

Etude des facteurs ayant influence sur l'adsorption de calcite : Etude comparative entre deux collecteurs anioniques dont l'un est synthétisé à partir de l'huile de paraffine.

Boukraa Aissam^{1*} - Bouhenguel Mustapha² - Messemmeche Zahia¹.

**1*. Maitre assistant- Département des sciences de la matière-Université Mohamed Khider
Biskra – Algérie.**

**2. Laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux (LCATM), Université Larbi
Ben H'hidi Oum El-Bouagui – Algérie.**

1. Département des sciences de la matière, Université Mohamed Khider Biskra– Algérie.

1*boukraaaisam@yahoo.fr

Résumé.

La flottation est une des plus importantes applications de la chimie physique des surfaces. Elle est la plus efficace et la plus employée des méthodes de séparation solide- solide. Elle est basée sur les différences entre les propriétés superficielles des solides dans une solution aqueuse en présence d'air. Pour effectuer cette opération, on dispose des bulles d'air dans une suspension aqueuse de particules solides (pulpe) pour récupérer l'espèce minérale à séparer rendu préalablement hydrophobe par un agent surfactant appelé collecteur.

On a fait appel à deux collecteurs anioniques qui sont l'acide gallique et un acide synthétisé à partir de l'huile de paraffine dont la structure est imprécise (ensemble d'acides gras de différentes fractions); deux acides tellement différents qu'ils font un bon objet de recherche en terme d'étudier tous les facteurs ayant influence sur le phénomène de l'adsorption.

Le but du présent travail est d'appliquer la spectroscopie **IR** pour étudier qualitativement, s'il ya lieu, l'adsorption sur la surface minérale de la calcite pour déterminer, à la fin, un schéma de séparation des carbonates rentrants dans la composition du minerai de phosphate.

Mots clés : Adsorption ; calcite ; collecteurs anioniques ; spectrométrie **IR**.

1- Introduction.

Dans le cadre de la valorisation des minerais de phosphate dont notre pays est l'un des producteurs, on a eu recours à une méthode très efficace par rapport aux méthodes anciennes dont le rendement était bas. Cette méthode s'appelle Flottation.

La flottation utilise les différences de propriétés des interfaces entre les solides, une solution aqueuse et un gaz, généralement l'air. La séparation s'appuie sur le caractère hydrophobe créé par l'introduction de réactifs spécifiques appelés collecteurs.

Le but du présent travail est de faire des essais d'adsorption de deux acides gras sur la surface minérale de la calcite considérée comme le composé principal du minerais de phosphate.

Les acides gras utilisés sont des collecteurs anioniques qui assurent l'hydrophobicité lors de l'interaction avec le minéral en question dans des conditions bien précises de concentration, de P^H et du type de l'acide gras utilisé.

La calcite rentre dans la composition du minerai de phosphate à des teneurs bien déterminées et sa présence influe très fortement sur la qualité des concentrés de phosphate destinés à la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique. Donc, il est nécessaire de l'éliminer par flottation.

Il faut signaler ici que la flottation est favorisée par le milieu acide assuré par l'ajout de l'acide phosphorique qui a le rôle d'un régulateur du milieu ainsi que son rôle de déprimant.

La calcite traitée dans les conditions citées ci-avant avec ou sans lavage par l'eau chaude subit une filtration puis séchage à la température ambiante suivis d'un examen spectroscopique infrarouge.

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

- Conditionnement des surfaces des solides par modificateurs de l'adsorption du collecteur.
- Adsorption du collecteur sur la surface du solide déterminé.
- Contact entre les particules solides et les bulles d'air.
- Transport de l'ensemble bulle-particules vers la surface de la pulpe.
- Formation et récupération de l'écume. [1-2]

Reste à dire que l'adsorption est l'étape principale dans le déroulement de flottation.

2- Réactifs et méthodes

2-1- Réactifs

2-1-1- L'acide gallique

Comme le montre **la figure 1**, l'acide gallique (acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque) est un composé organique aromatique, l'un des six isomères de l'acide trihydroxybenzoïque, largement répandu dans les plantes soit sous forme libre soit comme composant des gallotanins. [3-6]

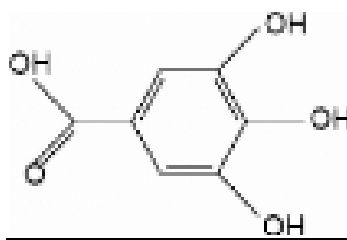


Figure1. Formule développée de l'acide gallique.

2-1-2- Caractérisation de l'acide gallique par spectroscopie IR.

La **figure 2** concernant le diagnostic spectroscopique IR montre une absorption large et intense due à l'élongation du lien O-H entre 2500 et 3300 cm^{-1} . Les bandes C-H plus faibles sont souvent superposées à la bande du lien O-H large entre 2855 et 2950 cm^{-1} .

Le dimère carboxylique possède un centre de symétrie et il n'y a pas que le mode d'élongation du lien CO qui absorbe en IR. Les ponts hydrogène et la résonance affaiblissent la liaison CO, ce qui entraîne une absorption des fréquences inférieures par rapport au monomère. Le groupe CO dans les acides carboxyliques dimérisés absorbent entre 1706 et 1720 cm^{-1} , ce qui est notre cas, où le spectre présente un pic intense à 1706 cm^{-1} .

L'anion carboxylate est distingué ici, avec un effet bathochrome par rapport à la bande C=O, par la bande située aux alentours de 1600 cm^{-1} (symétrique) (m) et 1385 cm^{-1} (asymétrique).

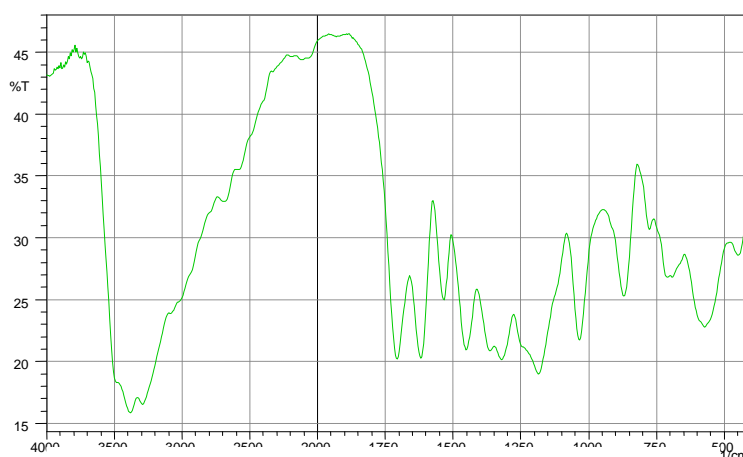


Figure2. Spectre IR de l'acide gallique.

2-1-3- Caractérisation de l'huile de paraffine utilisée pour la synthèse.

Le spectre FTIR de la **figure 3** montre une bande très forte dans l'intervalle 2830-2940 cm^{-1} pouvant être attribuée aux vibrations de plusieurs liaisons C-H. On peut, aussi, observer une bande intense aux alentours de 1450 cm^{-1} des oscillations de la liaison C-H des groupements alkyles CH_3 , CH_2 et CH . La bande moyenne vers 1370 cm^{-1} est attribuée au groupement CH_3 . En résultat, on peut conclure que l'huile de paraffine utilisée ne contient que des hydrocarbures saturés.

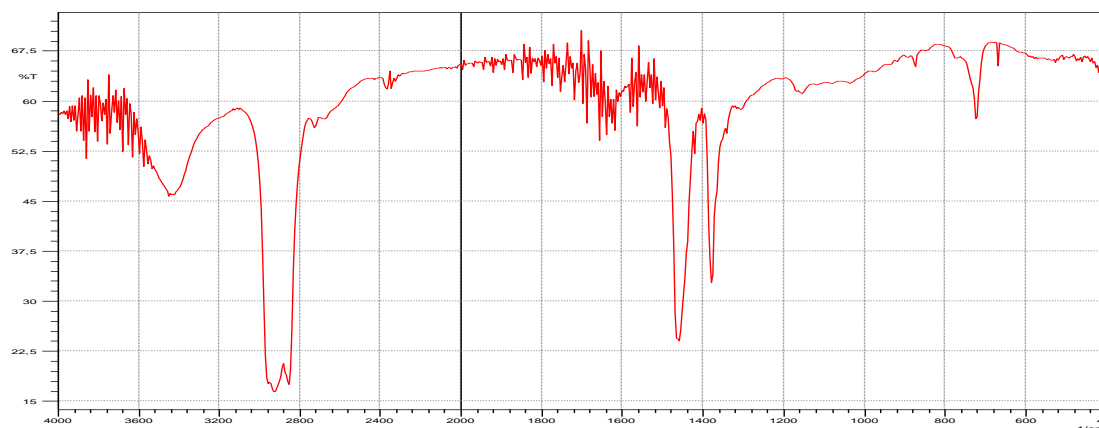


Figure3. Spectre FTIR de l'huile de paraffine.

2-1-4- Acides gras en fractions: Ces acides, sans désignation exacte, sont synthétisés à partir de l'huile de paraffine par oxydation catalytique en présence de permanganate de potassium selon la méthode suivante: Après l'oxydation on laisse le système refroidir et on ajoute l'hexane puis on filtre le produit après cela 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 où l'on procèdera à des lavages à l'eau distillée par portions de 30 ml et on ajoutera le sulfate de sodium(Na_2SO_4) anhydre pour éliminer les traces d'eau suivie d'une filtration puis évaporation du solvant.

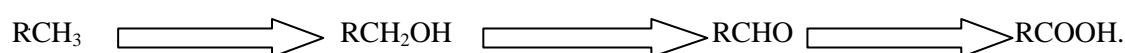
Le produit obtenu est transféré dans un erlenmeyer de 250ml et on ajoute 30ml de solution de NaOH 10 %, on chauffe le mélange jusqu'à 90°C. Cette opération est dite saponification, dans laquelle les acides gras acquièrent la forme ionique $RCOO^-$ dans l'eau.

Après saponification, le contenu est transféré dans une ampoule à décanter qu'on laissera reposer 24 heures ou on remarquera ,après, l'apparition de deux phases dont on découlera la phase inférieure et on lavera la phase supérieure de couleur marron à l'aide de deux portions d'eau distillée de 30ml chacune.

On récupère les phases aqueuses obtenues dans un erlenmeyer de 250ml 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 dernier lieu on procède à l'extraction des acides gras par trois portions de 30ml d'un solvant bien approprié qui est l'hexane. Une fois le produit est extrait on ajoute des quantités suffisantes de Na_2SO_4 anhydre pour éliminer les traces d'eau. L'acide gras obtenu est un liquide huileux de couleur jaune.

L'oxydation catalytique en présence de permanganate de potassium peut être énuméré selon le schéma suivant:



2-1-5- Caractérisation des acides gras synthétisés par spectroscopie IR.

La **figure 4** montre une absorption large et intense due à l'élongation du lien O-H entre 2500 et 3300 cm^{-1} ; la bande est centrée sur 3000 cm^{-1} . Les bandes C-H plus faibles sont souvent superposées à la bande du lien O-H large entre 2855 et 2950 cm^{-1} .

Le dimère carboxylique possède un centre de symétrie et il n'y a pas que le mode d'élongation du lien CO qui absorbe en IR. Les ponts hydrogène et la résonance affaiblissent la liaison CO, ce qui entraîne une absorption des fréquences inférieures par rapport au monomère. Le groupe CO dans les acides carboxyliques dimérisés absorbe entre 1706 et 1720 cm^{-1} , ce qui est notre cas, où le spectre présente un pic intense à 1706 cm^{-1} .

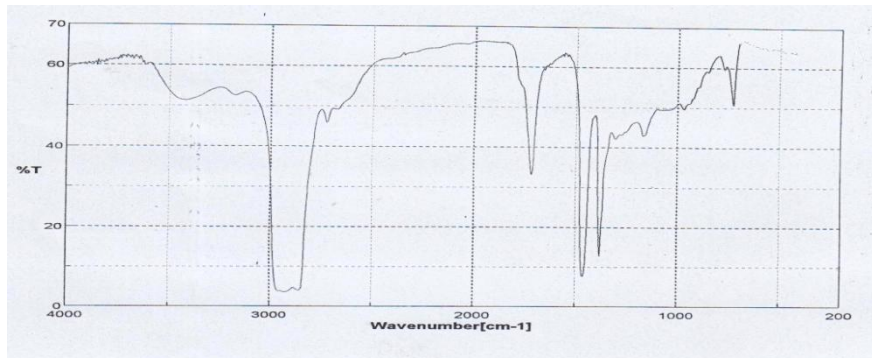


Figure4. Spectre IR de l'acide gras synthétisé.

2-1-6- La calcite pure

Caractérisation de calcite pure par spectroscopie IR.

La calcite ou carbonate de calcium (CaCO_3), comme est montré sur la **figure 5**, est caractérisé par les trois modes d'élongation C-O du groupement carbonate, qui apparaissent sous forme d'un triplet constitué d'une bande large et intense à 1425 cm^{-1} , d'une bande fine et moyenne à 875 cm^{-1} et d'une bande fine et faible à 713 cm^{-1} . Ces trois bandes sont accompagnées d'harmoniques à 2976 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} , 2510 cm^{-1} et 1797 cm^{-1} .

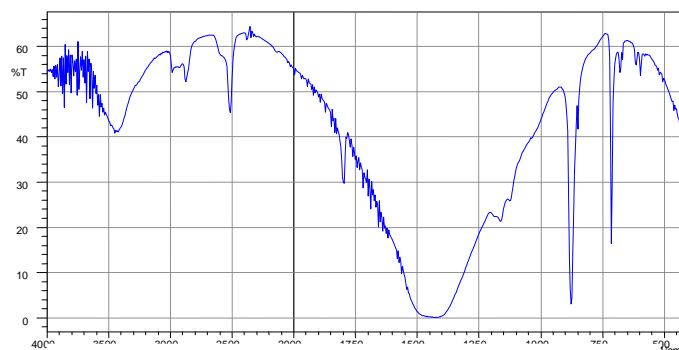


Figure 5. Spectre IR de calcite pure.

2-1-7- L'acide Phosphorique (H_3PO_4)

Cet acide joue le rôle de régulateur de pH et il est considéré comme un bon déprimant aidant à bien flotter les carbonates.

2-2- Méthodes

2-2-1- Etude qualitative de l'adsorption de l'acide gallique et l'acide oléique sur la calcite par spectroscopie IR.

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

L'hydrophobicité de surface nécessaire à la flottation est obtenue en raison de la grande longueur de chaîne hydrocarbonée des collecteurs utilisés dont la concentration doit rester suffisamment basse pour éviter la formation des micelles de surface. [7-11]

En effet, s'il se forme une deuxième couche sur la surface solide, elle présentera vers l'extérieur la partie polaire du collecteur et donnera initialement une hydrophobie de surface au solide. Cette hydrophobie de surface pourra disparaître mais les conditions de flottation resteront mauvaises.

Au cours de la flottation anionique, la charge de surface minérale doit être positive afin d'obtenir une sélectivité entre les divers minéraux présents.

En flottation anionique, on utilise des solutions d'acide gras, qui est l'acide oléique, pour la séparation des carbonates présents dans les minerais de phosphate.

L'étude qualitative de l'adsorption de l'acide oléique sur les surfaces minérales des carbonates a nécessité la préparation d'une solution standard de concentration 1g/l. Pour cela, on prend 250 mg d'acide gras dans un bécher et on ajoute 10ml d'eau distillée à 80°C puis on ajoute 2 ml de solution de NaOH à 10 % pour former le sel des acides correspondants. Après refroidissement, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au niveau 250 ml.

Pour l'étude de l'adsorption de l'acide gallique et l'acide oléique sur la surface de calcite, on réalise une expérience à une concentration de 500 mg/l et dont le P^H est égale à 4.8.

2-2-1-1-Résultats de l'étude qualitative de l'adsorption de l'acide gallique sur la calcite.

En changeant les différents états de milieu, le spectre IR de calcite traitée par l'acide gallique ne montre aucune trace de ce dernier. (**Figure 6**)

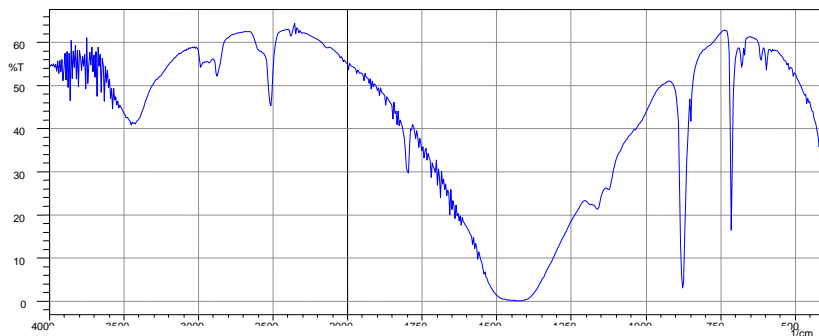


Figure 6. Spectre FTIR de la calcite traitée par l'acide gallique : C= (500mg/l, 250 mg/l), P^H= (8, 5)
T= (80°C, 40°C)

2-2-1-2- Etude qualitative de l'adsorption de l'acide gras synthétisé sur la calcite.

La **figure 7** montre qu'à pH acide et à température égale à 80°C, on observe ce qui suit : Le pic situé à 1099 cm⁻¹ peut être attribué à l'anion PO₄³⁻. Le pic situé à 1650 cm⁻¹ caractérisant l'anion COO⁻ et prouvant l'existence de la forme ionique. Le spectre a révélé aussi la présence de raie d'absorption aux alentours de 1700 cm⁻¹ qui prouve l'existence de la forme moléculaire. [12]

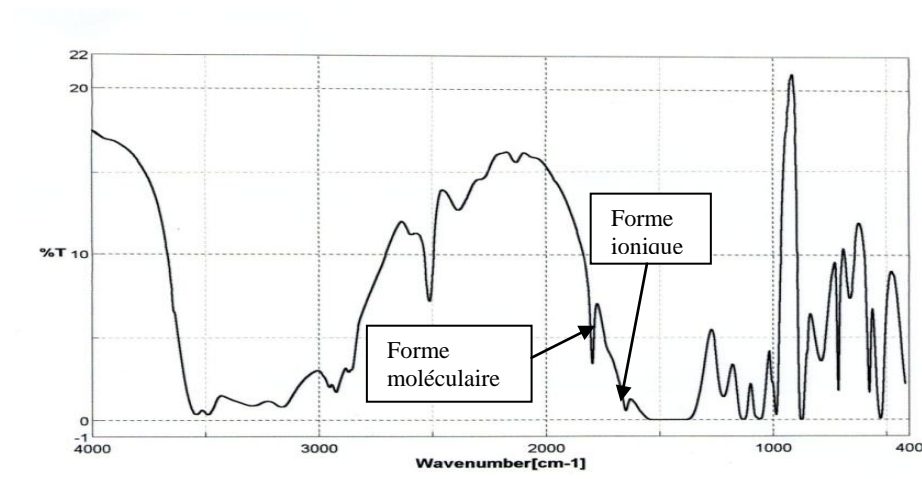


Figure7. Adsorption des acides gras synthétisés sur la calcite.

(C= 500 mg/l, P^H= 4.8, T= 80°C.)

2-2-2- Détermination quantitative de l'adsorption de l'acide gras synthétisé sur la calcite pure

2-2-2-1- Influence du pH sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite.

L'adsorption des acides gras synthétisés sur la calcite dépend du pH. Les données présentées dans la **figure 8** illustrent l'effet du pH à différents niveaux. La quantité adsorbée augmente d'abord avec l'augmentation de la concentration. A faible pH, l'adsorption sur calcite augmente et devient maximale. Au-delà de ce maximum, l'adsorption diminue rapidement. Ce résultat indique que la formation de Ca-acide diminue à des valeurs de pH plus élevées par rapport à des valeurs de pH faibles obtenues dans cette étude.

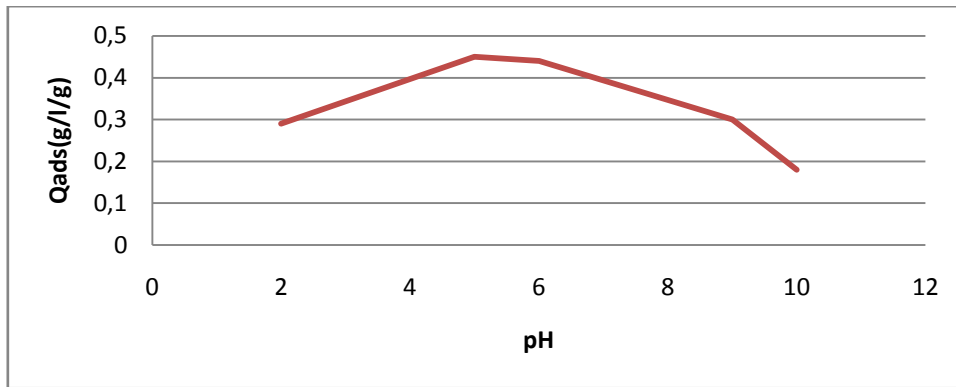


Figure 8. Influence du pH sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (T=60°C, t =2min, C= 0, 5g/l)

2-2-2-2- Influence du temps de contact sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption sur la surface de calcite est représenté sur la **figure 9**. Le taux d'adsorption augmente initialement avec le temps. Au terme des 2 premières minutes, la quantité adsorbée sur calcite pour une concentration initiale de 0,5g/l était presque de 89 %. L'adsorption optimale a été créée au sein de 2 minutes. Après ce temps, la quantité optimale adsorbée sur la calcite diminue. Ceci indique que la surface de calcite a été saturée en Na-acides, donc au-delà de 2 min la désorption sur la surface de calcite se produit.

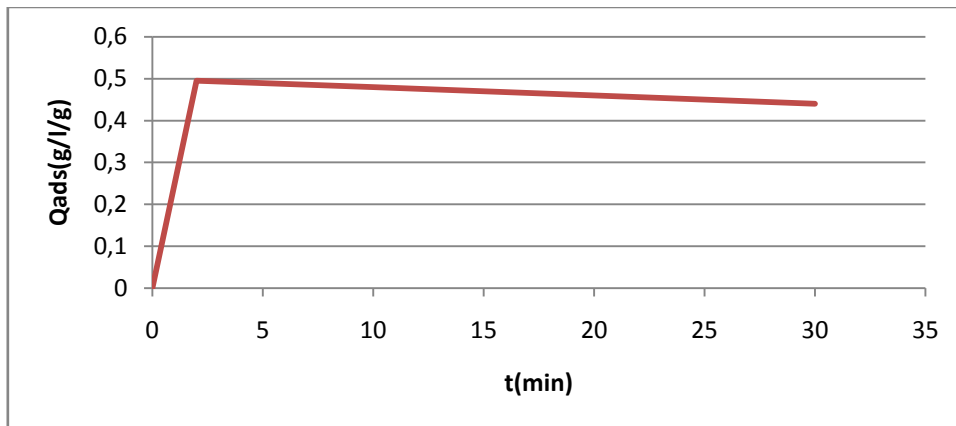


Figure 9. Influence du temps de contact sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (T=60°C, pH =5, C= 0, 5g/l.)

2-2-2-3-Influence de concentration de Na-oléate sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite.

La **figure 10** montre que l'adsorption sur calcite augmente à pH 5. A faible pH 5, l'adsorption sur calcite augmente et l'adsorption maximale a été observée à la concentration de 0,8g/l. Au-delà de ce

maximum, l'adsorption diminue rapidement. Cette diminution peut être attribuée à la formation de micelles. En solution aqueuse, le sel d'acide est moléculairement dispersé à faible concentration. Cependant, quand une certaine concentration critique est atteinte, les molécules forment des micelles.

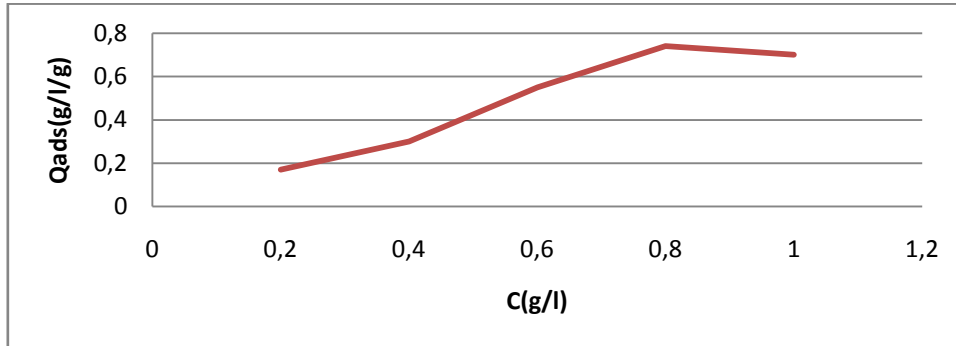


Figure 10. Influence de concentration de Na-oléate sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite.
(T=60°C, pH = 5, t= 2min.)

2-2-2-4- Influence de température sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite.

La montre la quantité adsorbée sur la calcite dans la formation de Ca oléate. Cette étude a été effectuée à une concentration de Na-oléate de 0,5g/l. La gamme de températures considérées était entre **30 et 80°C**. A la concentration de Na-oléate **0,5g/l**, la quantité de Na-oléate adsorbé sur calcite augmente progressivement à mesure que la température augmente de 30 à 35°C. La température optimale de l'adsorption d'oléate sur calcite était observée à 60 ° C. Au-delà de la température optimale il y avait une petite diminution jusqu'à 80°C suivie d'une désorption de l'oléate quand la température augmente. (**Figure 11**)

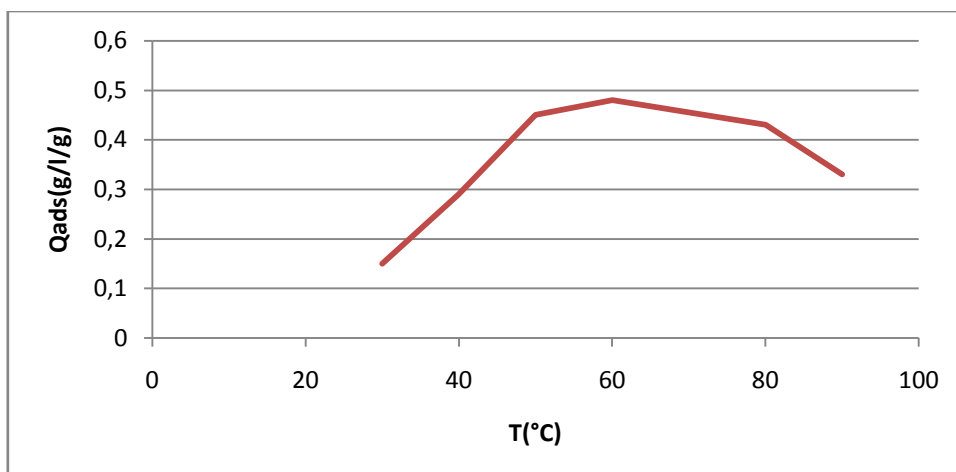


Figure11. Influence de température sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (C= 0, 5g/l, pH = 5, t= 2min.)

3- Conclusion.

Les sels de sodium et de potassium des acides gras à longue chaîne carbonée en C₁₂ et au delà, constituent les savons. On les obtient par la réaction de saponification des graisses qui fournit en même temps le propane-1, 2, 3-triol ou glycérol. Le terme savon est généralement attribué aux sels sodiques ou potassiques d'acide carboxyliques à chaîne carbonée, ce sont en fait des mélanges de carboxylates, dérivés d'acides gras à longue chaîne de 10 à 20 atomes de carbone. Les corps gras sont des composés naturels d'origine végétale ou animale, appelés lipides composés à 98% de triglycérides. Dans la composition du savon la partie hydrophobe est apportée par l'huile alors que la partie hydrophile provient de la réaction avec la soude. Donc, l'augmentation de l'activité de flottation est liée à l'accroissement du nombre d'atomes de carbones dans le radical de la molécule, qui est conditionné par une grande sorption du collecteur sur la surface minérale à la suite d'une bonne solidité de fixation du collecteur et cela grâce à l'augmentation de l'hydrophobicité de surface. Autrement dit, plus l'acide gras est saponifiable plus la flottation est fiable et intensive.

Les figures montrent l'influence du P^H sur l'adsorption de l'acide gras sur la surface minérale de calcite. Il paraît que la flottation de calcite est influencée par la valeur du P^H qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant (calcite), ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat (acide gras). De plus, la solubilité de l'acide gras est influencée par le pH

L'influence du pH est liée aussi à la libération de protons H⁺ par l'acide gras et le milieu en créant de nouveaux sites d'échange et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution.

Les résultats obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de l'acide gras utilisé. Ce qui signifie que le processus pourrait être endothermique ($\Delta H > 0$) et conduirait dans ces conditions à une chimisorption.

[13-14]

Au-delà d'une concentration donnée, le collecteur joue un rôle inverse : les molécules s'organisant en fonction des forces de répulsion vis-à-vis du solvant : dans l'eau, les extrémités lipophiles sont tournées vers l'intérieur de la micelle tandis que les extrémités hydrophiles forment l'interface de la micelle avec le solvant. Dans un solvant organique, par exemple de l'huile, l'arrangement est inversé. La formation de micelles se produit à partir d'une certaine concentration, appelée *concentration micellaire critique* ou CMC. Ces micelles, séparant le milieu intérieur du solvant.

D'après les études sur l'adsorption des acides gras sur la surface minérale de calcite, on peut confirmer que la flottation est fortement liée à la nature du collecteur utilisé qui doit avoir une chaîne carbonée la plus longue possible pour assurer une bonne fixation sur la surface de l'adsorbant grâce à la propriété

de saponification du collecteur utilisé. Elle est influencée davantage par le milieu qui doit être acide qui a pour but de créer de nouveaux sites favorisant une adsorption intensive. Le milieu acide est favorisé par l'ajout de l'acide phosphorique qui joue, aussi, le rôle de déprimant.

La chaleur, elle aussi, joue un grand rôle dans le phénomène d'adsorption ou il y a une chaleur absorbée mise en jeu pour faciliter la fixation de l'adsorbat et on a vu que le processus est endothermique.

Les micelles, qui se forment à une concentration dite CMC, peuvent gêner le bon fonctionnement des collecteurs.

Donc, on conclut que les acides gras synthétisés à partir de l'huile de paraffine doivent intervenir dans le procédé de flottation comme collecteur d'une part parce qu'ils flottent bien la calcite et d'autre part, ils n'ont aucun impact négatif sur l'environnement.

Enfin, ce collecteur flotte bien les carbonates : on peut déduire aussi que l'acide oléique flotte l'autre minéral carbonaté qui est la dolomite qui a une structure proche à celle de calcite dont la présence dans les minerais de phosphate à des teneurs bien déterminés influent la qualité des produits conditionnés de phosphate destinés à l'utilisation comme engrais.

Références bibliographiques.

- [1] Pierre Blazy, El Aid Jdid, Flottation Mécanisme et réactif, Technique de l'ingénieur, J 3350.
- [2] Pierre Blazy, El Aid Jdid, Flottation Aspects pratiques, Technique de l'ingénieur, J 3360.
- [3] J.O. Defraigne, J. Pincemail, « Stress oxydant et antioxydants : mythes et réalités », Rev. Med. Liège, Synthèse 2008, vol. 63, 2008, p. 10-18
- [4] Gow-ChinYen, Pin-Der Duh, Hui-LingTsai, « Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid », Food Chemistry, vol. 79, 2002, p. 307-313
- [5] Khan NS, Ahmad A, Hadi SM., « Anti-oxidant, pro-oxidant properties of tannic acid and its binding to DNA. », Chemico-Biological Interactions, vol. 125, 2000, p. 177-189
- [6] Bo Ra You, Woo Hyun Park, « Gallic acid-induced lung cancer cell death is related to glutathione depletion as well as reactive oxygen species increase », Toxicology in Vitro, vol. 24, 2010, p. 1356-1362
- [7] Adamov E.B, Evaluation technologique des ressources minérales - méthodes de recherche, (Moscou, 1990.)
- [8] Outkin N.I., Non ferrous metallurgy, (Moscou, p.56-126, 1990.)
- [9] Snow R.E., Flotation of phosphate ores containing dolomite, (U.S. 1982.)
- [10] Moudgil B.J., Flotation of Florida phosphate rocks using anionic collectors, (FIPR publication 1.)
- [11] Zellars-Williams Co, Anionic flotation of Florida phosphate, (FIPR, 1989.)

[12] Somasundaran P., Adsorption starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions, (.C.I.S, p. 557-565, New York, 1969.)

[13] Bouchemal F., Achour S, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Larhyss Journal, vol.6, 2007, p.81-89.

[14] Bouchemal F., Achour S, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Larhyss Journal, vol.6, 2007, p.81-89.