

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

KRIMAT Asma

ANKIK Sahra

Thème

**Détoxification du phosphate noir de Djebel-Onk en
vue d'une utilisation dans le domaine bio médical**

Soutenue le 13/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M ^r AIT MERZEG Farid	MRB	Centre CRAPC	Président
M ^{me} BELAID Taous	MCA	Université de Bejaia	Examinatrice
M ^{me} TAKORABET Lynda	MAA	Université de Bejaia	Encadrante
M ^r KHIREDINE Hafit	Professeur	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENT

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier avant tout le Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

Nous remercions M^r H. KHIREDINE de nous avoir accueillis dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail. Nous lui témoignons aussi notre reconnaissance, pour tous les conseils assez utiles et fructueux, qu'il nous a prodigué.

Nos vifs remerciements à M^{me} L. TAKORABET pour nous avoir guidées avec patience, pour ses précieux conseils, pour son soutien et aussi pour sa gentillesse.

Nous tenons également à remercier M^r F. AITMERZEG de nous avoir accompagné durant les essais de la flottation, et d'avoir accepté de présider le jury, ainsi M^{me} T.BELAID pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Sans oublier, tous les membres du Laboratoire de Génie de l'Environnement (étudiants, enseignants, chercheurs), qui n'ont pas hésité à nous prêter main.

Dédicaces

Je dédie ce présent travail à:

Mes très chers parents qui ont été toujours présents à mes cotés par leur amour, soutien et encouragement. A toi mon père, toi qui m'a toujours gâtée et à toi ma mère, toi qui a tout le temps prié pour moi. Je vous serai éternellement reconnaissante.

Mon très cher frère Ghiles, Ma grande sœur adorable Sylia, Ma petite chérie Nada ;

Mes grands-parents, oncles, tantes, cousins et cousines paternels et maternels ;

Ma binôme et ma meilleure amie Sahra et sa famille ;

A toute la promotion Génie des procédés 2022.

ASMA

Dédicaces

Je dédie ce présent travail à :

Ma mère et mon père

Mon frère Djamel et mes deux sœurs Dihia, Soraya, et à ma petite nièce Ilyna

A toute ma famille ;

Ma binôme et ma meilleure amie Asma et sa famille

Tous mes amis (es)

A toute la promotion Génie des procédés 2022.

Sahra

Liste des figures

Figure I.1 : Phosphate en nodules, en grains, en débris	5
Figure I.2 : Carte géographique de la situation des gisements de phosphates de la région de Djebel-Onk	9
Figure II.1 : l'électrolyse	18
Figure II.2 : Poulie magnétique	19
Figure II.3 : Principe de la flottation.....	20
Figure II.4 : Angle de contact pour un système solide, liquide et gaz.....	22
Figure II.5 : Section transversale d'une cellule de flottation	23
Figure II.6 : Colonne de flottation	23
Figure II.7 : Mode d'action d'un collecteur à la surface du minéral	24
Figure II.8 : Mode d'action d'un moussant.....	25
Figure II.9 : Explicatif de valorisation de minerai de phosphate.....	26
Figure III.1 : Tamiseuse FRITSCH, N° de série : 03502/9377	27
Figure III.2 : Spectrophotomètre d'absorption atomique	30
Figure III.3 : Four de la calcination	30
Figure III.4 : Conditionnement.....	32
Figure III.5 : Flottation (après conditionnement	33
Figure III.6 : Flottation du minerai de Djebel-Onk	34
Figure IV.1 : Granulométrie par tamisage du phosphate noir	36

Figure IV.2 : Histogramme des rendements pondéraux des fractions étudiées du phosphate brut.....	37
Figure IV.3 : Etude de la variation du pH de dissolution(HNO_3) en fonction du temps, pour le phosphate noir ($D < 0,125$ mm)	38
Figure IV.4 : Etude de la variation du pH de dissolution (HNO_3) en fonction du temps, pour le phosphate noir ($0,125 < D < 0,315$ mm).....	38
Figure IV.5 : Diffractogramme à rayon X de classe $<0,125$ mm du minerai de phosphate noir	40
Figure IV.6 : Diffractogramme à rayon X de classe 0,125-0,315 mm du minerai de phosphate noir.....	41
Figure IV.7 : Spectre IR du phosphate naturel	42
Figure IV.8: Courbe d'étalonnage du plomb.....	43
Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage du cadmium	43

Liste des tableaux

Tableau I.1 : La production et les réserves mondiales de phosphates en 2013	8
Tableau I.2 : Composition chimique du minerai de phosphate noir de Djebel-Onk	10
Tableau I.3 : Différents composants minéralogiques du phosphate noir	11
Tableau II.1 : Les principaux effets de certains métaux lourds sur la santé	14
Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium	15
Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb	16
Tableau II.4 : Les collecteurs utilisés pour la flottation des phosphates	25
Tableau III.1 : Dosage des différents réactifs de flottation utilisés	31
Tableau IV.1 : Granulométrie par tamisage du phosphate noir	36
Tableau IV.2 : Pourcentage de dissolution du phosphate noir en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique HNO ₃	39
Tableau IV.3 : Pourcentages de dissolution du phosphate noir pour une concentration de 1,5 M d'acide nitrique	40
Tableau IV.4 : Teneurs en Pb et en Cd pour chaque tranche granulométrique.....	43
Tableau IV.5 : Teneurs en Pb et en Cd pour les produits de flottation inverse du collecteur (tri éthylamine	44
Tableau IV.6 : Teneurs en Pb et en Cd pour les produits de flottation directe du collecteur (di éthylamine	44

Liste des abréviations

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes:

Abs : Absorption ;

ADN : Acide Désoxyribo-Nucléique ;

ATSDR : Agence pour le Registre des Substances Toxiques et Maladies ;

BPL: Bone phosphate of lime;

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer ;

CPC : compagnie de phosphate de Constantine ;

DRX : Diffraction des rayons X;

FERPHOS : société Des Mines Des Phosphates ;

HAP : Hydroxyapatite;

ICDD : International Center for Diffraction Data ;

IR : Spectroscopie d'absorption infrarouge ;

IR-TF: Spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier;

pH : potentiel d'hydrogène ;

ppm: partie par million ;

R : Réactif de flottation ;

RX : rayons X

SAA : spectrométrie d'absorption atomique ;

SONAREM : Société nationale de recherches et d'exploitation des ressources minières ;

TPL : triphosphate of lime ;

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : Généralités sur les phosphates naturels

I.1. Introduction.....	3
-------------------------------	----------

I.2. Origine des gisements de phosphate	3
--	----------

I.2.1. Origine magmatique ou ignée.....	3
---	---

I.2.2. Origine sédimentaire	4
-----------------------------------	---

I.2.3. Origine guano	4
----------------------------	---

I.3. Types de phosphates.....	4
--------------------------------------	----------

I.3.1. Phosphates en grains	4
-----------------------------------	---

I.3.2. Phosphate en débris	4
----------------------------------	---

I.3.3. Phosphate en nodules	4
-----------------------------------	---

I.4. Principales caractéristiques des phosphates naturels	5
--	----------

I.4.1. Minéralogie des phosphates naturels.....	5
---	---

I.4.1.1. Les apatites	5
-----------------------------	---

I.4.1.2. Les minéraux de la gangue.....	6
---	---

I.4.2. Morphologie des phosphates	6
---	---

I.4.2.1. L'exogangue	6
----------------------------	---

I.4.2.2. L'endogangue	7
-----------------------------	---

I.4.3. Chimie des phosphates	7
------------------------------------	---

I.5. Domaines d'utilisation des phosphates	7
I.6. Phosphates dans le monde	7
I.6.1. Réserves et production mondiales des phosphates	7
I.7. Les phosphates algériens	8
I.7.1. Historique du gisement de djebel Onk	8
I.7.2. Situation géographique.....	9
I.7.3. Composition chimique du minerai de phosphate noir.....	10
I.7.4. Composition minéralogique du minerai de phosphate noir.....	10
I.7.5. Les caractéristiques générales des phosphates de djebel Onk	11
I.7.6. Différents gisements de phosphate de djebel Onk	11
I.7.6.1. Gisement de Djemi Djema	11
I.7.6.2. Gisement potentiel de Kef Es Sennoun.....	11
I.7.6.3. Gisement potentiel de Djebel Onk Nord.....	12
I.7.6.4. Gisement potentiel de l'oued Betita.....	12
I.7.6.5. Gisement de Djemi Djema Est et Ouest.....	12
I.7.6.6. Gîte de Bled El Hadba	12

CHAPITRE II : Méthodes de détoxification des phosphates naturels

II.1. Introduction	13
II.2. Métaux lourds	13
II.2.1. Définition	13
II.2.2. Toxicité des métaux lourds	13

II.2.3. Cadmium	14
II.2.4. Plomb	15
II.3. Méthodes de détoxification des phosphates	16
II.3.1. Classement granulométrique	17
II.3.2. Calcination	17
II.3.3. Electrodialyse	17
II.3.4. Electrolyse	18
II.3.5. Séparation magnétique	18
II.3.6. L'extraction liquide liquide	19
II.3.7. Flottation	20
II.3.7.1. Définition	20
II.3.7.2. Principe de la flottation	20
II.3.7.3. Principes physico-chimique de la flottation	21
II.3.7.3.1. Angle de contact	21
II.3.7.4. Principaux équipements de flottation	22
II.3.7.4.1. Cellules de flottation	22
II.3.7.4.2. Colonne de flottation	23
II.3.7.5. Les différents types d'adjuvants chimiques	24

CHAPITRE III : Matériels et méthodes

III.1. Préparation mécanique des échantillons	27
III.1.1. Analyse granulométrique par tamisage	27

III.1.2. Préparation des échantillons pour la caractérisation	28
III.2. Méthodes de caractérisation	28
III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	28
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	29
III.2.3. Caractérisation par spectrométrie d'absorption atomique SAA.....	29
III.3. Traitement du phosphate par flottation	30
II.3.1. Traitement thermique par calcination	30
II. 3.2. Préparation de la pulpe.....	30
II.3.3. Réactifs de flottation	30
II.3.4. Les essais de flottation sur le minerai de phosphate de Djebel-Onk calciné	31

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1. Présentation des résultats de l'analyse granulométrique.....	35
IV.1.1. Analyse granulométrique par tamisage	35
IV.1.2 Variation du rendement pondéral en fonction de la granulométrie.....	36
IV.1.3. Etude de la variation du pH de dissolution en fonction du temps.....	37
IV.1.4. Pourcentages de dissolution du PN dans l'acide nitrique.....	39
IV.1.5. Caractérisation du phosphate noir	40
IV.1.5.1. Caractérisation de PN par diffraction des rayons X.....	40
IV.1.5.2. Caractérisation de PN par Spectroscopie Infrarouge	41
IV.1.5.3. Caractérisation de PN par la SAA.....	42
IV.2. Valorisation du phosphate par flottation.....	44

Conclusion générale	46
Références bibliographiques	48

Introduction générale

L'Algérie est un pays très riche qui contient des ressources minérales et des substances utiles telles que les phosphates. Ces derniers sont extraits des gisements de la région de Djebel Onk dans la Wilaya de Tébessa qui sont classés parmi les grands gisements dans le monde. Les ressources prouvées sont estimées à plus de deux milliards de tonnes de phosphate. Ils sont exploités par la société Minière des phosphates (SOMIPHOS) filial de FERPHOS [1].

Le phosphate est un terme général décrivant les assemblages de minéraux naturels contenant de fortes concentrations de minéraux phosphatés. Il est considéré comme la matière première et la source abondante dans la nature qui est utilisée principalement dans la fabrication des engrais, d'acides phosphoriques...etc. Ce minerai de phosphate contient des métaux lourds qui sont toxiques pour la santé humaine. Son utilisation dans le domaine biomédical en vue de la fabrication de prothèses osseuses est freinée par la présence de certains métaux lourds tels que le cadmium et le plomb.

Ainsi pour rendre leur utilisation appréciable et sans danger en chimie, les minerais de phosphate doivent avoir certaines caractéristiques chimiques que les minerais bruts ne présentent pas souvent. Ils doivent alors subir un traitement d'enrichissement, qui consistera en utilisant les procédés les plus efficaces, à libérer les constituants minéraux puis à séparer au maximum les impuretés par voie physique ou autres... et ainsi concentrer les éléments phosphatés [2].

Par conséquent, le développement de procédés efficaces à la détoxification est indispensable, en vue de valoriser ces minerais qui devront être nécessairement exploités dans la composition des os et des dents.

Pour cela nous avons choisi dans notre travail, après une séparation par tamisage, de développer le procédé de flottation pour essayer d'améliorer la qualité de produit fini et par conséquent réduire le coût de production des phosphates. Ce procédé est basé sur la flottation des pulpes déclamées comportant la dépression des particules phosphatées et la flottation des métaux lourds (flottation inverse) [2].

Ce mémoire est constitué de deux parties :

L'étude bibliographique, divisée en deux chapitres, constitue la première partie de ce manuscrit. Le premier chapitre établit des généralités sur les phosphates et plus précisément

celui du Djebel-Onk de Tébessa. Le deuxième chapitre, rassemble quelques méthodes de détoxification du phosphate, en détaillant la méthode de flottation utilisée dans notre projet.

La deuxième partie de ce manuscrit, renferme la partie expérimentale, est scindée en deux chapitres. Le chapitre III, présente les différents matériels et méthodes utilisés pour la dissolution du phosphate noir dans l'acide nitrique puis l'utilisation du procédé de flottation inverse. Le dernier chapitre illustre les résultats obtenus et les discussions menées.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion relatant les principaux résultats de cette étude et quelques perspectives.

Chapitre I

Généralités sur les phosphates naturels

I.1. Introduction

Le phosphate naturel est un terme général qui décrit les assemblages minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux phosphatés. Ce terme se rapporte aussi bien aux minerais phosphatés non enrichis qu'aux produits concentrés [3].

Le phosphate est un élément indispensable à la vie, il entre dans la composition des os, des dents, il est essentiel pour l'ADN, les nerfs, et pour le fonctionnement des muscles ; il est aussi nécessaire à la croissance des plantes [4].

Dans le cadre des investigations visant l'exploitation et la valorisation de nouveaux gisements, nous nous sommes intéressés à l'étude de la détoxification du gisement de phosphate de Djebel-Onk, en vue de son utilisation dans le domaine médical, et plus spécifiquement dans l'élaboration d'une prothèse osseuse.

I.2. Origine des gisements de phosphate

Selon l'origine géologique, les gisements du phosphate se répartissent en trois groupes principales : sédimentaire (qui fournissent 80 % des minerais) et ignée (qui donnent 15 % du phosphate extrait dans le monde), et deux groupes secondaires (d'origines diverses) : guano et scories sidérurgiques (qui présente 5% restants). Les minerais d'origine ignée se distinguent des minerais d'origine sédimentaire par leurs combativités et leurs duretés tandis que les minerais sédimentaires montrent des aspects variés [5].

I.2.1. Origine magmatique ou ignée

Les gisements d'origine ignée sont les moins nombreux actuellement, ils fournissent 15 % de la production mondiale de phosphate. Ces gisements contiennent jusqu'à 35 % et 37 % de phosphore exprimé en P_2O_5 . On le rencontre dans des terrains très anciens où ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Dans ce genre de gisement, le phosphate est sous forme d'apatite bien cristallisée. Les apatites d'origine ignée se caractérisent en usine par une attaque acide qui comporte quelques difficultés. Si leur richesse élevée en P_2O_5 permet d'obtenir aisément du super phosphate (20 % en P_2O_5) soluble dans l'eau, leur inconvénient, c'est qu'ils exigent des précautions et des traitements en cours de fabrications et de mûrissement que les phosphates sédimentaires habituels ne réclament pas [5].

I.2.2. Origine sédimentaire

Les sédiments sont un groupe d'éléments déposés par l'eau, le vent et la glace à partir de l'abrasion et de la déchirure des continents, c'est-à-dire de la destruction des roches. Les roches sédimentaires représentent 75% de la surface de la Terre et sont constituées de débris, de fragments de roche ou de coquillages. Les espèces de phosphate appartenant à ce type de roche représentent plus de 82 % de la production mondiale. Il est populaire et abondant aux États-Unis et en Afrique du Nord (Maroc, Algérie, Tunisie) [4].

I.2.3. Origine guano

C'est la partie la plus faible en source mais loin d'être négligeable. Les gisements les plus importants sont dus à des guanos d'oiseaux de mer. Ces derniers contiennent environ 4% de P_2O_5 . Ces organismes réagissent avec la roche qui leur sert de support. Lorsque celle-ci est le calcaire, le phosphate de calcium se forme. L'île Nauru, de l'océan pacifique est un gisement de ce type [6].

I.3. Types de phosphates

Le phosphate peut se répartir sous plusieurs formes.

I.3.1. Phosphates en grains

Se sont les plus répandus. La taille des grains est variable : quelques millimètres en moyenne. Les formes sont également variables, les couleurs les plus populaires étant le jaune ou le marron. Les grains peuvent être amorphes ou cristallins [7].

I.3.2. Phosphate en débris

C'est le type de phosphate le plus frappant, mais relativement rare, il est formé de fragments de phosphate : dents, écailles de poisson, etc. La structure initiale est facilement reconnaissable au microscope. Ces débris peuvent être amorphes ou cristallins, et les grains sont enchâssés dans un ciment plus ou moins abondant : c'est la gangue [8].

I.3.3. Phosphate en nodules

Le phosphate épigénie une partie de la roche dans laquelle il est inclus (exemple : la craie), on trouve ainsi des nodules jaunes dans la craie de l'Artois (figure I.1). Le lessivage de cette craie phosphatée a donné lieu à des petites concentrations superficielles de sables phosphatés qui ont été exploités vers l'utilisation du phosphate [8].

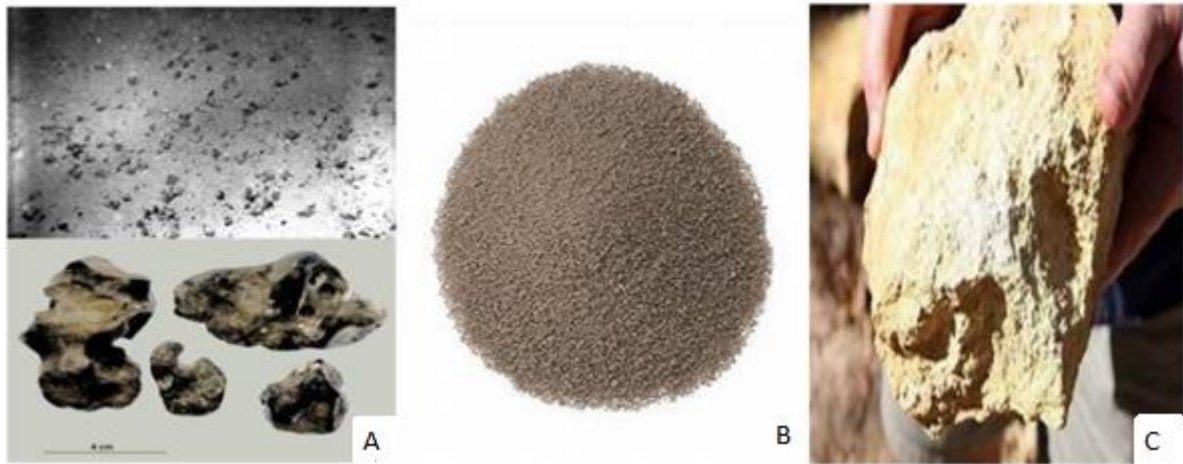


Figure I.1 : Phosphates en nodules (A), en grains (B), en débris (C) [9].

I.4. Principales caractéristiques des phosphates naturels

I.4.1. Minéralogie des phosphates naturels

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate (PO_4^{3-}). Le terme général de phosphate naturel recouvre un ensemble de minéraux complexes, d'origine diverse. On retrouve un lien entre la minéralogie des constituants phosphatés des roches et les minerais sédimentaires. On allant de la composition brute des minerais et des espèces minérales qu'ils contiennent, Mc Clellan classe les roches phosphatées en trois familles [10]:

- Les phosphates de calcium comme les minéraux apatitiques ;
- Les phosphates alumino-calcitiques ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ;
- Les phosphates de fer et d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barrendite ;

De plus les minéraux secondaires de quelques gisements de phosphate sont également signalés dans les dépôts sédimentaires tels que les phosphates des terres rares et d'uranium. Cependant, on retrouve les minéraux phosphatés les plus abondamment répandus appartiennent à la famille de l'apatite.

I.4.1.1. Les apatites

L'apatite est un nom générique désignant des phosphates de chaux naturels, ce sont des minéraux accessoires des roches éruptives et métamorphiques, fréquents en outre dans les gîtes phosphatés sédimentaires. L'apatite est la forme la plus stable et la plus insoluble de tous les phosphates de calcium, c'est d'ailleurs celle qui subsiste dans la nature que ce soit dans les phosphates sédimentaires ou biologiques (os et dents) [11].

L'apatite naturelle la plus fréquente est la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) dans laquelle F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxyapatite et la chlorapatite [12].

Les HAP sont fréquemment utilisées comme « enduit » sur des prothèses en titane pour faciliter l'ostéointégration ou encore pour empêcher l'usure due à des micromouvements oscillatoires à l'interface entre l'implant et l'os conduisant même parfois à une rupture de la prothèse.

On trouve quelques exemples d'utilisation en tant que ciment employé dans la chirurgie faciale afin de remplacer les greffes osseuses autogènes et un nombre croissant d'applications en tant que vecteur de médicaments grâce à une structure présentant des micropores interconnectés [13].

I.4.1.2. Les minéraux de la gangue

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (exogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). La taille, la nature, et la quantité de la gangue influent fortement sur les propriétés de l'apatite phosphatée. Les minéraux les plus répandus sont [12]:

- Des minerais sédimentaires principalement représentés par: les carbonates sous deux formes principales: la calcite CaCO_3 et la dolomite ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$) ;
- Les minéraux siliceux sous différentes formes: quartz (SiO_2), l'opale ($\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium ;
- Les sulfates représentés par le gypse (CaSO_4) et le sulfate de calcium anhydre ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) ;
- Le fer sous forme d'oxyde, (Fe_2O_3) ou hydroxyde ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ;
- La matière organique généralement en faible abondance 0.1 à 0.6% résultant de la transformation des restes d'organismes vivants et de débris organiques.
- Des minerais provenant des roches ignées et alcalines.

I.4.2. Morphologie des phosphates

I.4.2.1. L'exogangue

Elle correspond à l'ensemble de la partie stérile du minerai constituée par la phase de liaison et les éléments figurés non phosphatés. Elle est extrêmement variable en quantité, nature et aspect d'un minerai à l'autre. Elle comprend principalement [14] :

- Carbonates : calcite, dolomite, ankérite etc... ;
- Silice : quartz, et silex ;
- Silicates : kaolinite, montmorillonite, attapulgite, glauconite

I.4.2.2. L'endogangue

L'endogangue est constituée par l'ensemble de la fraction non apatitique interne aux éléments phosphatés [14]. Elle est formée de : opale, quartz, illite, eau, matière organique et éléments accessoires. Elle contient Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO et SiO_2 en très faible quantité (0.3 % du minerai en moyenne pour chaque élément) [15].

I.4.3. Chimie des phosphates

Les minerais phosphatés sont définis d'après leur teneur en P_2O_5 ou en terme de pourcentage de phosphate tricalcique (TPL ou BPL) qui est vraiment le produit phosphaté de base (1 TPL = 2,185 P_2O_5) [12].

Les études géochimiques effectuées sur une série de minerai de phosphate par différents auteurs ont mis en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites et la silice. Les différents dosages des éléments constituant ces phases minéralogiques (P_2O_5 , MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , etc....) et de la perte au feu ont permis de déterminer la répartition des éléments et leur liaison avec les phases minérales [15].

I.5. Domaines d'utilisation des phosphates

Les phosphates ont un domaine d'application très varié à l'échelle industrielle : 80 à 90% de la production est utilisée dans les engrais pour le développement de l'agriculture qui apporte ses qualités de fertilisation, et dans la fabrication de l'acide phosphorique.

En chimie et dans le pétrole, le phosphate permet la fabrication de dérivés intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes, etc.). En métallurgie, les dérivés du phosphate sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion [15]. Plus récemment, le phosphate est utilisé dans l'adsorption des métaux lourds et les colorants.

Le phosphate est le produit de base de la préparation de l'hydroxyapatite qui sera utilisée, par la suite, dans l'élaboration des prothèses.

I.6. Le phosphate dans le monde




I.6.1. Réserves et production mondiales des phosphates

Le tableau I.1 rapporte la production et les réserves mondiales de phosphates selon les statistiques de l'année 2013.

Les phosphates sont l'une des plus importantes richesses naturelles du pays. Ils sont estimés à plus de deux milliards de tonnes de réserves qui se concentrent essentiellement dans l'est de l'Algérie. Ils sont classés au troisième rang mondial après le Maroc et la chine en

termes de réserves prouvées. Le grand gisement de Djebel Onk, au sud de Tébessa, renferme à lui seul plus de la moitié des réserves du pays, alors qu'il est faiblement exploité depuis plus de quarante ans [16]. Les pays les plus producteurs de phosphate sont la Chine, les Etats-Unis et le Maroc, avec plus de 70 % de la production mondiale [3].

Tableau I.1: Production et réserves mondiales de phosphates en 2013 [16].

Rang	Pays	Production (10 ⁶ kg)	% mondial	Réserves mondiales (10 ⁶ kg)	% mondial
01	 Maroc et Sahara occidental	28 000	12,5	50 000 000	74,63
02	 Chine	97 000	43,3	3 700 000	5,52
03	 Algérie	1 500	0,67	2 200 000	3,28
04	 Syrie	500	0,22	1 800 000	2,69
05	 Afrique du Sud	2 300	1,26	1 500 000	2,24
06	 Jordanie	7 000	3,13	1 300 000	1,94
07	 Russie	12 500	5,58	1 300 000	1,94
08	 États-Unis	32 300	14,42	1 100 000	1,64
09	 Australie	2 600	1,16	870 000	1,30
10	 Pérou	3 900	1,74	820 000	1,22
11	 Irak	350	0,16	430 000	0,64
12	 Brésil	6 740	3,01	270 000	0,40
13	 Kazakhstan	1 600	0,71	260 000	0,39
14	 Arabie saoudite	3 000	1,34	211 000	0,31
15	Autres pays	24 320	10,8	1 239 000	1,85
Total mondial		224 000	100%	67 000 000	100%

I.7. phosphates algériens

I.7.1. Historique du gisement de Djebel Onk

Nous présentons brièvement ci-dessous l'historique de l'exploitation du gisement de phosphate [17]:

- En 1894, Exploitation du gisement du Kouif situé au Nord de la wilaya de Tébessa par la compagnie de phosphate de Constantine, CPC (Alors principal producteur de phosphate en Algérie).
 - En 1930, Amodiation du gisement du Djebel-Onk à la CPC.
 - En 1930, Création de la Société du Djebel-Onk.
 - En 1936, Découverte de phosphate aux affleurements de Djebel Onk dans la région de Bir El-Ater, Tébessa.
 - En 1955, Début de la réalisation du raccordement de chemin de fer de Tébessa –Djebel-Onk ; 1961 Installation de la Société du Djebel-Onk.
 - En 1965, Mise en activité de la carrière de phosphate de Djmidjma.
- En 1973, Intégration de la SONAREM a la société de djebel onk.

- En 1983, Restructuration de la SONAREM et transfert de l'ensemble de ses activités de fer et de phosphate à FERPHOS.

- En 2003, Ouverture d'une nouvelle mine (Kaf Essnoune).

FERPHOS est un groupe achevé en 2006, avec une production de plus de un million cinq cent mille (1 500 000) tonnes de phosphate. Ce record de production et d'exploration n'a jamais été égalé dans l'histoire du phosphate en Algérie [17].

I.7.2. Situation géographique

La région du Djebel EL-Onk, est située au Nord-Ouest du Sahara Algérien, précisément, à une vingtaine de kilomètres de la frontière Algéro- Tunisienne. Elle constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien (figure I.2).

Cette région appartient à la wilaya de Tébessa, elle est éloigné d'environ 100km, la localité la plus importante est la ville de Bir El Ater qui est le siège administratif de la région.

Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Les altitudes les plus basses au pied du Djebel Onk sont d'environ 635m [18].

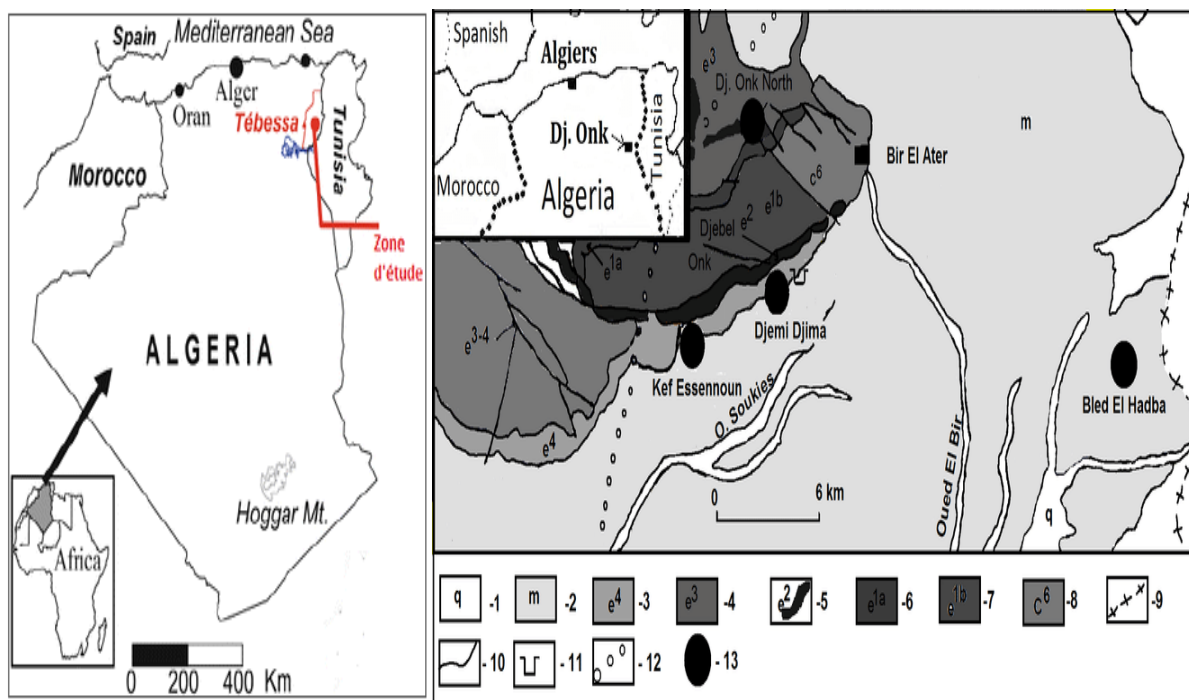


Figure I.2 : Carte géographique de la situation des gisements de phosphates de la région de Djebel Onk [10,19].

I.7.3. Composition chimique du minerai de phosphate de djebel Onk

La composition chimique des minerais de phosphates diffère d'un gisement à l'autre. Le gisement Djemi Djema est constitué de deux parties de compositions chimiques différentes, nettement différenciables dans la couche [5]:

- Une partie inférieure riche en P_2O_5 , pauvre en MgO ;
- une supérieure riche en P_2O_5 avec des teneurs élevées en MgO .

Le phosphate de Djebel-Onk est généralement peu siliceux et peu ferrilleux (tableau I.2) [17].

Tableau I.2 : Composition chimique du minerai de phosphate noir de Djebel-Onk [20].

Composant chimique	Formule chimique
Pentoxyde de phosphore	P_2O_5
Oxyde de calcium	CaO
Oxyde de magnésium	MgO
Dioxyde de carbone	CO_2
Fluor	F
L'eau	H_2O
Trioxysulfure de soufre	SO_3
Autres	Cd, Pb, Cu, Zn (ppm)

I.7.4. Composition minéralogique du minerai de phosphate de Djebel Onk

Les études minéralogiques préliminaires à des essais d'enrichissement du minerai de Djebel Onk, ont montré que trois composants principaux constituent le tout-venant : des particules de phosphates apatitiques (82%), une exogangue carbonatée dolomitique (11,5%) et une exogangue argilo siliceuse (5 à 6%).

En revanche, l'apatite des phosphates du Djebel Onk est une carbonate fluorapatite, une francolite fortement substituée, avec un remplacement des ions PO_4^{3-} par des ions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} de l'ordre de 26%. En outre une surface spécifique et une porosité importante (20 m^2/g et 15% environ) caractérisent les particules phosphatées [20].

Le tableau I.3 représente les différents composants minéralogiques du phosphate noir.

Tableau I.3: Différents composants minéralogiques du phosphate noir [20].

Eléments composants	Symboles
Phosphate tricalcique	Ca(PO ₄) ₂
Carbonate de calcium	CaCO ₃
Carbonate de magnésium	MgCO ₃
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
Alumine	Al ₂ O ₃
Hématite (oxyde de fer)	Fe ₂ O ₃
Gypse	CaSO ₄
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄
Chlorure de calcium	CaCL ₂
Quartz	SiO ₂
Sulfate, fluor et matières organiques	SO ₄ , F, C
Autres éléments en trace (cadmium, Uranium, Titane...)	Cd, U, Ti

I.7.5. Caractéristiques générales des phosphates de Djebel-Onk

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux, à support organique, dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieurs à 2mm), le plus rarement à celles des redites (proportion de grains supérieurs à 2mm). Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300µm). Le ciment peut être argileux, calcique ou dolomitique. Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, mais peuvent être gris foncé à noir à la base de la couche [10].

I.7.6. Différents gisements de phosphate de Djebel-Onk

I.7.6.1. Gisement de Djemi Djema

Il est situé à 5 km au Sud Ouest de la ville de Bir El Ater (Tébessa), la géométrie du gisement est plus favorable pour l'exploitation puisque la couche de phosphate de 25 à 28 m d'épaisseur n'est recouverte de 30 à 40 m de stérile.

I.7.6.2. Gisement potentiel de Kef Es Sennoun

Il Situé à 2 km à l'ouest de carrière de Djemi Djema à 1km de l'extrémité occidental du gisement de Djema Djema Ouest [5].

I.7.6.3. Gisement potentiel de Djebel Onk Nord

Ce gisement est situé à 15 km à l'Est de la carrière de Djemi Djema et à seulement 5 km de la frontière Algéro-Tunisienne, et à 9 km de gisement de phosphate de Djebel M' Rarta en Tunisie.

I.7.6.4. Gisement potentiel de l'oued Betita

Situé à 35 km au sud de centre minier du gisement Djemi Djema et distant de 1km de la série phosphatée de la Mide en Tunisie [5].

I.7.6.5. Gisement de Djemi Djema Est et Ouest

S'étendent jusqu'à environ 1Km au nord ouest de Djemi-Djema.

I.7.6.6. Gite de Bled El Hadba

Situé à 14Km au Sud-Est du gisement du flanc Djebel Onk (Djemi Djema et Kef Es Sennoun) et à 6 Km de la frontière Algéro-tunisienne [10].

Chapitre II

Méthodes de détoxification des phosphates naturels

II.1. Introduction

Le terme de métaux lourds est souvent employé pour désigner les métaux et métalloïdes associés à une contamination et un potentiel toxique. En effet, les métaux lourds et toxiques, sont considérés comme tels car ils sont des compétiteurs violents du Calcium, Magnésium et Phosphore ; comme c'est le cas pour le Mercure (Hg), le Cadmium (Cd), le Thallium (Th), le Plomb (Pb), l'Osmium (Os), le Sélénium (Se), etc.... [21].

Les minerais des phosphates naturels doivent subir un enrichissement de façon à éliminer les métaux lourds dont la présence en proportion n'est pas négligeable. En effet, on a établi les différentes techniques de détoxification tout en mettant en avant la technique de la flottation.

II.2. Métaux lourds

II.2.1. Définition

Les "métaux lourds" sont des éléments naturels caractérisés par leur masse atomique assez élevée et leur forte densité. Bien que leur concentration soit généralement assez faible, on les trouve partout dans la croûte terrestre. On considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement [13].

II.2.2. Toxicité des métaux lourds

La problématique des métaux lourds est majeure sur la santé et l'environnement car ils peuvent entraîner la régression de l'entité élémentaire de la vie à savoir la cellule. Ils peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale et cela en s'accumulant au sein de son organisme et donc causer des perturbations au niveau de l'organisme interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et cancérogènes, et d'autres peuvent entraîner des troubles cérébrales tel que le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) dont nous nous sommes intéressées dans notre problématique [22].

Certains métaux lourds comme le chrome, le fer, le nickel etc....ont des effets bénéfiques à très faibles concentrations, mais à des concentrations légèrement élevées, ils peuvent devenir nettement toxiques et même mortels [23].

Ce tableau ci-dessous présente les principaux effets de certains métaux lourds sur la santé.

Tableau II.1 : Les principaux effets de certains métaux lourds sur la santé [24].

Métaux lourds	Effets sur la santé
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

II.2.3. Cadmium

Le cadmium est un métal blanc argenté brillant, malléable et ductile. Ses propriétés chimiques présentent beaucoup de similitudes avec celles du zinc. Il possède une résistance à la corrosion dans diverses atmosphères et plus particulièrement en milieu marin et s'utilise comme moyen de protection contre les neutrons thermiques. En solution, il se trouve principalement sous la forme de cations, à l'état d'oxydation (+II). Le rayon de cet ion et sa configuration électronique ressemble pour beaucoup à ceux du calcium. Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux et ne participe pas au métabolisme cellulaire. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus [25]. Les caractéristiques physico-chimiques du cadmium sont rassemblées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques du cadmium [25].

Numéro atomique	48
Masse molaire	112.41 g/mol
Point de fusion	321°C
Point d'ébullition à la pression atmosphérique	765°C
Densité a 20°C	8.64
Volume molaire (20°C)	13.00 cm ³ /mol
Rayon ionique Cd ²⁺	0,1489 nm
Chaleur d'atomisation	112.05 KJ/mol
Energie de la 1ère ionisation	867.78KJ/mol
Energie de la 2ème ionisation	1631.42 KJ/mol
Energie de la 3ème ionisation	3616.30KJ/mol
Résistivité électrique (20°C)	6.83

Le cadmium est le septième métal lourd le plus toxique selon le classement ATSDR (Agence pour le Registre des Substances Toxiques et Maladies). Cet élément est dangereux sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), c'est l'un des éléments les plus rares n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal [22].

Le Cd est un métal toxique cumulatif qui prend plus de 10 ans pour s'éliminer. Les principales causes d'exposition au Cd sont l'alimentation, les boissons contaminées et le tabagisme ayant été en contact avec les métaux cadmiés. Il a été classé dans la catégorie « cancérogène pour l'homme » par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), mais cette classification a été basée sur l'exposition par inhalation [26].

D'autres conséquences peuvent être dues au cadmium, comme des diarrhées, des douleurs d'estomac, des vomissements. On évoque aussi la fracture des os, une fertilité perturbée et des soucis au niveau immunitaire [27].

II.2.4 Plomb

Le plomb est un métal bleuté brillant très mou, très malléable et ductile. Il ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau mais il est attaqué par l'acide nitrique [28].

Grace à son faible point de fusion et à sa malléabilité, ce métal trouve de nombreuses applications depuis le début des temps historiques. Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont rassemblées dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Caractéristiques physico-chimiques du plomb [29].

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Masse volumique	11,34 g /cm à 20°C
Température d'ébullition	1755 °c
Température de fusion	327° c
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Energie de première ionisation	715,4 kj/mol
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kj/mol
Energie de troisième ionisation	3080,7 kj/mol
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kj/mol
Energie de cinquième ionisation	6608 kj/mol

Le plomb est l'un des métaux les plus nuisibles et les plus toxiques, il pénètre dans l'organisme vivant lors de l'absorption des aliments, de l'eau, de l'air et au contact des produits synthétiques et chimiques [22].

Le plomb peut entraîner des effets néfastes sur la santé, et peut même être mortel à de fortes doses. Il peut s'accumuler dans le corps, et même peut s'avérer dangereux à une exposition de très faibles doses. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon continue au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [30].

Il peut ainsi provoquer l'anémie sanguine et des effets rénaux (insuffisance rénale), et possède des effets sur le système nerveux central (retard de développement, irritabilité, troubles du sommeil, perte de mémoire, ...) et à long terme sur la fertilité [26].

II.3. Méthodes de détoxification des phosphates

Pour être apte à être utilisé, les minerais du phosphate, dans le domaine biomédical, ils doivent avoir certaines caractéristiques sur lesquelles leur pouvoir d'application est fiable. Ils doivent subir des traitements de détoxification qui consistera à utiliser des procédés efficaces et rentables pour pouvoir séparer toutes les impuretés du phosphate dont les métaux lourds qui sont toxiques (Cd, Pb...).

Les procédés physiques (broyage, lavage à l'eau, séchage, calcination, flottation, concentration gravimétrique) et chimiques (attaque du minerai par l'acide sulfurique) sont adaptés à l'enrichissement par séparation de tout ou partie de la gangue, qui nécessitent des investissements importants et une maîtrise de ces techniques [4].

II.3.1. Classement granulométrique

Le classement dimensionnel sert à déterminer la distribution pondérale des particules d'un matériau suivant leurs dimensions [3].

Le classement granulométrique peut parfois être effectué à sec (coupures de 80 à 120 micromètre par des sélecteurs à lames), mais le plus souvent par voie humide (coupures de 30 à 100 micromètres) en utilisant différents types d'équipement [31].

II.3.2. Calcination

La calcination est pratiquée dans le but de dissocier par voie thermique l'eau de constitution, la matière organique et les carbonates [5]. Le minerai est généralement chauffé dans un intervalle de température compris généralement entre 700 et 1000°C [9].

Pour réduire les proportions de CaO et MgO par rapport au P₂O₅, on hydrate ces oxydes pour pouvoir ensuite les éliminer [1].

L'élimination de la matière organique est importante car elle constitue un élément gênant qui réduit les sulfates en sulfures entraînant ainsi une forte corrosion du réacteur dans la production de l'acide phosphorique [17].

Koutti hayat [1], a étudié la calcination du phosphate et elle a démontré que les concentrés de ce dernier sont riches en phosphore et présentent des teneurs faibles en carbonates éliminés, et ces concentrés peuvent servir de matériau de base pour l'obtention de produits finis tels que les engrais phosphatés et autres.

II.3.3. Electrodialyse

L'électrodialyse est un procédé électro membranaire qui utilise des membranes échangeuses d'ions soumises à l'action d'un champ électrique. Cette technique d'électrodialyse permet l'extraction et la reconcentration d'espèces ionisées, dans le but, soit de dépolluer ou dessaler un effluent, soit d'en récupérer des produits valorisables [32].

Elle offre l'avantage d'une technologie simple à mettre en œuvre, non polluante et capable de gérer des débits importants. Elle est utilisée dans plusieurs domaines de purification.

Il s'agit de placer sur le trajet des ions une série alternée de membranes permselectives aux anions et aux cations. La migration est limitée dans les compartiments formés par cette

série de membranes, certains s'appauvrissent tandis que d'autres s'enrichissent en espèces ioniques.

Wahiba M et all [33], ont fait une étude sur l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse, ils ont rapporté que ce processus est efficace en mode de circuit ouvert.

II.3.4. Electrolyse

L'électrolyse est une technique qui permet de réaliser des oxydations et des réductions et par conséquent, elle modifie la nature des espèces dissoutes (changements du degré d'oxydation en chimie minérale ou de fonction en chimie organique).

La séparation par électrolyse (figure II.1) implique l'élimination des substances dissoutes (ou plusieurs) qui sont déposés sous forme solide sur (ou dans) l'électrode. Cette méthode est assez ancienne, la séparation étant mise en œuvre le plus souvent en vue d'un dosage consécutif mais elle reste très actuelle du fait de la disponibilité d'appareillages modernes et de la connaissance de plus en plus poussée des propriétés des espèces en solution (pH, complexes, solvants variés, etc. [34].

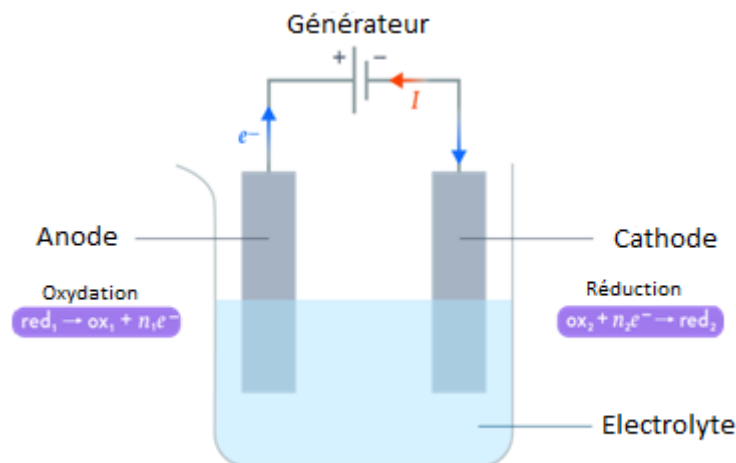


Figure II.1 : Principe l'électrolyse [35].

II.3.5. Séparation magnétique

La séparation magnétique est une technique qui permet de séparer les analytes de divers types de matrice selon leur comportement vis-à-vis d'un champ magnétique. Elle est utilisée autant en industrie qu'en chimie et en biotechnologie.

La technique exploite les propriétés magnétiques des matériaux, tels que l'hématite à haute intensité et la magnétite à faible intensité. L'organe essentiel d'un appareil de séparation magnétique est la source de champ magnétique qui est à l'origine de la force utilisé pour la séparation [9].

La susceptibilité magnétique est la propriété d'un matériau qui détermine son comportement dans un champ magnétique. A partir de cette propriété, les matériaux peuvent être divisés en trois catégories. La première est constituée de matériaux ferromagnétiques à très forte susceptibilité magnétique. La deuxième catégorie comprend les matériaux paramagnétiques qui présentent une faible susceptibilité magnétique. La troisième classe est constituée de matériaux diamagnétiques à susceptibilité magnétique nulle [4].

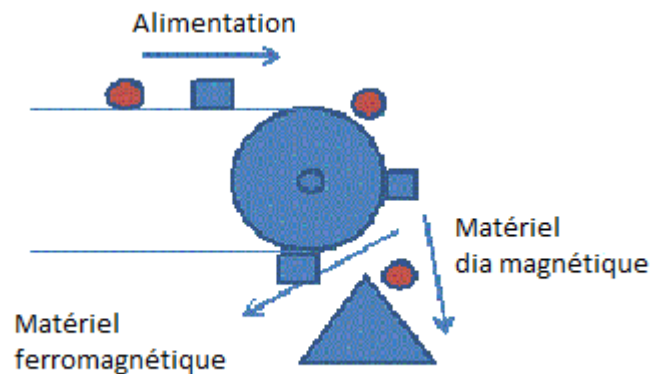


Figure II.2 : Séparateur magnétique [36].

II.3.6. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide - liquide est un procédé qui sépare deux ou plusieurs constituants en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles. Généralement, on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour engendrer la phase extrait. La solution d'alimentation ayant perdu une quantité des solutés est connue sous le terme de phase raffinat. En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide est réalisée en deux opérations successives [34]:

- ✚ Une mise en contact intime des deux liquides par agitation durant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- ✚ Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation.

Le rapport de concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat à l'équilibre, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ainsi que la faisabilité de l'opération [34].

II.3.7. Flottation

II.3.7.1. Définition

La flottation est une technique de séparation de particules solides, qui nécessitent des propriétés différentes de l'interface entre les espèces minérales, une solution aqueuse et un gaz, généralement de l'air [4].

II.3.7.2. Principe de la flottation

Les particules solides que l'on désire séparer, et qui doivent être idéalement constituées d'une seule phase, sont mises en suspension dans l'eau, et la pulpe résultante est traitée avec certains produits chimiques appelés collecteurs (surfactants), qui agissent pour rendre la surface de la matière solide hydrophobe. Les autres réactifs sont connus sous le nom de modificateurs, et sont utilisés afin de rendre sélective l'action des collecteurs par activation ou par dépression [2].

La pulpe est ainsi introduite dans la cellule de flottation qui n'est qu'un réacteur équipé d'un agitateur à travers lequel l'air est passé de bas en haut. La taille des bulles est contrôlée par l'agitation, il existe des surfactants appelés moussants à l'interface liquide-air, qui forment des mousses stables qui maintiennent le minerai flottant à la surface des bulles [5]. Les bulles d'air se fixent aux particules solides hydrophobes de surface, sous la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble particules-bulles flotte à la surface du réacteur [37].

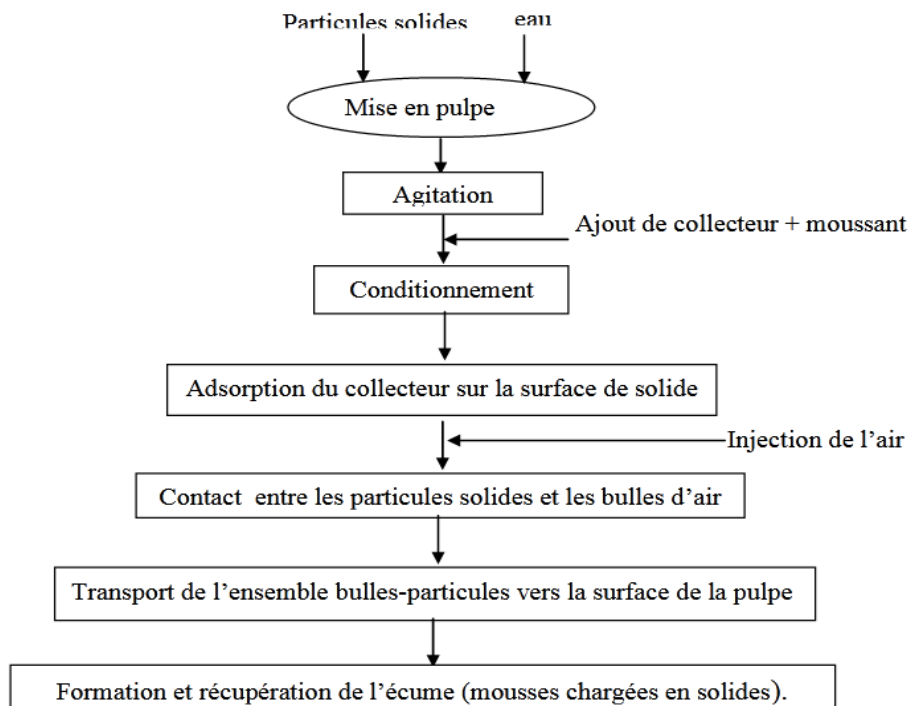


Figure II.3 : Schéma de traitement par le procédé de flottation [5].

La flottation est une méthode qui est basée soit sur :

➤ **Flottation inverse**

Elle consiste en une flottation des rejets par un collecteur conventionnel : acides gras et dérivés, associée à la dispersion sélective des particules phosphatées, généralement par un électrolyte [2].

➤ **Flottation directe**

Flotter les substances utiles (le concentré) et déprimer les substances non désirées.

II.3.7.3. Principes physico-chimique de la flottation

L'application des principes de la thermodynamique aux systèmes de flottation permet de comprendre les mécanismes réactionnels et de prévoir si une transformation peut avoir lieu ou non, sans toutefois connaître la cinétique de cette transformation et sans pouvoir indiquer la récupération d'un minéral dans des conditions particulières. La principale critique de l'application de la thermodynamique vient du fait que, pendant le temps où se déroule l'opération de flottation, le système auquel on applique les lois thermodynamiques n'est pas en équilibre [38]. Aussi, cette démarche ne doit-elle être considérée que comme une approche simplificatrice pour décrire un phénomène très complexe [2].

II.3.7.3. 1. Angle de contact

Le contact bulle-particule est le facteur clé contrôlant le procédé de flottation par écume, puisque les particules hydrophobes sont les seules qui peuvent s'adsorber facilement sur les bulles d'air. Cette propriété d'hydrophobicité est caractérisée par l'angle entre l'interface solide-liquide et l'interface liquide-gaz appelé « l'angle de contact ».

Avec [38]:

γ_{SG} : tension superficielle solide-gaz.

γ_{LG} : tension superficielle liquide-gaz.

γ_{SL} : tension superficielle solide-liquide.

La tension superficielle est définie comme le travail nécessaire pour accroître l'interface entre les deux fluides d'une unité de surface. A l'équilibre :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad \text{Equation de Young (Eq II.1)}$$

Ou γ : Energie d'interface ;

θ : Angle de contact solide/bulle ;

G, S, L dénotent l'air (gaz), le solide et l'eau (liquide)

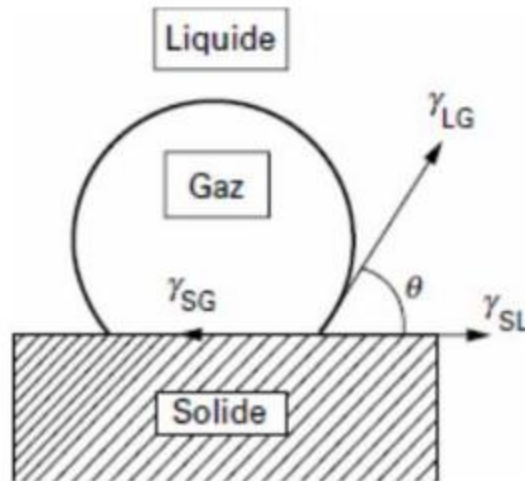


Figure II.4 : Angle de contact pour un système solide, liquide et gaz [39].

La force nécessaire pour briser l'interface solide bulle appelée travail d'adhésion, W_{SG} , est égale au travail requis pour séparer l'interface solide/air et produire deux autres interfaces séparées : air/eau et solide/eau [2]:

$$W_{SG} = \gamma_{LG} + \gamma_{SL} + \gamma_{SG}$$

En combinant ces deux équations, on obtient:

$$W_{SG} = \gamma_{LG}(1 - \cos\theta)$$

On voit alors que plus l'angle est élevé, plus grand est le travail d'adhésion entre la particule et la bulle. La flottabilité d'un minéral augmente donc avec l'angle de contact. Des minéraux avec des valeurs d'angle de contact élevées sont appelés aérophiols.

Malheureusement, la plus part des minéraux n'appartiennent pas à cette catégorie et il faut normalement les "conditionner" (ajout de réactifs surfactants) pour les rendre hydrophobes (aérophiols) [39].

II.3.1.7.4. Principaux équipements de flottation

II.3.7.4.1. Cellules de flottation

Une cellule se compose essentiellement d'un réservoir, qui a une turbine entourée de chicanes dont l'une est destinée à assurer l'homogénéité de la pulpe. L'air provient de l'axe de la turbine et l'aération peut se faire de deux manières. Cela peut être fait très indépendamment de la pression négative générée par la rotation très rapide, à laquelle l'air est aspiré par une turbine ou injecté à l'aide d'une soufflante à faible pression. L'air est ainsi introduit dans le système et est dispersé sous forme de fines bulles en raison de l'action combinée de la turbine et de la chicane [2].

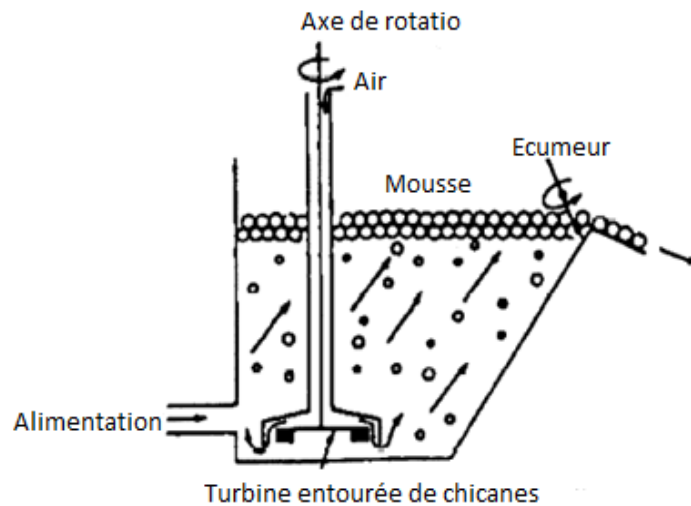


Figure II.5 : Section transversale d'une cellule de flottation [7].

II.3.7.4.2. Colonne de flottation

Une colonne de flottation se compose généralement d'un tube placé verticalement de taille variable. La pulpe est transférée à l'aide de pompes dans la colonne par un point d'alimentation situé dans le tiers supérieur de la pulpe. L'entrée d'air est située en dessous de la colonne et permet la production des bulles nécessaires à la flottation. L'agitation causée par la formation des bulles d'air, provoque des collisions et permet aux particules accrochées sur les bulles de monter dans la colonne [40].

Contrairement aux cellules, la pulpe dans la colonne n'est pas agitée par un agitateur mécanique. La colonne comporte également une zone de lavage. En effet, il s'agit d'un système d'eau externe. Une fois que la mousse atteint le sommet de la colonne, on dit que le système est mis en fonction [2].

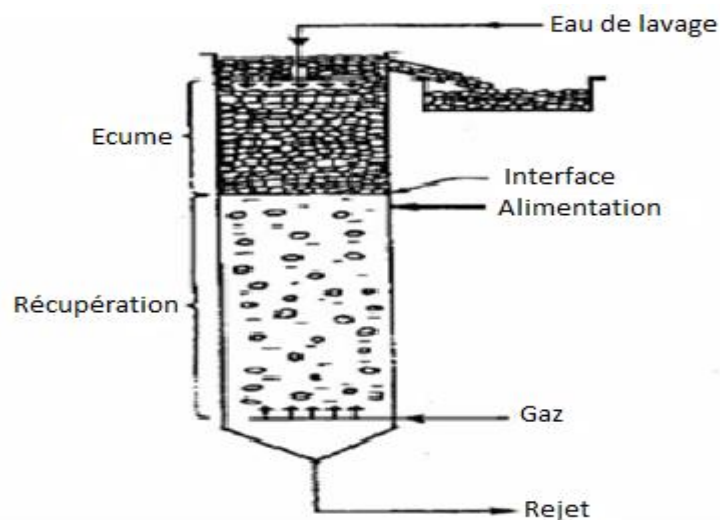


Figure II.6 : Colonne de flottation [7].

II.3.7.5. Les différents types d'adjuvants chimiques

➤ Collecteurs

Le collecteur est un agent tensioactif (surfactant), une molécule organique hétéropolaire constituée par au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire, qui peut comporter un ou plusieurs groupes qui salifie facilement ionisables [41]. Le collecteur a comme principal objectif de préparer la surface du minéral afin d'optimiser son attachement sur les bulles d'air. La figure II.7 montre comment se présente le collecteur à la surface du minéral [42].

Les collecteurs sont regroupés en deux catégories : les collecteurs polaires et les collecteurs non polaires. Puisque les collecteurs polaires sont très utilisés en flottation, nous nous y intéresserons plus particulièrement. Et ces derniers sont également classés selon leurs caractères ioniques ou non-ioniques. Les collecteurs polaires non-ioniques sont souvent très peu solubles dans l'eau contrairement aux collecteurs ioniques qui possèdent un très grand domaine d'application en flottation [39].

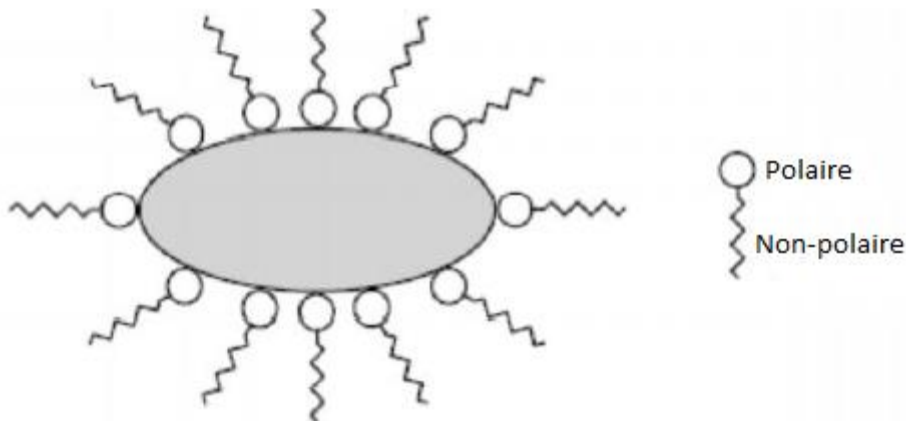


Figure II.7 : Mode d'action d'un collecteur à la surface du minéral [8].

Les collecteurs sont ajoutés pour augmenter l'hydrophobicité des particules sur lesquelles ils s'adsorbent (rendent la surface de certains minéraux moins hydrophile) [21].

✚ Principaux collecteurs

Les principaux collecteurs sont illustrés dans le tableau II.4 :

Tableau II.4 : Les collecteurs utilisés pour la flottation des phosphates [8].

Minerai flottant	Propriété ionique	Collecteurs
Phosphate apatite	Anionique	Acide oléique, Acide gras Disodium dodccyl phosphate
	Cationique	Acetate d'amine
	Amphotère	Sacacorinate de sodium, Atrac 1562
Carbonate	Anionique	Acide gras, Sulfanate d'acide gras
	Amphotère	Acide aminopripionique Carboxyethyl imidazoline
Silicate	Anionique	Amines
	Cationique	Octylphenol ethoxylate
	Amphotère	Acide aminopripionique

➤ Moussants

Les moussants sont généralement des molécules organiques hétéropolaires. Ils sont utilisés pour réduire la taille et de maintenir une stabilité adéquate de la mousse qui flotte à la surface de la pulpe; les molécules employées sont des tensio-actifs qui possèdent un groupement polaire (hydrophile) et un groupement aliphatique (hydrophobe). Leur mode d'action est similaire aux collecteurs; c'est-à-dire que la partie polaire s'oriente vers l'eau alors que la partie non polaire s'oriente vers l'intérieur des bulles d'air (figure II.8) [8].

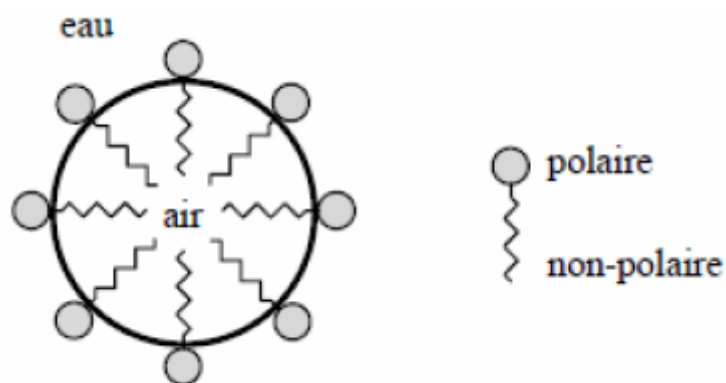


Figure II.8 : Mode d'action d'un moussant [2].

➤ Les modulateurs (régulateurs)

- **Les déprimants:** sont des composés inorganiques dont l'action consiste à enduire les surfaces sélectivement et de les rendre plus hydrophiles [2].

- **Les activant :** sont généralement des sels solubles qui s'ionisent en milieu aqueux. Les ions en solution réagissent avec les surfaces pour favoriser l'adsorption du collecteur, Les activant sont utilisés lorsque les collecteurs et les moussants ne parviennent pas à accomplir la flottation adéquatement [43,2].

D'après Saïda Yakoubi [4], qui a fait une étude sur la géochimie et les méthodes d'élimination des métaux lourds dans les phosphates, la flottation inverse des métaux aboutit à des résultats très satisfaisants, qui répondent bien aux demandes du marché.

Ci dessous un schéma explicatif de valorisation de minerai de phosphate.

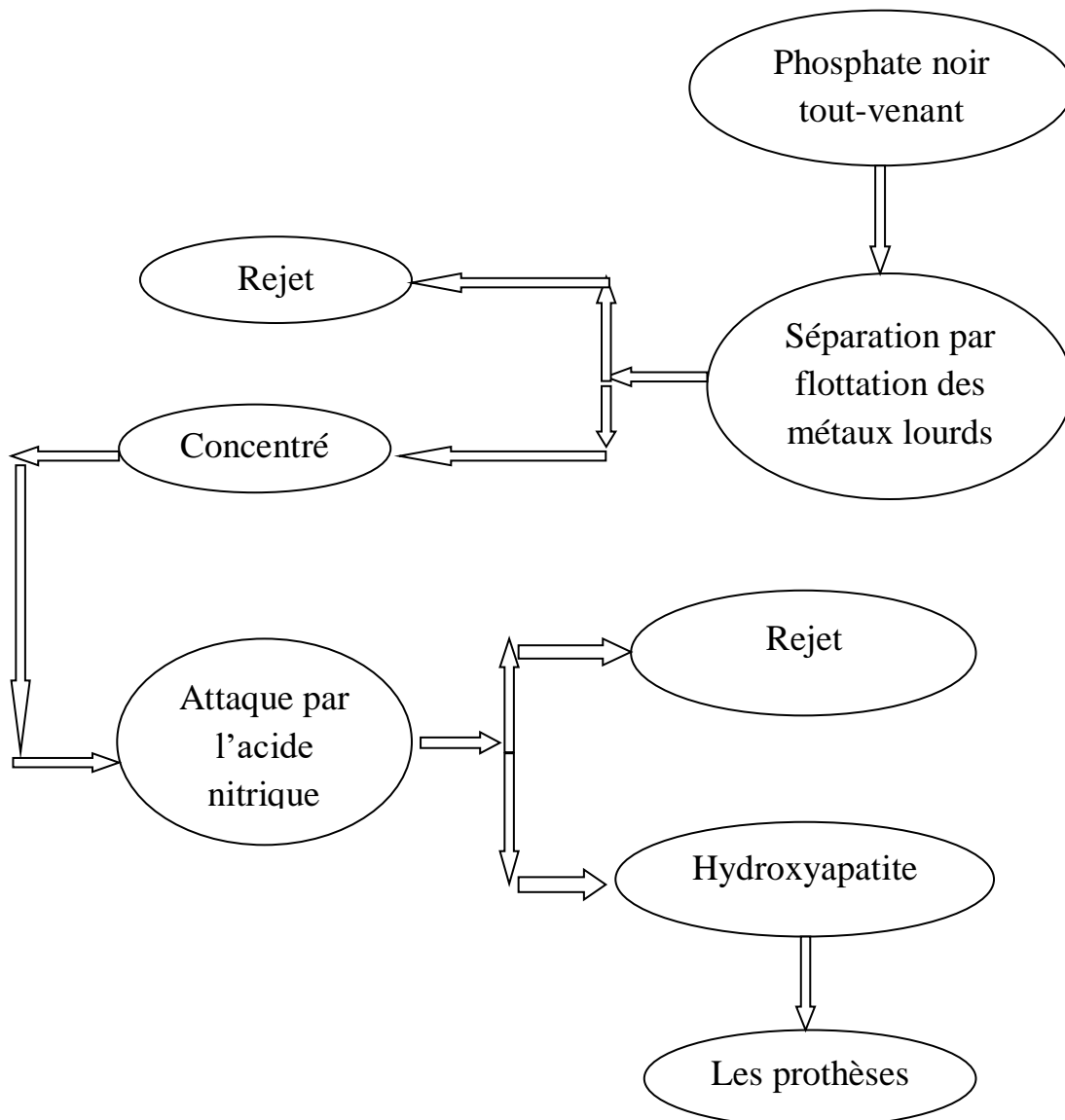


Figure II.9 : Schéma du traitement du minerai de phosphate

Chapitre III

Matériels et méthodes

Ce troisième chapitre englobe les différents équipements utilisés et une description de chaque protocole réalisé au cours de notre travail au laboratoire de chimie de l'environnement. On va présenter en premier lieu, la préparation des échantillons par tamisage et leur caractérisation. En second lieu, on va décrire les protocoles expérimentaux de la flottation inverse.

III.1 Préparation mécanique des échantillons

III.1.1. Analyse granulométrique par tamisage

Pour pouvoir utiliser le phosphate noir de Djebel-Onk dans notre étude, nous avons d'abord traité la distribution en termes de granulométrie. L'homogénéité, la granulométrie et la composition doivent être bien contrôlées.

Les grains du phosphate noir ont subi un classement dimensionnel par tamisage. Ce dernier est basé sur les principes de la méthode classique, utilisant une tamiseuse électrique de marque FRITSCH (N° de série : 03502/9377) d'amplitude 3 pour séparer en fraction granulaire sur une série de 4 tamis pendant 15min, résultant en 5 tranches granulométriques limitée chacune par les dimensions et les ouvertures de mailles de tamis successifs. Une fois que l'opération de tamisage terminée, chaque fond de tamis (refus) est récupéré et pesé. Ceux-ci représentent la série de classes granulométriques de nos échantillons.



Figure III.1 : Analyse granulométrique par tamisage

L'analyse granulométrique des échantillons est effectuée sur les tamis suivants : 0,9mm, 0,335mm, 0,2mm, 0,125mm.

III.1.2 Préparation des échantillons pour la caractérisation

❖ Etude de la variation du pH de dissolution en fonction du temps

Une étude sur la variation du pH de dissolution en fonction du temps est réalisée. Des échantillons de 5g du phosphate noir de granulométrie différentes ($D < 0,125\text{mm}$, $0,125 < D < 0,315\text{mm}$) ont été dissous dans 100 ml de solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3) à différentes concentrations (0,01 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2M). L'ensemble matériau-solution est laissé sous agitation continue pendant 2h avec une vitesse de 300tr/min à température ambiante. Le suivi du pH est réalisé à l'aide d'un pH mètre (Denver pH) [11].

❖ Préparation de la solution d'acide nitrique de concentration 1,5M et un volume de 1L

Prélever dans une fiole de 1L un volume $V = 103$ ml de solution d'acide nitrique de concentration $C = 14,44$ M et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

❖ Dissolution du phosphate noir dans l'acide nitrique

- Peser 10g de phosphate noir pour chaque tranche granulométrique obtenue lors du tamisage et les verser dans des béchers ;
- Prélever pour chaque masse un volume de 166,67 ml d'acide nitrique pour chaque bécher ;
- Maintenir les mélanges réactionnels sous agitation continue à l'aide des agitateurs magnétiques pour une durée de 2h30min ;
- Après dissolution totale du phosphate noir, le mélange obtenu est filtré ;
- Peser la masse du résidu pour les 5 échantillons obtenus.

III.2. Méthodes de caractérisation

III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation de l'échantillon en utilisant un diffractomètre de marque Expert prof analytical type MPD/système vertical θ/θ . La méthode permet d'identifier les phases cristallines de l'échantillon par comparaison avec les références des fiches ICDD (International Center for Diffraction Data) [44].

Elle donne des renseignements sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques [2,45]. Elle permet d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts

de réseaux [45]. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace du réseau cristallin observé.

Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ [9].

$$n\lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (\text{Eq. III.1})$$

Avec :

n : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée ;

λ : longueur d'onde du rayon X ;

d : distance entre plans réticulaires ;

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est considérée comme une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques.

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon [10].

III.2.3. Caractérisation chimique par spectrométrie d'absorption atomique SAA

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique fréquemment utilisée dans les laboratoires d'analyse environnementale pour déterminer les métaux lourds dans différents types de matrices tels que les sédiments, les roches, l'eau et le sable. Elle étudie l'émission ou l'absorption de lumière d'un atome libre, suite à un changement d'énergie lorsque l'un de ses électrons externes passe entre deux niveaux d'énergie adjacents. La spectroscopie d'absorption permet de mesurer plusieurs éléments chimiques à de faibles concentrations (même à l'état de traces). La technique analytique est basée sur l'absorption des photons par les atomes de l'état fondamental [10].

L'appareil utilisé est de marque THERMO SCIENTIFIC (figure III.2)



Figure III.2 : Spectrophotomètre d'absorption atomique

II.3. Traitement du phosphate par flottation

Avant de procéder au traitement par flottation, nous avons réalisé une calcination du phosphate noir dans le but d'enlever les matières organiques sur la surface de ce dernier.

III.3.1. Traitement thermique par calcination

Nous avons calciné l'échantillon trois de classe (0,2-0,355) pendant 2h à 700°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min dans un four.



Figure III.3 : Traitement thermique du minerai de phosphate noir

III.3.2. Préparation de la pulpe

La pulpe doit être préparée adéquatement en fonction des substances à concentrer. La préparation consiste essentiellement sur la dispersion des particules. Cette préparation comprend la combinaison du minerai à l'eau pour former une pulpe à 30% de solide.

Ensuite, différents agents de flottation (moussants, collecteurs, déprimants et activants) sont préalablement ajoutés à la pulpe afin que ces propriétés correspondent aux conditions appropriées à une flottation efficace. La pulpe ainsi obtenue est introduite dans un réservoir de conditionnement, bien agitée afin d'assurer une bonne homogénéité du matériau [46].

III.3.3. Réactifs de flottation

Le procédé de flottation a été réalisé au laboratoire de Technologie des Matériaux et de génie des Procédés (LTMGP), dont les réactifs et leurs dosages sont mentionnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Dosage des différents réactifs de flottation utilisés

Types de réactifs	Réactifs	Quantité (g/t)
R1	Soude NaOH	2000
R2	Tartrate de sodium potassium KNaC ₄ H ₄ O ₆ , 4H ₂ O	1200
R3	Ethanol C ₂ H ₆ O	800
R4	Acide oléique (collecteur) C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2500

Les collecteurs utilisés pour 100g de phosphate à chaque essai

➤ Premier essai

347µl de triéthylamine

➤ Deuxième essai

227µl de diéthylamine

III.3.4. Les essais de flottation sur le minerai de phosphate de Djebel-Onk calciné

Les essais de flottation sur ce type de minerai de Djebel-Onk calciné ont été réalisés sur la fraction (0,2-0,355mm), par une cellule de flottation type Metso Minérale industries, inc Darville, PA U.S.A, disponible au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP). Cette cellule est constituée d'un réservoir muni de deux axes d'agitation sur lesquels sont fixées deux hélices. La vitesse de rotation des axes est fixée à 1000 tr/min afin d'assurer une agitation intense.

Le conditionnement de la flottation se fait en pulpe à 30 % de solide. La température de la pulpe en flottation est maintenue généralement constante à 25 °C et la vanne d'air est fermée. Les éléments phosphatés sont déprimés (tartrate de K et Na) en opérant à pH basique, ainsi que les métaux lourds sont flottés par un collecteur à base d'acide gras et dérivés (acide oléique...).



Figure III.4 : Conditionnement de la pulpe

Après conditionnement, la suspension est introduite dans la cellule qui est alimentée par le bas avec de l'air. Une mousse chargée de métaux lourds est récupérée par débordement dans le haut de la cellule. Les produits obtenus, le flottant et le coulant, constituent respectivement le rejet des métaux lourds et le concentré de phosphate.



Figure III.5 : Les essais de flottation

Ci-dessous un schéma illustrant le protocole de la flottation inverse du minerai de Djebel-Onk :

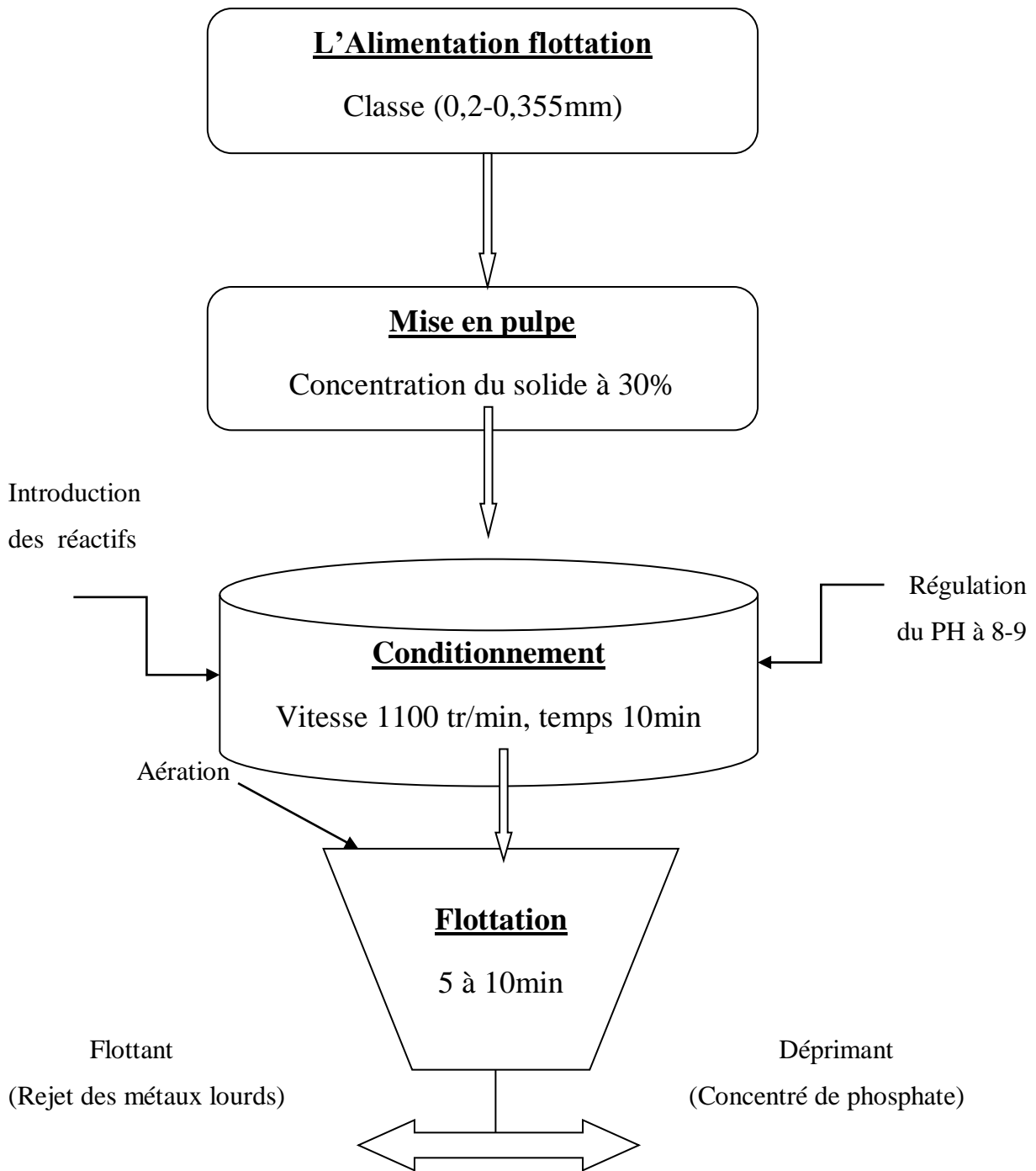


Figure III.6 : Schéma de traitement par flottation du minerai de phosphate calciné

Chapitre IV

Résultats et discussions

Afin de mieux concevoir le traitement le plus adapté, la valorisation du minerai passe d'abord par sa caractérisation. Cette partie du manuscrit est principalement basée sur la répartition des contaminants dans différentes fractions granulométriques, pour lesquelles nous devons effectuer des analyses granulométriques, SAA sur le minerai tout-venant.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus par l'analyse granulométrique, la caractérisation par La SAA et pour la flottation.

IV.1 Présentation des résultats de l'analyse granulométrique

IV.1.1 Analyse granulométrique par tamisage

Les résultats de l'analyse granulométrique peuvent être présentés de trois façons :

- En calculant le pourcentage massique de chaque tranche massique

$$\% \text{ (teneur massique)} = \frac{\text{la masse du phosphate pour chaque tranche}}{\text{la masse totale des classes avant le tamisage}} * 100$$
- En calculant le pourcentage cumulatif retenu sur chaque tamis = le pourcentage massique (i) + le % refus cumulé $(i-1)$
- En calculant le pourcentage cumulatif passant sur chaque tamis = 100-%refus cumulé

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.1.

Ci dessous un exemple pour chaque case calculé

Pour la tranche (0,355-0,9) :

- le pourcentage massique = $\frac{124,95}{1076,42} * 100 = 3,92\%$
- Le pourcentage de refus cumulé = $11,6 + 3,92 = 15,52\%$
- Le pourcentage de tamisât cumulé = $100 - 15,52 = 84,48\%$

Tableau IV.1 : Granulométrie par tamisage du phosphate noir

Tranches granulométriques (mm)	Masse (g)	Pourcentage massique (%)	(%) refus cumulé	(%) Tamisât cumulé
>0,9	42,16	3,92	3,92	96,08
0,355-0,9	124,85	11,6	15,52	84,48
0,2-0,355	351,53	32,66	48,18	51,82
0,125-0,2	62,77	5,83	54,01	45,99
<0,125	492,89	45,79	100	0
Rendement du procédé de tamisage : 100 %				

➤ **Courbe granulométrique du minerai de phosphate noir**

Dans la figure IV.1, l'interprétation des résultats du tableau ci-dessus en courbe granulométrique.

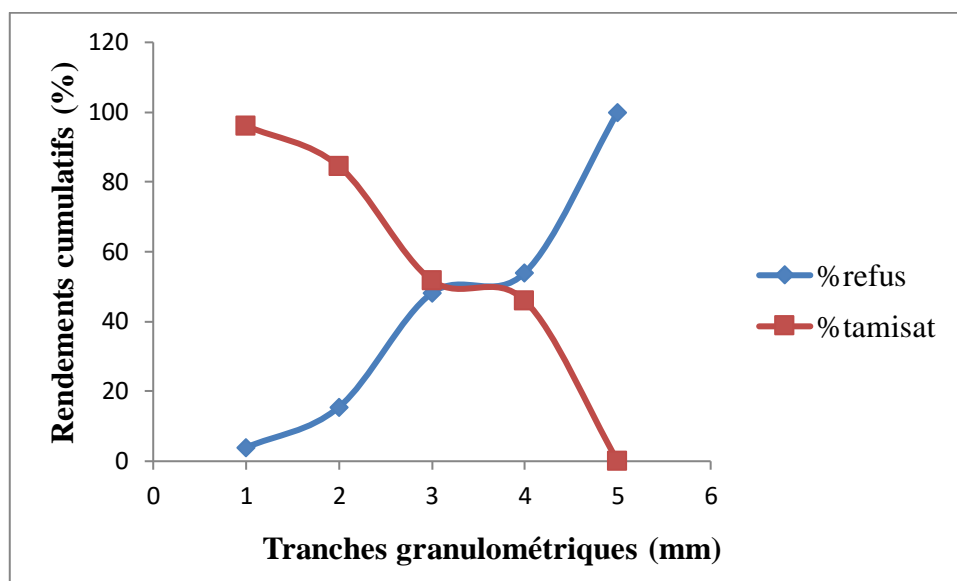


Figure IV.1 : Courbe granulométrique du minerai de phosphate noir

Les résultats de l'analyse granulométrique par tamisage obtenus pour le minerai de phosphate brut ont montré que plus de 45% de la masse initiale de l'échantillon est représentée par la tranche granulométrique de dimension $W < 0,125$ mm.

IV.1.2 Variation du rendement pondéral en fonction de la granulométrie

La figure IV.2 rapporte l'évolution du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques par tamisage.

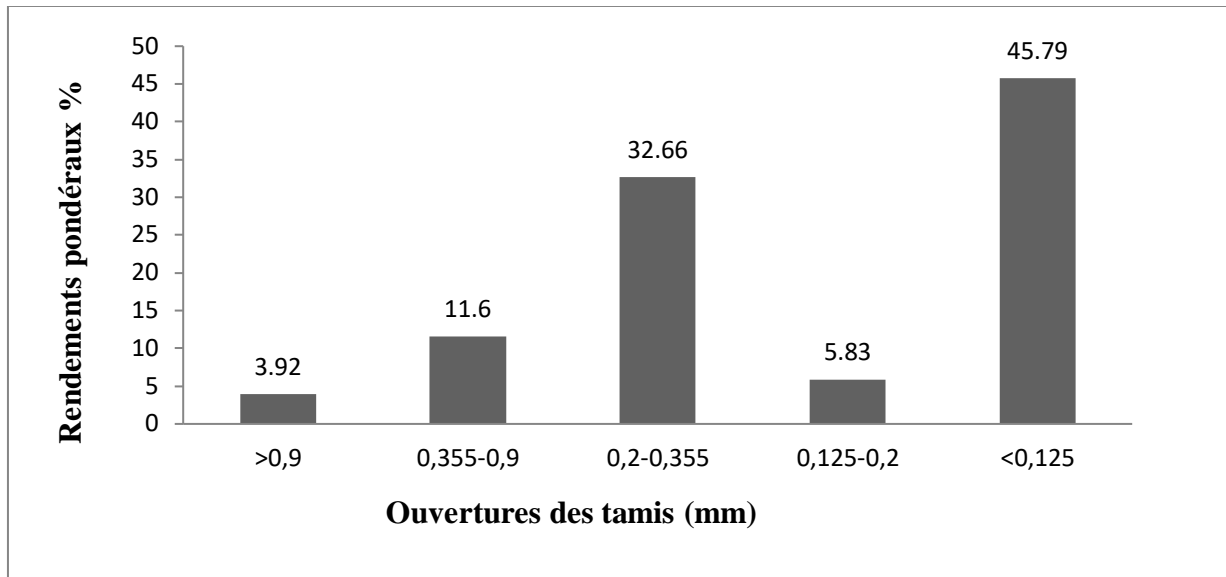


Figure IV.2 : Histogramme des rendements pondéraux des fractions étudiées du phosphate noir.

D'après les résultats illustrés sur la figure IV.2, on remarque que :

- Les tranches granulométriques (<0,125 mm) et (0,2-0,355 mm) représentent environ (32,66%) et (45,79%) en poids pondéral ;
- La tranche (0,355-0,9 mm) représente environ (11,6%) en poids pondéral ;
- Les classes (>0,9 mm) et (0,125-0,2 mm) représentent environ (3,92%) et (5,83%) en poids pondéral.

IV.1.3. Etude de la variation du pH de dissolution en fonction du temps

Nous représentons respectivement l'évolution de pH de dissolution du phosphate brut en fonction du temps sur les figures IV.3 et IV.4 ci-dessous [11]:

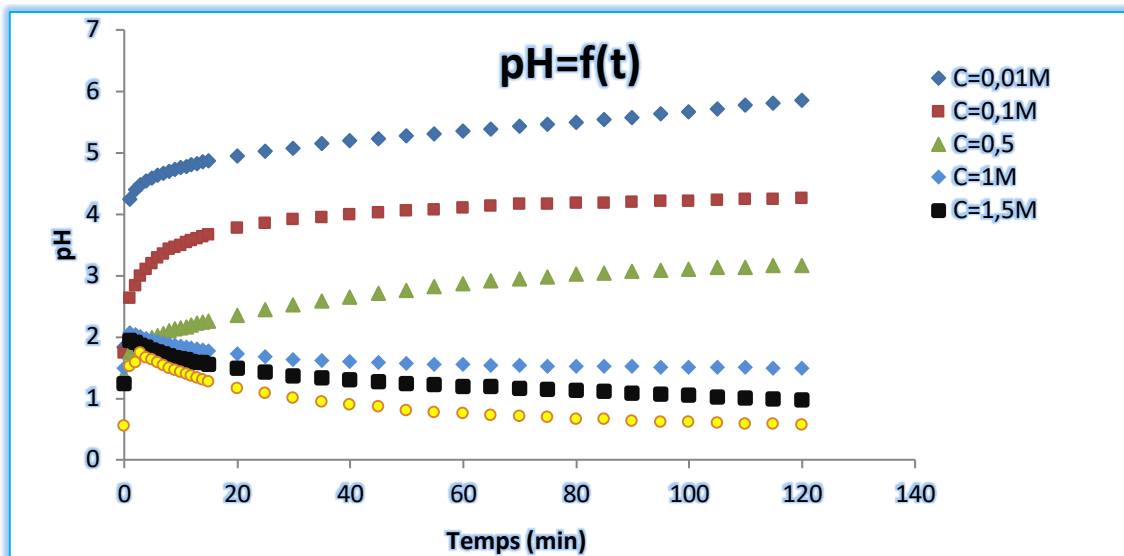


Figure IV.3 : Etude de la variation du pH de dissolution (HNO_3) en fonction du temps, pour le phosphate noir de classe $< 0,125$ mm.

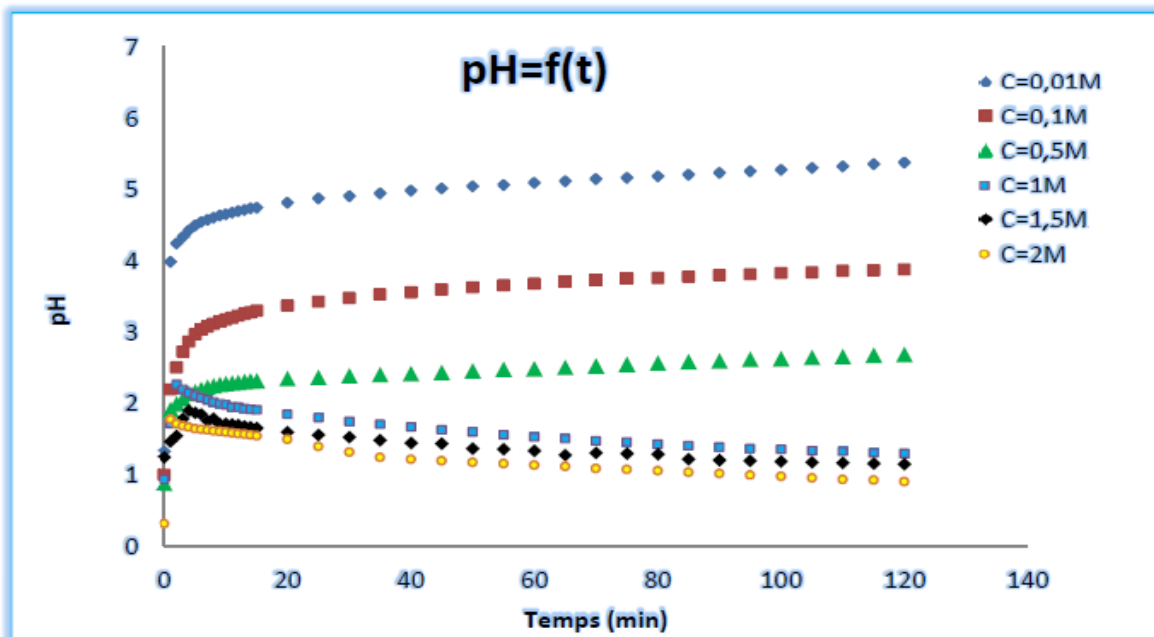


Figure IV.4 : Etude de la variation du pH de dissolution (HNO_3) en fonction du temps, pour le phosphate noir de classe $0,125-0,315$ mm.

Nous observons, sur les figures précédentes [11]:

Pour les faibles concentrations ($0,01$; $0,1$ et $0,5\text{M}$) une augmentation rapide du pH pendant les cinq premières minutes, liée à la dissolution des phosphates noirs ceci est certainement dû à la libération d' OH^- des espèces Ca^{2+} et PO_4^{3-} ou des espèces basique (carbonates, oxydes...etc.), puis nous remarquons une stabilité formant un palier.

Pour les fortes concentrations (1 ; $1,5$ et 2M) deux étapes de l'évolution de pH sont observées [11]:

- ❖ Augmentation rapide du pH pendant les trois premières minutes, probablement liée à la dissolution brusque de phosphate ;
- ❖ Suivi d'une diminution lente de pH qui peut être associée à la formation progressive des ions H_2PO_4^- .

Le tableau ci-dessous, illustre le pourcentage de dissolution du phosphate noir, en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique HNO_3 .

Tableau IV.2 : Pourcentage de dissolution du phosphate noir en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique HNO_3 .

Les concentrations (M)	Le pourcentage de dissolution %	
	D (mm) <0,125	0,125<D (mm) <0,315
0,01	5,832	4,408
0,1	16,566	11,428
0,5	54,696	47,666
1	63,23	58,96
1,5	74,396	77,706
2	53,58	62

Nous constatons que pour les faibles concentrations (0,01 ; 0,1 et 0,5 M), le phosphate noir ne réagit pratiquement pas avec l'acide nitrique, cependant nous remarquons que le pourcentage de dissolution augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide nitrique HNO_3 , et qu'il atteint une valeur maximale de 77,706% pour l'échantillon de granulométrie comprise entre 0,125 et 0,315 mm avec une concentration de 1,5M.

Ceci nous mène à choisir une solution d'acide nitrique de concentration 1,5M pour le reste de nos analyses.

IV.1.4. Pourcentages de dissolution du PN dans l'acide nitrique de concentration 1,5M

Dans le tableau IV.3, nous avons rapportés le pourcentage de dissolution du phosphate noir dans 1,5 M d'acide nitrique pour chaque tranche granulométrique.

Nous avons calculé le pourcentage de dissolution de nos échantillons de formule suivante :

$$\text{Pourcentage \%} = \frac{\text{Masse du phosphate noir} - \text{Masse du résidu}}{\text{Masse du phosphate noir}} * 100$$

Ci dessous un exemple de calcul pour la tranche (0,355-0,9) :

$$\text{Pourcentage \%} = \frac{1076,42 - 0,8321}{1076,42} * 100 = 99,92\%$$

Tableau IV.3 : Pourcentages de dissolution du phosphate noir pour une concentration de 1,5 M d'acide nitrique

Tranches granulométriques (mm)	Pourcentage de dissolution %
>0,9	99,86
0,355-0,9	99,92
0,2-0,355	99,88
0,125-0,2	99,83
<0,125	99,80

Nous constatons que le phosphate noir a presque totalement réagit avec l'acide nitrique pour une concentration de 1,5M.

IV.1.5. Caractérisation de PN

IV.1.5.1. Caractérisation de PN par diffraction des rayons X (DRX)

Une étude minéralogique du minerai est effectuée par diffraction des rayons X (DRX), selon les tailles des grains. Notre choix s'est porté sur deux fractions : $D < 0,125$ mm et $0,125 < D < 0,315$ mm. On s'est basé sur des analyses minéralogiques de ces argiles effectuées par S.Ankik et S.Barkou [11].

Les diffractogrammes RX obtenus dans les deux cas sont rapportés respectivement par les figures IV.5 et IV.6.

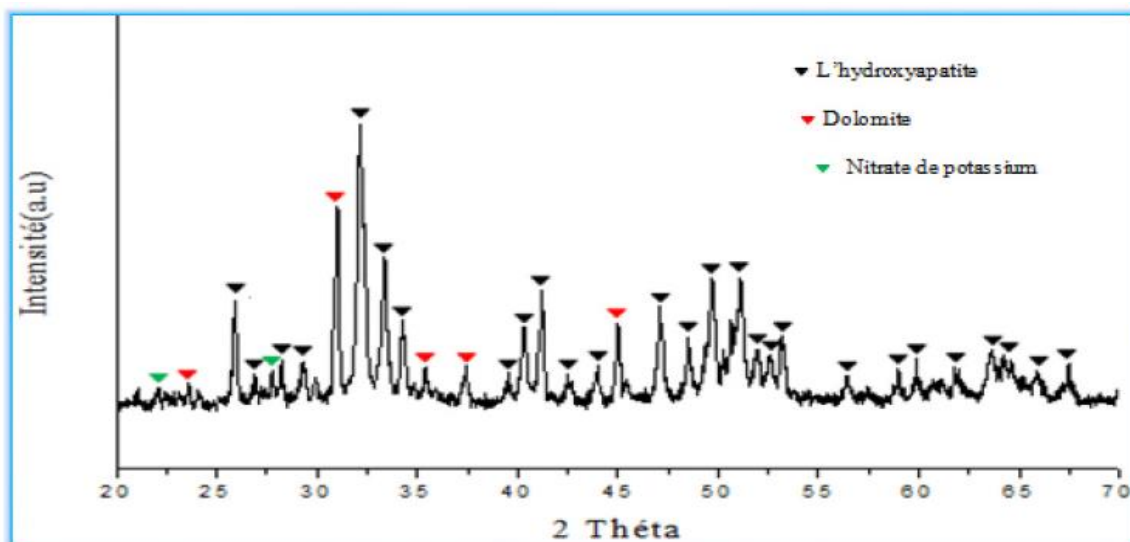


Figure IV.5 : Diffractogramme à rayon X de classe <0,125mm du minerai de phosphate noir.

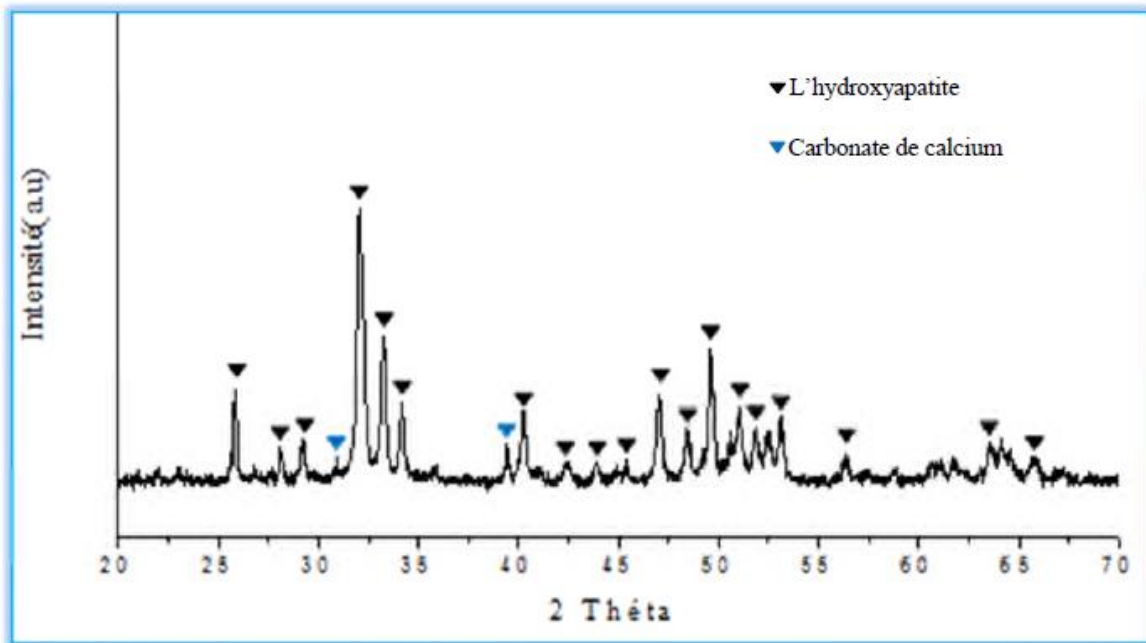


Figure IV.6 : Diffractogramme à rayon X de classe 0,125-0,315 mm du minerai de phosphate noir.

Principalement la majorité des raies de diffraction observées sont attribuées à la phase apatitique. On observe aussi d'autres phases secondaires qui sont attribuées à la calcite (CaCO_3), nitrate de potassium (KNO_3), carbonate de calcium et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

D'après ces résultats, les phases minérales apatitiques (hydroxyapatite) se concentrent plus dans la fraction $D < 0,125$ mm, maille de libération des particules phosphatées. Nous notons aussi une bonne résolution des pics de diffraction des RX, ce qui traduit une bonne cristallinité du phosphate noir [11].

IV.1.5.2. Caractérisation de phosphate noir par Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le spectre IR du phosphate naturel est représenté sur la figure IV.7 ci-dessous.

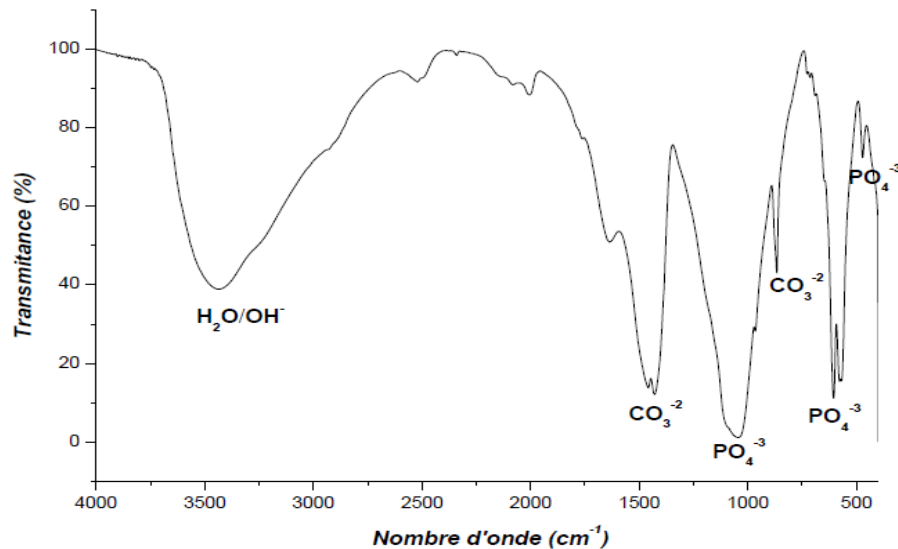


Figure IV.7 : Spectre IR du minerai de phosphate noir [10].

Le spectre met en évidence une bande intense située vers 1045 cm^{-1} , attribuée au groupement PO_4^{3-} correspondant à la vibration antisymétrique de la liaison P-O. Le doublet observé vers 570 et 602 cm^{-1} , ainsi que le pic situé à 468 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration de déformation de la liaison P-O. Les bandes d'absorption enregistrées vers 865 , 1429 et 1457 cm^{-1} sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature indiquant la présence des ions CO_3^{2-} . Une large bande d'absorption située dans le domaine [3700 - 3000 cm^{-1}] indique la présence des molécules d'eau à la surface du phosphate noir [10].

IV.1.5.3. Caractérisation de PN par la SAA

La mesure des absorbances, des solutions préparés par dissolution du PN dans l'acide nitrique, permet de déterminer leurs teneurs en métaux étudiés (cadmium et plomb) en utilisant les courbes d'étalonnage $\text{Abs} = f(C)$. Ces dernières sont représentées sur les figures IV.8 et IV.9.

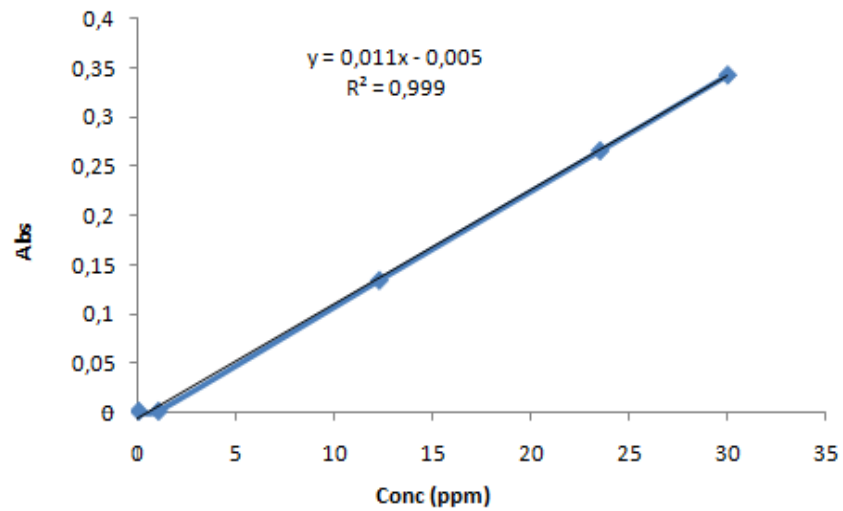


Figure IV.8: Courbe d'étalonnage du plomb

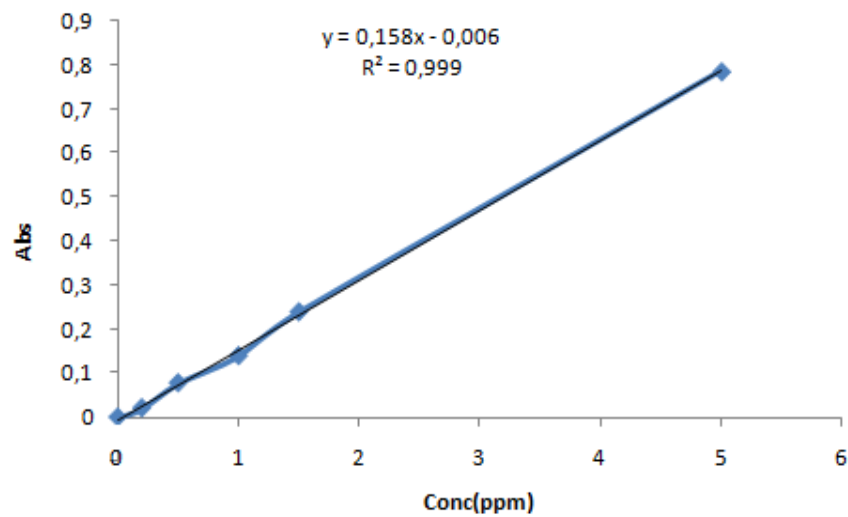


Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage du cadmium.

Le tableau IV.4 englobe les différentes concentrations en Cd et en Pb pour les cinq tranches granulométrique étudiées.

Tableau IV.4 : Teneurs en Pb et en Cd pour chaque tranche granulométrique

Echantillons	Tranches granulométriques (mm)	Teneur en Pb (ppm)	Teneur en Cd (ppm)
1	>0,9	2,8465	1,6044
2	0,355-0,9	2,3485	1,2262
3	0,2-0,355	1,8506	0,6673
4	0,125-0,2	3,0954	1,1581
5	<0,125	15,1286	1,2231

D'après les résultats obtenus représentés dans le tableau ci-dessus, on constate que l'échantillon de la classe granulométrique (0,2-0,355mm), s'avère la tranche qui contient le moins de Cd et de Pb comparée aux autres tranches.

IV.2. Valorisation du phosphate par flottation

Les essais de valorisation du phosphate par flottation porteront sur la fraction (0,2-0,355mm). Ce choix est dû au fait que cette fraction contient une concentration faible en Cd et en Pb.

❖ Le tri éthylamine + l'acide oléique par flottation inverse

Le tableau IV.5, présente les teneurs en Cd et en Pb après flottation inverse dans le cas du collecteur tri éthylamine + acide oléique.

Tableau IV.5 : Teneurs en Pb et en Cd pour les produits de flottation inverse du collecteur (tri éthylamine)

Résultats	Teneur en Pb (ppm)	Teneur en Cd (ppm)	Masse (g)	Pourcentage massique (%)
Flottant	0,9699	0,6507	77,7106	83,2935
Déprimant	0,8841	0,1963	15,58670	16,7064

❖ Le di éthylamine+l'acide oléique par flottation directe

Le tableau IV.6, présente les teneurs en Cd et en Pb après flottation directe dans le cas du collecteur di éthylamine + acide oléique.

Tableau IV.6 : Teneurs en Pb et en Cd pour les produits de flottation directe du collecteur (di éthylamine).

Résultats	Teneur en Pb (ppm)	Teneur en Cd (ppm)	Masse (g)	Pourcentage massique (%)
Flottant	0,9699	0,5998	10,4061	11,0474
Déprimant	1,3133	0,7347	83,7881	88,9519

Les résultats des essais de flottation obtenus pour l'échantillon étudié, montrent que les teneurs en Cd et en Pb ont diminués et que les rendements pondéraux en éléments flottés sont relativement élevés par rapport aux éléments déprimés (concentrés) pour la flottation inverse. Et pour la flottation directe le pourcentage massique en éléments déprimés (concentrés) est plus élevé par rapport aux éléments flottants.

Conclusion

La flottation appliquée sur l'échantillon trois de classe (0,2-0,355 mm) de minerai de phosphate de djebel Onk pour les deux types de réactifs confirme les bonnes performances des deux méthodes (inverse et directe) et des collecteurs utilisés pour chacune d'entre elles. Mais ça reste que les métaux lourds n'ont pas été totalement flottés.

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, sont réalisés au laboratoire de Génie de l'Environnement. L'objectif est d'évaluer la possibilité du traitement de phosphate noir de Djebel-Onk des métaux lourds qui le contiennent, et plus précisément le Plomb et le Cadmium pour une utilisation dans le domaine biomédical. Ce phosphate noir traité pourrait faire usage de matrice osseuse en raison de sa composition riche en calcium et en phosphate.

Après une brève reprise des travaux antérieurs, nous avons présenté le phosphate noir de Djebel-Onk, plusieurs fois étudiés au niveau des deux labos de l'université de Bejaia et qui sont le laboratoire de génie de l'environnement et le laboratoire de génie des procédés. Et Vu le manque de moyens de caractérisation, nous avons repris les résultats d'analyse Rx et Infra-rouge déjà effectués. Ceux-ci ont montré la présence d'apatite en grande quantité au niveau du phosphate noir de Djebel-Onk, avec malheureusement une présence de quelques métaux lourds hautement toxiques pour l'application que nous avons visée, à savoir le biomédical.

C'est ainsi que nous avons procédé dans un premier temps par une étape préliminaire en l'occurrence la méthode de séparation granulométrique qui par tamisage, nous a permis de retenir cinq différents échantillons. Ces derniers ont subi une attaque par l'acide nitrique pour la mise en solution. Nous avons ensuite caractérisé nos échantillons par la SAA, qui nous a donné les concentrations respectives du Pb et du Cd contenus dans chaque échantillon.

Puis, nous avons choisi la tranche granulométrique 0,355-0,2mm qui contient le moins de Plomb et de Cadmium, pour pouvoir procéder à la calcination qui est obligatoire avant de commencer le traitement de flottation.

En effet, cette technique en elle-même a donné des résultats encourageants pouvant être appliqués dans d'autres domaines. Malheureusement pour le biomédical, nous sommes encore en deçà des résultats souhaités car des traces en Cd et en Pb subsistent encore dans le phosphate traité.

Ce procédé de flottation dans la détoxification du phosphate noir de Djebel-Onk, n'est pas efficace afin de retirer complètement les métaux lourds présents dans les échantillons traités. L'utilisation d'une matrice osseuse doit impérativement être dépourvue de toute trace de métaux toxiques avant son utilisation.

En perspective, nous souhaitons reprendre cette méthode, qui est très facile à utiliser, en changeant quelques paramètres afin d'optimiser la rétention du cadmium et du plomb. D'autres méthodes sont aussi à essayer telles que les méthodes électrochimiques ou encore plus, l'électrodialyse qui apparemment donne d'assez bons résultats.

Références bibliographiques

- [1] : H. Koulti, « Etude De La Calcination Du Phosphatepar Spectroscopieir Et Diffractiondes Rayons X », Mémoire de master, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El-Bouaghi, 2020.
- [2] : F. Ait Merzeg, «Valorisation des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse», Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, 2010.
- [3] : T.Tahri, « Caracterisation Et Valorisation Du Minerai De Phosphate De Bled El-Hadba Pour La Fabrication De L'acide Phosphorique », Thèse de doctorat, Université Larbi Tébessi-Tébessa, 2019.
- [4] : S.Yakoubi, « les métaux lourds dans les phosphates, géochimie et méthodes d'élimination », Mémoire de Magister, Université de Saad Dahlab de Blida, 2007.
- [5] : N. Benabdelslam, « Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel-Onk Tébessa (Algérie) sur le procédé de traitement », Thèse de doctorat, Université Abderrahmane MIRA, Bejaia, Algérie, 2007.
- [6] : R. Kechired, « Typologie géochimique et géostatistique des minerais des phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk », Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2011.
- [7] : A.Hocini, L.Houacine, « Valorisation et comparaison des classes granulométriques de minerai de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse », Mémoire de master, Université de Bejaia, juin 2013.
- [8] : D.Hamdini, « Influence des réactifs sur l'enrichissement du minerai de phosphate de Djebel Onk par flottation inverse étagée », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2014.
- [9] : N.Bouzenada, S.Tebba, « Valorisation du minerai phosphaté de Djebel Onk », Mémoire de master, Ecole Nationale Supérieure Des Mines Et De La Métallurgie Amar Laskri- Annaba, 2021.
- [10] : L.Ramtani, N.Saaoui, «Caractérisation physico-chimique et biologique d'une apatite naturelle pour application biomédicale », Mémoire de Master, Université de Bejaïa, en 2021.
- [11] : S.Ankik, S.Barkou, « Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2013.
- [12] : S.Hocine, K.Assam, « Elimination Du Cadmium Par Adsorption Sur Le Phosphate Naturel Algerien (Djebel Onk) », Mémoire de master, Université de Bejaïa, 2013.
- [13] : M.Hachemaoui, T.Daoud, « Synthèse d'une apatite naturelle pour la récupération de polluants dans une solution aqueuse », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2019.

- [14] : M.Dassamiour, « Eléments en traces et valorisation des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun –Djebel Onk (Algérie Orientale) », Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2012.
- [15] : L.Kheloufi, F.Khimouzi, « Élimination des colorants par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk en utilisant la technique d'adsorption : Etude bibliographique », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2020.
- [16] : <https://www.cairn.info/revue-outre-terre2-2016-2-page-152.htm>
- [17] : F.Ben Hamla, N,Ameziane, « Etude physico-chimique et minéralogique d'un matériau naturel (Phosphate naturel de Djebel Onk) », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2015.
- [18] : A.Salemi, A.Belabel, « Etude expérimentale de la valorisation du sable de mine dans la formulation de béton bitumineux », Mémoire de master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, 2021.
- [19]: M.DassAmiour, H.Mezghache, B.Elouadi, « The use of three physico-chemical methods in the study of the organic matter associated with the sedimentary phosphorites in Djebel Onk Basin, Algeria», Arabian journal of Geosciences 2011.
- [20]: K.Battou, S.Boualili, « Evaluation des caractéristiques chimiques et minéralogiques dans le procédé de traitement du minerai de phosphate de gisement de Kef es sennoun de Djebel Onk (Tebessa) », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2015.
- [21] : S.Hamoudi, « Étude De La Distribution Des Eléments Traces Dans Les Minerais De Phosphate De Djebel-Onk (Tébessa) Et Leur Influence Sur Les Différents Procédés De Traitement », Mémoire De Magister. Université de Bejaia, 2010.
- [22] : T.Bournane, K.Haroune « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par un biosorbant : Cladodes du figuier de barbarie« Opuntia ficus-indica » », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2020
- [23] : F.Lalaoui, A.Moukhtari, « Rétention de quelques métaux lourds sur une apatite modifiée par la magnétite », Mémoire de master, Université de Bejaïa, 2015.
- [24] : M.Kadari, « Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants », Thèse de doctorat, 2016.
- [25] : O. Simon, A. Martin- Garin, fiche radionucléide, Cadmium 109 et environnements, IRSN, pp 10-18, 2004.
- [26] : Y.Lammary, K.Daghi, « Contribution à l'étude des risques des métaux lourds (Pb, Cr, Cd) sur la santé humaine des eaux souterraines dans le bassin versant de la basse Soummam », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2021.

- [27] : C.Yekken, C.Medjdoub, « Contribution à l'étude de la géo accumulation des métaux lourds dans les sédiments du barrage d'Ighil Emda (Kherrata) et son impact sur la biodiversité aquatique », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2021
- [28] : Plomb et Cadmium, direction de la surveillance et de la prévention des risques, centre anti poison et l'institut national d'hygiène du Maroc, 2005.
- [29] : <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/cd.htm>
- [30] : H.Meziane, et A.Doubal, « Rétention des métaux lourds avec des espèces naturelles Algues aquatiques – », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2015.
- [31] : B. Chekrou, K.Bouaouina, « Caractérisation granulo-chimique et minéralogique du minerai de phosphate de Bled El Hadba », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.
- [32] : R.Ghalloussi, « Contribution À L'étude Du Vieillissement De Membranes Échangeuses D'ions Utilisées Dans Un Procédé D'électrodialyse Pour L'industrie Agroalimentaire », Thèse de doctorat, Université Paris – Est, 2012.
- [33] : W.Mecibah, R.Delimi, M.Gabli, « Elimination du cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse », Article, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2012.
- [34] : A.Bendada, « Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre », Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2005.
- [35] : https://www.schoolmouv.fr/cours/electrolyse-etgenerateurselectrochimiques/fiche_de_revision
- [36] : https://fr.wikipedia.org/wiki/S%C3%A9paration_magn%C3%A9tique#/media/Fichier:Poulie_magn%C3%A9tique.gif
- [37] : Gilles BARBERY, Séparation par flottation Mécanismes et réactifs), Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Technique de l'ingénieur A 5 350 (p. 1-16), France 1981.
- [38] : Pierre BLAZY, La valorisation des Minerais. Presses Universitaires de France 1970, 416.
- [39] : Pierre BLAZY et El-Aid JDID, Séparation par flottation, Mécanismes et réactifs. Technique de l'ingénieur J 3 350 (p. 1-22) traité Génie des Procédés, 2005.
- [40] : F.Turgeon, « Optimisation d'un procédé de flottation en colonne à des fins environnementales pour la récupération de particules fines et ultrafines de chalcopryrite », Mémoire de Maître des sciences (M.Sc.), Université du QUEBEC (INRS Géo-Ressources), 2001.

- [41] : A. GOSSELIN, D. BLACKBURN et M. BERGERON, Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques, Programme de développement et de démonstration technologiques N° de catalogue : En 40542/5-1997F, ISBN, Sainte-Foy (Canada), mars 1999
- [42]: V.I. KLASSEN, V.A.MOKROUSOV, An introduction to the Theory of Flotation, Butterworths. London, 1963.
- [43]: N.Bezzi, «Gestion De La Qualite Et Valorisation Des Minerais De Phosphate De Bled El Hadba, Djebel Onk – Tebessa », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Setif, 2005.
- [44] : N.Khales, « Revue Bibliographique autour de l'Hydroxyapatite », mémoire de master, Université de bejaia, 2020.
- [45] : F. Yataghene, N. Ferguene, « préparation de l'hydroxyapatite a partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2009.
- [46] : N. Bezzi et al, Valorisation et enrichissement par flottation du minerai de phosphate du gisement de Bled El Hadba (Algérie). Ann. Chim. Sci. Mat., 30 (2), pp.171- 186, 2005.

Résumé

L'objectif visé dans ce travail, consiste à retirer certains métaux lourds contenus dans phosphate noir de Djebel-Onk (Tébessa), en vue d'une utilisation dans le domaine biomédical et plus précisément dans l'élaboration des prothèses osseuses. Nous avons procédé dans un premier temps par la méthode de séparation granulométrique suivie par une dissolution dans l'acide nitrique. Les échantillons préparés ont été caractérisés par la SAA. D'après les résultats obtenus par cette analyse, une tranche granulométrique est pauvre en plomb et en cadmium. Nous avons opté pour cet intervalle et nous avons traité la poudre récupérée par un procédé de flottation afin de retirer au maximum les métaux lourds résiduels qui existent encore dans le phosphate sélectionné. Les résultats de la SAA après flottation, nous ont montré que ce procédé de flottation ne peut pas être un procédé efficace à 100% étant donné que des traces en Cd et en Pb sont encore présentes dans l'échantillon du phosphate noir traité. Néanmoins, les résultats obtenus sont très intéressants et nous poussent à varier certains paramètres afin de réduire encore plus ces métaux toxiques très indésirables dans le domaine biomédical.

Mots clés : phosphate noir, métaux lourds, flottation, caractérisation par SAA

Abstract

The objective of this work is to remove certain heavy metals contained in black phosphate from Djebel-Onk (Tébessa), for use in the biomedical field and more specifically in the development of prostheses bones. We first proceeded by the method of separation particle size followed by dissolution in nitric acid. The samples prepared were characterized by SAA. According to the results obtained by this analysis, a grain size slice is low in lead and cadmium. We opted for this interval and we treated the powder recovered by a flotation process in order to remove as much residual heavy metals as possible still exist in the selected phosphate. SAA results after flotation have shown us that this flotation process can not be a process 100% effective as traces of Cd and Pb are still present in the treated black phosphate sample. However, the results obtained are very interesting and encourage us to vary certain parameters in order to reduce even more these highly undesirable toxic metals in the biomedical field.

Keywords: black phosphate, heavy metals, flotation, characterization.