

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI - OUM EL BOUAGHI**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE**  
**DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE**

N°d'ordre :.....2012 /2013

## **Mémoire**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister en Chimie**

**Option : Chimie des Matériaux**

**Préparation et utilisation des acides gras pour l'étude  
de leur adsorption sur les minéraux rentrant dans la  
composition du minerai de phosphate Algérien**

Présenté par : CHELGHOUME TAREK

Soutenu le :

Jury :

Pr .Bouchemma Ahcene	Président	Université OEB
Pr. Bouhenguel Mustapha	Encadreur	Université OEB
Pr. Hafsi Said	Examineur	Université OEB
Pr. Malek Rassoul Y. Elhilo	Examineur	Université OEB
Pr. Yacine Rezgui	Examineur	Université OEB

# *DEDICACE*

*Je dédie ce modeste travail à ceux que je dois ma réussite, les deux de ma vie, mon très cher père et ma douce mère.*

*De même à mon frère et ma sœur ainsi que tous les amis surtout mahiedine, lazher, souhaïla, hayat, ahlem, ahlem*

# Remerciement

Je remercie Dieu tout puissant qui m'a donné le pouvoir, le courage et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail.

Je tiens à remercier chaleureusement mon encadreur Mr M. Bouhenguel pour ses valeureux conseils, pour le temps précieux qu'il m'a consacré, pour son encouragement durant l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce mémoire

Je tiens à remercier tout les enseignants de l'Université Larbi Ben MHIDI qui ont participé au cursus de ma formation.

Je tiens à remercier aussi tout l'équipe du Laboratoire de Chimie Appliqué Et Technologie des Matériaux

Je tiens à remercier aussi bien tout ceux qui mon aidé à compléter ce modeste travail de près ou de loin.

# Sommaire

Introduction .....	1
--------------------	---

## Chapitre I:

I-1 Acides gras .....	3
I-2-Saponification des acides gras.....	5
I-3-Acides carboxyliques .....	7
I-3-1-Définition .....	7
I-3-2-Isomérisation.....	7
I-3-3-Nomenclature .....	8
I-3-4-Etat naturel.....	8
I-3-5-Structure électronique des acides carboxyliques .....	8
I-3-6-Propriétés physiques des acides carboxyliques .....	9
I-3-6-1-Liaison hydrogène .....	9
I-3-7-Propriétés chimiques des acides carboxyliques.....	11
I-3-8-Sels d'acides carboxyliques (carboxylate) .....	11
I-3-9-Acidité des acides carboxyliques .....	12
I-3-10-Procédés d'obtention .....	13

## Chapitre II :

II-Généralités sur l'adsorption .....	15
II-1-Définition .....	15
II-2-Adsorbants .....	15
II-3-Les types d'adsorbants .....	15
II-4-Critères de sélection pour les adsorbants .....	15
II-5-Phénomènes d'adsorption .....	17
II-5-1-L'adsorption physique .....	17
II-5-2-L'adsorption chimique .....	17
II-5-3-Désorption .....	18
II-6-Rôle du pH .....	18
II-7- L'effet hydrophobe .....	19
II-8- Description du mécanisme d'adsorption .....	19
II-9- La tension de surface .....	19
II-9-1-Interface .....	20
II-9-2-Types d'interface .....	20
II-10-Théorie de flottation .....	20
II-10-1-Réactifs de flottation .....	22
II-10-1-1-Collecteurs .....	22
II-10-1-2-Les moussants .....	24
II-10-1-3-Les activateurs de dépressants .....	26

## Chapitre III :

III-Méthodes physiques et physico-chimiques utilisées .....	28
III-1-Spectroscopie infrarouge FTIR .....	28
III-2-Microscopie optique.....	28
III-3-Spectrophotométrie à gamme UV-visible .....	28
III-4-Caractérisation des minéraux étudiés.....	29
III-4-1-Caractérisation du quartz .....	29
III-4-1-1-Définition .....	29
III-4-1-2-Les phases de SiO <sub>2</sub> .....	29
III-4-1-3-Propriétés du quartz étudié .....	30
III-4-1-3-1-Propriétés physiques .....	30
III-4-1-3-2-Propriétés chimiques .....	31
III-4-1-3-2-1-Compositions chimiques de quartz .....	31
III-4-1-3-2-2-Solubilité du quartz. ....	32
III-4-1-4-Propriétés optiques .....	32
III-4-1-4-1-Observations en lumière .....	32
III-4-1-4-2-Autres caractères optiques .....	32
III-4-1-5-Caractères cristallographiques .....	32
III-4-1-6-Flottabilité du quartz .....	33
III-4-1-7-Fabrication du quartz monocristallin synthétique.....	33
III-4-1-8- Utilisations .....	34
III-4-2-Caractérisation des phosphates.....	34
III-4-2-1-Définition .....	35
III-4-2-2-Les sources de phosphates .....	35
III-4-2-3-Comparaison entre trois minéraux de groupe phosphates .....	35
III-4-2-4-Les applications .....	37
III-4-2-4-1-La biologie .....	37
III-4-2-4-2-L'écologie et l'hydraulique .....	37
III-4-2-4-3-L'alimentation .....	37
III-4-2-4-4- L'industrie .....	38
III-4-2-5-Etat actuel de classification des anions phosphoriques .....	38
III-4-2-6-Elimination des phosphates .....	38
III-4-3-Caractérisation de la calcite .....	39
III-4-3-1- Définition .....	39
III-4-3-2-Propriétés physico-chimiques et optiques .....	39
III-4-3-3-Structure cristalline du groupe calcite .....	40
III-4-3-3-1-La méthode des corrélations : application au cas de la calcite .....	40
III-4-3-4-Utilisation.....	41
III-4-4-Caractérisation de la dolomite .....	41
III-4-4-1-Caractères cristallographiques et physiques de la dolomite .....	41
III-4-4-2- Propriétés physico- chimiques .....	42
III-4-4-3-Propagation .....	42
III-4-4-4-Utilisation .....	42
III-4-4-5--Comparaison entre 4 minéraux du groupe carbonates .....	42

## Chapitre IV

IV-Caractérisation des minéraux utilisés par spectroscopie infrarouge .....	45
IV-1-Caractérisation du quartz naturel par spectroscopie infrarouge.....	45
IV-1-1-Caractérisation du quartz blanc étudié par spectroscopie infrarouge .....	45
IV-1-2-Caractérisation du quartz gris par spectroscopie infrarouge .....	47
IV-2-Caractérisation de la calcite par spectroscopie infrarouge .....	48
IV-3-Caractérisation des phosphates par spectroscopie infrarouge .....	50
IV-4-Caractérisation de l'huile de paraffine par spectroscopie infrarouge .....	51
IV-5- Caractérisations des acides gras utilisés par spectroscopie infrarouge .....	52
IV-5-1- La vibration d'élongation de la liaison O-H .....	52
IV-5-2-La vibration d'élongation de la liaison C=O .....	52
IV-5-3-Les vibrations d'élongation de la liaison C—O et de déformation angulaire de la liaison OH.....	52
IV-6-Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur les minéraux étudiés par spectroscopie infrarouge .....	53
IV-6-1-Détermination qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> sur la surface de quartz .....	54
IV-6-2-Détermination qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> sur la surface de calcite .....	55
IV-6-3-Détermination qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> sur la surface de phosphate .....	58
IV-7-Méthodes physico-chimiques de détermination quantitative de l'adsorption .....	59
IV-7-1-Méthodes de détermination de l'adsorption des acides gras fraction C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> .....	59
IV-8-Détermination quantitative .....	60
IV-8-1-Détermination quantitative de l'adsorption des acide gras fraction C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> sur la calcite et phosphate et le quartz .....	60
Conclusion	
Références	

## ***Résumé :***

Le présent travail consiste à préparer des acides gras fractions C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> à partir de l'huile de paraffine. Le produit de synthèse extrait est caractérisé par spectroscopie infrarouge, où il présente des pics caractéristiques des acides gras. Ces acides gras issus de l'huile de paraffine peuvent être utilisés en qualité de collecteurs de flottation. L'utilisation de ces collecteurs est conditionnée par une étude préalable de l'adsorption de ces derniers sur les surfaces des minéraux qui composent le minerai de phosphate. Cette étude a montré une nette adsorption des acides gras sur la calcite comparativement au quartz et phosphate, et cela est confirmé par spectroscopie infrarouge, spectrophotométrie UV-Visible. L'adsorption est réalisée en milieu faiblement acide à une concentration bien définie favorable à des examens spectroscopiques. Les formes d'adsorption montrent une nette sélectivité de séparation des minéraux étudiés. La caractérisation des minéraux étudiés est réalisée par spectroscopie infrarouge et microscopie optique.

**Mots clés :** Synthèse, acides gras, adsorption, minéraux, spectroscopie, microscopie

**Abstract:**

The present work is to prepare fatty acid fractions C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub> from paraffin oil. The synthesis product is characterized extract infrared spectroscopy, where it shows characteristic peaks of fatty acids. These from paraffin oil fatty acids can be used as flotation collectors. The use of these collectors is conditioned by a pre-study of the adsorption of the latter on the mineral surfaces which consist of phosphate ore. This study showed a significant adsorption of fatty acids on calcite compared to quartz and phosphate, and this is confirmed by infrared spectroscopy, UV-Visible spectrophotometry. The adsorption is conducted in a weakly acidic to a defined favorable spectroscopic examinations concentration medium. The adsorption forms show a clear separation selectivity studied minerals. The characterization is performed minerals studied by infrared spectroscopy and optical microscopy.

Keywords : Synthesis , fatty acids, adsorption , minerals, spectroscopy, microscopy

:

العمل الحالي هو إعداد الأحماض الدهنية ذات الكسور من عشر كربونات إلى ثمانية عشر كربون من زيت البرافين. المنتج المخبري المستخلص يفحص بالتحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء، حيث أنه يظهر إشارات تميز الأحماض الدهنية. هذه الأحماض الدهنية من زيت البرافين يمكن استخدامها مثل الجوامع في عملية الطفو. يشترط استخدام هذه الجوامع من قبل دراسة مسبقة للادمصاص على السطوح المعدنية التي تتألف من خام الفوسفات. وأظهرت هذه الدراسة الامتزاز الكبير للأحماض الدهنية على الكالسيوم مقارنة بالكوارتز والفوسفات، وهذا ما يؤكد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء فوق البنفسجية المرئية الطيفي . ويجري الامتزاز في وسط حمضي ضعيف مناسب و تركيز محدد للفحص الطيفي. أشكال الامتزاز تظهر فصل انتقائي واضح للمعادن المدروسة. يتم توصيف المعادن المدروسة بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والمجهر الضوئي.

الكلمات الرئيسية : الجوامع ، الأحماض الدهنية ، الامتزاز ، المعادن ، التحليل الطيفي، المجهر

## **Introduction :**

Les phosphates sédimentaires contiennent en outre les minerais de phosphate, divers minerais associés de gangue comme : Les argiles, la silice, minéraux carbonatés (principalement la calcite et la dolomite), matière organique, oxydes de fer telle que la pyrite. Pour concentrer ce type de minerais de phosphate il est nécessaire d'avoir recours à une combinaison de diverses unités de traitement, préparation mécanique (broyage, criblage, classification) ; les séparations magnétique et électrostatique ; flottation. Cependant, aucune de ces combinaisons n'était efficace pour enrichir les minerais calcaires en raison de la similitude étroite des propriétés physiques (densité, dimension particulière, forme de particules, etc.), aussi bien que les propriétés physico-chimiques interfaciales des minéraux carbonatés et de phosphate. Pendant les cinq dernières décennies des efforts ont été consacrés pour l'adoption de la flottation pour séparer les carbonates et les silicates des minerais de phosphate.

La flottation est une méthode de séparation des solides qui utilise les différences de propriétés des interfaces entre les solides. La séparation s'appuie sur un caractère hydrophobe, le plus souvent artificiellement conféré à une famille de particules par l'adsorption en surface de molécules hydrophobes (non mouillables par l'eau). Cette hydrophobicité est générée par l'introduction de réactifs spécifiques appelés collecteurs

Ce manuscrit passe en revue une partie du travail édité sur la séparation des carbonates des minerais de phosphate par flottation et présente les résultats de flottation des échantillons de minerai de phosphate différents en leurs propriétés physiques et composition minéralogique. Les résultats obtenus reflètent l'effet de la nature de minerai sur l'exécution de flottation et la consommation de réactifs.

Diverses méthodes pour concentrer ce type de minerais sont utilisées, mais n'ont pas trouvé succès pour améliorer la qualité des concentrés de phosphate obtenus, en raison de la similitude des propriétés physiques (densité, dimensions et formes des grains, etc).

# Chapitre I

**I-1-Acides gras:**

Les acides carboxyliques à longue chaîne ne constituent qu'une proportion de la fraction lipidique totale obtenue par extraction au moyen d'un solvant non polaire. La plupart des acides carboxyliques d'origine biologique se retrouvent sous la forme d'esters de glycérol, c'est-à-dire de triacylglycérols.

Les triacylglycérols se retrouvent dans les huiles végétales et les graisses animales et constituent les produit bien connus que sont l'huile d'arachide, l'huile de soya, l'huile de maïs, l'huile de tournesol, le beurre, le saindoux, et le suif. Les triacylglycérols liquides à température ambiante appartiennent à la catégorie des huiles, tandis que les **triacylglycérols** solides sont des graisses.

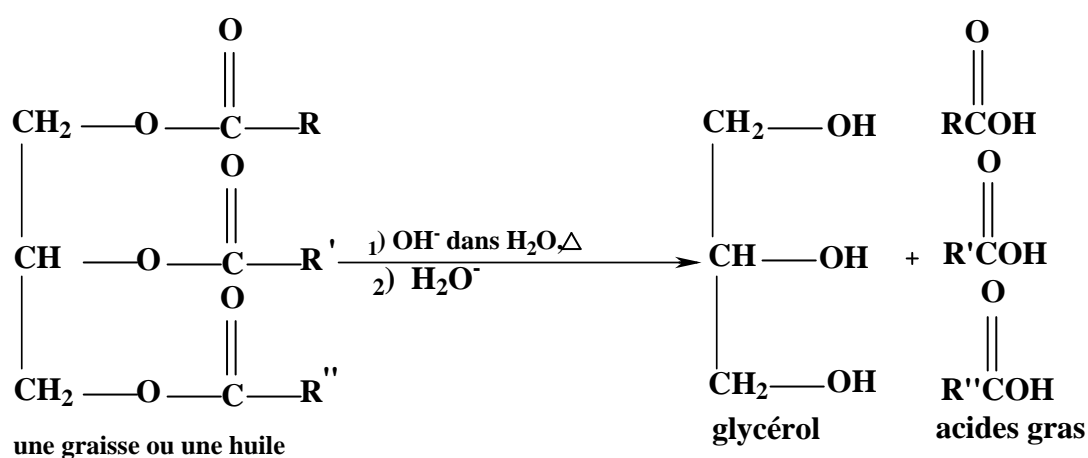


Schéma I-1 : Triacylglycérols [1].

La plupart des acides gras naturels possèdent des chaînes non ramifiées et, parce qu'ils sont synthétisés biologiquement à partir d'unités à deux carbones. Se caractérisent par la présence d'un nombre pair d'atomes de carbone. Certains des acides gras les plus répandus sont énumérés au tableau (I-1).

Tableau I-1 : acides gras courants [1]

Acides carboxyliques	PF (C°)
<b><u>Acides carboxyliques saturés</u></b>	
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CO<sub>2</sub>H</b> Acide myristique (acide tétradécanoïque)	<b>54</b>
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CO<sub>2</sub>H</b> Acide palmitique (acide hexadécanoïque)	<b>65</b>
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CO<sub>2</sub>H</b> Acide stéarique (acide octadécanoïque)	<b>70</b>

<b>Acides carboxyliques insaturés</b>	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ <p>Acide palmitoléique (acide cis-hexadéc-9-énoïque)</p>	<b>32</b>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ <p>Acide oléique (acide cis-octadéc-9-énoïque)</p>	<b>4</b>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ <p>Acide linoléique (acide cis-cis-octadéc-9,12-diénoïque)</p>	<b>-5</b>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ <p>Acide linoléique (acide cis-cis-cis-octadéca-9, 12,15-triénoïque)</p>	<b>-11</b>

Il est à noter que, dans les acides gras insaturés figurant au tableau (1-1), les doubles liaisons sont toutes cis. Un grand nombre d'acides gras naturels contiennent deux ou trois doubles liaisons. Les graisses et les huiles dont proviennent ces acides gras sont appelées graisses ou huiles polyinsaturées. La première liaison double d'un acide gras insaturé se trouve fréquemment entre C<sub>9</sub> et C<sub>10</sub>, et les autres commencent généralement à C<sub>12</sub> et à C<sub>15</sub> (comme dans les acides linoléiques et linoléique).

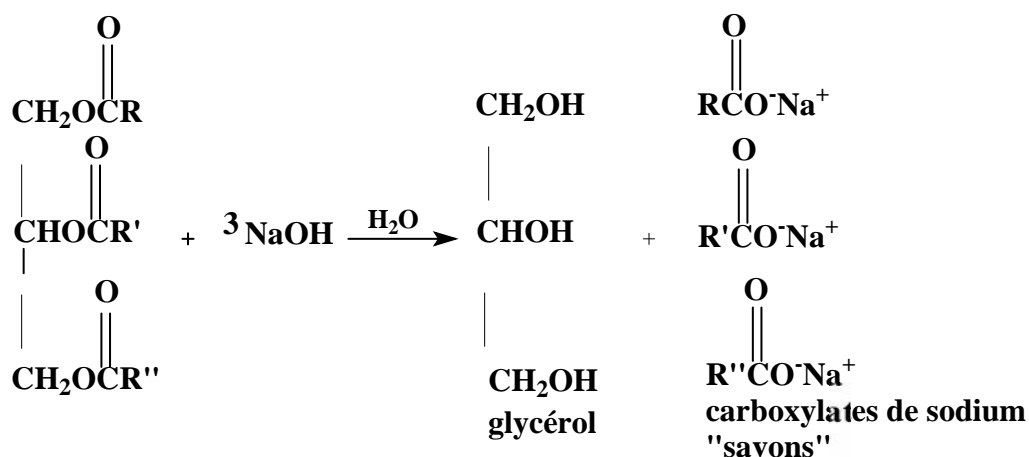
Les chaînes carbonées des acides gras saturés peuvent adopter un grand nombre de conformation, mais elles sont le plus souvent entièrement déployées, car cela réduit les répulsions stériques entre groupes méthylène adjacents. Les acides gras saturés s'empilent facilement pour former des cristaux et, parce que les forces de Van der Waals sont assez prononcées, ils possèdent un point de fusion relativement élevé. Le point de fusion augmente en

fonction de la masse moléculaire. La configuration cis des doubles liaisons dans un acide gras insaturé introduit dans la chaîne carbonée une courbure rigide qui entrave l'empilement cristallin et amoindrit les forces de Van Der Waals intermoléculaires. Par conséquent, le point de fusion des acides gras insaturés est plus bas.

Les données précédentes à propos des acides gras valent également pour les triacylglycérols. Ces derniers, constitués en grande partie d'acides gras saturés, ont un point de fusion élevé et se trouvent à l'état solide à température ambiante : ils constituent les graisses [1].

## I-2-Saponification des acides gras

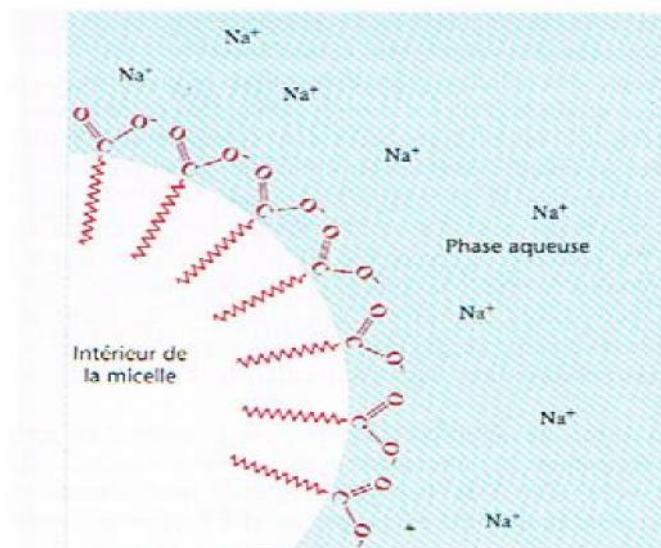
L'hydrolyse alcaline (c'est-à-dire la saponification) des triacylglycérols produit du glycérol et un mélange de sels d'acides carboxyliques à longue chaîne :



**Schéma I-2 : Saponification des triacylglycérols [1]**

Ces sels d'acides carboxyliques à longue chaîne sont des savons, et la réaction de saponification est la base du procédé de fabrication de la plupart des savons. Les graisses et les huiles sont amenées à ébullition dans une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à hydrolyse complète.

Les sels de sodium des acides carboxyliques à longue chaîne sont presque entièrement miscibles dans l'eau. Ils ne se dissolvent toutefois pas de la manière que l'on pourrait prévoir, c'est-à-dire sous forme d'ions individuels solvatés. Sauf en solution très diluée, les savons existent sous forme de micelles figure (I-1).



**Figure I-1 : partie d'une micelle de savon et son interface avec le milieu de dispersion polaire [1].**

Les micelles de savon sont habituellement des agrégats sphériques d'anions carboxylates dispersés dans l'ensemble de la phase aqueuse. Les anions carboxylates forment des amas regroupant des groupes carboxylates chargés négativement (et, par conséquent, polaires) à leur surface et des chaînes hydrocarbonées apolaires en leur centre. Les ions sodium sont répartis dans l'ensemble de la solution aqueuse sous forme d'ions solvatés individuels.

La formation de micelles explique que les savons se dissolvent dans l'eau. Les chaînes alkyle apolaires (et donc hydrophobes) du savon demeurent dans un environnement apolaire, soit à l'intérieur de la micelle. Les groupes carboxylates polaires (et donc hydrophiles) sont exposés à un environnement polaire dans la phase aqueuse. Puisque leur surface se caractérise par une charge négative, les micelles se repoussent et demeurent dispersées dans la phase aqueuse.

Les savons remplissent leur fonction de nettoyant un peu de la même façon. La plupart des particules de saleté sont recouvertes d'une couche d'huile ou de graisse. Les molécules d'eau ne parviennent pas à disperser ces particules grasses parce qu'elles sont incapables de traverser la couche d'huile et de séparer les particules les unes des autres ou de les détacher de la surface à laquelle elles adhèrent. Par contre, les solutions de savon sont capables de séparer les particules les unes des autres parce que leurs chaînes hydrocarbonées peuvent « se dissoudre » dans la couche huileuse figure (I-2). Les particules se repoussent alors mutuellement et se dispersent dans la phase aqueuse [1].

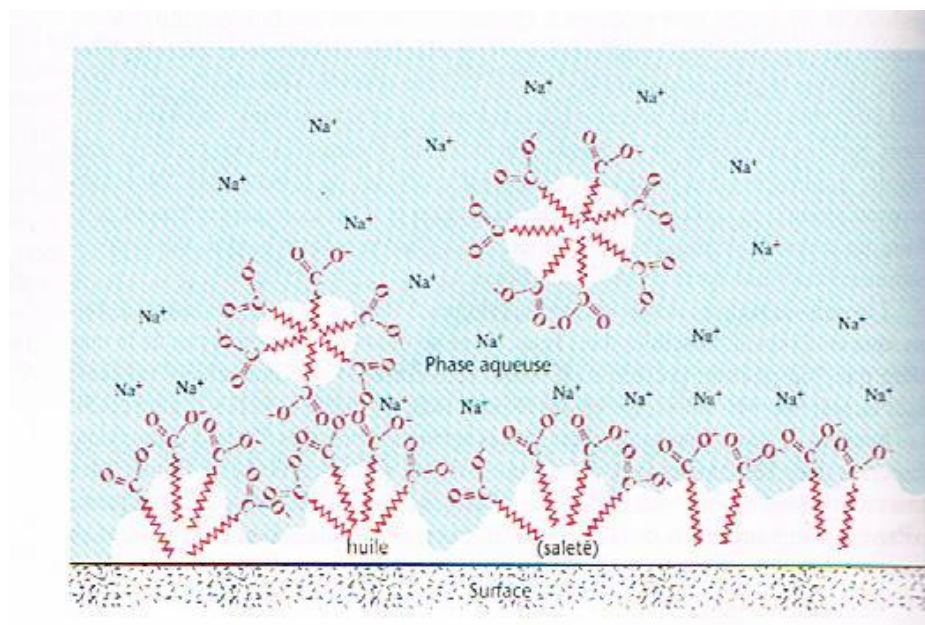


Figure I-2 : dispersion des particules de saleté recouvertes d'huile par un savon [1].

### I-3-Acides carboxyliques :

#### I-3-1-Définition :

Les acides carboxyliques forment une grande famille de composés organiques qui contiennent le groupe caractéristique appelé groupe carboxyle que l'on peut représenter de quatre façons :

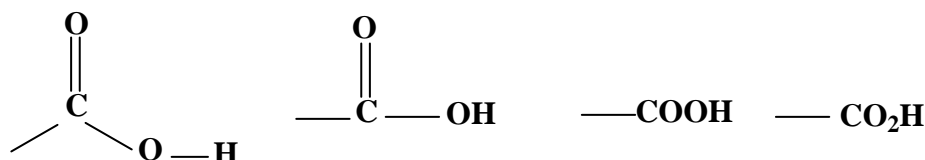


Schéma I-3 : Le groupe carboxyle [2]

Un groupe carboxyle peut être lié à n'importe quel composé aliphatique ou aromatique. Trois des quatre orbitales du carbone dans un groupement carboxylique sont hybridées approximativement  $sp^2$ , elles sont donc dans un même plan. Elles participent aux liaisons avec  $-R$ ,  $-OH$ , et l'oxygène du groupe carboxyle. L'orbitale  $p$  restante forme avec une orbitale  $p$  de l'oxygène du groupe carboxyle une liaison  $\pi$ . Il existe, par conséquent, deux distances  $C-O$  correspondant d'une part à  $C=O$ , d'autre part à  $C-OH$  [2].

#### I-3-2-Isomérisie

Les isomérisies portent sur la chaîne carbonée (forme de celle-ci, place des substituants, isomérisie *cis-trans*, isomérisie optique)

**I-3-3-Nomenclature :**

Le mot acide est suivi du nom du carbure correspondant avec le suffixe oïque ou la terminaison carboxylique [3].

Les acides carboxyliques ou R est un groupement alcoyle ou alcényle sont appelés acides gras, mais ce terme s'applique plus spécialement aux acides aliphatiques naturels à longue chaîne, saturés et insaturés, dont les esters constituent les graisses, les cires, les huiles animales et végétales. Les acides gras les plus abondants sont les acides palmitique, stéarique, oléique et linoléique. On les trouve à l'état de glycérides, qui sont des esters d'un triol, le glycérol.

$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{CO}_2\text{H}$	acide palmitique
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{CO}_2\text{H}$	acide stéarique
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2\text{H}$	acide oléique (cis)
$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2\text{H}$	acide linoléique

L'hydrolyse alcaline des graisses donne des sels d'acides gras, ceux de métaux alcalins étant utilisés comme savons.

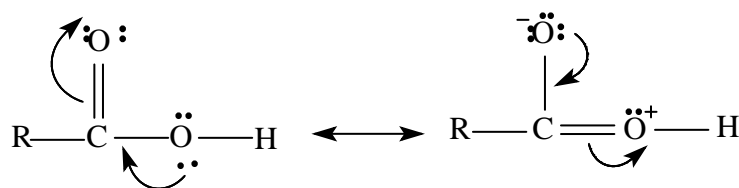
**I-3-4-Etat naturel**

Très répandus dans la nature, les acides existent :

- A l'état libre, formés au cours de diverses fermentations : acide acétique par fermentation de l'alcool ;
- A l'état estérifié : corps gras ou triesters du glycérol et acides à longue chaîne ( $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{18}$ ), acide et esters benzoïques de diverses résines végétales [3].

**I-3-5-Structure électroniques des acides carboxyliques :**

Le groupe carboxyle se compose d'un groupe carbonyle et d'un groupe hydroxyle attaché à l'atome de carbone. La description des orbitales du groupe carbonyle est identique à celle des aldéhydes et des cétones. La déficience électronique de l'atome de carbone du carbonyle est compensée, dans une certaine mesure, par la capacité de l'atome d'oxygène de l'hydroxyle à partager sa densité électronique avec l'atome de carbone, en utilisant ses électrons non liants (Schéma-I-3).



**Schéma I-3 : Structure limites de résonance d'un acide carboxylique [5].**

Un des effets de cette délocalisation est que le groupe carbonyle des acides carboxyliques n'est pas aussi pauvre en électrons que celui des aldéhydes et les cétones de subir une attaque nucléophile sur l'atome de carbone du carbonyle.

### I-3-6-Propriétés physiques des acides carboxyliques :

#### I-3-6-1-Liaison hydrogène :

Les propriétés physiques des acides carboxyliques mettent en évidence un important degré d'association par liaison hydrogène. Les acides donnent des liaisons hydrogène plus fortes que les alcools, leurs liaisons O—H étant beaucoup plus polarisées —O—H. De plus, les acides carboxyliques ont la possibilité de donner des liaisons hydrogène avec l'oxygène négatif du dipôle carbonyle, plutôt qu'avec l'oxygène d'un autre groupement hydroxyle. En effet, les acides carboxyliques, à l'état solide ou liquide, se présentent essentiellement sous la forme de dimère cyclique.

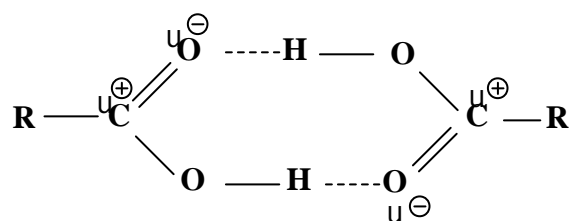


Schéma I-4 : Liaison hydrogène [4].

Ces structures dimères subsistent dans une certaine mesure à l'état gazeux et en solution diluée dans des solvants hydrocarbonés. Les points de fusion et d'ébullition des acides sont nettement plus élevés que des alcools et des chlorures ; ceci est attribué à la force de liaison hydrogène. Les différences de volatilité apparaissent de façon plus frappante au graphique suivant (I-4), où sont portées les températures d'ébullition en fonction de  $n$  pour les séries homologues  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-2\text{X}$  ou  $\text{X}=\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

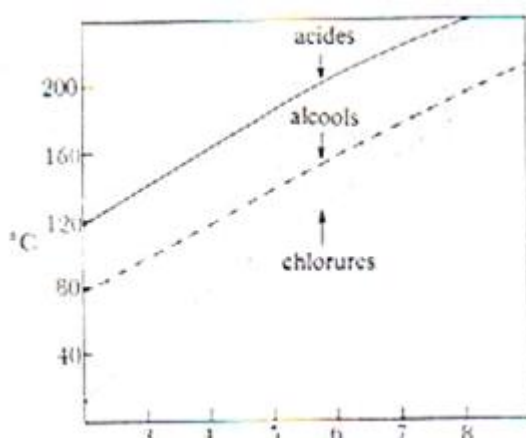
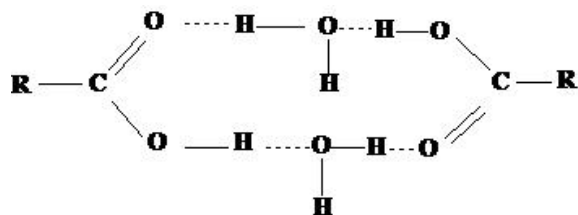


Figure I-3 : points d'ébullition des acides et des alcools et des chlorures [4].

La liaison hydrogène est également responsable de la très grande solubilité dans l'eau des acides aliphatiques simples tels que les acides formiques, acétiques, propionique et butyrique, les

molécules d'eau solvatant le groupement carbonyle par liaison hydrogène. Néanmoins, lorsque la taille du résidu hydrocarboné R augmente (tant par la longueur de sa chaîne que par son degré de ramification) la solubilité décroît rapidement.



**Schéma I-5 : Solvatation d'un acide carboxylique par liaison hydrogène.**

Les propriétés physiques de quelques acides carboxyliques caractéristiques sont rassemblées au tableau (I-2).

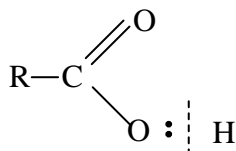
**Tableau I-2 : propriétés physiques de quelques acides carboxyliques saturés [1].**

structure	Nom systématique	Nom courant	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau (g/100ml H <sub>2</sub> O) ,25°C	pK <sub>a</sub>
HCO <sub>2</sub> H	Acide méthanoïque	Acide formique	8	100.5		3.75
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide éthanoïque	Acide acétique	16.6	118		4.76
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide propanoïque	Acide propionique	-21	141		4.87
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide butanoïque	Acide butyrique	-6	164		4.81
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide pentanoïque	Acide valérique	-34	187	4.97	4.82
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide hexanoïque	Acide caproïque	-3	205	1.08	4.84
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide octanoïque	Acide caprylique	16	239	0.07	4.89
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide décanoïque	Acide caprique	31	269	0.015	4.84
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide dodécanoïque	Acide laurique	44	179 <sup>18</sup>	0.006	5.30
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide tétradécanoïque	Acide myristique	59	200 <sup>20</sup>	0.002	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide hexadécanoïque	Acide palmitique	63	219 <sup>17</sup>	0.0007	6.46
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide octadécanoïque	Acide stéarique	70	383	0.0003	
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H	Acidechloroéthanoïque	Acide chloroacétique	63	189	Très soluble	2.86
CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide dichloroéthanoïque	Acide dichloroacétique	10.8	192	Très soluble	1.48
CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide trichloroéthanoïque	Acide trichloracétique	56.3	198	Très soluble	0.70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide benzoïque	Acide benzoïque	122	250	0.34	4.19
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide 4-méthylbenzoïque	Acide p-toluique	180	275	0.3	4.36

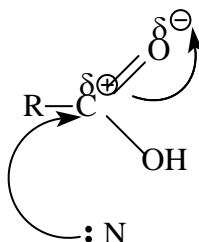
### I-3-7-Propriétés chimiques des acides carboxyliques

La plupart des réactions données par les acides carboxyliques peuvent se classer dans l'un des quatre groupes suivant :

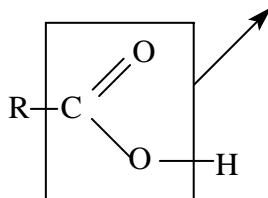
1. Réactions entraînant la rupture de la liaison O—H ; Dissociation, réactions de solvolyse.



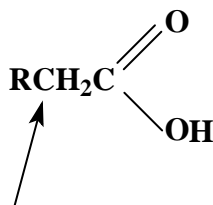
2. Réactions au niveau du carbone fonctionnel- dont la plupart impliquent l'attaque du carbone du carbonyle par un réactif nucléophile : N, suivie de la rupture de la liaison C—O : Estérification, formation de chlorures d'acides et réduction et par les hydrures.



3. Décarboxylation: Electrolyse selon la méthode Kolbe.



4. Réaction sur le carbone en  $\alpha$  : Réaction de Hell-Volhard-et réactions des acides carboxyliques  $\alpha$ -substitués [4].



### I-3-8-Sels d'acides carboxyliques (carboxylate) :

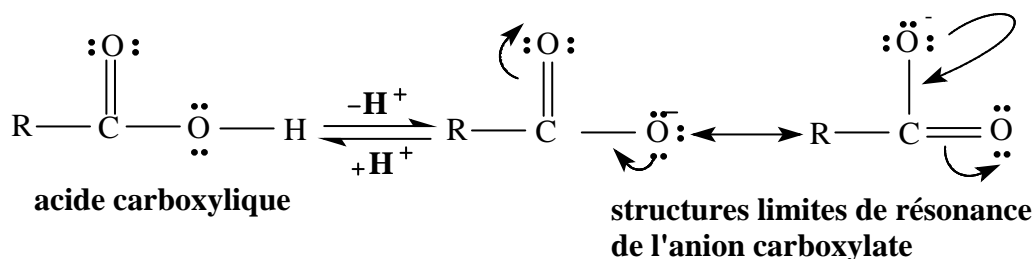
Pour désigner les sels des acides carboxyliques, on remplace simplement par *ate* le *ique* de leur nom, par exemple, on appelle éthanoate de sodium ou acétate de sodium le composé  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ .

Les sels de sodium et de potassium de la plupart des acides carboxyliques sont facilement solubles dans l'eau, même quand leur chaîne carbonée est longue. Et les sels de sodium et de potassium des acides carboxyliques à longue chaîne sont les principaux ingrédients des savons [4], ces sels ou savons possèdent une propriété aussi utile qu'intéressante celle de solubiliser les composés organique non polaires.

Cette molécule possède une région ionique polaire et une importante région hydrocarbonée non polaire. En solution aqueuse, ces sels tendent à adopter une structure ordonnée sphérique appelée micelle, en effet, les régions non polaires se regroupent de façon à réduire leur énergie par des liaisons des Van der Waals ; de ce fait, les parties polaires se trouvent situées sur la face externe de ces micelles. Ainsi une graisse, non polaire, sera solubilisée en milieu aqueux (ce qui est impossible sans ces sels d'acides gras) [2].

### I-3-9-Acidité des acides carboxyliques

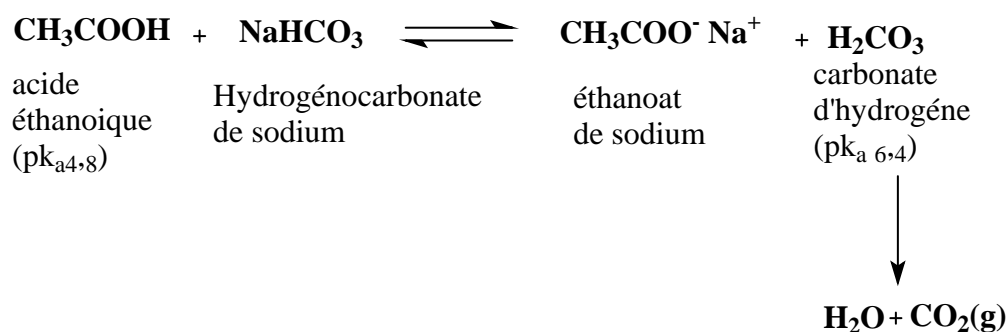
La propriété spécifique des acides carboxyliques, qui les différencie de la plupart des composés organiques, est qu'ils sont acides –ils perdent facilement le proton du groupe carboxyle. La raison de cette acidité est la stabilité de l'anion carboxylate formé par la dissociation de l'acide :



**Schéma I-6 : L'anion carboxylate [5].**

On peut écrire pour l'anion carboxylate deux structures limites de résonance équivalentes, ce qui signifie que la densité électronique est également répartie sur les deux atomes d'oxygène.

Les acides carboxyliques sont classés comme acides faibles (contrairement aux acides minéraux courants HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui sont des acides forts). Les valeurs de pka des acides carboxyliques s'étendent de moins de 1.0 à environ 5.0 ; la plupart sont proches de 5.0. On se rappellera que plus la valeur de p<sub>k</sub><sub>a</sub> est élevée, plus l'acide est faible. En solution aqueuse, les acides carboxyliques cèdent facilement un proton aux bases courantes : l'ammoniac, l'hydrogénocarbonate de sodium, le carbonate de sodium et l'hydroxyde de sodium. On se rappellera que le sens de n'importe quel équilibre peut être prévu à partir des valeurs de pka des deux acides, le proton de l'acide éthanoïque est arraché par l'hydrogénocarbonate de sodium, et l'anion éthanoate se forme :



Le carbonate d'hydrogène formé se dissocie immédiatement en eau et en dioxyde de carbone, qui s'échappe de la solution. Cette réaction visible à l'œil nu est utilisée comme test qualitatif pour détecter la présence d'un acide carboxylique.

L'acidité d'un acide carboxylique peut être affectée par la nature des substituants de la structure de base. Tout substituant qui délocalise mieux la charge négative de l'anion carboxylate stabilise d'autant cet anion ; il facilite sa formation et abaisse le  $pK_a$  de l'acide carboxylique (dont l'acidité est plus élevée). Dans les acides carboxyliques aliphatiques le rattachement de groupes électro capteurs puissants sur la chaîne hydrocarbonée augmente l'acidité par délocalisation de la charge négative de l'anion carboxylate. L'importance de cet effet est fonction de l'effet inductif (de l'électronégativité) du substituant et de son éloignement de l'atome carbone carboxylique.

L'acidité d'un acide carboxylique peut être affectée par la nature des substituants de la structure de base. Tout substituant qui délocalise mieux la charge négative de l'anion carboxylate stabilise d'autant cet anion ; il facilite sa formation et abaisse le  $pK_a$  de l'acide carboxylique (dont l'acidité est plus élevée). Dans les acides carboxyliques aliphatiques, le rattachement de groupes électro capteurs puissants sur la chaîne hydrocarbonée augmente l'acidité par délocalisation de la charge négative de l'anion carboxylate [5].

### I-3-10-Procédés d'obtention :

Procédés basés sur l'oxydation : L'oxydation de certaines substances organiques conduit à la formation d'acides. L'oxydation des alcanes supérieurs du pétrole joue un grand rôle au point de vue de l'obtention des acides gras supérieurs. La matière première est alors la paraffine (mélange d'alcanes supérieurs). A 100 C°, on fait passer de l'air à travers la paraffine fondue en présence de catalyseur sels de manganèse, les molécules d'alcanes se décomposent et il se forme un mélange d'acides [6].

# Chapitre II

## II- Généralités sur l'adsorption :

### II-1- Définition :

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Le terme de « surface » soit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qu'est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [7].

### II-2- Adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100\text{m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme.

### II-3- Les types d'adsorbants :

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain.
- Les adsorbants hétérogènes à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules.
- Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie alors que les zéolites, les tamis moléculaires carbonés font partie de la deuxième catégorie.

### II-4- Critères de sélection pour les adsorbants :

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères [8,9].

➤ **Capacité :**

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants lourds à éliminer dans des conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les couts d'investissement seront élevés

➤ **Sélectivité :**

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeux mais aussi des productivités.

➤ **Régénérabilité :**

Pour les procédés avec régénération in situ, les adsorbants doivent être faciles à régénérer. La régénérabilité d'un adsorbant affecte directement la respiration (différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase d'adsorption et à la fin de phase de désorption) et détermine la capacité utile d'un adsorbent. La régénérabilité d'un système d'adsorption est essentiellement caractérisée par la forme des isothermes d'adsorption.

➤ **Cinétiques :**

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements. De ce fait, un bon adsorbant doit donc posséder non seulement des propriétés thermodynamiques intéressantes mais aussi des propriétés cinétiques satisfaisantes.

➤ **Résistances mécanique, chimique et thermique :**

Les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement de conditions opératoires (pression et température), aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

➤ **Coûts de fabrication :**

Le cout des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux [9].

Le tableau (II-1) illustre les principales caractéristiques physiques des adsorbants.

Tableau II- 1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [9]

Adsorbant	Surfaces spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ( $\text{Kg.m}^{-3}$ )
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbant à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

## II-5- Phénomènes d'adsorption :

Les phénomènes d'adsorption sont divisés en deux grandes familles, en fonction de la nature des liaisons entre les molécules d'adsorbat et le solide : l'adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

### II-5-1- L'adsorption physique :

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [9].

La physisorption est donc un phénomène potentiellement multicouche. Une augmentation de la température entraîne une agitation moléculaire plus intense et par molécules est favorisée. Par ailleurs, une baisse de pression partielle du corps à adsorber dans la phase externe (ou bien une baisse de concentration) favorise la désorption.

### II-5-2- L'adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie

de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [9,10].

La chimisorption implique des transferts d'électrons et peut être considérée comme une réaction chimique dans un espace à deux dimensions. L'énergie de l'interaction entre les molécules est alors beaucoup plus forte, elle peut atteindre 650kJ/mol [11]. Le tableau II-2 montre les différences entre l'adsorption physique et chimique.

**Tableau II-2: différences principales entre l'adsorption physique et chimique [12].**

propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
T° du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5K cal/mole environ	10K cal/mole environ
Liaison entre gaz et solide	Physique (van der waals)	chimique
spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
désorption	facile	difficile

### II-5-3- Désorption :

C'est le phénomène inverse de l'adsorption. La désorption est d'autant plus facile que les énergies superficielles soient moins liées : ce sont les molécules physisorbées qui désorbent en premier et pour déplacer l'équilibre il est possible d'agir soit sur la pression, soit sur la température [10]. On peut envisager plusieurs modes de désorption :

➤ La désorption par élévation de la température : en conséquence du caractère exothermique de l'adsorption, l'apport peut être direct par circulation d'un gaz chaud, ou indirect par intermédiaire d'échangeurs.

➤ La désorption par diminution de pression : Celle-ci provoque un vide qui est compensé par les gaz adsorbés sur la surface du solide.

➤ La désorption par déplacement : le solide est balayé par un fluide fortement adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Ceci entraîne un changement de molécules sur la surface du solide. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne présente aucun risque de destruction de l'adsorbant [13].

### II-6- Rôle du pH :

Si l'adsorption consiste à remplacer un proton par un cation, il est évident que selon la concentration de ces deux ions en solution, il va y avoir concurrence. Ceci explique que les cations ne seront que faiblement adsorbés à pH bas et fortement à pH élevé. De même, les anions sont adsorbés sur des surfaces chargées positivement et souvent de type  $\text{OH}^{2+}$ , surfaces qui ne seront chargées positivement qu'à pH bas.

Les courbes d'adsorption des cations en fonction du pH ont une pente beaucoup plus forte que celle des anions, ceci est dû au plus faible nombre de surfaces chargées positivement en conditions naturelles [14].

Les cations se fixent sur les surfaces d'oxydes en fonction du pH ; la fixation des cations sur les surfaces augmente avec le pH. Le domaine de pH, dans lequel l'adsorption a lieu, dépend donc des propriétés acido-basiques de la surface, des constantes  $k_1^s$  et  $B_2^s$ , ainsi que du rapport des concentrations des groupements de surface et des espèces [15].

### II-7- l'effet hydrophobie :

Les composés hydrophobes, par exemple : les hydrocarbures, sont facilement solubles dans certains solvants non polaires, mais difficilement solubles dans l'eau. De telles substances ont tendance à maintenir le contact le plus faiblement possible avec l'eau et à rechercher des environnements non polaires, par exemple sur une surface ou dans une particule organique.

De nombreuses substances organiques, comme les savons, les détergents, les acides gras, les acides humiques, et les alcools à longues chaînes, se caractérisent par des parties hydrophobes et des parties hydrophiles ; on parle alors de molécules amphiphiles qui possèdent souvent des propriétés tensioactives. Pour diminuer le contact avec l'eau, ces molécules s'accumulent à la surface de la solution aqueuse, ou d'un solide, ou s'associent entre elles puis construisent des micelles. On parle de liaison hydrophobe, même si cette expression peut conduire à un mal entendu. En effet, l'attraction entre des groupes non polaires en surface et d'autres groupes non polaires ne repose pas sur une affinité particulière de ces groupes entre eux, mais provient des forces d'attraction importantes entre les molécules d'eau, qu'une substance dissoute dans l'eau doit surmonter [15].

### II-8- Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- 1). Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- 2). Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- 3). Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- 4). Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [15].

### II-9- La tension de surface :

Les molécules à la surface ou à l'interface de l'eau sont attirées par d'autres molécules ; de ceci il résulte une attraction dans la solution et une tendance à diminuer le nombre de molécules à la surface ou à l'interface. Aussi est-il nécessaire de fournir une énergie pour amener les molécules hors de la phase jusqu'à l'interface ou pour augmenter l'interface. L'énergie minimum

requis pour produire une augmentation  $dA$  de la surface est  $d\gamma$ , où  $\gamma$  est la tension de surface ou de l'interface ou l'énergie de l'interface [ $\text{N cm}^{-1}$ ] ou [ $\text{J cm}^{-2}$ ] ( $1\text{Newton} = 10^5\text{dyn}$ ) et  $\Delta G$  est donc l'enthalpie libre de la réaction à l'interface ( $\Delta G$  pour une température ;  $T$ , une pression ;  $p$ , un nombre de moles ;  $n$ , constants) :

$$\Delta G = (G/\gamma)_{T,p,n}$$

De ceci est dérivée une relation (relation de Gibbs) entre la mesure de l'adsorption à la surface et la variation de la tension de surface ou à l'interface :

$$d\gamma = -1/RT \sum_i \nu_i \ln a_i_{T,p}$$

Pour laquelle :

$\nu_i$  - concentration surfacique [ $\text{mol.cm}^{-2}$ ] ou plus exactement le surplus de surface vis-à-vis d'un état de référence (pour une eau pure, la densité d'adsorption de  $\text{H}_2\text{O} = 0$ )

$R$  - la constante des gaz parfaits

$T$  - température absolue,  $a_i =$  l'activité de l'espèce  $i$  (en générale on peut utiliser les concentrations)

$\gamma$  - la tension de surface ou énergie de surface [15].

### II-9-1- Interface :

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

- composition chimique ;
- nature des phases : solide, variétés cristallines, liquide, gaz ;
- orientation cristalline (grains) ;
- ordonnement (ordre, désordre) ;
- orientation du spin des électrons (domaine magnétiques) [16].

### II-9-2- Types d'interfaces :

- ➔ Interface solide-gaz ;
- ➔ Interface liquide-gaz ;
- ➔ Interface liquide-liquide ;
- ➔ Interface solide-liquide.

### II-10- Théorie de flottation :

L'un des aspects industriels de la tension-activité est la flottation des minerais. La flottation est un procédé de séparation de particules solides finement divisées, les unes des autres. On utilise surtout pour la concentration des minerais pauvres [17].

Considérations théoriques sur la flottation :

La flottation est une méthode de séparation des solides. une solution aqueuse et un gaz généralement l'air. Le principe de La flottation peut-être décrit de la manière suivante :

Les particules solides que l'on désire séparer, sont mises suspension dans l'eau.

On traite en premier lieu cette pulpe avec certains réactifs chimiques dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface de certains solides, de manière à ce qu'elle ait une plus grande affinité pour l'air que pour l'eau.

Parmi les réactifs qui sont utilisés, un ou plusieurs sont appelés collecteurs ou surfactants et ont pour fonction de donner l'hydrophobicité à la surface des particules.

Les autres réactifs sont connus sous le nom modificateurs, et sont utilisés afin de rendre sélective l'action du ou des collecteurs par activation ou par dépression.

On dit qu'un solide activé lorsque, ne flottant pas avec une combinaison donnée de réactifs comprenant un collecteur, l'adjonction d'un nouveau réactif (l'activant) le fait flotter.

On dit qu'un solide est déprimé lorsque, flottant avec une combinaison donnée de réactifs, l'addition d'un nouveau réactif (le déprimant) l'empêche de flotter.

A la fin de la phase de conditionnement, la surface des particules constituées de la phase solide que l'on désire séparer est seule devenue hydrophobe, ce qui permet de réaliser une flottation différentielle.

La pulpe ainsi conditionnée, est alors introduite dans les cellules de flottation ou réacteurs munis d'agitateurs, qui dispersent ou engendrent des bulles d'air dans la suspension. Les bulles d'air vont se fixer sur les particules dont la surface est hydrophobe. Sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble particule-bulle d'air flotte à la surface de réacteur. On utilise également un réactif appelé moussant pour former une écume dynamiquement stable à la partie supérieure de la cellule de flottation, dans laquelle vont se ressembler les particules flottantes.

La flottation peut être décomposée en un certain nombre d'opérations élémentaires :

- a) Adsorption de collecteur à l'interface solide –liquide aqueuse, afin de conférer une hydrophobicité suffisante à cette interface ;
- b) Contact entre les particules solides et les bulles d'air ;
- c) Transfert de l'agglomérat élémentaire particules –bulle dans l'écume [18].

Les phénomènes de base de la flottation peuvent ainsi s'interpréter en termes de chimie physique des surfaces, mettant en jeu les interfaces :

- L'interface solide/liquide ;
- L'interface liquide/gaz ;
- L'interface solide/gaz.

Généralement en flottation, les particules minérales à séparer doivent avoir une granulométrie avec une finesse inférieure à 0.16 mm avec un rendement de la tranche 0.074 mm et moins égal à 60 % [19]. Dans le tableau II-3 sont présentés les principaux minéraux séparables par flottation et sont répartis en sulfures, carbonates, sulfates, oxydes et silicates.

**Tableau II-3 : Principaux minéraux séparables par flottation [20]**

sulfures	carbonate	sulfates	phosphates	oxydes	silicates
Galene PbS Blende ZnS Marmatite $Zn_{1-x}Fe_xS$ Molybdénite $MoS_2$ Bormite $Cu_5Fe_4$ Pyrite $FeS_2$ Mispickel $FeAsS$	Calcite $CaCO_3$ Dolomite $MgCa(CO_3)_2$ Magnésite $MgCO_3$ Malachite $Cu_2CO_3$ Cérusite $PbCO_3$ Smithsonite $ZnCO_3$	Barytine $BaSO_4$ Anglesite $PbSO_4$ Célestine $SrSO_4$	Apatite $Ca_5(PO_4)_3(OH, F)$	Magnétite $Fe_3O_4$ Hématite $Fe_2O_3$ Cassétérite $SrO_2$ Quartz $SiO_2$	Zircon $ZrSiO_4$ Wallastonite $CaSiO_3$

### II-10-1- Réactifs de flottation :

#### II-10-1-1- Collecteurs :

Un nombre limité de minéraux possède une haute flottabilité naturelle, pour augmenter l'hydrophobie de la surface de la plupart des minéraux, on utilise les collecteurs.

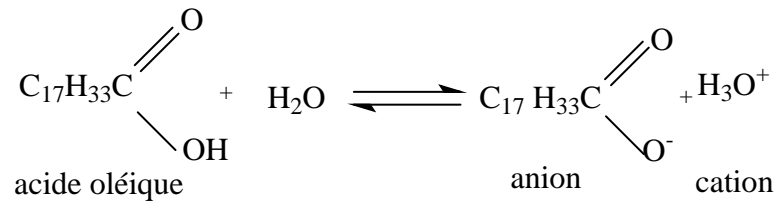
Les collecteurs sont des molécules organiques hétéropolaires constituées par au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire qui peut comporter un ou plusieurs groupes salifiants facilement ionisables. Parfois, en qualité de collecteurs, on utilise les combinaisons non polaires, ce sont les hydrocarbures liquides.

La classification des collecteurs est basée sur la capacité de s'ioniser dans l'eau et sur la nature chimique de la partie polaire. Ils se divisent en deux groupes :

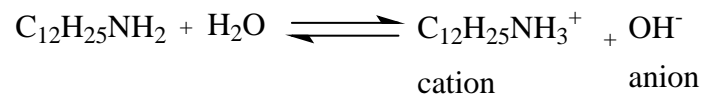
- Ionogènes se dissociant en ions.
- Non ionogènes se fixant sous forme moléculaire.

Les collecteurs ionogènes se divisent en collecteurs anioniques et cationiques.

Lors de la dissociation des collecteurs anioniques le radical des hydrocarbures rentre dans la composition de l'anion. Exemple de l'acide stéarique :



Lors de la dissociation des collecteurs cationiques le radical hydrocarbure rentre dans la structure de cation.



Selon la composition chimique, les collecteurs anioniques se divisent en :

- Collecteurs sulfuriques, caractérisés par le groupe polaire –SH.
- Acides gras et leurs sels (savons).
- Alkyl sulfates et alkyl sulfonates, caractérisés par le groupe-OH ou -OMe.

Les collecteurs cationiques sont des amines, surtout les amines primaires. Les collecteurs non-ionogènes sont des substances organiques qui ne contiennent pas de partie polaire, donc ils ne réagissent pas avec l'eau et avec la surface polaire des minéraux. Ces collecteurs possèdent une propriété de se fixer sélectivement sur les surfaces hydrophobes. On utilise ces collecteurs dans la flottation des minéraux à haute flottabilité naturelle (charbon, molybdénite, etc...).

- Le premier appartient au groupe de réactifs contenant le soufre de valence 2(S<sup>2-</sup>).
- Le deuxième appartient au groupe de réactifs apolaire –huile d'hydrocarbures apolaires.

La classification des collecteurs peut être résumée sur le schéma suivant [20] :

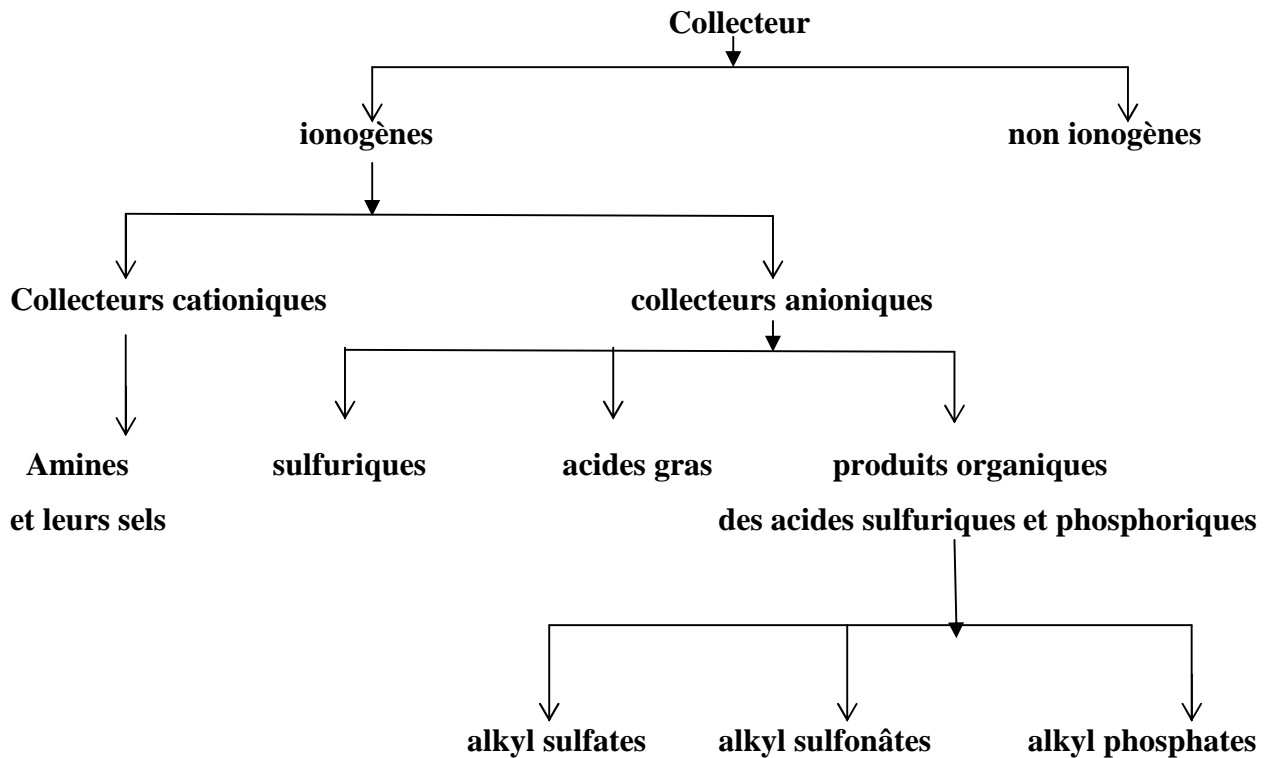


Figure II-2- classification des collecteurs

### II-10-1-2- Les moussants :

Sont des réactifs ayant pour rôle de favoriser la formation et la stabilité des bulles d'air. On rappelle que la vitesse de flottation est déterminée par la dimension des bulles d'air. Pour intensifier la flottation il faut avoir une grande surface de séparation (gaz-liquide). Elle augmente avec la diminution de la dimension des bulles d'air. Quand la même quantité d'air passe à travers la cellule de flottation.

$$S = K/D$$

Où :

S- est la surface spécifique des bulles d'air ;

K- est un coefficient ;

D- est le diamètre moyen des bulles d'air.

Donc pour augmenter la surface de séparation gaz – liquide il faut diminuer la dimension des bulles d'air, mais cela est limité par deux conditions :

- La densité de la bulle minéralisée doit- être inférieure à la densité de la pulpe ;
- La vitesse d'ascension de la bulle minéralisée doit- être définie par une grande influence sur les indices de flottation.

Les moussants contribuent à la diminution de la grosseur moyenne des bulles d'air, citons les données qui caractérisent l'influence de l'addition de l'huile de pin sur la dimension moyenne des bulles d'air (Tableau II-3) .

**Tableau II-3- Influence des moussants sur le diamètre moyen des bulles d'air [21]**

<b>Concentration de l'huile de pin, gr/m<sup>3</sup></b>	<b>0,0</b>	<b>1,7</b>	<b>3,4</b>	<b>6,8</b>	<b>13,6</b>
<b>Dimension moyenne des bulles d'air, mm</b>	<b>3,2</b>	<b>2,1</b>	<b>1,5</b>	<b>0,8</b>	<b>0,65</b>

Et également à la diminution de la vitesse d'ascension des bulles d'air, où les résultats d'expériences de la vitesse d'ascension des bulles d'air sont présents dans le tableau (II-4).

**Tableau II-4- Influence des moussants sur la vitesse d'ascension des bulles d'air [21]**

	<b>Diamètre des bulles d'air (mm)</b>	<b>0,96</b>	<b>1,54</b>
<b>Vitesse d'ascension cm/s</b>	<b>Dans l'eau pure</b>	<b>19,8</b>	<b>39,2</b>
	<b>Dans l'eau contenant 20g/ml d'huile de pin</b>	<b>11,3</b>	<b>14,4</b>

Les principaux moussants utilisés en flottation sont présentés dans le tableau suivant (II-5)

**Tableau II-5- Les principaux moussants utilisés dans la flottation [22]**

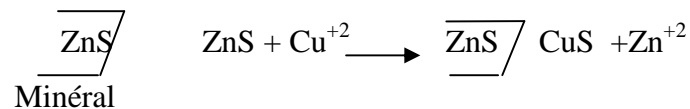
<b>Moussants</b>	<b>Solubilité dans l'eau à 20°C (gr/l)</b>	<b>Quantités employées (gr/l)</b>
<b>1-Alcools aliphatiques :</b> <b>Méthylisobutylcarbinol (MBC)</b> $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ <b>Ou 4-méthyl-2pentanol</b> $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	<b>17</b>	<b>30 pour les minéraux sulfurés.</b>  <b>125 pour le charbon</b>
<b>Acide crésylique (crésol)</b> $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	<b>1.66</b>	<b>40 pour les minerais sulfurés</b>
<b>Huile de pin (mélange d'alcools terpéniques)</b> $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$	<b>2.5</b>	<b>30 pour les minerais sulfurés.</b>  <b>130 pour le charbon.</b>
<b>2- polyéthers hydroxyles :</b> <b>Ether de glycol polypropylenique</b> $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OH}$	<b>/</b>	<b>250 pour les minerais sulfurés.</b>
<b>3-paraffines alkoxy substituées</b> <b>Triéthoxy 1, 1,3-butane(TEB)</b> $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	<b>8</b>	<b>30 pour les minerais sulfurés.</b>

**II-10-1-3- Les activateurs de déprimeurs :**

Sont des réactifs chimiques permettant d'avoir une hydrophobicité sélective entre les différentes phases minérales du minerai. Ils sont extrêmement variés, en fonction notamment des minéraux présents et leurs interactions.

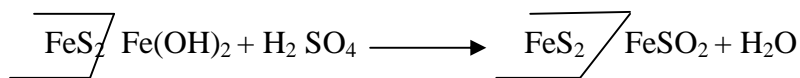
On utilise aussi bien des sels métalliques (sulfate de cuivre, de zinc, de fer, bichromate,...), des oxydants et réducteurs (sulfites, permanganate de potassium,...) ou des produits organiques (amidon,...). Les mécanismes principaux d'action des activateurs sont les suivants :

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



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

2. La dissolution de la couche déprimeuse (hydrophile) superficielle.



# Chapitre III

### **III-Méthodes physiques et physico-chimiques utilisées :**

#### **III-1-Spectroscopie infrarouge FTIR :**

Le spectrophotomètre utilisé dans notre cas, est de marque japonaise JASCO 460 Plus FTIR avec une résolution  $2\text{ cm}^{-1}$  et une accumulation automatique des spectres. Les échantillons examinés sont des liquides et des solides. Les solides sont les principaux minéraux qui composent le minerai de phosphate : la calcite, le quartz et phosphate. L'enregistrement des spectres est réalisé dans l'intervalle  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , le pastillage à l'aide d'une presse hydraulique, pour cela, on pulvérise finement dans un mortier en agate, un mélange de 3 à 10 mg de substance à analyser avec 100 mg de KBr anhydre. La poudre est ensuite placée dans une matrice d'acier inoxydable et soumise à une très forte pression à l'aide d'une presse hydraulique. Les liquides sont examinés sous forme de film.

#### **III-2- Microscopie optique :**

L'examen des minéraux au microscope optique de marque Curo Mex HOLLAND ME2660 ME2665 a nécessité d'une préparation des échantillons : dans notre cas, la préparation est effectuée selon trois méthodes différentes :

1<sup>ère</sup> méthode : On pose les grains à observer (couches mince) sur une lame de verre (porte-objet) puis on la recouvre d'une lamelle (couvre-objet) et on dépose au contact lame-lamelle des gouttes de glycérine sous forme d'un anneau autour des minéraux, la glycérine étant bien cuite, lors du chauffage s'étale sur les minéraux pour éviter le déplacement des grains.

2<sup>ème</sup> méthode: Les mêmes étapes de la première méthode, mais à la place de glycérine on utilise le baume de canada ( $n_e = 1,518$ ).

3<sup>ème</sup> méthode: On mélange le baume de canada avec une prise de minéraux à observer, puis on pose une couche mince sur une lame de verre (porte-objet), qu'il faut recouvrir d'une lamelle couvre-objet, le baume de canada étant bien cuit dans l'étuve, lors de chauffage, le baume s'étale sur les minéraux pour éviter le déplacement des grains. La troisième est adoptée, donnant des résultats meilleurs pendant l'examen au microscope (microphotographies nettes).

#### **III-3-Spectrophotométrie à gamme UV et Visible :**

Le spectrophotomètre à gamme UV et Visible utilisé, de marque japonaise UV-1650PC Shimadzu, contrôlé par microprocesseur couvrant les longueurs d'ondes de 500 à 720 nanomètres. Dans notre cas, on a eu recours à cette méthode pour la détermination quantitative de l'adsorption des réactifs étudiés, et cela grâce à la mesure de l'absorbance dans différentes concentrations de ces réactifs.

### III-4- Caractérisation des minéraux étudiés :

#### III-4-1- Caractérisation du quartz :

##### III-4-1-1- Définition :

Le quartz est une forme cristalline de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). A l'état naturel il a la forme d'un prisme hexagonal terminé par deux pyramides complexes. L'enthalpie de formation de la silice est voisine de 900 kJ/mol. Sa dureté lui permet d'avoir des fréquences de vibration élevées, ce qui est très favorable pour la précision. Le quartz existe sous un grand nombre de variétés amorphes dont certaines à l'état vitreux. Le quartz de composition  $\text{SiO}_2$  est constitué d'un assemblage régulier tridimensionnel de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  réunis par leurs sommets. La liaison Si-O est de caractère ionocovalent [23].

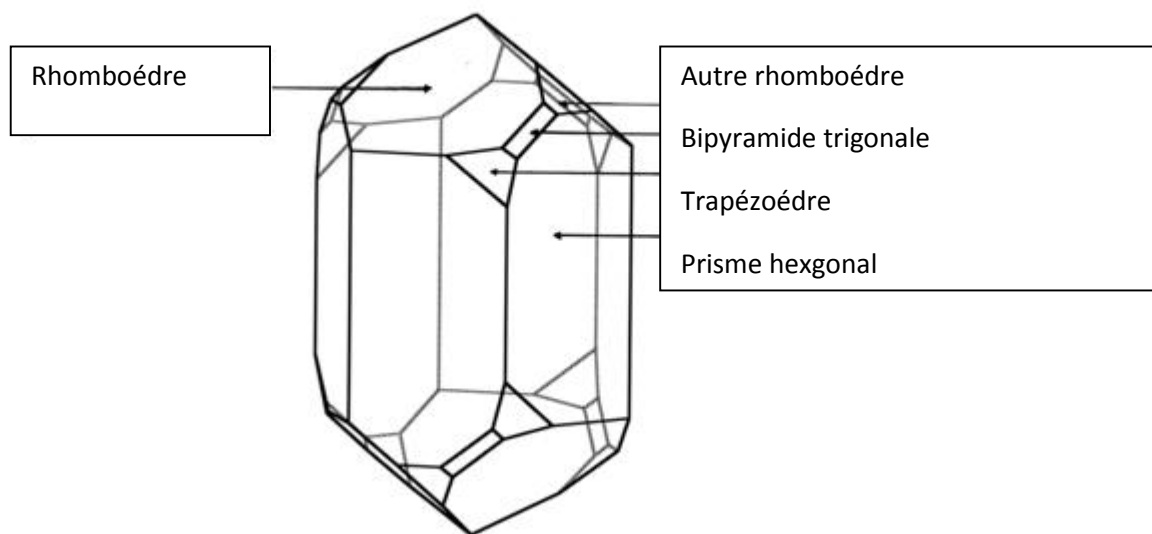


Figure III-1 : Les formes habituelles du quartz [24]

##### III-4-1-2- Les phases de $\text{SiO}_2$ :

Il existe différentes variétés polymorphes de l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ . La phase la plus stable à basse température est le quartz. A pression ordinaire, et en fonction de la température croissante, il existe les phases d'équilibre stable comme c'est indiqué dans le tableau (III-1).

Tableau III -1 : Les phases stables de  $\text{SiO}_2$  à pression ordinaire [23]

Quartz	Transition à 573 C°	Quartz
Quartz	Transition à 857 C°	tridymite
tridymite	Transition à 1470 C°	Cristobalite
Cristobalite	Transition à 1740 C°	liquide

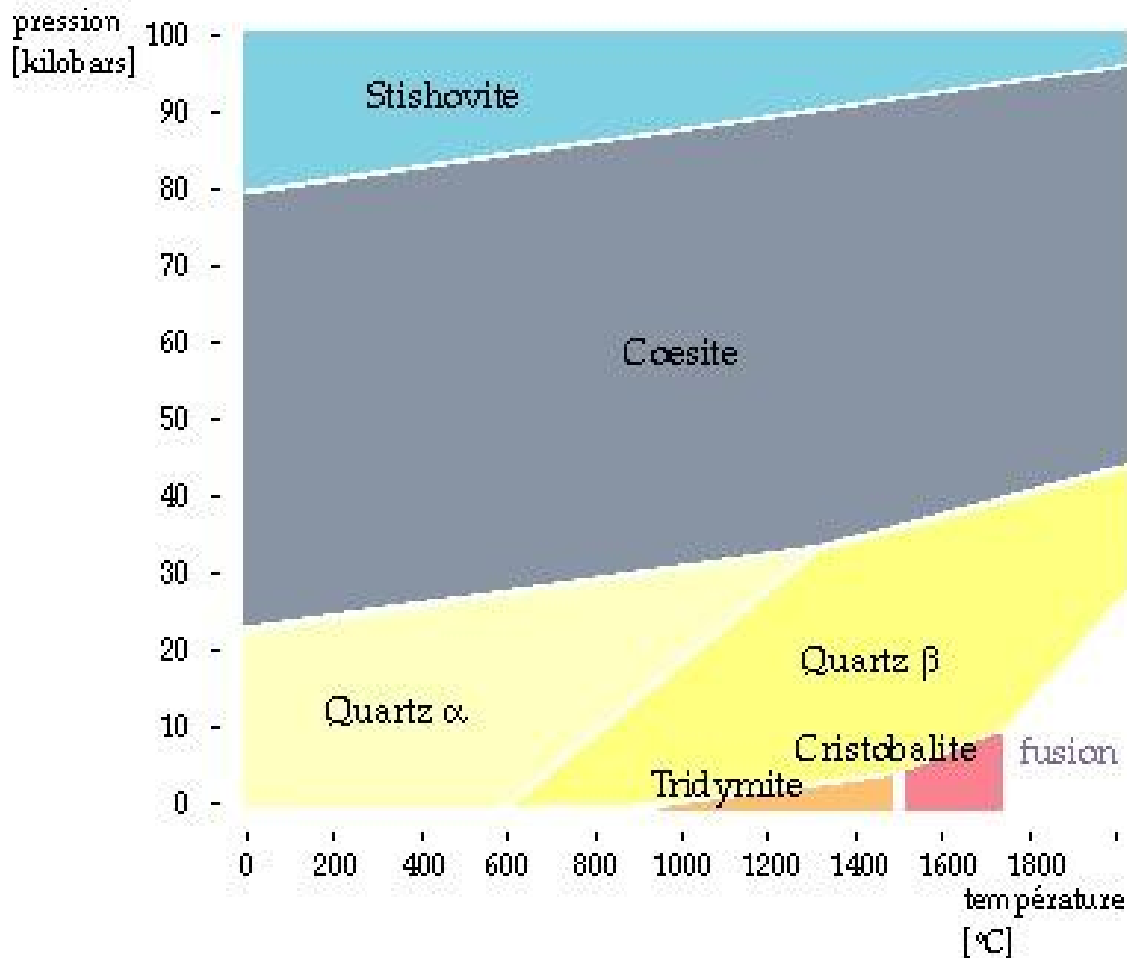


Figure III-2 : Diagramme d'équilibre de  $\text{SiO}_2$  en fonction de température et de la pression [24].

La transition à 573 °C est de type displacive, tandis que les autres transitions sont de type reconstructives. Dans le premier cas, la transformation s'accompagne d'un changement de volume très faible (1%). La transformation reconstructive à 857 °C s'accompagne d'une augmentation de volume plus importante (14%) [23].

### III-4-1-3-Propriétés du quartz étudié :

#### III-4-1-3-1-Propriétés physiques :

Le quartz se distingue par ses propriétés physiques très intéressantes [25,26] :

- **Couleur** : habituellement incolore (quartz hyaline) à blanc laiteux, mais se rencontre aussi avec d'autres couleurs, noire (quartz enfumés), verte, rouge, brune et bleue ;
- **Éclat** : vitreux chez le quartz hyalin, dans les autres variétés dans la cassure, éclat gras ;
- **Clivage** : absent ;
- **Cassure** : conchoïde ;
- **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-violet et visibles** ;
- **Inertie chimique** ;
- **Faible fusibilité** ;
- **Siège de la piézoélectricité** ;
- **Résistance électrique** : A température ambiante, la résistance électrique de quartz est de l'ordre de  $10^{14}$  ohm.cm dans la direction de l'axe c et  $10^{14}$  ohm.cm perpendiculairement à l'axe c ;
- **la densité**: Les différentes densités des minéraux de  $\text{SiO}_2$  sont reportées dans le tableau (III-2).

**Tableau III -2 : densité des minéraux de Si a pression atmosphérique [26]**

Minéral	Température C°	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Quartz	25	2,648
Quartz	576	2,533
Tridimite	Ambiante	2,655
Tridimite	405	2,192
Cristobalite	25	2,334
Cristobalite	405	2,194
kitite	25	2,911
Stichorite	Ambiante	2,287
Verre	Ambiante	2,203

Ces qualités en font une matière de base et de choix pour la fabrication de nombreux instruments de mesure.

### III-4-1-3-2-Propriétés chimiques :

#### III-4-1-3-2-1-Composition chimique de quartz :

- ❖  $\text{SiO}_2$  [46,75% Si, 53,24% O].
- ❖ Eléments 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , MnO, C justifie la couleur rose, bleue et noirâtre de quartz
- ❖ Compositions en isotopes d'oxygène : Dans le quartz le rapport  $\text{O}^{16}/\text{O}^{18}$  est 10,9 [26].

**III-4-1-3-2-2-Solubilité du quartz :**

Le quartz résiste à l'action des acides, se dissout seulement dans les acides en fusion (ébullition), de même, comparativement se dissout bien dans les solutions basiques. La solubilité de quartz dans l'eau dépend de la pression. La température et l'existence d'autres composants dans la solution à la pression atmosphérique et température ambiante, la solubilité de quartz est 5 fois supérieure à celle de la silice (amorphe) et croît 10 fois en fonction de l'élévation de la température de 100 à 300 °C.

**III-4-1-4-Propriétés optiques :****III-4-1-4-1-Observations en lumière :**

- ❖ Lumière naturelle (LN) : Généralement incolore ; contient assez fréquemment des inclusions liquide, gazeux, et d'autres minéraux.
- ❖ Lumière polarisée (LP) : Extinction droite, allongement positif.
- ❖ Lumière convergente (LC) : Les figures sont presque toujours excentrées [27].

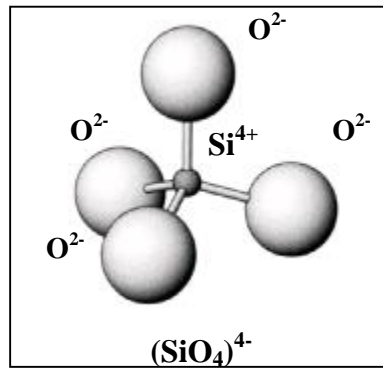
**III-4-1-4-2-Autres caractères optiques :**

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 du disque, la longueur d'onde et l'angle d'inclinaison entre et l'axe optique.

**III-4-1-5-Caractères cristallographiques :**

Le quartz est un élément très répandu dans la nature, existe sous plusieurs variétés cristallines et présente un étonnant contraste avec son homologue carboné (CO<sub>2</sub>). En réalité le quartz est un polymère (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> constitué par un réseau tridimensionnel dans lequel chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène disposés selon les directions des hauteurs d'un tétraèdre régulier. Chaque atome d'oxygène est commun à deux de silicium, l'élément structural est donc :



**Figure III-3 : L'ion SiO<sub>4</sub>[24]**

A une température ordinaire, la forme stable de quartz est cristallisée en rhomboèdres, possédant un pouvoir rotatoire ; et elle est douée de piézoélectricité; c'est le quartz dans lequel les atomes de silicium sont disposés sur une hélice dont le sens impose le pouvoir rotatoire droit ou gauche.

La transformation de toutes les formes de quartz se résume sur le diagramme suivant : Quartz [575 °C, rapide] quartz [867° C] Tridymite [1470 °C] Cristobalite [1710 °C] liquide [2600 °C] 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.

#### **III-4-1-6-Flottabilité du quartz :**

D'après une recherche bibliographique, le quartz flotte bien en milieu neutre ou faiblement basique pH=7-8,5, où les mesures du la potentiel électrocinétique du quartz dans ce milieu ont montré que ce dernier possède une charge négative pouvant atteindre moins 18 mV en présence de la chaux en qualité de régulateur de milieu.



Les essais de flottation sur une fraction monominérale pure de quartz, dans l'eau distillée et pH crée 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 [27].

#### **III-4-1-7-Fabrication du quartz monocristallin synthétique:**

Les cristaux de quartz ne sont pas élaborés par cristallisation depuis l'état fondu, mais à partir d'une solution. Il faut travailler à fortes températures (350 à 600°C) et fortes pressions (150MP<sub>a</sub>). La synthèse a donc lieu en autoclave. Le quartz est soluble à haute température et haute pression en milieu basique.

Le quartz naturel se dissout dans de l'eau à haute température et haute pression (plusieurs MPa) et  $\text{pH} > 11$ . Pour faire croître le cristal, une différence de température est maintenue entre le point chaud (partie basse) et le point froid (partie haute) de l'autoclave. Si les conditions sont bien adaptées, le quartz se dissout en partie inférieure et précipite en partie supérieure. La croissance du cristal se produit à partir d'un germe initialement placé en partie haute. Le développement des cristaux est lent (plusieurs semaines) [23].

#### **III-4-1-8- Utilisations :**

Le quartz est utilisé dans différents domaines de l'industrie. Le sable quartzueux est utilisé dans la production de verre et briques réfractaires, et aussi dans l'industrie chimique. Le quartz flotté d'origine magmatique est utilisé pour la fabrication d'instruments de mesure et équipement de laboratoire. La haute dureté de quartz permet également son utilisation en qualité d'abrasif.

Les propriétés optiques de quartz trouvent une large application dans différents appareils optiques (prismes mono chromatographes, miroirs de réflexion). Nombreuses applications en physique (saccharimètres, prismes pour spectromètres et spectrographes, lampes à vapeur de mercure) ; producteurs et récepteurs d'ultrasons ; vaisselle de laboratoire, enveloppes de thermomètres ; pierre de touche ; pierres ornementales.

#### **III-4-2- Caractérisation des phosphates:**

Le phosphore est un élément largement répandu dans la nature, il représente 0,12% des constituants de la croûte terrestre. On le rencontre dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux ou sous forme des combinaisons complexes avec la matière azotée du sol, il existe aussi dans la nature à l'état combiné dans un grand nombre de minéraux (fluorophosphates et phosphates).

Les phosphates sont composés de phosphore et d'oxygène, ils sont souvent combinés avec d'autres éléments tels que le sodium, le calcium et le potassium. Ils jouent un rôle essentiel dans beaucoup de processus vitaux, ils servent de nourriture à tout l'écosystème. Il intervient également dans le métabolisme des êtres humains, l'acide adénosine triphosphate étant l'agent transportant l'énergie au niveau des cellules dans les détergents. Par exemple, le tripolyphosphate de sodium est très utilisé.

**III-4-2-1-Définition :**

L'ion phosphate  $(\text{PO}_4)^{-3}$ , est un groupement constitué par un atome de phosphore et quatre atomes d'oxygène, possédant trois charges négatives. Les phosphates sont les sels résultants de l'attaque d'une base par l'acide phosphorique. Ils jouent un rôle très important dans le métabolisme cellulaire ; ils interviennent dans le transfert de l'énergie. Lorsqu'une molécule de sucre est dégradée elle produit de l'énergie sous forme de molécules d'ATP (adénosine triphosphate) utilisée par une protéine d'énergie [28].

**III-4-2-2-Les sources de phosphates :**

Les fonds marins constituent une excellente source de phosphates, on en extrait des roches riches en phosphore qu'on raffine et qu'on épure afin d'obtenir des produits qui serviront d'ingrédients de base dans maintes industries, dont les détergents, les levains, les pâtes de dentifrice, le traitement de viandes et des fromages, le lait concentré non sucré, les boissons non alcoolisées, les produits pharmaceutiques, les adoucissants, les engrais etc.

Les principales sources de phosphates pour les engrais sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants qui sont composés à 80% d'apatite, le plus souvent sous forme de fluoro-apatite  $(\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3)$ .

Les plus importantes mines sont situées en Afrique du nord (Algérie, Maroc, Tunisie), en Florida, dans certaines Îles du pacifique et de la péninsule de kola, ainsi qu'en ex union des républiques soviétiques. Ces phosphates minéraux ont une utilisation directe très limitée comme engrais à cause de leur très faible solubilité. Il est donc nécessaire de modifier la structure de ces cristaux avant de les utiliser comme engrais, ceci est fait soit par un traitement chimique ou thermique [28,29].

**III-4-2-3- Trois minéraux de groupe phosphates :**

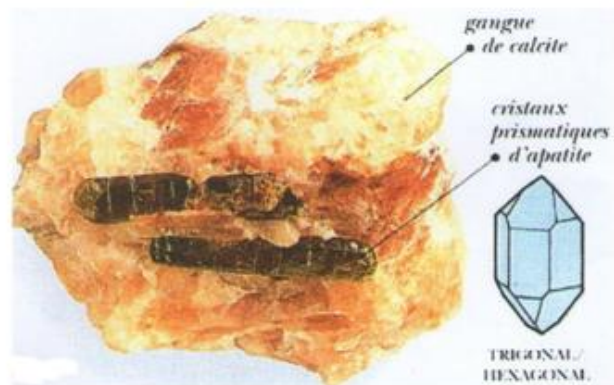
La comparaison est effectuée sur trois minéraux qui sont la variscite, l'apatite et herdélite.

**VARISCITE :**

- Groupe : phosphate
- Composition :  $Al(PO_4) \cdot 2H_2O$
- Dureté : 3,5-4,5
- Fracture : conchoïdale ou inégale à irrégulière
- Clivage : parfait
- Poids spécifique : 2,6-2,9
- Forme des cristaux : octaédraux sont rarement formés. Communément sous des faciès massifs et concrétionnés et comme des croûtes ou des filons. Couleur verte. Transparente à translucide, avec un éclat vitreux à cireux ou terne.
- Formation : là ou des eaux riches en phosphates ont altéré des roches riches en aluminium.
- Teste : soluble si chauffée avant d'être mise dans l'acide, infusible

**APATITE :**

- Groupe : phosphate
- Composition :  $Ca_3(PO_4)_2(F,Cl,OH)$
- Dureté : 5
- Fracture : conchoïdale à inégale
- Clivage : médiocre
- Poids spécifique : 3,1-2
- Forme des cristaux : cristaux prismatiques ou tabulaires, avec des faciès massifs, compacts ou granulaires. Souvent verte, parfois blanche, incolore, jaune, bleuâtre, rougeâtre, brune, grise ou pourpre. Trace blanche. Transparente à subrésineux.
- Formation : dans les roches magmatiques et dans les calcaires métamorphiques.
- Teste : soluble en acide chlorydrique.

**HERDERITE :**

- Groupe : phosphate
- Composition :  $CaBePO_4(F,OH)$
- Dureté : 5-5,5
- Fracture subconchoïdale
- Clivage : médiocre
- Poids spécifique : 2,95-3,01
- Forme des cristaux : prismatiques ou tabulaires, souvent pseudo-orthorhombiques. Se forme aussi en agrégats fibreux. l'herdérite est incolore. Transparente à translucide ; éclat vitreux.
- Formation : dans les pegmatites granitiques.
- Tests soluble dans la plupart des acides. Quelques spécimens fluorescent sous les ultraviolets.

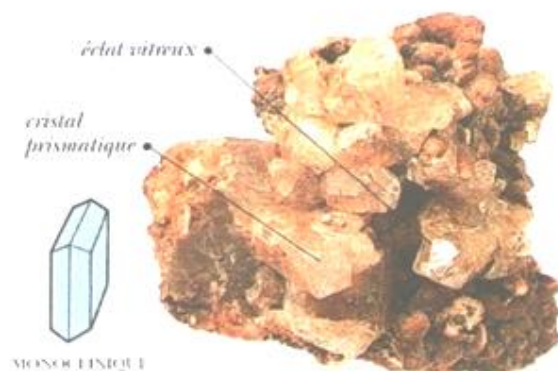


Figure III-4- : Comparaison entre trois minéraux de groupe phosphates [29]

**III-4-2-4- Les applications :**

Les phosphates ont des domaines d'applications multiples. Ils interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et le secteur industriel.

**III-4-2-4-1- La biologie :**

- Les phosphates sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse
- $(P_2O_5)$  constitue 28% de l'acide désoxyribonucléique (ADN)
- Les phosphates sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières ; par exemple les salmonelles pour la volaille et *Escherichia coli* pour les viandes.

- Des tests sur les lave vaisselles ont prouvé que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus.

**III-4-2-4-2- L'écologie et l'hydraulique :**

- Les cycles de phosphates existent dans notre écosystème depuis des millions d'années.
- Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre. Il faut savoir qu'une livre (453g) de phosphates fixe 770 livre de dioxyde de carbone dans les conditions normales de température et de pression.
- Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb, c'est un procédé qui permet son élimination de l'eau potable. Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité.
- Il existe actuellement des stations d'épuration d'eau résiduelle qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais
- Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs
- Dans les eaux superficielles plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste est attribué aux déchets humains et animaux.

Les phosphates sont une source de nourriture d'organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne dans l'écosystème.

**III-4-2-4-3- L'alimentation :**

- Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.
- Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer ; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.
- L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage

**III-4-2-4-4- L'industrie :**

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

Lorsqu'on dépose de l'eau sur un tissu. Il ne s'imprègne pas et nous observons des gouttelettes à sa surface. Il existe donc une force à l'intérieur de ces dernières qui les empêchent de mouiller le tissu : c'est la tension de surface.

Les tensioactifs sont des agents constitués essentiellement de phosphates et qui ont pour fonction d'abaisser cette tension de surface, ainsi le détergent aide à mouiller et détacher la saleté du tissu ; d'où son action détersive.

**III-4-2-5-Etat actuel de classification des anions phosphoriques :**

Les phosphates se divisent en deux catégories : les phosphates non condensés ou mono phosphates et les phosphates condensés. Les premiers sont caractérisés par un anion unique formé d'un simple tétraèdre  $\text{PO}_4$  isolé, tandis que dans les seconds, les anions renferment les liaisons P-O-P. Les processus de condensation qui conduisent à ce deuxième type d'anions sont très variés et aboutissent à quatre classes principales d'anions condensés.

- **Les oligophosphates** : sont caractérisés par des chaînes de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$ , la formule générale décrivant ces anions est  $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ , exemple : Di phosphates  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ .
- **Les poly phosphates à chaînes infinies** : sont caractérisés par un anion de même type que celui des oligophosphates mais renferment cette fois un très grand nombre (1000 à 10000).
- **Les cyclophosphates** : un autre type de condensation conduit aux anions cycliques des cyclophosphates dont la formule générale est  $\text{P}_n\text{O}_{3n}$  actuellement connus pour  $n= 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$  et  $12$  exemple : Cyclotriphosphates  $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ .
- **Les ultra phosphates** : dernier terme de cette classification, sont des composés très riches en acide phosphorique dont les anions peuvent être décrits par la formule générale :  $[\text{P}_{(n+2)}\text{O}_{(3n+5)}]^{n-}$ .

Les ultras phosphates peuvent être variés : Rubans, plans infinis ou réseaux tridimensionnels, exemple : mono-ultraphosphates  $[\text{P}_3\text{O}_8]^-$ .

**III-4-2-6-Elimination des phosphates :**

Les phosphates peuvent précipiter en présence de Fe(III) ou Al(III). La précipitation des phosphates sous forme de phosphates de fer ou d'aluminium est accompagnée de la précipitation d'hydroxydes peu solubles et de la sorption des phosphates à la surface de ces hydroxydes néoformés. La floculation de substances colloïdales (contenant aussi des phosphates) a également lieu. Les phosphates modifient la charge de surface des précipités formés, ce qui

conduit souvent à la formation de particules colloïdales qui ne décantent que lentement. Afin d'optimiser les conditions de pH et de concentrations pour l'élimination des phosphates, il est nécessaire de tenir compte de la charge de surface des particules de  $\text{Fe}(\text{OH})_{(3s)}$  formées en présence de phosphates [15].

### III-3-Caractérisation de la calcite :

Le mot Calcite est issu de latin désignant la chaux, et de grec se rapportant au processus de calcination de la chaux. La structure de la calcite dont les autres minéraux des groupes sont iso structuraux a été décrite pour la première fois par Sragg en 1937, elle peut se déduire de celle de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  (Halite) en imaginant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  à la place des ions sodium  $\text{Na}^+$ , et des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  à la place des ions  $\text{Cl}^-$ , en imaginant aussi que la structure cubique est comprimée suivant l'un des axes ternaires  $A_3$  de telle façon que les faces forment entre elles des angles de  $74^\circ$ ,  $55^\circ$  au lieu de  $90^\circ$  dans le cube.  $A_3$  devient alors l'axe unique, perpendiculaire à des plans peuples alternativement d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  : ceux-ci étant eux-mêmes des plans remplaçant des ions  $\text{Cl}^-$  sphériques, la symétrie devient ainsi Rhomboédrique [10].

#### III-4-3-1- Définition :

La calcite est du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  cristallisé dans le système rhomboédrique. Sous forme monocristalline (appelé spath d'Islande), la calcite est transparente et son comportement biréfringent est utilisé en instrumentation optique.

La calcite est un corps en cristaux avec très nombreuses variétés, incolores ou blancs, gris, rouges, verts, violet bleus ; phosphorescents ; attaquables par les acides ;  $d : 2,710$ . Constituant des pierres à chaux et du marbre, contient des impuretés - magnésium, fer, zinc, plomb.

#### III-4-3-2-Propriétés physico-chimiques :

Le tableau (III-3) présente quelques propriétés physico-chimiques de la calcite [23,27]

**Tableau III-3 : Quelques propriétés physico-chimiques de la calcite**

Formule chimique	$\text{CaCO}_3$
Type	Carbonates
Groupe	Calcite
Phase	Solide
Couleur	Très variable, mais généralement blanche,
Brillance	Vitrée
Dureté (échelle de Mohs)	3
Masse volumique	$2710 \text{ kg/m}^3$

Chaleur spécifique	81,8 j/mole
Veine	Blanche
Gravité spécifique	Approximativement 2,7 en moyenne
Compositions chimiques	Contient 56,3% CaO et 43,97% de CO <sub>2</sub> . Le Calcium peut être substitué par Mn, Fe et en moindre mesure Sr, Co, Zn et Ba
Autres caractéristiques	Indices réfractaires de 1,99 et 1,66 qui produisent une double réfraction facilement effervescente Avec des acides dilués et peut être fluorescente

#### III-4-3-3-Structure cristalline du groupe calcite :

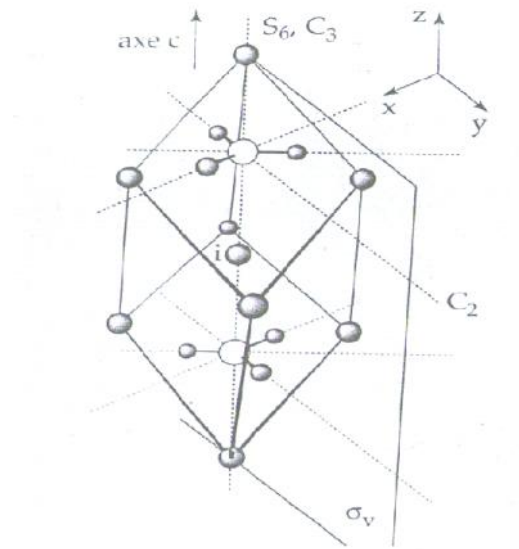
La calcite présentant des formes cristallines rhomboédriques parmi les premiers minéraux examinés par diffraction de rayons X. La structure cristalline est analogue à la structure cubique à face centrée de NaCl substitués respectivement de Ca<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ainsi que l'ion Cl<sup>-</sup> possède presque une forme sphérique. Par contre le groupe carbonates en première approximation la forme triangulaire, dans CaCO<sub>3</sub> une déformation (altération) simple de structure type NaCl est observée, ce qui rend difficile une description analytique de la maille pour ces recherches morphologiques et aux rayons X.

La description de CaCO<sub>3</sub>, comme structure NaCl serrée, conduit à une maille à quatre unités formulées correspondant selon la forme à un rhomboèdre morphologique. Si la maille est utilisée dans les calculs cristallographiques, la théorie de diffraction de rayon X exige le doublement du vertical, ce qui aboutit à une maille à 32 unités formulées, ce qui complique les calculs [26].

#### III-3-3-1- La méthode des corrélations : Application au cas de la calcite :

Il existe deux variétés de carbonate de calcium : l'aragonite et la calcite. L'étude de la calcite par diffraction des rayons X a permis de préciser qu'elle cristallise dans le groupe d'espace R3<sub>BAR</sub>C et que sa maille rhomboédrique contient deux unités CaCO<sub>3</sub> (z=2). Cette maille présente les éléments de symétrie suivants [30].

$E, 2S_6, 2C_3, i, 3C_2$  ET  $\sigma_v$



**Figure III-5 : Maille rhomboédrique de la calcite [30]**

#### III-4-3-4- Utilisation:

Outre les applications en instrumentation optique qui nécessite des monocristaux de grande qualité, la calcite sous forme extractive (carbonate de calcium : calcaire) est utilisée en construction (pierres d'ornement, fabrication du ciment, fabrication du verre...), la fabrication d'appareils divers pour polariser la lumière.

#### III-4-4- Caractérisation de la dolomite :

Les gisements de roches dolomitiques ont été décrits pour la première fois par le minéralogiste Français D. Dolomieu en (1750-1801) [10]. La dolomite, carbonate de calcium et de magnésium, où la composition chimique prend la forme  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Dans la dolomite ordinaire le rapport  $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$  est égale 1 : 1 ainsi qu'il peut varier dans l'intervalle de 58-42 jusqu'à 47,5-52,5, elle donne des séries isomorphes avec l'Ankérite  $\text{Ca}(\text{Mn,Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$  [25,26].

##### III-4-4-1- Caractères cristallographiques et physiques de la dolomite :

La dolomite est un carbonate cristallisant dans le système rhomboédrique. La symétrie de la dolomite, plus faible que celle de la calcite, consiste en un axe  $A_3$  et un centre de symétrie. Cela est dû au fait que les plans de cations perpendiculaires à  $A_3$  sont peuplés alternativement d'ions calcium et magnésium. Les cristaux ont souvent la forme de rhomboèdre élémentaire et présentent des faces légèrement courbes [31].

**III-4-4-2- Propriétés physico- chimiques :**

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

➤ Le fer ferreux se substitue aisément au magnésium, donnant naissance à ce que l'on appelle communément une dolomite ferrifère, cela jusqu'à concurrence d'un rapport Mg/FC=1. Certainement le terme ankérite étant réservé aux composées dont le rapport est inférieur à 1.

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

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

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

➤ Les indices optiques extrêmes sont 1,500 et 1,679, et la densité 2,86 [31].

➤ Trigonale,  $R_3$ . Les cristaux rhomboédriques sellés en agrégats sous forme de grains grossiers, dureté 3,4-5 et plasticité 2,85. Eclat vitreux et peut être nacré. Elle est transparente jusqu'à semi-transparente. De couleur ordinairement rose et peut être incolore, blanche, gris, verte, marron ou noir.

**III-4-4-3-Propagation :**

Elle forme de puissantes couches calcaires dolomitiques, couche calcaires dolomitiques ou marbres dolomitiques souvent en lien étroit avec la calcite. Se rencontre aussi, en qualité de minéral en filon avec les minéraux de zinc et de plomb.

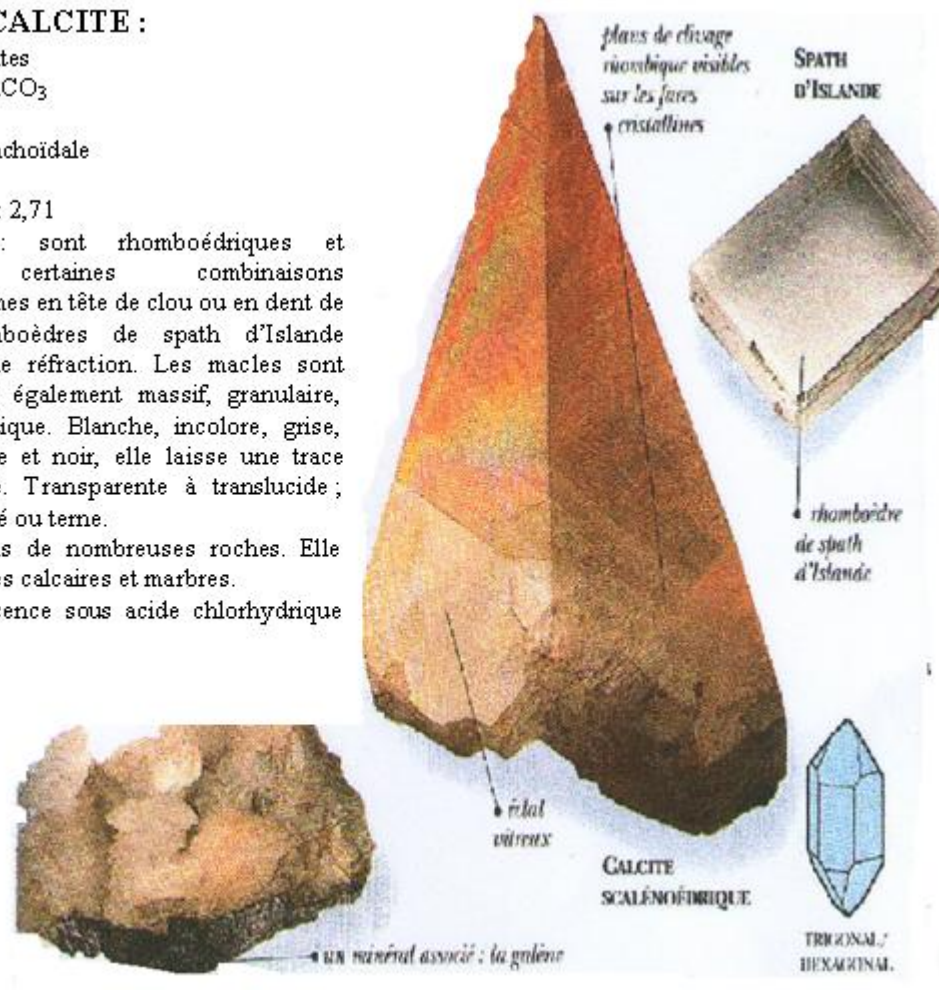
**III-4-4-4-Utilisations :**

- Utilisée en construction et comme pierres de décorations et source de magnésium;
- Briques réfractaires pour fours sidérurgiques;
- Préparation de sels de magnésium ; céramique ; laine minérale [25 ,26].

**III-4-4-5--Comparaison entre 4 minéraux de groupe carbonates :**

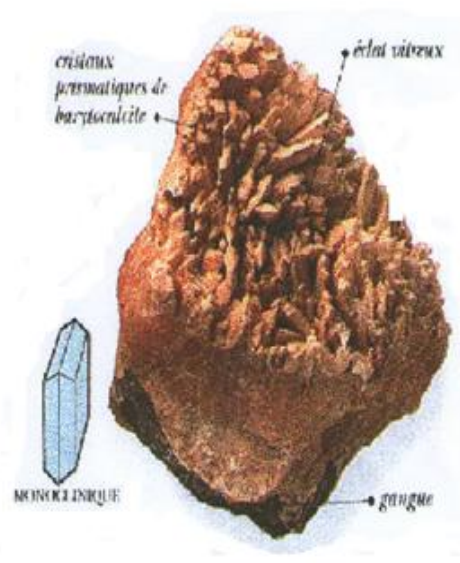
**CALCITE :**

- \* Groupe : carbonates
- \* Composition :  $\text{CaCO}_3$
- \* Dureté : 3,5
- \* Fracture : subconchoïdale
- \* Clivage parfaite
- \* Poids spécifique : 2,71
- \* Les cristaux : sont rhomboédriques et scalénoédriques ; certaines combinaisons produisent des formes en tête de clou ou en dent de chien. Les rhomboédres de spath d'Islande montrent la double réfraction. Les macles sont communes. Faciès également massif, granulaire, fibreux et stalactitique. Blanche, incolore, grise, rouge, brune, verte et noir, elle laisse une trace blanche à grisâtre. Transparente à translucide ; éclat vitreux à nacré ou terne.
- \* Formation : dans de nombreuses roches. Elle constitue le gros des calcaires et marbres.
- \* Teste : effervescence sous acide chlorhydrique dilué à froid.



**BARYTOCALCITE :**

- Groupe : carbonates.
- Composition :  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$
- Dureté : 4
- Fracture : subconchoïdale à inégale
- Clivage : parfait
- Poids spécifique : 3,66-3,71
- Forme des cristaux : prismatiques striés et un faciès massif. Blanche, jaunâtre, grise ou verdâtre. Minérale transparent à translucides avec un éclat vitreux ou résineux.
- Formation : généralement dans les filons hydrothermaux.
- Teste : effervescent avec l'acide chlorhydrique.



**RHODOCHROSTITE :**

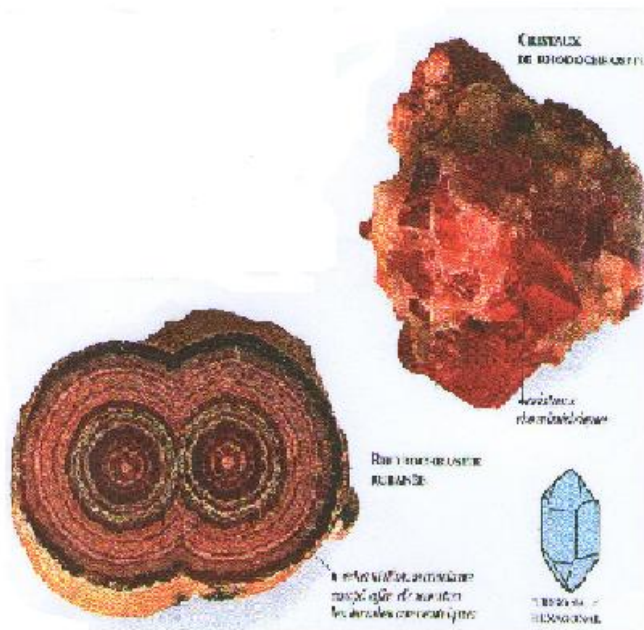
- Groupe : carbonates
- Composition :  $MnCO_3$
- Dureté : 3,5-4
- Fracture : inégale
- Clivage : rhomboédrique parfait
- Poids spécifique : 3,7

Forme des cristaux : parfois des cristaux rhomboédriques, scalénoédriques, prismatiques ou tabulaires. Présente plus souvent un faciès massif, granulaire, stalactitique, globulaire, nodulaire ou botryoidal. La couleur est typiquement rose à rouge, bien qu'elle puisse aussi être brune orange ou jaunâtre. Trace blanche. Transparente à translucide avec un éclat vitreux à nacré.

- Formation : dans les filons hydrothermaux et dans les dépôts altérés de manganèse.
- Teste : soluble dans l'acide chlorhydrique à chaud avec effervescence.

**DOLOMITE :**

- Groupe : carbonates
- Composition :  $CaMg(CO_3)$
- Dureté : 3,5-4



- Clivage : rhomboédrique parfait
- Poids spécifique : 2,85
- Forme des cristaux : rhomboédriques, à faces courbes prenant la forme de selle de cheval. Peut aussi présenter des faciès massifs ou granulaires, elle laisse une trace blanche. De transparente à translucide avec un éclat vitreux à nacré.
- Formation : dans les filons hydrothermaux et les calcaires magnésiens.
- Teste : se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique dilué à froid. Bon teste pour la distinguer de la calcite. Qui réagit fortement avec effervescence.

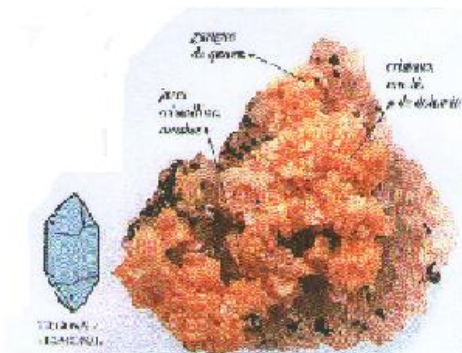


Figure III-6- : Comparaison entre 4 minéraux de groupe carbonates [29]



# Chapitre IV

## IV-Caractérisation des minéraux utilisés par spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge joue un rôle très important dans la caractérisation et l'identification des minéraux, où l'on a eu recours à la caractérisation et l'identification des minéraux dans un large intervalle  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Les minéraux étudiés sont le quartz, le phosphate et la calcite.

### IV-1- Caractérisation de quartz naturel par spectroscopie infrarouge :

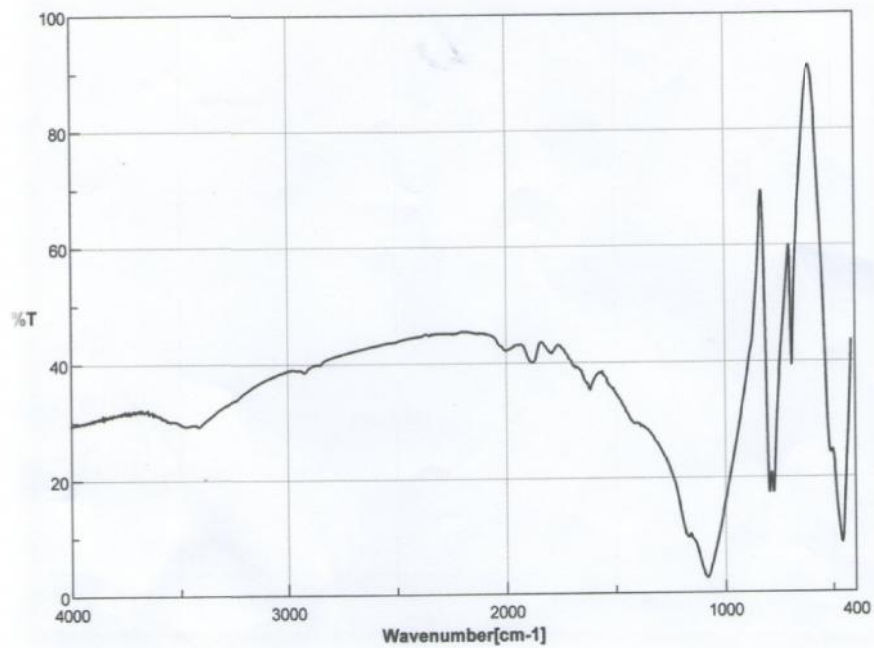
Le spectre infrarouge de quartz naturel (lavé et séché préalablement) possède les bandes suivantes :

- Une bande large d'intensité forte située à l'intervalle  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des oscillations de valence de la liaison Si-O.
- Trois bandes dans la zone :  $800-400\text{ cm}^{-1}$  :
  - Une bande fine, doublet, d'intensité forte à  $798$  et  $779\text{ cm}^{-1}$
  - Une bande fine d'intensité moyenne à  $694\text{ cm}^{-1}$ , les deux bandes caractéristiques des oscillations de valence de la liaison Si-O-Si
- Une bande fine, doublet, d'intensité forte à  $512$  et  $466\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des oscillations asymétriques de la liaison O-Si-O, et cela est en corrélation avec les travaux de recherche de Keller [32].

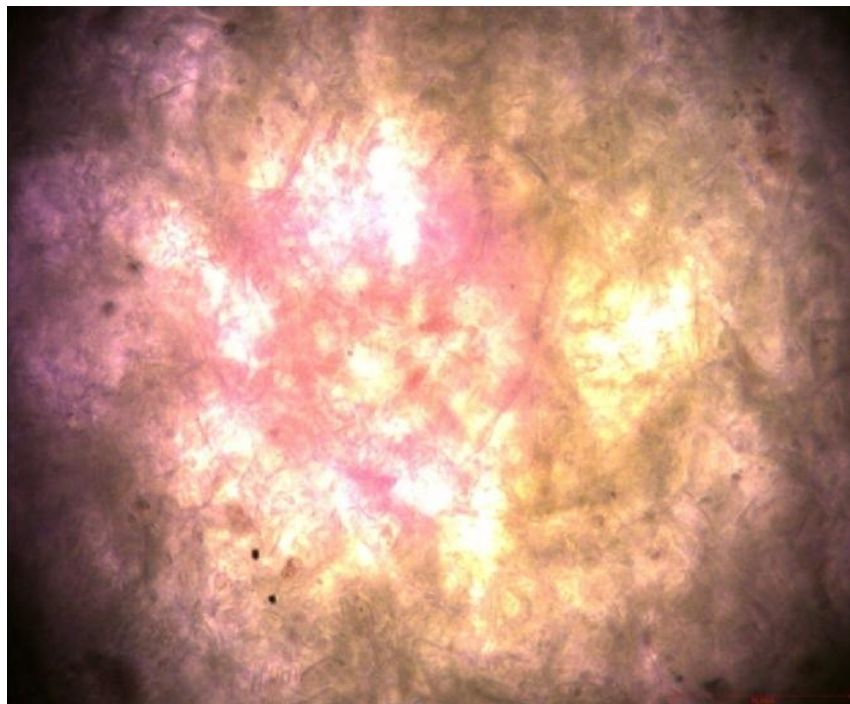
### IV-1-1- Caractérisation de quartz blanc étudié par spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge de quartz blanc (lavé et séché préalablement) possède les bandes suivantes (Fig. IV-1).

- une bande large d'intensité forte dans l'intervalle  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  due à l'oscillation de valence de la liaison Si-O.
- trois bandes dans la zone :  $800-400\text{ cm}^{-1}$  :
  - une bande fine, doublet, d'intensité moyenne forte à  $796$  et  $779\text{ cm}^{-1}$
  - une bande fine d'intensité moyenne faible à  $694\text{ cm}^{-1}$ , les deux bandes caractéristiques des oscillations de valence de la liaison Si-O-Si.
  - une bande fine d'intensité forte à  $458\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des oscillations asymétriques de la liaison O-Si-O.
- concernant le quartz blanc à la lumière naturelle présente une bande large et intense à  $1082\text{ cm}^{-1}$ , un doublet intense et étroit à  $796\text{ cm}^{-1}$  et  $779\text{ cm}^{-1}$  et un singulet intense étroit à  $459\text{ cm}^{-1}$ . Le reste des pics d'intensité faibles à  $1880$  ;  $1789$  ;  $1616\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence carbonates en faibles proportions.



**Figure IV-1: Spectre infrarouge de quartz pur blanc**



**Figure IV-2 : Microphotographie de quartz blanc X400**

L'image correspondant au quartz blanc est parfaitement translucide, ce qui correspond au quartz blanc laitieux (Fig. IV-2).

**IV-1-2- Caractérisation de quartz gris par spectroscopie infrarouge :**

Le spectre infrarouge de quartz gris (lavé et séché préalablement) possède les bandes suivantes (Fig. IV-3).

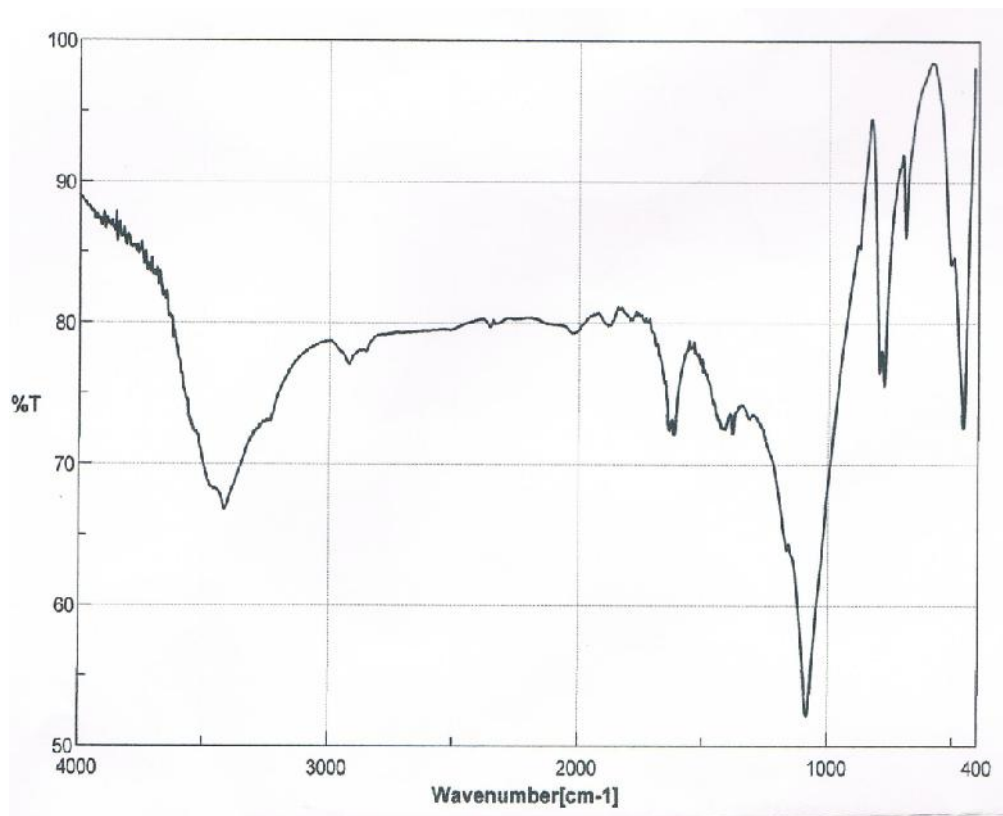
- une bande moyenne large d'intensité forte à  $1081\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des oscillations de valence de la liaison Si-O.

\*trois bandes dans la zone  $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  :

- une bande fine, doublet, d'intensité moyenne faible à  $796$  et  $779\text{ cm}^{-1}$

- une bande fine d'intensité faible à  $694\text{ cm}^{-1}$ , les deux bandes caractéristiques des oscillations de valence de la liaison Si-O-Si.

-une bande fine d'intensité moyenne à  $460\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'oscillation de valence de la liaison O-Si-O [33]. Ce type de quartz est translucide et présente une coloration verte superficielle (Fig. IV-4).



**Figure IV-3: Spectre infrarouge de quartz gris**

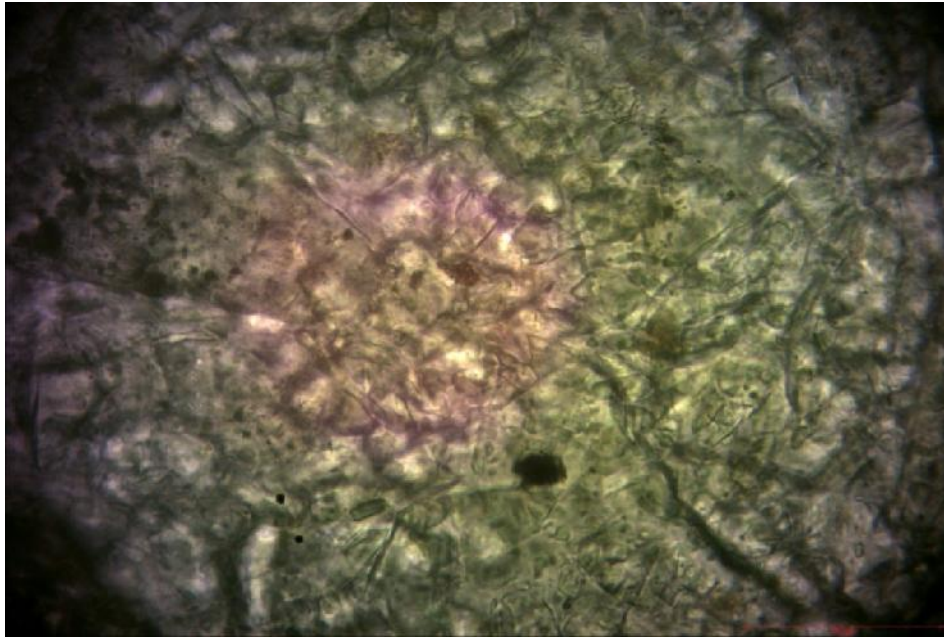


Figure IV-4: Microphotographie de quartz gris naturel X400

#### IV-2- Caractérisation de la calcite par spectroscopie infrarouge :

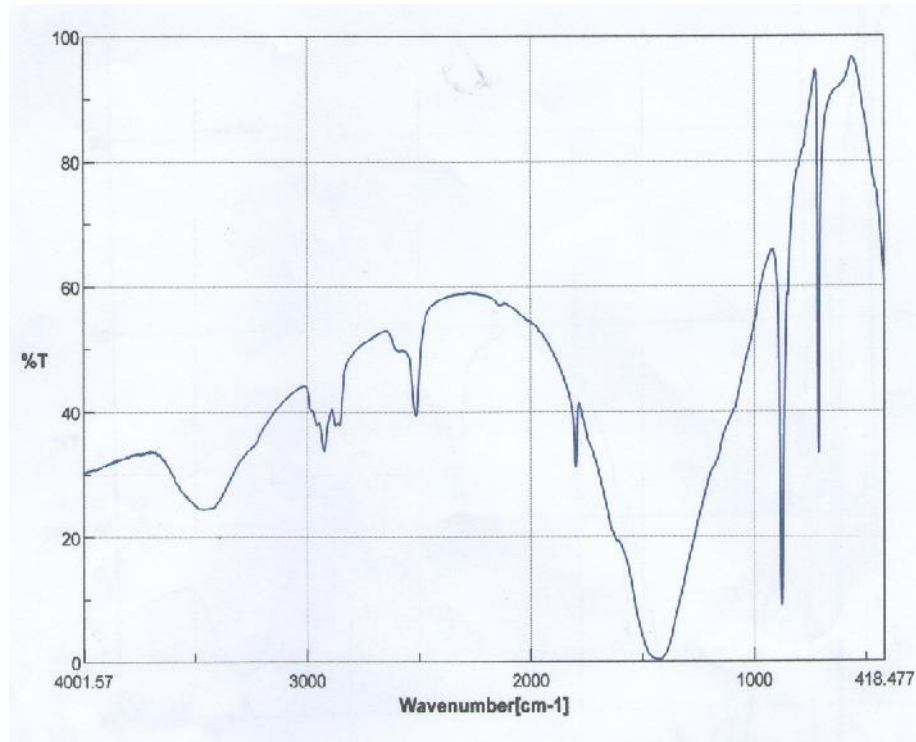
Les premières recherches sur l'étude de possibilité de diagnostic qualitatif des minéraux carbonatés telle que la calcite remontent aux années 1952-1967, ou Adler et Keller ont introduit la spectroscopie infrarouge [34,35].

Les carbonates hexagonal et rhomboédrique donnent une large absorption intensive dans la zone  $1400-1460\text{ cm}^{-1}$ . Par contre dans l'intervalle  $670-730\text{ cm}^{-1}$ , les carbonates rhomboédriques et hexagonaux donnent des raies d'absorption intensives étroites.

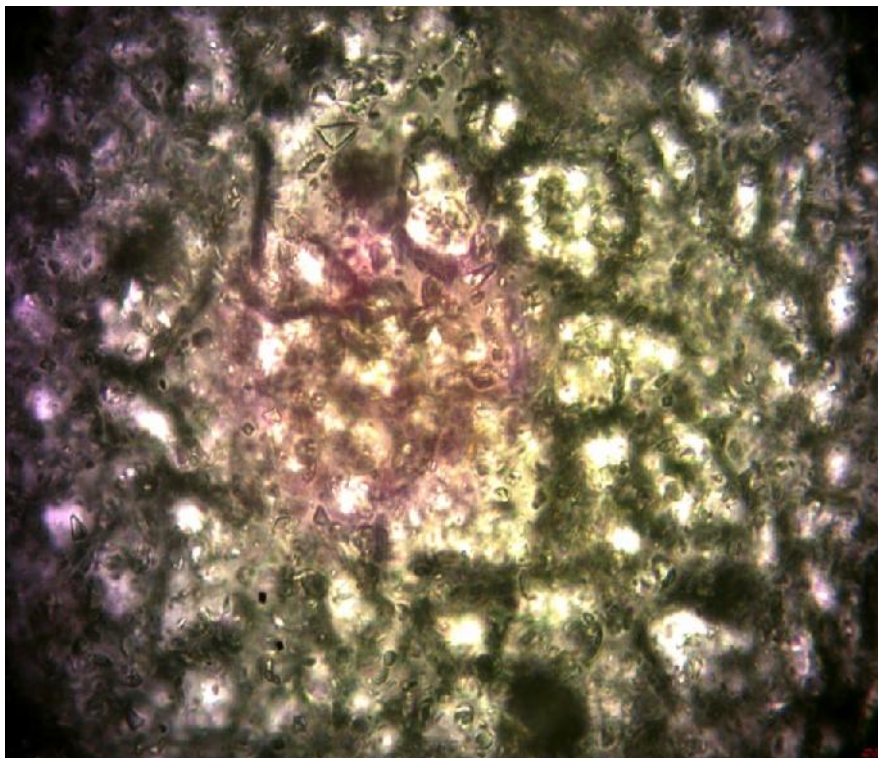
Généralement le diagnostic du spectre des carbonates est réalisé dans cet intervalle. La calcite est caractérisé par une large bande  $1425\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes intenses à  $875$  et  $711\text{ cm}^{-1}$ , le doublet caractérisent l'aragonite de composition chimique et structure cristalline analogue à celle de la calcite [36].

Le spectre infrarouge de calcite pur enregistré présente des pics caractéristiques, une large bande intense à  $1425\text{ cm}^{-1}$ ; deux bandes étroites intenses à  $875\text{ cm}^{-1}$  et  $711\text{ cm}^{-1}$ ; un pic de faible intensité à  $1797\text{ cm}^{-1}$ , ce qui coïncide avec les données de la littérature (Fig. IV-5).

Le microphotographie de calcite est transparente, ce qui correspond au données de la littérature (Fig. IV-6).



**Figure IV-5 : Spectre infrarouge de calcite pure**

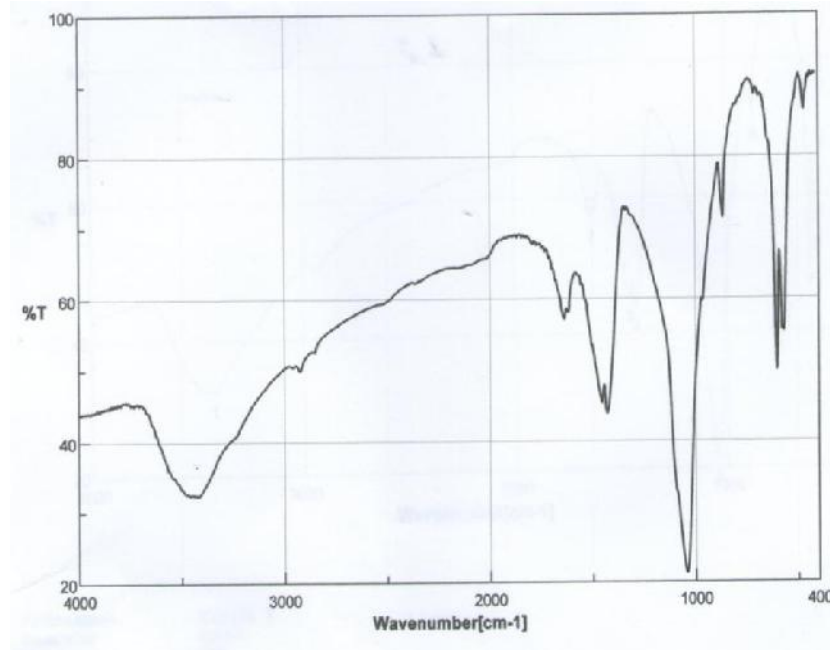


**Figure IV-6: Microphotographie de calcite pure utilisé.**

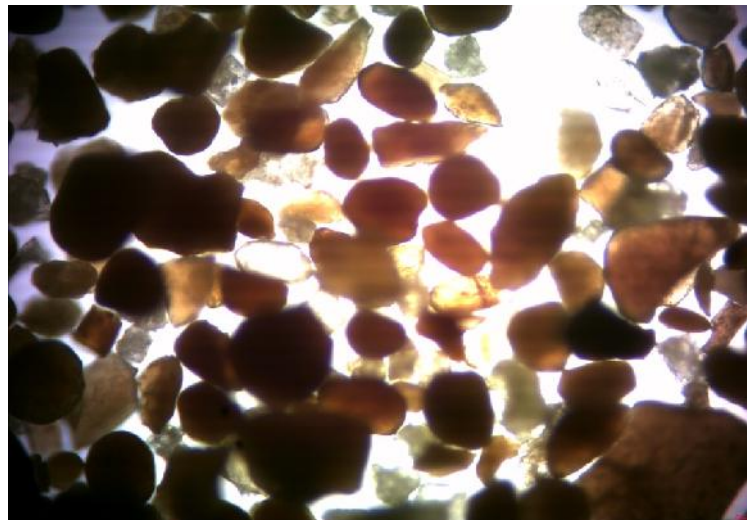
### **IV-3- Caractérisation du phosphate par spectroscopie infrarouge :**

Le spectre de phosphate pur contient des bandes caractéristiques dans l'intervalle 1100-950 $\text{cm}^{-1}$  des vibrations de déformation P-O (1043  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ ; les bandes

d'intensité moyenne dans l'intervalle  $1450-1428\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'existence de composés du magnésium ; les bandes de faibles intensités à  $865\text{ cm}^{-1}$ ,  $644\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les vibrations de déformation du groupe OH, de même le doublet  $605-578\text{ cm}^{-1}$ . Ces données peuvent être confirmées par les microphotographies prises sur un échantillon du minerai de phosphate concentré (Fig. IV-7, IV-8, IV-9).



**Figure IV-7 : Spectre infrarouge de phosphate pur.**



**Figure IV-8 : Microphotographies de grains de phosphate**

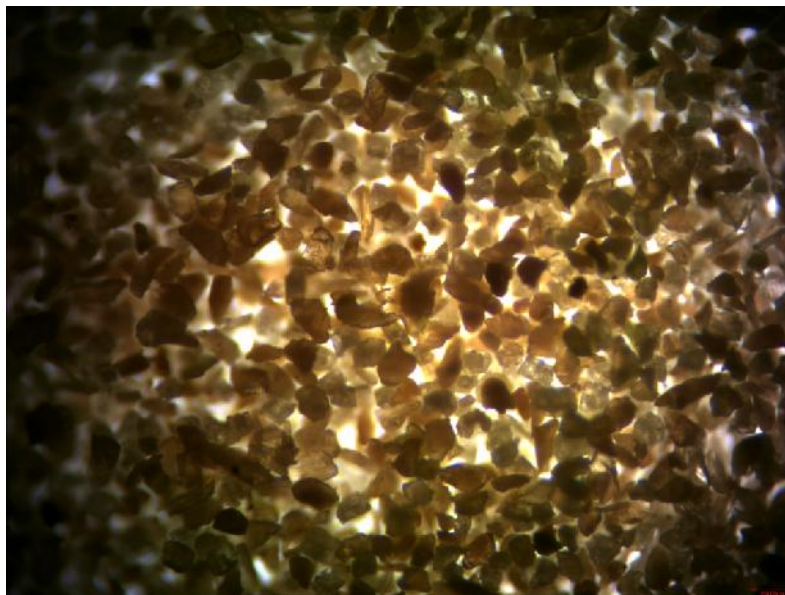


Figure IV-9 : Microphotographies de grains du minerai de phosphate

#### IV-4- Caractérisation de l'huile de paraffine utilisée :

L'huile de paraffine est un produit de distillation fractionnée de pétrole, elle contient des fractions d'hydrocarbures de  $C_{12}$  à  $C_{20}$ . elle est utilisée comme produits de base pour synthèse des acides gras par oxydation catalytique [37].

L'analyse systématique de l'huile de paraffine utilisée, présente une forte bande dans l'intervalle  $2750-2990\text{ cm}^{-1}$ , cette large bande des vibration de plusieurs liaisons C-H, une bande intense vers  $1461\text{ cm}^{-1}$  des oscillation de liaison C-H d'un groupement alkyl  $\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$  et une bande moyenne vers  $1376\text{ cm}^{-1}$  attribué au groupement  $\text{CH}_3$ . En résultat, on peut affirmer que l'huile de paraffine utilisée ne contient que des hydrocarbures saturés.

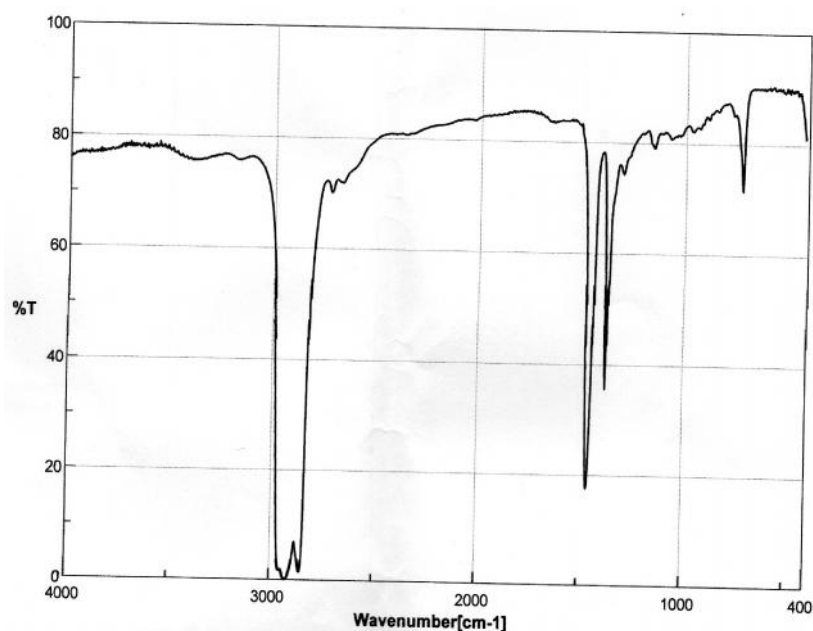


Figure IV-10 : Spectre infrarouge de l'huile de paraffine utilisée

**IV-5- Caractérisation des acides gras utilisés par spectroscopie infrarouge :**

Le spectre FTIR pris dans l'intervalle  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  présente des pics caractérisant les acides carboxyliques de vibrations d'élongation de la liaison O-H, élongation de la liaison C=O, élongation de la liaison C-O avec déformation angulaire de la liaison O-H.

**IV-5-1- La vibration d'élongation du lien O-H :**

Les acides gras obtenus à partir de l'huile de paraffine existent sous forme de dimères à cause d'importants ponts hydrogène.

Les dimères des acides carboxyliques montrent une absorption large et intense due à l'élongation de la liaison O-H entre  $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ , la bande est centrée sur  $3424\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes C-H plus faibles sont souvent superposées à la bande de la liaison O-H entre  $2750$  et  $2990\text{ cm}^{-1}$ .

**IV-5-2- La vibration d'élongation de la liaison C=O :**

Le dimère carboxylique possède un centre de symétrie et il n'y a pas que le mode d'élongation de la liaison C=O qui absorbe en IR. Les ponts hydrogène et la résonance affaiblissent la liaison C=O, ce qui entraîne une absorption des fréquences inférieures par rapport au monomère. Le groupe C=O, dans les acides gras carboxyliques dimérisés, absorbe entre  $1720-1716\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est notre cas, où le spectre présente un pic à  $1716\text{ cm}^{-1}$ , et on trouve aussi deux bandes situées dans la zone  $1653$  et  $1623\text{ cm}^{-1}$  qui caractérisent le groupe COO.

**IV-5-3- Les vibrations d'élongation de la liaison C-O et de déformation angulaire de la liaison O-H :**

Deux bandes provenant de l'élongation de la liaison C-O et de la déformation angulaire de la liaison O-H apparaissent respectivement sur le spectre de notre produit de  $1562$  et  $1376\text{ cm}^{-1}$ , ces deux bandes impliquent des interactions entre l'élongation du lien C=O et de déformation angulaire dans le plan de la liaison C-O-H.

Les bandes de faibles intensité dans l'intervalle  $1305-1070\text{ cm}^{-1}$  concernent les bandes d'élongation du groupe C-O et apparaît habituellement sous forme d'un doublet dans les spectres d'acides gras à longue chaîne. La bande de déformation angulaire du groupe C-O-H, entre  $1461$  et  $1376\text{ cm}^{-1}$ , est d'une intensité moyenne et apparaît dans la même région des vibrations de cisaillement du groupe CH<sub>2</sub> adjacent au carbonyle.

Une des bandes caractéristiques dans les spectres dimères d'acides carboxyliques résulte d'une déformation angulaire hors plan de la liaison O-H. La bande apparaît vers  $920\text{ cm}^{-1}$ , elle est d'une intensité moyenne.

Des bandes d'adsorptions situées entre  $2913\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux liaisons C-H aliphatiques et on trouve aussi deux bandes situées dans la zone  $1635$  et  $1623\text{ cm}^{-1}$  qui caractérisent le groupe  $\text{COO}^-$

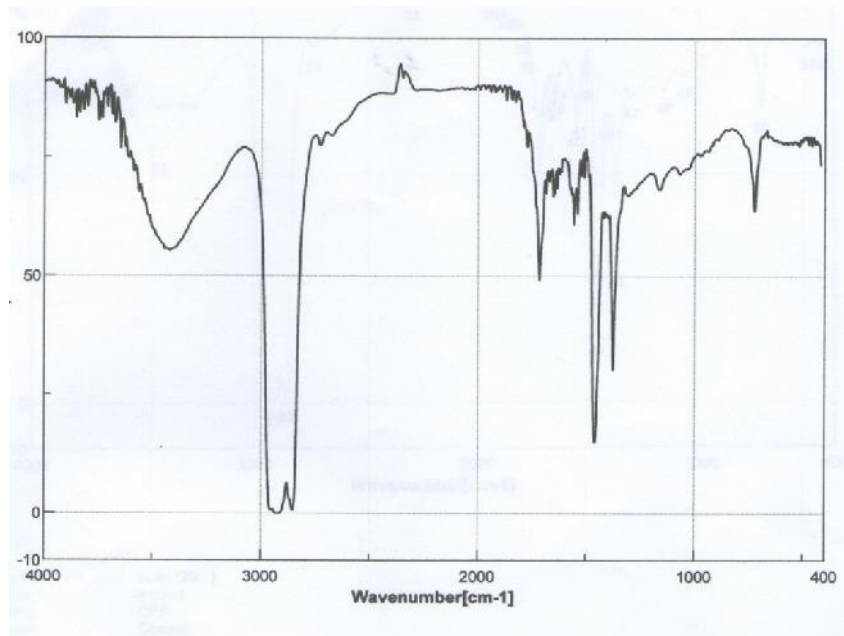


Figure IV-11 : Spectre infrarouge de l'acide gras préparé.

#### IV-6- Etude qualitative de l'adsorption des acides gras sur les minéraux étudiés par spectroscopie infrarouge :

L'étude qualitative de l'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales est un facteur essentiel pour l'élaboration d'une technologie d'enrichissement et de concentration des minerais par flottation [38].

Pour la flottation des carbonates, les surfactants utilisés ont des propriétés assez homogènes. Ces molécules sont constituées d'une partie polaire facilement ionisable, et d'une chaîne hydrocarbonée (acide gras par exemple) [39].

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

On s'intéressera qu'à la flottation des minéraux solubles qui sont la calcite présente dans les minerais de phosphate sous forme de carbonates  $\text{CaCO}_3$ , le quartz et le phosphate. Cette solubilité joue un rôle très important pour l'évaluation du mécanisme d'adsorption.

L'étude qualitative de l'adsorption des acides gras fraction  $C_{10}$ - $C_{18}$  sur les surfaces de la calcite, quartz et phosphate a nécessité la préparation d'une solution standard (solution mère) de concentration 1g/l. pour cela, on prend 250mg d'acides gras préalablement synthétisés dans un bécher de 250ml et on ajoute 10ml d'eau distillée chauffée à 80°C puis on ajoute 2ml de solution de NaOH 10%.Après agitation, le contenu du bécher est transféré dans une fiole de 250ml, et après refroidissement on ajoute de l'eau distillée jusqu'au niveau 250ml.

Pour l'étude de l'adsorption des acides gras fraction  $C_{10}$ - $C_{18}$  sur les surfaces des minéraux qui rentrent dans la composition du minerai de phosphate : calcite, quartz et phosphate. On a réalisé des expériences à des concentrations différentes en milieu acide ou faiblement acide pH=4,8-5,2, le milieu acide en faveur d'une bonne flottation de la calcite est créée par l'acide phosphorique. Ce dernier joue aussi le rôle de déprimant de phosphate.

La calcite, le quartz et le phosphate traités dans les conditions citées ci avant subissent une filtration et un séchage puis examen spectroscopique par IR.

Alors que l'étude de la désorption des acides gras fractions  $C_{10}$ - $C_{18}$  qui est le phénomène inverse de l'adsorption a été faite par un lavage des minéraux à l'eau chaude distillée (trois fois).

#### **IV-6-1- Détermination qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction $C_{10}$ - $C_{18}$ sur la surface de quartz :**

Sur le spectre de quartz traité par les acides gras pH=4,8-5,2 on ne remarque aucune adsorption de ces derniers.

- ➔ Sur le spectre infrarouge de quartz traité par les acides gras, on remarque l'apparition d'un doublet de faible intensité à  $2923\text{ cm}^{-1}$ - $2854\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la présence des CH favorables à une liaison hydrogène de l'acide provoquant une faible flottation insignifiante de quartz, le reste des bandes caractérisant le quartz pur.

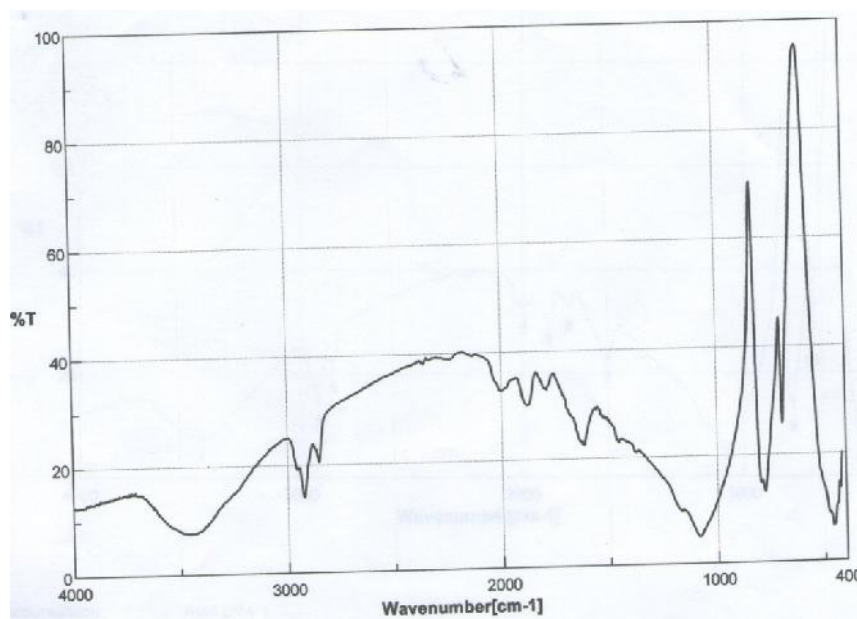


Figure IV-12 : Spectre infrarouge de quartz traité par les acides gras

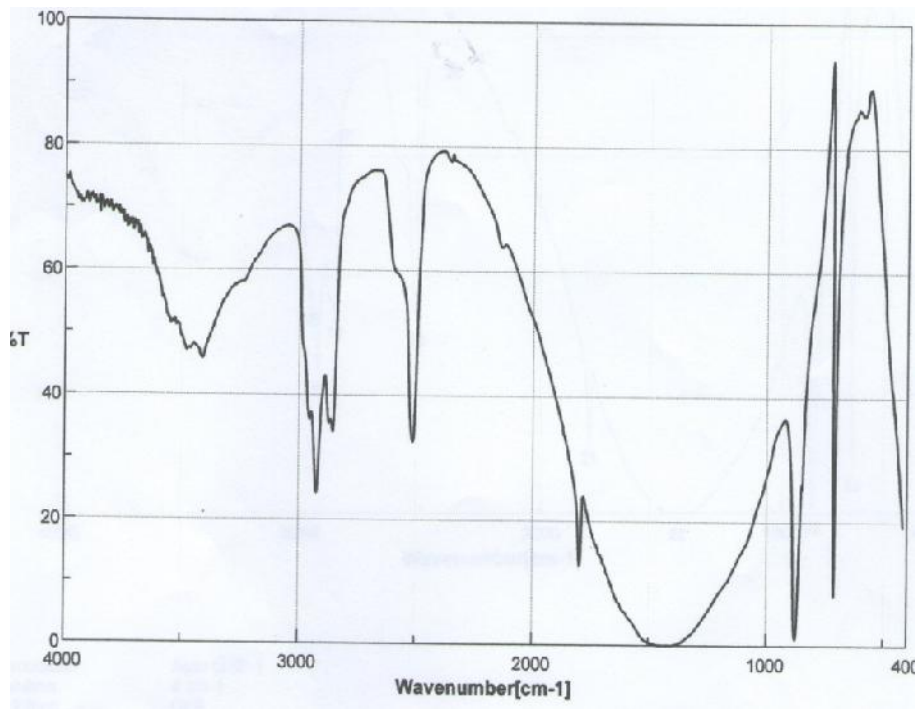
#### IV-6-2- Détermination qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> sur la surface de calcite :

Le spectre infrarouge de calcite traitée par les acides gras concentration 500 mg/l dans les conditions citées ci avant, présente une bande plus large que celle de calcite pure dans l'intervalle 1797 cm<sup>-1</sup>-1000 cm<sup>-1</sup>, cette large bande englobe une bande étroite à 1706 cm<sup>-1</sup> indiquant la présence de l'acide gras sous forme moléculaire (Fig. IV-13).

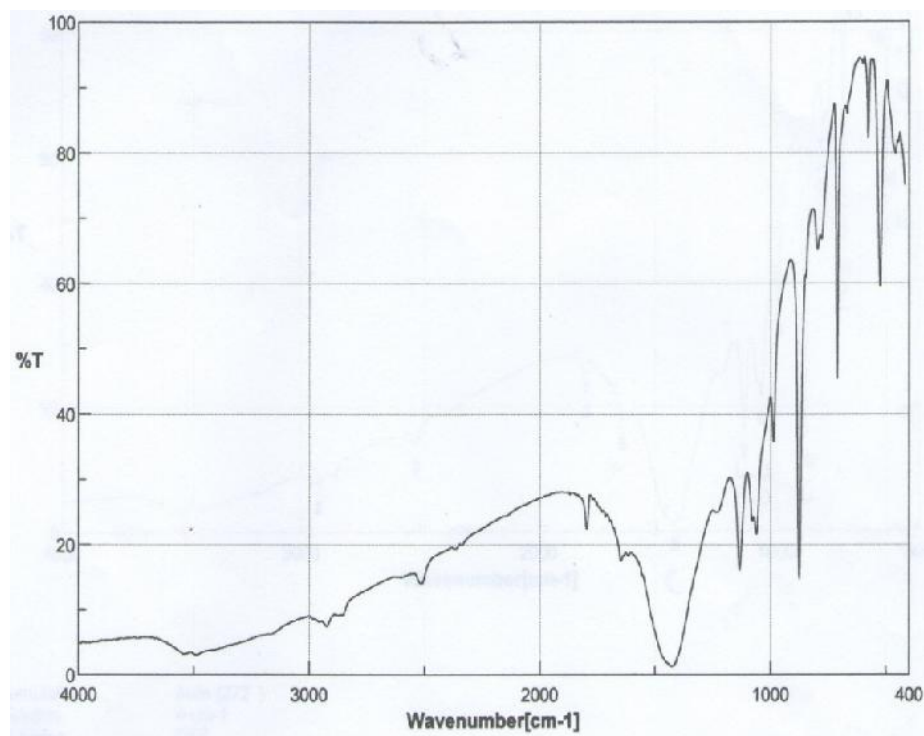
L'hypothèse de l'existence de la forme ionique des acides gras sur la surface minérale de calcite est confirmée dans les spectres enregistrés correspondant à un produit ayant flotté lors de l'essai d'adsorption, où l'on a remarqué un produit blanc surnageant la solution lors du contact de l'acide gras avec la calcite (Fig. IV-14).

Une large bande centrée à 1425 cm<sup>-1</sup>, deux pics intenses à 875 cm<sup>-1</sup> et 711 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être attribuées à la calcite pure

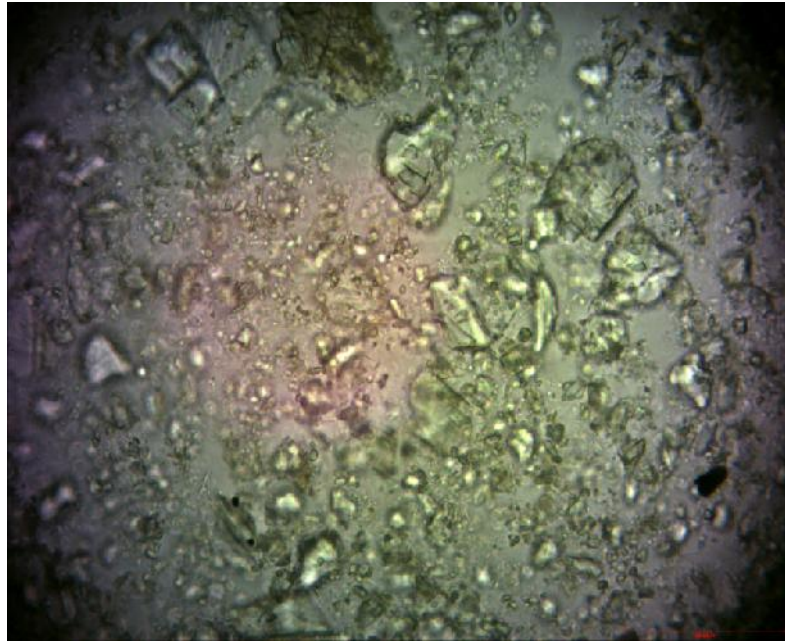
Un doublet d'intensité moyenne entre 1133 cm<sup>-1</sup> et 987 cm<sup>-1</sup> caractérisant les vibrations de déformation de la liaison P-O de l'anion PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> de l'acide phosphorique utilisé pour ajuster le milieu faiblement acide ; des pics de faibles intensité à 458 cm<sup>-1</sup>, 526 cm<sup>-1</sup> caractérisant l'acide phosphorique. On remarque finalement l'existence d'un pic de faible intensité à 1646 cm<sup>-1</sup> caractérisant la présence de la forme ionique de l'acide gras, où l'étude de la désorption ne provoque aucun changement sur le spectre de calcite traitée suivie de deux lavages à l'eau chaude distillée (Fig. IV-16). Ces résultats correspondent aux travaux de recherche de Vijaya Kumar [40].



**Figure IV-13 : Spectre infrarouge de calcite traitée par les acides gras**

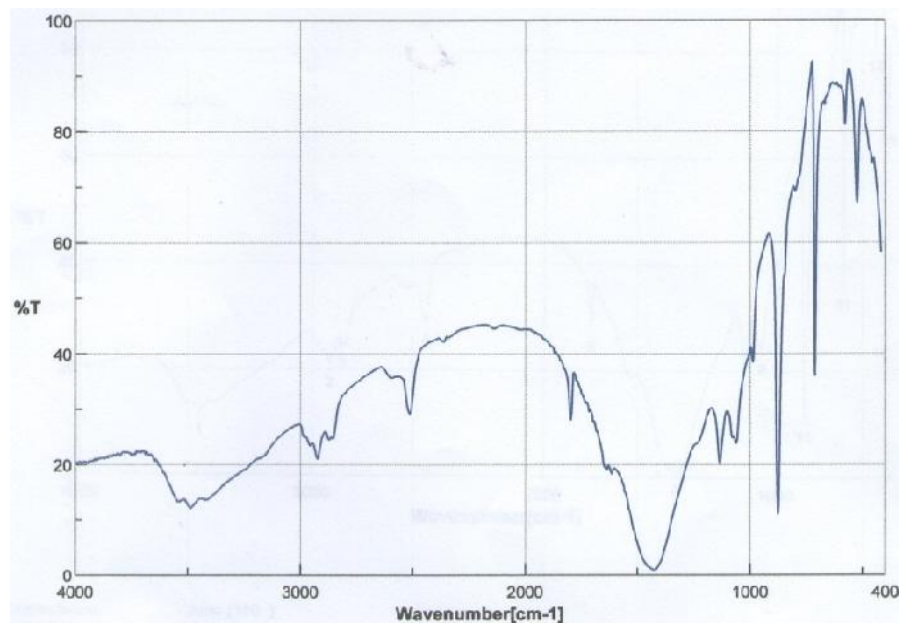


**Figure IV-14 : Spectre infrarouge de calcite traitée ayant subi une flottation naturelle**



**Figure IV-15: Microphotographie de la calcite traitée ayant subi une flottation naturelle X400**

La présente microphotographie (Fig. IV-15) montre les grains de calcite ayant subi un essai de flottation avec utilisation de notre produit de synthèse et ayant subi deux et trois lavages, ceci est en faveur de l'existence de deux formes d'adsorption combinées – ionique et moléculaire.



**Figure IV-16: Spectre de calcite traitée ayant subi une flottation naturelle suivi de lavage**

### IV-6-3- Déterminations qualitative de l'adsorption de l'acide gras fraction C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> sur la surface de phosphate :

En comparant les spectres de phosphate et phosphate traité par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> il apparait une bande dans la zone 2360 cm<sup>-1</sup> du groupe OH caractérisant les phosphates acides (OH-P=O) ; la bande à 472 cm<sup>-1</sup> caractérise le traitement préalable du phosphate par l'acide phosphorique. Le doublet 1637 cm<sup>-1</sup>- 1617 cm<sup>-1</sup> indique la présence de l'acide gras sur la surface minérale de phosphate (Fig. IV-17).

Le spectre de phosphate traité suivi de deux lavages à l'eau chaude distillée est analogue à celui de phosphate traité sans lavage, et le pic de moyenne intensité indique la présence de la forme ionique de l'acide gras sur le phosphate 1639 cm<sup>-1</sup>(RCOO<sup>-</sup>), un suffisante pour la flottation du phosphate (Fig. IV-18).

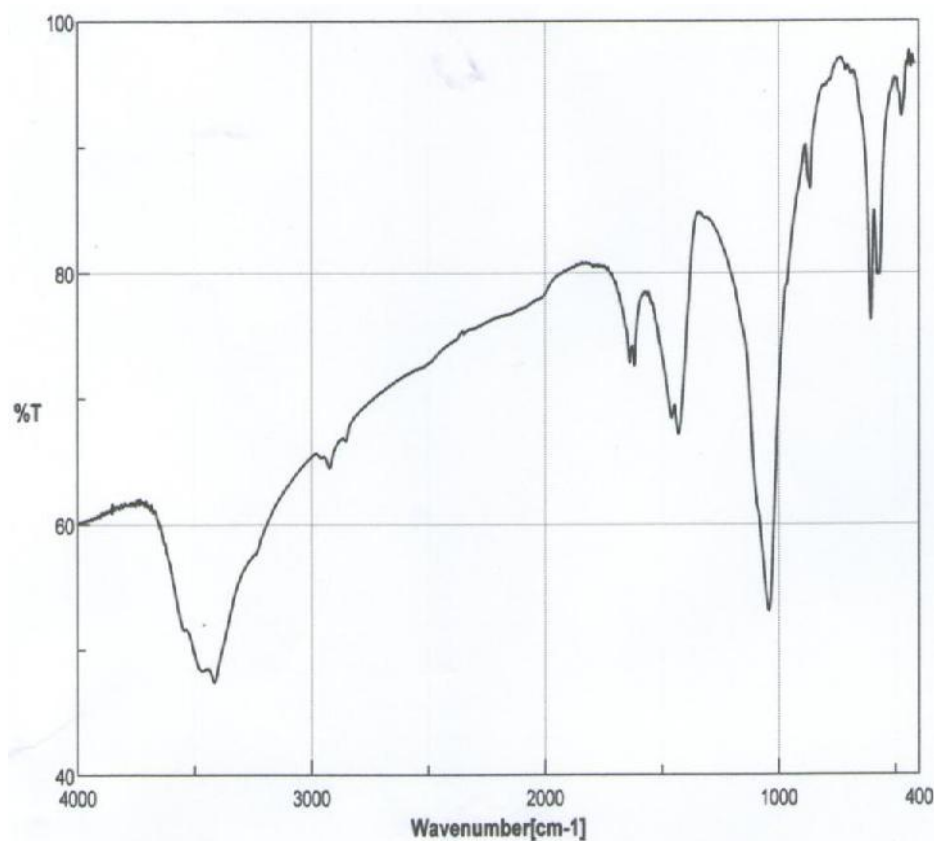


Figure IV-17 : Spectre infrarouge de phosphate traité.

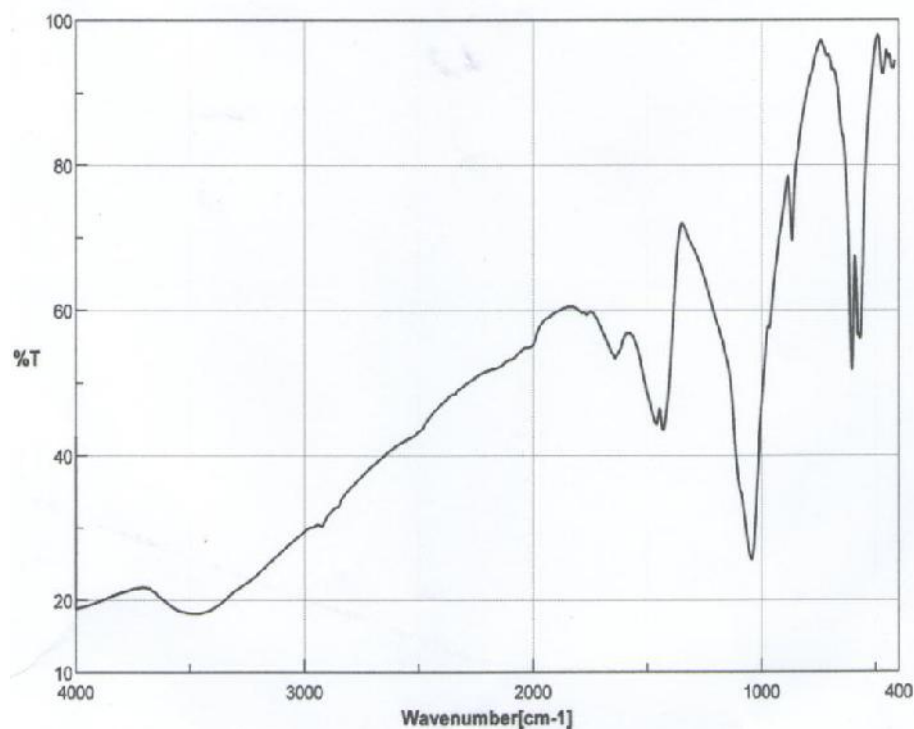


Figure IV-18 : Spectre infrarouge traité suivi de lavage.

## IV-7- Méthodes physico-chimiques de détermination quantitative de l'adsorption :

### IV-7-1-Méthodes de détermination de l'adsorption des acides gras fraction C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> :

Elle repose sur la formation de complexe extractible par un solvant organique ; elle est basée sur le dosage spectrophotométrique d'un complexe agents de surface bleu de méthylène, pour cela on Introduit 100 ml d'échantillon dans une ampoule à décanter de 250 ml, puis 15 ml de solution de bleu de méthylène alcaline et 15 ml de chloroforme .Tenir l'ampoule horizontalement après l'avoir bouchée et la secouer régulièrement deux fois par seconde environ pendant 1 min, placer l'ampoule sur un support.après séparation des phases agiter l'ampoule d'un mouvement d'un rotation pour décrocher les gouttes de chloroforme adhérant aux parois Laisser décanter pendant 2 minutes puis récupérer le maximum de chloroforme dans une deuxième ampoule à décanter contenant 110 ml d'eau permutée et 5ml de solution acide de bleu de méthylène .

Agiter comme précédemment 1 min, après décantation obtenue en prenant les mêmes précautions que pour le précédent, filtrer la phase chloroformique sur un entonnoir contenant un tampon de laine de verre rincé avec chloroforme ,placer au-dessus d'une fiole jaugée

de 50 ml. Renouveler deux fois chacune des extractions alcaline et acide avec 10 ml de chloroforme. Récupérer les extraits chloroformiques, filtrer comme décrit pour la première extraction et les recueillir dans la fiole jaugée de 50 ml, ajuster le volume avec du chloroforme. Effectuer les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 650 nm [41].

#### IV-8- Détermination quantitative :

##### IV-8-1- Détermination quantitative de l'adsorption des acides gras fraction C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> sur la calcite et phosphate et le quartz :

L'étude quantitative de l'adsorption des acides gras sur la calcite et le phosphate, quartz on a pu obtenir les valeurs de l'absorbance citées dans le tableau (IV-1).

**Tableau IV-1 : Valeurs d'absorbance pour chaque concentration**

N° du prise d'essai	Concentration mg/l	Absorbance (A)
01	100	0,6273
02	120	0,6592
03	140	0,6897
04	160	0,7128
05	180	0,7423
06	200	0,7745
07	220	0,8117
08	240	0,8362
09	260	0,8704

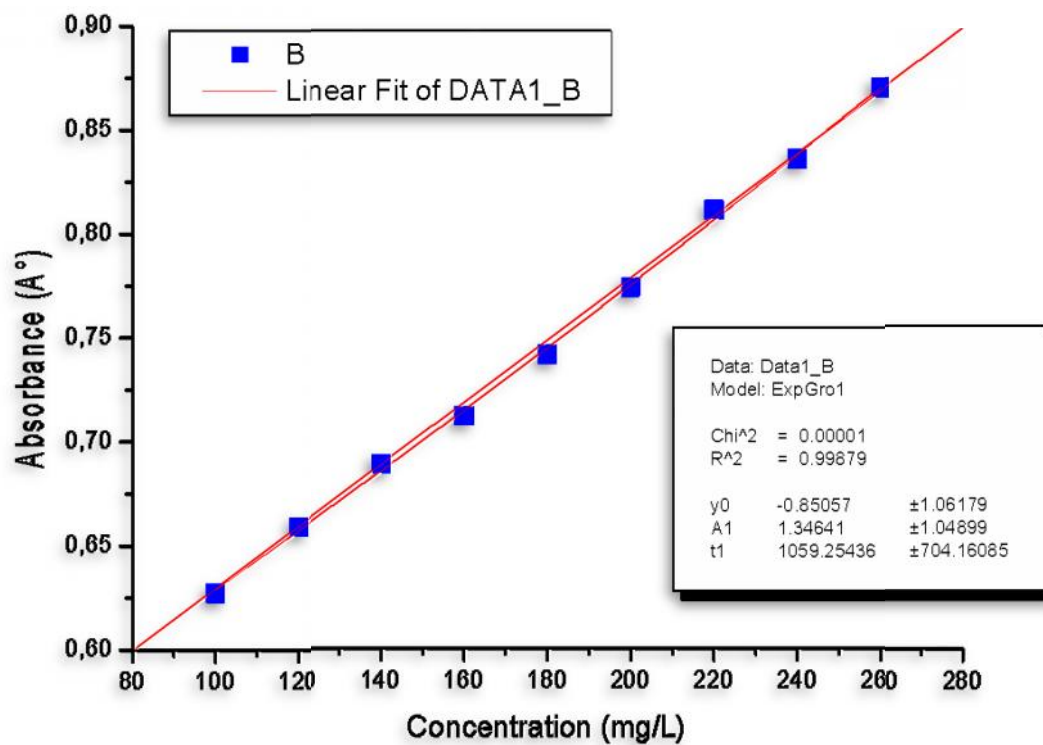


Figure IV-19 : Courbe d'étalonnage de solution mère

Tableau IV-2 : Valeurs de l'absorbance de l'acide gras après traitement de la calcite-  
valeurs des concentrations et les valeurs des quantités adsorbées.

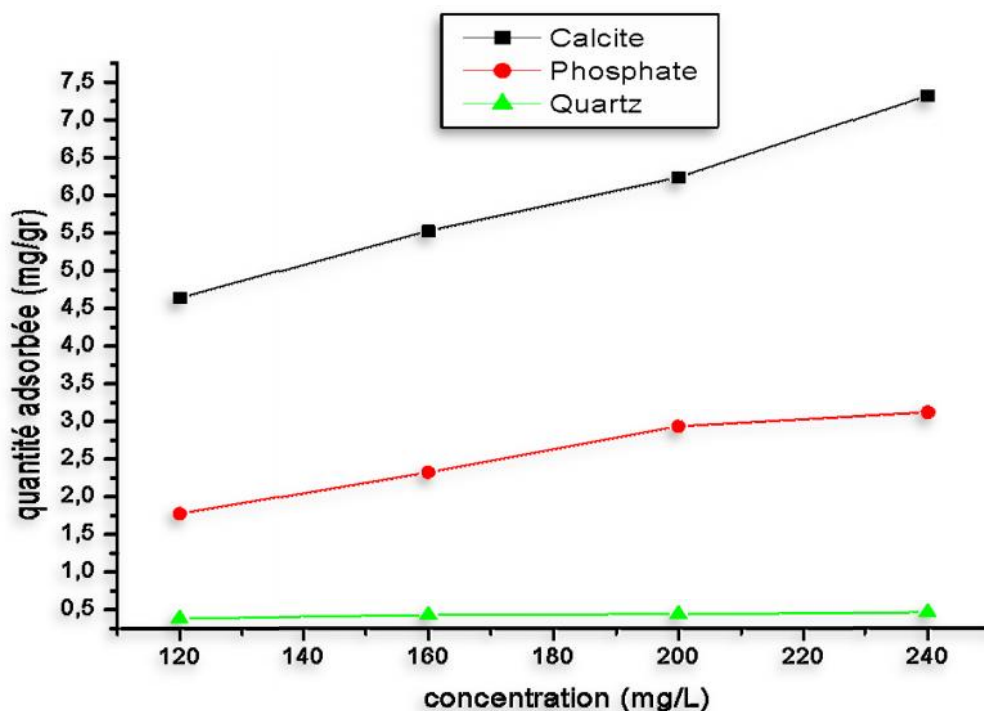
Concentration mg/l	absorbance	Concentration correspondante (d'après la courbe)	Quantité adsorbée exprimée en mg/gr
120	0,6857	115.3624	4.6376
160	0,7384	154.4528	5.5471
200	0,7995	193.746	6.2539
240	0,8626	232.6547	7.3452

**Tableau IV-3 : Valeurs de l'absorbance de l'acide gras après traitement du phosphate- les valeurs des concentrations correspondantes et les valeurs des quantités adsorbées.**

Concentration mg/l	absorbance	Concentration correspondante (d'après la courbe)	Quantité adsorbée exprimée en mg/gr
120	0,6691	118.2244	1.7756
160	0,7024	157.6655	2.3345
200	0,7631	197.0561	2.9438
240	0,8253	236.8715	3.1284

**Tableau IV-4 : Valeurs de l'absorbance de l'acide gras après traitement de quartz- les valeurs des concentrations correspondantes et les valeurs des quantités adsorbées.**

Concentration mg/l	absorbance	Concentration correspondante (d'après la courbe)	Quantité adsorbée exprimée en mg/gr
120	0,6571	119.6177	0.3822
160	0,7109	159.5736	0.4264
200	0,7728	199.561	0.4389
240	0,8346	239.4507	0.45922



**Figure IV-20 : Adsorption des acides gras fraction C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> sur les minéraux-calcite, quartz et phosphate**

En examinant les résultats obtenus, on peut confirmer que l'adsorption des acides gras sur la calcite est supérieure à celle du phosphate, et celle du phosphate est supérieure à celle de quartz, et cela est favorisé par les de formes d'adsorption citées ci-avant. Ces résultats sont en parfaite concordance avec les résultats d'étude qualitative par spectroscopie infrarouge et microscopie optique. Les résultats obtenus peuvent servir au calcul de la consommation des réactifs dans les procédés de flottation à l'échelle de laboratoire et établir une estimation techno-économique de l'utilisation des ces réactifs à l'échelle industrielle.

## **Conclusion :**

D'après les études de l'adsorption des acides gras synthétisés fraction C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> sur les surfaces minérales de calcite et phosphate, on peut confirmer que ces composés peuvent intervenir dans les procédés de flottation comme collecteurs. Les carbonates et le quartz présents dans les minerais de phosphate à des teneurs bien déterminées influent sur la qualité des produits conditionnés de phosphates destinés à être utilisés dans la production de l'acide phosphorique; des engrais; produits pharmaceutiques et autres produits intermédiaires.

La synthèse des acides gras à partir de l'huile de paraffine présente un grand intérêt sur le plan économique pour l'industrie chimique et l'industrie minérale, pour la séparation, la concentration et l'enrichissement des minerais par un procédé physico chimique qui est la flottation. Les acides gras synthétisés à partir l'huile de paraffine peuvent être introduits dans les procédés de flottation en qualité de collecteurs pour l'élimination et la séparation des carbonates présents dans les minerais de phosphate.

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- [1] G. Solomons, C. Fryle, Chimie organique, traduction de la 7<sup>ème</sup> édition de Organic chemistry. John Wiley et Son, p 1005-1010, France, 2000.
- [2] Andrew Strietwiser, Jr. Clayton, H. Heatcote, Introduction à la chimie organique. p 177, 181, Paris, 1986.
- [3] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, abrégé de chimie organique tome 1, Généralité fonction simple 3<sup>ème</sup> édition, p217-219, Masson, Paris, 1986.
- [4] John D. Roberts, Marjorie Caserio, Chimie organique moderne, p381, 382, 383, Inter Edition, Paris 1970.
- [5] A. William Johnson, Invitation à la chimie organique, p.494, 495, 498, 1999.
- [6] V. Potapov et S. Tatarintchik, Chimie organique, traduction française, p253, Edition Mir Moscou, 1981.
- [7] Technique d'ingénieur, volume J2
- [8] Lian-Ming Sun, Francis Meunier, Gino Baron, Technique d'ingénieur, Opération unitaires Génie de la réaction chimique, vol JB2, Paris, 1993, p. J 2731-17
- [9] L-Ming Sun, Francis Meunier, Technique d'ingénieur, Opération unitaires Génie de la réaction chimique, vol JB2, p. J 2730-3, 4, 8, 9, France, 1993.
- [10] Claude Gregory, Alain Aubry, Jack Bersani, Encyclopédia Universalis, p 287, 449-451, 453, 618, 739, 866, 981, 984, France, 1996.
- [11] J.P. Wauquier, Procédés de séparation, éditeurs technique, P 545- 546, 619, Paris, 1998.
- [12] C. Chitour, chimie des surfaces introduction à la catalyse, 1980.
- [13] Méminto, Technique de l'eau, tome 1 Dégrémont, édition du cinquantenaire, 9<sup>ème</sup> Edition, France, 1989.
- [14] Olivier Atteia, Chimie et pollutions des eaux souterraines, p17 Paris, Londres-Paris-network, 2005.
- [15] Laura Sigg, Philippe Behra, Werner Stumm, Chimie des milieux aquatiques, Chimie Des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, © p 337-343, 352, 387, 419 DUNOD, Paris, 2000.
- [16] Boukehil Ghouzala, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption des acides gras Fraction C<sub>18</sub> sur les surfaces minérales de la calcite et la dolomite. Thèse de master, Université d'Oum El Bouaghi, 2004, p7, 9, 11, 12.
- [17] Semche-eddine Chitour, Chimie de surfaces-introduction à la catalyse, 2<sup>ème</sup> édition, ©1981, p56.
- [18] Zongfu D., and John Ralston, Particle-bubble attachment in mineral flotation, J.C.I.S. Elsevier Science 217, p.70-76, 1999.
- [19] B. Pavlov, A. Tetiev, Chimie organique, 1977. Moscou
- [20] Abramov A.A ; Ribakov V.V ; Enrichissement des minerais de métaux nobles et rares dans les pays d'Asie, d'Afrique et Amérique latine, p.108-140, 1991, Moscou.
- [21] Ovtcharov V., Khassiev T., Flotation-égouttage technologie, 1986.
- [22] Pierre Blazy ; el Aid Jdid, flottation mécanismes et réactifs, technique de l'ingénieur ; France 1996, J2 [j3335-j3360].
- [23] Serge Etienne, Laurent David, Emilie Gaudry, Philippe Lagrange, Julian Ledieu, Jean Steinmetz, Les matériaux de A à Z, P 29, 224-226 Paris 2008.
- [24] Gerbe de quartz imitant des chrysanthèmes, Bombay, Inde © Jacques Deferme, 2010
- [25] Clément Duval, Techniques de l'ingénieur : Matériaux industriels, vol A7, France Mai 1989, P, A 2194-2-6.
- [26] Boukraa Aissam, Etude de l'adsorption des acides gras fraction C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> et des triamines sur les surfaces minérales de la calcite, la dolomite et le quartz par Spectroscopie infrarouge, Université d'Oum El Bouaghi, 2003, p27, 34, 36, 28.

- [27] Bensalah Zoubida, Synthèse de collecteurs de type 1, 3,5- TRI (Substitues)-1, 3,5Triazacyclohexaneset étude deleuradsorptionsur le quartz,Thèsedemajester,Université d'Oum Bouaghi, P21, 22, 23,24.
- [28] Sofiane Bouheroum, Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes mono et bivalents, Thèse de majester, Université d'Oum Bouaghi, P 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40.
- [29] Briand P., Cesbron F., Geffroy J., Les minéraux, éditions BRGM, p318-321. France, 1985.
- [30] René poilblanc, François Grasnier, Spectroscopies infrarouge et RMAN, France 2006, P442.
- [31] H.R.Hamilton, A.R wolley, A-C Bichop, Minéraux roches et fossiles du monde Entier,p7, 11-13, 62, 63,66-69 , paris, 1981.
- [32] Keller W.D, Rckett E.E, Absorption of infrared radiation by powdered silica mineral, p 174.
- [33] Skoog. Holler. Nieman, Principe d'analyse instrumentale, Imprimé en Espagne, Dépôt Légal : Bibliothèque Nationale, paris : Janvier 2003, Bibliothèque Royale Albertler, Bruxelles : 2003, p 381, 383, 392,396, 404-405, 407-408.
- [34] Michel. DALIBART, Laurent. SERVANT; Techniques de l'ingénieur : traite Analyse et caractérisation, Doc (2845) 1-25, Bordeaux
- [35] Cédric Avenir SS. Dir, Bruno Rosier, Denis Sommain Grenoble, Glénat, ciment Naturel, 2007.
- [36] Allinger, Cava, Johnson, Chimie organique, 6<sup>ème</sup> tirage, Paris 1970, p225.
- [37] Doudenkov S.V ;choubov L.Y Base theorique et pratiques d'utilisation desréactifs de flottation p.29.1969.moscou.
- [38] Grund, Encyclopedia du jardinier, texte de cestinier, Bolm et de ses collaborateurs, 2<sup>ème</sup> tirage, Paris 1987, p 214.
- [39] E.B.Admov, Evaluation technologique des ressources minérales-méthodes de recherches, Moscou 1990, p 76-84.
- [40] Vijaya Kumar, and BhaskarG, Adsorption of oleic acid at sullimanite/ water interface, J.C.I.S, Elsevier science,Madras centre,p 275-281, India,2002.
- [41] B.Legube,N.Merlet ,L'analyse de l'eau 9eme Edition, p.480,paris,2009.

# **Annexe**

## **Méthodologie expérimentale de synthèse utilisée :**

L'oxydation de l'huile de paraffine se fait sous l'action de l'oxygène de l'air en présence de permanganate de potassium en qualité de catalyseur, à température maintenue à 130°C pendant tout le processus d'oxydation.

On a réalisé ce procédé au niveau du laboratoire en introduisant dans un tri col de volume 100ml munis de trois ouvertures dont l'une est raccordée par un tuyau à une pompe à vide pour l'introduction de l'air dans le système huile de paraffine permanganate de potassium. Par contre les deux autres ouvertures sont laissées libre en du processus d'oxydation sans anomalies.

L'oxydation est assurée à une température de 130°C avec agitation à l'aide d'un bain d'huile de glycérine, on a réalisé l'opération d'oxydation de l'huile de paraffine pour la transformer en acides gras dans une durée de 24 heures.

## **Extraction des acides gras du produit d'oxydation :**

Après l'oxydation on laisse le produit reposer pendant 24 heures et on filtre le précipité ( $MnO_2$ ). Le filtrat obtenu est transféré dans une ampoule à décanter, ou l'on procèdera à des lavages à l'eau distillée par portion de 30 ml et on ajoutera le sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  anhydre pour l'élimination des traces d'eau, suivi d'une filtration puis évaporation du solvant.

Le produit obtenu est transféré dans un erlenmeyer de 250 ml et l'on ajoutera 30 ml de solution de NaOH 10%, On chauffe le mélange jusqu'à 90-100° C avec agitation; Cette opération est dite opération de saponification, dans laquelle les acides gras, acquièrent la forme ionique  $RCOO^-$  dans l'eau.

Après saponification, le contenu de l'erlenmeyer est transféré dans une ampoule à décanter qu'on laissera reposer 24 heures; Une fois les 24 heures passées, on a remarqué l'apparition de deux phases, dont on écoulera la phase inférieure et on lavera la phase supérieure de couleur marron à l'aide de deux portions d'eau distillée de 30 ml chacune.

On récupère les phases aqueuses obtenues dans un erlen de 250 ml et à l'aide d'une burette on ajoute HCl goutte à goutte avec agitation jusqu'à l'obtention d'un milieu acide, ou on remarquera l'existence d'une couche de couleur jaune flottant au-dessus de l'eau, en cette étape, on a pu transformer les ions carboxylates en acides gras insolubles dans l'eau.

En dernier lieu, on a procédé à l'extraction des acides gras par trois portions de 30 ml d'un solvant bien approprié, qui l'hexane; une fois le produit extrait dans un erlenmeyer de 250 ml, on a ajouté des quantités suffisantes de  $Na_2SO_4$  anhydre pour éliminer les traces d'eau qui puissent s'y trouver, On filtre et finalement on évapore le solvant; l'acide gras obtenu est un liquide huileux de couleur jaune.