mise en suspension de ces grains, selon leur finesse, sont provoqués par un mélange de courants d'air ascendants, constitué d'air de combustion, qui

maintient immédiatement les lits de phosphate fluidisés et à une hauteur constante. Les fluidisations sont obtenues dans des cuves cycloniques.

Nous avons précisé qu'il existe deux séchoirs avec des débits d'alimentation sèche de 120 t/h pour le séchoir n°1 et de 170 t/h pour le séchoir n°2<sup>[11]</sup>.

### I.1.7.3. Traitement par voie humide :

La présence de certaines impuretés dans les minerais de phosphates est à l'origine de plusieurs problèmes rencontrés pendant les différentes étapes de traitement des minerais. Par conséquent, ces impuretés doivent être minimisées à des taux appropriés pour le traitement. Les principales impuretés que l'on rencontre lors de la fabrication de l'acide phosphorique sont les suivantes.

- ❖ La présence de la matière organique dans les minerais de Phosphate exige habituellement un ajout supplémentaire de l'acide sulfurique pendant la fabrication d'acide phosphorique.
- ❖ L'élimination de la matière organique est importante parce qu'elle constitue un élément gênant qui réduit les sulfates en sulfures.
- ❖ Atel et de réduire les dimensions des blocs de D max=1200 mm jusqu'à 20 mm. Ces opérations sont respectivement comme suivantes :
  - ✓ Concassage.
  - ✓ Broyage.
  - ✓ Criblage<sup>[12]</sup>.

### I.1.8. Débourage :

Le débourage consiste à la mise en pulpe du produit criblé dans une proportion liquide/solide de 60 %, pour ensuite alimenter un stade de criblage en humide afin d'éliminer les matières siliceuses et argileuses supérieures à 1mm, au moyen d'une (1) grille courbes et une (01) grille courbe de contrôle commune pour les trois lignes qui permet de récupérer les grains inférieurs à 1 mm cimentés aux refus<sup>[13]</sup>.

### I.1.9. Séchage :

Le produit débourbé étant un produit semi fini humide et qui nécessite une déshydratation jusqu'à l'obtention d'un produit marchand d'une humidité de 1%. Le séchage se fait au moyen deux méthodes à savoir : Séchage par four de vertical ;Séchage par four horizontal<sup>[14]</sup>.

### I.1.10. Contrôle de la qualité du phosphate:

L'objectif principal du laboratoire en tant que processus support est de maîtriser les techniques de prélèvement et les techniques d'analyses physico-chimiques nécessaires à la gestion des installations de production et de stockage des phosphates:

- ❖ Les qualités des matières premières et des ingrédients à réception entrent dans les processus de fabrication du produit.
- ❖ Qualité des produits finis à la sortie des lignes de production et avant livraison aux clients.
- ❖ Produits intermédiaires dans les chaînes de production.
- ❖ Rejets liquides, émissions de poussières dans l'air et déchets solides dans le respect des mesures réglementaires et des exigences de l'entreprise en matière de protection de l'environnement.
- ❖ Le laboratoire dispose de moyens matériels et humains pour la réalisation des opérations suivantes selon un programme préétabli et à la demande :
- ❖ Les prélèvements des échantillons aux niveaux des unités de productions et de stockage.
- ❖ Les analyses physicochimiques pour déterminer quantitativement les éléments contenus dans les différentes qualités de phosphate<sup>[15]</sup>.

### I.1.11. Les types de phosphates :

Les formes des phosphates :

#### I.1.11. 1. Les Phosphates en grains:

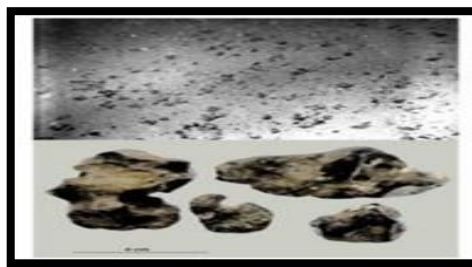
Ce sont les plus répandus. La taille des grains varie jusqu'à quelques millimètres de diamètre. La forme est également variable, la couleur la plus courante étant le beige ou le noir. Les grains peuvent être amorphes ou cristallisés.



**Figure I.1.4: Les phosphates en grains.**

### I.1.11.2. Les Phosphates en débris :

C'est le type de phosphate le plus frappant, mais relativement rare, il est formé de débris phosphaté : dents, écailles de poissons...etc. la structure initiale est aisément reconnaissable au microscope. Ces débris peuvent être soit amorphe, soit cristallisés, les grains sont emballés dans un ciment, plus ou moins abondant.



**Figure I.1.5 : Les phosphates en débris.**

### I.1.11.3. Les Phosphates en nodules :

Le phosphate épigénie une partie de la roche dans laquelle il est inclus, on trouve ainsi des nodules de couleur jaune dans la craie de l'Artois. Au lessivage de cette craie phosphatée à donner lieu à de petite concentration superficielle de sable phosphatés qui ont été exploités, vers l'utilisation du phosphate <sup>[16]</sup>.



**Figure I.1.6: Les phosphates en nodules.**

### I.1.12. Les Application de phosphate:

#### I.1.12.1. Les applications industrielles:

- ❖ Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents (tensioactifs). Ils ont une fonction détersive et adoucissante (ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau).

- ❖ Le caractère essentiel du phosphore pour toutes formes de vie, végétale, animale et humaine, permet de comprendre le développement actuel de l'industrie des phosphates et la diversité des produits phosphorés qu'elle génère <sup>[17]</sup> .
- ❖ Les engrais constituent de loin la production principale (90% du phosphate mondial). Ils sont obtenus à 90% par voie humide (attaque de la roche phosphatée par un acide fort). **La loi 86.955 du 18 février 1982** définit l'engrais comme une "substance minérale ou organique, naturelle ou synthétique, apportant un ou plusieurs nutriments aux plantes"<sup>[18]</sup>.
- ❖ L'actualité des études sur les phosphates peut s'analyser en examinant les publications pertinentes qui ont jalonné les cinquante dernières années ce qui permet d'observer la situation des thèmes récurrents et de détecter les thèmes émergents. Pour baliser cette démarche, il faut citer en premier lieu les livres de **J.R. Van Wazer (1958)**. La chimie des phosphates métalliques a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde entier ces dernières années à leur intense application comme catalyseurs hétérogènes, sorbants et échangeurs d'ions.
- ❖ Dans cette branche de phosphates métalliques, existent plusieurs systèmes différents tels que: (avec **M= Na, K, Rb, Cs et NH<sup>4+</sup>**) et autres.
- ❖ Les phosphates des métaux de transition ont reçu un grand intérêt ces dernières années. La grande habilité du groupement phosphate à stabiliser les différents états d'oxydation est due à la charge relativement grande du tétraèdre **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>** qui favorise la formation des squelettes anioniques avec un degré élevé de stabilité mécanique, chimique et thermique<sup>[19]</sup>.

#### I.1.12.2. Les applications techniques:

Les phosphates ne sont pas seulement utilisés dans le domaine de l'agriculture. Les phosphates pour des applications techniques constituent une gamme vaste et hétérogène de produits qui diffèrent aussi bien par leur structure (phosphate, métaphosphate, polyphosphate, pyrophosphate) que par leurs applications (détergence, traitement des eaux, phosphatation des métaux, ...).

Leur dénominateur commun est la pureté, qui doit être supérieure à celle de l'acide phosphorique résultant directement de l'attaque du minerai. Les produits les plus importants de cette famille sont les phosphates de pentasodium (**PNT**) et les tripolyphosphates de sodium (**TPP**) pour leurs applications en détergence. Dans ce cas, on les appelle "builders" ou

renforceurs de lessive. Les ions phosphates améliorent la force nettoyante des produits en combinant aux ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  ou aux ions magnésium  $\text{Mg}^{+2}$ , qui se trouvent dans l'eau<sup>[20]</sup>.

Ainsi, ils empêchent les ions calcium et magnésium de réagir avec le savon et de donner un précipité de carbonate de calcium (calcaire de savon) qui se déposerait sur les tiges de la machine à laver et sur le linge. Les ions phosphates réagissent aussi avec les ions métalliques comme, par exemple, l'ion aluminium  $\text{Al}^{+3}$  ou l'ion  $\text{Fe}^{+3}$  qui peuvent être contenus dans la crasse mais également dans l'eau. Ainsi, la crasse est fracturée et peut être enlevée des fibres plus facilement<sup>[21]</sup>.

#### I.1.12.3. Les applications alimentaires:

Les phosphates pour des applications alimentaires recouvrent également un vaste domaine de produits :

- ❖ Poudres, saucisses, saucissons, fromages, etc. Leur degré de pureté, notamment vis-à-vis de certains éléments (arsenic, fluor, métaux lourds), est très strict. Ceci explique pourquoi la plupart de ces composés sont préparés à partir d'acide phosphorique dite par voie thermique. La pureté de ce dernier est bien supérieure à celle de l'acide phosphorique dit humide, dont nous parlerons plus en détail par la suite, résultant de l'attaque des apatites par un acide fort (généralement de l'acide sulfurique).
- ❖ Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires et contribuent ainsi à la croissance humaine.
- ❖ Les phosphates maintiennent les protéines dans la viande, la volaille et les fruits de mer. Ils améliorent également la couleur, la texture et le goût de certains aliments.
- ❖ L'acide phosphorique ajoute de la saveur et de la stabilité au stockage aux boissons gazeuses<sup>[22]</sup>.

#### I.1.12.4. Les applications dans la biologie:

- ❖ Ils sont essentiels au métabolisme et à la photosynthèse.
- ❖  $\text{P}_2\text{O}_5$  représente 28% de l'acide désoxyribonucléique (ADN).
- ❖ Les phosphates sont indispensables à la croissance de certaines bactéries, on peut donc contrôler leur qualité ; par exemple la salmonelle pour la volaille.
- ❖ Des tests dans des lave-vaisselle ont montré que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que les autres.

#### I.1.12.5. Les applications dans l'écologie et l'hydraulique:

- ❖ Il existe actuellement des stations d'épuration qui régénèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais.
- ❖ Les phosphates contribuent de manière significative à l'eutrophisation des lacs.
- ❖ Dans les eaux de surface, plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humains et animaux.
- ❖ Les phosphates sont une source de nourriture pour les organismes vivants tels que les algues, qui à leur tour sont utilisées pour nourrir les poissons. On peut donc les considérer comme un maillon de la chaîne de l'écosystème qu'il faut étudier, mais aussi parce qu'ils sont les plus stables et donc les seuls phosphates présents dans la nature<sup>[23]</sup>.

#### I.1.13. Utilisation des phosphates :

- ❖ Les phosphates ont un domaine d'utilisation très varié à l'échelle industrielle, 80 à 90% de la production est utilisée dans les engrais et dans la production d'acide phosphorique.
- ❖ Phosphates utilisés dans le traitement d'une variété de produits céramiques, de la céramique blanche aux réfractaires, y compris les ciments spéciaux, les verres spéciaux, les glaçures céramiques et les émaux.
- ❖ Les phosphates sont utilisés à la fois comme auxiliaires dans la fabrication de bon nombre de ces produits et pour fournir des propriétés fonctionnelles essentielles qui améliorent les propriétés du produit céramique final et son utilisation finale. Les phosphates sont la phase liante de nombreux systèmes céramiques.
- ❖ La liste comprend les sels de phosphate, d'organophosphate et de phosphonate inorganiques et inorganiques solubles. Il existe également des matériaux halogénés contenant du phosphore. Différents produits chimiques agissent souvent par des mécanismes différents, tels que la formation de carbonate dans le cas des polyphosphates inorganiques et l'inhibition des radicaux libres dans le cas de certains organophosphates<sup>[24]</sup>.
- ❖ Les phosphates ont de nombreuses utilisations dans le traitement de l'eau potable. Ils sont utilisés pour empêcher l'eau "rouge" (de fer) et "noire" (de manganèse); prévenir et/ou ralentir la formation de tartre (résultant de dépôts minéraux) et de corrosion (due à un pH bas et/ou à des métaux dissemblables) dans le système de distribution d'eau ; et réduire le plomb et le cuivre solubles dans l'eau potable livrée au robinet du consommateur<sup>[25]</sup>.

- ❖ Dans les engrais, il apporte ses propriétés fertilisantes particulières.
- ❖ Il est utilisé dans les aliments pour les propriétés spécifiques du  $P_2O_5$ .
- ❖ Il est utilisé dans les détergents pour les propriétés séquestrantes et chélatantes du  $P_2O_5$ .
- ❖ Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois, le  $P_2O_5$  apporte des qualités.
- ❖ résistance à l'allumage.
- ❖ En métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et la protection contre la corrosion ou les revêtements.
- ❖ Il est également utilisé dans des applications secondaires dans de nombreuses industries : ciment, pigments, allumettes, émaux,...
- ❖ Leur utilisation en catalyse est sans aucun doute des moyens qui ont énormément proliféré.
- ❖ La catalyse hétérogène gaz/solide existe depuis de nombreuses années<sup>[26]</sup>.

#### I.1.14.Toxicité des phosphates:

- ❖ L'extraction de phosphate provoque des traumatismes physiques. La pneumoconiose n'est pas affectée, en raison de la faible quantité de poussière produite. C'est le dessèchement qui provoque la formation de poussières de phosphate et l'on craint les pneumoconioses chez les travailleurs employés à la manutention et au transport des produits. Des fluorures peuvent être présents dans cette poussière et provoquer des intoxications<sup>[27]</sup>.
- ❖ Des poussières sont également produites lors de la production de superphosphates, utilisés comme engrais. Une étude sur des femmes impliquées dans la production de superphosphate a révélé des anomalies des menstruations. Des lésions oculaires graves, pouvant entraîner la cécité, ont été signalées chez les humains et les animaux après un contact direct avec ces composés<sup>[28]</sup>.

#### I.1.15.Généralités sur le phosphore:

- ❖ La chimie du phosphore est une science très ancienne compte tenu des diverses propriétés de cet élément : il fait partie des 19 éléments strictement nécessaires à la croissance et au développement de tous les êtres vivants, qu'ils soient microbiens, végétaux ou animaux. Aucun autre élément du tableau périodique ne semble pouvoir remplacer **P** dans les trois processus vitaux : reproduction, transfert d'énergie et mécanismes respiratoires<sup>[29]</sup>.

- ❖ Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore. Il est très répandu et présent partout dans la nature : dans les sols et les eaux de drainage, soit sous forme de sels minéraux, soit sous forme de combinaisons complexes avec les matières azotées du sol. Le terme phosphate peut être utilisé pour décrire tous les composés qui contiennent une liaison **P-O**, tandis que les orthophosphates sont construits à partir de l'unité tétraédrique **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**<sup>[30]</sup>.
- ❖ Le fond marin est une excellente source de phosphates, à partir desquels les roches riches en phosphore sont extraites et raffinées et purifiées pour obtenir des produits qui seront utilisés comme ingrédients essentiels dans de nombreuses industries, notamment les détergents, la levure, le dentifrice, la transformation de la viande et du fromage, les condensés non sucrés lait, boissons gazeuses, produits pharmaceutiques, plastifiants, engrais, etc. Les principales sources de phosphates pour les engrais sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants, composées à 80 % d'apatite, le plus souvent sous forme de fluoroapatite. **[Ca<sub>5</sub>(F,Cl,OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]**<sup>[31]</sup>.

#### I.1.15.1.Relation du phosphore avec les phosphates:

- ❖ Le phosphate est recherché pour le phosphore qu'il contient. En chimie, marqué par la lettre P, c'est un élément vital présent dans tous les organismes vivants, il n'y a pas d'espèces qui n'utilisent pas cette chimie (biopolymère, enzyme, transport d'énergie, processus biologiques, alimentation...). Le corps humain contient environ 1 % en poids de cet élément, dont plus de 85 % est présent dans les os et les dents sous forme de phosphates de calcium.
- ❖ Il est également à la base de certains produits pharmaceutiques et peut être utilisé dans l'alimentation animale, dans la fabrication de détergents, la conservation des aliments et bien d'autres applications. Mais comme on le sait, principalement pour la fertilisation des terres, les phosphates minéraux sont d'une importance primordiale, ils sont utilisés comme engrais. Le phosphore en bonne quantité aide à développer les racines de la plante, facilite son alimentation et la rend plus résistante aux maladies. Autant d'avantages qui permettent d'augmenter le rendement, tant sur le plan quantitatif que qualitatif.
- ❖ Le phosphore avec une masse atomique de 30,87 existe sous forme d'isotope stable <sup>31</sup>P avec spin nucléaire ½. La structure électronique du phosphore **[Ne]<sub>3</sub>S<sub>2</sub>3P<sub>3</sub>** à trois électrons non appariés lui permet d'être formellement trivalent ou pentavalent en utilisant seulement trois électrons ou tous les électrons de sa couche de valence<sup>[32]</sup>.

## I.2. Le quartz :

### I.2.1. Définition :

Le quartz est un minéral composé essentiellement de dioxyde de silicium. Sa formule chimique est  $\text{SiO}_2$  ou Si pour le silicium et  $\text{O}_2$  pour le dioxygène, le dioxyde de silicium étant synonyme de dioxyde de silicium. Il fait partie du tectosilicate, un sous-groupe de silicates. Il est donc associé à des oxydes métalliques comme le fer, le lithium, l'aluminium, le magnésium, le titane et d'autres métaux qui peuvent déterminer certains critères comme sa couleur ou sa variété<sup>[33]</sup>.

### I.2.2. Forme de Quartz :

Comme pour tous les minéraux, la température et la pression sont les principaux facteurs qui permettent au quartz de se former. C'est un processus hydrothermal qui est responsable de la formation du quartz et des minéraux en général. Les eaux circulantes présentes au plus profond des roches sont exposées à des températures très élevées dues à la pression et à la présence de magma.

Les molécules de silicium présentes dans ces roches sont alors dissoutes par ces eaux très chaudes. Ces eaux, alors remplies de silicium, remontant par des fissures proches de la surface, se refroidissent. Le silicium que ces eaux ne peuvent plus contenir se combine et cristallise pour former du quartz.

A une température encore élevée lors de la cristallisation, les cristaux seront translucides, tandis qu'à une température plus basse ils seront d'un blanc laiteux<sup>[34]</sup>.

#### I.2.2.1. Histoire de quartz :

L'étymologie du nom est incertaine, l'hypothèse la plus répandue étant qu'il proviendrait de l'ancien nom minier allemand "quartz", que l'on retrouve dès 1505 dans certains écrits.

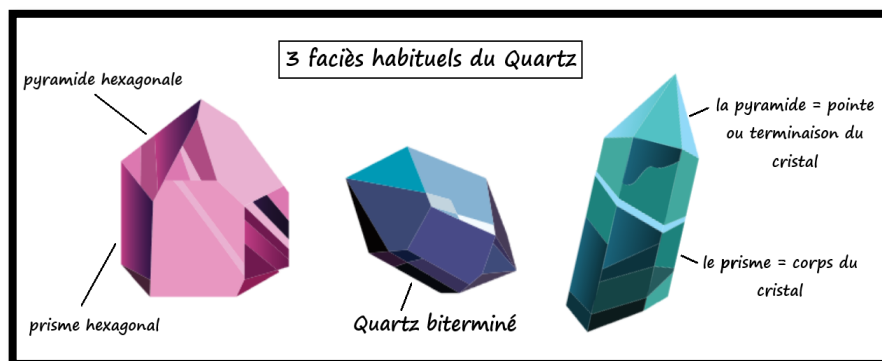
- ❖ La pierre elle-même a été étudiée vers 300 avant JC par le célèbre philosophe Théophraste. J.-C. Théophraste est un ancien philosophe grec et disciple d'Aristote, il est également considéré comme le fondateur de la minéralogie.
- ❖ Au Moyen Âge, le nom de Quartz était si répandu qu'il était utilisé pour n'importe quel cristal, quel que soit le minéral. C'est Georgius Agricola, un érudit du XVI<sup>e</sup> siècle et père de la minéralogie et de la métallurgie modernes, qui a réduit l'utilisation du nom au quartz lui-même.

- ❖ En 1907, le minéralogiste Otto Muegge a démontré l'existence de deux phases différentes de quartz, à savoir le quartz Alpha et le quartz Beta. Quartz  $\alpha$  cristallisant en dessous de 573 °C et quartz  $\beta$  entre 573 °C et 870 °C.
- ❖ Les cristaux de quartz qui ont été trouvés sont 100%  $\alpha$  Quartz, Beta Quartz n'est pas stable à température ambiante.
- ❖ La première utilisation du quartz remonte à la préhistoire. Les premières traces d'utilisation du quartz comme outils et armes en Afrique remontent à environ 2 millions d'années.
- ❖ Ces outils sont généralement en silex, une variété microcristalline de quartz.
- ❖ Il pourrait alors être utilisé pour créer des étincelles pour allumer un feu.
- ❖ Ils ont été découverts en Mésopotamie en -4000 av. les plus anciennes lentilles optiques de l'histoire. Selon les spécialistes, ces lentilles convexes en cristal de roche servaient à brûler des zones spécifiques en focalisant la lumière du soleil dessus comme une loupe.
- ❖ On retrouve ensuite les écrits d'Aristophane (vers -400 av. J.-C.), qui décrit le même type de pierre dont l'utilité était de perforer les parchemins.
- ❖ Au fil du temps, bien sûr, le Quartz a également été taillé pour fabriquer des tasses et des vases.
- ❖ Dans la Rome antique, les patriciens romains utilisaient des boules de cristal de quartz pour se rafraîchir les mains. A l'époque, le mot cristal était simplement utilisé pour désigner le quartz, un mot qui vient du grec "krystallos" signifiant "glace". En fait, le quartz a l'apparence de la glace et reste plus froid que les autres matériaux en raison de sa mauvaise conductivité thermique. On croyait donc durant cette période qu'il s'agissait de glace solidifiée comme l'atteste un document de Pline l'Ancien le décrivant comme « une phase de la glace si intensément froide que la plus grande chaleur ne peut la faire fondre ».
- ❖ Elle était utilisée comme pierre précieuse au Moyen Âge pour sa beauté, sa variété de couleurs et pour son prix inférieur aux autres pierres précieuses de l'époque car beaucoup plus rares.
- ❖ Le quartz a également été utilisé dans la fabrication de nombreux revêtements et céramiques depuis le début de notre ère.
- ❖ Aujourd'hui il est utilisé en horlogerie pour ses propriétés piézoélectriques, mais aussi dans l'industrie, la décoration ou la joaillerie.

- ❖ Le plus grand monocristal de quartz a été trouvé à Manchõ Felipe, au Brésil et mesure plus de 6 mètres de long et pèse 40 tonnes.
- ❖ Le plus gros morceau de quartz jamais exposé se trouve dans un musée en Namibie. Découvert en 1985 dans la mine d'Otjua près de Karibib en Namibie, ce Quartz pèse près de 14 tonnes. Il s'agit plus précisément d'un amas, c'est-à-dire d'un groupe de cristaux de quartz et non d'un seul cristal.
- ❖ Le Brésil et Madagascar sont les plus grands exportateurs de quartz pour la collection, la joaillerie, la lithothérapie ou la décoration.
- ❖ Le plus gros cristal de France se trouvait dans une carrière de Dordogne à Saint-Paul-la-Roche, découvert en 1970 mais malheureusement détruit par les exploitants de la carrière, il s'agissait d'un cristal de quartz laiteux bien formé.
- ❖ Le quartz extrait à St-Paul-la-Roche était d'une qualité exceptionnelle, utilisé par exemple dans les technologies optiques avancées. Les opérateurs ont donc fait exploser un monocristal géant qui a empêché l'exploitation de la carrière... Depuis, aucune pièce s'en approchant n'a été découverte, l'ensemble est toujours enfoui dans le sol. Son poids était estimé à environ 20 tonnes<sup>[35]</sup>.

#### I.2.2.2. Identification du quartz :

Le quartz est un minéral d'aspect vitreux. Les cristaux bien formés sont le plus souvent constitués d'une base prismatique hexagonale à laquelle est attachée une pyramide. Le quartz peut avoir des pyramides des deux côtés du cristal, c'est ce qu'on appelle un quartz bipyramide ou bi-terminé. Cela se produit lorsque le cristal s'est développé dans une roche friable ou argileuse, lui permettant de cristalliser des deux côtés du quartz, contrairement aux cristaux conventionnels à une seule pointe qui cristallisaient sur la roche mère<sup>[36]</sup>.



**Figure I.2.1 : Les types du quartz.**

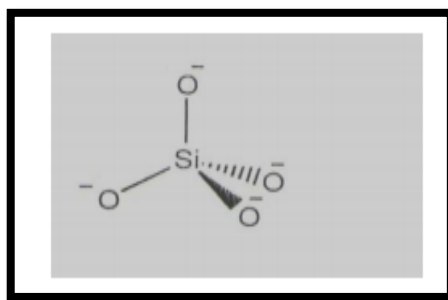
### I.2.3. Les facteurs d'identification du quartz :

- ❖ Tous les degrés de transparence sont possibles, du complètement transparent au complètement opaque.
- ❖ Il en va de même pour les couleurs qui seront associées aux différentes variétés existantes. Sur l'échelle de Mohs, le quartz a une dureté de 7. Comme il est facile de le savoir, il est utilisé sur la même échelle comme référence pour déterminer la dureté d'autres minéraux.
- ❖ L'échantillon de quartz rayera toujours la surface du verre. C'est un critère de définition important pour le quartz.
- ❖ Un autre critère permettant d'identifier le quartz est sa densité régulière de 2,65.
- ❖ Le quartz laissera également une marque blanche sur la porcelaine non émaillée et ne sera pas soluble dans l'acide chlorhydrique<sup>[37]</sup>.

### I.2.4. Caractérisation de quartz:

#### I.2.4.1. Cristallographie du quartz:

Le quartz est un élément très répandu dans la nature, existe en plusieurs variantes cristallines et présente un merveilleux contraste avec son homologue carboné ( $\text{CO}_2$ ). En fait, le quartz est un polymère ( $\text{SiO}_2$ ) n formé d'un réseau tridimensionnel dans lequel chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène disposés dans le sens des hauteurs d'un tétraèdre régulier. Chaque atome d'oxygène est partagé par deux atomes de silicium, donc l'élément structurel est :



**Figure I.2.2 : L'ion  $\text{SiO}_4^{4-}$**

- ❖ A température ambiante, la forme stable du quartz cristallise en losanges qui ont un pouvoir de rotation ; et est équipé de piézoélectricité ; c'est un quartz  $\alpha$  dans lequel les atomes de silicium sont disposés sur une hélice dont le sens impose un pouvoir de

rotation droitier ou gaucher. Le schéma suivant résume la transformation de toutes les formes de quartz :

**Quartz  $\alpha$  [575°C, rapide]  $\leftrightarrow$  quartz  $\beta$  [867°C]  $\leftrightarrow$  tridymite [1470°C]**

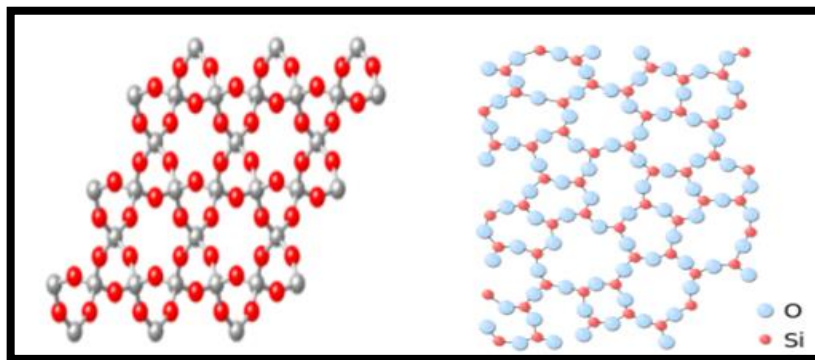
**$\leftrightarrow$  cristobalite [1710°C] liquide [2600°C]  $\leftrightarrow$  vapeur**

Ces transformations s'accompagnent de variations des coefficients de dilatation. Les vitesses de ces transformations sont très différentes de l'une à l'autre<sup>[38]</sup>.

#### I.2.4.2. Structure cristalline:

Le quartz est une forme cristalline de la silice. Sa forme cristalline courante est dite  $\alpha$ . C'est la forme stable du quartz pour des températures inférieures à 573°C et à pression ordinaire. Pour des températures supérieures à 573°C on obtient la forme  $\beta$  qui cristallise dans le système hexagonal. Ce dernier est constitué d'un  $\beta$  quartz assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  agencés de manière à ce que chaque oxygène des sommets des tétraèdres soit partagé avec les tétraèdres voisins (**Figure I.2.3**).

Cette forme est stable se transforme en  $\beta$  jusqu'à 870 °C et elle est réversible. Au-delà de 870°C, le quartz  $\beta$  se transforme en tridymite, forme stable jusqu'à 1470°C, puis en cristobalite entre 1470°C et 1723°C, point de fusion de la silice<sup>[39]</sup>.



**Figure I.2.3: Structure cristalline du quartz de forme  $\beta$ .**

Au sein du quartz, les liaisons **Si-O** n'ont pas toutes la même longueur : chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène, deux d'entre eux étant situés à une distance de **1,605 Å** et les deux autres étant situés à une distance de **1,613 Å**<sup>[40]</sup>.

#### I.2.4.3. Les phases de $\text{SiO}_2$ :

Il existe différentes variantes polymorphes de la silice  $\text{SiO}_2$ . La phase la plus stable à basse température est le quartz  $\alpha$ . A pression normale et en fonction de la température, des

phases d'équilibre stables existent. Ainsi, avec l'augmentation de la température, nous avons (Tableau I.2.1).

**Tableau I.2.1: Les phases stables de SiO<sub>2</sub> à pression ordinaire.**

Quartz $\alpha$	Transition a 573C°	Quartz $\beta$
Quartz $\beta$	Transition a 857C°	Tridymite
Tridymite	Transition a 1470C°	Cristobalite $\beta$
Cristobalite $\beta$	Transition a 1740C°	Liquide

### I.2.5. Propriétés du quartz :

#### I.2.5.1. Propriétés physiques :

Le quartz se distingue par ses propriétés physiques très intéressantes :

- ❖ **Couleur :** habituellement incolore (quartz hyaline) à blanc laiteux, mais se rencontre aussi avec d'autres couleurs, noirs (quartz enfumés), vert, rouges, bruns bleus
- ❖ **Eclat :** vitreux chez le quartz hyalin, dans les autres variétés dans la cassure, éclat gras.
- ❖ **Clivage :** absent.
- ❖ **Cassure :** conchoïde (irrégulière, tel du verre).
- ❖ **Inclusion :** oxydes de fer, micas, tourmaline.
- ❖ **Dans les sédiments :** généralement en fragments irréguliers plus ou moins anguleux ou en grains arrondis, cristaux et fragment de cristaux moins fréquents.
- ❖ Faible coefficient dilatation.
- ❖ Transparence aux rayons ultra-violets et visibles.
- ❖ Inertie chimique.
- ❖ Faible fusibilité.
- ❖ Siège de la piézoélectricité.
- ❖ **Résistance électrique :** à température ambiante, la résistance électrique de quartz est de l'ordre de 10<sup>14</sup> ohm.cm dans la direction de l'axe c et 10<sup>14</sup> ohm.cm perpendiculairement à l'axe c.
- ❖ **La densité :** Le quartz possède une densité de 2.65, il est transparent dans le rayonnement UV Visible. Il est incolore, mais il existe d'autres formes colorées (jaune, bleu, rose, marron).

- ❖ **Forme commune** : Prisme à base hexagonale se terminant en pyramide.
- ❖ **Couleurs** : Multiples.
- ❖ **Dureté** : 7.
- ❖ **Texture** : Vitreuse.
- ❖ **Trait** : Blanc.
- ❖ **Radioactivité** : Nulle.
- ❖ **Magnétisme** : Nul.

#### I.2.5.2. Propriétés chimiques :

- ❖ **Formule chimique** :  $\text{SiO}_2$ .
- ❖ **Groupe** : Silicates (tectosilicate).
- ❖ Composition chimique de quartz:  $\text{SiO}_2$  contient 46,75 % de **Si** et 53,24 % d'oxygène.
- ❖ **Éléments en faible teneur**: **Li, Na, Al, H, K, Mn, Ti, Rb, Ca, Cs, Pb, Ag, Sn, Cu, Zn, V, Cr et U**. l'existence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  ou carbone peut justifier la couleur rose, bleu et noirâtre de quartz.
- ❖ **Compositions en isotopes d'oxygène**: dans le quartz le rapport  $\text{O}16/\text{O}18$  est 10,9-16% et peut atteindre 27,1%.
- ❖ **Solubilité du quartz**: Le quartz résiste à l'action des acides, il ne se dissout que dans les acides fondus (var), il se dissout également relativement bien dans les solutions alcalines. La solubilité du quartz dans l'eau dépend de la pression. Température et présence d'autres composants en solution A pression atmosphérique et température ambiante, la solubilité du quartz est 5 fois celle de la silice (amorphe) et augmente de 10 fois en fonction de l'élévation de température de 100 à 300°C.

#### I.2.5.3. Propriétés Optiques :

- ❖ **Lumière naturelle (LN)** : généralement incolore ; contient assez fréquent des inclusions liquide, gazeux, et d'autres minéraux.
- ❖ **Lumière polarisée (LP)** : extinction droite, allongement positif.
- ❖ **Lumière convergente (LC)** : les figures sont presque toujours excentrées.
- ❖ Le quartz est transparent dans le rayonnement UV-visible. Il est incolore, mais il existe d'autres formes colorées (jaune, bleu, rose, marron).
- ❖ **Réfraction** : les indices de réfraction changent avec la longueur d'onde à 18 °C

- ❖ **Activité optique:** le quartz possède la remarquable propriété de rotation du plan de polarisation du rayonnement lumineux. La grandeur de rotation est déterminée par l'épaisseur de disque, la longueur d'onde et l'angle d'inclinaison entre  $\beta$  et l'axe optique<sup>[41]</sup>.

### I.2.6. Quartz synthétique :

La croissance cristalline se produit par un processus hydrothermal qui reproduit les conditions naturelles qui ont donné naissance aux cristaux de roche. Dans un cylindre rempli d'eau, il y a un fin cristal de quartz naturel, sur lequel vont se développer un cristal artificiel (germe) et du dioxyde de silicium sous une forme facilement soluble. L'ensemble est soumis à une pression élevée (80 MPa) et porté à haute température (400 °C), la partie supérieure est donc un peu moins chaude. Une solution saturée de dioxyde de silicium se forme dans la partie inférieure.

Il est entraîné par convection vers la partie supérieure du cylindre, où se produit la sursaturation. La silice est alors précipitée sous forme de quartz lorsqu'elle entre en contact avec le germe. C'est un processus particulièrement lent, plusieurs semaines peuvent être nécessaires pour obtenir un cristal pesant de 0,5 à 1 kg. La production annuelle mondiale en 1980 était d'environ 300 tonnes<sup>[42]</sup>.

Ce matériau ne doit pas être confondu avec l'appellation "quartz synthétique" ou "quartz reconstitué", qui fait référence au matériau introduit sur le marché dans les années 1990.

Ce matériau est une résine synthétique chargée de 70 à 90% de quartz cristallin et de colorants notamment utilisés comme plans de travail ou tables dans les cuisines. Après une analyse en 2017 qui a révélé des métaux lourds (cadmium, cuivre à fortes doses (33,7 mg/kg et 71 mg/kg dans les deux échantillons analysés) ainsi que 13,57 mg de zinc par kg), composés organiques volatils (COV), polycycliques.

Les hydrocarbures aromatiques (HAP) et les phtalates, l'innocuité de ce matériau pour les installateurs voire pour les utilisateurs a récemment été remise en cause en France février 2018, la cour d'appel de Versailles a commandé un rapport à deux experts indépendants sur le sujet<sup>[43]</sup>.

### I.2.7. Minéraux précieux liés au quartz :

- ❖ Le quartz est chimiquement du dioxyde de silicium (ce composé est également appelé dioxyde de silicium). Le quartz a une structure cristalline. Cependant, il existe également des formes amorphes et cryptocristallines de silice.
- ❖ **Calcédoine** : une forme cryptocristalline de dioxyde de silicium, les cristaux sont généralement fibreux et invisibles à l'œil nu, selon la couleur, de nombreuses variétés de calcédoine sont secrétées.
- ❖ **Chrysoprase** : c'est une variété verte de calcédoine, de nombreux beaux spécimens viennent de Pologne, la Basse Silésie, notamment de la région de Szklary, des rubans de calcédoine de diverses couleurs forment l'agate.
- ❖ **L'opale** : c'est une silice amorphe (gel) et en même temps une pierre précieuse qui plaît à l'œil grâce à un effet optique appelé opalescence. ce phénomène consiste en un jeu de couleurs marbrées lié à la réfraction et à la réflexion de la lumière par des sphères microscopiques de dioxyde de silicium. Un autre effet intéressant caractéristique de l'opale est l'opalescence, à la surface de laquelle vous pouvez voir une lueur chatoyante. L'opale n'a pas de forme cristalline, ce n'est donc pas un minéral. Il doit être qualifié de minéraloïde<sup>[44]</sup>.

#### I.2.8. Utilisation du quartz :

L'homme à travers l'histoire a utilisé le quartz pour fabriquer des outils et des instruments nécessaires à ses besoins. On l'utilise encore aujourd'hui, par exemple dans le domaine des nanotechnologies ou de l'électronique. Certains sites préhistoriques possèdent des outils fabriqués à partir de ce minéral. Au Paléolithique, il était utilisé comme le silex pour faire du feu. Une étincelle générée en frappant une lame métallique peut enflammer des matériaux inflammables.

Le cristal de roche a une dureté élevée sur l'échelle de Mohs. Cette propriété lui permet d'être utilisé dans de nombreux domaines (épuration des eaux, sols anti-usure, bijouterie, horlogerie, ...) <sup>[45]</sup>.

#### I.2.9. Conclusion :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique conduisant principalement à un changement de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface dans lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intensifs.

En raison de l'importance de cette technique dans ce travail, il peut être utile de présenter dans ce chapitre les concepts de base sur lesquels repose le phénomène d'adsorption, ainsi que l'influence de divers paramètres sur le rendement et la capacité de ce procédé dans l'élimination de divers polluants issus de milieux neutres ou acides, comme le phosphore acide, objet de ce travail.

# *Partie théorique*

## *Chapitre II: Acide phosphorique et phosphogypse.*

*II.1. Acide phosphorique.*

*II.2. Phosphogypse.*

*II.3. Purification d'acide phosphorique.*

## II.1.Acide phosphorique :

### II .1.1.Introduction:

L'acide phosphorique, ou plus précisément l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , est un composant chimique important de l'industrie des engrais (un intermédiaire entre le phosphate et les principaux produits tels que le phosphate d'ammonium **DAP**, le phosphate monoammonium **MAP** ou le triple superphosphate **TSP**, utilisé en agriculture). L'acide phosphorique est utilisé dans la production de détergents, le traitement de l'eau et comme complément alimentaire. L'acide phosphorique est une désignation imprécise dans la mesure où huit acides phosphoriques sont connus, dont quatre sont phosphoriques :  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ , Pyrophosphorique  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , métaphosphorique  $\text{HPO}_3$ , Orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Bien que le terme acide phosphorique soit impropre, c'est néanmoins celui utilisé par les fabricants et les distributeurs pour désigner l'acide orthophosphorique. Pour comprendre davantage l'industrie des engrais, le terme acide phosphorique est répertorié comme synonyme d'oxyde de phosphore  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Cependant, il existe un consensus général dans toutes ces désignations imprécises :

L'unité  $\text{P}_2\text{O}_5$  est un dénominateur commun pour exprimer la teneur en phosphore de l'acide phosphorique et de la roche phosphatée.

Sur les huit acides phosphoriques, cinq sont le résultat d'une combinaison de phosphore et d'anhydrides phosphoriques<sup>[46]</sup>.

### II.1.2.Définition:

L'acide phosphorique ou acide orthophosphorique est un acide oxalique à base de phosphore de formule  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , c'est un triacide. C'est le composé chimique à la deuxième place dans la production mondiale d'acides après l'acide sulfurique, il a une grande importance industrielle comme la production d'engrais (environ 85%), le traitement de surface des métaux, dans les industries pharmaceutiques et de fermentation, dans le traitement des eaux usées, pour les agents de nettoyage, dans les liants pour les matériaux réfractaires, pour la chimie minérale et aussi dans l'industrie alimentaire<sup>[47]</sup>.

### II.1.3.Historique:

- ❖ En 1669, un alchimiste de Hambourg, Henning Brand, découvre une substance inhabituelle. Une occasion de travail patient, dirigée vers la recherche de la pierre philosophale, l'amena en présence de « phosphore », le même corps.

- ❖ A partir de 1674, son nom fut associé au nom de phosphore sous le nom chrétien "**Kunckel's phosphorus**." A la même époque, le chimiste Robert Boyle apprit également que le phosphore provient de quelque chose appartenant au corps humain, il fit une troisième découverte prouvant certaines de ses propriétés.
- ❖ En 1769, Scheele a montré que le phosphore était un constituant de l'os, l'année suivante, il a développé une procédure de préparation qui a remplacé la méthode peu pratique des alchimistes du 17<sup>ème</sup> siècle.
- ❖ En Angleterre comme en France, les os étaient recommandés comme engrais. Dès 1820, la collection de tous les squelettes d'animaux abattus en Grande-Bretagne ne fournit pas suffisamment d'os pour répondre à la demande des agriculteurs anglais.
- ❖ C'est dans la décennie 1840-1850 que les phosphates gagnent du terrain comme substitut osseux. Premier brevet pour la fabrication de superphosphate obtenu (**John Bennet Lawes en 1842**). Lesdits os, apatite et phosphorite sont exposés à l'acide sulfurique pour obtenir un engrais phosphaté avec une grande efficacité.
- ❖ Les modifications successives de ce brevet en 1848 et 1851 aboutirent à un nouveau texte qui ne couvrait que le traitement des « phosphates naturels ». De nombreuses branches de l'économie moderne vont s'intéresser à la demande toujours croissante de phosphates, en même temps l'importance du phosphore gagne du terrain dans les phénomènes de la vie.
- ❖ Ainsi est née l'industrie des engrais phosphatés. L'industrie chimique naissante a rapidement utilisé les phosphates extraits pour les soumettre à des traitements qui les rendraient plus utilisables par les plantes<sup>[48], [49]</sup>.

#### II.1.4. Propriétés de l'acide phosphorique:

##### II.1.4.1. Propriétés physico-chimiques:

L'acide phosphorique est utilisé industriellement sous forme de solutions aqueuses de différentes concentrations (entre 35 et 85 % en poids de  $P_2O_5$ ), plus ou moins chargées en impuretés, selon l'origine des matières premières utilisées et le procédé de fabrication. C'est un triacide dont seule la première acidité est forte.

##### II.1.4.2. Propriétés physiques:

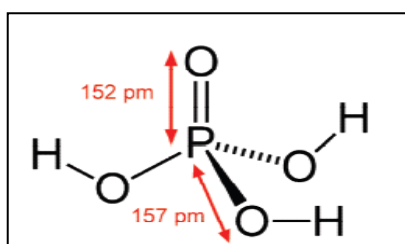
A l'état pur et anhydre, l'acide phosphorique se présente sous la forme d'un produit cristallin incolore et hygroscopique. Les propriétés physiques de l'acide phosphorique peuvent

varier légèrement avec les impuretés résiduelles contenues dans l'acide, selon le procédé de fabrication et l'origine du phosphate naturel utilisé.

- ❖ **Couleur :** Incolore.
- ❖ **Masse molaire :** 98 g mol<sup>-1</sup>.
- ❖ **Densité à 25 ° C :** 1.864.
- ❖ **Point de fusion en ° C :** 42.4.
- ❖ **Point d'ébullition en ° C :** 260.
- ❖ **Point de vapeur a 25 ° C :** 0.0379 mbar ou 3.79 Pa.
- ❖ Ainsi comparativement, l'acide phosphorique procédé par voie humide (green acid) a une densité et une viscosité légèrement plus importante, un point d'ébullition et un point de cristallisation plus faibles.
- ❖ À température ambiante, l'acide phosphorique anhydre chimiquement pur est un solide blanc avec une densité de 1,83, qui fond à 42,4 °C pour former un liquide visqueux et incolore. Il est très soluble dans l'eau.
- ❖ L'acide phosphorique est ininflammable et non explosif. En revanche, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est très inflammable et donne un mélange explosif entre 4 et 75 % en volume dans l'air avec l'oxygène atmosphérique. L'acide phosphorique peut également former des mélanges inflammables ou explosifs avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium.
- ❖ **H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** est corrosif pour les métaux ferreux, le zinc, l'aluminium. L'inox, le cuivre, le bronze, le laiton résistent à l'acide pur, mais sont attaqués par l'acide industriel ou technique. Seuls le plomb, le carbone et le graphite, certains élastomères et l'ébonite résistent bien (température limite : 100 à 110 °C<sup>[50]</sup>,<sup>[51]</sup>).

#### II.1.4.3. Propriétés chimiques:

La formule développée de l'acide phosphorique habituellement :



**Figure II.1.1: Structure de l'acide phosphorique.**

- ❖ L'acide phosphorique réagit énergiquement avec les bases, c'est un triacide qui peut céder trois protons  $H^+$  pour donner des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate.
- ❖ Il réagit également violemment avec les nitrates, les chlorates, le carbure de calcium provoquant un incendie et une explosion. Sous l'effet de la chaleur, l'acide phosphorique perd de l'eau à partir de  $160^{\circ}C$  et se transforme en acides pyrophosphoriques et métaphosphoriques.
- ❖ Les acides phosphorique, métaphosphorique et polyphosphorique attaquent la plupart des métaux en libérant de l'hydrogène. Les métaux ferreux, le zinc et l'aluminium sont particulièrement vulnérables, seuls certains aciers inoxydables peuvent supporter des températures autour de  $100^{\circ}C$ <sup>[52]</sup>.

#### II.1.5. Les différentes qualités d'acide phosphorique:

Les procédés de production de l'acide phosphorique doivent être capables de produire de l'acide avec une teneur totale en impuretés ne dépassant pas 50 000 ppm pour l'acide fertilisant de faible qualité, moins de 50 ppb pour les applications de semi-conducteurs.

Selon les normes applicables dans chaque secteur (agriculture, industrie agro-alimentaire, industrie pharmaceutique, semi-conducteurs), plusieurs étapes de purification chimique et physique peuvent être nécessaires pour atteindre la pureté requise. La production d'acide destinée à la fabrication de certains engrais ne peut ainsi comprendre les étapes de lessivage du concentré, filtration et défloration que si la teneur en  $F^-$  est très élevée (selon la norme européenne elle doit être inférieure à 10 ppm (dans l'acide phosphorique commercial).

L'acide phosphorique destiné aux industries alimentaires et pharmaceutiques nécessite également des étapes de traitement par précipitation chimique et une étape de purification par extraction liquide-liquide pour atteindre la qualité souhaitée. Lorsqu'il s'agit de produire de l'acide phosphorique ultra pur pour l'industrie des semi-conducteurs, il est nécessaire d'ajouter une étape supplémentaire d'ultrafiltration d'acide au traitement pour obtenir l'acide pharmaceutique. Par comparaison, l'acide phosphorique obtenu par le procédé thermique contient moins de 100 ppm d'impuretés dissoutes totales<sup>[53]</sup>.

#### II.1.6. Toxicité de l'acide phosphorique:

- ❖ L'acide phosphorique est nocif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires et en cas d'ingestion. Les risques pour l'homme et l'environnement sont donc principalement dus

au caractère corrosif de l'acide phosphorique en cas de contact. Les solutions concentrées d'acide phosphorique sont responsables de lésions tissulaires graves.

- ❖ Les solutions diluées ne sont que légèrement irritantes, un contact répété ou prolongé avec la peau peut provoquer une dermatite.
- ❖ Lorsqu'il est brûlé, il produit des fumées toxiques, notamment des oxydes de phosphore. La substance se décompose au contact d'alcools, d'aldéhydes, de cyanures, de cétones, de phénols, d'esters, de sulfures, d'halogènes organiques, produisant des fumées toxiques<sup>[54]</sup>.

### II.1.7. Critères de qualité des concentrés phosphatés:

Il existe plusieurs critères et facteurs qui contrôlent la qualité des concentrés de phosphate introduits dans la production d'acide phosphorique, on peut citer les suivants :

- ❖ Un rapport  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 < 1,6$  est requis pour éviter une haute consommation de l'acide sulfurique en cas d'attaque des concentrés phosphatés.
- ❖ Les substances organiques ce qui stabilise les mousses formées lorsqu'elles sont attaquées par des concentrés de phosphate.
- ❖ Sulfures qui entraînent le dégagement d' $\text{H}_2\text{S}$  lors de l'attaque des concentrés phosphatés et augmentent l'effet corrosif de l'acide phosphorique.
- ❖ Le carbonate de magnésium qui rend difficile la filtration de l'acide phosphorique ; il faut généralement moins de 0,5 à 0,8 % de  $\text{MgO}$  dans le concentré, selon le type d'acide phosphorique ou d'engrais produit.
- ❖ Le fluor est un agent corrosif qui se combine avec une quantité appropriée de silice réactive (partie de la silice totale) pour former de l'acide fluorosilicique ; qui augmente sa viscosité.
- ❖ Les oxydes d'aluminium et de fer empêchent la formation d'acide.
- ❖ Le chlore provoque la corrosion pendant la production ; le taux de chlore devra être inférieur à 250 - 1000 ppm selon le type de matériau de construction du réacteur.
- ❖ Le cadmium présente une toxicité notable lors de l'usage du phosphate en agriculture.
- ❖ Les alcalins, qui sont à l'origine de l'entartrage dans les réacteurs de production d'acide phosphorique et de leurs attachements<sup>[55]</sup>.

### II.1.8. L'utilisation de l'acide phosphorique:

- ❖ L'acide phosphorique et sa forme moléculaire  $\text{P}_2\text{O}_5$  est l'un des matériaux importants de l'industrie chimique et est souvent le deuxième acide le plus utilisé après  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'acide

phosphorique sous forme de solution aqueuse est principalement utilisé dans les applications suivantes :

- ❖ Production d'engrais superphosphatés.
- ❖ Synthèse de détergents et de diverses formes de phosphates.
- ❖ Décapage et traitement anti-corrosion des surfaces métalliques.
- ❖ Nettoyage des surfaces métalliques et autres surfaces dures telles que les carreaux et la porcelaine.
- ❖ Nettoyage des équipements de production dans l'industrie agroalimentaire.
- ❖ Liants pour matériaux réfractaires et céramiques.
- ❖ Industrie alimentaire comme acidulant, notamment dans le cola.
- ❖ Traitement des eaux usées.
- ❖ Coagulation du latex de caoutchouc.
- ❖ Catalyse acide en pétrochimie.
- ❖ Synthèse de produits pharmaceutiques.
- ❖ Régulateur d'acidité, antioxydant.
- ❖ Teinture dans l'industrie textile.
- ❖ La fabrication des fertilisants<sup>[56]</sup>.

### II.1.9.Applications industrielles de l'acide phosphorique:

**Parmi les applications on peut citer :**

- ❖ **Détergent:** L'acide phosphorique purifié et les phosphates sont les composants de base des produits de nettoyage industriels. Dans les détergents ménagers, les formulations avec phosphates offrent également certains avantages par rapport aux "formulations alternatives". Les principales caractéristiques de ces "builders" sont : Capacités de complexation (raffinage) ; dispersant ; émulsifiant ; mémoire tampon; synergie avec les tensioactifs, ainsi que l'apport de l'alcalinité<sup>[57]</sup>.
- ❖ **Traitement des métaux :** L'acide phosphorique purifié et les phosphates sont particulièrement impliqués dans le processus de phosphatation des surfaces métalliques. Cette opération réduit : Risques de corrosion des métaux ; favorise l'adhérence de la peinture sur la surface ainsi traitée; d'autre part, ces différents produits sont également utilisés pour nettoyer les surfaces métalliques; production de feuilles magnétiques. Enfin, l'acide phosphorique purifié et ses dérivés fluorés sont utilisés dans l'industrie de l'aluminium.

- ❖ **Traitement de l'eau:** L'utilisation d'acide phosphorique et/ou de phosphates purifiés permet d'éviter l'accumulation de calcaire ; de contrôler les phénomènes d'eau rouge et noire; de réduire le risque de corrosion des conduites d'eau; d'autre part, certains phosphates ainsi que l'acide phosphorique purifié participent au traitement biologique des eaux industrielles et usées; les produits fluorés (NaF, SSF) contribuent également à l'amélioration de la qualité de l'eau publique dans de nombreux pays.
- ❖ Excellents dispersants, les phosphates sont utilisés dans l'industrie :
  - ✓ Céramiques et émaux<sup>[58]</sup>.
  - ✓ Fabricants de peinture.
  - ✓ Pulpe.
  - ✓ Production de tapis.
  - ✓ Ferial à base de fibre de verre.
  - ✓ Ils renforcent également l'effet translucide de la porcelaine.
  - ✓ Retardateurs de flamme.
- ❖ Les phosphates sont également utiles pour les matériaux réfractaires.
- ❖ Ils entrent dans la composition des produits extincteurs.
- ❖ Présent dans l'antigel comme agent anti-corrosion.
- ❖ Ils sont également anti-agglomérants, donc très appréciés pour la production de mousse de polystyrène.
- ❖ L'acide phosphorique purifié est utilisé pour purifier les huiles végétales.
- ❖ Nettoyage des filtres au charbon actif ou production de dioxyde de titane.
- ❖ Pour le marché américain, les dérivés fluorés sont utilisés comme insecticides.
- ❖ Le fluosilicate de sodium est utilisé dans les matelas en mousse de latex dans le monde entier. Et le sulfate de calcium offre un effet « retardateur de prise » très apprécié dans les industries du plâtre et du ciment<sup>[59]</sup>.

## II.2.Phosphogypse :

### II.2.1.Généralités :

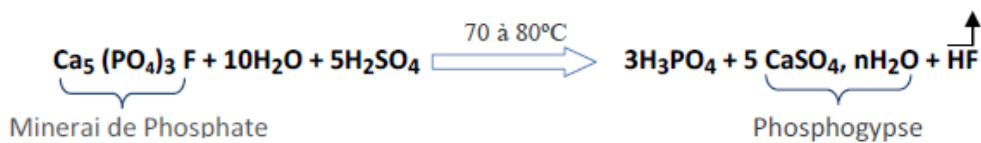
La production d'acide phosphorique continue d'augmenter. Il est essentiellement obtenu par réaction du phosphate de calcium naturel, l'apatite, par attaque à l'acide sulfurique (voie humide). Cependant, cette réaction produit de grandes quantités d'un sous-produit appelé phosphogypse.

Le phosphogypse a une structure similaire au gypse naturel <sup>[60]</sup>. Il se présente sous la forme d'une poudre humide très fine avec une teneur en eau de 20 à 30 % <sup>[61]</sup>.

Lors de la filtration de l'acide phosphorique, près de l'interface des deux phases, on remarque une zone de consistance boueuse formée par des flocons gélatineux noirâtres appelés mousse. Celle-ci est formée par la libération de matière organique stockée dans le minerai de phosphate lors d'une attaque acide. Cette mousse complique le processus de séparation de l'acide phosphorique du phosphogypse. Deux échantillons contiennent la totalité de l'apport de matière organique d'origine différente (teneur environ 5%)<sup>[62]</sup>.

### II.2.2.Le phosphogypse:

Le phosphogypse ou sulfate de calcium hydraté ( $\text{CaSO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ ), sous-produit de l'industrie des phosphates, est obtenu lors de la production d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Après régénération de l'acide, il s'accumule à la sortie du filtre. Le procédé de production de l'acide phosphorique le plus courant dans le monde est le procédé par voie humide. Elle consiste à attaquer le minerai de phosphate (le cas de fluorapatite) naturel avec de l'acide sulfurique selon la réaction chimique suivante :



Les procédés sont classés en fonction de la forme selon laquelle cristallise le gypse. On distingue les procédés conduisant à la formation du gypse anhydre ( $n = 0$ ), du hemihydrate ( $n=1/2$ ) et du dihydrate ( $n = 2$ ).

Les unités de production d'acide phosphorique dans le monde produisent 150 millions de tonnes de phosphogypse par an. Seule une petite partie trouvera son usage industriel ou commercial, le reste, s'il est mal géré, risque d'être une limitation par rapport à l'écosystème.

Au niveau du groupe **OCP**, environ 20 millions de tonnes sont produites annuellement pour les usines

du phosphogypse dépendent de la composition du minerai d'origine, du processus de production et de son contrôle. Bien qu'il ait une structure similaire au gypse minéral ( $\text{CaSO}_4$ , de Jorf Lasfar et Safi (A. Haida, 2006). La nature et les propriétés du phosphogypse sont fortement influencées par la composition du minerai de phosphate et sa qualité. Le phosphogypse est essentiellement constitué de sulfate de calcium hydraté  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (plâtre), mais contient également de nombreuses impuretés provenant du minerai de phosphate naturel et des additifs utilisés.

### II.2.3. Caractérisation physico-chimique:

Les propriétés ( $n\text{H}_2\text{O}$ ), certaines de ses propriétés en diffèrent. Ses particules sont plus fines que le gypse minéral.

### II.2.4. Propriétés physiques:

Le phosphogypse a un grain fin. La courbe granulométrique du phosphogypse est généralement comprise entre 0,01 et 0,5 mm, avec un diamètre moyen de grain D50 de l'ordre de 0,05 mm et plus de 80 % passant à 0,1 mm<sup>[63]</sup>. Son pH se situe entre 2 et 3 à cause de traces d'acides libres ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ...) restées imprégnées<sup>[64]</sup>.

### II.2.5. Impact du phosphogypse sur l'environnement:

La gestion du phosphogypse est l'un des problèmes les plus sérieux auxquels est confrontée l'industrie du phosphate aujourd'hui. Au niveau mondial, seule une très faible partie (environ 5%) du phosphogypse produit trouve un débouché dans le secteur de l'utilisation des matériaux. Quant au phosphogypse non exploité (c'est-à-dire la plupart du phosphogypse), il est stocké à proximité des usines dans les zones côtières ou rejeté directement dans la mer.

### II.2.6. Impacts physiques:

Le phosphogypse contient une fraction, de 1 à 5 %, insoluble dans l'eau de mer, qui peut se déposer à proximité de l'exutoire et former des dépôts. Le phosphogypse ayant des propriétés proches de celles du gypse, cette sédimentation peut entraîner un colmatage des fonds marins et une stérilisation locale affectant la faune benthique.

### II.2.7. Impacts chimiques:

L'environnement autour des exutoires de phosphogypse peut présenter des teneurs plus ou moins élevées en sulfates, phosphore, métaux, radioéléments et surtout matière organique, ce qui représente une surface d'une dizaine d'hectares où la vie marine pourrait être fortement menacée.

L'accumulation de ces éléments dans les sédiments marins pourrait atteindre des concentrations élevées au fil du temps et par la suite perturber profondément l'équilibre du milieu aquatique dans le sens d'un enrichissement trophique excessif accompagné d'un étouffement du milieu (eutrophisation).

Ce phénomène général contribue largement à la disparition des espèces d'eaux propres et, dans le meilleur des cas, à leur remplacement par des espèces résistantes aux polluants<sup>[65]</sup>.

### II.2.8. Les utilisations du phosphogypse:

Plusieurs voies d'évaluation du phosphogypse en remplacement du gypse naturel ont déjà été étudiées.

- ❖ Dans l'industrie du plâtre (après traitement pour éliminer les impuretés qu'il contient).
- ❖ Dans la fabrication du ciment.
- ❖ Comme matériaux de construction (briques, panneaux, blocs).
- ❖ Lors de la construction de routes (remblais, plates-formes, etc.).
- ❖ En agriculture (engrais, assainissement des sols salins, amélioration des sous-sols des sols acides chargés en aluminium).
- ❖ Dans l'industrie papetière comme charge ou pigment de peinture.
- ❖ Cependant, la présence de nombreuses impuretés complique l'utilisation du phosphogypse et, surtout, il est plus cher que les matières premières traditionnelles.
- ❖ Certains composants présents dans le phosphogypse, tels que les métaux lourds, pourraient se répandre dans l'environnement, et par conséquent le phosphogypse doit être lavé avant utilisation.
- ❖ L'utilisation la plus courante à ce jour est la production de ciment de type Portland, qui est un ciment artificiel à base de clinker. Il est utilisé à grande échelle depuis les années 1950 dans la production de béton armé ordinaire. Le clinker est produit en cuisant un mélange d'environ 75 % de calcaire et de 25 % de silice à une température de 1 450 °C, ce qui donne une roche artificielle très dure.

- ❖ En 1991, Ribas a publié un brevet sur la co-production de clinker et de dioxyde de soufre pour produire de l'acide sulfurique à partir de sulfate de calcium, mais avant cela d'autres scientifiques se sont intéressés à la décomposition du sulfate de calcium.
- ❖ Par la suite, en 1908, Hoffman et Mostowitsch ont publié deux études sur l'effet de la température sur la vitesse de décomposition du  $\text{CaSO}_4$  en présence d'additifs.
- ❖ En 1915, W.S. Mueller a étudié la décomposition du  $\text{CaSO}_4$  avec des additifs à l'échelle du laboratoire et le procédé a finalement été réalisé à l'échelle industrielle par H.H. Kuhn. Ainsi,
- ❖ La technologie **Muller-Kuhne** est développée en Europe avec Marchon en Angleterre à Whitehaven et Billingham. D'autres pays ont construit ce processus plus tard comme la France, l'Autriche, l'Afrique du Sud et la Pologne. Cependant, ce procédé nécessite des coûts d'investissement très élevés et ne s'est avéré économiquement viable que pour des industries présentant certaines caractéristiques, c'est-à-dire des entreprises à forte demande en soufre situées dans une région à grande quantité de gypse (ou de phosphogypse) et de charbon et lorsque le prix du soufre ou son importation est élevé. De plus, certaines entreprises ont rencontré des problèmes de fonctionnement ou de maintenance avec ce processus. De plus, le gaz produit dans ce procédé ne contenait que 7 à 10 % de  $\text{SO}_2$ <sup>[66]</sup>.

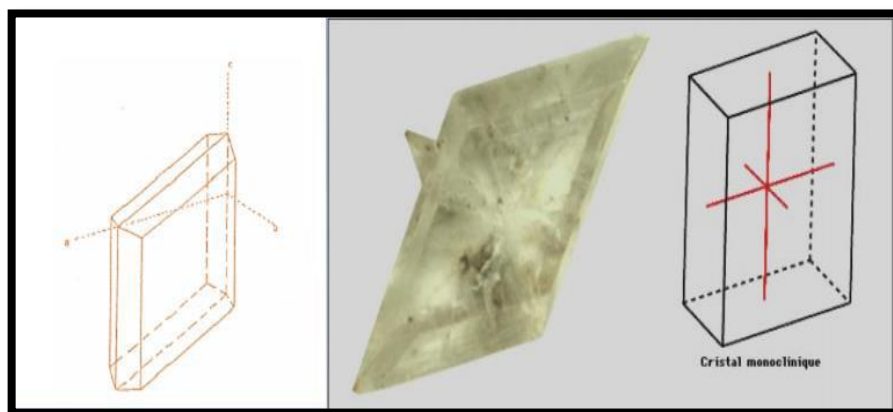
Un nouveau procédé, basé sur le procédé Muller-Kuhne, pour la production de ciment artificiel de type Portland et de  $\text{SO}_2$  (pour la production d'acide sulfurique) à partir de gypse. La principale amélioration du procédé vient du fait que les trois étapes décrites ci-dessus sont réalisées dans trois fours différents.

De cette manière, les conditions opératoires de chaque étape peuvent être optimisées. Le temps de séjour pour la décomposition du  $\text{CaSO}_4$  est réduit à 15-20 minutes, ce qui permet d'utiliser un four plus petit pour la même quantité de produit. De cette façon, les coûts d'investissement peuvent être réduits.

Un autre propose un procédé dérivé du procédé Muller-Kuhne utilisant de la pâte à papier. Pour que le procédé soit efficace, il est important d'assurer un haut degré de décomposition de l'anhydrite  $\text{CaSO}_4$ . Il est également important que la concentration de  $\text{CaS}$  dans le solide obtenu ne dépasse pas le niveau maximal admissible pour éviter la fusion du solide lors de la formation du clinker. Sinon, il ne peut pas être facilement broyé en clinker de ciment. Par conséquent, la qualité du clinker dépend du taux de conversion de  $\text{CaSO}_4$  en  $\text{CaO}$ , qui n'était pas très élevé dans le procédé Muller-Kuhne précédent<sup>[67]</sup>.

### II.2.9. Les cristaux de gypse :

En fonction de divers facteurs (teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et de la température du mélange, le type de cristal formé par le sulfate de calcium varie. Dans les conditions normales de fonctionnement du procédé dihydraté, il se présente sous la forme ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La forme des cristaux de gypse varie en fonction du type de phosphate et des impuretés qu'il contient.



**Figure II.2.1: Forme typique d'un cristal de gypse.**

Les meilleures conditions d'attaque nécessitent la formation de gros cristaux. Ce sont également les meilleurs lavages de gâteaux de plâtre. Le lavage se fait en effet en diluant l'acide phosphorique qui accompagne le gâteau avec de l'eau, et l'efficacité de la dilution est d'autant meilleure que la cristallisation est bonne.

Pour choisir les bonnes conditions d'attaque, il est nécessaire de savoir que :

- ❖ Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de masse volumique  $2,32 \text{ kg/dm}^3$  cristallise dans le système prismatique monoclinique.
- ❖ Le sulfate de calcium hémihydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ ), cristallise dans le système hexagonal sous deux variantes de masses volumiques respectives égales à  $2,67$  et  $2,73 \text{ kg/dm}^3$ .
- ❖ Le sulfate de calcium anhydre ou anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), cristallise dans le système rhomboédrique sous une forme soluble  $\text{CaSO}_4\text{III}$  de masse spécifique  $2,32 \text{ kg/dm}^3$  et sous une forme insoluble  $\text{CaSO}_4\text{II}$  ou I de masse spécifique  $2,99 \text{ kg/dm}^3$  [68].

### II.2.10. La relation entre l'acide phosphorique et le phosphogypse :

#### II.2.10.1. Perte en $\text{P}_2\text{O}_5$ inattaqué :

Lorsqu'un grain de phosphate est attaqué, les ions  $\text{Ca}^{+2}$  diffusent vers le milieu réactionnel, tandis que les ions  $\text{SO}_4^{-2}$  diffusent vers les cristaux. Plus la solubilité du milieu est importante, plus l'attaque est rapide et plus les cristaux de gypse formés sont "éloignés" des grains de phosphate, permettant à l'attaque de se poursuivre sans risque de blocage. Cependant, la solubilité du sulfate de calcium diminue à mesure que la teneur en  $\text{SO}_4^{-2}$  libre dans le milieu augmente.

Il faut donc le maintenir le plus bas possible, mais il faut alors tenir compte de la dégradation de la filtration et des pertes de  $\text{P}_2\text{O}_5$  syn-cristallisé, qui augmentent lorsque le taux de sulfate est trop faible.

A noter également qu'après avoir passé un maximum d'environ 20% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , la solubilité du  $\text{CaSO}_4$  diminue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ce qui est défavorable au rendement et à la cristallisation. Enfin, notez que l'augmentation de la température favorise l'attaque.

#### II.2.10.2.Perte en $\text{P}_2\text{O}_5$ syncristallisé:

Au moment de la solubilisation du phosphate, un certain nombre d'ions  $\text{HPO}_4^{-2}$  sont précipités par les ions  $\text{SO}_4^{-2}$  pour former du phosphate de calcium insoluble syncristallisé sous la forme ( $\text{Ca H PO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ ) appelée "idéalité".

Ce phénomène est irréversible sans modification de l'état d'hydratation, qui lui-même peut libérer les ions  $\text{HPO}_4^{-2}$  piégés dans le réseau cristallin du gypse. De nombreux facteurs influencent la formation de syncristallisé. Ils peuvent être résumés comme suit : Si le rapport  $\text{Ca}^{+2} / \text{SO}_4^{-2}$  diminue, une diminution de la perte syncristallisée est bénéfique. Il est donc avantageux d'augmenter l'excès d'acide sulfurique dans le mélange (ce qui tend également à améliorer la cristallisation).

Un excès trop important bloquera cependant l'attaque, comme nous l'avons vu précédemment) et de surcharger l'acide produit. Il faut surtout éviter les surconcentrations locales en  $\text{Ca}^{+2}$  et donc ramener suffisamment de mélange avec une teneur en soufre suffisante à l'endroit d'introduction du phosphate. Par conséquent, le mélange est important pour assurer une bonne turbulence et une forte recirculation.

L'allongement du temps de séjour limite la sursaturation locale en  $\text{Ca}^{2+}$  en réduisant le rapport débit de phosphate/volume de réaction. Par conséquent, il a tendance à réduire la syncristallisation.

Une augmentation de la concentration en  $P_2O_5$  augmente la concentration en ions  $HPO_4^{-2}$  et donc le phénomène de substitution. De plus, l'augmentation correspondante de la viscosité en gênant le phénomène de diffusion facilite les surconcentrations locales, gênant ainsi la formation de matériau syncristallisé.

Une augmentation de température facilite la diffusion par abaissement de la viscosité. Elle a donc tendance à diminuer le syncristallisé et ainsi à favoriser la cristallisation.

Cependant, la température est physiquement limitée par les équilibres de cristallisation de  $CaSO_4$  et pratiquement par des problèmes de corrosion et d'entartrage.

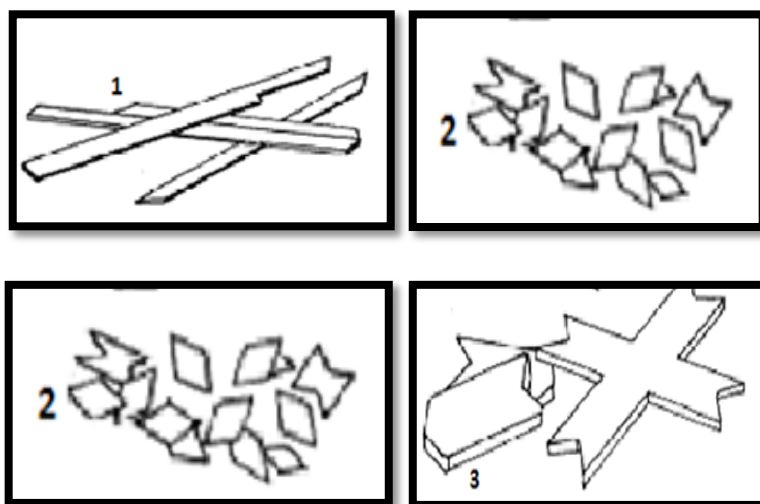
### II.2.10.3. Perte en $P_2O_5$ soluble eau :

Le sulfate de calcium formé dans le milieu réactionnel est séparé de l'acide phosphorique sur un filtre. Le "gâteau" de gypse obtenu est imprégné d'acide, qui est obtenu par lavage méthodique à l'eau en amont.

Ce lavage est d'autant plus efficace et les pertes en  $P_2O_5$  hydrosoluble sont moindres que la cristallisation du gypse est bonne (gros cristaux, agglomérats). Cette cristallisation est favorisée par une faible sursaturation qui permet aux cristaux de croître, et on a vu que les paramètres favorisant cette cristallisation étaient, entre autres, un bon mélange pour le phosphate donné, l'augmentation de la température, l'augmentation du temps de séjour<sup>[69]</sup>.

### II.2.11. Les formes courantes des cristaux de gypse : <sup>[69]</sup>.

Diverses formes de cristaux de gypse peuvent exister (Figures II.2.2).



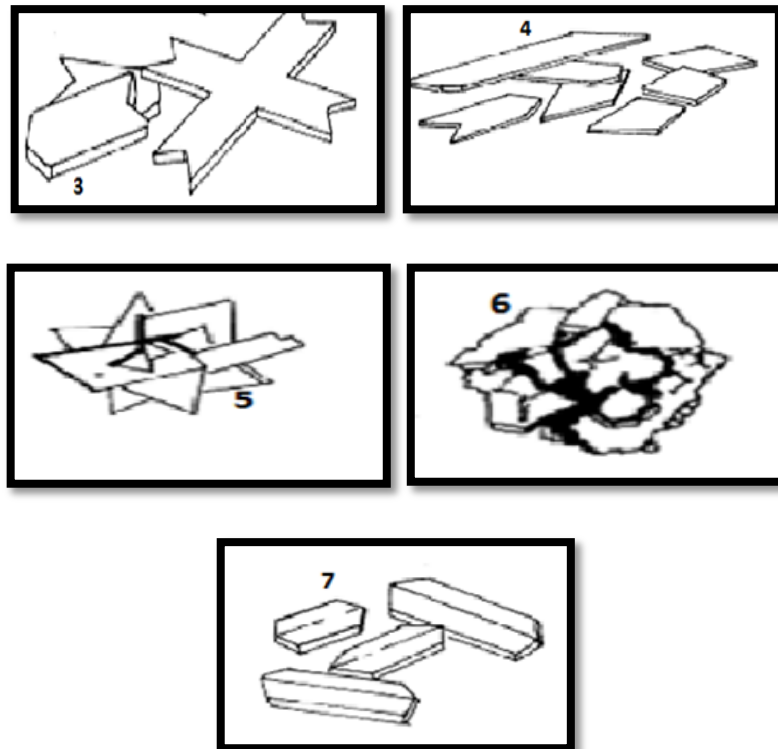


Figure II.2.2: Diverses formes de cristaux de gypse peuvent exister.

### II.3. Purification de l'acide phosphorique :

La purification de l'acide phosphorique a fait l'objet de plusieurs articles de recherche car il est important pour un certain nombre d'applications et d'industries. Le processus de lavage consiste à éliminer les impuretés qui doivent leur présence au minerai, qui est de la roche phosphatée et qui est principalement métallique, mais aussi organique.

D'une manière générale, les différentes méthodes actuellement utilisées pour traiter les déchets liquides ou encore pour purifier certains composés, comme l'acide phosphorique produit par voie humide, afin d'éliminer les métaux lourds présents comprennent, mais sans s'y limiter :

- ❖ L'adsorption.
- ❖ L'électrolyse.
- ❖ La solubilisation.
- ❖ La flottation.
- ❖ La précipitation.
- ❖ Les échanges d'ions.
- ❖ L'extraction liquide-liquide.

Après que la roche phosphatée a été attaquée avec un acide fort (généralement de l'acide sulfurique), la solution d'acide phosphorique industriel contient de nombreuses impuretés (fluorures, éléments radioactifs, métaux lourds, etc.) qu'il faut éliminer pour amener l'acide phosphorique au niveau le plus élevé possible de pureté.

Il existe de nombreux procédés de purification de l'acide phosphorique, le plus courant étant l'extraction liquide-liquide. Plus d'une centaine de brevets relatifs à ce sujet ont été déposés ces trente dernières années. Cependant, le nombre de procédés industriels connus est plus modeste<sup>[17]</sup>.

#### II.4. Conclusion:

En plus du phosphate de calcium, le minerai de phosphate est constitué d'autres composants tels que :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{SiO}_2$ , terres rares, substances organiques pouvant être considérées comme des impuretés.

L'influence des impuretés sur la cristallisation est indéniable, elles s'adsorbent à la surface de certains cristaux, ce qui affecte la vitesse de croissance. Les impuretés peuvent créer des effets opposés, mais au final nous aurons le résultat d'une série d'interactions compliquées. Les impuretés les plus actives sont :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SiF}_4^{2-}$  et  $\text{F}^-$ , terres rares, impuretés organiques.

# *Partie Expérimentale.*

## *Chapitre I : Matériels et méthodes*

*I.1. Réactifs utilisés.*

*I.2. Préparation des échantillons.*

*I.3. Méthodes d'analyses utilisées.*

*I.4. Méthodes de caractérisation.*

## I.1.Réactifs utilisés :

### I.1.1. Généralités sur les amines :

Les amines sont des composés organiques azotés très abondants dans de nombreux organismes vivants. Le chimiste allemand Wurtz était à l'origine de leur découverte en 1849. Les médiateurs chimiques qui permettent aux synapses du système nerveux de fonctionner sont des amines telles que l'adrénaline et la dopamine. De nombreuses plantes sécrètent également des amines ou des alcaloïdes qui peuvent être utilisés en pharmacie et en médecine (codéine et morphine pour lutter contre la douleur), comme médicaments (amphétamines) ou substances hallucinogènes (mescaline) ou comme poison (strychnine) ou comme antipaludéen. (quinine, chloroquine) ou un anticancéreux (taxol, vinblastine, vincristine)<sup>[70]</sup>.

#### I.1.1.1. Classification des amines :

Les amines peuvent être classées selon la nature et le nombre de substituants de l'azote.

#### I.1.1.2. Les amines aliphatiques :

**L'azote est directement lié au groupe alkyle et aux atomes d'hydrogène. Le nombre de groupes alkyle varie de un à trois. Selon le nombre de groupes alkyle attachés, on les appelle « amines primaires » (un seul groupe alkyle), « amines secondaires » (deux groupes alkyle) et « amines tertiaires » (trois groupes alkyle).**

**Toutes les amines aliphatiques sont des bases faibles comme l'ammoniac, mais légèrement plus fortes que l'ammoniac. Ils ont tous quasiment la même puissance de base  $pK_b=3-4$ . La basicité augmente lorsque les groupes hydrogène de l'atome d'azote sont remplacés par des groupes alkyle. Les amines tertiaires sont plus basiques que les amines primaires et secondaire<sup>[71]</sup>.**

#### I.1.1.3. Structure des amines aliphatiques :

La structure électronique des amines aliphatiques est tout à fait analogue à celle des alcools et des éthers. Les liaisons  $\sigma$  reliant l'azote au reste de la molécule sont polarisées en raison de l'électronégativité  $sp^3$  de l'azote, supérieure à l'électronégativité  $sp^3$  du carbone et de l'hydrogène ; cependant, cette polarisation est inférieure à celle des dérivés oxydés.

Dans le cas des amines primaires et secondaires, c'est l'existence d'associations intermoléculaires par liaisons hydrogène dont les conséquences sont de même nature mais

d'une intensité plus faible que dans les alcools : une augmentation du point d'ébullition par rapport au point d'ébullition des alcanes de la même chaîne ; première solubilité dans l'eau. Les amines primaires et secondaires présentent des bandes d'absorption infrarouge spécifiques du NH libre ( $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ ) et des fréquences d'élongation du NH associées ( $3100 \text{ cm}^{-1}$ ).

La géométrie des liaisons, autour de l'azote fonctionnel, est semblable à celle de l'ammoniac : hybridation  $sp^3$  de cet atome et structure tétraédrique, le doublet non partagé assurant la quatrième branche du tétraèdre. Comme dans le cas de l'ammoniac, cette structure n'est pas figée et le doublet non partagé vibre de part et d'autre du noyau d'azote, avec une fréquence de l'ordre de  $10^3$  à  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , ce qui exclut la possibilité d'isoler des énantiomères construits autour d'un atome d'azote asymétrique<sup>[72]</sup>.

#### I.1.1.4. Les Propriétés des amines :

- ❖ La liaison hydrogène affecte de manière significative les propriétés des amines primaires et secondaires. Par exemple, les amines méthyliques et éthyliques sont des gaz dans des conditions standard, tandis que les alcools méthyliques et éthyliques correspondants sont des liquides.
- ❖ Les amines ont une odeur caractéristique d'ammoniac, les amines liquides ont une odeur caractéristique de "poisson".
- ❖ Un atome d'azote a une paire d'électrons qui peut se lier avec  $\text{H}^+$  pour former l'ion ammonium  $\text{R}^3\text{NH}^+$ .
- ❖ La solubilité des amines simples dans l'eau est augmentée par des liaisons hydrogène impliquant ces paires d'électrons isolés. Typiquement, les sels de composés d'ammonium présentent l'ordre suivant de solubilité dans l'eau : ammonium primaire ( $\text{RNH}^3$ ) > ammonium secondaire ( $\text{R}_2\text{NH}^{+2}$ ) > ammonium tertiaire ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ ). Les petites amines aliphatiques présentent une solubilité significative dans de nombreux solvants, tandis que celles avec de grands substituants sont lipophiles. Les amines aromatiques, telles que l'aniline, ont leurs électrons à paire unique conjugués dans le cycle benzénique, ainsi leur tendance à s'engager dans une liaison hydrogène est diminuée. Leurs points d'ébullition sont élevés et leur solubilité dans l'eau est faible<sup>[73]</sup>.
- ❖ **Basicité :** Comme l'ammoniac, les amines sont des bases. Comparées aux hydroxydes de métaux alcalins, les amines sont plus faibles.
- ❖ **Effets électroniques :**

En raison des effets inductifs, on peut s'attendre à ce que la basicité d'une amine augmente avec le nombre de groupes alkyle sur l'amine. Les corrélations sont compliquées par les effets de solvatation, qui inversent les tendances des effets inductifs. Les effets de solvatation dominent également la basicité des amines aromatiques (anilines). Dans les anilines, la seule paire d'électrons sur l'azote se délocalise vers le cycle, provoquant une diminution de la basicité. Les substituants sur le cycle aromatique et leurs positions par rapport au groupe amino affectent également la basicité.

❖ Effets de solvatation :

La solvatation affecte de manière significative la basicité des amines. Les groupes NH interagissent fortement avec l'eau, en particulier dans les ions ammonium. Par conséquent, la basicité de l'ammoniac augmente de 10 à 11 par solvatation. La basicité inhérente des amines a été évaluée en phase gazeuse, c'est à dire une situation où la solvatation n'est pas importante. En phase gazeuse, les amines présentent une basicité prédite à partir des effets de libération d'électrons des substituants organiques. Ainsi, les amines tertiaires sont plus basiques que les amines secondaires, qui sont plus basiques que les amines primaires, et enfin l'ammoniac est moins basique. L'ordre du  $pK_b$  (basicité dans l'eau) ne suit pas cet ordre. De même, l'aniline est plus basique que l'ammoniac en phase gazeuse, mais dix mille fois moins en solution aqueuse.

- ❖ Dans les solvants aprotiques polaires tels que le **DMSO**, le **DMF** et l'acétonitrile, l'énergie de solvatation n'est pas aussi élevée que dans les solvants protiques polaires tels que l'eau et le méthanol. Pour cette raison, la basicité des amines dans ces solvants aprotiques est presque exclusivement contrôlée par des effets électroniques<sup>[74]</sup>.
- ❖ Activité biologique : Les amines sont omniprésentes en biologie. La dégradation des acides aminés libère des amines, en particulier dans le cas des poissons en décomposition, qui sentent la triméthylamine. De nombreux neurotransmetteurs sont des amines, notamment l'épinéphrine, la noradrénaline, la dopamine, la sérotonine et l'histamine. Les groupes amino- protonés ( $-\text{NH}_3^+$ ) sont les fractions chargées positivement les plus courantes dans les protéines, en particulier dans l'acide aminé lysine. L'ADN polymère anionique est généralement lié à diverses protéines riches en amines. De plus, l'ammonium primaire chargé en extrémité sur la lysine forme des ponts salins avec les groupes carboxylate d'autres acides aminés dans les polypeptides, ce qui est l'une des principales influences sur les structures tridimensionnelles des protéines<sup>[75]</sup>.

#### I.1.1.5. Application des amines :

Les amines sont utilisées dans les domaines suivants : chimie, pharmacie, caoutchouc, plastiques, teintures, textiles, cosmétologie et métallurgie. Ces composés chimiques sont utilisés comme intermédiaires, solvants, accélérateurs de vulcanisation, catalyseurs, émulsifiants, comme fluides de coupe synthétiques, inhibiteurs de corrosion et agents de flottation. Certaines amines sont utilisées dans la production d'herbicides, de pesticides et de colorants<sup>[76]</sup>.

#### I.1.1.6. Teintures :

Les amines aromatiques primaires sont utilisées comme matière première pour la production de colorants azoïques. Il réagit avec l'acide nitrique pour former un sel de diazonium, qui peut subir une réaction de couplage pour former un composé azoïque. Parce que les composés azoïques sont très colorés, ils sont largement utilisés dans l'industrie des colorants, tels que : Orange de méthyle ; Marron droit 138 ; Jaune ensoleillé FCF ; Asser<sup>[77]</sup>.

#### I.1.1.7. Médicaments :

De nombreux médicaments sont conçus pour imiter ou interférer avec l'action des neurotransmetteurs aminés naturels, dont des exemples sont les médicaments aminés :

- ❖ La chlorphéniramine est un antihistaminique qui aide à soulager les troubles allergiques causés par le rhume, le rhume des foins, les démangeaisons cutanées, les piqûres d'insectes et les piqûres.
- ❖ La chlorpromazine est un tranquillisant qui calme sans induire de sommeil. Il est utilisé pour soulager l'anxiété, l'excitation, l'agitation ou encore les troubles psychologiques.
- ❖ L'éphédrine et la phényléphrine sous forme de chlorhydrates d'amines sont utilisées comme décongestionnants.
- ❖ L'amphétamine, la méthamphétamine et la méthcathinone sont des amines psychostimulantes répertoriées comme substances contrôlées par la DEA des États-Unis. La thioridazine, un médicament antipsychotique, est un amide dont on pense qu'il exerce ses effets antipsychotiques en partie à cause de ses effets sur d'autres amides.
- ❖ L'amitriptyline, l'imipramine, la lofépramine et la clomipramine sont des antidépresseurs tricycliques et des amines tertiaires.

- ❖ La nortriptyline, la désipramine et l'amoxapine sont des antidépresseurs tricycliques et des amines secondaires. (Les tricycliques sont regroupés selon la nature du groupe amino terminal sur la chaîne latérale.) Les tryptamines et les phénéthylamines substituées sont des éléments de base clés pour une grande variété de drogues psychédéliques. Les analgésiques opiacés tels que la morphine, la codéine et l'héroïne sont des amines tertiaires<sup>[78]</sup>.

#### I.1.1.8. Traitement de flottation dans l'extraction de minerais :

Les amines aliphatiques à longue chaîne et leurs sels peuvent être utilisés comme agents hydrophobes dans le traitement de flottation dans l'extraction de divers minéraux (par exemple la potasse, le fer, le zinc).

Bien que cette utilisation représente l'utilisation directe la plus répandue des amines aliphatiques primaires à longue chaîne, d'autres amines aliphatiques à longue chaîne (p. Selon les données soumises dans le cadre d'une enquête en vertu de l'article 71 de la LCPE (Environnement Canada 2013), les produits d'amines aliphatiques à longue chaîne sont importés au Canada pour la flottation des minéraux.

#### I.1.1.9. Effets des amines sur la santé :

Les amines sont à la base de plusieurs problèmes de santé chez les sujets qui y sont exposés. En raison de leur alcalinité, ils peuvent irriter la peau, les voies respiratoires et les yeux. Certaines amines aromatiques sont mutagènes ou ont un effet cancérigène, notamment sur la vessie<sup>[79]</sup>.

#### I.1.2. Tétradécylamine :

✚ **Synonymes:** 1-tétradécanamine.

✚ **Formule empirique (système de Hill pour les substances organiques):** C<sub>14</sub> H<sub>31</sub> N.

##### I.1.2.1. Propriétés physico-chimiques :

✚ **Formule:** CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

✚ **Masse moléculaire / atomique:** 213,403.

✚ **Point de fusion (° C):** 83,1.

✚ **Point d'ébullition (° C):** 291,2.

✚ **Solubilité (g / 100 g de solvant):**

❖ Acétone: soluble.

❖ Benzène: 26,4 (10°C).

- ❖ Benzène: 83 (20°C).
- ❖ Benzène: 302 (30°C).
- ❖ Benzène: miscible (40°C).
- ❖ Eau: insoluble.
- ❖ Ether diéthylique: très soluble.
- ❖ Chloroforme: très soluble.
- ❖ Ethanol: très soluble.

✚ **Densité:** 0,8079 (20°C, g / cm<sup>3</sup>).

✚ **Index de réfraction:** 1,4463 (20°C).

✚ **Pression de vapeur (Torr):**

- ❖ 1 (102,6°C).
- ❖ 10 (152°C).
- ❖ 40 (189°C).
- ❖ 100 (215,7°C).
- ❖ 400 (264,6°C)<sup>[80]</sup>.

### I.1.3. Dodecylamine :

✚ **Synonymes:** Laurylamine, 1-Aminododecane.

#### I.1.3.1. Propriétés physico-chimiques :

✚ **Formule:** C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N.

✚ **Masse moléculaire:** 185.3 g/mol.

✚ **Point d'ébullition:** 249°C.

✚ **Point de fusion:** 30-32°C.

✚ **Densité:** 0.806 g/cm<sup>3</sup>.

✚ **Solubilité dans l'eau:** faible.

### I.1.4. Hexadecylamine :

✚ **Synonymes:** 1-Aminoheptadecane, Cetylamine.

#### I.1.4.1. Propriétés physico-chimiques :

✚ **Formule moléculaire :** C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>N.

✚ **Poids moléculaire:** 241,46 g/mol.

✚ **Point d'ébullition:** 330 °C .

✚ **Point de fusion:** 43-46 °C.

- ✚ **Densité:** 0,7821 g/cm<sup>3</sup> (60 °C).
- ✚ **Point éclair:** 140 °C.
- ✚ **Température de stockage:** Température ambiante<sup>[80]</sup>.

## I.2. Préparation des échantillons :

### I.2.1. Préparation des échantillons au niveau de SOMIPHOS :

#### I.2.1.1. Echantillonnage :

Le déroulement de la campagne d'échantillonnage peut être divisé en trois phases principales :

- ✚ Le pré-échantillonnage.
- ✚ l'échantillonnage.
- ✚ le post-échantillonnage.

Avant l'échantillonnage, vous devez d'abord connaître les emplacements favorables, les méthodes et techniques possibles, les problèmes attendus, les coûts, etc.

#### I.2.1.2. Définition :

Prélever un échantillon d'un matériau signifie prélever une fraction de ce matériau à des fins d'essai afin que la partie échantillonnée représente le plus fidèlement possible l'ensemble du matériau dont on veut déterminer les propriétés. En d'autres termes, la fraction retirée doit être identique à la fraction restante. En d'autres termes, un ensemble de procédures permettant d'obtenir une quantité de poids réduit et ayant les mêmes propriétés physico-chimiques que le poids total du lot.

- ❖ **Échantillon global:** On appelle échantillon global la quantité totale de matériaux représentatifs du matériau et prélevée dans le stock de granulats.
- ❖ **Échantillon :** C'est la quantité de matériel nécessaire pour effectuer des tests.
- ❖ **Échantillonnage :** L'échantillonnage est une fraction de l'échantillon total.

En d'autres termes, la partie d'un échantillon minéral, rocheux ou fluide à étudier.

- ❖ **Ensemble :** La quantité de matériaux soumis au test s'appelle un ensemble. La valeur de capture est généralement indiquée dans les modes de fonctionnement.
- ❖ **Echantillon représentatif :** qui reflète les caractéristiques de l'ensemble, pour cela l'échantillon doit être aléatoire, homogène<sup>[7]</sup>.

### I.2.1.3. Echantillonnage côté carrière :

#### I.2.1.4. Les techniques d'échantillonnage dans le carrières:

##### I.2.1.4.1. Echantillonnage de prospection :

Dans le cas de couches épaisses (puissance supérieure à 50 cm), le rainurage est réalisé sur tout le périmètre de la couche. Dans le second cas (puissance inférieure à 50 cm), l'échantillon est prélevé par gougeage de toute la couche de façon à assurer un échantillon représentatif.

##### I.2.1.4. 2. Echantillonnage Minéralurgique :

Echantillonnage par gougeage sur toute la couche, mais dans ce cas le poids de l'échantillon doit être supérieur ou égal à 25 kg. Il permet d'effectuer toutes les analyses (granulométriques, granulométriques, chimiques, etc.) visant à améliorer la qualité de la reconnaissance physique et chimique du minerai, en plus d'effectuer des tests de traitement pour prédire la qualité du minerai entrant. usines de traitement (enrichissement).

Ceci peut être fait de deux façons:

##### ❖ Échantillonnage global:

Dans la carte des isotainers représentant les différents contenus en BPL d'un niveau dans une zone (dans notre cas : un panneau ou un lot), on conserve un puits où le contenu du niveau correspond à la moyenne du contenu de la zone.

##### ❖ Échantillonnage détaillé :

Sa méthodologie est similaire à celle de l'échantillonnage de masse, sauf que dans ce cas on essaie de prélever des échantillons épars et représentatifs des différentes étapes des tranchées<sup>[81]</sup>.

##### I.2.1.4.3. Echantillonnage côté chaîne de traitement :

Le laboratoire doit disposer d'un plan et d'une méthode d'échantillonnage pour échantillonner des substances, des matériaux ou des produits en vue d'essais ou d'étalonnages ultérieurs.

La méthode d'échantillonnage doit se concentrer sur les facteurs qui doivent être contrôlés pour garantir la validité des résultats d'essai ou d'étalonnage ultérieurs. Un plan et une méthode d'échantillonnage doivent être disponibles à l'endroit où l'échantillonnage est effectué. Les plans d'échantillonnage devraient, le cas échéant, être fondés sur des méthodes statistiques appropriées.

### I.2.1.5.Méthodes générales d'échantillonnages :

Les méthodes générales d'échantillonnage sont les suivantes :

- ❖ Déterminer le point de collecte et la méthode de collecte et de regroupement des échantillons.
- ❖ Détermination de la taille maximale des grains.
- ❖ Détermination du poids réel de l'échantillon élémentaire en tenant compte de la granulométrie maximale de l'équipement de manutention du produit et du dispositif mécanique de prélèvement des échantillons élémentaires (La quantité d'échantillon prélevé est de 5 kg à différents moments).
- ❖ Déterminer comment combiner des échantillons élémentaires et construire un échantillon global ou des sous-échantillons, si nécessaire.
- ❖ Détermination de l'intervalle d'échantillonnage.

### I.2.1.6.Les procédures d'échantillonnage :

- 1) Procédures de sélection des échantillons ou des sites.
- 2) Plan d'échantillonnage.
- 3) Préparation et traitement d'échantillons d'une substance, d'un matériau ou d'un produit pour fournir les informations requises pour les essais ou étalonnages ultérieurs.

Le laboratoire doit enregistrer les données d'échantillonnage pertinentes en tant que partie intégrante du travail d'essai ou d'étalonnage effectué. Ces enregistrements doivent indiquer notamment :

- 1) Référence à la méthode d'échantillonnage utilisée.
- 2) Date et heure du prélèvement.
- 3) Données pertinentes pour identifier et décrire l'échantillon (par exemple, nombre, quantité, nom).
- 4) Identification de l'échantillon.
- 5) Identification du matériel utilisé.S'il y a lieu, les conditions ambiantes et les conditions de transport.
- 6) Les diagrammes ou autres moyens équivalents permettant d'identifier le lieu de prélèvement le cas échéant.
- 7) Écarts par rapport à la méthode d'échantillonnage et au plan d'échantillonnage, leur ajout ou leur exclusion.

### I.2.1.7. Préparation des échantillons :

Au laboratoire, les échantillons passent par les étapes de préparation suivantes :

- ✚ Homogénéisation.
- ✚ Quartage.
- ✚ Séchage.
- ✚ Division.
- ✚ Broyage.

#### II.2.1.7.1. Homogénéisation :

Mélanger les échantillons prélevés sur le toit et les murs de chaque couche afin qu'ils soient homogènes, puis procéder au quartage.

#### I.2.1.7.2. Quartage :

Le spécimen est divisé en quatre parties égales, dont seule la moitié est conservée en joignant deux quarts opposés. Cette sélection est homogénéisée et un nouveau quartier est effectué, l'opération étant répétée trois ou quatre fois. Un échantillon représentatif du matériau de départ est ainsi obtenu.

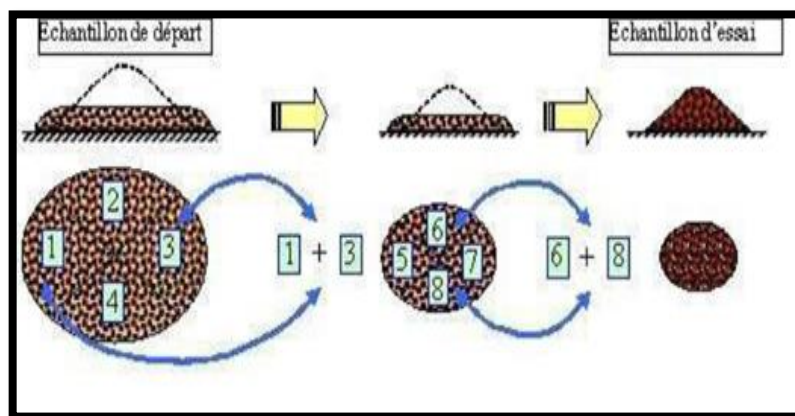


Figure I.2.1 : Opération de quartage.

#### I.2.1.7.3. Séchage :

Le Produit Humidea une température compatible avec les caractéristiques des composants recherchés. Le séchage des échantillons était ensuite souvent réalisé dans une étuve à une température de  $105 \pm 5$  °C.

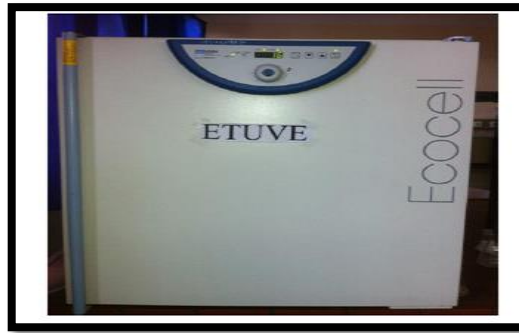


Figure I.2.2 : L'étuve.

#### I.2.1.7.4. Division:

Les diviseurs d'échantillons sont des dispositifs qui divisent un échantillon en parties représentatives

- ❖ Diviseur couloir "Sampler" ou diviseur jeans permettant de diviser en fractions égales une quantité d'échantillon bien définie. Les étapes sont les suivantes :
- ❖ Pelleter les matériaux dans le diviseur en s'assurant qu'ils sont uniformément répartis sur toute la surface de la pelle.
- ❖ Ajustez la largeur des couloirs. Cette largeur doit être supérieure ou égale à  $2 \times D$  max. D : exprimé en mm est la grande dimension indiquée.

Si la quantité obtenue dans chaque cuve est trop importante pour l'essai prévu, répéter l'opération avec le matériel recueilli dans l'un des deux récipients.

- ❖ Les diviseurs rotatifs sont des diviseurs d'échantillons qui nécessitent de l'énergie électrique pour fonctionner. Ils sont utilisés pour les substances en vrac ou pour les liquides. Un grand nombre d'échantillons ou de grands flux de matériaux sont partagés avec ce type de séparateur<sup>[82]</sup>.



Figure I.2.3: Diviseur à riffle et diviseur rotatif.

#### I.2.1.7.5. Broyeur utilisé :

L'échantillon de phosphate est broyé à l'aide d'un pulvérisateur pendant 20 min pour réduire les dimensions du produit jusqu'à une grosseur  $< 0.040$  mm.

✚ La vitesse : 400tour/min.



**Figure I.2.4 : Broyeur de type RETSCH.**

### I.2.2. Préparation des échantillons au niveau de laboratoire LCATM :

#### I.2.2.1. Les échantillons :

Trois échantillons du minerai de phosphate sont utilisés :

- ❖ Le produit initial n'ayant subi aucun traitement.
- ❖ Le concentré de phosphate obtenu par voie humide.
- ❖ Le concentré de phosphate obtenu par voie sèche.

#### I.2.2.2. Homogénéisation :

L'homogénéisation est une opération nécessaire pour obtenir un bon mélange et une meilleure représentativité de l'échantillon. Dans notre cas, cette opération intervient juste après le broyage. Ainsi, la matière broyée subit une homogénéisation afin d'obtenir une répartition minéralogique homogène des éléments qui composent l'échantillon<sup>[83]</sup>.

#### I.2.2.3. Broyage :

Il s'agit d'une opération qui consiste à broyer la roche, généralement en milieu humide, jusqu'à ce qu'une grande quantité de substance minérale soit libérée. Il permet de réduire la taille des particules de roche à une petite taille, généralement de l'ordre de 100 à 80  $\mu\text{m}$ . Cette opération est effectuée afin de préparer des échantillons pour l'analyse chimique. Il est fabriqué à la main ou à l'aide d'un broyeur à boulets.

#### I.2.2.4. Tamisage :

Le tamisage permet de séparer les matières en fractions granulométriques définies par la taille de la maille carrée du tamis. La détermination de la distribution granulométrique se fait par classification granulométrique à travers une série de tamis.

Un tamis de diamètre 180  $\mu\text{m}$  est utilisé. On tamise notre phosphate et la fraction de grains ayant une dimension supérieure à celle de la maille du tamis (0,18 mm) subit une deuxième opération de broyage jusqu'à obtention d'un échantillon représentatif.

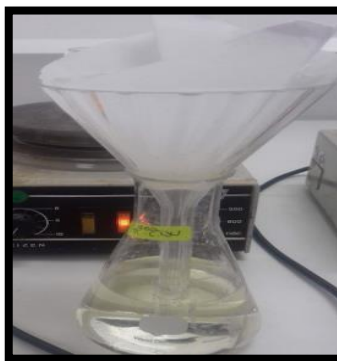


**Figure I.2.5: Tamis et mortier utilisés.**

#### I.2.2.5. Lavage :

Dans cette étape, nous utilisons : Cristallisoir ; Tige de verre; spatule; Entonnoir; Papier filtre; Flacon et eau distillée.

- ❖ Le phosphate tamisé est lavé à l'eau distillée.
- ❖ Filtrer avec du papier filtre.



**Figure I.2.6 : Filtration.**

### I.2.2.6.Séchage :

On sèche le phosphate qui nous lavons dans l'étape précédente à l'aire.



Figure I.2.7: Séchage.

## I.3. Méthodes d'analyses utilisées :

### I.3.1.Adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En fait, toute surface est constituée d'atomes dont toutes les liaisons chimiques ne sont pas remplies. Cette surface tend donc à combler ce vide en piégeant les atomes et molécules passant à proximité<sup>[84]</sup>.

La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée au contact du milieu (gaz, liquide, solide). Une classe spéciale de systèmes d'adsorption fait référence aux adsorbants dits microporeux. Celles-ci ont une porosité interne, quelque peu ridée, pouvant atteindre de  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Ces adsorbants peuvent être assez bien décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle nanométrique ; elles sont constituées de cavités de l'ordre du nanomètre, qui sont réparties dans la phase solide de telle sorte que l'épaisseur du matériau séparant les deux cavités soit de l'ordre de sa taille.

La taille nanométrique des vides est un avantage dans la mesure où les forces d'adsorption sont renforcées par le phénomène de confinement, ce qui permet aux surfaces en vis-à-vis d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présentes. En revanche, il faut remplir la condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume disponible.

Certains adsorbants ont une surface de pores qui est en outre fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres

adsorbants ont une structure ionique qui conduit à la présence d'un champ électrique intense dans les pores<sup>[85]</sup>.

#### I.3.1.1. Physisorption et chimisorption :

On distingue la physisorption, qui préserve l'identité des molécules adsorbées, et la chimisorption, qui conduit à la rupture des liaisons chimiques. L'énergie mise en jeu lors du processus de chimisorption est supérieure à l'énergie mise en jeu lors du processus de physisorption, c'est-à-dire que l'enthalpie d'adsorption est de l'ordre de  $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$  versus  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Elle peut donc conduire à un nettoyage extrêmement poussé des fluides traités (1 ppb).

Les forces de physisorption sont de trois types :

- ❖ Les forces de Van der Waals sont toujours présentes.
- ❖ Forces polaires résultant de la présence d'un champ électrique dans les micropores. Liaisons hydrogène dues aux groupes hydroxyle ou amine.
- ❖ L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée dépendra de la concordance des propriétés des deux entités (polaire-polaires, apolaire-apolaire), de la masse molaire et de la forme de la molécule.
- ❖ Les forces de chimisorption sont les forces de réactivité des surfaces participant aux processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures concernées<sup>[86]</sup>.

#### I.3.1.2. Les grands types d'adsorbants :

Il existe cinq principaux types d'adsorbants:

- ❖ Les charbons actifs.
- ❖ Les zéolites.
- ❖ Les alumines activées.
- ❖ Les gels de silice.
- ❖ Les argiles activées<sup>[87]</sup>.

#### I.3.1.3. Les procédés d'adsorption :

Les procédés d'adsorption "physiques" sont très utiles pour la séparation des gaz et la purification des gaz et des liquides. Le charbon actif et, dans une moindre mesure, les gels de silice macroporeux adsorbent bien les composés organiques tels que les alcanes et les alcènes, les acides et autres composés oxygénés. Ils peuvent donc être utilisés dans la purification de

gaz et de liquides, notamment dans les raffineries et la pétrochimie ou encore dans l'industrie agro-alimentaire.

Les zéolithes ont la propriété de séparer les gaz peu condensables ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CH_4$ ) en fonction de leurs propriétés de polarisation et de leur moment électrique dipolaire ou quadripolaire. En raison de leur structure cristalline, ils ont des tailles et des orientations de pores bien ordonnées et peuvent ainsi servir de tamis moléculaires pour séparer les molécules en fonction de leur taille et de leur forme.

Les gels d'alumine et de silice microporeux sont de bons déshydratants car ils retiennent suffisamment l'eau pour être complètement adsorbés, mais peuvent être régénérés par un chauffage doux.

Les critères de performance de l'adsorbant sont :

- ❖ Capacité d'adsorption des constituants à retenir.
- ❖ Sélectivité entre composants à adsorber et composants à libérer.
- ❖ Désorbabilité (capacité de désorption dans des conditions de température et de pression acceptables) des constituants retenus à récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

Selon la nature et les conditions du traitement, trois types de procédés d'adsorption "physiques" sont utilisés :

- ❖ Processus de changement de pression (**PSA**) pour les gaz. Dans ce cas, l'adsorption est réalisée sous haute pression et la désorption est réalisée par dépression.
- ❖ Procédés de changement de température (**TSA**) pour les gaz et les liquides. La désorption se fait en augmentant la température et en lavant le liquide.
- ❖ Processus de charge perdue. Après saturation, l'adsorbant est éliminé.

Le choix du procédé dépend de la concentration du composant à éliminer, de son affinité avec l'adsorbant, de la pression du gaz et bien entendu de la nature du fluide traité.

Les adsorbants "chimiques" peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par un traitement chimique qui restaure les propriétés originelles de l'adsorbant. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être utilisé pour éliminer les traces de dioxygène, qu'il capte en formant de l'oxyde  $CuO$ , lui-même régénéré par l'action du dihydrogène dilué dans l'azote pour former de l'eau.

Les critères de performance du procédé sont :

- ❖ Productivité, c'est-à-dire la quantité de liquide traité par unité de masse d'adsorbant.

- ❖ Efficacité, c'est-à-dire la part de gaz propre produit dans la quantité totale de gaz traité.
- ❖ Énergie consommée par unité de volume de gaz propre produit<sup>[88]</sup>.

#### I.3.1.4. Utilisations industrielles de l'adsorption :

De nombreuses applications techniques de l'adsorption découlent de trois propriétés distinctes d'autres procédés de séparation, à savoir :

- 1) Rétention de particules très fines comme les colloïdes.
- 2) Rétention d'ingrédients à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules métalliques et des ions qui donnent aux produits des couleurs, des odeurs ou des saveurs désagréables voire une toxicité.
- 3) Sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis de certains composants du mélange.

Les applications incluent :

- ✚ Séchage, nettoyage et désodorisation des gaz.
- ✚ Raffinage des produits pétroliers ; et la catalyse de contact.
- ✚ Déshumidification et désodorisation de l'air.
- ✚ Récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- ✚ Changement de couleur des liquides.
- ✚ Chromatographie en phase gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de différentes substances sur un adsorbant donné).
- ✚ Les applications industrielles liées au traitement des solutions diluées (épuration et extraction) sont très nombreuses, les traitements les plus importants en terme de tonnage :

- ❖ Décoloration des jus sucrés.
- ❖ Nettoyage de divers produits pétroliers et graisses animales et végétales.
- ❖ Traitement de l'eau.
- ❖ Séchage de produits organiques industriels<sup>[89]</sup>.

#### I.3.1.5. Application de l'adsorption en phase liquide :

Les applications de l'adsorption en phase liquide peuvent être divisées en deux domaines : pour le traitement de solutions diluées et pour le fractionnement de mélanges, bien que dans les deux cas il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

##### **a) Séparations gazeuses :**

L'activité principale de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination des odeurs ou des impuretés dans les gaz, la régénération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

### b) Séparations liquides :

Ce type d'opération comprend l'élimination des odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidité dans l'essence, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures. En adsorption, toutes les techniques peuvent être utilisées pour mettre en contact le liquide et le solide séparé<sup>[90]</sup>.



**Figure I.3.1: Les étapes du phénomène d'adsorption de la Tétradécylamine sur le quartz.**

### I.3.2. Flottation :

#### I.3.2.1. Historique du procédé et domaine d'application :

L'utilisation de la flottation naturelle est très ancienne. Il est utilisé depuis 2000 ans dans le traitement des minerais pour séparer le minerai des résidus.

Les particules fines et dispersées ont rendu difficile l'utilisation de méthodes d'enrichissement basées sur l'utilisation des propriétés massiques des minéraux.

Ainsi, le procédé de flottation, qui utilise les propriétés de surface des phases minérales en milieu aqueux, est apparu comme un procédé miraculeux, capable de fournir des concentrés commerciaux à l'industrie métallurgique à partir de tonnages toujours croissants de minerai. Le développement de ce procédé a été caractérisé par trois périodes principales liées

à la commercialisation d'un grand nombre d'agents, appelés collecteurs, qui confèrent l'hydrophobicité nécessaire aux surfaces minérales.

Initialement, les acides gras naturels étaient utilisés pour flotter les sulfures dont la consommation était élevée. Dans une deuxième phase, vers les années 1920 et 1930, des collecteurs de type dithiocarbonate et dithiophosphate à forte affinité pour les sulfures ont été synthétisés, d'où une faible consommation. Enfin, d'autres piègeurs synthétiques tels que les amines, les alkylsulfonates et les alkylsulfates sont arrivés sur le marché, permettant la flottation des oxydes et des sels.

La sélectivité a été l'un des principaux moteurs de la flottation depuis ses débuts, ce qui a nécessité de nombreux travaux scientifiques et techniques, depuis la compréhension des phénomènes de surface jusqu'à la recherche d'agents modulant l'activité des collecteurs ou la découverte de nouveaux agents. Ainsi, des collecteurs de chélation sont apparus récemment, qui font l'objet d'études pour le traitement de gisements à minéralisation complexe<sup>[91]</sup>.

La flottation, jusqu'à présent réservée au seul domaine de la minéralurgie, a rapidement trouvé des applications dans de nombreux autres domaines de séparations industrielles. Ceci est lié à la diversification des procédés de formation des bulles et à l'apparition de toute une gamme de substances chimiques sur le marché. Ces deux tendances ont en fait considérablement élargi les possibilités du procédé. Actuellement, un grand nombre d'industries utilisent les possibilités de la flottation comme moyen de séparation à grande échelle.

La flottation peut ainsi être utilisée pour obtenir, épaissir et obtenir des composés solides en suspension de diverses natures (particules, paillettes colloïdales), des dispersions liquides (huiles, solvants...) ou des substances solubles. Outre l'industrie minérale, le procédé de flottation a été développé dans d'autres applications, les principales étant l'industrie du papier pour éliminer l'encre d'impression des vieux papiers et le traitement de l'eau pour la séparation des huiles insolubles et des solides en suspension<sup>[92]</sup>.

### I.3.2.2.Principe de la flottation ;

La flottation peut ainsi être utilisée pour obtenir des composés solides en suspension de diverses natures (particules, paillettes colloïdales), des dispersions liquides (huiles, solvants...) ou des substances solubles. Outre l'industrie minérale, le procédé de flottation a été développé dans d'autres applications, les principales étant l'industrie du papier pour

éliminer l'encre d'impression des vieux papiers et le traitement de l'eau pour la séparation des huiles insolubles et des solides en suspension.

La flottation assistée par air (bulles d'air moyennes 2-4 mm ou fines bulles 0,2 à 2 mm) sans réactifs : il s'agit d'une flottation naturelle favorisée par l'insufflation de bulles d'air dans la masse liquide. Ce procédé concerne principalement la séparation des graisses dispersées (particules solides hydrophobes).

La flottation assistée par air et réactif (dite « flottation mécanique » ou « moussage ») ; les réactifs sont principalement utilisés pour ajuster la tension superficielle des particules. Ce procédé est utilisé, par exemple, pour séparer divers composants minéraux de la roche, pour séparer les huiles dans le traitement de l'eau sur le terrain ou pour séparer les tensioactifs<sup>[93]</sup>.

Enfin, la flottation est dite induite lorsque la densité d'une particule, initialement supérieure à celle du liquide, est artificiellement réduite pour la faire flotter. Dans ce dernier cas, l'injection de bulles de gaz (généralement de l'air) va permettre aux particules solides de se combiner avec elles pour former des "couplages" particules-gaz moins denses que le liquide qui les contient et induire une flottation due à une vitesse de montée satisfaisante<sup>[94]</sup>.

### I.3.2.3. Réactifs de flottation :

Sans réactifs, il n'y a pas de flottation. Les agents d'enrichissement des minerais sont donc indissociables du processus de flottation et constituent indéniablement la partie la plus importante du processus de flottation. Au début du développement du procédé de flottation, les avancées majeures étaient dues à de meilleurs agents de flottation<sup>[95]</sup>.

Dans le développement d'un processus de traitement des minerais, beaucoup de temps, d'énergie et d'attention sont consacrés à la sélection des réactifs pour obtenir des résultats efficaces de séparation du minerai dans les usines de traitement, le contrôle de l'ajout de réactifs est la phase la plus importante de la stratégie de flottation. La classification moderne des réactifs est basée sur la fonction d'un réactif donné.

Les réactifs se divisent en :

- ✚ Collecteurs.
- ✚ Moussants, Régulateurs, Déprimants.

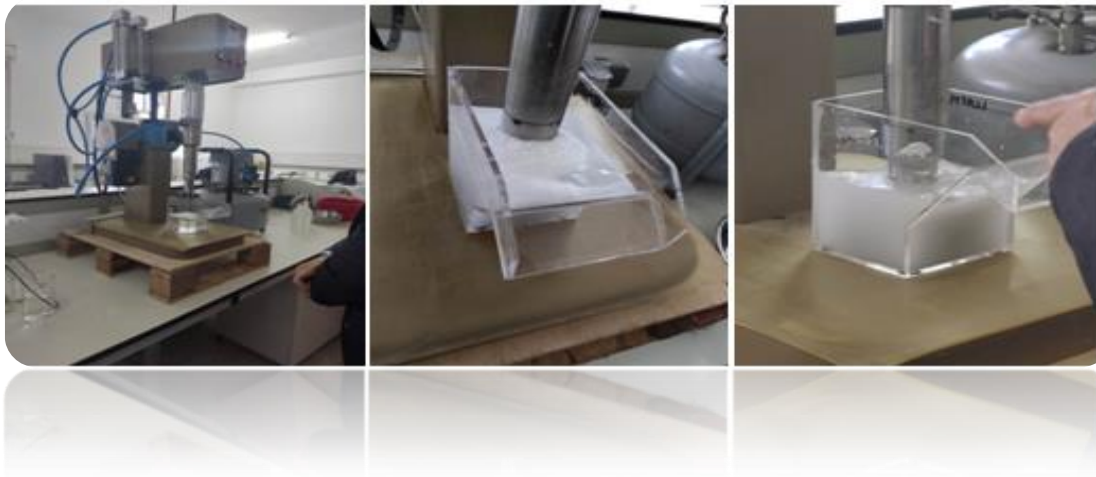
- ✚ Plusieurs milliers de produits chimiques ont été testés ou suggérés comme réactifs de flottation. De nos jours, il n'y a que quelques centaines de ces réactifs qui sont largement utilisés dans la flottation<sup>[96]</sup>.

#### I.3.2.4. Avantages de la flottation :

- ✚ Élimination plus rapide des particules légères dont la sédimentation est lente.
- ✚ Concentration de boues plus élevée que dans la clarification par décantation (3-6% de solides).
- ✚ Installation compacte.
- ✚ Convient aux stations d'épuration<sup>[92]</sup>.

#### I.3.2.5. Inconvénients de la flottation :

- ✚ Production d'énergie supplémentaire due à l'alimentation en air continue pour la production d'eau sous pression.
- ✚ Coûts d'investissement plus élevés<sup>[97]</sup>.



**Figure I.3.2: Les étapes de la Flottation envisagées au laboratoire.**

### I.3. 3. Calcination :

#### I.3.3.1. Historique et définition :

Au début du XVIIIe siècle, le chimiste allemand Georg Ernst Stahl attribuait cette perte au feu à un fluide qui sortait du corps lors de la combustion, le phlogistique. La calcination est définie comme le processus de conversion d'un minerai en oxyde en le chauffant fortement. Le minerai est chauffé en dessous de son point de fusion soit en absence d'air, soit en quantité limitée. Cette méthode est couramment utilisée pour convertir les carbonates et les hydroxydes en leurs oxydes respectifs.

L'humidité et les impuretés volatiles sont également éliminées lors de la calcination. La calcination peut également être décrite comme un processus thermique utilisé pour transformer des minerais et d'autres matériaux solides en provoquant une décomposition thermique. Au cours de la calcination, la réaction a généralement lieu à ou au-dessus de la température de décomposition thermique.

La calcination est dérivée du mot latin "calcinare", qui se traduit par "brûler de la chaux". La calcination est donc principalement utilisée dans la décomposition du calcaire (carbonate de calcium) en chaux (oxyde de calcium) et en dioxyde de carbone. Pendant ce temps, les produits résultant de la calcination sont appelés calcine, et cela est indépendant des composés réels subissant un traitement thermique<sup>[13]</sup>.

### I.3.3.2. Les propriétés de la Calcination :

La calcination est le processus consistant à soumettre une substance à l'action de la chaleur, mais sans fusion, dans le but de provoquer un changement dans sa constitution physique ou chimique. Les objets de la calcination sont habituellement:

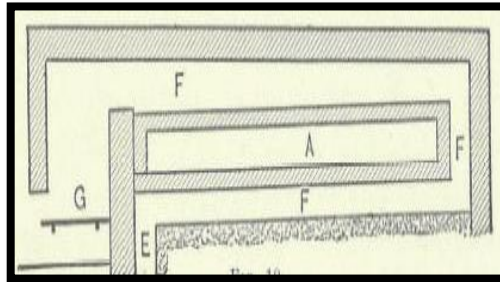
- ✚ De chasser l'eau, présente sous forme d'humidité absorbée, comme "eau de cristallisation" ou comme "eau de constitution".
- ✚ Pour chasser le dioxyde de carbone, le dioxyde de sulfure ou tout autre constituant volatil;
- ✚ Oxyder une partie ou la totalité de la substance.
- ✚ Il y a quelques autres buts pour lesquels la calcination est employée dans des cas particuliers, et ceux-ci seront mentionnés dans leurs emplacements de propulsion. Le processus est souvent appelé «torréfaction», «cuisson» ou «brûlage» par les ouvriers. Il est transporté dans des fours, des cornues ou des fours, et très souvent le matériau est ratissé ou agité.

### I.3.3.3. Les fours :

Les fours utilisés pour la calcination des substances varient considérablement dans leur construction, mais il existe trois classes générales : Four à moufle, Four à réverbération et Four à cuve.

### I.3.3.3.1. Les fours à moufle :

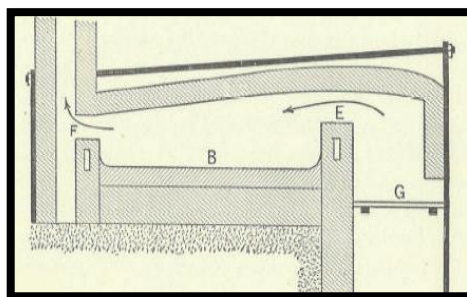
Ils sont conçus de manière à ce que ni le combustible ni les fumées n'entrent en contact direct avec la matière à calciner. Une cornue (A) en fer, en maçonnerie ou en argile réfractaire est placée sur la grille (G). Des conduits de fumée (F. F) sont construits autour de la cornue, à travers lesquels les gaz chauds du feu passent sur leur chemin vers la cheminée (E).



**Figure I.3.3: Four à moufle.**

### I.3.3.3.2. Les fours à réverbère :

Ils sont construits sous de nombreuses formes, mais dans tous les cas, les flammes et les gaz chauds du feu entrent en contact direct avec la matière à calciner, mais le combustible en est séparé. La forme la plus simple et la plus courante est illustrée (à la Fig. I.3.4) . Le feu brûle sur la grille en (G) et les flammes, passant sur le pont en (E), sont déviées vers le bas du toit en pente douce du four et passent directement sur la surface du four. dans le lit du four en (B), ou s'échappe par la gorge (F) dans la cheminée. La charge est appliquée en couche mince sur le lit (B) et peut être oxydée ou réduite selon le mode de cuisson et la quantité d'air fournie.



**Figure I.3.4 : Four à réverbère.**

#### I.3.3.3. Les fours à cuve :

Les fours sont de deux classes générales, périodiques et continues. Une fois la charge calcinée, le four en charge est refroidi avant d'être vidé. Dans la variété continue, cela n'est pas nécessaire, et le matériau calciné est retiré et du matériau frais ajouté sans perte de temps ni perte de chaleur. Les fours peuvent être remplis de couches alternées de combustible et de matière à calciner. Dans cette méthode, dite "à flamme courte", la matière à calciner est en contact étroit avec le combustible, et est bien sûr plus ou moins contaminée par des cendres.

Dans d'autres formes de fours à cuve, le combustible est brûlé sur une grille séparée, et seuls les flammes et les gaz chauds passent dans la cuve ; donc aucune cendre ne reste dans le produit. Ce processus est appelé "combustion à flamme longue". L'une quelconque des diverses formes de four mentionnées ici peut être alimentée au gaz naturel, au gaz de générateur ou au mazout. Ceci est très avantageux en termes de propreté et de régularité de température<sup>[98]</sup>.

#### I.3.3.4. Utilisation de la calcination :

Pour l'enrichissement des minerais carbonatés et l'élimination des substances organiques présentes dans les phosphates. Elle consiste à chauffer le minerai à des températures élevées allant de 700 à 1000 °C pour décomposer les carbonates présents dans la calcite  $\text{CaCO}_3$  et dans la dolomite  $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$ <sup>[99]</sup>.

Il est le seul procédé qui permet d'éliminer les impuretés contenues à l'intérieur des éléments phosphatés. L'élimination des divers composés cités précédemment. Cette opération complexe et énergivore est utilisée dans quelques installations comme celle de Djebel Onk en Algérie.

La calcination est précédée par un traitement qui consiste à éliminer les argiles, les silicates et la silice exogène ainsi qu'une certaine teneur en carbonate afin d'éviter l'association de la silice avec la chaux qui forme un clinker insoluble difficile à éliminer. En outre, un lavage suit la calcination dans le but d'éliminer les oxydes alcalinoterreux.

- ❖ Attrition.
- ❖ Broyage.
- ❖ Deschlammage<sup>[100]</sup>.



Figure I.3.5 : Calcination du phosphate.

## I.4. Méthodes de caractérisation :

### I.4. 1. Diffraction des rayons X (DRX) :

#### I.4. 1.1. Poudre DRX :

Il s'agit d'une méthode de caractérisation non destructive qui peut être utilisée pour obtenir des informations sur la cristallinité d'un échantillon. De plus, c'est une technique utile pour analyser des mélanges de différents matériaux. Comme mentionné ci-dessus, les motifs de poudre sont comme des empreintes digitales : le motif résultant d'un composé dépend de la façon dont les atomes du matériau sont organisés. Par conséquent, le modèle de poudre déterminé expérimentalement peut être comparé à un ensemble de modèles de diffraction connus de matériaux au Centre international de données de diffraction.

Il fournit non seulement des informations sur l'identité du produit isolé, mais permet également aux scientifiques de commenter le nombre de composés présents dans l'échantillon. Alors que la plupart des extras de diffraction dans la base de données appartiennent à la famille des surfaces solides telles que les minéraux et les zéolithes, des exemples de molécules inorganiques seront trouvés.

#### I.4. 1.2. Principe :

Les rayons X produits par le tube sont envoyés dans l'échantillon dans lequel les atomes sont déviés. Ces faisceaux diffractés s'annulent, entraînant la production d'un signal intense dans certaines régions spécifiques de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur et tracé sous la forme d'une courbe (diffractogramme) qui représente les pics à des angles de diffraction bien précis. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur du cristal (distance entre atomes, entre plans

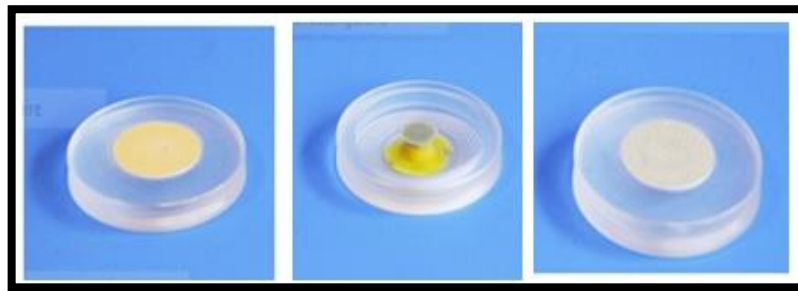
intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels les pics sont observés et les distances entre les plans atomiques est la loi de Bragg.<sup>[101]</sup>.

#### I.4. 1.3. Montage expérimental :

Pour la poudre XRD, l'échantillon polycristallin est broyé en une fine poudre et fixé sur une plaque. L'échantillon (monocristallin ou polycristallin) est irradié par des rayons X et les rayons X diffractés tombent sur le détecteur. Pendant la collecte des données, l'échantillon tourne par rapport à la source de rayons X et au détecteur.

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- ❖ **Position des pics** : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes.
- ❖ **Largeur des pics** : taille et forme des cristallites, contraintes internes.
- ❖ **Intensité des pics** : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle.



**Figure I.4.1: Échantillons de poudres sur différents supports.**

#### ❖ *Identification de phases :*

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le motif obtenu, les positions et les intensités des pics observés sont comparées à celles de la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data) PDF (Powder Diffraction File), qui contient plus de 600 000 motifs de référence. Il est ainsi possible de vérifier rapidement le résultat de la synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés...) ou de confirmer qu'un nouveau composé a été obtenu.

#### I.4. 1.4. Analyses variées sur échantillons :

Est un système avancé de diffraction des rayons X (XRD) pour les applications de poudre. Il est conçu pour une utilisation extrêmement simple, une vitesse de mesure élevée

aux limites de détection les plus basses et une rotation rapide des échantillons. Caractérisation non destructive des propriétés des matériaux la large gamme de diffractomètres à rayons x de la marque **Bruker (AXS-8D)** permet d'analyser en détail tout type de matériaux de la recherche fondamentale au contrôle qualité industriel<sup>[102]</sup>.



**Figure I.4.2: Diffractomètre XRD Bruker (AXS-8D).**

#### I.4. 2. Spectroscopie infrarouge IRTF :

Par rapport aux techniques traditionnelles, l'interférométrie est une méthode très compétitive. Toutes les fréquences de la source infrarouge sont traitées ensemble sans sélection préalable, ce qui permet de capturer l'intégralité du spectre en moins d'une seconde. L'analyse infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. Les composés organiques se caractérisent par la présence de  $n$  liaisons interatomiques qui vibrent sous l'action du rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques.

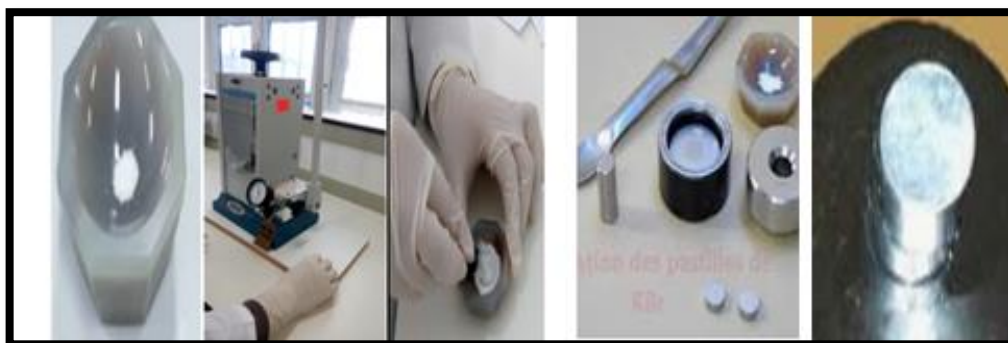
Ce phénomène s'accompagne d'une consommation d'énergie lumineuse à la longueur d'onde considérée. La **FTIR** permet de mesurer les absorbances énergétiques des liaisons chimiques (fonctions alcool, acide, méthyle, méthylène, etc.) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corrélés avec leurs concentrations, puisque l'intensité d'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée.

Le principe de la transformée de Fourier (**TF**) repose sur le fait que toute fonction peut être décomposée en une somme de fonctions sinus, où chaque fonction sinus est définie par deux valeurs : sa fréquence  $\lambda$  (longueur d'onde) et son amplitude (intensité). La transformée de Fourier est une procédure mathématique qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinus dont chacune représente une onde donnée. En quelques secondes, l'interférogramme est collecté par le spectromètre, traité par le calcul de la transformée de Fourier et converti en l'ensemble du spectre de l'échantillon<sup>[103]</sup>.

### I.4.2.1. Préparation d'un échantillon pour l'analyse spectrale :

Préparation d'une pastille de KBr:

- ❖ Peser en utilisant une balance électronique et une coupelle ou un verre de montre une masse de 80 mg de sel KBr préalablement broyés dans un mortier et déshydraté avec une masse de 1mg de l'échantillon à analyser (finement broyé également).
- ❖ Mélanger le matériau à analyser avec le sel KBr afin d'obtenir une poudre homogène.
- ❖ A l'aide d'un moule à pastiller et d'une presse, la poudre est soumise à une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes. Sous l'effet de la pression, on obtient une pastille homogène et translucide que l'on pourra analyser directement.
- ❖ Après la préparation de la pastille on la place dans un spectromètre FTIR de marque *Jasco 4600 Series*, et ensuite la mesure est effectuée. Le spectre infrarouge de l'échantillon à analyser est enregistré et le résultat obtenu est interprété en se référant à des données de la littérature.



**Figure I.4.3 : Préparation des pastilles.**



**Figure I.4.4 : spectromètre FTIR de marque Jasco 4600 Series.**

### I.4.3. Spectroscopie UV / Visible :

La spectrophotométrie UV/visible est basée sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans la région qui s'étend du proche UV au très proche IR entre 180 et 1100 nm. L'absorbance des substances chimiques dans le proche UV et le

rayonnement visible est utilisée en appliquant la loi de Beer-Lambert dans l'analyse quantitative.

Le domaine spectral UV-Visible est divisé en trois parties appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm). La plupart des spectrophotomètres commerciaux couvrent la gamme de 190 à 950 nm. L'absorption du rayonnement par les molécules dans cette gamme de longueurs d'onde est due au passage du niveau fondamental au niveau excité par l'action du rayonnement ; plus précisément, au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure.

Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond à un graphe d'évolution de l'absorbance A ou de la transmittance T en fonction de la longueur d'onde des photons incidents, ou parfois du nombre d'onde, son inverse<sup>[104]</sup>.

Le spectrophotomètre utilisé est de marque SPECORD 200 Plus possède deux faisceaux avec une gamme de longueurs d'onde entre 190-1100 nm.



**Figure I.4.5: Spectroscopie UV/Visible SPECORD 200 plus.**

#### I.4.3.1. Analyse UV / VIS des échantillons solides :

##### I.4.3.1.1. Mesurer la transmittance d'un échantillon solide :

L'échantillon est placé dans la sphère d'intégration. La lumière provenant de la source de lumière optique traverse l'échantillon et pénètre dans la sphère d'intégration. La lumière se réfléchit alors sur la surface intérieure de la sphère et frappe le détecteur. La perméabilité totale et la perméabilité directe peuvent être mesurées.

Le pourcentage d'absorbance est défini comme le pourcentage du faisceau incident absorbé par l'échantillon, c'est-à-dire la partie du faisceau qui n'est ni réfléchi ni transmise<sup>[105]</sup>.

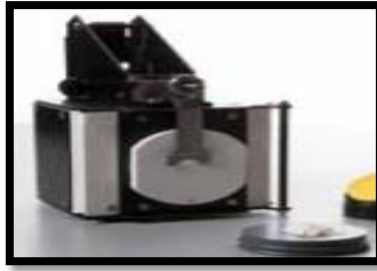


Figure I.4.6 Accessoire d'analyse d'un solide.

#### I.4.3.1.2. Analyse UV / VIS des échantillons liquides :

La spectroscopie UV/VIS est généralement utilisée pour déterminer les concentrations d'analytes ou la conversion chimique d'un composant en solution. Cette technique mesure l'absorption de la lumière dans la plage optique souhaitée. L'échantillon est distribué dans la cuvette et placé dans le chemin entre la source de lumière optique et le détecteur. Selon la loi de Beer-Lambert, avec une longueur de trajet lumineux constante et un coefficient d'absorption connu (en fonction de la longueur d'onde), la concentration du composé respectif peut être déterminée à partir de la lumière absorbée à cette longueur d'onde<sup>[106]</sup>.

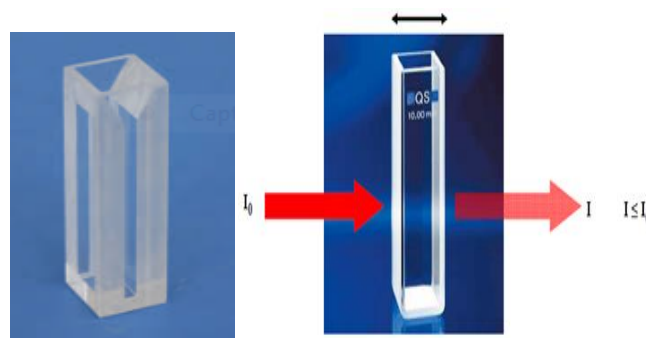


Figure I.4.7 : Cuve en verre ou quartz.

#### I.4.4. L'analyse thermogravimétrie ATG :

L'analyse thermogravimétrique ATG est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Pour cela, un appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.).

L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de

qualifier la stabilité thermique de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques. Elle permet aussi de doser certains composés volatils dans un échantillon solide.

L'analyse des évolutions de masse en fonction du temps ou de la température permet de caractériser des phénomènes de perte de masse : décomposition, perte d'eau ou de solvant, réduction d'oxydes, etc. Elle permet également de caractériser des gains de masse liés à l'adsorption ou à l'oxydation. Certaines transformations ne se produisent pas avec des variations de masse : fusion, cristallisation et transition vitreuse.

Ces transformations ne sont pas détectées / quantifiées par l'analyse thermogravimétrique. Pas d'information sur les gaz produits, pas facile de «modéliser», influence des paramètres opératoires. C'est pour cela, il existe des couplages : ATG-DSC, ATG-ATD. Analyse des gaz ATG-IR par infrarouge à transformée de fourrier (spectre) et ATG-GC-MS : chromatographie gaz (séparation) et spectroscopie de masse<sup>[107]</sup>.

#### I.4.5. L'analyse calorimétrie DSC :

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique déterminée la variation du flux de chaleur émis ou absorbé par un échantillon lorsqu'il subit un balayage en atmosphère contrôlée. Avec le chauffage ou le refroidissement, toute transformation en cours dans un matériau s'accompagne d'un échange de chaleur. La DSC permet la détermination de la température de transformation, et la chaleur qu'elle dégage doit être quantifiée. Les échantillons sont soumis à un programme de température contrôlée.

Les températures sont mesurées avec des plaques minces en contact avec elles. Cela mesure la différence de flux de chaleur dans le creuset. Cela donne un signal proportionnel à la différence de capacité calorifique entre l'échantillon et la référence. La différence de température contrôle la puissance de l'échantillon et de la référence pour les maintenir à la même température. L'aire du pic correspond directement à la chaleur consommée ou produite par l'échantillon<sup>[108]</sup>.

Le couplage (**TGA-DSC**) peut être utilisé pour déterminer simultanément les changements de masse (**TG**) et les réactions caloriques (**DSC**) d'un échantillon dans la plage de température de 25 °C à 2400°C. Les caractéristiques uniques de cet analyseur thermique sont la plus haute précision, la plus haute résolution et la stabilité de dérive à long terme.

La série STA a été spécialement développée pour répondre aux exigences exigeantes des applications à haute et basse température. Pour couvrir cette large gamme, plusieurs types de fours spécialement conçus sont disponibles<sup>[108]</sup>.

Des couplages de spectromètre peuvent être ajoutés pour recevoir des informations supplémentaires uniques. En raison de leurs performances supérieures, de leur convivialité et de leur modularité, les appareils d'analyse Linseis TGS et DSC sont un outil indispensable pour tout utilisateur thermoanalytique.

Les différentes microbalances sont spécialement conçues pour accomplir au mieux les tâches d'analyse gravimétrique thermique. Fournit une conception ultra légère pour suivre les changements de poids rapides et une construction symétrique pour des mesures à très faible dérive à long terme.

La **DSC** permet la détermination des températures de transition importantes ; la chaleur de fusion d'une phase cristalline et le degré de cristallisation ; la capacité calorifique ; la chaleur de formation et la pureté de l'échantillon<sup>[109]</sup>.

#### I.4.6. Microscopie électronique à balayage :

La naissance de la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais), dans les années 30 et 40, représente une percée majeure dans l'étude de la microstructure, la composition et les propriétés des matériaux solides. Le SEM combine l'imagerie à haute résolution avec une grande profondeur de champ, grâce aux courtes longueurs d'onde des électrons et de leur capacité à se concentrer à l'aide de lentilles électrostatiques et électromagnétiques<sup>[110]</sup>.

En outre, l'interaction des électrons avec la matière produit une large variété de signaux révélant toutes sortes de détails sur le matériau au niveau microscopique et même nanoscopique. En outre, le SEM est apprécié pour sa capacité très précieuse d'observer dans un même endroit, la surface des échantillons, de visualiser les caractéristiques de la topographie et d'obtenir des informations quantitatives. Pour les applications impliquant des matériaux métalliques, l'analyse et l'imagerie en SEM sont des questions relativement simples, sous réserve d'une bonne interprétation des résultats et d'une compréhension des facteurs qui peuvent affecter ceux-ci (tels que la propreté et la rugosité des surfaces, la formation d'oxyde, etc.)<sup>[111]</sup>.

La Microscopie Electronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique<sup>[112]</sup>.

Le grossissement du microscope optique utilisé est limité à une valeur d'environ 1000 fois. En effet il n'est pas possible de séparer deux points plus proches l'un de l'autre que la longueur d'onde de la lumière utilisée. De plus la profondeur de champ aux forts grossissements devient très faible et nécessite alors un polissage parfait des échantillons ce qui est incompatible avec une observation « dans l'état ».

Un MEB utilise un faisceau d'électron à la place des photons utilisés dans un microscope optique. Ceci permet de résoudre les deux inconvénients de la source lumineuse. La longueur d'onde du faisceau électronique est 100000 fois plus faible que celle de la lumière, et d'autre part l'ouverture de ce faisceau est très faible.

Il en résulte que les appareils modernes permettent des grandissement jusqu'à 100 000 fois sur la plupart des matériaux solides tout en conservant une profondeur de champ compatible avec l'observation de surfaces tourmentées<sup>[113]</sup>.



**Figure I.4.8 : Microscopie électronique à balayage( SEM-EDS).**

#### I.4.7. Microscopie optique :

Ce type de microscope est communément appelé « microscope optique » parce qu'il utilise des lentilles et une source lumineuse pour grossir le spécimen observé. Le microscope optique est le plus commun et le plus polyvalent des microscopes utilisés aujourd'hui, Il est facile à utiliser et relativement abordable.

##### I.4.7.1.Grossissement :

Les microscopes, les loupes, les jumelles et certains miroirs courbés nous permettent de grossir l'image de spécimens. Le grossissement désigne le degré auquel l'image d'un spécimen est grossie. En microscopie, le grossissement d'un spécimen est réalisé à l'aide d'un système de lentilles. Le degré auquel l'image d'un spécimen est grossie peut être exprimé par un nombre. Une loupe grossissante avec un pouvoir de grossissement de  $2 \times$  fera apparaître un spécimen deux fois plus grand que sa taille réelle<sup>[114]</sup>.

#### I.4.7.2. Description :

Un microscope est constitué entre autres de 2 systèmes optiques :

- ❖ L'objectif assimilable à une lentille convergente de petite distance focale. Son rôle est de faire converger la lumière issue de l'objet observé à l'intérieur du tube du microscope.
- ❖ L'oculaire assimilable à une lentille convergente de distance focale de quelques centimètres. Il est utilisé comme une loupe. Il existe aussi un bouton de réglage et une vis micrométrique, la distance objectif-oculaire étant constante, on peut éloigner ou rapprocher l'ensemble de l'objet observé.
- ❖ Enfin pour améliorer la qualité de l'image et le confort de l'observation, la quantité de lumière est contrôlée par un condenseur (concentre la lumière extérieure sur l'objet) et par un miroir<sup>[115]</sup>.

#### I.4.7.3. Principe de fonctionnement :

En lumière directe (avec lumière du jour ou ampoule intégrée), l'échantillon préparé (après dilution, coloration...) et transparent à la lumière est soit disposé entre lame et lamelle, soit fixé et coloré sur une lame porte-objet. Puis la préparation est placée sur la platine entre la source lumineuse et l'objectif, choisi en fonction de son grossissement. Après réglage de l'ouverture des diaphragmes et de la hauteur du condenseur, on va pouvoir observer l'image émise à la sortie des objectifs grâce aux oculaires<sup>[116]</sup>.

#### I.4.7.4. L'observation au microscope passe par les étapes suivantes :

##### I.4.7.4.1. Préparation de l'observation :

La préparation à observer est placée sur la platine et centrée pour que la lumière traverse le tube optique donnant un rond lumineux dans l'oculaire.

#### I.4.7.4.2. La mise au point :

Le petit objectif (faible grossissement) est placé dans l'axe du tube optique. Il faut ensuite regarder dans l'oculaire et, à l'aide de la vis macrométrique de mise au point, remonter le tube jusqu'à l'obtention d'une image nette.

#### I.4.7.4.3. Exploration de la préparation :

La préparation est déplacée délicatement jusqu'à trouver l'objet recherché. Changement de grossissement: il faut placer la zone à agrandir au centre de la platine, puis changer d'objectif en tournant le barillet, sans toucher au réglage précédent. Le changement d'objectif se fait toujours du plus faible au plus fort grossissement. La nouvelle mise au point se fait seulement par la petite vis.

#### I.4.7.4.4. Que faire pour ne pas endommager les préparations :

- ❖ Toujours commencer l'observation avec l'objectif le plus faible.
- ❖ N'utiliser la vis macrométrique (la grosse) qu'à faible grossissement.

#### I.4.7.4.5. Fixer la lame avec les valets :

- ❖ Si l'un d'eux est manquant, ne pas incliner le microscope!
- ❖ Ne jamais descendre le tube sans surveiller la platine et la lame en regardant sur le côté.
- ❖ Aux grossissements supérieurs, n'utiliser que la vis micrométrique.
- ❖ Si la vis semble bloquée, il faut s'assurer que l'objectif n'appuie pas sur la lame<sup>[117]</sup>.



Figure I.4.9 : Les étapes de préparation des échantillons.



Figure I.4.10 : Le microscope optique.

*Partie Expérimentale.*

*Chapitre II : Résultats et  
Discussion.*

## II.1.Introduction :

La valorisation d'un minerai passe avant tout par sa caractérisation du point de vue chimique et minéralogique afin de mieux concevoir le traitement le plus approprié. Pour sa part, la caractérisation d'un minerai par l'approche minéralurgique repose principalement sur la distribution des minéraux dans les différentes tranches granulométriques de ce minerai. Pour ce faire, nous avons procédé à l'analyse du produit initial, objet de notre étude par gravimétrie, rayons X, spectroscopie IR, spectrophotométrie UV-VISIBLE, microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplée à la diffraction de rayons X.

L'objectif de cette étude sera donc la valorisation du phosphate sédimentaire algérien localisé de la région de TEBESSA, qui consiste dans un premier temps à augmenter la teneur en  $P_2O_5$  et à éliminer les éléments stériles et nocifs.

Dans cette partie de notre travail expérimental, qui consiste à traiter le phosphate par calcination classique suivie d'une flottation à mousses pour la séparation en sous produits : les carbonates, principalement la dolomite et la calcite et le quartz. Les carbonates sont éliminés par calcination et le quartz par flottation.

Les résultats attendus font référence à une teneur minimale en  $P_2O_5$  supérieure à 30 %. La teneur en  $MgO$  est d'environ 0,4 à 0,8 % et la teneur en quartz est considérablement réduite quatre fois dans le concentré phosphate.

En effet, dans le cadre du développement de la technologie de valorisation des phosphates avec une consommation moindre d'agents tensio-actifs et une calcination à température modérée apparaît comme indispensable pour assurer qualitativement et quantitativement une production de concentré de phosphate sans altérer l'environnement et répondre aux exigences du marché national et international en matière de qualité du produit<sup>[118]</sup>.

## II.2.Calcination :

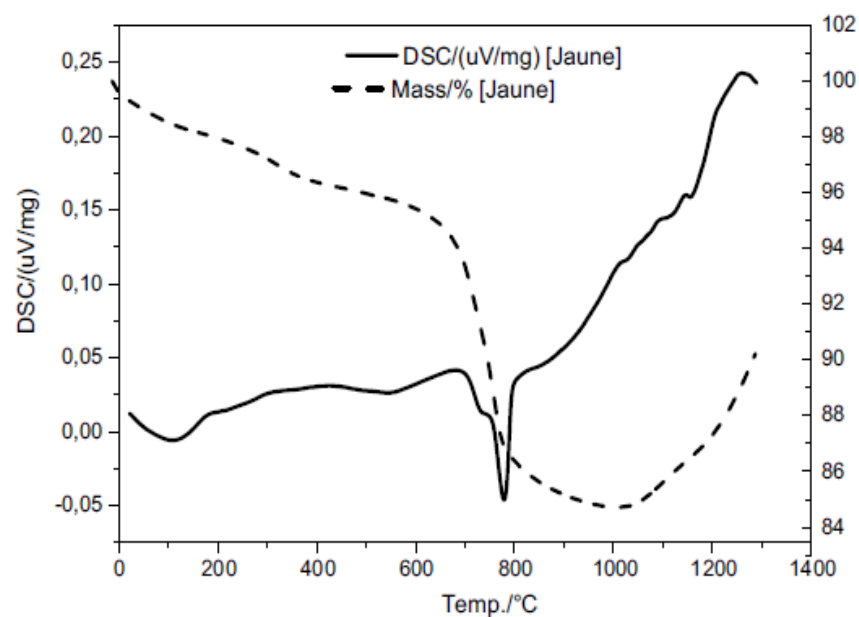
Les calcinations du solide ont été réalisées dans un **four à moufle Wise Therm** avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}C \text{ min}^{-1}$ . Lorsque le four à moufle a atteint la température souhaitée dans la plage de 0 à  $700^{\circ}C$ , le solide (phosphate) est maintenu à cette température pendant 6 h. Les différents matériaux étudiés sont le minerai de phosphate initial qui n'a subi aucun traitement. Le concentré de phosphate obtenu par voie sèche et le concentré de phosphate obtenu par voie humide.

Les résultats indiquent qu'il y a des changements physiques et chimiques dans les produits calcinés. Après 45 minutes, la température est fixée à 700°C. Les résultats indiquent qu'il y a des changements physiques et chimiques dans les produits calcinés. Après ce processus de traitement, le résultat final est la décarbonatation de l'échantillon, et la récupération du phosphate ayant subi une décarbonatation<sup>[119]</sup>.

### II.2.1. Caractérisation du phosphate par l'analyse thermique :

Le minéral de fluorapatite a été réalisé par thermogravimétrie/différentiel calorimétrie à balayage (TG-DSC) avec **NETZSCHSTA 449 F3 JUPITER**.

Une analyse **DSC-TG** détaillée du minéral de carbonate fluorapatite a été réalisée pour collecter suffisamment de données de stabilité thermique basées sur la composition chimique et les paramètres structuraux qui ont montré le processus exothermique à 700 °C en raison de la dissolution des carbonates, tels que la dolomite et la calcite, et une photographie endothermique à 780 °C. Indique (**Figure II.2.1**).



**Figure II.2.1: DSC-TG de phosphate.**

### II.2.2. Caractérisation du phosphate par DRX avant calcination :

Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon de minéral de fluorapatite carbonatée présentés dans (**Figure II.2.2**). Montrent une variance notable entre les phases. Les cinq pics les plus intenses sont représentés dans des plages de 2  $\theta$ , soit 30,75° pour la dolomite et 25,8°; 31,94°; 33,22° ; 34,1° pour la fluorapatite carbonatée, à l'aide du logiciel **X Pert Highscore** basé sur la fonction **Search-Match** qui permet de



**Tableau II.2.1: Liste des principaux pics caractéristiques des minéraux du phosphate étudié.**

N°	Hauteur du pic (%)	Position 2 Thêta (°)	Distance intertriculaire (Å)	Minérale
1	100	31.94	2.801	Carbonate fluorapatite
2	80	30.75	2.907	Dolomite
3	55.4	33.22	2.696	Carbonate fluorapatite
4	37.8	25.80	3.455	Carbonate fluorapatite
5	25.7	34.11	2.628	Carbonate fluorapatite

### II.2.3. Caractérisation des phases par diffraction des rayons X après calcination :

L'identification des phases cristallines par caractérisation XRD a été réalisée avec la base de données **JCPDS-ICDD** à l'aide du logiciel **High Score**. Le phosphate utilisé dans cette étude était l'apatite fluorée avec la présence d'autres phases comme le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  objet de notre étude. Pour les solides obtenus après 6h de réaction et séchés à  $105^\circ\text{C}$ , la plupart des pics pourraient être attribués au phosphate ayant subi une décarbonatation (**Figure II.2.3**).

La (**Figure II.2.3**) montre les motifs des diagrammes XRD acceptés du minerai identifié qui a subi un chauffage à  $700^\circ\text{C}$  pour brûler la matière organique, oxyder le carbone résiduel et éliminer la dolomite et la calcite présentes dans le minerai de fluorapatite carbonatée. Les pics les plus intenses de la (**Figure II.3**) ne montrent que la fluorapatite carbonatée à 2 Thêta  $31,94^\circ$  ;  $33,22^\circ$  ;  $34,1^\circ$  utilisée dans les tests de flottation.

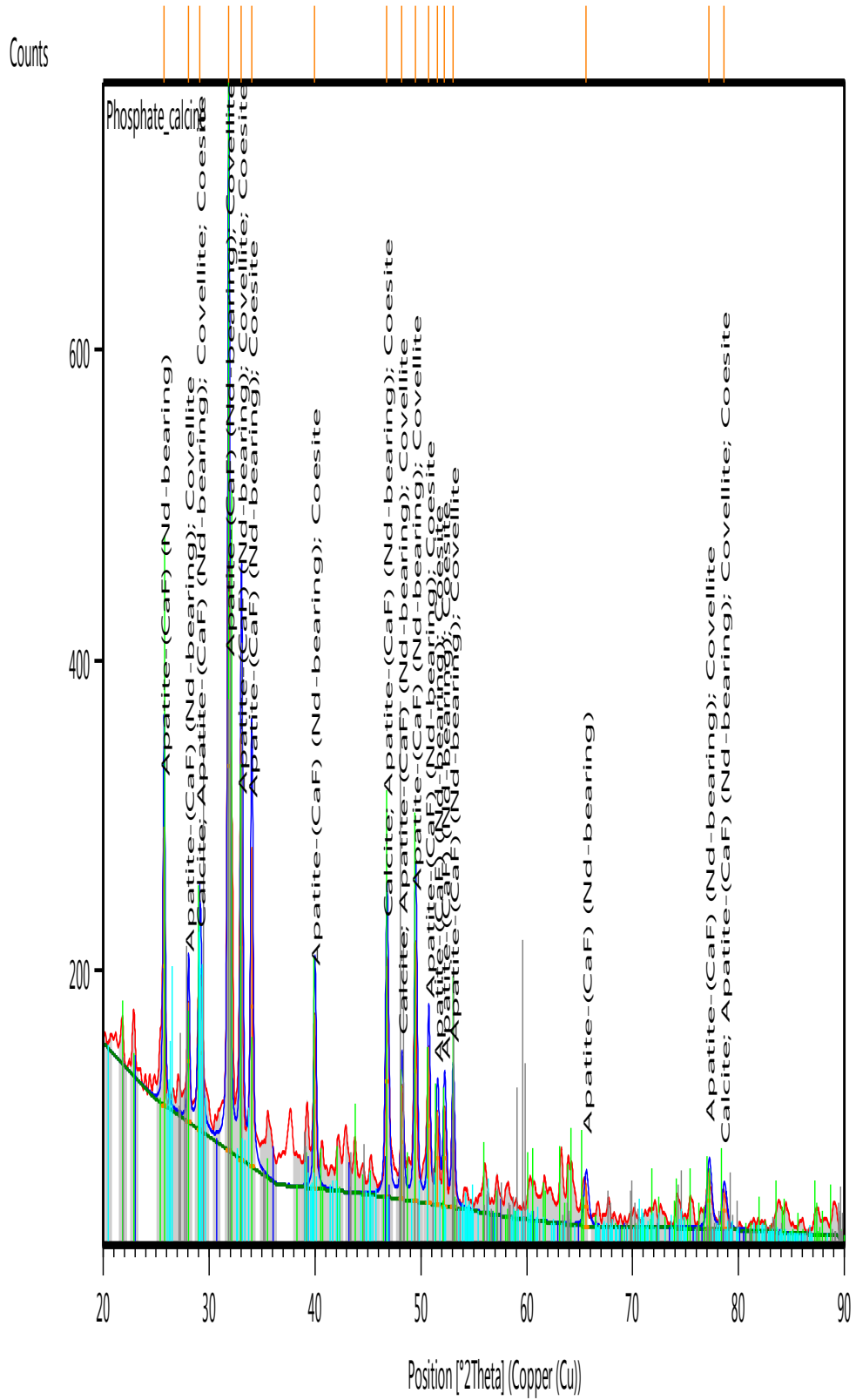


Figure II.2.3: Diagramme DRX de phosphate calcinée.

#### II.2.4. Caractérisation du phosphate par spectroscopie infrarouge avant calcination :

La spectroscopie infrarouge est également un outil indispensable de caractérisation le concentrée du phosphate par voie sèche. Le phosphate broyé a ( $180\mu\text{m}$ ). Elle permet, ainsi de préciser la nature des groupements fonctionnels présents dans le solide (**Figure II.2.4**). Présente le spectre infrarouge du phosphate naturel réalisé à l'aide d'un spectromètre **FTIR de marque Jasco 4600 Series**. Le domaine spectral étudié s'étend de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  de résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . La masse de l'échantillon 2-4 mg sous forme de poudre mélangée à 80 mg de KBr est préalablement broyée dans un mortier en agate. Ce mélange est pressé sous forme de pastille dans une matrice en acier<sup>[121]</sup>.

##### ❖ **Groupements phosphates :**

On observe la présence des bandes phosphates caractéristiques des phases apatitiques :

- ❖ La forte bande située à  **$1035,58\text{ cm}^{-1}$**  est attribuée au groupement  **$\text{PO}_4^{3-}$**  correspond au domaine des bandes de vibration de valence antisymétrique de la liaison **P—O**.
- ❖ Le pic observé vers  **$566\text{ cm}^{-1}$** , est attribuée le groupement ester phosphorique  **$\text{PO}_4^{2-}$** .
- ❖ Le pic situé à  **$1430,44\text{ cm}^{-1}$**  est en –accord avec les valeurs reportées dans la littérature indiquant la présence des ions  **$\text{CO}_3^{2-}$**  **Apatitique**.

❖

##### ❖ **Groupements hydroxyles :**

Une bande d'absorption située vers  **$3622,62\text{ cm}^{-1}$**  indique la présence de molécules d'eau et/ou groupement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs.

#### II.2.5. Caractérisation du phosphate par spectroscopie infrarouge après calcination :

La figure suivante (**Figure II.2.4**) présente le spectre du produit final solide séché et calciné à différentes température jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  maintenue 6 heures. Les bandes d'absorption présentes sur la figure de produit final étudié avec les attributions correspondantes aux carbonates telle que la calcite et également la bande intense à  **$1037\text{ cm}^{-1}$**  de l'anion  **$\text{PO}_4^{3-}$**  caractérisant le phosphate.

La (**Figure II.2.4**) indique une décarbonatation avec apparition de nouvelles bandes intenses aux intervalles  **$3400\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$**  et  **$2200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$** .

Nous remarquons aussi que les bandes de vibration liées aux carbonates et aux hydroxydes disparaissent, ce qui explique la décomposition totale de ces groupements à cette température.

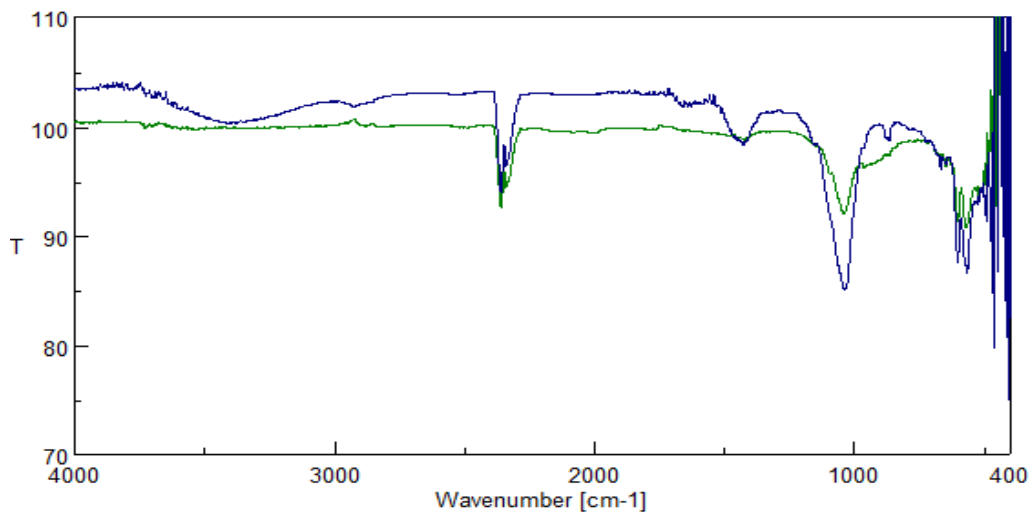


Figure II.2.4 : Spectre IR du phosphate avant et après calcination.

### II.3. Etude qualitative de l'adsorption des amines sur les minéraux étudiés :

#### II.3.1. Etude qualitative de l'adsorption des amines sur le quartz :

Les piègeurs de cations sont constitués d'un composant polaire qui se lie sélectivement aux surfaces minérales et d'un composant non polaire qui diffuse en solution, rendant la surface hydrophobe. Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale figure la spectroscopie infrarouge, qui est l'une des méthodes les plus efficaces et l'une des plus largement utilisées pour identifier les molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Les collecteurs cationiques à base d'amines ont une grande importance dans l'industrie, et trouvent une application dans le domaine de la flottation du quartz rentrant dans la composition du phosphate<sup>[122]</sup>.

Dans cette étude, on a essayé de déterminer la forme d'adsorption de collecteurs cationiques  $C_{12}$  et  $C_{14}$  sur la surface de quartz dans les conditions bien déterminées tels que la concentration de collecteur cationique, le temps de la réaction et le pH. Le phénomène d'adsorption a été illustré par spectroscopie IR. L'étude qualitative de l'adsorption des collecteurs cationiques à base d'amines sur les surfaces minérales de quartz a été réalisée par spectroscopie IR donnant une information directe sur les centres actifs d'adsorption<sup>[123]</sup>.

Pour cela on a procédé à une étude comparative des spectres infrarouges de chaque minéral avant et après traitement de ce dernier par le collecteur approprié dans les conditions opératoires bien déterminées. Cette étude comparative a permis de déterminer les formes d'adsorption des collecteurs utilisé chimisorption, physisorption, adsorption combinée. Les spectres IR ont été pris dans l'intervalle  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[124]</sup>.

### II.3.2.Mécanisme d'interaction de collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz :

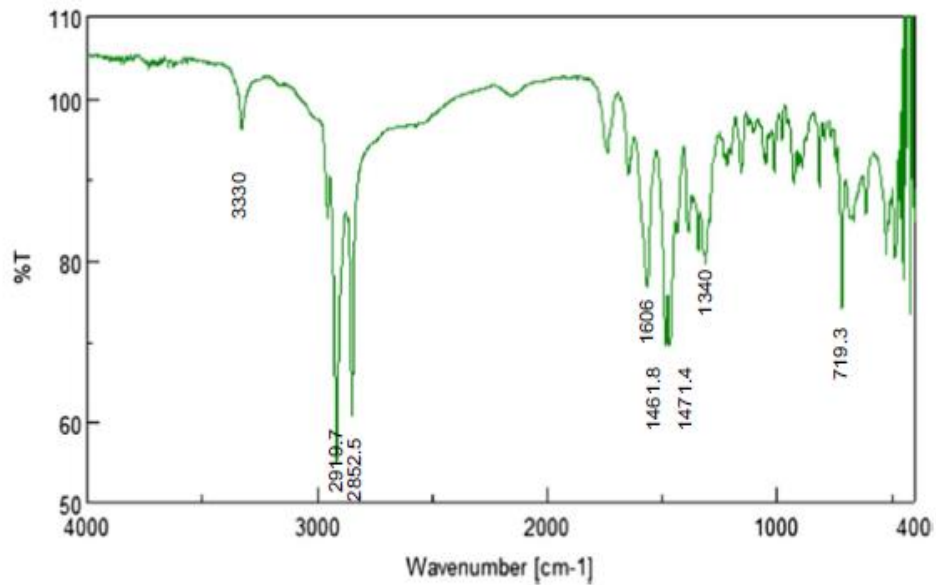
Le mécanisme d'interaction des collecteurs cationiques sur la surface minérale de quartz peut s'expliquer comme suit :

- ❖ Les collecteurs cationiques agissent sur la surface minérale de quartz pour former une pellicule mince non polaire non réagissant avec les dipôles de l'eau.
- ❖ La formation de cette couche peut être d'origine purement physique (adsorption physique ou moléculaire). L'interaction entre le collecteur cationique et la surface minérale du quartz est confirmée par analyse spectroscopie **FTIR** et microscopie électronique à balayage couplée à la diffraction de rayons X<sup>[125]</sup>.

### II.3.3.Etude qualitative de l'adsorption de la Tétradécylamine sur le quartz :

La bande d'absorption caractéristique du quartz apparaît comme une bande forte à  $1080 \text{ cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée à la vibration d'étirement de **Si-O**. Les bandes à **799,3** **780** et **695cm<sup>-1</sup>** sont également attribuées à la structure de la silice et l'absorption à **799,3cm<sup>-1</sup>** est attribuée à la vibration d'étirement symétrique **Si-O-Si**. La bande **780 cm<sup>-1</sup>** peut être un complément de **799,3 cm<sup>-1</sup>**(**Figure II.3.1**)<sup>[126]</sup>.

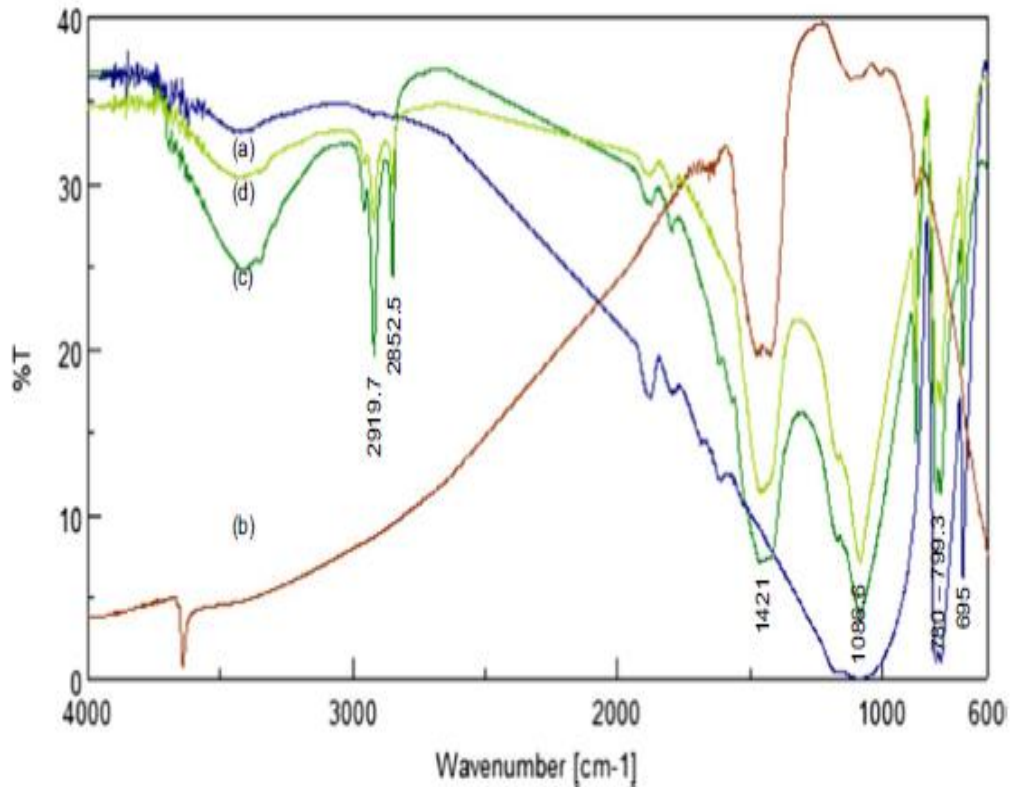
Les spectres infrarouges du quartz après adsorption de la tétradécylamine ont été ainsi examinés afin de confirmer le processus d'adsorption. Une augmentation de la concentration du tétradécylamine a donné lieu à un spectre de quartz renfermant un certain nombre de bandes amines caractéristiques. Les spectres montrent les bandes d'absorption dans l'intervalle **2800 à 3000cm<sup>-1</sup>** attribuées à la chaîne alkyle des amines compatibles avec le spectre de tétradécylamine illustré dans(**Figure II.3.2**)<sup>[127]</sup>.



**Figure II.3.1: Spectre IR de cristaux de Tétradécylamine.**

Les figures (c,d) montrent des spectres **FTIR** significatifs de l'adsorption de la tétradécylamine sur la surface de quartz à un pH bien déterminé. Deux valeurs de pH typiques (**8,0 et 8,5**) ont été choisies pour distinguer les résultats quantitatifs d'adsorption et flottaison. Les CH apparaît sur les spectres du quartz après adsorption.

La plage CH d'étirement de la (**Figure II.3.1**) (c et d) montre deux **CH<sub>2</sub>** : à **2852,5 cm<sup>-1</sup>** dû au mode d'étirement symétrique et à **2919,7 cm<sup>-1</sup>** dû au mode d'étirement asymétrique. Il est évident que la tétradécylamine est adsorbée sur la surface du quartz en présence d'oxyde de calcium. Ces les résultats sont en bon accord avec les tests quantitatifs d'adsorption de tétradécylamine sur quartz et de flottation (**Figure II.3.2**)<sup>[128]</sup>.



**Figure II.3.2:** Spectres IR de quartz pur (a), oxyde de calcium CaO (b) et quartz après adsorption de  $C_{14}$  à pH=8(c) et pH=8,5 (d) à concentration  $1.4 \times 10^{-3}$  mol/L.

#### II.3.4. Etude quantitative de l'adsorption de tétradécylamine sur les minéraux étudiés :

L'analyse quantitative par spectrophotométrie UV-Visible est employée basée sur la loi de Beer-Lambert. D'autres applications sont connues pour le contrôle de qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires.

Les spectres ultra-violet et visible ont été enregistrés sur un appareil de marque **Specord 200 Plus** dans une large gamme de longueur d'onde de 190 à 1100 nm, et les cellules utilisées d'épaisseur 1 cm en quartz<sup>[129]</sup>.

#### II.3.5. Etude quantitative de l'adsorption de tétradécylamine sur le quartz :

Les valeurs de l'absorbance de la tétradécylamine sont reportées dans le tableau

**Tableau II.3.1 :** Les valeurs de l'absorbance de la tétradécylamine.

Concentration (mg /l)	12,5	25	50	75	100
Absorbance	2,2575	2,26625	2,275	2,28375	2,2925

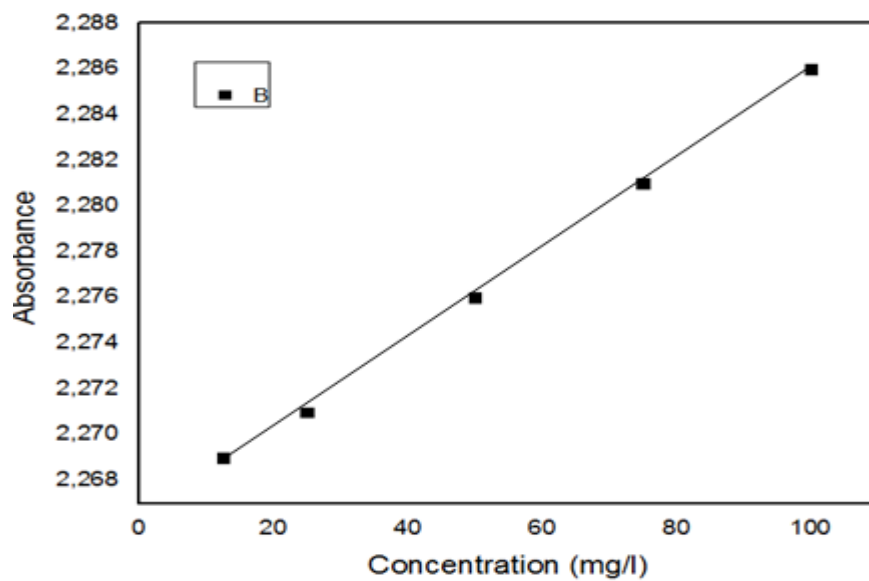


Figure II.3.3: Courbe d'étalonnage de tétradécylamine.

Les valeurs des quantités adsorbées de la tétradécylamine sur le quartz sont répertoriées dans le (Tableau II.3.2).

Tableau II.3.2 : Les valeurs des quantités adsorbées de la tétradécylamine sur le quartz.

Concentration (mg/l)	12,5	25	50	75	100
Quantité adsorbée (mg/g)	18	30	40	55	70

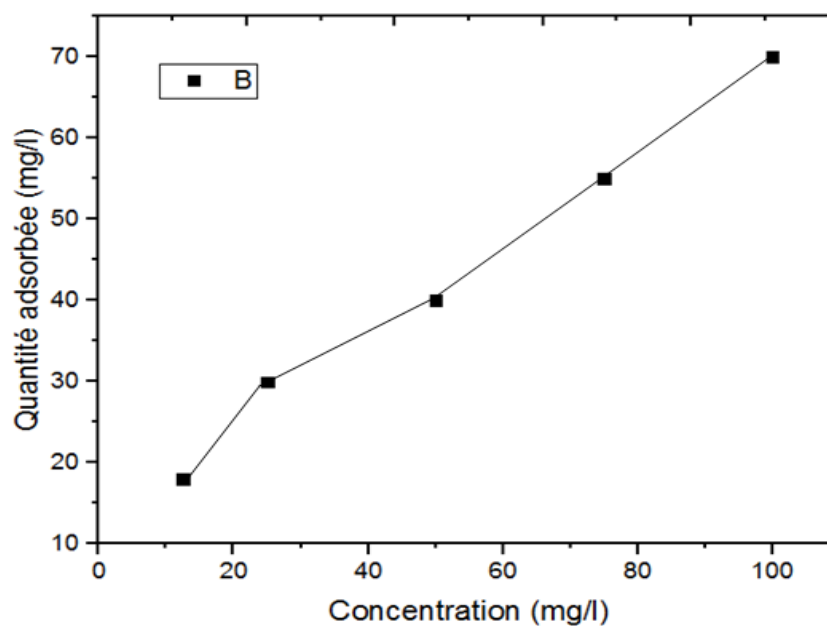
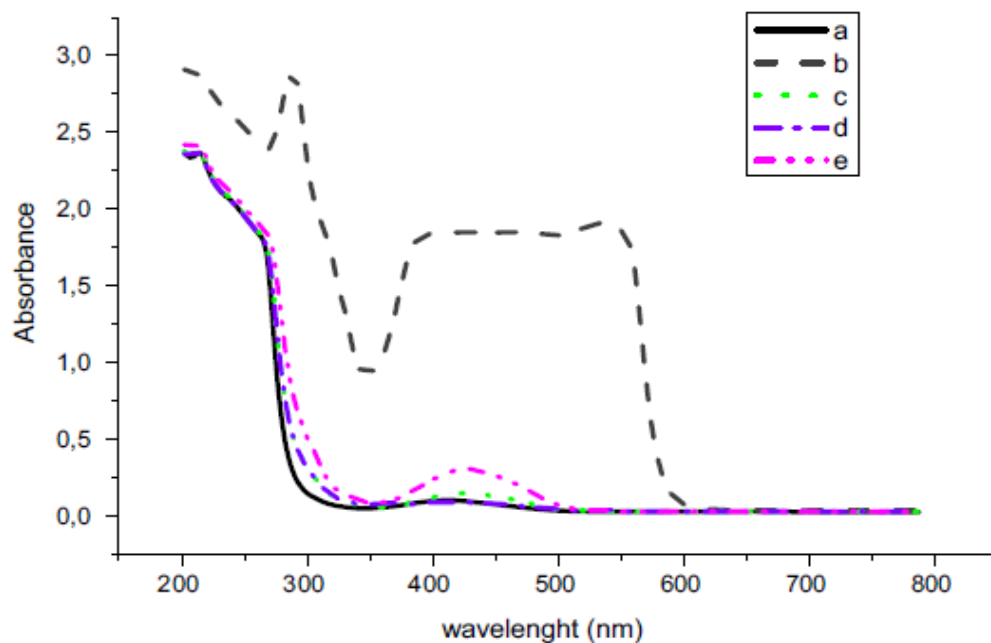


Figure II.3.4: Isotherme d'adsorption quantitative de la tétradécylamine sur le quartz.

L'analyse des données UV-visible de l'adsorption de la tétradécylamine sur le quartz à **pH = 8,0 et 8,5** ajusté avec de l'oxyde de calcium est présentée dans la (**Figure II.3.5**) L'ion calcium a une affinité particulièrement forte avec le quartz. Certaines recherches indiquent que l'activation de la surface de silice est assurée par dopage à l'oxyde de calcium <sup>[124],[123]</sup> ont suggéré le mécanisme d'adsorption de l'ion calcium à des valeurs de pH élevées et ont abouti au fait que **Ca (OH) (I)** hydraté est adsorbé en quantité significative sur la surface de quartz chargée négativement, en supposant que les complexes **Ca OH<sup>+</sup>** formés lors de l'augmentation du pH n'ont pas un impact plus important que le **Ca<sup>2+</sup>** et ce parce qu'une augmentation du pH diminue la charge négative de la surface du quartz <sup>[130]</sup>.

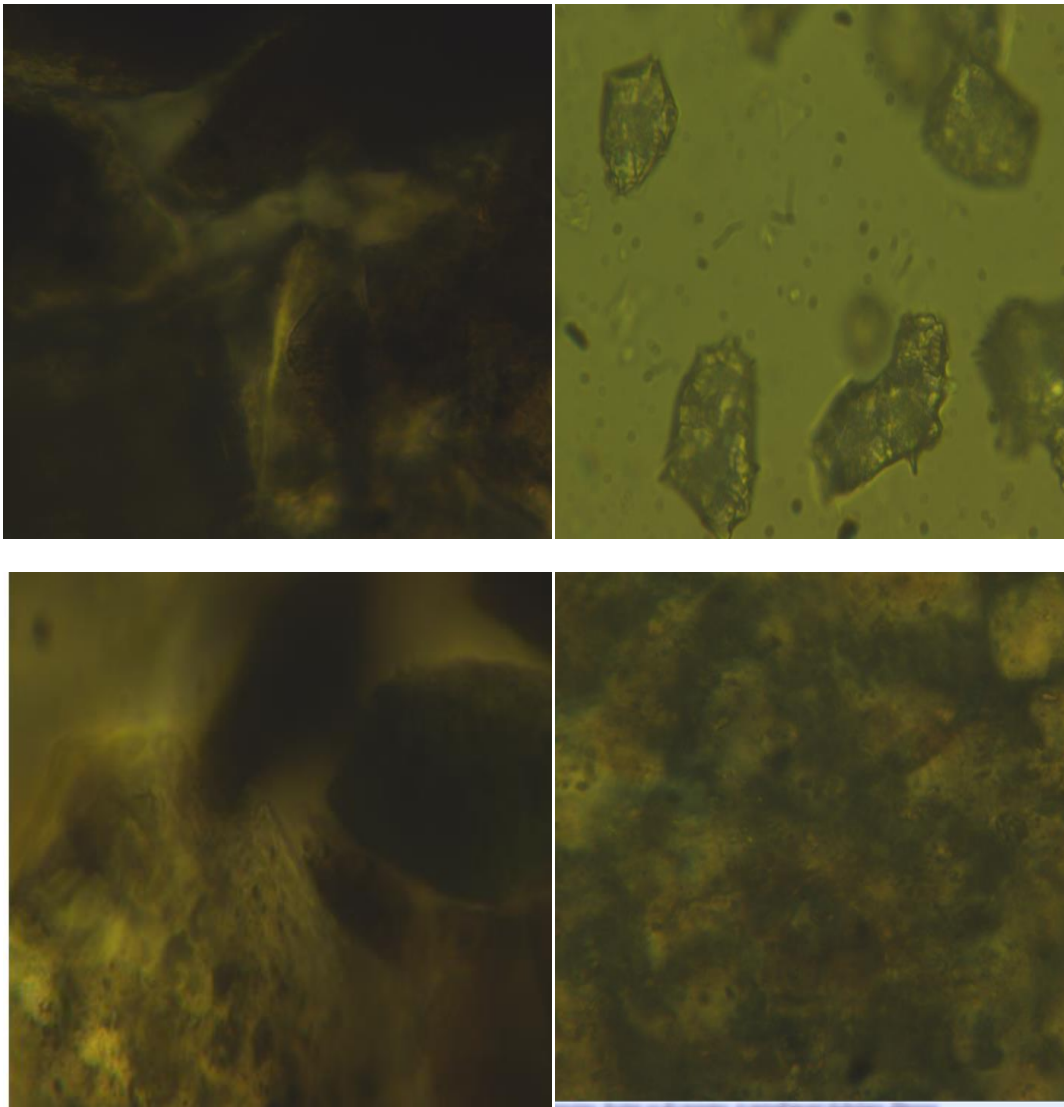


**Figure II.3.5:** Spectres UV de chloroforme-référence (a); solution de méthylorange (b) et solutions surnageantes après adsorption de tétradécylamine sur le quartz à pH 7.6 (c); pH 8 (d); pH 8.5 (e) à concentration  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/L.

#### II.4. Caractérisation du phosphate par microscope optique :

Selon la microphotographie de microscope optique, l'aspect de la microphotographie du phosphate brut (**Figure II.4.1**) :

- ❖ **La forme :** Prise allongés parfois aciculaires, cristaux tabulaires ou ellipsoïdaux.
- ❖ **Couleur :** Transparente à translucide.
- ❖ **Eclat :** Vitreux à mat.
- ❖ **La formule générale :** C'est une apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$  <sup>[131]</sup>.



**Figure II.4.1: Microphotographie du phosphate brut X600.**

#### II.4.1. Caractérisation du phosphate flotté par microscope optique :

A l'heure actuelle, en dépit du perfectionnement des moyens d'investigation, le microscope polarisant conserve, en minéralogie une place prépondérante pour la compréhension des propriétés des minéraux en lumière naturelle et polarisée.

Dans l'étude des frottis de minéraux, le relief propre de chaque grain est un caractère intéressant à observer. Si les différences de relief sont peu marquées à la loupe, elles deviennent par contre très perceptibles après montage dans le baume de Canada (**Figure II.4.2**).

Le groupe apatite est caractérisé par :

- ❖ **La forme** : prismes allongés, parfois cristaux tabulaires ou ellipsoïdaux.
- ❖ **Limpidité** : transparente .

- ❖ **Couleur** : Jaune, brun, transparents.
- ❖ **Eclat** : vitreux à mat.

#### II.4.1.1. Caractères optiques :

- ❖ **En lumière naturelle ou polarisée** : incolore ou très faiblement coloré en jaune.

#### II.4.1.2. Caractères chimiques :

- ❖ CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F, Cl.
- ❖ Coloration jaune avec le molybdate d'ammonium en solution nitrique (phosphates)<sup>[131]</sup>.

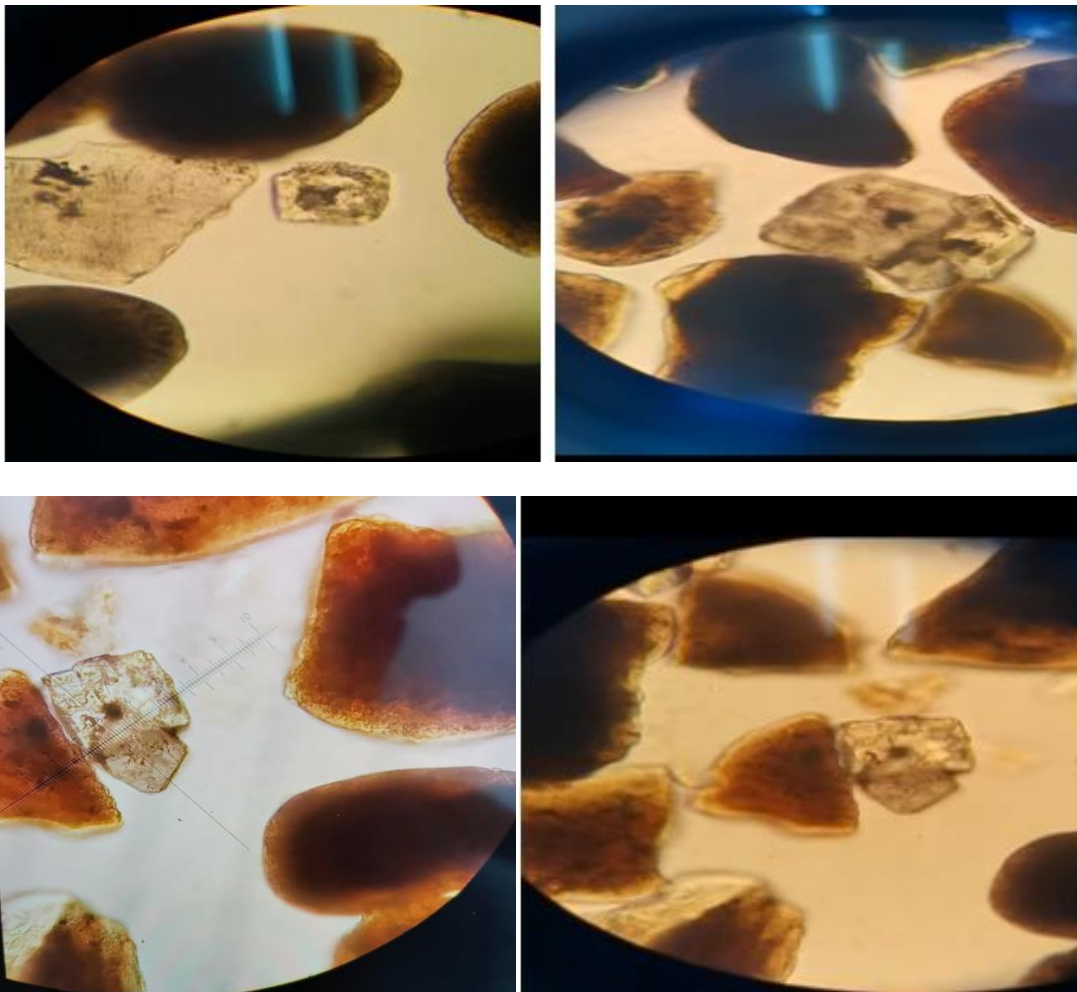


Figure II.4.2: Microphotographie du phosphate flotté X600.

### II.5. Résultats de la microscopie électronique à balayage et de la microanalyse à rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDS) :

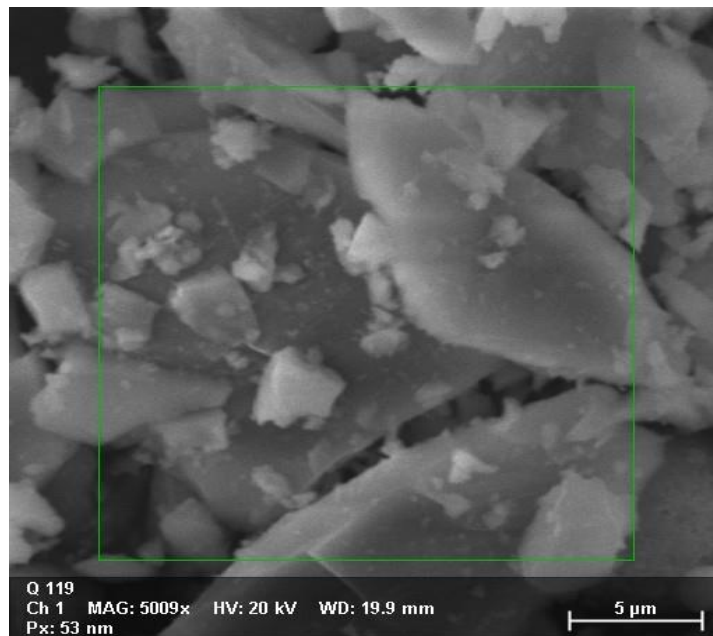
### II.5.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB :

Le Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse des minéraux basée sur le principe des interactions électrons-matière. Il consiste à un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon analysé, qui réémet différents types de particules. Il permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon et donner un diffractogramme (**EDS**) montrant les éléments chimiques constitutifs de la surface scannée<sup>[132]</sup>.

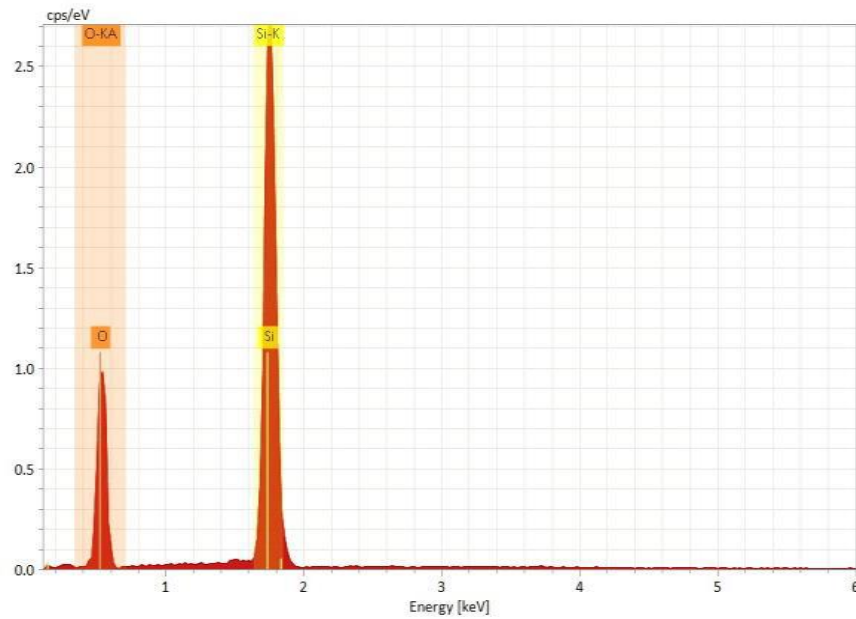
### II.5.2. Caractérisation du quartz par MEB :

Pour la caractérisation de l'échantillon initial (avant le traitement), puis observée par microscope électronique à balayage (**MEB**) de type « **TESCAN –VEGA3** ». Ce dernier est couplé à une microanalyse chimique **EDS** globale, qui a permis d'identifier la composition chimique.

Les résultats sont illustrés dans (**Les figures II.5.1, II.5.2**). Cette observation, a montré la composition à l'échelle microscopique en différents éléments tels que Si(Silicium) : 70,22% et O(Oxygène) : 29,78%.

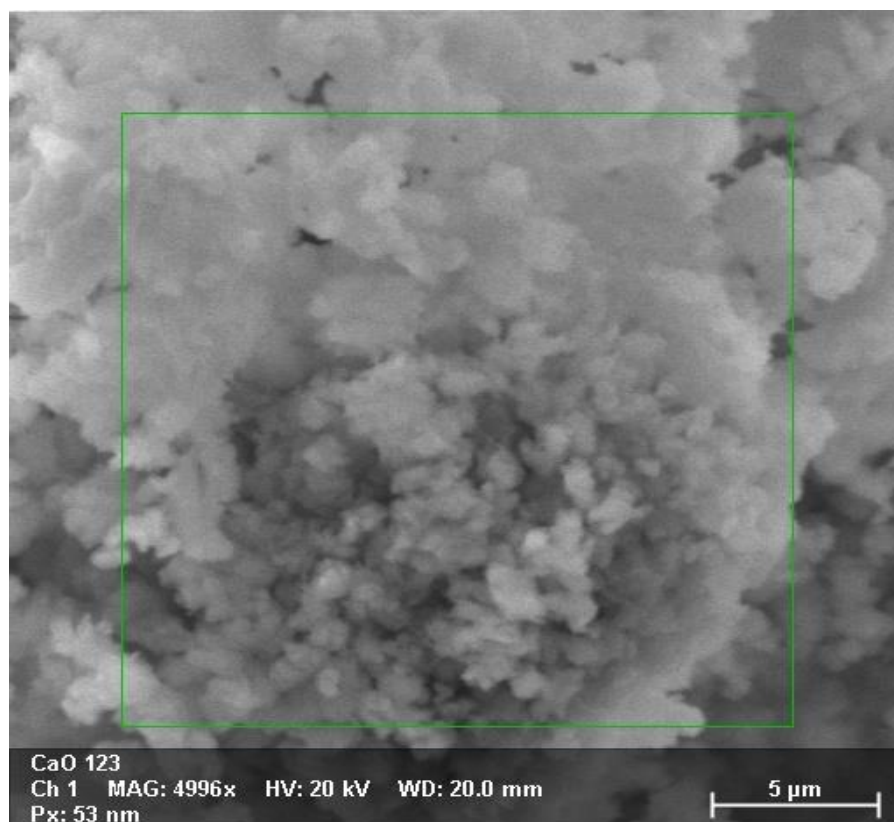


**Figure II.5.1: Micrographotopie au MEB de quartz avant traitement.**

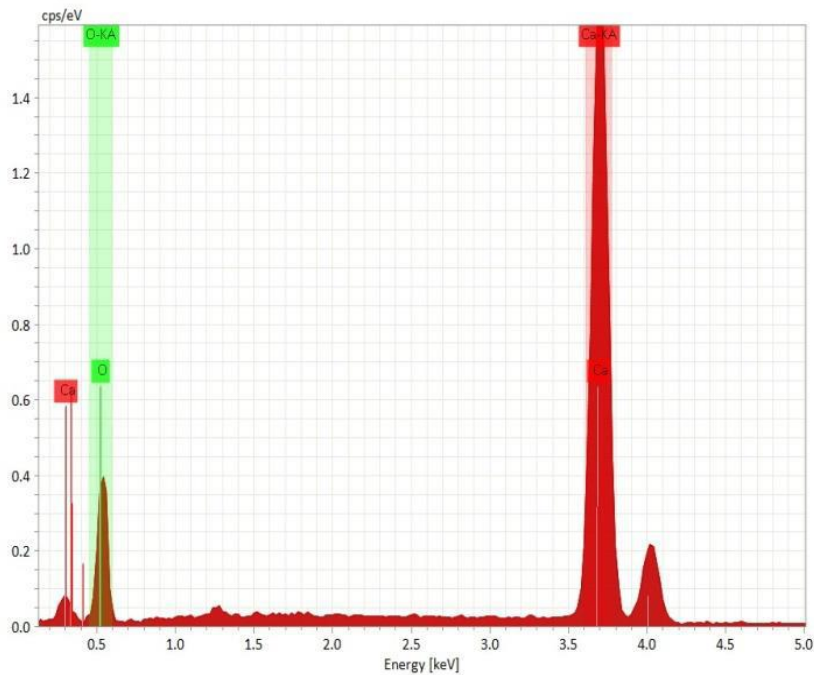


**Figure II.5.2: Diagramme de l'analyse par EDX du quartz avant le traitement.**

Selon les analyses de la surface de l'oxyde de calcium scannée par MEB ( **Figure II.5.3, II.5.4**), on observe la présence de Ca(**Calcium**) : 24,86% et O(**Oxygène**) : 75,14% a se trouvant dans la composition du CaO.



**Figure II.5.3: Microphotographie MEB de l'oxyde de calcium CaO .**



**Figure II.5.4: Diagramme de l'analyse EDS du CaO.**

L'observation par le microscope électronique à balayage (**MEB**), montre la structure du matériau (quartz après traitement), des pores d'une forme sphérique entourés par des zones totalement exemptes des pores où le matériau a donc une densité maximale.

Les propriétés mécaniques du matériau se trouvent sensiblement améliorées par les deux phénomènes :

- ✚ La forme sphérique des pores.
- ✚ La densification du matériau autour de ces pores.

L'observation par **MEB** permet de suivre les capacités d'adsorption du quartz et de coalescence de ces pores.

Après caractérisation et lecture des images obtenues par **MEB** ainsi que les diagrammes donnés par l'**EDS**, nous constatons l'existence dominante des éléments suivants :

- ✚ Si (Silicium) à une teneur de 31,28%,
- ✚ O (Oxygène) à une teneur de 42,33%,
- ✚ Ca(Calcium) à une teneur de 8,74%,
- ✚ C(Carbone) à une teneur de 16,05%,
- ✚ Nitrogène à une teneur de 1,29%.
- ✚ Cl(Chlore) avec une faible teneur de 0,30%.**(Figure II.5.5,II.5.6).**

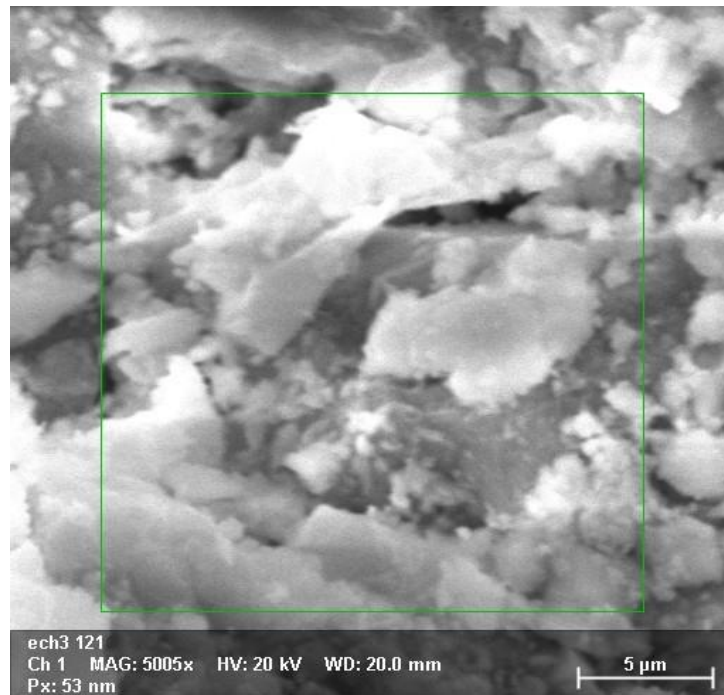


Figure II.5.5: Microphotographie MEB du quartz traité.

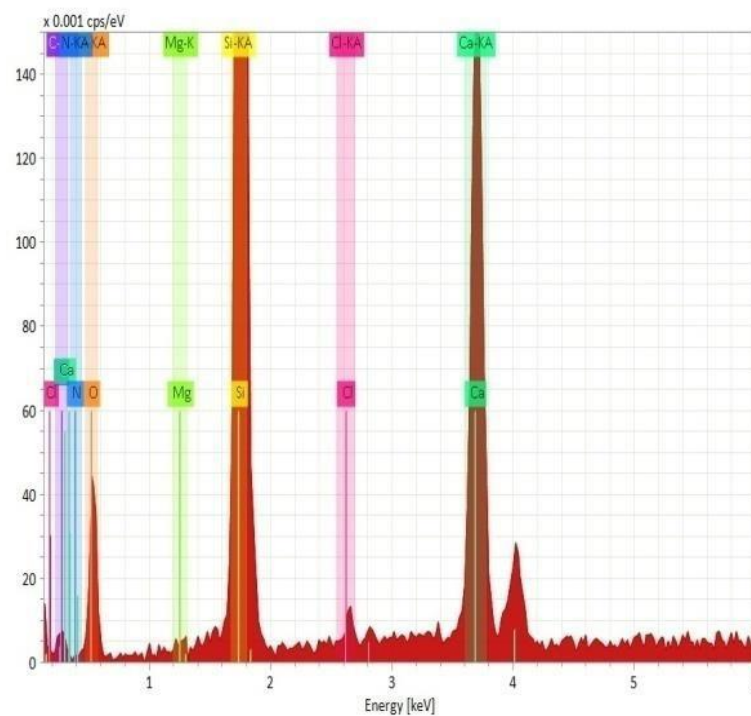


Figure II.5.6: Diagramme de l'analyse EDS du quartz traité.

De plus, la cartographie EDS mise en évidence dans l'échantillon de quartz désorbé ne confirme que la présence de calcium (4,53 %) et de carbone (19,22 %). (Figure II.5.7, II.5.8).

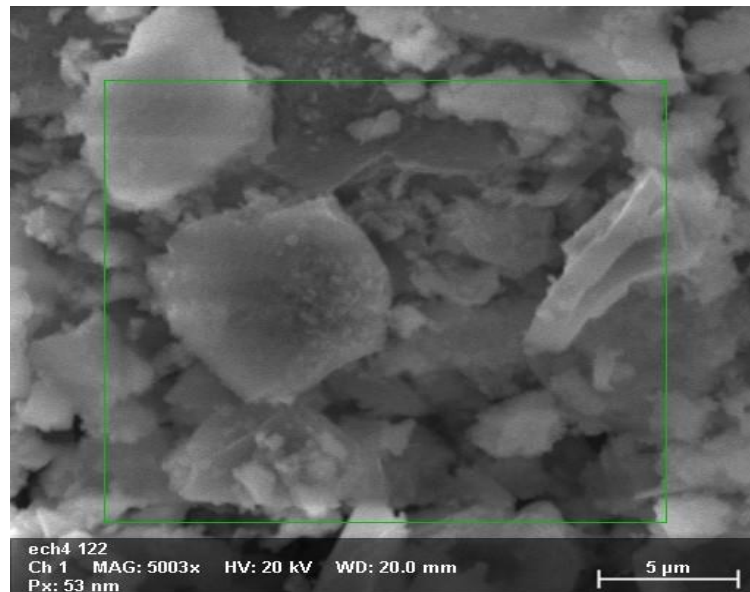


Figure II.5.7: Microphotographie MEB du quartz après désorption.

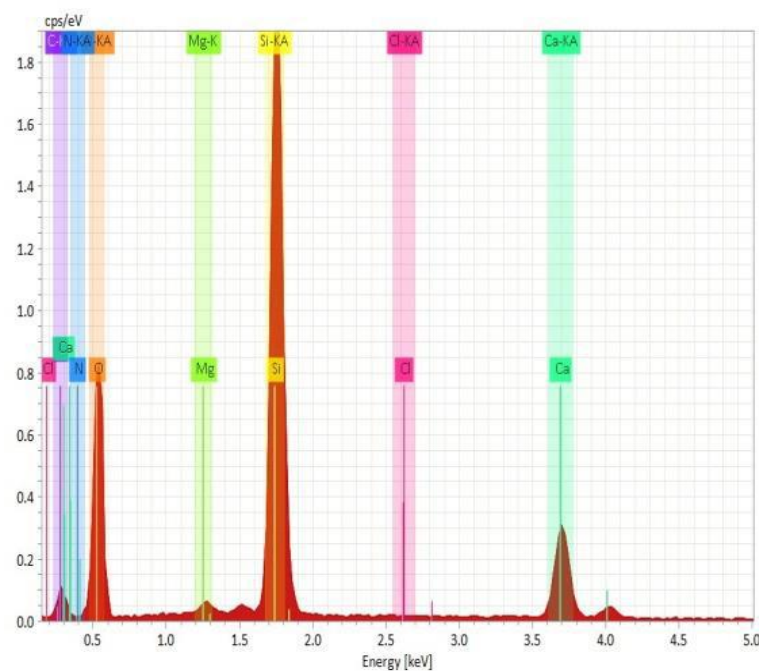


Figure II.5.8: Diagramme de l'analyse EDX du quartz après désorption.

## II.6.Flottation :

### II.6.1.Caractérisation des minéraux utilisés en flottation :

La caractérisation des minéraux utilisée est un facteur essentiel pour l'évolution des recherches dans le domaine d'enrichissement et de concentration des minerais par un procédé physico-chimique, qui est la flottation, le minéral étudié est le quartz.

Dans notre étude, nous avons joué sur la variation des paramètres qui sont, le dosage du collecteur et le temps de la flottation, et le pH.

Les amines sont généralement des collecteurs cationiques, elles sont utilisées en flottation sélective de quartz du minerai de phosphate, qui est notre sujet de recherche. Les principaux constituants du minerai de phosphate sont : l'apatite – minéral phosphate, la dolomite, la calcite et le quartz<sup>[133]</sup>.

La teneur en quartz dans le concentré de phosphate ne doit pas dépasser 2%, c'est la teneur optimale pour l'obtention de l'acide phosphorique de qualité.

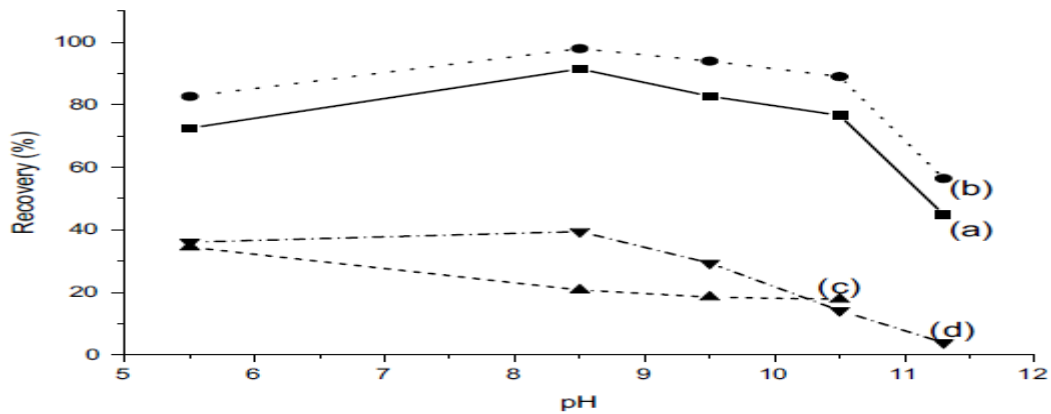
Nous avons utilisé un collecteur cationique (Tétradécylamine C<sub>14</sub>) dans notre expérience, pour faire flotter les phosphates en la pulpe. Nous avons utilisé l'oxyde de calcium appelée aussi chaux (CaO) comme régulateur de pH vu son pouvoir neutralisant très puissant par dopage de la surface de quartz dans des conditions bien définies. Pour le moussant, nous avons utilisé l'huile de pin. Nous avons choisi ces réactifs suite à des études antérieures qui ont montré leur efficacité et pour leur disponibilité au niveau de laboratoire<sup>[134]</sup>.

La masse de l'échantillon est de l'ordre de 4g, broyé à 160 µm et moins subi tests de flottation dans une cellule conventionnelle de flottation adaptée à la masse de cet échantillon, le pH de la pulpe, devra être entre 8 et 8,5.

### II.6.2. Flottation du quartz :

Le quartz flotte bien en milieu neutre ou faiblement basique pH=7-8,5, et les mesures du potentiel électrocinétique de la surface minérale du quartz ont montré que ce dernier possède une charge négative en milieu neutre ou faiblement basique, en présence de la chaux en qualité de régulateur de milieu

Les essais de flottation de quartz, dans l'eau distillée à pH maintenu constant créée par l'acide phosphorique et la chaux, ont montré que le quartz possède une activité de flottation nettement apparente en pH =7\_8,5 par comparaison avec celle du phosphate<sup>[135]</sup>.



**Figure II.6.1: Effet du pH sur la flottation de quartz pur (a, b) et quartz à partir du phosphate calciné (c, d) utilisant l'acide phosphorique et l'oxyde de calcium en qualité de régulateurs et la tétradécylamine en qualité de collecteur cationique à concentrations  $0.7 \times 10^{-4}$  mol/L (a, c) et  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/L (b, d).**

Il a pu être observé que l'enrichissement du minerai d'apatite carbonaté a été réalisé en deux étapes :

- ✚ La calcination du minerai d'apatite à une température de 750 °C dans la première étape.
- ✚ La flottation du quartz contenu dans le minerai d'apatite dans la deuxième étape à un pH allant d'environ 8 à 8,5.

La flottation du quartz contenu dans le minerai d'apatite calciné à l'aide de la tétradécylamine a montré une augmentation significative de  $P_2O_5$  dans le concentré et une diminution de  $MgO$  et  $SiO_2$  (Tableau II.6.1) <sup>[136]</sup>.

**Tableau II.6.1: Résultats de flottation de l'apatite calcinée.**

Produit	Grade %			
	$P_2O_5$	$MgO$	$SiO_2$	$CO_2$
Alimentation	25.02	2.78	10.68	8.71
Apatite calcinée à 750 °C	31.62	1.30	9	0.60
Produit flotté-quartz	16.23	0.80	49.5	-
Produit de cellule (Concentré d'apatite)	33.10	0.30	2.9	-

Le concentré d'apatite comme produit de puits analysant 33,1%  $P_2O_5$ , 0,30%  $MgO$  et 2,9%  $SiO_2$  pourrait être produit à partir d'un échantillon de 25,02 % de  $P_2O_5$ , 2,78 % de  $MgO$  et 10,68 % de  $SiO_2$  (Tableau II.6.1).

La flottation du quartz avec de la tétradécylamine comme collecteur s'est avérée possible ; cependant, un petit ajout de collecteur est nécessaire pour l'élimination sélective du quartz.

# *Conclusion Générale*

La calcination des minerais de phosphate suivie de la flottation du quartz est un processus important pour la production de produits phosphatés de haute qualité. En éliminant les carbonates et en séparant les minéraux de quartz du minerai de phosphate calciné, ce processus peut améliorer la pureté et la valeur du produit final.

La calcination est un procédé qui permet d'éliminer les carbonates du minerai de phosphate. Les carbonates tels que la calcite et la dolomite sont des impuretés courantes dans le minerai de phosphate carbonaté. La calcination présente de nombreux avantages, notamment une plus grande pureté, une récupération accrue des minéraux phosphatés en réduisant l'interférence des carbonates avec le processus de flottation, une réduction de la consommation de réactifs et une plus grande pureté du concentré de phosphate.

Après la calcination du minerai de phosphate, l'étape suivante est la flottation du quartz, qui sépare le quartz du phosphate. Il est nécessaire de comprendre le comportement d'adsorption du collecteur sur la surface du minéral pour développer un processus de flottation efficace et efficient pour la séparation des minéraux des minerais. Les résultats de cette étude indiquent que le comportement d'adsorption de la tétradécylamine sur le quartz varie en fonction du pH. Les résultats suggèrent que la faible gamme de valeurs de pH (8,0-8,5) est la gamme de pH préférée pour la flottation du quartz en utilisant la tétradécylamine comme collecteur, car elle permet d'obtenir une récupération de flottation significativement plus élevée.

La flottation inverse est une méthode couramment utilisée pour séparer les minéraux, et elle consiste à déprimer sélectivement le minéral de valeur tout en faisant flotter le minéral de gangue. Dans ce cas, la flottation inverse du quartz par dépression de l'apatite implique l'ajout d'un réactif dépressif au processus de flottation qui s'adsorbe sélectivement sur la surface de l'apatite, la rendant moins flottable. Pendant ce temps, le quartz reste flottable et peut être récupéré en tant que produit séparé. La flottation inverse du quartz par dépression à l'aide d'acide phosphorique de l'apatite a été étudiée en tant que méthode potentielle de séparation du quartz de la roche phosphatée. Cette étude a été menée pour vérifier la sensibilité de la réaction de flottation du quartz et de l'apatite aux changements de pH. Les minéraux ont été flottés dans une large gamme de pH de 5 à 11,5, et de la tétradécylamine a été ajoutée comme collecteur à des concentrations de 15 et 30 mg/l. Les résultats indiquent que la gamme de pH du quartz et de l'apatite est plus large que celle du quartz et de l'apatite.

Les résultats indiquent que la plage de pH de 8 à 8,5 est optimale pour la flottation du minerai de phosphate en utilisant la tétradécylamine comme collecteur. Le pH est un facteur critique dans la flottation des minéraux, car il peut influencer la chimie de surface du minéral et son interaction avec le collecteur. L'identification de la plage de pH idéale pour la flottation du minerai de phosphate est essentielle pour optimiser le processus de flottation et améliorer la récupération des minéraux. Les résultats de l'analyse du minerai de phosphate indiquent une forte teneur de pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) dans l'échantillon, ainsi que de faibles niveaux d'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) et de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) dans l'échantillon.

# *Références Bibliographiques*

**Chapitre I:**

- [1] M. Abouzeid, A.-Z. Abouzeid, A. Negm and D. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics, *International Journal of Mineral Processing* **2009**, vol.90, pp.90, 81.
- [2] A. Kosmalska and A. Masek, *Thermal Analysis of Polymeric Materials: Methods and Developments* **2022**, vol. 2, pp. 457-483.
- [3] S. S. Rath, H. Sahoo, B. Das and B. K. Mishra, *Minerals Engineering* **2014**, vol.69, pp.57-64.
- R. Smith and J. L SCOTT, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **1990**, vol.7, pp.81-94.
- [4]S. Benarous, A. Azbouche, B. Boumehdi, S. Chegrouche, N. Atamna and R. Khelifi, Establishing a pre-mining baseline of natural radionuclides distribution and radiation hazard for the Bled El-Hadba sedimentary phosphate deposits (North-Eastern Algeria), *Nuclear Engineering and Technology* 2022, vol.54, pp.4253-4264.
- [5]H. Li, Y. Mao, H. Zheng, R. M. Kasomo, P. Huang, Y. Chen, Q. Chen, D. He and S. Song, Impact of geological origin on flotation separation of apatite from dolomite using  $\beta$ - naphthyl sulfonate formaldehyde condensate as depressant, *Minerals Engineering* 2022, vol.176, pp.107323.
- [6] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslem and H. Arkoub, Caractérisation physico-chimique du minerai de phosphate de Bled El Hadba—Tébessa, *ANNALES DE CHIMIE-SCIENCE DES MATERIAUX* 2001, pp. 5-23.
- [7]N. BEZZI, D. MERABET and J.-Y. PIVAN, Etude comparative des minerais de phosphate: noir (Djemi-Djema) et beige (Kef es Sennoun)-Djebel onk (algérie), *Les Techniques de l'industrie minérale* 2003, pp.56-68.
- [8]M. Larouci in Study of the characterization and the valorization of phosphate ore of Djebel Onk, Algeria, VolThese de doctorat ,Universite de Orleans, France, **1988**.
- [9]A.-Z. M. Abouzeid, Physical and thermal treatment of phosphate ores—An overview, *International journal of mineral processing* 2008, vol.85,pp. 59-84.
- [10]A.-Z. Abouzeid, A. Negm and D. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics, Elgillani, *International Journal of Mineral Processing* 2009,vol. 90,pp. 81-89.

- [11] Z. Huang, C. Cheng, K. Li, S. Zhang, J. Zhou, W. Luo, Z. Liu, W. Qin, H. Wang and Y. Hu, Reverse flotation separation of quartz from phosphorite ore at low temperatures by using an emerging Gemini surfactant as the collector, *Separation and Purification Technology* **2020**, vol.246, pp.116923.
- [12] D. MERABET, N. BENABDESLAM, N. BEZZI, T. IKHLEF and H. ARKOUB, Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir du gisement de Djebel Onk (Tébessa) sur le procédé de traitement, *Annales de chimie* **2004**, pp. 69-85.
- [13] N. Bouzenada in Élimination de la matière organique par calcination des phosphates noirs enrichis par voie humide, Vol. Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie. Amar Laskri. Annaba, **2021**.
- [14] B. Mukashev, K. K. Nusupov, Z. A. Kusainov, M. Akhmetov and V. Smirnov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* **1982**, vol.16, pp.117-121.
- [15] N. Bezzi in Gestion de la qualité et valorisation des minerais de Djebel Onk-Tébessa, Vol.Thèse Doctorat de l'Université Ferhat Abbas-Sétif, **2005**.
- [16] A. Masurel-Paulet, J. Poggi-Bach, M.-O. Rolland, O. Bernard, N. Guffon, D. Dobbelaere, J. Sarles, H. O. de Baulny and G. Touati, NTBC treatment in tyrosinaemia type I: long-term outcome in French patients, *Journal of inherited metabolic disease* **2008**, vol.31, pp.81-87.
- [17] A. Mellah, S. Chegrouche and L. Setti, Prétraitement de l'acide phosphorique industriel par les terres filtrantes algériennes (Pretreatment of industrial phosphoric acid by Algerian filter aids), *International journal of mineral processing* **1994**, vol. 41, pp.295-303.
- [18] M. BERTOLUS and M. DEFRANCESCHI, Les apatites: des phosphates naturels, *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales* **2004**, vol.AF6610, pp.6611-AF6610. 6618.
- [19] A. Abouzeid, Upgrading of phosphate ores-a review, *Phosphate Fertilizer Recycling and Recovery from Phosphate Mine and Mining Waste, Powder Handling and Processing* **2007**, vol. 19, pp.92.
- [20] H. A. Ahmed, Optimization of des liming prior to phosphate ore upgrading by flotation , *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **2007**, vol. 41, pp.79-88.

- [21] G. S. Abdelhaffez, M. S. Abd-Elwahed and M. A. Hefni, Evaluation of green phosphate rock beneficiation by the present processing circuit of Esfordi phosphate plant, Rudarsko-geološko-naftni zbornik **2022**, pp.37.
- [22] E. Matiolo, H. J. B. Couto, M. F. de Lira Teixeira, R. N. de Almeida and A. S. de Freitas, A comparative study of different columns sizes for ultrafine apatite flotation, Minerals **2019**, vol. 9, PP. 391.
- [23] R. Kechiched in Typologie Geolchimique et geostataistique des minerais de phosphates du gisement de bled el hadba-djebel onk (Algerie orientale, Vol. Annaba, **2011**.
- [24] T. Al-Fariss, H. Ozbelge and H. El-Shall, On the phosphate rock beneficiation for the production of phosphoric acid in Saudi Arabia, Journal of King Saud University-Engineering Sciences **1992**, vol. 4, pp.13-31.
- [25] C. Chaïrat, E. H. Oelkers, J. Schott and J.-E. Lartigue, An experimental study of the dissolution rates of Nd-britholite, an apatite-structured actinide-bearing waste storage host analogue, Journal of nuclear materials **2006**, 354, 14-27.
- [26] C. Rahmoune, S. Maâlem and M. Bennaceur, Etude comparative de rendement en matière sèche et en matière azotée totale de trois espèces de plantes steppiques du genre Atriplex, Options Méditerranéennes **2004**, pp. 219-221.
- [27] A. Mizane and A. Louhi, Comparative study of the dissolution of phosphate rock of djebel onk (Algeria) by the nitric acid and the sulphuric acid, J Eng Appl Sci **2007**, vol. 2, pp.1016.
- [28] A. Mizane and A. Louhi, Calcination effects on sulfuric dissolution of phosphate extracted from djebel onk mine (Algeria), Asian Journal of Chemistry **2008**, vol.20, pp. 711.
- [29] C. Drouet, D. Grossin, C. Combes, S. Sarda, S. Cazalbou and C. Rey, Apatites biomimétiques-Des biominéraux aux analogues de synthèse pour le biomédical, Les Techniques de l'Ingenieur **2018**, vol, pp. 1-28.
- [30] Z. Benkhedda, P. Landais, J. Kister, J. M. Dereppe and M. Monthioux, Spectroscopic analyses of aromatic hydrocarbons extracted from naturally and artificially matured coals, Energy & fuels **1992**, vol.6, pp.166-172.

- [31] M. Bembli, M. Z. Elabidine, A. Bechrifa and K. Boughzala, Etude de l'adsorption de l'Acide Rouge 52 par des sous-produits de l'industrie phosphatière, *RHAZES: Green and Applied Chemistry* **2022**, vol.15,pp. 51-65.
- [32] C. D. Schmulbach, J. R. Van Wazer and R. R. Irani, Etude de l'adsorption de l'Acide Rouge 52 par des sous-produits de l'industrie phosphatière, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, vol.81,pp. 6347-6350.
- [33] J. P. Mercier, G. Zambelli and W. Kurz, Introduction à la science des matériaux, PPURpresses polytechniques, **1999**, vol.1.
- [34] R. E. Whan, Metals handbook, Vol. 10, Materials characterization, Applied Optics **1988**, vol.27,pp. 1002.
- [35] E. Wiberg and N. Wiberg, Inorganic chemistry, Academic press, **2001**.
- [36] H. HAMOUM in Screening des diazotrophes non symbiotiques associés aux plantes des zones salines de l'ouest algérien: effet phyto-stimulateur sur la croissance du blé, Vol. Thèse Doctorat de Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, **2017**.
- [37] A. ZARKA, L. LIN and M. BUISSON, Influence Of The Localization OF THE SEED On The Crystalline Quality Of Synthetic Quartz, *Journal Of Crystal Growth* **1981**, vol.54,PP. 394-398.
- [38] B. Zoubida in Synthèse de collecteurs de type 1, 3, 5-TRI (Substitues), 1, 3, 5-Triazacyclohexanes et étude de leur adsorption sur le quartz, Vol. Thèse de majester, Université d'Oum Bouaghi, P 21, 22, 23, 24.
- [39] L. SALMI in Etude de l'effet de l'Ethyl Di-amine Tetra Acitique (EDTA) sur l'adsorption de xanthate KEX sur les sulfures, Vol. Thèse de Doctorat , Université de Mohamed Khider–Biskra,**2021**.
- [40] A. BENAICHA in Synthèse et propriétés des oxydes LaFe1- $\text{XCuXO}_3$ , Vol. Université Mohamed Khider-Biskra, **2018**.
- [41] A. F. Armington, Recent advances in the growth of high quality quartz, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **1991**, 21, 97-111.
- [42] M. Onfray, P. Mylona and J. Watez, L'imagerie 3D: de nouvelles perspectives en géoarchéologie, *Les nouvelles de l'archéologie* **2020**,pp.75-78.

[43] J. Noiray, H. Lanteri, R. Bindi, J. Borgnino and F. Martin, Étude et réalisation d'une microbalance à quartz vibrant-comparaison avec des méthodes de mesures optiques et mécaniques, *Thin Solid Films* **1975**, vol.26, pp.293-303.

[42] A. Zarka, L. Lin and M. Buisson, Influence de la localisation sectorielle du germe sur la qualité cristalline de quartz de synthèse, *Journal of Crystal Growth* **1981**, vol.54, pp.394-398.

[44] A. Zarka, L. Lin and M. Sauvage, Etude des variations locales d'espacement et d'orientation des plans réticulaires dans des quartz de synthèse, *Journal of Crystal Growth* **1983**, vol. 62, pp.409-424.

[45] A. Zarka and L. Lin, Study of local variations in spacing and orientation in a Z-cut plate of a synthetic quartz crystal by X-ray topography, *Journal of Crystal Growth* **1983**, vol. 61, pp. 397-405.

## **Chapitre II :**

[1] C. Bruce, Un savoir solidaire Nord/Sud: le projet Louisiane et le défi de l'engagement, *Recherches sociographiques* **2018**, vol.59, pp.243-266.

[2] E. Pardo and F. Ariel in Propriétés techno-fonctionnelles des fractions produites par bioraffinerie, Vol, These de doctorat, Université de Bordeaux, **2020**.

[3] R. Gervy and P. SPIEP, Man's phosphorus requirements and their effects on the environment

, *Effects of Intensive Fertilizer Use on the Human Environment: Report of the Consultation Convened at Rome 20-25 February 1972* ,**1978**, pp.126.

[4] B. Dumons, Histoire, Lugny ou le «mariage à l'essai». Une expérience pastorale dans l'Église catholique en France (1970-1980 1), *economie societe* **2021**, vol.40, pp.128-141.

[5] A. Bouras in Possibilité d'enrichissement du phosphate noir de Djebel-Onk, Vol. These de doctorat, Université de Tebessa , **2022**.

[6] S. Bertheleme, Acide phosphorique Guide d'intervention chimique. Octobre, Saint Thonan, vol, **2008**.

[7] Y. Ennaciri, M. Bettach, A. Cherrat, I. Zdah and H. El Alaoui-Belghiti, Synthèse bibliographique: étude des propriétés physico-chimiques du phosphogypse Marocain, *Matériaux & Techniques* **2020**, vol.108, pp.207.

- [8]D. Alby in Matériaux innovants pour la rétention sélective de césium et de strontium à partir de solutions aqueuses multi-composants: synthèse, optimisation et évaluation des performances, Vol , These de doctorat, Universite de Montpellier, **2017**.
- [9] Y. Berthéléme-Cariou, Résistants et maquisards dans le Finistère: témoignages, Keltia Graphic, **2008**.
- [10] T. TAHRI in Caracterisation Et Valorisation Du Mineral De Phosphate De BLED EL-HADBA POUR LA Fabrication De Lacide ' Phosphorique, Vol. These de doctorat, Universite de Tebessa , **2019**.
- [11]H. Rabia in Réduction des impuretés contenues dans les phosphates de Djebel Onk-cas de MgO, Vol. these doctorat, Universite de TEBESSA ,**2021**.
- [12]A. CHAABOUNI, C. CHTARA, A. NZIHOU and H. EL FEKI, Study the Nature and the Effects of the Impurities of Phosphate Rock in the Plants of Production of Phosphoric Acid,Journal of Advances in Chemistry **2014**,vol. 7.
- [13]F. Pereira in Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits, Vol. These de doctorat.Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, **2003**.
- [14]A. BENOUMESSAD in Choix et argumentation d'une méthode de traitement des rejets de phosphate de Djebel Onk-Bir el Ater-Tebessa, Vol. . These de doctorat, Universite de Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie. Amar Laskri. Annaba, **2019**.
- [15]U. Ryszko, P. Rusek and D. Kołodyńska, Quality of Phosphate Rocks from Various Deposits Used in Wet Phosphoric Acid and P-Fertilizer Production, Materials **2023**, vol.16, pp.793.
- [16] a) D. Daligand, Inter: art actuel **2002**, 55-55; b) I. Benmerabet, R. Benrabaa, A. Fares, N. Fodil Cherif, P. A. Rubbens and P. Roussel, Deep Characterizations and Rietveld Refinement of Natural Phosphate Mining from Kef Esnoun, Algeria,ChemistrySelect **2022**, vol.7,pp.e202203543.
- [17]M. Ziyad, M. Khaddor and M. Halim, Non-isothermal retorting of rock phosphate containing organic matter,Fuel **1993**,vol . 72, pp.655-660.
- [18]J. Pan in Effet de la température et de l'agitation sur les propriétés rhéologiques des bétons fluides à rhéologie adaptée, Vol. These de doctorat, Universite de Artois, **2015**.

- [19] S. Mangin, A. Astesan, P. Andrieux, J. COLOMBEL, B. Bivert, R. Dron, M. Raverdy, M. SCHAZFFNER, A. Quibel and J. Vautrain, Le phosphogypse-utilisation d'un sous-produit industriel en technique routiere, BULL LIAISON LAB PONTS CHAUSS **1978**.
- [20] M. A. Hassanain and R. E. Loov, Cost optimization of concrete bridge infrastructure, Canadian Journal of Civil Engineering **2003**, vol.30,pp. 841-849.
- [21] M. Cyr, J.-E. Aubert, B. Husson and P. Clastres, Management of mineral wastes in cement-based materials, Revue européenne de génie civil **2006**,vol. 10,pp. 323-337.
- [22] P. Meerts, Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: a literature review, Annals of Forest Science**2002**, vol.59, pp.713-722.
- [23] F. Ouhsaine in Phosphamétallapropènes–P= C (X)-E (X')< et phosphamétallaallènes–P= C= E<(E= Si, Ge), Vol. These de doctorat, Universite de Paul Sabatier-Toulouse III, **2009**.
- [24] M. Barley, J. Y. Becker, G. Domazetis, D. Dolphin and B. R. James, Synthesis and redox chemistry of octaethylporphyrin complexes of ruthenium (II) and ruthenium (III),Canadian journal of chemistry **1983**,Vol. 61, pp.2389-2396.
- [25] A. Mellah, S. Chegrouche and L. Setti, Prétraitement de l'acide phosphorique industriel par les terres filtrantes algériennes (Pretreatment of industrial phosphoric acid by Algerian filter aids), International journal of mineral processing **1994**,vol. 41, pp.295-303.

## **Partie experimental**

### **Chapitre I:**

- [1] M. B. Smith, March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure, John Wiley & Sons, 2020.
- [2] D. E. Hinton, P. C. Baumann, G. R. Gardner, W. E. Hawkins, J. D. Hendricks, R. A. Murchelano and M. S. Okihiro in Histopathology biomarkers,CRC Press 2018, pp. 155-210.
- [3] L. Villar, Ó. Martínez-Rico, A. Asla, Á. Domínguez and B. González, Testing thymol-based DES for the elimination of 11 textile dyes from water, Separations 2022, vol .9, pp. 442.
- [4] J. Troisi, S. M. Richards, G. Scala and A. Landolfi in Approaches in untargeted metabolomics, Elsevier, 2022, pp. 237-262.

- [5] K. G. Andrews and K. E. Christensen, Access to Amide-Linked Organic Cages by in situ Trapping of Metastable Imine Assemblies: Solution Phase Bisamine Recognition, *Chemistry–A European Journal* 2023, vol. 29, pp. e202300063.
- [6] S. Takahashi, A. Ishii and N. Nakata, Interconversion between a silimine and an aminosilylene supported by an iminophosphonamide ligand, *Chemical Communications* 2021, vol. 57, pp. 3203-3206.
- [7] M. Faisal in *Microwave-assisted Grignard reactions*, Elsevier, 2021, pp. 489-509.
- [8] H. Singh, adiation preservation of low nitrite bacon, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 1988, vol. 31, p. 165-179.
- [9] K. Waibel, R. Nickisch, N. Möhl, R. Seim and M. Meier, A more sustainable and highly practicable synthesis of aliphatic isocyanides, *Green chemistry* 2020, vol. 22, p. 933-941.
- [10] N. Mans-Kemp, S. Viviers and S. Collins, Exploring the causes and consequences of director overboardedness in an emerging market, *International Journal of Disclosure and Governance* 2018, vol. 115, pp. 210-220.
- [11] P. Orłowski, *Techniques modernes de protection contre la corrosion*, *La Pratique des Industries Mécaniques* 1964, vol. 47, pp. 57-62.
- [12] N. BEZZI, D. MERABET and J.-Y. PIVAN, Etude comparative des minerais de phosphate: noir (Djemi-Djema) et beige (Kef es Sennoun)-Djebel onk (algérie), *Les Techniques de l'industrie minérale* 2003, pp. 56-68.
- [13] N. Bezzi, T. Aifa, S. Hamoudi and D. Merabet, Trace elements of Kef Es Sennoun natural Phosphate (Djebel Onk, Algeria) and how they affect the various Mineralurgic modes of treatment, *Procedia Engineering* 2012, vol. 42, pp. 1915-1927.
- [14] N. Abbes, E. Bilal, L. Hermann, G. Steiner and N. Haneklaus, Thermal beneficiation of Sra Ouertane (Tunisia) low-grade phosphate rock, *Minerals* 2020, vol. 10, pp. 937.
- [15] N. El Assel, A. Kchikach, C. Durllet, N. AlFedy, K. El Hariri, M. Charroud, M. Jaffal, E. Jourani and M. Amaghazaz, Mise en évidence d'un Sénonien gypseux sous la série phosphatée du bassin des Ouled Abdoun: Un nouveau point de départ pour l'origine des zones dérangées dans les mines à ciel ouvert de Khouribga, *Maroc Estudios Geológicos* 2013, vol. 69, pp. 47-70.

- [16] E. Rudnik, G. Włoch and L. Szatan, Comparative studies on acid leaching of zinc waste materials, *Metallurgical Research & Technology* 2018, vol.115, pp.110.
- [17] M. Zurairah, E. S. Saragih and M. Misdawati, Comparison Of Thermo Gravimetric Characterization Of Active Carbon Analyzer Rice Husk With Rice Husk Implementation, *Jurnal Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam LLDikti Wilayah 1 (JUMPA)* 2021, vol. 1, pp. 64-68.
- [18] H. Yang, T. Yang, D. Gong, X. Li, G. Sun and P. Guo, A trinity fingerprint evaluation system of traditional Chinese medicine, *Journal of Chromatography A* 2022, vol.1673, pp.463118.
- [19] V. Gupta and J. Anandkumar in *Membrane Processes, An Overview of Photocatalytic Membrane Degradation Development*, CRC Press, 2023, pp. 199-211.
- [20] S. Misra and S. Korczak,  $Mn^{2+}$  EPR study of the phase transition in langbeinite  $Cd_2(NH_4)_2(SO_4)_3$ , *Journal of Physics C: Solid State Physics* 1986, vol.19, pp.4353.
- [21] A. Gokaltun, M. L. Yarmush, A. Asatekin and O. B. Usta Recent advances in nonbiofouling PDMS surface modification strategies applicable to microfluidic technology, *Technology* 2017, vol. 5, pp. 1-12.
- [22] Z. Hamadi, R. Chaid, M. Kebir, S. Amirou, H. Essawy and A. Pizzi, Adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions using Algerian pinus halepensis tannin foam, 2020, vol.44, pp.425-435.
- [23] L. O. BLE, G. S. DEGNY, A. DOUAMPO and T. D. SORO, Qualité physico-chimique des eaux d'adduction publique issues d'une station de traitement d'Abidjan (cas de la station zone Nord d'Adjamé), *Afrique SCIENCE* 2021, vol.18, pp. 81-93.
- [24] M. Cheylan, V. Rivière and A. Évaluation d'une méthode de suivi à long terme du gecko *Euleptes europaea* sur l'île du Grand Rouveau (archipel des Embiez, Var, France), *Cheylan, Revue d'Ecologie, Terre et Vie* 2018, vol. 73, pp.526-536.
- [25] Z. Ouzerbane, S. Loulida, M. Boughalem, A. E. Hmaidi, A. Essahlaoui and A. Najine, Application of GIS for assessing the vulnerability of aquifers to pollution in the coastal zone of Essaouira, Morocco, *Environmental Monitoring and Assessment* 2022, vol. 194, pp.1-18.
- [26] J. Choubert, M. Pomies, H. Budzinski, M. Esperanza, K. Le Menach, N. Noyon, C. Crétollier, L. Dherret, C. Miege and M. Coquery, Could we improve the removal of

micropollutants of urban wastewater with existing activated sludge process?, *Techniques Sciences Méthodes* 2015, vol.3, pp.32-50.

[27] E. Futier, M. Garot, T. Godet, M. Biais, D. Verzilli, A. Ouattara, O. Huet, T. Lescot, G. Lebuffe and A. Dewitte, Effect of hydroxyethyl starch vs saline for volume replacement therapy on death or postoperative complications among high-risk patients undergoing major abdominal surgery: the FLASH randomized clinical trial, *Jama* 2020, vol. 323, pp. 225-236.

[28] M. O. Chamekh, S. Sebbahi, M. Taibi, A. Boukhari and J. Aride, Etude thermogravimétrique et cinétique de réduction du phosphogypse marocain en présence de charbon, *Proceeding of the JIC2019-2020*, vol.2, pp. 22-29.

[29] B. Remini, A new management approach of dams siltation, *Larhyss Journal* 2017, vol.31, pp 51-81.

[30] H. Oubehar, A. Selmani, A. Ed-Dahhak, A. Lachhab, M. E. H. Archidi and B. Bouchikhi, Advances in Science, ANFIS-based climate controller for computerized greenhouse system, *Technology and Engineering Systems Journal* 2020, vol. 5, pp.08-12.

[31] F. Rafiq, M. Techetach, Y. Boundir, H. Achtak, B. Mandri, A. Benhamdoun, O. Cherifil and A. Dahbi, First vertical exploration of organ metallic contamination of sediment at the fishing port of safi (west of morocco), *Moroccan Journal of Chemistry* 2022, vol.10, pp. 10-11

[32] I. Aarab, M. Derqaoui, A. Abidi, A. Yaacoubi, K. El Amari, A. Etahiri and A. Baçaoui, Application of remote-sensing techniques in geological and structural mapping of Atalla Shear Zone and Environs, Central Eastern Desert, Egypt, *Arabian Journal of Geosciences* 2020, vol.13, pp. 1-11.

[33] P. Gravereau in *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Sciences Chimiques, 2011.

[34] K. L. Flint, J. G. Collins, S. J. Bradley, T. A. Smith, C. J. Sumby and F. R. Keene, Synthesis and characterisation of helicate and mesocate forms of a double-stranded diruthenium (II) complex of a di (terpyridine) ligand, *Australian Journal of Chemistry* 2019, vol.72, pp. 762-768.

[35] F. Perros and M. Humbert, Implication de l'immunité innée au-delà de la réponse à l'infection—Rôle de l'inflammation dans l'hypertension artérielle pulmonaire: chimiokines et remodelage vasculaire, *Scleroderma lung disease, Réanimation* 2011, vol.20, pp.358-367.

- [36] K. K. BOUGHZALA, Etude des propriétés physico-chimiques du phosphate naturel du gisement d'Oum, El Khecheb: traitement et valorisations des co-produits de ce procédé, *RHAZES: Green and Applied Chemistry* 2021, vol.11, pp.179-202.
- [37] O. F. H. Cobos, C. M. M. Tellez and C. R. Montes, Efecto del precalentamiento y la severidad de temple sobre la resistencia Al desgaste adhesivo del acero austenítico al manganeso, *Dyna* 2010, vol.77, pp.76-87.
- [38] S. Wesselmecking, M. Haupt, Y. Ma, W. Song, G. Hirt and W. Bleck, Mechanism-controlled thermomechanical treatment of high manganese steels, *Materials Science and Engineering: A* 2021, vol. 828, pp. 142056.
- [39] I. Habib, M.-Y. I. Mohamed and M. Khan, Current state of Salmonella, Campylobacter and Listeria in the food chain across the Arab countries: A descriptive review *Foods* 2021, vol.10, pp. 2369.
- [40] M. Qin, M. Xu, L. Niu, Y. Cheng, X. Niu, J. Kong, X. Zhang, Y. Wei and D. Huang, Multifunctional modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for diagnosis and treatment of diseases: A review, *Frontiers of Materials Science* 2021, vol.15, pp.36-53.
- [41] A. Kosmalska and A. Masek, Thermal Analysis Methods in Characterization of Polymer Additives, *Thermal Analysis of Polymeric Materials: Methods and Developments* 2022, vol. 2, pp. 457-483.
- [42] D. Bazin, M. Rabant, J. Mathurin, M. Petay, A. Deniset-Besseau, A. Dazzi, Y. Su, E. P. Hessou, F. Tielens and F. Borondics, Cystinuria and cystinosis are usually related to L-cystine: is this really the case for cystinosis? A physicochemical investigation at micrometre and nanometre scale, *Comptes Rendus. Chimie* 2022, vol. 25, pp. 489-502.
- [43] G. Schajer, M. Prime and P. Withers, Why Is It So Challenging to Measure Residual Stresses?, *Experimental Mechanics* 2022, vol.62, pp. 1521-1530.
- [44] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez and R. Gauvin, CASINO V2. 42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users, *Scanning: The Journal of Scanning Microscopies* 2007, vol.29, pp.92-101.
- [45] G. L. Burton, S. Wright, A. Stokes, D. R. Diercks, A. Clarke and B. P. Gorman, Orientation mapping with Kikuchi patterns generated from a focused STEM probe and indexing with commercially available EDAX software, *Ultramicroscopy* 2020, vol.209, pp.112882.

[46] J. Renault, Exercices d'optique et de physique ondulatoire: 68 exercices classés avec rappels de cours et solutions, Dunod, 1986.

[47] P. Török and F.-J. Kao, Optical imaging and microscopy: techniques and advanced systems, Springer, 2007.

[48] J. Pawley, Handbook of biological confocal microscopy, Springer Science & Business Media, 2006.

[49] J. W. Goodman, Introduction to Fourier optics, Roberts and Company publishers, 2005.

## **Chapitre II:**

[1] T. P. Lubisi, W. Nheta and F. Ntuli, Optimization of reverse cationic flotation of low-grade iron oxide from fluorspar tails using Taguchi method, Arabian Journal for Science and Engineering **2018**, Vol. 43, pp.2403-2412. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2703-z>.

[2] A. Francis and M. A. Rahman, The environmental sustainability of calcined calcium phosphates production from the milling of eggshell wastes and phosphoric acid, Journal of cleaner production **2016**, Vol.137, pp. 1432-1438.

[3] B. Bijsterbosch, Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants, Journal of Colloid and Interface Science **1974**, Vol.47, pp.186-198. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90092-7).

[4] J. Kou, D. Tao and G. Xu, A study of adsorption of dodecylamine on quartz surface using quartz crystal microbalance with dissipation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **2010**, Vol. 368, pp. 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.017>.

[5] I. Chernyshova, K. H. Rao, A. Vidyadhar and A. Shchukarev, Mechanism of adsorption of long-chain alkylamines on silicates. A spectroscopic study. 1. Quartz, Langmuir **2000**, Vol.16, pp.8071-8084. <https://doi.org/10.1021/la000254y>.

[6] X. Wang and J. D. Miller, Dodecyl amine adsorption at different interfaces during bubble attachment/detachment at a silica surface, Physicochemical Problems of Mineral Processing **2018**, Vol. 54, pp. 81--88. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.086>.

- [7] A. Ozkan, H. Ucbeyiay and S. Duzyol, Comparison of stages in oil agglomeration process of quartz with sodium oleate in the presence of Ca (II) and Mg (II) ions, *Journal of colloid and interface science* **2009**, Vol. 329, pp. 81-88. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. jcis. 2008. 09. 073](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.073).
- [8] X. Wang, W. Liu, H. Duan, B. Wang, C. Han and D. Wei, The adsorption mechanism of calcium ion on quartz (101) surface: A DFT study, *Powder Technology* **2018**, Vol. 329, pp.158-166. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. powtec. 2018.01. 086](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.086).
- [9] I. V. Chernyshova and K. H. Rao, A new approach to the IR spectroscopic study of molecular orientation and packing in adsorbed monolayers. Orientation and packing of long-chain primary amines and alcohols on quartz, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, Vol.105, pp. 810-820. [https:// doi. org/ 10. 1021/ jp002 427y](https://doi.org/10.1021/jp002427y).
- [10] Y. Li and H. Ishida, Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: hexadecylamine in the silicate galleries, *Langmuir* **2003**, Vol. 19, pp.2479-2484. [https:// doi. org/ 10.1021/ la026 481c](https://doi.org/10.1021/la026481c).
- [11] R. M. F. Lima, P. R. G. Brandão and A. E. C. Peres, The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores, *Minerals Engineering* **2005**, Vol. 18, pp. 267-273. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. mineng. 2004. 10. 016](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.016).
- [12] M. Zhong and M. Jang, Light absorption coefficient measurement of SOA using a UV-Visible spectrometer connected with an integrating sphere, *Atmospheric environment* **2011**, Vol. 45, pp.4263-4271. [https:// doi. org/ 10.1016/j. atmos env. 2011. 04. 082](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.082).
- [13] J. Zhang, R.-H. Yoon and J. C. Eriksson, AFM surface force measurements conducted with silica in CnTACl solutions: Effect of chain length on hydrophobic force, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, Vol.300, pp. 335-345. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. colsu rfa. 2007. 01. 048](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.01.048)
- [14] P. Fenelon, A. Parfenoff, Ch. Pomerol et J. Tourenq. Les minéraux en grains, méthodes d'étude et de détermination, *Norois* **1971**, Vol.70, pp. 348-350.
- [15] X. Wang, J. Liu, H. Du and J. Miller, States of adsorbed dodecyl amine and water at a silica surface as revealed by vibrational spectroscopy, *Langmuir* **2010**, Vol. 26, pp.3407-3414. [https:// doi. org/10. 1021/ la903 1943](https://doi.org/10.1021/la9031943).
- [16] S. Kouachi, M. Bouhenguel, A. Amirech and A. Bouchemma, Yoon-Luttrell collision and attachment models analysis in flotation and their application on general flotation kinetic

model Desalination **2010**, Vol. 264, pp. 228-235. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. desal. 2010.06. 057](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.057).

[17] S. S. Rath, H. Sahoo, B. Das and B. K. Mishra, Density functional calculations of amines on the (1 0 1) face of quartz, Minerals Engineering **2014**, Vol.69, pp.57-64. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. mineng. 2014. 07. 007](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.07.007)

[18] R. Smith and J. L SCOTT, Mechanisms of dodecylamine flotation of quartz, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review **1990**, Vol7, pp. 81-94. [https:// doi.org/ 10. 1080/ 08827 50900 89526 67](https://doi.org/10.1080/08827509008952667).

[19] Z. Zhu, W. Yin, D. Wang, H. Sun, K. Chen and B. Yang, The role of surface roughness in the wettability and floatability of quartz particles, Applied Surface Science **2020**, Vol.527, pp. 146799. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. apsusc. 2020. 146799](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146799) .

# *Résumé*

## **Prospects for valorizing phosphate mineral resources in the Tebessa region**

### **Abstract**

Reverse flotation is the utmost renowned approach for the treatment of phosphate ore containing quartz gangue minerals. Quartz is considered as an impurity in many ores, hence its removal can solve a lot of quartz supply problems in various fields. The current investigation concentrated mainly on the study of the adsorption of tetradecylamine on quartz and its application in reverse flotation process in order to remove quartz from phosphate ore. The adsorption characteristics of tetradecylamine on quartz surface was investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Visible and Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) analyses. The spectroscopic data were correlated with adsorption and flotation results. UV-Visible analysis was applied on a clear supernatant solution attained after solid-liquid separation at the end of adsorption, while FTIR and SEM-EDS were implemented to the dried adsorbent quartz. Moreover, in order to collate enough data on carbonate fluorapatite thermal stability with respect to chemical composition and structural parameters, the carbonate fluorapatite ore was subjected to a detailed. The results indicate that the state of adsorbed tetradecylamine at quartz surface varies significantly at weak pH values. The Adsorption was found to be prominent within a pH range of 8-8.5. The qualitative adsorption results were validated by quantitative analysis on quartz. The findings revealed better correlations with quartz and fluorapatite flotation tests. The overall results proved that Tetradecylamine is an efficient quartz collector with resilient performance.

Key words: Phosphate, Quartz, Collector, Flotation, Adsorption, IR, UV\_VISIBLE, SEM-EDS and DRX.

## Perspectives de valorisation des ressources minérales phosphatées de la région de Tébessa

### Résumé

La flottation inverse est l'approche la plus répandue pour le traitement du minerai de phosphate contenant des minéraux de gangue de quartz. Le quartz est considéré comme une impureté dans de nombreux minerais, et son élimination peut donc résoudre de nombreux problèmes d'approvisionnement en quartz dans divers domaines. La présente étude se concentre principalement sur l'adsorption de la tétradécylamine sur le quartz et son application dans le processus de flottation inverse afin d'éliminer le quartz du minerai de phosphate. Les caractéristiques d'adsorption de la tétradécylamine sur la surface du quartz ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), UV-Visible et de la microscopie électronique à balayage/spectroscopie à dispersion d'énergie (SEM-EDS). Les données spectroscopiques ont été mises en corrélation avec les résultats de l'adsorption et de la flottation. L'analyse UV-Visible a été appliquée à un surnageant clair obtenu après la séparation solide-liquide à la fin de l'adsorption, tandis que les analyses FTIR et SEM-EDS ont été effectuées sur le quartz adsorbant séché. En outre, afin de rassembler suffisamment de données sur la stabilité thermique de la fluorapatite carbonatée en ce qui concerne la composition chimique et les paramètres structurels, le minerai de fluorapatite carbonatée a été soumis à une analyse détaillée. Les résultats indiquent que l'état de la tétradécylamine adsorbée à la surface du quartz varie de manière significative à des valeurs de pH faibles. L'adsorption s'est avérée importante dans une plage de pH comprise entre 8 et 8,5. Les résultats qualitatifs de l'adsorption ont été validés par une analyse quantitative sur le quartz. Les résultats ont révélé de meilleures corrélations avec les tests de flottation du quartz et de la fluorapatite. Les résultats globaux ont prouvé que la tétradécylamine est un efficient collecteur de quartz avec une haute performance.

Mots clés : Phosphate, Quartz, Collecteur, Flottation, Adsorption, IR, UV\_VISIBLE, SEM-EDS et DRX.

## آفاق تـثمين الموارد المعدنية للفوسفات بمنطقة تبسة

ملخص

لتعويم العكسي هو الأسلوب الأكثر شيوعاً لمعالجة خام الفوسفات المحتوي على معادن شوائب الكوارتز. يعتبر الكوارتز شوائب في العديد من الخامات، وبالتالي فإن إزالته يمكن أن تحل العديد من مشاكل إمدادات الكوارتز في مختلف المجالات. تركز الدراسة الحالية بشكل رئيسي على امتزاز رباعي ديسيلامين على الكوارتز وتطبيقه في عملية التعويم العكسي لإزالة الكوارتز من خام الفوسفات. تمت دراسة خصائص امتزاز رباعي ديسيلامين على سطح الكوارتز باستخدام تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية والمجهر الإلكتروني الماسح/ التحليل الطيفي مشتت الطاقة (SEM-EDS). تم ربط البيانات الطيفية مع نتائج الامتزاز والتعويم. تم تطبيق تحليل الأشعة فوق البنفسجية المرئية على المادة الطافية الواضحة التي تم الحصول عليها بعد فصل المادة الصلبة عن السائل في نهاية الامتزاز، في حين تم إجراء تحليلات FTIR و SEM-EDS على الكوارتز الممتز المجفف. علاوة على ذلك، ومن أجل جمع بيانات كافية عن الثبات الحراري لكاربونات فلورباتيت فيما يتعلق بالتركيب الكيميائي والمعايير الهيكلية، تم إخضاع خام كاربونات فلورباتيت لتحليل مفصل. تشير النتائج إلى أن حالة رباعي ديسيلامين الممتص على سطح الكوارتز تختلف بشكل كبير عند قيم الرقم الهيدروجيني المنخفضة. وجد أن الامتزاز مهم في نطاق الأس الهيدروجيني بين 8 و 8.5. تم التحقق من صحة نتائج الامتزاز النوعي من خلال التحليل الكمي على الكوارتز. كشفت النتائج عن ارتباطات أفضل مع اختبارات تعويم الكوارتز والفلورباتيت. أثبتت النتائج الإجمالية أن رباعي ديسيلامين هو جامع كوارتز فعال ذو أداء عالي.

**الكلمات الرئيسية:** فوسفات ، كوارتز ، جامع ، تعويم ، امتزاز ، الأشعة تحت الحمراء ، مطيافية الأشعة المرئية و فوق لبنفسجية جهاز حيود الأشعة السينية .

