



HAL
open science

Augmentation du contraste de séparation des minéraux calciques semisolubles à l'aide de combinaisons de réactifs carboxyliques et non-ionique

Zineb Lafhaj

► To cite this version:

Zineb Lafhaj. Augmentation du contraste de séparation des minéraux calciques semisolubles à l'aide de combinaisons de réactifs carboxyliques et non-ionique. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0052 . tel-01757840

HAL Id: tel-01757840

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01757840v1>

Submitted on 4 Dec 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Université de Lorraine, laboratoire GeoRessources, Valorisation des Ressources et
des Résidus, UMR 7359 CNRS-UL**

THESE

Soutenue à huis clos le :

7 Avril 2017

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité Géosciences

Par

Zineb LAFHAJ

**Augmentation du contraste de séparation des minéraux calciques semi-
solubles à l'aide de combinaisons de réactifs carboxyliques et non-ionique**

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. Daniel FORNASIERO	(Adjunct Professor, University of South Australia)
	M. Stoyan GAYDARDZHIEV	(Professeur, Université de Liège, Belgique)
Examineurs :	Mme Inna FILIPPOVA	(Chargée de recherche, Université de Lorraine)
	Mme Marie-Odile SIMONNOT	(Professeur, Université de Lorraine)
Invités :	M. Eric JORDA	(Responsable projet R&D, ARKEMA)
	M. Lev FILIPPOV	(Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse)

Pour toi Papa,

Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements aux membres de jury :

Madame la professeur Marie-Odile SIMONNOT

Vous m'avez fait l'honneur d'accepter cette présidence. Pour cela, je tiens à vous exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Monsieur le professeur Daniel FORNASIERO

Les discussions que nous avons eues ont toutes été très utiles et ont contribué à une partie de mes résultats. Je tiens donc à vous exprimer ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, soyez assuré de mes remerciements les plus sincères.

Monsieur le professeur Stoyan GAYDARDZHIEV

Les échanges que nous avons pu avoir ont été fructueux et intéressants. Je vous remercie d'avoir accepté être membre de mon jury de thèse en qualité de rapporteur.

Monsieur Eric JORDA

Je tiens de vous remercier d'avoir accepté être membre de mon jury de thèse en qualité d'invité.

Madame le docteur Inna FILIPPOVA

Depuis mon arrivée au laboratoire jusqu'à la rédaction de ce manuscrit, en passant par les différentes épreuves qui se sont dressées au cours de ma thèse, vous avez toujours été là pour m'encourager et m'aider à les surmonter. Vous avez su, via la flamme qui vous anime, me transmettre la passion des minéraux et de la flottation, ce qui n'était pas gagné d'avance tellement ce domaine me paraissait complexe à mon arrivée. Votre soutien au cours de ces années m'a permis d'évoluer tant sur le plan scientifique que personnel. Pour tout cela, je tiens à vous adresser un grand merci et mon profond respect.

Monsieur le professeur Lev FILIPPOV

Je tiens à vous remercier pour avoir dirigé ces travaux de thèse. Merci pour la confiance et à la liberté que vous m'avez accordée, tout au long de la thèse. Je tiens donc à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de diriger ce travail de thèse, soyez assuré de mes remerciements les plus sincères.

Plus particulièrement, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à :

Jacques

Ces quelques mots ne suffiront pas à exprimer la reconnaissance que j'ai pour vous. Vous avez toujours fait part d'une grande disponibilité quand j'en ai eu besoin. Toutes les discussions, que nous avons pu avoir sur la science, entre autres, m'ont toutes été profitables. Enfin, votre don à déceler des fautes d'orthographe invisibles pour le commun des mortels m'a bien été utile, particulièrement pour la rédaction de ce manuscrit. Trouvez ici mes remerciements les plus sincères et ma profonde gratitude.

Odile

Je tiens à te remercier pour ton aide et pour tout le temps que tu as consacré dans le traitement des spectres Infra-Rouge au cours de ces années de thèse. Je te remercie pour tes conseils avisés, qu'ils soient soit professionnels ou personnels.

Christophe

Tu m'as manqué ces derniers mois, le bâtiment A sans toi, était moins drôle... Je te remercie pour toutes les fois où tu as accepté de prendre un thé avec moi le matin, parfois un peu obligé lol. Christophe, je te remercie pour ta bonne humeur, ton écoute et pour toute l'aide que tu m'as apportée (surtout pour la DRX). Je te souhaite le meilleur pour ta nouvelle vie professionnelle.

L'équipe STEVAL

Je tiens à vous remercier pour toute l'aide, technique et matérielle, que vous m'avez fourni au cours de ces années de thèse. *Bob*, merci pour ta bonne humeur quotidienne, tes conseils et ta générosité. *Fred*, (l'homme qui sait tout faire ^^) merci d'avoir été présent car sans toi le bâtiment A ne serait pas le même. *Pierric*, le petit nouveau de l'équipe... merci pour les fous rires qu'on a eus ensemble et pour les différents services rendus.

Les chimistes

Je vous remercie énormément pour l'aide que vous m'avez fournie au cours de ces années de thèse. *Pabla*, merci pour ta disponibilité, ta générosité, ta bonne humeur et désolée si parfois je m'approvisionnais dans ton labo ;). *Christine* et *Monique*, merci pour votre aide et votre générosité, profitez bien de la retraite.

Les stagiaires du bâtiment A

Je remercie tous les étudiants qui ont croisé mon chemin durant ma thèse. Je pense à *Anna*, *Marie*, *Vaitare*, *Céline*, *Kader*, *Nina*, *Khan*, *Antoine*, *Renata*... Je m'excuse d'avance pour ceux que j'ai oubliés.

Je remercie aussi toutes les autres personnes qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail et qui ne sont pas cités ici, ils se reconnaîtront.

Anthony, Bénédicte, Hélène, Caroline, Olga, Slava et Zoli

Je tiens à vous remercier tous pour votre disponibilité et votre bonne humeur permanente. *Helène*, merci pour ton aide permanente à chaque fois que j'avais un problème, ton écoute et ton sourire pendant les pauses thé ensemble. *Caroline*, merci pour les « baies de Goji » qui étaient d'une grande efficacité ;) et de ton aide.

Philippe, Kanari, Al-Aïd, Saeed, Akira, Alexandre,

Philippe, je tiens à vous remercier pour les discussions très riches à propos des sujets concernant l'histoire, ainsi que pour l'intérêt que vous avez porté à mon sujet durant ces 3 ans de thèse. *Kanari*, merci pour les fous rires que j'ai eus durant cette dernière année de thèse. *Saeed*, merci pour tout l'intérêt que vous avez porté à mon sujet de thèse et les rires dans la salle de pause ensemble.

Alexandre, j'ai beaucoup apprécié ta « présence » au laboratoire, je tiens à te remercier pour ta bonne humeur et ton sourire permanent qui ont contribué à la bonne ambiance régnant dans le bâtiment A. Je te souhaite bonne chance pour la suite.

D'une manière plus personnelle, je remercie aussi :

Anna

Ou ma partenaire de danse (work work work^^), j'ai passé des très bons moments avec toi, des fous rires, des soirées qui ont contribué à ce que ces deux dernières années de thèse soient des plus agréables. Je te remercie pour tous ces bons moments. Enfin, je te souhaite que des bonnes choses pour la suite.

Gabriel

Aka « papey » merci pour les bons moments et les soirées passés ensemble, les balades à pieds tout au long du canal ou pour rentrer chez nous en m'obligeant à suivre le trajet que tu as décidé de faire (manipulateur lol) et surtout pour tes qualités cachées de pâtissier. Je te remercie pour ta présence et ton soutien permanent pendant cette dernière année de thèse. Je te souhaite bon courage pour mener à bien ton projet professionnel. Connaissant tes capacités scientifiques et ton goût pour la recherche, je suis persuadée que tu arriveras au terme de ton projet sans soucis.

Oumar

Merci...c'est un mot trop simple. Ce que je souhaiterais exprimer est au-dessus de cela. Je suis à la fois touchée et reconnaissante pour l'aide que tu m'as apportée...et je ne pourrai jamais te remercier assez. Je te suis très reconnaissante pour le temps que tu as pris pour m'aider à réaliser mon projet. Je n'aurais

pas avancé aussi rapidement si tu n'avais pas été là. Sache que tu m'as aidé bien plus que tu ne le penses alors je t'écris un « Merci » qui vient vraiment du fond du cœur. Voilà maintenant plus de trois ans que nous nous connaissons, ta présence a toujours été d'un grand soutien pour moi. Merci pour tous les services rendus, pour ta bonne humeur, pour ton sourire, pour ta positivité à chaque fois et surtout pour avoir toujours été là pour me remonter le moral. Je te souhaite que le meilleur pour ton avenir professionnel ainsi que personnel.

Yann

Te voilà maintenant dans mon bureau, après avoir pris toutes les clés... Bien qu'il ne soit pas toujours facile de te supporter tous les jours (lol ;)), ta présence a toujours été d'un grand soutien pour moi, dans les moments joyeux, comme dans ceux qui l'étaient moins... Je te remercie pour tous les services rendus, pour les bonnes soirées passées ensemble, pour ta bonne humeur quotidienne qui ont contribué à ce que cette dernière année de thèse soit la plus agréable. Tu sais combien il est difficile pour moi d'admettre que j'ai perdu, mais je crois bien que cette fois ci je suis obligé de t'inviter à « l'Excelsior » car, malheureusement, tu as gagné le pari, donc c'est quand tu veux ;). Enfin, je te souhaite que de bonnes choses pour la suite, je n'ai pas de doutes quant à ta capacité à réussir dans la recherche.

Miriam

Voilà maintenant plus de trois ans que nous nous connaissons... tu es ma meilleure amie et une des deux meilleures choses qui me soient arrivées à Nancy (tu sais de quoi je parle bien sûr ^^). Nos fous rires, notre complicité (il suffisait d'un regard), nos soirées... oui surtout nos soirées filles en mode « desperate house wives » (je tiens à rappeler que l'abus d'alcool est dangereux pour la santé lol) ... nos aventures aux urgences « save the bottle not the girl » lol ... parlons aussi de mes cheveux qui prennent feu en pleine action de « séduction » lol, de mes danses « who run the world ? lol » ... et encore plein d'autres moments toujours immortalisés avec des photos et des vidéos qui deviennent des dossiers pénalisants le lendemain ;). Enfin, je tiens à te remercier du fond de mon cœur d'avoir toujours été là pour moi dans les moments joyeux, comme dans ceux qui l'étaient moins. Notre amitié vient de commencer, nous avons encore plein des choses à partager donc j'ai hâte.

Mes amis

Je tiens à remercier mes amis *Anatole, Anne, Asmae, Carole, Carlos, David, Edouard, Faustine, François, Hasnae, Jean Charles, Julia, Khaoula, Leila, Marine, Myriam, Pierre Alain et Rached.*

Ma famille

Maman, je tiens à te remercier pour tout le soutien que tu m'as apporté au cours de ces années. Malgré la distance, tu as toujours été là pour moi, merci pour m'avoir supporté et d'avoir toujours fait en sorte

que tout soit bien pour moi. Maman, merci d'être toi, de m'avoir toujours fait confiance, de m'avoir toujours soutenue et aimée comme personne. *Zoubeir*, mon grand frère, je n'aurai jamais assez des mots pour exprimer mon amour, ma reconnaissance et ma fierté d'être ta sœur. Tu auras finalement réussi à faire de moi une « docteur Lafhaj », et ce n'était pourtant pas gagné d'avance vu mon caractère ;). Cette réussite est la tienne, car je n'y serais jamais arrivée sans toi. Soit sûr que mon père, tout là-haut, est fier de toi. Je tiens également à remercier d'une manière très particulière *Sophie* qui a toujours été présente à mes côtés, dans les moments joyeux, comme dans ceux qui l'étaient moins. *Inchirah*, ma meilleure amie depuis la maternelle, merci de m'avoir toujours soutenue, aidée que ce soit moralement ou matériellement (lol), merci de m'avoir toujours écoutée sans me juger. J'adresse aussi un grand merci à mes sœurs et mes frères *Myriam, Nadia, Radia, Taïeb, Lamya, Ons, Ali* ; mes nièces et mes neveux, *Atef, Hadami, Mohamed el Hachemi, Assia, Imen* et *Yasmine* ; mes cousines, *Selsabil* et *Afef* pour m'avoir soutenue lors de ces années de thèse.

Hamidou,

Le meilleur pour la fin... mon complice, ma vie et mon amour. Tu es celui qui me comprend sans que je parle, je te remercie d'avoir toujours été présent pour moi, d'avoir toujours su trouver les mots qu'il faut quand ça n'allait pas pour m'apaiser et me remonter le moral. Merci d'être le plus gentil frère qu'une sœur rêve d'en avoir. J'ai de la chance de t'avoir dans ma vie. Je serai toujours là pour toi.

I.	Introduction Générale	1
II.	ETAT DE L'ART	5
II.1	Typologie des minerais de phosphate	5
II.1.1.	Les gisements phosphatés exploités	5
II.1.1.1.	Gisements sédimentaires	8
II.1.1.2.	Gisements d'origine ignée	9
II.2	Séparation des minéraux calciques par flottation	9
II.2.1.	Composition des principaux minéraux phosphatés.....	9
II.2.2.	Cristallochimie des minéraux calciques.....	11
II.2.2.1.	L'apatite.....	11
II.2.2.2.	La calcite	12
II.2.2.3.	L'aragonite.....	13
II.2.2.1.	La dolomite	13
II.2.3.	Propriétés physico-chimique de surface	14
II.2.3.1.	La calcite	15
II.2.3.2.	L'apatite.....	17
II.2.3.3.	Les silicates	17
II.2.4.	Dissolution des minéraux du calcium	18
II.2.4.1.	Equilibre hydroxyapatite-calcite-monétite.....	18
II.2.4.2.	Equilibre hydroxyapatite-fluoroapatite-fluorite-calcite	19
II.2.5.	Séparation silicates/ minéraux calciques	20
II.2.6.	Séparation des minéraux calciques	24
II.2.6.1.	Flottations cationiques	25
II.2.6.2.	Flottation anionique	26
II.3	Effets synergiques de formulation des réactifs et des mélanges sur le contraste de séparation des minéraux calciques	27
II.3.1.	Formulation des collecteurs anioniques et non ioniques.....	27
II.3.2.	Effet de déprimants sur la séparation des minéraux calciques.....	28
II.4	Réactifs de flottation	29
II.4.1.	Propriétés physico-chimiques d'un tensioactif	29
II.4.2.	Les collecteurs anioniques : les acides carboxyliques	31
II.4.2.1.	Spéciation de surface à différents pH.....	32
II.4.2.2.	Mode d'adsorption	34
II.4.3.	Les collecteurs non ioniques	34
II.4.4.	Les déprimants	34
II.4.4.1.	Le silicate de sodium.....	35

II.4.4.2. L'amidon	36
II.5 Conclusion	39
III. MATERIEL et METHODES EXPERIMENTALES	41
III.1 Les Minéraux calciques	41
III.1.1. Origine	41
III.1.2. Préparation.....	41
III.2 Identification par diffraction des rayons X.....	42
III.3 Reconstitution minéralogique à partir d'une analyse ICP-MS	43
III.4 Caractérisation texturale d'une fraction granulaire par le MEB	45
III.5 Détermination de la surface spécifique des minéraux	46
III.6 Détermination de la composition chimique de la surface par XPS	48
III.7 Angle de contact	49
III.8 Mesure du potentiel électrocinétique	51
III.8.1.1. Principe	51
III.8.1.2. Protocole de mesure	52
III.8.1.3. Préparation des échantillons	54
III.9 Mesure de la quantité adsorbée.....	54
III.9.1. Principe	54
III.9.2. Essais d'adsorption	55
III.9.3. Mesure de la concentration d'équilibre par spectrophotomètre UV.....	58
III.9.4. Analyse infrarouge par transformée de Fourier en réflexion diffuse des surfaces minérales mise en contact avec le collecteur	58
III.10 Essais de flottation sur minéraux purs avec la cellule de laboratoire	59
IV. Etude des propriétés des surface.....	62
IV.1 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier en réflexion diffuse	62
IV.2 Caractérisation par XPS	67
IV.3 ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCINETIQUES DE L'INTERFACE MINERAL-SOLUTION AQUEUSE	74
IV.3.1. La charge de surface minérale.....	74
IV.3.2. Etude du potentiel zêta	74
IV.3.2.1. La double couche électrique	74
IV.3.2.2. Aspects influençant le potentiel zêta	77
IV.3.2.3. Définition des points isoélectriques	78
IV.3.3. Résultats et discussion	81
IV.3.1. Conclusion	88
V. Etude de flottabilité des minéraux	91
V.1 Influence du pH sur la flottabilité des minéraux	92

V.2	Effet du mélange oléate / linoléate de sodium à différents pH	105
V.3	Effet synergique de l'ajout d'un collecteur non ionique en présence de déprimant	108
V.3.1.	Silicates de sodium	109
V.3.2.	Amidon	112
V.4	Conclusion	115
VI.	ETUDES DE L'ADSORPTION D'UN COLLECTEUR IONIQUE ET EFFET SYNERGIQUE DE L'AJOUT D'UN COLLECTEUR NON IONIQUE.....	118
VI.1	Adsorption des acides carboxyliques sur la surface minérale.....	118
VI.1.1.	Mécanismes d'adsorption	118
VI.1.1.1.	L'adsorption électrostatique	118
VI.1.1.2.	L'adsorption chimique.....	119
VI.1.1.3.	Isotherme de Langmuir	122
VI.1.1.4.	Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	123
VI.1.1.5.	Isotherme de Temkin.....	124
VI.1.2.	Les aspects thermodynamiques de l'adsorption.....	124
VI.2	Résultats	125
VI.2.1.	Angle de contact.....	126
VI.2.2.	Etude de l'adsorption par la méthode de spectrophotométrie UV.....	130
VI.2.3.	Etude de l'adsorption des collecteurs par infrarouge	138
VI.3	Conclusion	146
VII.	CONCLUSION GENERALE	148
VII.1	Résultats marquants	148
VII.2	Perspectives scientifiques	150
VIII.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	152

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 Fabrications des principaux engrais phosphatés (Xian, 2016). 8
- Figure 2 Répartition mondiale des gisements de phosphate (Abouzeid, 2008). 9
- Figure 3. Projection de la structure de l'apatite sur le plan (0001) dans un réseau hexagonal : A avec l'ion F supprimé ; B avec l'ion F en haut. 12
- Figure 4. La structure cristallographique de l'aragonite (a et b) et la calcite (c et d) (Soldati et al., 2016). 13
- Figure 5. La structure cristallographique de la dolomie. 14
- Figure 6 Spéciation des espèces à la surface de la calcite en système ouvert (Somasundaran et al., 1985). 16
- Figure 7 Liaisons covalentes cassées après broyage et développement des charges de surface des silicates (Alkan et al., 2005). 18
- Figure 8 Diagramme activité-pH de l'hydroxyapatite, la monétite et la calcite en fonction du pH (Somasundaran et al., 1985). 19
- Figure 9. Isothermes de solubilité de la fluoroapatite (FAP), de l'hydroxyapatite (HAP, de la fluorite (CaF_2) et de la calcite. 20
- Figure 10 Diagramme thermodynamique de solubilité d'un acide gras en fonction du pH. 32
- Figure 11 Spéciation de surface de l'oléate et du linoléate de sodium en fonction du pH. 33
- Figure 12 Diagramme de distribution des espèces chimique de l'oléate en fonction du pH (Somasundaran et Ananthapadmabhan, 1979). 33
- Figure 13 Diagramme des espèces et de solubilité de la silice amorphe (Stumm et Morgan, 1970). 36
- Figure 14 Configuration de l'amylose. 37
- Figure 15 Configuration de l'amylopectine. 38
- Figure 16 les différents minéraux purs utilisés. 41
- Figure 17 Schéma de préparation des minéraux purs. 42
- Figure 18. Isothermes d'adsorption sur un solide : 3 cas typiques 47
- Figure 19 Schéma illustrant les formes d'énergie en XPS (Roland, 2012). 49
- Figure 20 Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide (Setreset, 2012). 50
- Figure 21 Configuration de la DSA30 de chez KRÜSS. 51
- Figure 22 Double couche électronique à l'interface solide-liquide (modifié d'après Srdjan, (2007)). 52
- Figure 23 Configuration de l'appareil potentiel zêta CAD. 53
- Figure 24. Courbes d'étalonnages de l'oléate et le linoléate de sodium obtenu par le spectrophotométrie UV à 435 nm. 55
- Figure 25 Protocole de mesure de la quantité adsorbée : méthode GREGORY. 57
- Figure 26 Cellule de flottation mécanique MINIMET. 59
- Figure 27. Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des différentes calcites utilisées. 64
- Figure 28. Spectres DRX des quatre calcites utilisées 65
- Figure 29. Spectre infrarouge de l'apatite de Madagascar. 66
- Figure 30. Spectre DRX d'apatite de Madagascar. 67
- Figure 31. Spectres XPS des quatre calcites en fonction de l'énergie de liaison (eV). 71

Figure 32. Spectres O 1s des calcites.	72
Figure 33. Spectres Ca 2p des calcites	73
Figure 34. Différents modèles représentant la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée avec les variations du potentiel électrostatique en fonction de la distance. (a) modèle de Helmholtz, (b) modèle de Gouy-Chapman, (c) modèle de Stern (modifiée d'après P.Ney, 1973).	75
Figure 35. Variation en fonction du temps du potentiel zêta de la calcite et l'apatite dans une solution de KCl 10^{-2} M à un pH initial de 9.	82
Figure 36. Variation du pH en fonction du temps des minéraux purs dans une solution KCl 10^{-2} M à un pH initial de 9.	83
Figure 37. Potentiel zêta de calcites et d'apatites en fonction du pH et de la concentration en KCl. Les barres d'erreurs représentent l'écart type pour les mesures effectuées.	85
Figure 38. Potentiel zêta de la calcite selon la littérature (Wolthers et al., 2008).	87
Figure 39. Effet de la concentration de collecteurs (oleate et linoléate de sodium) sur la récupération des minéraux calciques (Apatite de Madagascar et Calcite orange).	93
Figure 40. Récupération des minéraux calciques après 2 minutes de flottation selon le pH en présence de 10^{-5} M d'oléate de sodium (a) et linoléate de sodium (b).	95
Figure 41. Potentiel zêta de la calcite miel du Mexique et l'apatite de Madagascar en fonction de pH en présence de 5.10^{-5} M d'oléate et de linoléate de sodium.	97
Figure 42. Les énergies de liaison rapportée dans les spectres XPS de la calcite orange, optique et l'apatite de Madagascar en présence d'oléate ou linoléate de sodium à pH 9.	99
Figure 43. Les énergies de liaison rapportée dans les spectres XPS de la calcite orange en présence d'oléate ou linoléate de sodium à pH 9.	101
Figure 44. Les énergies de liaison rapportée dans les spectres XPS de l'apatite de Madagascar en présence d'oléate ou linoléate de sodium à pH 9.	103
Figure 45. Flottation de la calcite miel du Mexique et de l'apatite de Madagascar avec différents rapports molaire oléate/linoléate de sodium à 10^{-5} M à pH 5,0 et 9,0.	107
Figure 46. Influence de la concentration en silicate de sodium, à pH initial de 9, sur la flottation de la calcite optique du Mexique en présence d'oléate de sodium, linoléate de sodium, oléate de sodium/PX4852 et linoléate de sodium/PX4852.	110
Figure 47. Influence de la concentration en silicate de sodium, à pH initial de 9, sur la flottation de la calcite optique du Mexique en présence d'oléate de sodium, linoléate de sodium, oléate de sodium/PX4852 et linoléate de sodium/PX4852.	111
Figure 48. Contraste de séparation entre la calcite et l'apatite en présence de différents ratios de mélange de collecteurs ionique/non ionique (5.10^{-5} M) avec une concentration en silicate de sodium de 144 mg/L.	112
Figure 49. Influence de la concentration en amidon, à pH initial de 9, sur la flottation de l'apatite de Madagascar en présence des différents rapports d'oléate de sodium (ou linoléate de sodium) / PX4852	113
Figure 50. Influence de la concentration en amidon, à pH initial de 9, sur la flottation de la calcite optique du Mexique en présence des différents rapports d'oléate de sodium/ PX4852 ou linoléate de sodium/PX4852 ou le mélange de trois collecteurs.	114

- Figure 51. Diagramme de Lennard-Jones représentant une réflexion inélastique, une chimisorption et une physisorption (Bisson, 2004). 125
- Figure 52. Schéma représentatif de la méthode utilisée pour le calcul de l'angle de contact. 126
- Figure 53. Effet de la concentration de collecteurs ioniques (oléate et linoléate de sodium) sur la flottation et l'angle de contact. 127
- Figure 54. Etude de l'angle de contact des différents minéraux en fonction des différents rapports molaire ionique/non-ionique (5×10^{-5} M). 128
- Figure 55. Etude de la récupération de flottation des différents minéraux en fonction des différents rapports molaire ionique/non-ionique (5×10^{-5} M). 130
- Figure 56. Quantité adsorbée d'oléate et de linoléate de sodium sur la surface de la calcite orange, optique et l'apatite de Madagascar à pH 9. 131
- Figure 57. Modèle d'adsorption du mélange oléate et linoléate de sodium (en haut) et mélange oléate de sodium/ non-ionique (alcool) (en bas) sur la calcite orange. 134
- Figure 58. Etude de la quantité adsorbée d'un mélange oleate/linoléate de sodium à différents rapports molaires (concentration finale $5,94 \times 10^{-4}$ M) sur la surface des calcites orange, optique et de l'apatite de Madagascar. 135
- Figure 59. Etude de la quantité d'adsorption d'un mélange ionique/non-ionique (oléate ou linoléate de sodium/PX4826) à différents rapports molaires avec une concentration final de 8×10^{-5} M sur la surface de la calcite optique et l'apatite de Madagascar. 136
- Figure 60. Etude de la Flottation d'un mélange ionique/non-ionique (oléate ou linoléate de sodium/PX4826) à différents rapports molaires avec une concentration final de 8×10^{-5} M sur la surface de la calcite optique et l'apatite de Madagascar. 137
- Figure 61. Illustration de calcul de l'aire de surface CH₃-CH₂ utilisée en infrarouge. 138
- Figure 62. Spectres infrarouges de différentes concentrations de l'oléate et linoléate de sodium sur la surface de l'apatite de Madagascar. 140
- Figure 63 Calcul de l'aire de surface CH₃-CH₂ pour l'oléate et le linoléate de sodium sue l'apatite et les calcite optique et orange par infrarouge. 141
- Figure 64. Quantité adsorbée de l'oléate sur la calcite en fonction de la concentration de collecteur non-ionique (Cexol) (Filippov et Filippova 2006) 143
- Figure 65. Spectre infrarouge de la surface de la calcite en présence d'un réactif anionique seule ou du mélange anionique/non-ionique à pH 9 (Filippov et al., 2002). 144
- Figure 66. Spectres infrarouges représentant les bandes caractéristiques des groupements des chaînes alkyl CH₃-CH₂ de l'oléate et du linoléate de sodium en présence de PX4826 sur les surfaces de l'apatite de Madagascar et de la calcite optique. 145
- Figure 67. Représentation graphique du calcul de l'aire de surface CH₃-CH₂ pour différents rapports du mélange oléate ou linoléate de sodium avec le non-ionique sue l'apatite et la calcite optique par infrarouge. 145

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 Production et réserves mondiale de phosphate en 2015 (USGS, 2016).</i>	7
<i>Tableau 2. La composition minérale des minéraux calciques.</i>	10
<i>Tableau 3. Spécificités minérales et cristallines des minéraux du calcium.</i>	15
<i>Tableau 4 Points isoélectriques de différents minéraux du calcium selon les auteurs.</i>	21
<i>Tableau 5. Formules semi-développées des collecteurs anioniques.</i>	23
<i>Tableau 6 Comparaison entre l'acide oléique et l'acide linoléique.</i>	31
<i>Tableau 7 Analyse chimique des minéraux purs par ICP-OES.</i>	44
<i>Tableau 8. Reconstitution minéralogique partielle des minéraux calciques étudiés.</i>	45
<i>Tableau 9. Surface spécifique des minéraux calciques.</i>	48
<i>Tableau 10 Caractéristiques des minéraux utilisés pour les essais d'adsorption.</i>	56
<i>Tableau 11 Composition des solutions utilisées pour la mesure de la quantité adsorbée.</i>	56
<i>Tableau 12 Bandes d'adsorptions caractéristiques de spectre infrarouge des radicaux les plus importants rencontrés dans les minéraux.</i>	63
<i>Tableau 13. Analyse XPS des minéraux du calcium étudié : Concentration atomique</i>	68
<i>Tableau 14. Analyse XPS des minéraux du calcium étudié : rapport O/Ca, O/C, Ca/C et Ca/P.</i>	68
<i>Tableau 15. Comparaison des températures de fusion de quelques acides gras saturés et insaturés.</i>	91
<i>Tableau 16. Rapports O/C, Ca/C, Ca/P et Ca/F en absence (brute) et présence de 5.10^{-4} M d'oléate ou linoléate de sodium pour les calcites orange et optique (a) et l'apatite de Madagascar (b) à pH 9.</i>	104

I. Introduction Générale

Les phosphates sont d'importantes ressources non renouvelables, constituant la matière principale dans la fabrication des engrais agricoles ainsi que des produits à base de phosphore (Liu et al., 2010). Pour des raisons économiques favorables, la pratique actuelle est l'exploitation de gisement de phosphate à gangue carbonatée. L'enjeu scientifique de cette étude est important en raison du grand nombre de gisements de ce type. Selon Sis et Chander (2003), les minéraux les plus fréquents de la gangue des phosphates sédimentaires sont le quartz, les argiles, les micas, les feldspaths, la calcite et la dolomite. La coexistence de ces différents minéraux avec les minéraux du phosphate rend la séparation complexe et assez difficile (Li et al., 2012). D'après Gharabaghi et al., (2010), la teneur en P_2O_5 doit dépasser 30%, le rapport CaO/P_2O_5 être inférieur à 1,6, la teneur en MgO inférieure à 1% et les oxydes de fer, d'aluminium ne doivent pas dépasser 2,5%.

Les minéraux du calcium tels que l'apatite, le gypse, la calcite et la fluorite et d'autres minéraux sont généralement utilisés dans l'industrie dans le but de produire des agents chimiques, des matériaux pour le bâtiment, comme l'acide phosphorique, le plâtre et la chaux. Ces minéraux constituent la gangue de gisements métalliques ou sédimentaire (Somasundaran et al., 1985).

En raison de la demande de produits chimiques hautement purifiés, étudier la séparation des minéraux du calcium dans un processus en amont (séparation de minéraux du calcium entre eux par flottation) est un véritable défi du fait de leurs propriétés de surface similaires et de leur éventuelle dissolution en milieu aqueux.

En général, la séparation entre les minéraux calciques et les autres familles de minéraux comme les silicates est bien étudiée. Les agents anioniques (ex : acide gras) sont connus pour être efficaces pour séparer les minéraux calciques des silicates par flottation à un pH neutre ou basique (Somasundaran and Agar 1967; Hu and Xu 2003). Le mécanisme d'adsorption des acides gras sur les minéraux calciques est dû à une chimisorption suivie d'une adsorption physique des chaînes hydrocarbonées qui précède la précipitation de carboxylate de calcium en solution (Miller et Misra, 1984 ; Marinakis et Shergold, 1985a, b ; Antti et Forsberg, 1989).

La séparation entre minéraux calciques est difficile à cause de leurs propriétés minérales similaires et leur réactivité de surface élevée avec les réactifs anioniques (Houot, 1985 ; Mishra, 1982). Plusieurs propriétés et paramètres sont impliqués dans les mécanismes d'adsorption des collecteurs et séparation des minéraux du calcium :

- L'importance de la solubilité ;
- Les groupements à la surface du minéral ;
- La charge globale de la surface du minéral (potentiel zêta) ;
- La densité d'adsorption des tensio-actifs.

Ces paramètres ont été reconnus par plusieurs chercheurs (Somasundaran, 1969 ; Chandler et Fuerstenau, 1979, 1982 ; Somasundaran et Wang, 1984). Actuellement, la difficulté de séparation des minéraux calciques entre eux tient à la présence du même cation Ca^{2+} à la surface et pratiquement la même taille des anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} .

De plus, les effets synergiques de réactifs non-ioniques avec les collecteurs anioniques pour les minéraux du calcium ont été signalés par Filippov et Filippova (2006) et Filippov et al. (1993, 1997, 2010a). L'oléate de sodium mélangé avec un réactif non-ionique est adsorbé sur la surface de la scheelite. Donc la quantité d'oléate disponible pour interagir avec les surfaces de particules de calcite diminue significativement (Lu et al., 1999 ; Filippov et Filippova, 2006).

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet du mélange des mélanges de réactifs comme les mélanges cationique-non ionique, anionique-non ionique. Trois effets ont été remarqués tels que l'amélioration de la récupération des minéraux, l'amélioration de l'adsorption du collecteur principal sur la surface minérale et l'amélioration de la sélectivité d'adsorption (Lovell et al, 1976 ; Pinto et al., 1991 ; Somasundaran et al, 1991 ; Helbig et al., 1998). Ainsi, le contraste de séparation entre minéraux calciques peut être amélioré.

La démarche adoptée ici cherche à caractériser les minéraux calciques (4 calcites d'origine différentes et une apatite) à partir de la connaissance de leur spéciation surfacique en milieu aqueux. Cette recherche a pour objectifs trois points principaux :

- Déterminer les conditions de flottation et également le type de tensio-actif permettant d'obtenir un bon contraste de séparation entre minéraux calciques pour des pH basiques avoisinant 9-10.
- Améliorer le contraste de séparation entre minéraux calciques par effet synergique de réactifs anioniques et non ioniques.
- Etudier l'effet de déprimants spécifiques des minéraux calciques sur le contraste de séparation : déprimants organiques (amidon) et minéral (silicate de sodium).

L'objectif scientifique est de confirmer l'augmentation du contraste de séparation des minéraux par ajout de réactifs non ioniques aux collecteurs ioniques. Les résultats obtenus de cette recherche ont permis au premier abord de déterminer les meilleures conditions de flottation et surtout de séparation des minéraux calciques à l'aide de collecteurs et de déprimants. Au deuxième abord, le mode d'adsorption des réactifs employés et aussi les effets synergiques des réactifs ont été décrits et analysés.

Afin de réaliser cette étude diverses méthodes vont être utilisées :

- Étude des propriétés de surface des minéraux calciques pour déterminer leurs conditions de séparation – étude du potentiel zêta.
- Étude de l'adsorption de réactif sur la surface minérale par spectroscopies infrarouge (IR) et photoélectrique par rayon X (XPS).

- Étude du comportement de flottation des minéraux calciques : essais de flottation sur les minéraux purs en cellule de flottation mécanique de laboratoire et détermination des réactifs et des effets synergiques de réactifs.
- Modélisation de l'adsorption de réactif et mise en évidence des effets synergiques de mélange de réactifs de type anionique/non ionique,
- Étude de l'adsorption de réactif anionique et non ionique – isotherme d'adsorption de réactif (spectrométries UV et IR)

Ce document est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre situe cette étude dans le contexte des recherches menées sur la gestion de séparation des minéraux calciques. Après avoir rappelé quelques généralités sur les calcites et l'apatite (chapitre 1), on présente les matériaux et méthodes utilisés dans ce travail (chapitre 2). Le chapitre 3 est consacré à l'étude de l'interface minéral-solution. Les caractérisations spectroscopiques et les mesures électrocinétiques, ainsi que leurs interprétations y sont décrites. Les propriétés de solubilité et la cinétique de dissolution des calcites et de l'apatite y sont présentées. Le chapitre 4 présente l'étude de la flottation des minéraux calciques en milieux aqueux. De plus, ce chapitre présente l'étude des effets synergiques d'un mélange des collecteurs ioniques (oléate et linoléate de sodium) à différents rapports moléculaires sur les rendements de flottation des minéraux purs, et aussi l'effet de l'ajout de réactif non ionique (type alcool) sur l'adsorption d'un réactif ionique sur la surface minérale. Enfin, le chapitre 5 propose de décrire le mode d'adsorption de ces réactifs sur la surface minérale en se fondant sur la spectroscopie UV pour déterminer la quantité adsorbée et confirmer ces résultats par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFTS).

CHAPITRE 1

II. ETAT DE L'ART

II.1 Typologie des minerais de phosphate

Le phosphate joue un rôle économique important dans les pays en voie de développement en raison de la demande croissante sur la roche phosphatée pour la production d'engrais et de son importance dans les stocks d'aliments pour animaux, ainsi pour les phosphates alimentaire et d'autres usages industriels. La forte demande de phosphate est généralement remplie par l'exploitation minière et la transformation (Guo et Li, 2010), dans l'industrie qui, globalement, a produit 224 millions de tonnes en 2013 et devrait atteindre 260 millions de tonnes en 2017 (Jasinski, 2014). Environ 75% des roches de phosphate du monde sont d'origine sédimentaire et 75% -80% de ces roches contient de la gangue du carbonate (Jasinski 2014).

Dans le but de répondre aux besoins du secteur agricole pour produire des engrais phosphatés et chimiques, plusieurs méthodes ont été proposées pour l'exploitation minière en fonction des caractéristiques et de la profondeur du minerai de phosphate(El-Jallad et al., 1980). De même, pour concentrer une faible teneur du minerai de phosphate à une teneur commercialisable (~ 30% de P_2O_5), plusieurs méthodes de prétraitement et de traitement sont définis (Guo et Li, 2010). Celles-ci sont basées sur le type de minerai, des minéraux de la gangue associée et la quantité d'impuretés, ainsi que des facteurs tels que le degré de libération des minéraux apatite et le coût du procédé d'enrichissement.

Les méthodes employées comprennent la séparation par gravité, la séparation magnétique, la séparation électrostatique, la réduction de la taille, l'attrition, le lavage, la classification, la calcination, la lixiviation acide, la flottation directe, la flottation inverse ou l'utilisation de plusieurs méthodes. Les roches sédimentaires ont diverses compositions chimiques et minéralogiques dans la phase de gangue.

En termes de traitement, des techniques classiques telles que la flottation et la séparation physique sont difficiles à utilisées pour éliminer les minéraux carbonés à partir de ces minerais (en raison de la similarité des propriétés physiques des carbonates et des phosphates) et la calcination est une autre solution pour dépasser ces difficultés afin de traiter différents types de minerais (Shariati et al., 2015). L'enrichissement par calcination est l'un des procédés les plus connus qui ont été proposées dans le passé pour traiter des minerais de phosphates sédimentaires carbonatés.

II.1.1. Les gisements phosphatés exploités

L'utilisation appropriée des phosphates naturels comme source de phosphore peut contribuer à l'intensification agricole durable en particulier dans les pays en voie de développement dotés de ressources en phosphates naturels. En effet, 90% des concentrés de phosphates sont utilisés sous forme d'engrais et, pour le reste, comme apport phosphoré dans la nourriture animale ou pour d'autres usages comme la détergence ou la production de phosphore élémentaire en chimie indispensable à la fabrication d'acide phosphorique de haute pureté demandé par l'industrie alimentaire comme agent conservateur.

Le phosphate naturel est un terme général qui décrit les assemblages minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux phosphatés. En effet, plus le contenu en phosphate (P_2O_5) sous forme d'apatite est élevé, plus le potentiel économique du minerai est grand.

Les principaux producteurs de phosphates naturels sont la Chine, les Etats Unis, le Maroc et la Russie (USGS 2016). Parmi ces principaux producteurs, le Maroc pourrait posséder plus de la moitié des réserves mondiales de phosphate. De plus, la production de phosphate de la Chine a pratiquement doublé durant les 12 dernières années, la Tunisie a augmenté la sienne d'environ 2 millions de tonnes (Tableau 1).

La consommation mondiale de P_2O_5 dans les engrais et les utilisations industrielles devrait passer progressivement de 43,7 millions de tonnes en 2015 à 48,2 millions de tonnes en 2019. Les réserves au Brésil, en Egypte et en Inde ont été révisées en fonction des informations provenant de sources gouvernementales officielles. Les réserves pour le Canada ont été transférées à "Autres pays", car aucun phosphate de roche a été produit au Canada en 2014 et 2015.

Tableau 1 Production et réserves mondiale de phosphate en Tonne en 2015 (USGS, 2016).

Pays	Production 2015	Réserves
Etats Unis	27,600	1,100,000
Algérie	1,200	2,200,000
Australie	2,600	1,000,000
Brésil	6,700	320,000
Chine	100,000	3,700,000
Egypt	5,500	1,200,000
Inde	1,100	65,000
Irak	200	430,000
Israël	3,300	130,000
Jordanie	7,500	1,300,000
Kazakhstan	1,600	260,000
Mexique	1,700	30,000
Maroc	30,000	50,000,000
Pérou	4,000	820,000
Russie	12,500	1,300,000
Arabie saoudite	3,300	960,000
Sénégal	1,000	50,000
Afrique de sud	2,200	1,500,000
Syrie	750	1,800,000
Togo	1,000	30,000
Tunisie	4,000	100,000
Vietnam	2,700	30,000
Autres pays	2,600	380,000
Total	223,000	69,000,000

Le phosphate naturel représente la matière primaire pour produire des engrais phosphatés (Figure 1). Les superphosphates sont donc obtenus par traitement des phosphates naturels par l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique ou les deux successivement. Il existe donc trois types de superphosphates selon l'acide utilisé (Xian, 2016):

- Les superphosphates simples qui sont issues de la réaction des phosphates naturels + l'acide sulfurique. Ces phosphates possèdent 18% de P_2O_5 .
- Les superphosphates concentrés (25 à 35% de P_2O_5) issus de la réaction des phosphates naturels avec les deux acides.
- Les superphosphates triples (45% de P_2O_5) sont issus de la réaction des phosphates naturels + l'acide phosphorique.

Le composé phosphaté habituel est une forme d'apatite qui peut avoir des propriétés physiques et des caractéristiques chimiques et cristallographiques très différentes selon l'origine du gisement. Ainsi, les caractéristiques minéralogiques et chimiques des minerais phosphatés déterminent :

- Leur adéquation à différents types de processus d'enrichissement pour améliorer les minerais et enlever les impuretés.
- Leur adéquation à l'usage en tant que phosphate naturel pour l'épandage direct. Pour cela, plusieurs facteurs tels que, la richesse, l'adaptation à l'enrichissement et la réactivité de l'apatite, vont jouer.

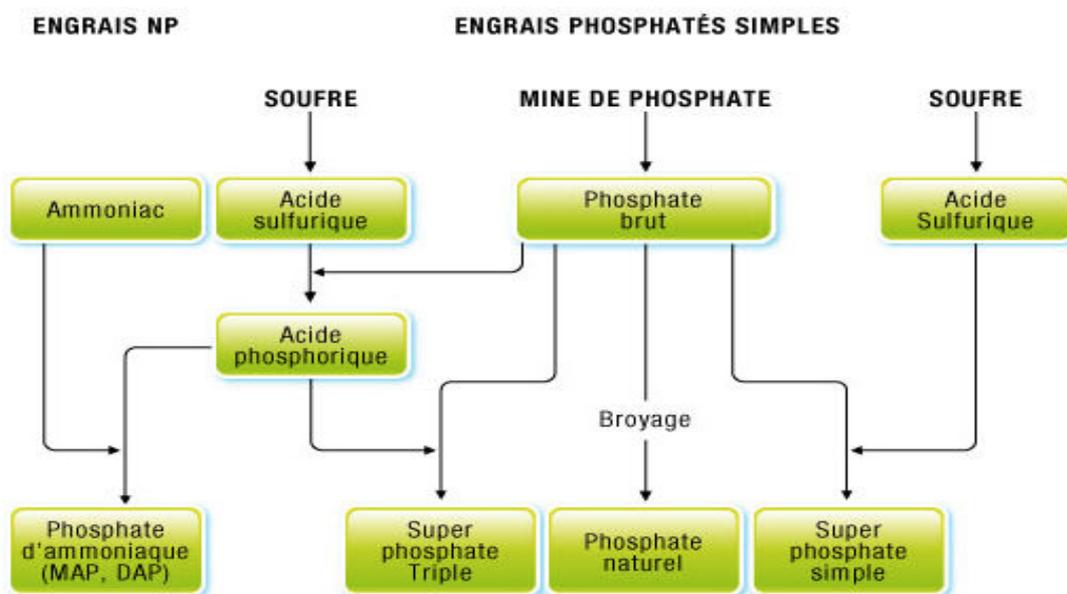


Figure 1 Fabrications des principaux engrais phosphatés (Xian, 2016).

Le rapport Ca/P est très utilisé pour différencier les minéraux phosphatés. Suivant ce dernier, on distingue différents types de phosphates de calcium : phosphate mono calcique ($Ca/P = 0,5$), phosphate di calcique ($Ca/P = 1$), phosphate octocalcique ($Ca/P = 1,33$), phosphate tricalcique ($Ca/P = 1,5$) et phosphate tétracalcique ($Ca/P = 2$) (Hadioui, 2007).

II.1.1.1. Gisements sédimentaires

Les gisements sédimentaires ont fourni environ 80 à 90 % de la production mondiale des dix dernières années. Ces gisements peuvent se trouver dans des formations d'âges géologiques très différents et ils montrent une gamme très large de compositions chimiques et de formes physiques. Les gisements qui représentent la majeure partie de la production mondiale de phosphate sont au Maroc et d'autres pays africains, aux Etats-Unis, au Proche Orient et en Chine. La majorité des gisements sédimentaires contiennent de la fluoroapatite carbonatée appelée francolite. Grâce à une substitution du phosphate par le carbonate, les francolites sont les plus réactives et sont les plus appropriées pour une application directe comme engrais (Figure 2).

II.1.1.2. Gisements d'origine ignée

Durant les dix dernières années, les gisements ignés ont fourni environ 10 à 20% de la production mondiale de phosphate. Ces gisements sont principalement exploités en Russie, Canada, Afrique du Sud, Brésil, Finlande et Zimbabwe (Abouzeid, 2008). Ils contiennent généralement des variétés de fluoroapatite peu réactives et donc moins appropriée à l'épandage direct. Ces gisements sont le plus souvent associés à des intrusions alcalines de syénites néphélléniques ou de carbonatites. Ils sont moins fréquents que les gisements sédimentaires (Figure 2).

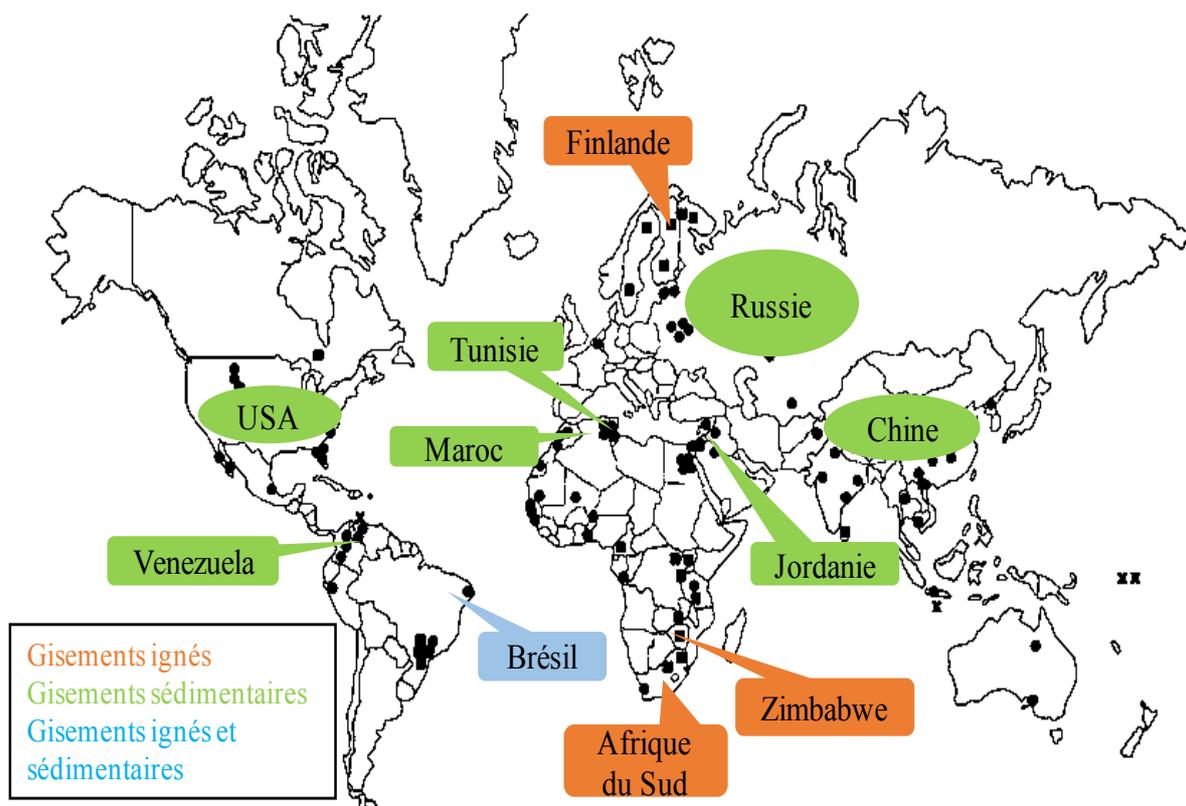


Figure 2 Répartition mondiale des gisements de phosphate (Abouzeid, 2008).

II.2 Séparation des minéraux calciques par flottation

II.2.1. Composition des principaux minéraux phosphatés

Afin de caractériser les échantillons de phosphate naturel, une étude complète devrait fournir des données sur :

- La composition des minéraux phosphatés et des minéraux de gangue (Tableau 2) ;
- Les quantités relatives d'espèces minérales présentes ;
- La dimension des particules des divers minéraux dans la structure du phosphate naturel.

La diffraction des rayons X (DRX), l'analyse statistique des données chimiques ont été utilisées par divers chercheurs afin de montrer que les teneurs en calcium (Ca), sodium (Na), magnésium (Mg), phosphore (P), anhydride carbonique (CO₂) et fluor (F) peuvent décrire d'une manière adéquate la plupart des francolites.

Tableau 2. La composition minérale des minéraux calciques.

Minéral	Composition minérale
<i>Calcite</i>	CaCO ₃
<i>Fluoroapatite</i>	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂
<i>Hydroxyapatite</i>	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
<i>Chlorapatite</i>	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
<i>Fluorine</i>	CaF ₂
<i>Dolomite</i>	CaMg(CO ₃) ₂
<i>Aragonite</i>	CaCO ₃

Les phosphates naturels sédimentaires contiennent souvent des apatites carbonatées de teneur en fluor inférieure à celle de la fluoroapatite et peuvent contenir des quantités d'hydroxyde dans leurs structures. Bien que certaines de ces apatites carbonatées puissent répondre à la définition de la francolite selon McConnell (1938) où on retrouve du CO₂ significatif avec plus de 1% de fluor, elles représentent quand même des propriétés cristallographiques, chimiques et physiques qui diffèrent sensiblement de celles des francolites à excès fluor (McClellan et Kauwenbergh, 1990).

Les phosphates naturels d'un même gisement sédimentaire peuvent contenir des apatites aux propriétés très différentes en raison des conditions géologiques et des altérations après dépôt. D'ailleurs, il a été montré que des roches sédimentaires plus anciennes contiennent généralement des francolites avec une quantité limitée de substitution carbonatée alors que les phosphates naturels sédimentaires plus jeunes peuvent avoir des composition qui englobent le modèle francolite (McClellan et Kauwenbergh, 1990, 1991).

Les minéraux non phosphatés liés aux phosphates naturels sédimentaires sont le quartz, les argiles et les carbonates (dolomie et calcite). Les autres silicates trouvés peuvent comprendre des feldspaths et des micas (biotite et muscovite).

La surface spécifique des particules de phosphate a un effet important sur la solubilité apparente. En effet, les phosphates sédimentaires contenant des francolites fortement substituées se composent d'agrégats microcristallins. Ainsi, la surface externe des particules de phosphate contribue seulement à une partie de la surface spécifique. La porosité interne, peut dépasser de 20 fois la surface spécifique des roches ignées (magmatiques), qui se composent des cristaux compacts d'apatite.

II.2.2. Cristallochimie des minéraux calciques

II.2.2.1. L'apatite

L'apatite est de formule générale stœchiométrique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ où Me est, plus souvent, un cation bivalent, XO_4 un anion moléculaire trivalent et Y un anion monovalent. Les apatites naturelles les plus courantes trouvés sous forme de minéraux sont des phosphates de calcium :

- Chlorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$
- Fluoroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
- Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

La structure cristalline de ces minéraux est généralement constituée d'un empilement hexagonal compact d'ions, le groupe d'espace est $P6_3/m$ pour les apatites stœchiométriques, qui peut varier selon la substitution (Montel *et al.*, 1980). En effet, deux types de substitutions peuvent être envisageables :

- Les substitutions d'ions de même charge et de tailles différentes sur les trois sites de la structure de l'apatite. Seule une légère déformation de la maille est remarquée.
- Les substitutions par des ions de charges et de tailles différentes qui nécessitent une compensation de charge afin d'assurer l'électro-neutralité de la maille cristalline. D'ailleurs, ces échanges d'ions vont se faire soit de manière couplée pour assurer la stœchiométrie du matériau ($Ca^{2+}, PO_4^{3-} \rightarrow La^{3+}, SiO_4^{4-}$), soit par la création de lacunes amenant à des apatites non stœchiométriques. Ceci engendre une variation des propriétés physico-chimiques du matériau.

La substitution la plus marquée dans les apatites sédimentaires est celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . Selon Slansky (1980), l'introduction d'ion F supplémentaire contribue à préserver l'électro-neutralité du cristal. De plus, la plupart des apatites cristallisent dans le système hexagonal dont la maille élémentaire est un prisme droit à base d'hexagone et appartiennent au groupe d'espace $P6_3/m$ (Montel *et al.*, 1980).

Les tétraèdres XO_4 (PO_4) définissent le squelette de la structure apatitique et se caractérisent par la présence de deux sites cationiques distincts notés Ca (I) et Ca (II) où de nombreuses substitutions sont possibles (cations divalents ou trivalents) (Figure 3).

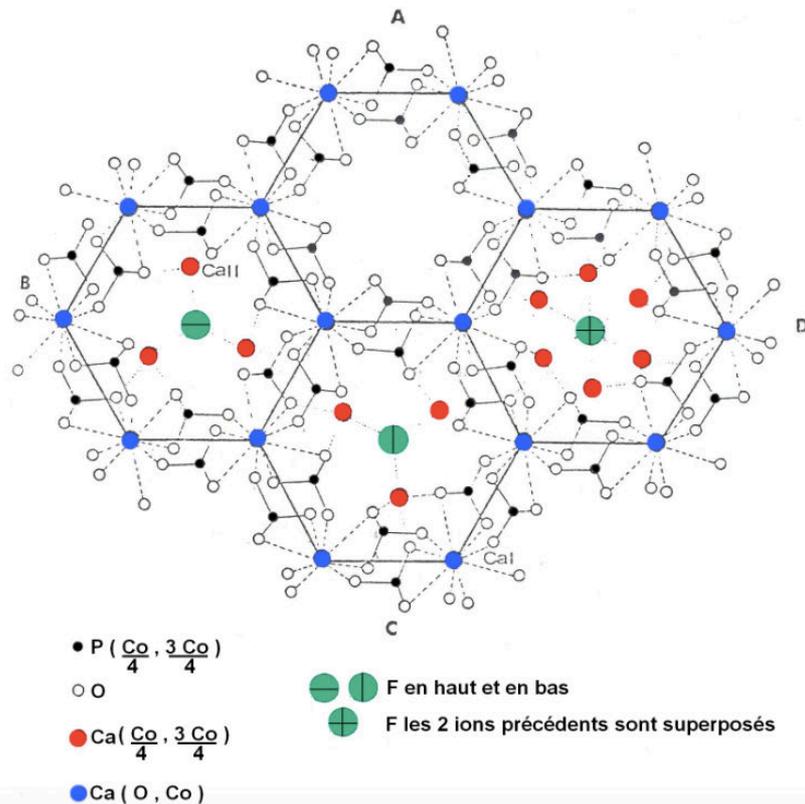


Figure 3. Projection de la structure de l'apatite sur le plan (0001) dans un réseau hexagonal : A avec l'ion F supprimé ; B avec l'ion F en haut.

II.2.2.2. La calcite

La calcite et la dolomie sont les carbonates les plus abondants, ils constituent environ 90% des carbonates naturels. Les carbonates dites simples qui possèdent un cation de rayon ionique inférieur à celui de Ca^{2+} , sont les carbonates rhomboédriques du groupe de la calcite. Ce groupe compte les carbonates isotypes calcite ($CaCO_3$), magnésite ($MgCO_3$), sidérite ($FeCO_3$), rhodochrosite ($MnCO_3$), otavite ($CdCO_3$), smithsonite ($ZnCO_3$), sphaerocobalite ($CoCO_3$) et gaspéite ($NiCO_3$).

Les carbonates simples qui possèdent un cation de rayon ionique supérieur à celui de Ca^{2+} , forment les carbonates orthorhombiques à structure aragonite. La taille de l'ion Ca^{2+} est proche de la limite pour la coordination 6. Dans l'aragonite, Ca^{2+} possède un entourage de 9 oxygènes (Dedek, 1966).

L'unité chimique et structurale de base dans les carbonates est le groupe CO_3^{2-} . Il se présente généralement avec une allure de triangle équilatéral dont le centre est occupé par l'atome de carbone C et dont l'angle O – C – O est souvent égale à 120° . Ainsi, la longueur de la liaison C – O est de $1,28 \text{ \AA}$. Le carbone peut s'écarter du plan formé par les 3 oxygènes avec un déplacement voisin de $0,02$ à $0,03 \text{ \AA}$ (Behrens *et al.*, 1995).

Dans la calcite, la liaison C – O est fortement covalente donc très rigide (4 fois plus forte que les liaisons Ca – O). De cette différence résulte l'excellent clivage de la calcite qui rompt le minimum de liaisons Ca – O et aucune liaison C – O (Figure 4).

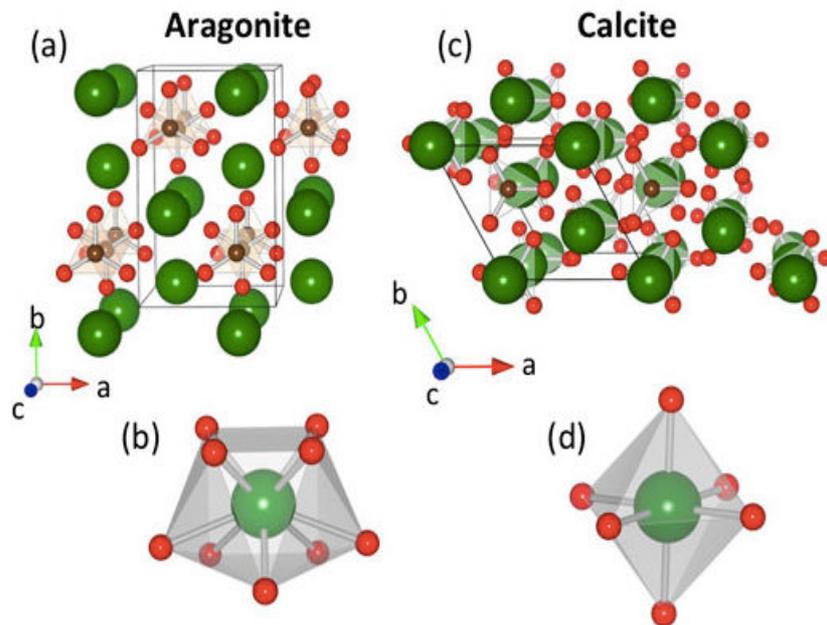


Figure 4. La structure cristallographique de l'aragonite (a et b) et la calcite (c et d) (Soldati *et al.*, 2016).

II.2.2.3. L'aragonite

L'aragonite est moins commune que la calcite. Elle se trouve surtout en dépôt de basse température formée à proximité de la surface terrestre et dans les organismes vivants. De plus, elle cristallise bien dans les eaux riches en chlorure de sodium.

L'aragonite se cristallise sous forme orthorhombique avec comme paramètres de maille $a = 4,94 \text{ \AA}$ $b = 7,94 \text{ \AA}$ et $c = 5,72 \text{ \AA}$ (Dědek, 1966). Elle est également constituée d'un empilement de plans d'ions de calcium, disposés en triangles équilatéraux (Figure 4). A la différence de la calcite, les plans de calcium sont dans ce cas séparés par deux plans d'ions carbonate, ce qui fait que chaque ion calcium est entouré par neuf anions oxygène. En effet, la maille élémentaire de l'aragonite contient quatre motifs CaCO_3 (Dědek, 1966).

II.2.2.1. La dolomite

La structure de la dolomite ressemble à celle de la calcite mais les diamètres des atomes de calcium et de magnésium se différent d'environ 33% ce qui définit une structure cristalline mieux ordonnée. En effet, dans la dolomite, on trouve une couche d'ions Ca et une couche d'ions Mg alternativement entre les couches des carbonates ce qui signifie que le rapport Ca/Mg est de 1 (Figure 5). Ainsi, la force de liaison C – O dans la dolomite est inchangée par rapport à celle observée chez les carbonates.

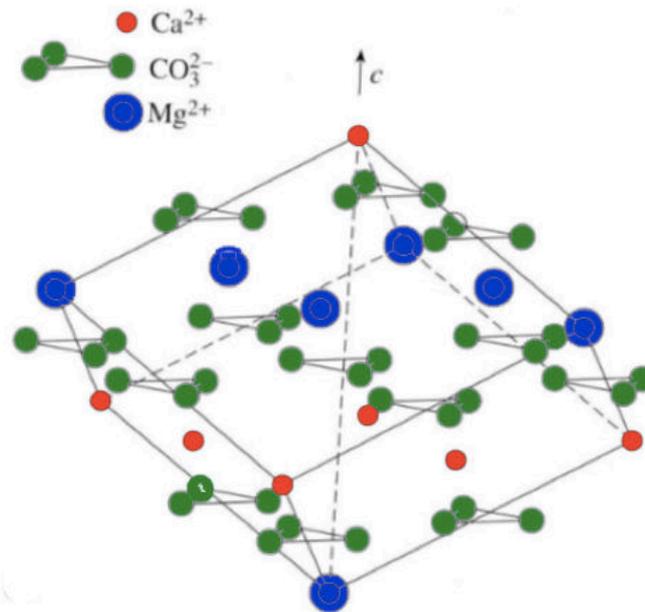


Figure 5. La structure cristallographique de la dolomie.

Les longueurs de liaison $Ca - O$ et $Mg - O$ sont respectivement de 2,38 et 2,08 Å, cela signifie que la première est plus grande que dans la calcite (2,36 Å) et la seconde est plus petite que dans la magnésite (2,1 Å). D'ailleurs, pour obtenir la structure de la dolomie, il faut remplacer une couche Ca par une couche Mg . La différence notable entre $Ca - O$ et $Mg - O$ fait que l'atome d'oxygène se rapproche plus du magnésium (Mg) que du calcium (Ca). Pour compenser cette différence de rayon ionique, tous les CO_3 au sein d'une couche donnée effectuent une rotation par rapport à leur position dans la calcite (Figure 5). Cette rotation s'effectue toujours dans le même sens pour les couches successives. Dans la calcite, l'oxygène occupe une position spéciale sur l'axe d'ordre 2, alors que dans la dolomie, sa position devient générale ce qui provoque une disparition des plans C, et par conséquent les axes d'ordre 2. Les positions des ions Ca , Mg et C sont les mêmes qu'ils occupent dans la calcite.

La rotation des groupements CO_3 implique des changements dans la disposition des octaèdres. Dans la couche CaO_6 , les octaèdres ont tournés par rapport à la position observée dans la calcite, cela est traduit par le fait que le sens de leur rotation est opposé à celui des groupements CO_3 . Dans la dolomite, CaO_6 partage ses sommets avec 6 MgO_6 différents, donc les octaèdres MgO_6 ont également tourné d'un même angle, dans le même sens que les octaèdres CaO_6 .

II.2.3. Propriétés physico-chimique de surface

En milieu aqueux, les espèces minérales subissent à leur surface de nombreux phénomènes chimiques tels que des réactions de protonation/ déprotonation, des phénomènes de dissolution, de dissociation des espèces minérales en fonction du pH. Ces phénomènes vont jouer un rôle important sur la modification des propriétés physico-chimiques de surface des minéraux.

Les minéraux du calcium sont des minéraux de type sels semi-solubles et qui cristallisent dans des systèmes cristallins différents les uns des autres. Suivant ces systèmes cristallins, les minéraux du calcium sont rangés par ordre croissant suivant leur densité de sites Ca^{2+} à leur surface (Tableau 3).

Tableau 3. Spécificités minérales et cristallines des minéraux du calcium.

Minéraux	Formule générale	Système cristallin	Densité	Produit de solubilité
Calcite	CaCO_3	Rhomboédrique	2,72-2,94	$10^{-8,345}$ (Amankonah <i>et al.</i> , 1985)
Carbonato-fluoro apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2$	Hexagonal	3,1-3,2	10^{-102} (Perrone <i>et al.</i> , 2002)
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique	2,3	$10^{-4,62}$ (Al-Barrak et Rowel 2006)
Fluorite	CaF_2	Cubique	3,18	$4,0 \cdot 10^{-11}$ (Butler, 1964) $1,7 \cdot 10^{-10}$ (Latimer, 1952)

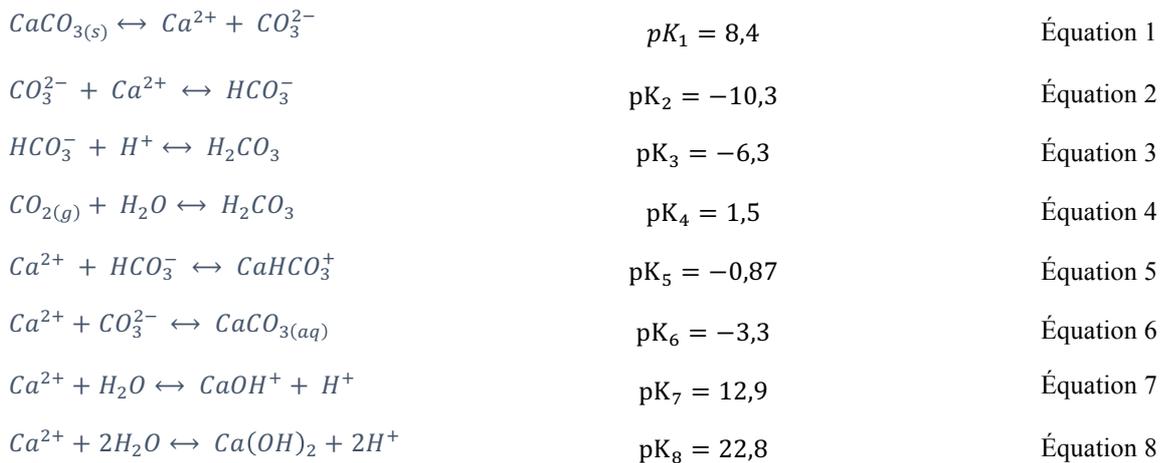
La propriété de densité en Ca^{2+} joue un rôle important dans la solubilité de minéral. D'après le Tableau 3, le gypse sera le minéral le moins capable à flotter et la carbonato- fluoro apatite, celui qui va le plus flotter. Cependant, la densité de sites d'adsorption sur la surface minérale va jouer un rôle important sur l'hydrophobicité des surfaces. Suivant le système cristallin dans lequel le minéral de calcium cristallise et suivant le plan de clivage du minéral, la densité de sites à la surface sera plus ou moins importante. L'analyse de ces propriétés sont décrites dans les chapitres suivants.

II.2.3.1. La calcite

La dissolution de la calcite en fonction du pH a été largement étudiée par de nombreux auteurs. Ils ont développé les modèles de dissolution appelé SCM (Surface Speciation Model) qui permettent une analyse précise de la dissolution de la calcite dans le cadre de la théorie de coordination de surface (Van Cappellen *et al.*, 1993) (Pokrovsky *et al.*, 1999a, b).

Les réactions de protonation/ déprotonation des sites de la surface de la calcite en milieu aqueux ($\equiv\text{CaOH}^0$ et $\equiv\text{CO}_3\text{H}^0$) contrôlent la réactivité de surface. En effet, la dissolution de la calcite à pH acide peut être expliquée par la protonation des groupements carbonate de la surface pour permettre la formation du groupement $\equiv\text{CO}_3\text{H}^0$. Tandis qu'à pH supérieur à 6, l'hydratation des sites superficiels $\equiv\text{CaOH}_2^+$ à partir des sites calcium gouverne la dissolution de la calcite (Pokrovsky and Schott, 2001).

D'après les équations d'équilibre ci-dessous, la concentration des différentes espèces dissociées en fonction du pH peut être calculée :



Selon plusieurs auteurs, la pression partielle de CO_2 a un effet limité sur le taux de dissolution de la calcite, bien qu'une variation de la pression partielle de CO_2 de 1 à 20 atm (Pokrovsky *et al.*, 2005; Pokrovsky *et al.*, 2009) triple sa valeur initiale, à pH 4. Ceci peut s'expliquer par le fait que la dissolution du CO_2 dans l'eau (Equation 4) entraîne la formation d'ions bicarbonates, qui se dissocient en deux protons H^+ et en ions CO_3^{2-} avec un abaissement du pH (Pokrovsky *et al.*, 2009). La stabilisation de la dissolution de la calcite à pH 4, avec une pression partielle en CO_2 comprise entre 20 et 50 atm, est due à la présence d'abondants ions CO_3^{2-} interagissant avec les sites de surface de la calcite tels que $\equiv CaOH_2^+$. Les sites $CaHCO_3^0$ formés stabilisent la surface et limitent la dissolution de la calcite.

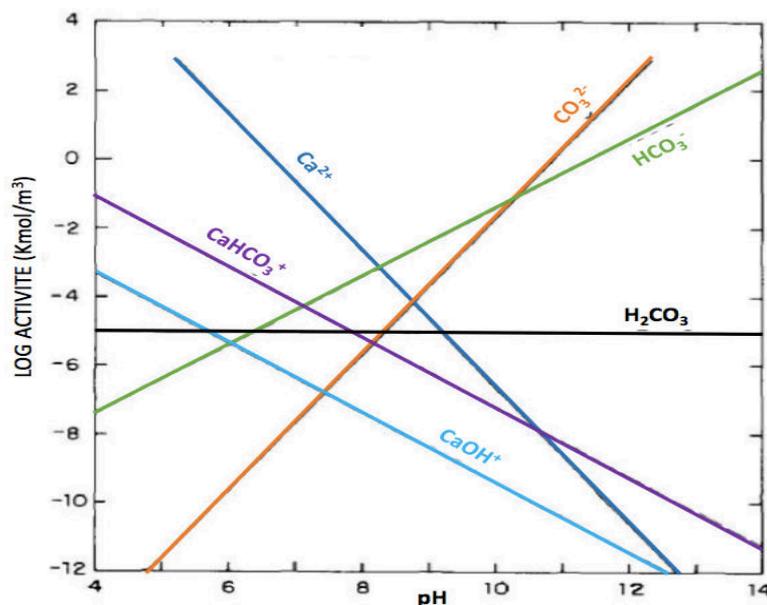


Figure 6 Spéciation des espèces dans le système calcite-eau en système ouvert (Somasundaran *et al.*, 1985).

D'après, la littérature, deux hypothèses ont été considérés dans le cas d'un système ouvert (Figure 6) :

- Les activités et les molarités sont identiques.
- La pression partielle de CO_2 est constante et égale à $10^{-3,5}$ atm.

Ainsi, le graphique de spéciation des espèces de la calcite en milieu ouvert peut être tracé. En milieu acide, l'espèce prédominante est Ca^{2+} alors que, en milieu basique, CO_3^{2-} et HCO_3^- sont les espèces prédominantes en solution (Somasundaran *et al.*, 1985).

II.2.3.2. L'apatite

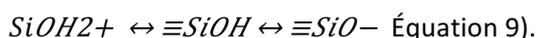
La dissolution de l'apatite notamment la carbonato-fluoro apatite a été largement étudié par Perrone *et al.*, (2002). D'après les équations d'équilibre, la concentration des différentes espèces dissociées en fonction du pH peut être calculée. En milieu acide, l'espèce prédominante est représentée par Ca^{2+} , en milieu basique, par deux espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} sur la surface du minéral. Selon Perrone *et al.*, (2002), le produit de solubilité de la carbonato-fluoroapatite synthétique s'élève à $10^{-103\pm 2}$, tandis que, le minéral naturel, contenant des nombreuses substitutions est moins cristallin, plus soluble et se dissout de façon incongruente.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés aux phosphates de calcium en raison de leur structure cristalline permettant diverses substitutions de cations et/ou d'anions (Hadioui, 2007). Les phosphates de calcium qui peuvent parfois présenter certaines formes avec substitution partielle du groupe (PO_4^{3-}) par le groupe (CO_3^{2-}), sont appelés des carbonatoapatites. Le rapport Ca/P est très utilisé pour différencier les minéraux phosphates. Suivant ce dernier, on distingue différents types de phosphates de calcium : phosphate mono calcique ($\text{Ca}/\text{P} = 0,5$), phosphate di calcique ($\text{Ca}/\text{P} = 1$), phosphate octocalcique ($\text{Ca}/\text{P} = 1,33$), phosphate tricalcique ($\text{Ca}/\text{P} = 1,5$) et phosphate tétracalcique ($\text{Ca}/\text{P} = 2$) (Hadioui 2007).

II.2.3.3. Les silicates

Les silicates sont des minéraux de type oxydes hydratés. Lors des opérations de broyage, les liaisons covalentes qui existent entre les atomes constitutifs du réseau cristallin (Si-O-Si ou Si-O-Al ou Si-O-Mg) sont cassées. Ainsi, des charges superficielles apparaîtront sur la surface de ces minéraux (Alkan *et al.*, 2005).

Dans l'exemple du quartz, après broyage (Figure 7), trois types des groupements sont présents à la surface selon la cassure : $\equiv \text{Si}^+$, $\equiv \text{SiO}_2^-$ et $\equiv \text{SiO}_3^{3-}$. Ces groupements chargés réagissent, dans un milieu aqueux, avec les ions H^+ et OH^- pour former des groupements silanols $\equiv \text{SiOH}$ ou des groupements silanédiol $\equiv \text{Si}(\text{OH})_2$ et des groupements silanétriol $\equiv \text{Si}(\text{OH})_3$.



Deux réactions à la surface des silicates sont possibles ($\equiv \text{SiOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{SiOH}_2^+$ $pK_1 = -1$ Équation 10) et ($\equiv \text{SiOH} \leftrightarrow \equiv \text{SiO}^- + \text{H}^+$ $pK_2 = 4$ Équation 11). Duval *et al* (2002), reportent deux pKa de déprotonation des espèces à la surface du quartz.





La formation de groupements SiO^- va se faire quand le pH augmente (équation 11). Les charges négatives à la surface des silicates résultent d'une déprotonation des groupements silanols à la surface. A pH acide, les groupements positifs SiOH_2^+ peuvent se former suivant l'équation 10.

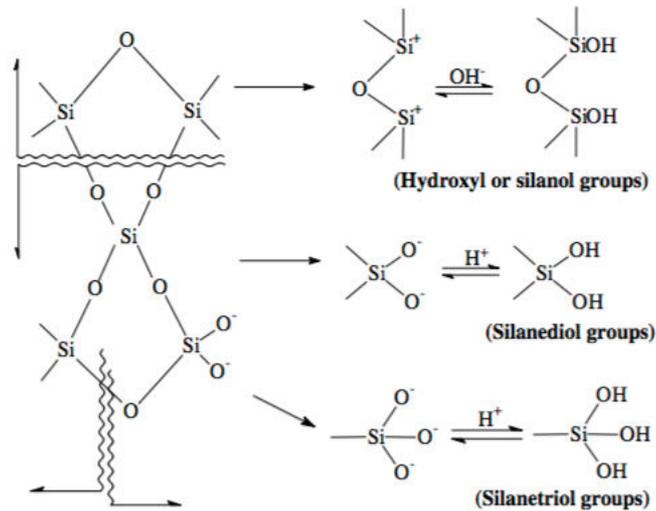


Figure 7 Liaisons covalentes cassées après broyage et développement des charges de surface des silicates (Alkan *et al.*, 2005).

II.2.4. Dissolution des minéraux du calcium

Les minéraux du calcium sont des minéraux semi-solubles en milieu aqueux et leurs surfaces est représentés par divers espèces chimiques en fonction du pH. Ces espèces chimiques peuvent interagir avec les espèces présentes dans le milieu et former des précipités sur la surface des minéraux à un pH donné. L'ensemble de ces minéraux du calcium se trouvent dans un milieu aqueux en système ouvert, il faudra donc prendre en compte la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau.

II.2.4.1. Equilibre hydroxyapatite-calcite-monétite

La dissolution de l'apatite a été bien étudiée et parfaitement décrite par plusieurs chercheurs. L'apatite est le minéral semi-soluble le plus stable des minéraux étudiés dans un système ouvert. Cependant, en fonction du pH, deux espèces minérales peuvent se former à sa surface à partir des espèces chimiques en solution (HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}) : la monétite (CaHPO_4) et la calcite (Somasundaran *et al.*, 1984; 1985).

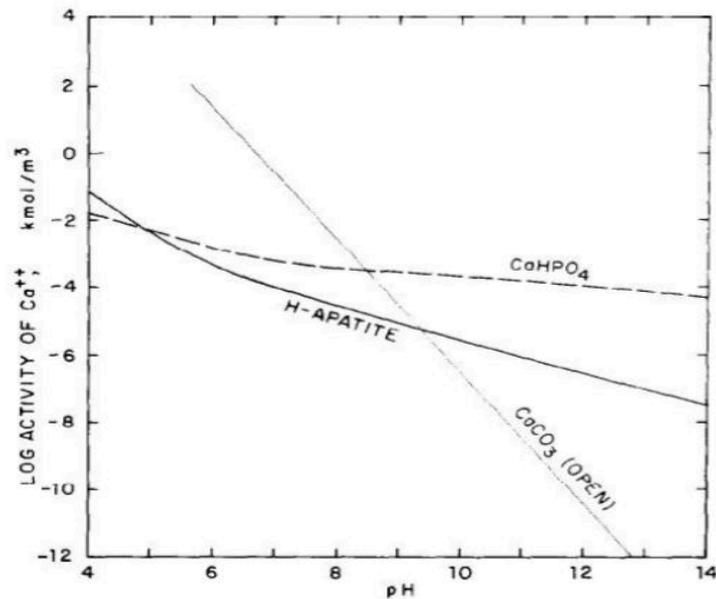


Figure 8 Diagramme activité-pH de l'hydroxyapatite, la monétite et la calcite en fonction du pH (Somasundaran *et al.*, 1985).

On remarque dans la Figure 8 que le point d'intersection de la courbe de l'hydroxyapatite et celle de la monétite se trouve à pH 4,8. Cela montre que à pH < 4,8, de la monétite couvre la surface de l'apatite ou que cette dernière réagit avec le milieu et se convertit en monétite. De plus, un deuxième point d'intersection, à pH 9,3 est visible entre la courbe de l'hydroxyapatite et celle de la calcite. Donc, à pH > 9,3, la calcite est plus stable et les deux phénomènes décrits pour la monétite peuvent également se produire pour la calcite. La conversion de l'apatite en calcite se fera selon la réaction suivante : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{s}) + 10\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 10\text{CaCO}_3(\text{s}) + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^-$.

II.2.4.2. Equilibre hydroxyapatite-fluoroapatite-fluorite-calcite

Les isothermes de solubilité en fonction du pH de divers minéraux du calcium tels que la fluorite, l'hydroxyapatite, la fluoroapatite et la calcite sont présents dans la figure suivante. En effet, selon le pH la stabilité de ces minéraux va être différente : la fluorite est stable à pH inférieur à 5, la fluoroapatite à des pH compris entre 5 et 9,4 et la calcite, quant à elle, va être stable à des pH supérieurs à 9,4.

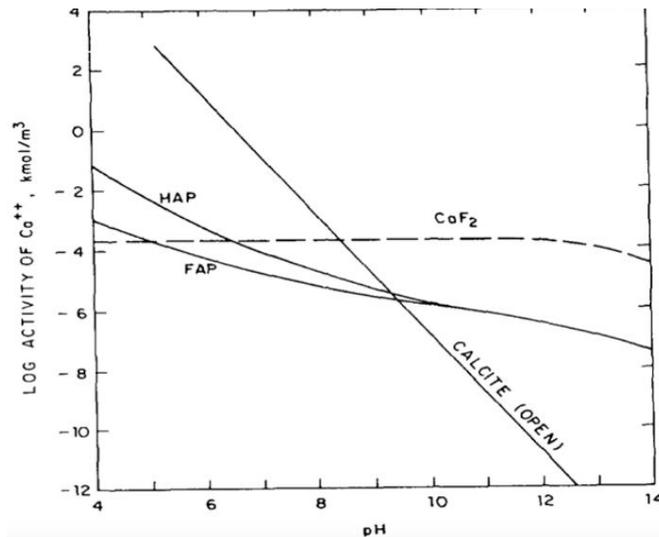


Figure 9. Isothermes de solubilité de la fluoroapatite (FAP), de l'hydroxyapatite (HAP), de la fluorite (CaF₂) et de la calcite.

Dans la Figure 9, la surface de l'apatite est convertie en fluorite à des pH inférieurs à 5. D'autres auteurs tels que Wang, (1975) et Lin *et al* (1981) ont confirmé cette hypothèse.

II.2.5. Séparation silicates/ minéraux calciques

Les surfaces des minéraux du calcium et des silicates ont des propriétés de surface différentes selon le pH. D'ailleurs, beaucoup des chercheurs se sont intéressés à l'étude des propriétés électrocinétique et donc, les charges de surface globales de ces minéraux en fonction du pH. Le potentiel zêta est la méthode utilisée pour déterminer la charge globale de surface de minéraux étudiés. Grâce à cette méthode, les auteurs ont pu déterminer les points isoélectriques des minéraux du calcium. La calcite possède un point isoélectrique (pH où le potentiel zêta est nul) qui varie entre 5,4 et 10,8 selon les auteurs (Tableau 4). Cette variation du point isoélectrique de la calcite, peut être due à la méthode de mesure utilisée et aussi à la pression partielle de CO₂ atmosphérique qui doit être contrôlée lors de la mesure afin d'éviter la précipitation de la calcite nouvellement formée (Moulin et Roques, 2003).

Les différents points isoélectriques observés pour l'apatite, selon les auteurs, peuvent être expliqués par deux théories comme suit :

- La substitution des groupements PO₄³⁻ par CO₃²⁻ peut rendre la charge globale de la surface de l'apatite moins négative que la surface d'une hydroxyapatite sans substitutions.
- La méthode de mesure, plus précisément le temps de mesure, a aussi une influence sur le calcul du point isoélectrique. En effet, plus le temps de conditionnement est long, moins la charge de surface est négative. Cela peut être expliqué par la présence des réactions d'équilibration de la surface minérale avec le milieu aqueux et de la dissolution.

Le potentiel zêta reflète la charge globale de surface du minéral. Cette dernière est négative pour des pH supérieurs au point isoélectrique et positive pour des pH inférieurs. Cependant, il ne faut pas oublier que même si la charge globale de surface est négative, il peut exister à la surface de ce minéral des groupements chimiques chargés positivement.

Les mécanismes d'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales dépendent tout d'abord des propriétés physico-chimiques de l'interface solide/liquide, tels que la composition chimique, la structure cristalline, la charge de surface et la surface spécifique. Ces mécanismes d'adsorption sont également fonction des caractéristiques des collecteurs utilisés comme par exemple la longueur de la chaîne carbonnée, le groupement fonctionnel, le pouvoir complexant et la concentration de collecteur.

Tableau 4 Points isoélectriques de différents minéraux du calcium selon les auteurs.

Minéraux	Point isoélectrique	Références
Calcite	5,4-10,8	(Moulin et Roques, 2003)
	10,35	(Hu et Xu, 2003)
Gypse	10	(Sposito, 1984)
Fluorite	6,2-8,8	(Rao, 1968)
	10,2	(Miller et Hiskey, 1972)
	9,5	(Marinakis et Shergold, 1985b)5)
Carbonato-fluoro apatite	4,8	(Perrone <i>et al.</i> , 2002)
Fluoro apatite	4-6 (après 2 semaines de conditionnement)	(Somasundaran et Agar, 1967)
	7	(Bell <i>et al.</i> , 1973)
Hydroxyapatite	8	(Amankonah <i>et al.</i> , 1985)

La flottation est utilisée pour séparer les minéraux du calcium des silicates. Plusieurs collecteurs cationiques et parfois anioniques ont été employés pour effectuer cette séparation. L'étude de l'adsorption des collecteurs cationiques comme les amines a été très élucidée par plusieurs auteurs (Smith et Scott, 1990; Scott et Smith, 1991). En effet, à un $pH < pK_a$ de dissociation des amines, dans le cas où le pH est supérieur au point isoélectrique, l'adsorption de ce collecteur va être de type électrostatique entre la tête polaire du tensioactif chargée positivement et les sites de la surface du minéral chargé négativement. En revanche, si le $pH > pK_a$ de dissociation des amines, l'adsorption de ces réactifs va être de type moléculaire donc le réactif sera sous forme $R-NH_2$.

L'adsorption des amines sur la surface de la calcite peut aussi être de type échange d'ions ou de type physisorption (attraction électrostatique). Il a été démontré que l'adsorption des collecteurs types éthers

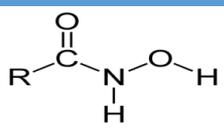
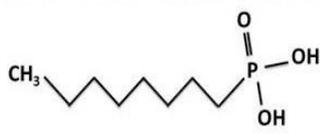
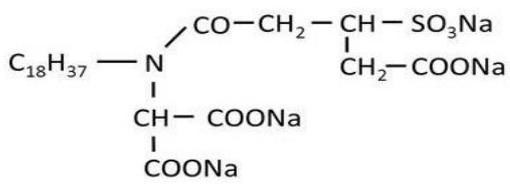
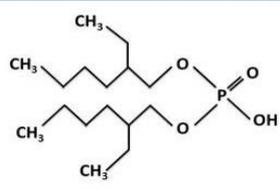
diamines ou éthers amines, permet d'augmenter l'hydrophobie de surface des silicates comparée à l'adsorption des amines (Filippov *et al.*, 2010b).

Ces études montrent que la séparation des minéraux du calcium des silicates par des amines est très compliquée à atteindre. Pour cela, des auteurs se sont intéressés au collecteur anionique de type oléate, linoléate de sodium ou autres pour séparer efficacement les minéraux calciques des silicates.

La charge globale de l'apatite est négative mais sa surface comporte des groupements chargés positivement tels que Ca^{2+} , CaOH^+ , CaF^+ , CaHCO_3^+ et CaOH_2^+ (Somasundaran *et al.*, 1985 ; Perrone *et al.*, 2002). Cela détermine l'adsorption des collecteurs anioniques par une chimisorption sur la surface minérale. Pour séparer les minéraux du calcium des silicates chargés négativement à pH acide, ce type d'adsorption a été étudié sur la surface d'une fluorine synthétique à différents ratios solide/liquide dans des solutions alcalines (Rao *et al.*, 1991), montrant ainsi la possibilité d'avoir une adsorption de type électrostatique mais surtout la présence d'une chimisorption. Il a été montré que la chemisorption de l'oléate de sodium sur la surface minérale est suivie par une physisorption des chaînes hydrocarbonées, donc qu'une bicouche de collecteur se forme avant la précipitation du dioléate de calcium. Cette adsorption de l'oléate de sodium est similaire sur la surface de la calcite, de l'apatite et du gypse (Miller et Misra, 1984; Marinakis et Shergold, 1985b).

Des auteurs se sont intéressés à d'autres types des collecteurs anioniques que l'oléate de sodium, par exemple l'acide hydroxamique, l'acide ester phosphorique, D2EHPA et le sulfosuccinamate de sodium (Tableau 5) qui permettent, eux aussi, une séparation entre les minéraux du calcium et les silicates (Fuerstenau *et al.*, 1967; 1970; Chander et Fuerstenau, 1982; Pereira *et al.*, 2007). De plus, l'acide diphosphonique a aussi été utilisé pour séparer la calcite du quartz, du microcline et de la biotite à pH 7. Le pH est donc un paramètre indispensable à contrôler pour éviter la flottation des minéraux silicatés (Ni *et al.*, 2012).

Tableau 5. Formules semi-développées des collecteurs anioniques.

Collecteurs	Formule chimique
Acide alkylhydroxamique	
Acide alkylphosphonique (Hostaphot OPS 100)	
Sulfosuccinamate de sodium	
Di-2-éthylxyl phosphoric acid (D2EHPA)	

L'alkylhydroxamate est un collecteur utilisé pour la flottation sélective des minéraux du fer, du cuivre et des terres rares. Il a été mis en évidence que ce réactif est efficace dans des pH entre 8 et 9 pour la séparation de ces minéraux (Chander et Fuerstenau, 1982)

L'utilisation de l'acide hydroxamique a été largement étudié par Fuerstenau *et al.*, 1967 ; 1970) sur la flottation des oxydes de fer. Ces auteurs ont démontré que 95% de l'hématite est flotté en utilisant 2.10^{-4} M d'octylhydroxamate à pH 9. Ce collecteur anionique s'adsorbe sur les groupements positifs de type Ca^{2+} ou $CaOH_2^+$ de la calcite et de l'apatite. Cependant, son affinité pour Ca^{2+} et la constante de stabilité des complexes formés est plus faible qu'avec les métaux de transition tels que Fe^{3+} ou Al^{3+} . Etant donné que les complexes de calcium sont moins stables que les complexes du fer ou d'aluminium, donc les hydroxamates sont des réactifs efficaces pour flotter les minéraux du calcium (Miller et Hiskey, 1972).

D'après Miller et al, (2002), l'adsorption des alkylhydroxamates se réalise par chemisorption (chélation) sur les cations hydroxylés ou directement sur les cations des minéraux contenant des métaux de transition tels que Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} et des lanthanides tels que Ce^{3+} .

La constante de stabilité de ces chélates métalliques (M-AHA) varie en fonction du type de cation des métaux de transition, lanthanides ou des alcalino-terreux. D'après Pradip et Fuerstenau (1983; 1985), l'adsorption

d'octylhydroxamate, à concentration égale et à pH 8-9, est plus sélective pour des minéraux porteurs de terre rare tels que la bastnaésite (minérale de cérium avec 80% de récupération) que pour la calcite et la barite (25 et 30% de récupération respectivement).

Il existe très peu de littératures qui rapportent le rôle de D2EHPA comme collecteur pour flotter les minéraux du calcium et donc de les séparer des silicates (Filippova et al., 2014) . Cependant, l'utilisation de l'acide phosphonique a été étudié et a révélé qu'une molécule alkyl phosphonique à courte chaîne peut s'adsorber à la surface de la calcite et de la scheelite à pH 10 (Marinakis et Kelsall, 1987) à la suite de réaction avec le Ca^{2+} de surface.

Ainsi, il a été démontré que les phosphonates sont plus adsorbés sur la surface de la scheelite que celle de la calcite. Ceci est dû au fait que l'adsorption de ces molécules est fonction de la densité du site du calcium à la surface. Cependant, l'adsorption de l'acide phosphoniques peut se produire sur la surface des silicates si les cations métalliques sont présents sur la surface. La formation des complexes métalliques insolubles avec les fonctions actives des collecteurs anioniques va alors impacter la sélectivité de l'adsorption et, par conséquent, la sélectivité de la flottation. De plus, l'adsorption de ce collecteur sur les silicates peut être stabilisée par des interactions latérales entre les chaînes hydrocarbonées en diminuant la différence de comportement des silicates et des minéraux calciques.

En conclusion, les collecteurs anioniques tels que l'oléate de sodium permettent une bonne séparation entre les minéraux calciques et les silicates alors que les collecteurs cationiques tels que les amines ne sont pas efficaces.

Une analyse des mécanismes d'interactions des collecteurs et des minéraux calciques conduit à effectuer des essais de flottation, sur les minéraux purs et également sur un minerai, en utilisant deux collecteurs l'oléate de sodium et le linoléate de sodium afin de déterminer lesquels permettent une meilleure séparation entre les minéraux calciques et les silicates.

II.2.6. Séparation des minéraux calciques

La valorisation des minéraux calciques est un problème mondial. Les difficultés de séparation de ces derniers sont dues, aux similitudes entre leurs propriétés chimiques de surface, leurs propriétés électrocinétiques et de dissolution. Afin de séparer ces minéraux du calcium entre eux, la flottation est la technique qui va être utilisée. Cependant, différents paramètres vont influencer cette séparation :

- Le taux de dissolution,
- Les différentes espèces présentes à la surface,
- La densité des sites Ca^{2+} sur la surface,
- La charge globale de surface.

Comme cela est décrit plus haut, la formation des sites à la surface d'un minéral est due, tout d'abord, au broyage qui rompt les liaisons covalentes du réseau cristallin et ensuite, à la dissolution de la surface du minéral. Ce phénomène montre que plus un minéral est soluble, moins il va flotter puisque les collecteurs auront du mal à former une couche hydrophobe stable à sa surface.

II.2.6.1. Flottations cationiques

L'utilisation des collecteurs cationiques tels que les amines ont été largement étudiée. Certains auteurs ont considéré que le mécanisme principal de l'adsorption des amines sur la surface de la calcite est dû à un échange ionique (Taggart et Arbitter, 1944), alors que selon d'autres, il repose sur une attraction électrostatique (Dobias et Spurny, 1960).

Les amines sont classées, primaire, secondaire ou quaternaire, en fonction du nombre de la chaîne carbonée liés à l'atome d'azote. Si un seul groupe hydrocarboné est présent avec deux atomes d'hydrogène, l'amine est appelée une amine primaire. Par ailleurs des amines contenant deux, trois ou quatre groupes hydrocarbonés sont appelés des amines secondaires, tertiaires et quaternaires. En outre, les variations peuvent également être présents dans la configuration de la chaîne hydrocarbonée de l'amine. Les amines peuvent être des groupes alkyles, aryle et alkyl aryle. Les trois types d'amines sont des bases faibles, alors que les amines quaternaires sont des bases fortes. Les amines quaternaires sont complètement ionisées à toutes les valeurs de pH, tandis que l'ionisation des amines primaires, secondaires et tertiaires est dépendante du pH. Quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente, la solubilité de l'amine est réduite.

Les amines tendent à s'adsorber, par attraction électrostatique, sur les sites chargés négativement de la surface de la calcite à pH 9,8. En effet, à pH 8 les amines sont sous deux formes avec une domination de la forme ionique :

- Une forme ionique RNH_3^+ et $(\text{RNH}_3)^{2+}$
- Une forme moléculaire RNH_2 .

Van Cappellen *et al.*, (1993) ont proposé un modèle de distribution des charges de surface de la calcite. Ce modèle est composé d'une proportion quasi équivalente en $\equiv\text{CaOH}_2^+$ et $\equiv\text{CO}_3^{2-}$ dans les gammes de pH comprises entre 6,5 et 8,4. En effet, l'adsorption du chlorure de N-dodecylammonium sur la surface de la calcite est due à la formation d'une phase condensée bidimensionnelle de chlorure de N-dodecylammonium à pH 8,3 (Goujon *et al.*, 1976).

Pour certains auteurs (Vieira et Peres, 2007), les éthermonoamines sont les collecteurs cationiques les plus efficaces pour la flottation des particules fines de quartz de taille entre 38 et 74 μm . Cependant, les étherdiamines sont des collecteurs efficaces pour la flottation des particules de quartz de taille moyenne (74 à 150) à grande (150 à 297 μm). Ces différences entre ces deux amines peuvent être expliquées par la présence de la fonction éther dans la chaîne carbonée, aliphatique ou alkyl. Par conséquent, il existe une influence

remarquable de la substitution du carbone par un atome d'oxygène afin de former la fonction éther dans la chaîne carbonée.

En conclusion, malgré le fait que la charge globale de surface de ces minéraux du calcium est positive pour certains pH, il est possible de réaliser une adsorption de façon électrostatique en utilisant les collecteurs cationiques. Les espèces chimiques permettant l'adsorption des amines de façon électrostatique sont chargés négativement.

II.2.6.2. Flottation anionique

La flottation est la technique utilisée afin de séparer les minéraux calciques tels que la calcite, l'apatite, le gypse et la fluorite. En effet, cette technique a un rôle important sur les propriétés superficielles de surface de ces minéraux. Cependant, les propriétés de surface quasi-similaires de ces minéraux rend l'étude plus complexe.

Le minéral le plus soluble des minéraux du calcium est le gypse et il devrait être susceptible de flotter difficilement des autres minéraux du calcium. Cependant, l'utilisation de l'oléate de sodium pour séparer le gypse de la célestine, n'est pas très efficace (Bulut *et al.*, 2008).

Des collecteurs anioniques jouent un rôle important au niveau des propriétés de surface des minéraux. En effet, plus la densité de site Ca^{2+} est importante sur la surface, plus le minéral du calcium considéré est susceptible de flotter. Plus un minéral est soluble, moins il flottera puisque les collecteurs auront du mal à former une couche hydrophobe stable sur la surface du minéral. La surface est alors plus hydrophobe que celle où la densité de site Ca^{2+} est moindre. En effet, selon Somasundaran *et al.*, (1984), cette propriété est la plus importante concernant l'adsorption des réactifs ioniques chélateurs. La chemisorption des collecteurs anioniques est contrôlée par la formation des complexes stable avec le cation de Ca en déterminant la distribution du collecteur sur la surface et la densité de la couche d'adsorption.

Plus la densité de site Ca^{2+} est importante sur la surface de minéral, plus ce dernier est susceptible d'adsorber les collecteurs et donc de flotter. En d'autres termes, la surface de ce minéral, après l'adsorption de ces collecteurs, est plus hydrophobe que celle où la densité de Ca^{2+} est plus faible. La fluorine est le minéral de calcium ayant la plus forte densité de site Ca^{2+} à sa surface et le gypse la plus faible. Avec ces collecteurs anioniques, la flottation de gypse sera donc très difficile alors que celle de la fluorine sera facile (Filippova *et al.*, 2014).

Dans le cas de l'utilisation de l'oléate de sodium comme collecteur pour séparer les minéraux du calcium entre eux, les ions Ca^{2+} provenant de la dissolution des surfaces des minéraux vont venir s'associer avec l'oléate de sodium. Cette association va permettre la formation des sels d'oléate qui vont se précipiter sur les surfaces minérales.

En conclusion, la séparation du gypse des autres minéraux du calcium et des silicates est moins simple qu'il n'y paraît, car la surface du gypse peut subir des transformations en calcite, en système ouvert à des pH supérieur à 8,2 (Somasundaran *et al.*, 1985).

En ce qui concerne la séparation entre la calcite et l'apatite, l'adsorption des réactifs anioniques est très dépendante de la dissolution de ces minéraux et de la proportion des espèces se trouvant à la surface. D'après Somasundaran *et al.*, (1985), la surface de la calcite ou de l'apatite peut subir des transformations de phase minérale. En effet, en système ouvert, si le taux de phosphates et de fluorures en solution provenant de la dissolution de l'apatite est important, la surface de la calcite peut se transformer en fluoroapatite ou hydroxyapatite pour des pH inférieurs à 9,4. Inversement, la surface de l'apatite peut se transformer en calcite pour des pH supérieurs à 9,4.

II.3 Effets synergiques de formulation des réactifs et des mélanges sur le contraste de séparation des minéraux calciques

II.3.1. Formulation des collecteurs anioniques et non ioniques

Afin d'améliorer les séparations minérales par flottation, on peut rechercher des effets synergiques par combinaisons de réactifs. Ces effets sont remarqués pour tout type de mélanges tels que collecteur principal cationiques ou anioniques avec un autre collecteur secondaire comme cationique, anionique ou non ionique (Pinto *et al.*, 1991; Filippov *et al.*, 1993). Le mélange de réactifs que ce soit de types ioniques/ioniques ou ioniques/non ioniques permet de diminuer la consommation du réactif de flottation principal et aussi, d'augmenter les rendements de flottation des minéraux (Filippov *et al.*, 2010a; 2010b). Ce mélange pourrait avoir un certain nombre d'avantages par rapport à l'utilisation d'un seul collecteur : les valeurs de la concentration micellaire critique des mélanges sont inférieurs à ceux des tensioactifs seul (Filippova *et al.*, 2014; Filippov *et al.*, 2012). L'ajout d'un réactif non ionique à un réactif anionique ou cationique permet d'augmenter les taux de récupération des minéraux, tout en utilisant des concentration faibles en collecteur principal (Pinto *et al.*, 1991; Filippov *et al.*, 1993; 2002; 2006; 2010a,b). La présence du collecteur non ionique améliore l'adsorption du collecteur ionique, cela résulte de l'interaction hydrophobe entre les deux chaîne carbonées, et aussi de la réduction de la répulsion électrostatique entre les têtes polaires, qui sont couvertes par le collecteur non ionique (Filippov and Houot, 1997, Rao *et al.*, 1997 ; Filippov *et al.*, 2006). De plus, au cours de la flottation, la stabilité de la mousse est améliorée par l'utilisation d'un mélange de collecteur ionique / non ionique (Sis *et al.*, 2003).

Plusieurs auteurs ont rapporté que des réactifs non-ioniques présentent un effet positif sur la flottabilité des minéraux de calcium avec l'oléate de sodium (Filippov *et al.*, 2002 ; 2012). En effet, selon Filippova *et al.*, (2014), le mélange d'un collecteur non ionique avec l'oléate de sodium, se traduit par une récupération réduite de gypse accompagnée d'une augmentation de celles de calcite, francolite et fluorine. Cependant, la littérature ne

présente pas de résultats sur le mélange de collecteurs anioniques (par exemple l'oléate et le linoléate) / non-ionique (par exemple PX4852).

Enfin, l'ajout d'un tensioactif non ionique, augmente l'angle de contact du collecteur ionique de 10° à 20° ce qui a pour effet d'augmenter l'hydrophobie de surface du minéral que l'on souhaite séparer (Lu *et al.*, 1997).

L'effet des mélanges des réactifs ioniques et non ioniques a aussi été étudié. Cet effet consiste en la floculation sélective des fines particules qui a pour conséquence l'augmentation de la constante cinétique de flottation (Filippov et Houot, 1997).

II.3.2. Effet de déprimants sur la séparation des minéraux calciques

L'utilisation des déprimants s'est avéré un moyen très efficace pour améliorer la séparation entre minéraux calciques. Les déprimants sont des réactifs empêchant l'adsorption des collecteurs spécifiques à la surface des minéraux que l'on souhaite faire flotter, cela se traduit par une occupation des sites d'adsorption initialement destinés aux collecteurs. Pour ce faire, les déprimants peuvent dans certains cas exprimer la même fonctionnalité que les collecteurs qui de par leur structure, rendent la surface du minéral hydrophile (Sis et Chander, 2003).

Dans la littérature, plusieurs déprimants ont été étudiés comme les silicates de sodium, l'amidon et d'autres. Les silicates de sodium peuvent agir sur les surfaces minérales des silicates préalablement activées par des cations divalents tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} provenant de la dissolution des minéraux semi-solubles (Al-Thyabat, 2009). La précipitation de silicate de sodium polymérique peut également déprimer la surface des minéraux silicatés. L'adsorption du silicate de sodium sur la fluorine s'effectue par le biais de liaisons hydrogènes entre les groupements silanols du silicate de sodium et les ions fluorures de la surface du minéral (Marinakakis et Shergold, 1985a). Le silicate de sodium est souvent utilisé pour améliorer la sélectivité entre minéraux calciques. Cependant, le rôle de ce déprimant est très compliqué à étudier en raison de son processus de dissolution du complexe et du nombre d'espèces résultant (monomères oligomères, polymères colloïdes), mais l'effet de la dépression est connue pour être sensible à la mesure de la polymérisation, qui dépend du pH, du rapport silice / soude et de la concentration (Rao *et al.*, 1989). En outre, les silicates de sodium dépriment la calcite alors qu'ils conservent la flottabilité de l'apatite (Fuerstenau *et al.*, (1969). De plus, la flottation d'un mélange de deux minéraux montre alors une dépression des deux minéraux. La dépression de l'apatite a été considérée comme due à la présence d'espèces dissoutes à partir du minéral en solution (Parsonage *et al.*, 1984). Mishra (1982) a rapporté que l'apatite pouvait être séparée de la calcite en utilisant l'oléate comme collecteur et le silicate de sodium comme déprimant. Enfin, les pH critiques pour la précipitation du silicate de calcium est pH 9 pour la calcite et pH 11,5 pour l'apatite (Al-Thyabat, 2009).

L'amidon a été comparé avec des silicates de sodium dans la flottation des contaminants du phosphore dans les oxydes de fer, et il a été démontré que le silicate de sodium était plus prometteur en tant que déprimant sélectif au-dessus de l'amidon dans une large gamme de pH (Wen *et al.*, 1992).

L'action déprimante de l'amidon a pour origine sa forte adsorption sur la surface minérale (Abdel-Khalek *et al.*, 2012). Selon plusieurs auteurs qui ont utilisé de l'amidon comme déprimant, l'amidon est un polysaccharide constitué principalement de deux types de polymères du glucose : l'amylose et l'amylopectine. L'amylopectine participe à la flottation ou la floculation, mais les amyloses sont incapables de réagir avec le minéral (Kar *et al.*, 2013). La plupart des amidons industriels contiennent 20 à 30% d'amylose, 70 à 80% d'amylopectine et <1% de lipides et de protéines. Plusieurs études scientifiques tels que le potentiel zêta et la spectroscopie infrarouge ont montré que l'adsorption de l'amidon sur la surface de l'hématite est due à la disponibilité de concentrations plus élevées de sites métalliques hydroxylés (Weisseborn *et al.*, 1995).

II.4 Réactifs de flottation

Durant cette étude, plusieurs réactifs ont été utilisés pour flotter les minéraux calciques. Parmi ces réactifs, les collecteurs qui vont s'adsorber sur la surface minérale et la rendre hydrophobe, et les déprimants qui eux ont un rôle d'empêcher l'adsorption de collecteur à la surface minérale. De plus, le mélange des réactifs ionique et non ionique, a été étudié pour évaluer les effets synergiques entre ces deux réactifs. Les collecteurs ioniques testés sont de type anionique (oléate de sodium et linoléate de sodium). Le collecteur non-ionique est de type alcool à longue chaîne alkyl. Deux déprimants ont été utilisés qui sont les silicates de sodium et l'amidon.

II.4.1. Propriétés physico-chimiques d'un tensioactif

La structure d'un tensioactif est constituée de deux parties de polarité opposées. L'une de nature hydrophile possède une grande affinité pour les phases aqueuses tandis que l'autre est hydrophobe et a une bonne affinité avec les milieux organiques ou les huiles. De ce fait, le caractère amphiphile de molécules tensioactives leurs confère une aptitude à s'adsorber et s'accumuler sur tous types d'interface (air/liquide, liquide/liquide ou liquide/solide).

Afin de solubiliser une molécule tensioactive, les groupements apolaires vont venir perturber le réseau des liaisons hydrogène établi entre les molécules d'eau, qui vont donc s'ordonner entre elles autour de la partie apolaire pour combler les liaisons hydrogènes. Ceci va donc, entraîner une perte des degrés de liberté des molécules d'eau impliquées, et provoquer une diminution défavorable de l'entropie du système qui déstabilise la solution.

En réponse à ce phénomène, les tensioactifs auront tendance à s'adsorber et s'arranger à l'interface air/eau sous forme d'un film mono moléculaire. Pour cela, les molécules vont s'organiser à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau, et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air.

Le tensioactif s'adsorbe à la surface de l'eau et abaisse graduellement la tension superficielle du liquide au fur et à mesure qu'on augmente sa concentration dans la solution. En effet, au-delà d'une certaine concentration appelé concentration micellaire critique (CMC) qui correspond au seuil entropique de stabilité de la solution et à la formation des premières associations supramoléculaires dans la phase liquide, la surface du liquide se trouve saturée en molécules de tensioactifs et la tension superficielle du liquide devient constante. L'ajout des tensioactifs va donc, provoquer un auto-assemblage spontané des monomères en agrégats qui peuvent être des formes diverses selon les paramètres intrinsèques de la solution (température, pH...) et la structure de tensioactif.

Il existe des interactions défavorables, qui engendrent un effet hydrophobe, en solution entre les parties hydrophobes de tensioactifs et les molécules d'eau. Cet effet hydrophobe va être responsable du phénomène de micellisation. Afin de minimiser ces effets, les tensioactifs vont s'auto-associer sous forme de micelles où les parties polaires sont orientées vers l'extérieur au contact de l'eau tandis que les parties hydrophobes sont en contact entre elles à l'intérieur du cœur hydrophobe de la micelle. A partir de la concentration micellaire critique (CMC), il est possible d'observer une variation de très nombreuses propriétés physico-chimiques de la solution aqueuse contenant les micelles de tensioactifs.

En général, les tensioactifs contenant une tête ionique possèdent une CMC plus élevée que ceux portant des groupements neutres. Ceci est dû aux répulsions électriques entre les têtes polaires de monomères de tensioactifs à l'intérieur des micelles. La partie hydrophobe a un impact plus important sur la valeur de la CMC.

De plus, la présence de la double liaison sur la chaîne hydrophobe augmente la CMC. Les tensioactifs ayant une double liaison *Cis* ont une CMC plus élevée que celle des composés ayant une double liaison *Trans*.

Pendant la flottation afin de réguler le pH, une base et un acide comme NaOH et HCl, respectivement peuvent être ajoutées. Ces régulateurs de pH diminuent les répulsions électrostatiques des têtes polaires des tensioactifs par interaction avec les contre-ions (Free *et al.*, 2003), de ce fait, la concentration micellaire critique (CMC) diminue.

En général, l'augmentation de l'hydrophobie donc l'allongement de la partie hydrophobe de tensioactif a pour conséquence :

- De diminuer l'hydro solubilité du tensioactif,
- De faciliter l'adsorption des tensioactifs à la surface des minéraux,
- D'améliorer l'empilement, la fluidité et la stabilité de monocouche de tensioactifs à l'interface,
- D'augmenter la tendance du tensioactif à s'auto-associer en solution au-dessus de la CMC.

La condition d'adsorption des tensioactifs dépend de la température de Krafft (Cases *et al.*, 1986). En effet, si la température de préparation des tensioactifs en solution dépasse la température de Krafft, les tensioactifs se dispersent de façon homogène, diminuant de façon conséquente le temps de conditionnement (Leja, 1982). La

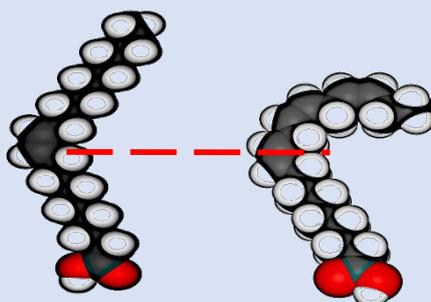
température de Krafft peut être abaissée soit en augmentant la solubilité des tensioactifs, soit en diminuant sa concentration micellaire critique, donc en augmentant la longueur de sa chaîne aliphatique (Kissa, 2001).

Enfin, l'ajout d'un tensioactif non ionique en présence d'un tensioactif ionique peut diminuer ou augmenter la concentration micellaire critique du tensioactif ionique. Dans le cas des alcools à chaîne alkyl de longueur plus importante que l'éthanol, la concentration micellaire critique du tensioactif ionique diminue tandis que la stabilité des micelles augmente. Ceci est expliqué par le fait que les molécules d'alcools sont incorporées sous la surface des micelles et donc abaissent la répulsion électrostatique des têtes polaires chargées des tensioactifs (Graciani *et al.*, 2010).

II.4.2. Les collecteurs anioniques : les acides carboxyliques

Le mode de préparation de ces réactifs diffère suivant que les molécules sont solubles ou non dans l'eau. L'oléate et le linoléate de sodium ont été préparés directement à l'aide d'eau déminéralisée. Les deux réactifs sont sous forme de sel d'acide oléique et linoléique avec une concentration mère de départ de 10^{-2} M. Ces deux acides gras saponifiés possèdent le même nombre de carbone et environ le même volume moléculaire, ce qui est important pour étudier leur adsorption à la surface des minéraux, mais le linoléate possède une deuxième liaison double cis (Tableau 6).

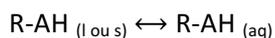
Tableau 6 Comparaison entre l'acide oléique et l'acide linoléique.

	Acide oléique	Acide linoléique
Formule chimique	$C_{17}H_{33}COOH$	$C_{17}H_{31}COOH$
Masse moléculaire (g/mol)	282,46	280,46
Double liaison	1 (Cis)	2 (Cis-Cis)
Position de la double liaison	C9	C9 – c12
Température de fusion (°C)	13,4	-9
Solubilité dans l'eau (20°C) (mg/l)	0	139
Structure chimique		

Cette double liaison permet à l'acide linoléique et sans doute au linoléate d'être plus solubles dans l'eau que l'oléate. Une différence de solubilité qui joue sûrement un rôle dans la sélectivité des collecteurs. Ceci va provoquer un repliement supplémentaire de la molécule sur elle-même. Ainsi, la couche hydrophobe formée sera plus épaisse avec l'oléate qu'avec le linoléate (Tableau 6).

II.4.2.1. Spéciation de surface à différents pH

Les deux réactifs ioniques employés sont solubles dans l'eau. Ils subissent tout d'abord une dissociation puis, suivant le pH de la solution, ils présentent une espèce majoritaire soit acide (R-AH) soit basique (R-A⁻).



Selon le nombre de couple en acide/base que comporte la fonction polaire du réactif, plusieurs réactions acido-basiques peuvent survenir selon le pH. Le pH critique de la solubilité de l'oléate de sodium et celui de linoléate de sodium, peut être calculé en fonction de la concentration en réactif.

En ce qui concerne l'oléate de sodium, le pH critique varie avec la concentration en collecteur et le pH. En effet, deux zones peuvent être observées (Figure 10) :

- Une zone de précipitation de l'acide gras,
- Une zone d'existence des monomères du réactif où il est préférable de travailler en flottation.

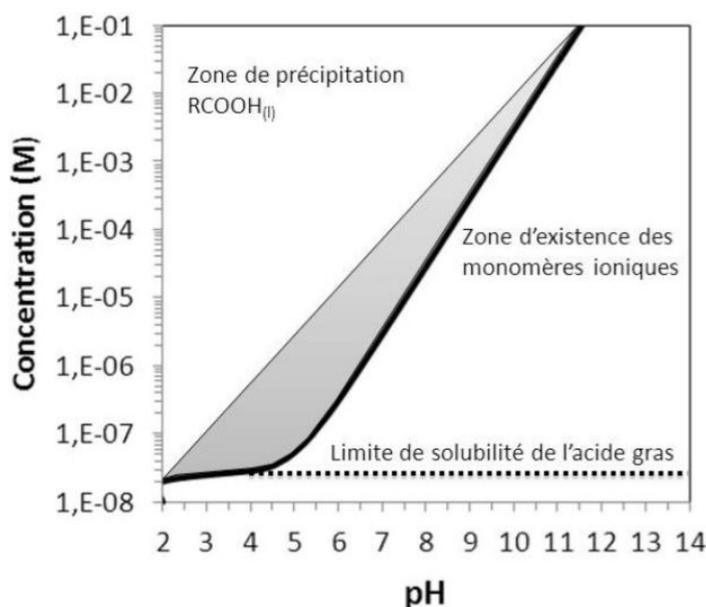


Figure 10 Diagramme thermodynamique de solubilité d'un acide gras en fonction du pH (Duverger, 2013).

La solution mère de ces deux collecteurs est de 10⁻² M. Après une dilution de cette dernière, les phases de précipitation de cet acide gras disparaissent. Ainsi, les différentes formes de l'oléate et du linoléate de sodium

en fonction du pH peuvent être calculées. Les deux acides se comportent de la même façon selon le pH de la solution.

A pH acide, les formes acides prédominent et précipitent. Alors que, les espèces basiques RCOO^- sont majoritaires au-dessus de pH 8 et prédominent dans le domaine basique (Figure 11)



Figure 11 Spéciation de l'oléate et du linoléate de sodium en fonction du pH.

A 10^{-5} mol/l, qui est la concentration utilisée pour les tests de flottation, l'oléate précipite sous forme d'acide pour former des micelles à pH inférieur à 6. Tandis qu'au-dessus de pH 7,5 il est sous forme ionique et c'est ce domaine qui est intéressant pour la flottation car c'est en milieu basique que l'oléate s'adsorbera chimiquement et donc plus solidement sur le minéral.

Le diagramme de distribution des espèces chimiques de l'oléate avec une concentration totale de 3×10^{-5} M est représenté en fonction du pH (Figure 12). Il est à noter que ce diagramme montre :

- Un maximum dans l'activité de l'acide-savon ($\text{RCOOH} \cdot \text{RCOO}^-$) qui se produit à un pH de 7,8 ;
- Une précipitation de l'acide oléique neutre (RCOOH) qui se produit à un pH de 7,8 ;
- Des activités du monomère ionique et l'augmentation de dimère ionique qui se font jusqu'à pH 7,8 et restent pratiquement constantes au-dessus.

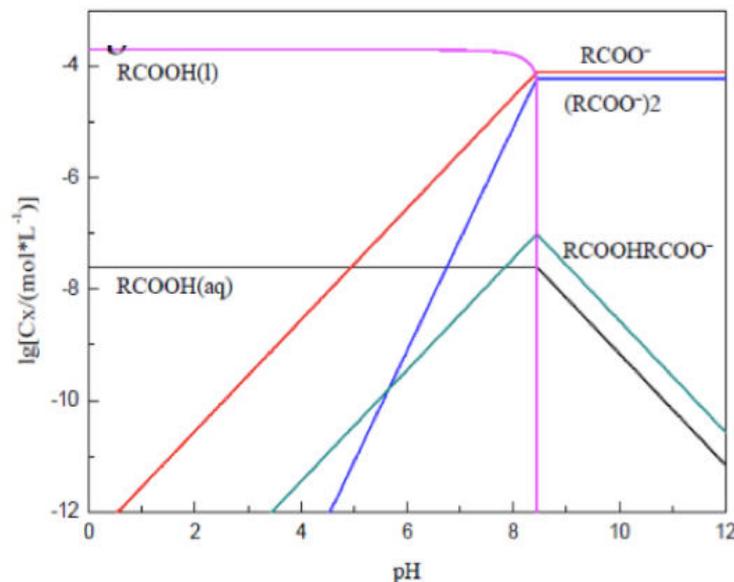


Figure 12 Diagramme de distribution des espèces chimiques de l'oléate en fonction du pH (Somasundaran et Ananthapadmabhan, 1979).

Le comportement d'une solution d'oléate ou de linoléate de sodium en présence de calcite peut être attribuée à de fortes concentrations d'ions calcium dans des zones de pH faible et moyenne activité. Comme la solubilité

de l'oléate de calcium est faible, le collecteur est précipité en présence de calcite. Pour mieux étudier le problème, il faut considérer les équations d'équilibre représentant la dissolution, l'hydrolyse et les interactions des ions du calcium en solution avec l'oléate.

II.4.2.2. Mode d'adsorption

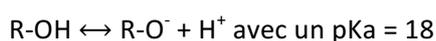
Afin d'étudier le mode d'adsorption des collecteurs anioniques, deux types d'interactions collecteur-surface minérale ont été mis en évidence :

- Adsorption électrostatique : cette adsorption se produit dans le cas où $pK_a < pH < PCN$ (PCN est le point de charge nul). En effet, si le pH est supérieur au pKa du réactif, l'espèce majoritaire du réactif anionique est sous forme ionique. De plus, si le pH est inférieur au point de charge nul (PCN), la surface des minéraux est globalement chargée positivement et comporte également des sites chargés positivement.
- Adsorption moléculaire : cette adsorption s'effectue lorsque le pH de la solution est inférieur au pKa. L'espèce majoritaire est, donc sous forme neutre R-AH.

II.4.3. Les collecteurs non ioniques

Le collecteur non ionique utilisé durant cette étude est le PX 4852 qui est un alcool primaire à longue chaîne alkyl. L'ensemble des alkyl alcools ne sont pratiquement pas affectés par le pH. En effet, leur constante d'ionisation acide K_{ROH} est estimée égale à 10^{-18} .

Selon (Leja, 1982), la réaction d'ionisation de ces types d'alcools est sous forme :



De ce fait, l'espèce majoritaire en solution organique est sous la forme R-OH à tout pH utilisé dans cette étude. De plus, la forme moléculaire est utilisée en flottation à cause de son pKa très élevé. L'adsorption de ces collecteurs va donc être de type moléculaire par des liaisons hydrogènes avec les sites hydroxylés de surface du minéral.

II.4.4. Les déprimants

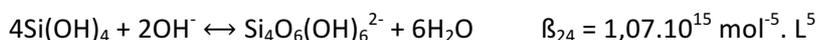
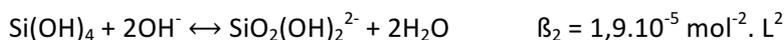
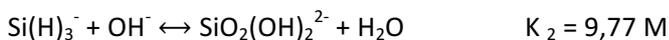
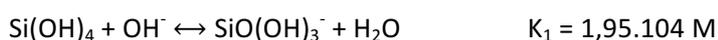
Les déprimants sont des agents chimiques qui inhibent la flottation des minéraux en empêchant les collecteurs spécifiques de s'adsorber sur la surface du minéral qu'on souhaite flotter. Ils sont donc utilisés dans le but d'améliorer la sélectivité d'un procédé de flottation.

Selon Sis et Chander, (2003), les déprimants peuvent posséder la même fonctionnalité que les collecteurs, mais à cause de leur structure ils vont rendre hydrophile la structure du minéral. Durant cette étude, deux types de déprimants ont été utilisés : les silicates de sodium et l'amidon.

II.4.4.1. Le silicate de sodium

Le terme silicate de sodium se réfère à toute une famille de produits chimiques qui sont composées principalement d'oxyde de sodium et de dioxyde de silicium dans des proportions diverses, et dont la composition peut être représentée par la formule générale : Na_2rSiO_2 , où r est appelé le "module", ou rapport du silicate de sodium. La plupart des silicates commerciaux ne sont pas de vrais composés chimiques. Il semble n'y avoir que deux silicates de sodium appelé Na_2SiO_3 (avec $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3$) et $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ qui correspondent au metasilicate ($r = 1$) di silicate ($r = 2$) respectivement (Marinakakis et Shergold, 1985b). Le silicate de sodium utilisé dans cette étude est composé de 25,5-26,5 % de SiO_2 et de 7,5-8,5 % de Na_2O avec un ration $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,22.

Les espèces présentes dans les solutions de silicate de sodium aqueuses dépendent dans une large mesure de la concentration de la solution par rapport à la solubilité de la silice amorphe. Les réactions suivantes définissent les espèces en solution du silicate de sodium en fonction du pH. Les constantes d'équilibres ont été définis par plusieurs auteurs (Marinakakis et Shergold, 1985a).



Ces réactions d'équilibre, permettent de construire le diagramme de solubilité (Stumm et Morgan, 1970) (Figure 13). La solubilité de la silice amorphe est indépendante du pH entre pH 4 à 9 et dans cette gamme de pH, l'espèce prédominante de silice soluble est de l'acide mono silicique (Si(OH)_4). A des valeurs de pH supérieures à 9 la solubilité augmente à cause de la formation de mono silicate, di silicate et d'autres ions de silicate polynucléaire.

Dans les solutions saturées en silice amorphe, une polymérisation de la silice est observable. Cette polymérisation est très dépendante du pH, de la concentration en silice amorphe et de la température. Bien que la dilution permette la dépolymérisation, le degré de polymérisation est considéré comme nul. (Marinakakis et Shergold, 1985b).

En effet, l'adsorption de silicate de sodium sur la surface des minéraux calciques est optimale pour les pH supérieurs à 10 pour la calcite et inférieurs à 6 pour l'apatite et la fluorine. Pour la fluorine, des liaisons hydrogènes peuvent lier les groupements silanols du silicate de sodium aux ions fluorures de la surface du minéral.

Le mode d'adsorption de silicate de sodium est principalement chimique suivant les deux réactions suivantes :

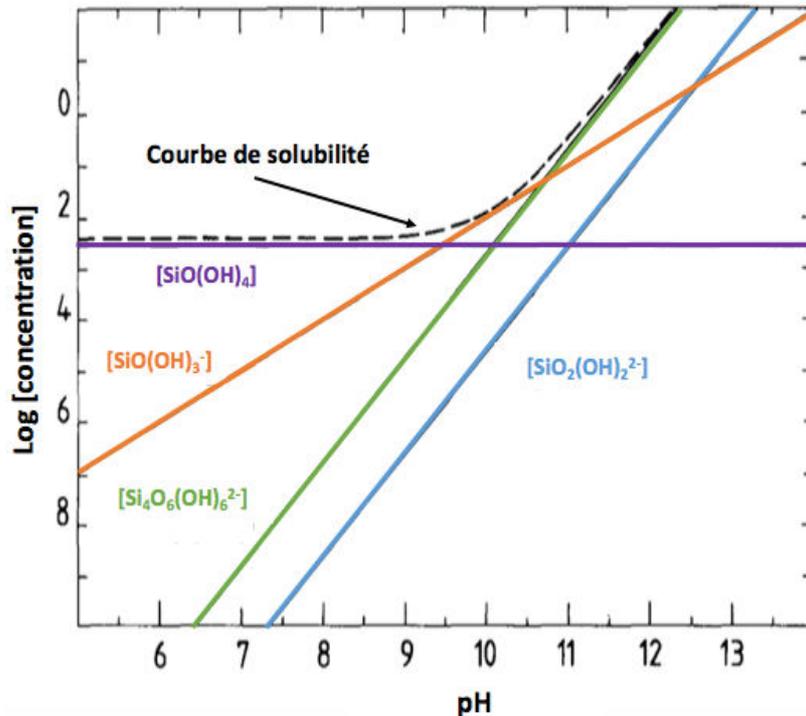
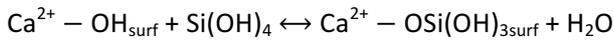


Figure 13 Diagramme des espèces et de solubilité de la silice amorphe (Stumm et Morgan, 1970).

De plus, il est possible d'avoir une précipitation du silicate de sodium provenant de la combinaison des ions Ca^{2+} en solution aux espèces du silicate de sodium. Ce phénomène augmente l'efficacité de la dépression des surfaces des minéraux.

Enfin, les pH critiques de précipitation du silicate de calcium sont estimés à 9 pour la calcite et 11,5 pour l'apatite (Al-Thyabat, 2009). Donc, ce déprimant peut agir sur les surfaces minérales des silicates, préalablement activées par des cations divalents tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} provenant de la dissolution de minéraux semi-solubles. La précipitation de silicate de sodium polymérique peut également déprimer la surface des minéraux silicatés.

II.4.4.2. L'amidon

L'amidon est un déprimant de type organique. C'est un homopolysaccharide constitué par des résidus de D-glycopyranose. Ces molécules de glucose en conformation ${}^4\text{C}_1$ se retrouvent sous la forme de deux structures : l'amylose et l'amylopectine. Ces deux structures sont enfermées au niveau du tubercule en association avec des protéines de réserve.

En effet l'amylose est une structure linéaire constituée de résidus de D-glucose. Il représente 20 à 30% de la masse en amidon. Les molécules de glucose sont reliées entre elles par des liaisons α 1,6 glucosidique (de l'ordre de 1%). L'amylose présente une structure hélicoïdale (hélice simple gauche) renfermant de 6 à 8 résidus glucose par tour de spire. Cette hélice de par la répartition des hétérocycles possède des propriétés hydrophiles externes (fonction C-OH) et un intérieur hydrophobe (groupement CH-CH). La structure de l'amylose lui confère deux propriétés la fabrication de clathrates (inclusion physique de l'atome) et le phénomène de rétrogradation (Figure 14).

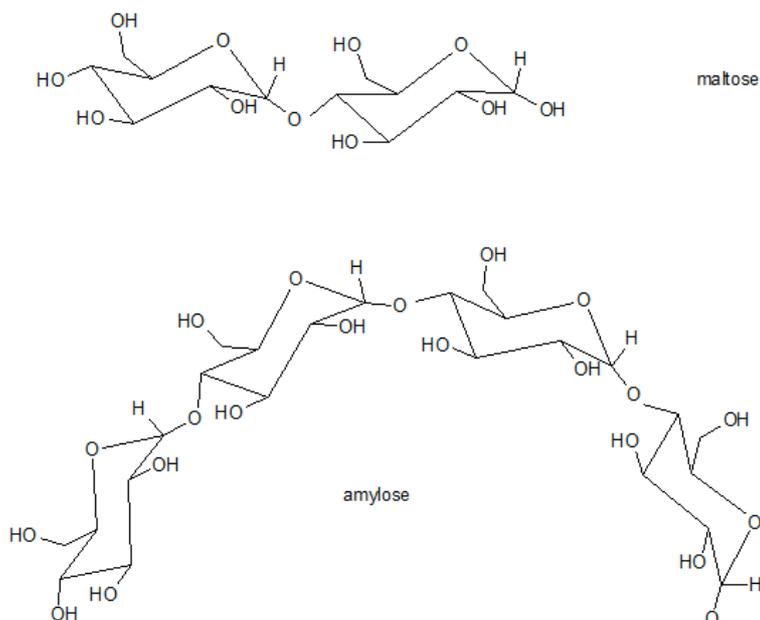


Figure 14 Configuration de l'amylose (cours polysaccharides alimentaires, université Lille 1).

L'amylopectine, a une structure ramifiée plus abondante que l'amylose. Elle représente 70 à 80% de la masse de l'amidon. Les molécules de D-glucose sont reliées entre elles par des liaisons α 1,4 glucosidique (comme dans l'amylose) mais aussi par des liaisons α 1,6 glucosidiques donnant à l'amylopectine une structure arborescente. Ainsi, les points de branchements sont répartis tous le 2 à 30 résidus de glucose. L'amylopectine est constitué de 3 chaînes différentes (Figure 15) :

- Une chaîne qui porte le résidu de D-glycopyranose ayant sa fonction hémiacétale libre (expression du pouvoir réducteur). Sur cette chaîne se greffent d'autres chaînes en position plus ou moins externe.
- Les chaînes B les plus internes sont constituées par des enchaînements de l'ordre de 40 à 45 résidus de glucose.
- Les chaînes A qui se greffent sur les chaînes B sont plus courtes et renferment de l'ordre de 15 à 20 résidus de glucose. A l'intérieur de cette structure, certaines zones ont été identifiées renfermant la quasi-totalité des points de branchement (liaison α 1,6 glucosidique) et des zones où se retrouveront la quasi-totalité des enchaînements par les liaisons 1,4 glucosidique. Cette dernière association entraîne une orientation parallèle des chaînes.

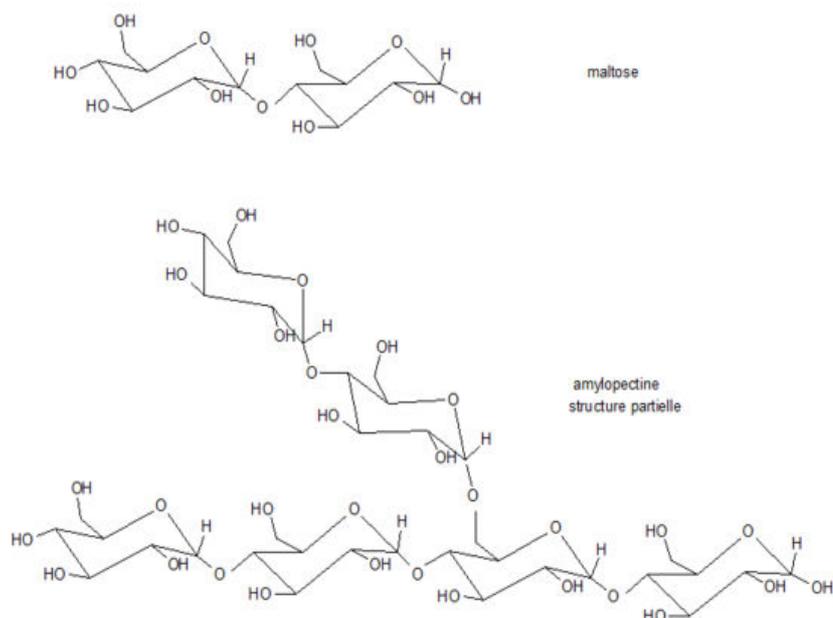


Figure 15 Configuration de l'amylopectine (cours polysaccharides alimentaires, université Lille 1).

L'amidon de maïs est partiellement cristallin et comporte une forme cristalline de type A et une forme amorphe. Cette structure cristalline consiste en un arrangement de double hélice selon un système monoclinique. L'amidon n'est pas soluble dans l'eau il doit donc subir un processus de gélification (Filippov *et al.*, 2012). Afin d'augmenter la solubilisation dans l'eau, l'ajout de NaOH à une concentration de 0,03 M permet de réaliser une neutralisation de 20 % de l'amidon de maïs. NaOH réagit avec les groupements hydroxyles avec pour effet de désorganiser la chaîne et finalement la rompre, améliorant sa solubilisation. Durant cette thèse, la solution mère de l'amidon 1% est préparée chaque jour pour éviter sa dégradation.

L'amidon peut s'adsorber sur les minéraux dans des pH compris entre 3 et 11. L'adsorption de l'amidon sur la surface de la calcite, selon Somasundaran, (1969), va permettre la formation de complexes chimiques entre l'ion alcalinoterreux Ca^{2+} et les fonctions alcools de la molécule d'amidon. L'effet dépresseur de l'amidon sur la flottation de la calcite avec l'oléate est principalement dû à l'adsorption de l'amidon à l'interface calcite-solution. Tout effet de l'amidon sur l'adsorption de collecteur à l'interface liquide-gaz pourrait également contribuer à l'action de déprimant de l'amidon.

Le mécanisme d'adsorption de l'amidon sur la calcite semble être une combinaison de la formation d'un complexe entre l'espèce d'amidon et de calcium à la surface et l'attraction électrostatique entre l'amidon chargé négativement et les sites positifs de la calcite.

La co-adsorption de l'amidon et de l'oléate à l'interface calcite-solution et les effets de cette co-adsorption sont expliqués en termes d'un clathrate formé entre l'amidon sous sa forme hélicoïdale et l'oléate maintenu à l'intérieur de l'hélice de l'amidon. Un tel emballage d'oléate par hélices d'amidon peut expliquer pourquoi la surface résultante n'est pas hydrophobe (Somasundaran, 1969).

Quant à l'adsorption de l'amidon sur le quartz, il est plus probable qu'elle se réalise par des liaisons hydrogènes entre les hydroxyles de la molécule d'amidon et ceux des groupements hydroxylés de la surface du quartz, les groupements silanols (Filippova *et al.*, 2014).

II.5 Conclusion

Le comportement des minéraux calciques de type sel semi-soluble détermine l'efficacité d'un circuit de valorisation des minerais métalliques. Les propriétés électrocinétiques sont reliées au type de collecteur ionique choisi pour séparer les minéraux du calcium. L'adsorption de collecteur ionique est généralement liée aux charges de surface à l'interface minéral-solution aqueuse. Cette propriété permet donc de déterminer le type de collecteur à employer pour flotter sélectivement les minéraux et de choisir le pH optimal de séparation.

Les réactifs anioniques s'adsorbent de façon différente sur les surfaces minérales. Ces réactifs peuvent former des chélates avec le site calcium de la surface de ces minéraux calciques. Il existe plusieurs paramètres qui vont déterminer la sélectivité d'adsorption de ces réactifs tels que le taux de dissolution du minéral et la densité de site Ca^{2+} , pour une séparation sélective entre les minéraux calciques. Les effets synergiques entre collecteur ionique et non-ionique permettent de réduire la consommation du collecteur principal et d'améliorer la récupération et la sélectivité. Il faut donc étudier ces effets synergiques avec les réactifs anioniques utilisés dans cette étude. En conclusion, pour assurer la flottation des minéraux du calcium, divers collecteurs vont être utilisés : non- ionique, anioniques et les mélanges entre collecteurs principaux cationiques ou anioniques et un collecteur non ionique.

La spéciation de surface du minéral dépend du pH de la solution et aussi de la forme des fonctions polaires. Deux réactifs ioniques ont été choisis durant cette étude, l'oléate et le linoléate de sodium. Plusieurs paramètres rentrent en jeu sur la sélectivité d'adsorption de ces réactifs tels que le taux de dissolution du minéral et la densité de site Ca^{2+} à la surface. Ces paramètres vont permettre une séparation sélective entre les minéraux du calcium.

De plus, le mélange d'un collecteur ionique avec un collecteur non ionique permet de mieux émulsifier le collecteur non ionique insoluble dans l'eau. Ce mélange va aussi permettre d'augmenter les probabilités de collision des bulles avec la surface du minéral et d'augmenter la récupération du minéral par flottation. Enfin, l'addition d'un déprimant empêche l'adsorption des collecteurs spécifique à la surface des minéraux à flotter. Ces déprimants vont avoir le rôle de rendre la surface du minéral hydrophile.

L'objectif principal est ici d'étudier les propriétés et les paramètres impliqués dans les mécanismes de séparation des minéraux calciques tels que l'importance de la solubilité, la spéciation de surface du minéral, la charge globale de la surface du minéral et la densité d'adsorption des tensio-actifs.

CHAPITRE 2

III. MATERIEL et METHODES EXPERIMENTALES

III.1 Les Minéraux calciques

III.1.1. Origine

Les minéraux purs utilisés dans cette étude et qui se présentent sous forme de morceaux de cristaux allant jusqu'à 7 cm de diamètre sont (Figure 16)

- Calcite optique de Chine
- Calcite verte de Mexique
- Calcite orange de Mexique
- Calcite miel de Mexique
- Apatite de Madagascar

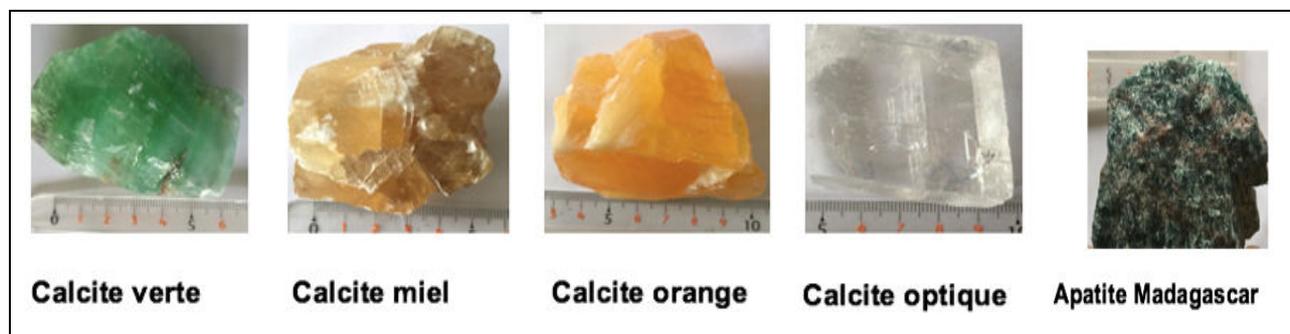


Figure 16 les différents minéraux purs utilisés.

III.1.2. Préparation

Les essais de flottation ont été effectués avec une fraction de taille comprise entre 38 et 106 μm . Pour obtenir cette fraction, les minéraux purs ont subi plusieurs étapes de préparation :

- Concassage
- Broyage
- Tamisage

Afin de valider les classes granulaires obtenues après la préparation des minéraux purs, des mesures à l'aide d'un granulomètre laser ont été réalisées (Figure 17).

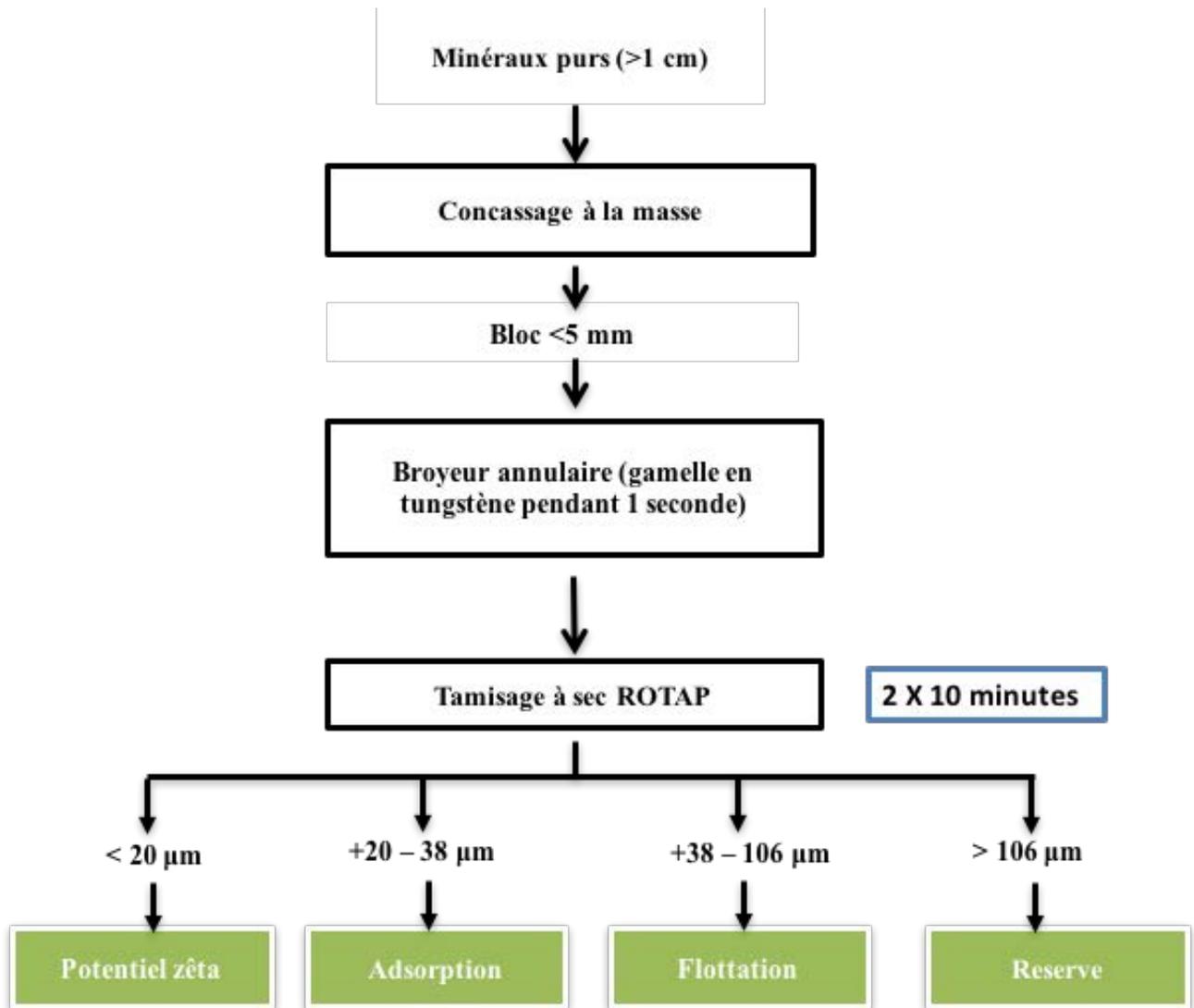


Figure 17 Schéma de préparation des minéraux purs.

III.2 Identification par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. L'appareil de diffraction des rayons X fonctionne selon le principe de la relation de Wulff-Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta n \quad \text{Équation 12}$$

Avec :

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

d : distance de deux plans réticulaires ;

θ : angle d'incidence des rayons X.

En effet, les rayons X monochromatiques, habituellement ceux d'une raie de transition interne d'un métal pur, sont diffractés par des plans atomiques suivant la loi de Bragg pour donner des pics de diffraction sur un diffractogramme.

Le diffractogramme est diagramme donnant des intensités réfléchies en fonctions des angles de déviation $2\theta_{\text{DRX}}$ dont on déduit les valeurs des équidistances. Chaque phase minérale cristallisée est caractérisée par un ensemble des pics $2\theta_{\text{DRX}}$ correspondant à la périodicité de la distance réticulaire. La méthode Rietveld (1993) permet une interprétation quantitative d'un diffractogramme.

L'appareil DRX utilisé durant cette étude est D8 Brucker Advance. Ce diffractomètre fonctionne dans les conditions optimales d'analyse avec une tension de 35KV et une intensité de courant de 45 mA. Ainsi, les différentes phases minérales ont été identifiées à l'aide du logiciel EVA.

Afin de procéder à l'analyse de chacun de ces minéraux, 2 g ont été placés dans une porte échantillon (coupelle en plastique). Le temps d'analyse ne dépasse pas 1h30 avec des mesures comprises entre 3° et 64° et un pas de $0,035^\circ$ qui va durer 3 secondes. Durant l'analyse, l'échantillon est en rotation afin de pouvoir toucher l'ensemble des plans cristallins des minéraux.

III.3 Reconstitution minéralogique à partir d'une analyse ICP-MS

La composition chimique des phases liquides et solides a été mesurée par spectroscopie de masse (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) ou par spectrométrie d'émission optique (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Mass Spectrometry*, ICP-OES). Elles ont été réalisées dans le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) à Nancy.

L'influence des impuretés a été largement étudiée. Les analyses en ICP-OES ont permis d'estimer le pourcentage des impuretés présents dans les échantillons de la calcite et apatite et d'évaluer les substitutions atomiques dans ces minéraux (Tableau 7). Parmi les impuretés détectées dans les échantillons, Mg, Fe, Sr, Si peuvent former des hydroxydes amorphes connus pour revêtir les particules minérales naturelles.

Tableau 7 Analyse chimique des minéraux purs par ICP-OES.

	%								
	CaO	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	PAF	Total
Apatite de Madagascar	53,45	37,73	-	3,89	-	0,05	-	0,61	95,76
Calcite optique de Chine	55,44	-	0,27	0,06	-	-	-	43,54	99,31
Calcite verte du Mexique	55,46	-	0,12	0,05	-	0,00	-	43,88	99,79
Calcite orange du Mexique	54,05	-	1,23	0,07	0,01	0,14	-	43,32	98,82
Calcite miel du Mexique	55,92	-	0,10	0,06	-	-	-	43,08	99,16

	Composition élémentaire (ppm)					
	Ce	Co	La	Nd	Sr	Th
Apatite de Madagascar	2649	7,603	1214	957,9	549,2	1781
Calcite optique de Chine	0,817	9,052	1,045	0,966	180,8	-
Calcite verte du Mexique	3,897	4,12	3,569	3,615	157,2	0,471
Calcite orange du Mexique	-	7,419	-	-	2660	-
Calcite miel du Mexique	-	4,649	-	-	19,42	-

Le principe de la Perte Au Feu (PAF) est de donner une indication sur le taux de matière volatile. L'échantillon est brûlé à haute température (1060°C) pendant 2 heures, la calcite est donc détruite et le carbone est dégagé sous forme de gaz carbonique (CO₂). La mesure de la perte au feu permet une bonne estimation des teneurs réelle en carbonate (Tableau 7).

Une reconstitution minéralogique globale a été réalisée en prenant en compte les possibilités des substitutions des éléments majeurs par les éléments mineurs se basant sur l'attribution d'un atome propre à un site de substitution (Les règles de *Goldschmidt*). Les formules stœchiométriques sont proposées dans le (Tableau 8) :

- L'apatite est une fluoroapatite (d'après le DRX) où le calcium a été substitué partiellement par le lanthane (La) et où le phosphore a été substitué en partie par le silicium (Si) ;
- La calcite orange présente une teneur relative de magnésium (Mg) signe d'une substitution au niveau du site du calcium ou de la présence d'impuretés plus riche en magnésium et aussi quelques traces de strontium (Sr) ;
- La calcite optique présente quelques traces de magnésium (relativement faible à celle trouvés dans la calcite orange) ;

- La calcite verte présente une teneur en fer assez élevée ;
- La calcite miel quant à elle présente une composition d'une calcite pure.

Tableau 8. Reconstitution minéralogique partielle des minéraux calciques étudiés.

		Proportion et attribution atomique		Formule chimique
Apatite Madagascar				$(\text{Ca}_{0,953} \text{La}_{0,030} \text{Ce}_{0,007} \text{Th}_{0,004} \text{Nd}_{0,002})_5 (\text{P}_{0,876} \text{Si}_{0,116} \text{Al}_{0,007} \text{O}_4)_3 \text{CO}_3 \text{F}$
Calcite miel	Ca	39,970	1,000	CaCO_3
Calcite optique	Ca	39,620	0,996	$(\text{Ca}_{0,996} \text{Mg}_{0,004}) \text{CO}_3$
	Mg	0,160	0,004	
Calcite orange	Ca	38,630	0,972	$(\text{Ca}_{0,972} \text{Mg}_{0,019} \text{Na}_{0,003} \text{Sr}_{0,007}) \text{CO}_3$
	Mg	0,740	0,019	
	Na	0,100	0,003	
	Sr	0,266	0,007	
Calcite verte	Ca	39,630	0,996	$(\text{Ca}_{0,996} \text{Fe}_{0,004}) \text{CO}_3$
	Fe	0,140	0,004	
	Sr	0,016	0,000	

III.4 Caractérisation texturale d'une fraction granulaire par le MEB

Un microscope électronique à balayage JEOL JSM 7600F a été utilisé dans le but d'établir une relation entre la morphologie des différents minéraux utilisés et leurs réactivités. Ce microscope est composé d'un canon à électron, une colonne électronique, d'un dispositif interne permettant le balayage du faisceau d'électrons et des détecteurs propres à chaque émission électronique et électromagnétique.

L'ensemble des rayonnements électroniques ou électromagnétiques analysés présente une limite de résolution comprise entre 1 à 10 μm . L'appareil JEOL JSM 7600F présente quant à lui une résolution spatiale d'image de surface pouvant aller jusqu'au nanomètre.

Les photographies MEB d'un minéral subit un traitement d'image à l'aide du logiciel NIS Element Basic Research dans le but de déterminer la texture de celle-ci. La précision du traitement d'image va dépendre de plusieurs paramètres tel que la netteté de la photographie prise à l'aide du microscope électronique à balayage. En effet, plus la photographie est nette et plus les contours du minéral seront détectés précisément par le logiciel.

III.5 Détermination de la surface spécifique des minéraux

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant la surface totale développée par unité de masse du matériau. La technique de mesure utilisée durant cette étude a été réalisée par la méthode volumétrie d'adsorption d'azote et déterminée par la méthode BET. La méthode BET quantifie la quantité adsorbée à la monocouche par la relation suivante : $S_s = E_{N_2} \cdot N \cdot q_m / V_{mol} \cdot 1/m$

Avec :

- S_s : surface spécifique de l'échantillon (en m^2 / g) ;
- E_{N_2} : encombrement superficiel de la molécule d'azote et vaut $16,2 \times 10^{-20} m^2 / \text{molécule}$;
- N : Nombre d'Avogadro ;
- q_m : quantité volumique de gaz adsorbé en monocouche sur l'échantillon (en Litre) ;
- V_{mol} : volume molaire qui vaut $22,4 L/mol$;
- m : masse de l'échantillon.

Un volume de gaz à température et pression connues est mis en contact avec l'échantillon préalablement dégazé à une température de $30^\circ C$ et $110^\circ C$. Ce dégazage permet d'éliminer toutes espèces physisorbés durant le stockage de l'échantillon comme l'eau ou le dioxyde de carbone.

Les résultats de surface spécifique des quatre calcites et de l'apatite ne varient pas en fonction de la température de désorption. Le calcul est effectué à partir de la différence de pression dans la cellule avant et après l'équilibre. La connaissance des quantités de gaz adsorbées permet de calculer la surface spécifique de l'échantillon étudié.

L'appareil utilisé est un absorbomètre automatique Belsorp-mini II de BELJAPAN, Inc. Il est équipé d'un groupe de pompage turbo-moléculaire qui assure un vide limite de $0,01 Pa$. Les cellules contenant les échantillons à analyser sont dotées chacune d'un capteur assurant la mesure de la pression dans la gamme $0-133 KPa$.

L'azote utilisé est fourni par Alphagaz et de pureté $>99,995\%$. De plus, la masse d'échantillon utilisée pour la mesure possède approximativement $10 m^2$ de surface spécifique afin de limiter les erreurs de mesure expérimentale réalisée à l'aide de l'azote.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité d'azote adsorbée à la surface des particules de l'échantillon en fonction de la pression relative du gaz en équilibre avec les molécules de gaz adsorbées P/P_0 où P_0 est la pression de saturation du gaz dans un enceinte sous vide à température constante.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisés sur un montage de laboratoire automatisé conçu et développé au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC). La Figure 18 représente une étude de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide, montrant qu'il y a formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide.

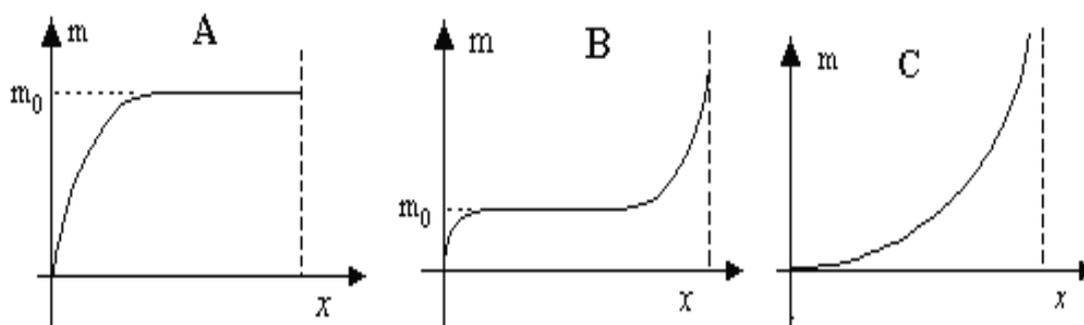


Figure 18. Isothermes d'adsorption sur un solide : 3 cas typiques (cours cinétique chimique, Université du Québec à Chicoutimi)

$x = P / P_0$; P = pression à l'équilibre; P_0 = pression de vapeur saturante;

m = masse de produit sorbé par unité de matériau sorbant

Trois types d'isothermes d'adsorption sont représentés dans la Figure 18. Dans le premier cas, **A**, montre que la quantité exprimée en masse de gaz adsorbé croît très vite en fonction de la pression ce qui correspond à une adsorption sur une surface réactive ou une adsorption chimique. La quantité adsorbée atteint donc un plateau, comme s'il y avait saturation de la surface du solide. Autrement dit, le solide est complètement recouvert d'un film mono moléculaire liquide de molécules du gaz. Bien sûr, la manipulation est limitée à la pression de vapeur saturante du gaz. Au-dessus de la pression de vapeur saturante, on provoque la liquéfaction du gaz. Le deuxième cas, **B**, correspond au cas de figure précédent, avec en plus, après saturation de la surface du solide par une première couche, apparition de formation de plusieurs couches de molécules gazeuses sur la surface. Le troisième cas, **C**, correspond à la formation de plusieurs monocouches sur la surface du solide.

Afin de déterminer la capacité d'un minéral à adsorber un collecteur en solution, la valeur de la surface spécifique doit être évaluée avec soin car la plupart des mécanismes d'adsorption dépendent directement de l'aire du matériau en contact avec la solution.

La surface spécifique des minéraux étudiés est représentée dans le Tableau 9. La surface spécifique des quatre calcites est relativement faible et presque identique avec une légère différence pour la calcite orange et optique qui possèdent une surface égale à 0,5 et 0,7 m^2/g respectivement. L'apatite de Madagascar, quant à elle possède une surface spécifique égale à 0,8 m^2/g .

Tableau 9. Surface spécifique des minéraux calciques.

	Surface spécifique (m ² /g)	Surface des micropores (m ² /g)
Calcite optique	0.7 ± 0.4	0,2
Calcite orange	0.5 ± 0.3	0,0
Calcite miel	0.4 ± 0.2	0,0
Calcite verte	0.4 ± 0.2	0,12
Apatite Madagascar	0,8± 0.3	0,17

Cette faible variabilité de surface spécifique aurait une grande influence sur la répartition des sites actifs. Ce sont les propriétés propres du minéral tels que la surface spécifique, la porosité et également la configuration cristallographique qui peuvent avoir un rôle lors de la flottation de ces minéraux.

III.6 Détermination de la composition chimique de la surface par XPS

La spectroscopie photo-électronique par rayons X (XPS) est une technique particulièrement adaptée à la caractérisation de la chimie des surfaces. Elle permet donc, d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant autour de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sont détectables sauf l'hydrogène et l'hélium.

Le principe de cette technique repose sur les interactions de photons d'une source de rayons X avec la matière, qui vont rendre instables les atomes qui la composent. En effet, ce rapport d'énergie permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils vont donc quitter l'atome avec une énergie cinétique E_c (lasurface.com).

Après avoir été propulsés dans la matière, les électrons vont parcourir une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Certains électrons vont atteindre la surface si leur énergie est suffisante. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. La relation $EL = h\nu - E_c - W_{\text{travail de sortie}}$ (avec h : constante de Planck ; ν : fréquence de l'onde) permet de déterminer l'énergie de liaison (EL) des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent (Figure 19).

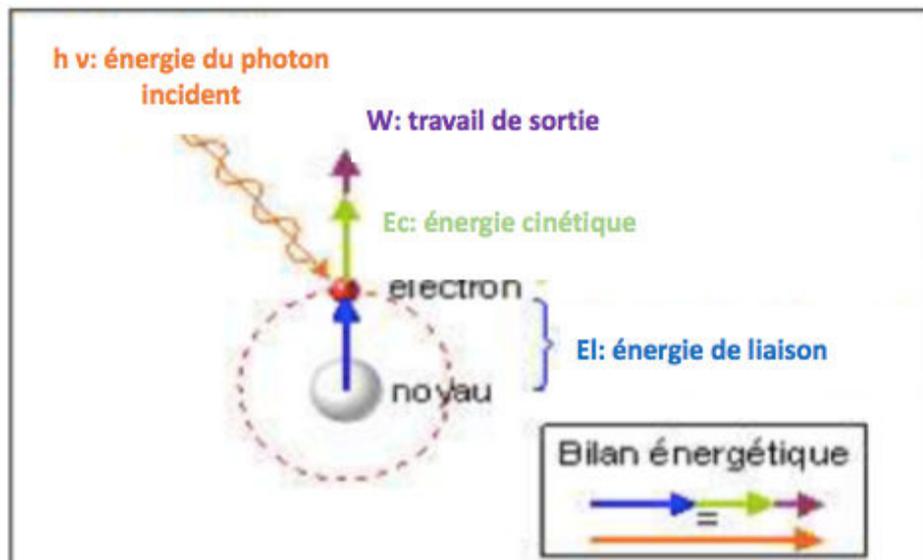


Figure 19 Schéma illustrant les formes d'énergie en XPS (Roland, 2012).

Le spectromètre XPS utilisé durant cette étude est un Kratos Axis Ultra DLD (nom du manufacturier : Kratos Analytical, Manchester, UK). La Source de rayons X est mono-chromatisée sur la raie $K\alpha$ de l'aluminium, soit une énergie de 1486.6eV. Tous les spectres sont enregistrés avec un angle de take-off de 90° (angle d'éjection des électrons par rapport à la surface de l'échantillon).

Dans chaque cas c'est le mode hybride qui est employé (lentille magnétique et électrostatique), le neutraliseur de charge a été utilisé car les échantillons sont isolants. Le carbone de contamination atmosphérique fait office de référence, les énergies des liaisons C-C et C-H sont placées à 284.6eV.

Le traitement des spectres va consister principalement en une correction de l'effet de charge, une soustraction du bruit de fond et une décomposition des pics obtenus en leurs différentes composantes spectrales.

III.7 Angle de contact

Les mesures de mouillabilité permettent de mettre en évidence rapidement le caractère hydrophobe/hydrophile d'une surface ou d'une couche adsorbée sur cette surface. La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface.

La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz représentés respectivement par γ_{SL} , γ_{SG} , γ_{LG} sur (la Figure 20)

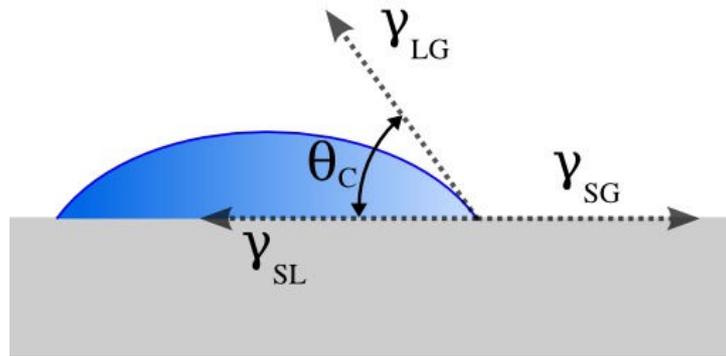


Figure 20 Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide (Setreset, 2012).

Quand la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle, c'est l'équilibre. Ce qui conduit à la relation de Young valable dans le cas où la goutte est à l'équilibre. Cependant, il n'est pas simple d'obtenir cet état d'équilibre du point de vue thermodynamique.

Dans le but d'essayer d'atteindre l'équilibre, des mesures d'angle de contact, en fonction du volume de la goutte, sont effectuées. Les moindres impuretés de surface peuvent modifier les propriétés du mouillage.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la rugosité de surface sur l'angle de contact et ils ont conclu que toute surface initialement hydrophobe devient plus hydrophobe lorsque sa rugosité est augmentée de même toute surface hydrophile devient plus hydrophile (Modèle de Wenzel). L'appareil utilisé dans cette thèse est un Drop Shape Analyser-DSA30 de chez KRÜSS qui est représenté dans la Figure 21

Avant de commencer les expériences, plusieurs paramètres doivent être contrôlés :

- L'éclairage ;
- La netteté de l'image ;
- Le contraste
- L'agrandissement ;
- Le volume de la goutte.

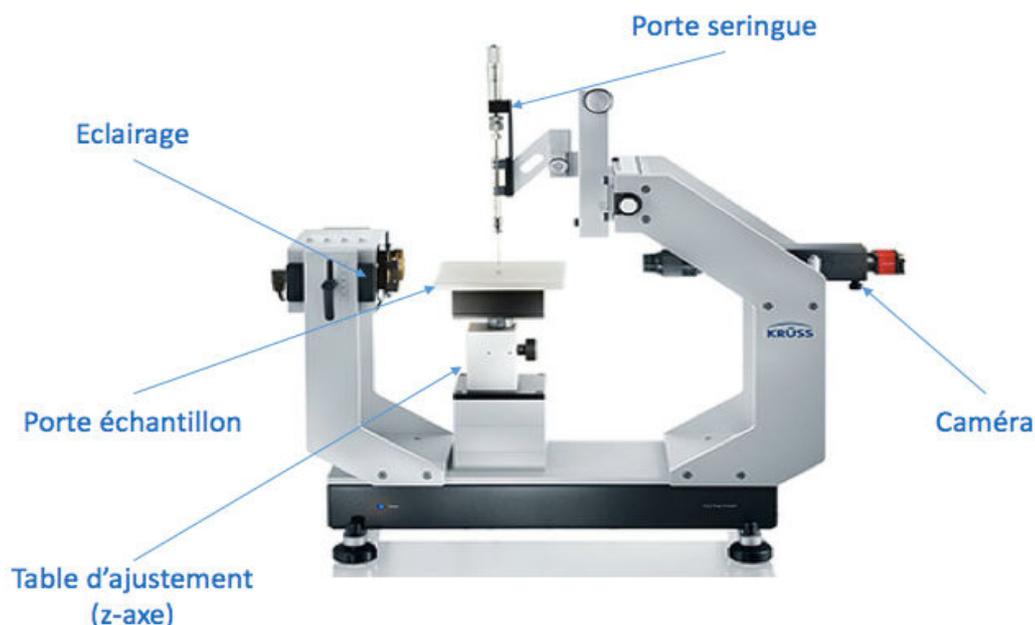


Figure 21 Configuration de la DSA30 de chez KRÜSS.

Cet appareil permet d'utiliser plusieurs méthodes :

- La méthode de goutte posée (sessile drop fitting) : l'angle de contact est donné à partir de la tangente au point triple solide-liquide-vapeur ;
- La méthode de l'équation du cercle (cercle fitting) : elle est adaptée aux faibles valeurs d'angle de contact ($<30^\circ$), donc tout le contour du cercle sera évalué et pas seulement la zone d'intersection avec la ligne de base ;
- La méthode de la goutte posée où l'aiguille reste en contact avec le liquide. Dans ce cas, le logiciel va déterminer la tangente puis l'angle de contact.

Afin d'effectuer la mesure, une goutte d'eau de volume donné ($0,5 \mu\text{l}$) est déposée sur la surface du minéral à l'aide d'une seringue. L'image de la goutte est capturée par une caméra vidéo. L'angle de contact à droite et à gauche de la goutte est alors mesuré et tabulé. Ensuite, une moyenne des deux mesures est calculée ainsi que l'écart type correspondant. On vérifie les mesures en déposant au moins trois gouttes de liquide à des endroits différents de la surface du minéral.

III.8 Mesure du potentiel électrocinétique

III.8.1.1. Principe

Le potentiel zêta est la différence de potentiel (ddp) entre la surface d'un solide finement divisé et le liquide considéré comme milieu de dispersion (Figure 22). Ce potentiel zêta va apparaître entre la partie fixe et la partie mobile de la double couche (interface couche de Stern-couche diffuse) (Fullston *et al.*, 1999). L'utilisation du potentiel zêta pour mesurer la charge de surface est due au fait que le ddp est proportionnelle à la charge.

La mesure du potentiel zêta peut être faite par plusieurs méthodes suivant le but recherché et la taille des particules, celui-ci imposant le paramètre à mesurer. L'électrophorèse est la méthode retenue dans cette étude.

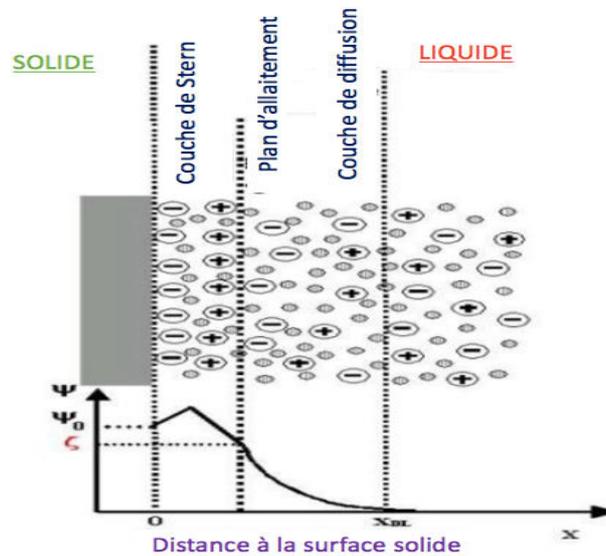


Figure 22 Double couche électronique à l'interface solide-liquide (modifié d'après Srdjan, (2007)).

III.8.1.2. Protocole de mesure

L'appareil utilisé ici est un zétamètre zetaCOMPACT (Figure 23). C'est un zétamètre basé sur la technique de micro-électrophorèse, c'est-à-dire, un couplage entre observation directe (microscopie) et déplacement de particules en suspension sous champ électrique (électrophorèse). L'illumination de la zone de mesure s'effectue à l'aide d'un laser créé par une combinaison de lentilles associées à un laser. Cette technique permet l'observation des particules dans un plan vertical.

La détermination du potentiel zêta avec cet appareil n'est pertinente que si la mobilité électrophorétique est mesurée dans le plan stationnaire dont la position est connue et contrôlée précisément. Le suivi du déplacement des particules grâce à une caméra numérique est enregistré sous forme de séquence d'images.

La méthode de l'électrophorèse va consister à l'application de différence de potentiel entre les bornes de deux électrodes créant ainsi un champ électrique dans la cellule de mesure. Ce champ implique donc que les particules vont se déplacer vers l'anode ou la cathode à travers le liquide suivant leur charge. Une vitesse de déplacement ou mobilité électrophorétique est donc mesurée et qui va être convertit en potentiel électrocinétique.

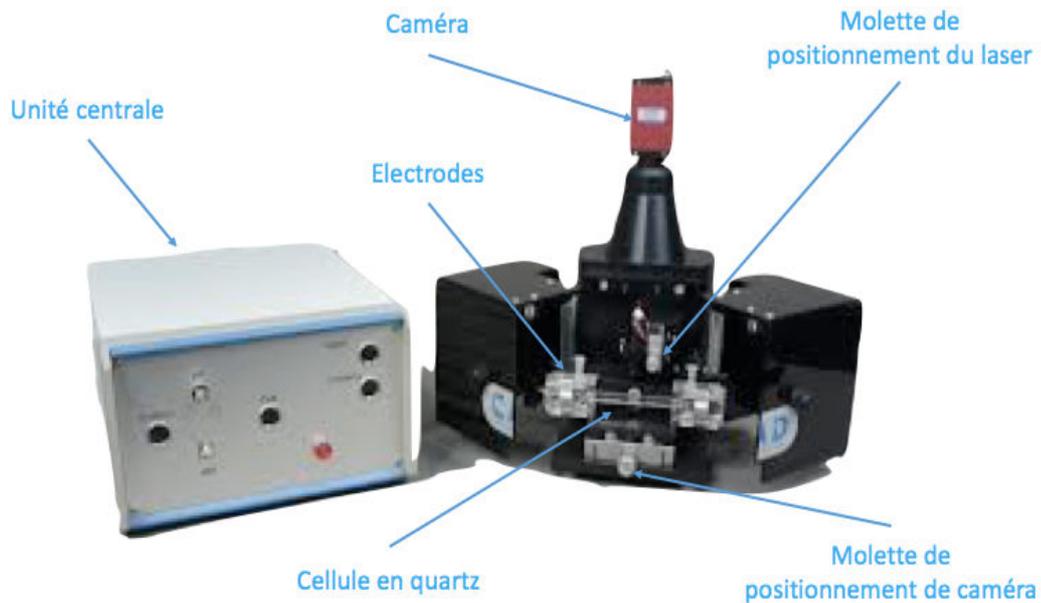


Figure 23 Configuration de l'appareil potentiel zêta CAD.

L'épaisseur de la double couche est un facteur ayant une influence sur la relation qui lie la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta. En effet, à des concentrations d'électrolyte supérieures à 5 mM et inférieures à 20 mM et pour des particules de taille $> 1 \mu\text{m}$, l'épaisseur de la double couche est faible comparée à la taille des particules et dans ces conditions l'équation de Smoluchowski est applicable (Colloidal Dynamics, 1999) :

$$\mu_E = \epsilon \cdot \zeta / \eta$$

avec :

$\zeta \equiv$ Potentiel

$\mu_E \equiv$ mobilité

$\epsilon \equiv$ Constante diélectrique

$\eta \equiv$ viscosité

Un des problèmes de la technique de l'électrophorèse est le phénomène d'électroosmose qui a lieu au voisinage de tout gradient de densité de charge, donc au bord des parois de la cellule. Ce phénomène est à l'origine de mouvements de fluide. Dans une cellule fermée, on observe un mouvement de fluide de distribution parabolique en sens inverse au gradient. Dans la cellule, la vitesse du flux osmotique s'annule à la position des plans stationnaires. La mesure électrocinétique est donc, effectuée au niveau de ces plans.

En tenant compte de tout cela, avant de réaliser toute mesure de potentiel zêta, une calibration du plan stationnaires et de la conductivité est nécessaire.

La suspension minérale, finement broyée ($<5 \mu\text{m}$), est placée dans la cellule en silice à l'aide d'une seringue. Sous l'effet d'un champ électrique appliqué aux bornes de la cellule via des électrodes en palladium, les particules chargées sont mises en mouvement. Une vidéo va être réalisée par le logiciel enregistrant des particules détectées grâce au laser monochromatique émettant dans le rouge (632,8 nm) dans un sens et dans l'autre, suivant le champ électrique appliqué. Le logiciel d'analyse d'image permet de reconstituer les trajectoires, puis de calculer la mobilité électrophorétique des particules. Le potentiel zêta est alors calculé à l'aide de la formule de Smoluchowski.

III.8.1.3. Préparation des échantillons

Afin d'effectuer la mesure du potentiel zêta, 15 mg du minéral préalablement broyé dans un mortier en agate pour avoir une taille $<5 \mu\text{m}$ est mis en contact avec 150 mL d'une solution de KCl de force ionique de 10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M pendant deux temps de contact différents, 30 minutes et 3 minutes.

Une cinétique a été faite pour déterminer la différence entre les temps de contact du minéral avec la solution KCl. Avant chaque mesure, une sonication est appliquée à la suspension pour disperser les minéraux. Le pH de la solution est ajusté à l'aide de NaOH ou HCl suivant que les mesures sont faites dans le milieu basique ou acide respectivement.

III.9 Mesure de la quantité adsorbée

III.9.1. Principe

La méthode utilisée est celle décrite par Gregory (Gregory 1966). Cette méthode décrit la détermination des quantités résiduelles de réactifs tensio-actifs anioniques utilisés en tant que collecteur de flottation, dans la phase liquide. Le procédé est également efficace pour les carboxylates à longue chaîne de carbone, et les agents tensio-actifs non savonneux anioniques.

La méthode utilisée est avec le complexe cuivre (II) cationique triéthylentetramine qui réagit en solution alcaline avec des agents tensio-actifs anioniques pour donner un produit d'addition pouvant être extrait dans un mélange de isobutanol - cyclohexane. Le cuivre associé à l'anion tensio-actif dans l'extrait est déterminé par spectrophotomètre UV en utilisant le diéthylammonium diéthylthiocarbamate qui est une solution colorée. Les carboxylates à longue chaîne carbonnée a ainsi que des réactifs tensio-actifs non-savonneux anioniques, peuvent être déterminés dans la gamme 0-2 à 10 ppm.

La méthode habituelle d'analyse des traces d'agents tensio-actifs anioniques est celle de Jones, (1945), modifiée par Longwell and Maniece, (1955), dans laquelle on ajoute un colorant cationique, bleu de méthylène, et on extrait l'adduit coloré dans une solution chloroforme pour une mesure photométrique. De nombreux systèmes similaires d'extraction de colorants-adduits ont été utilisés, mais ceux-ci échouent généralement

lorsqu'ils sont appliqués aux acides carboxyliques saponifiés. Des courbes de calibration avec les collecteurs ont été faite avant de commencer la mesure (Figure 24).

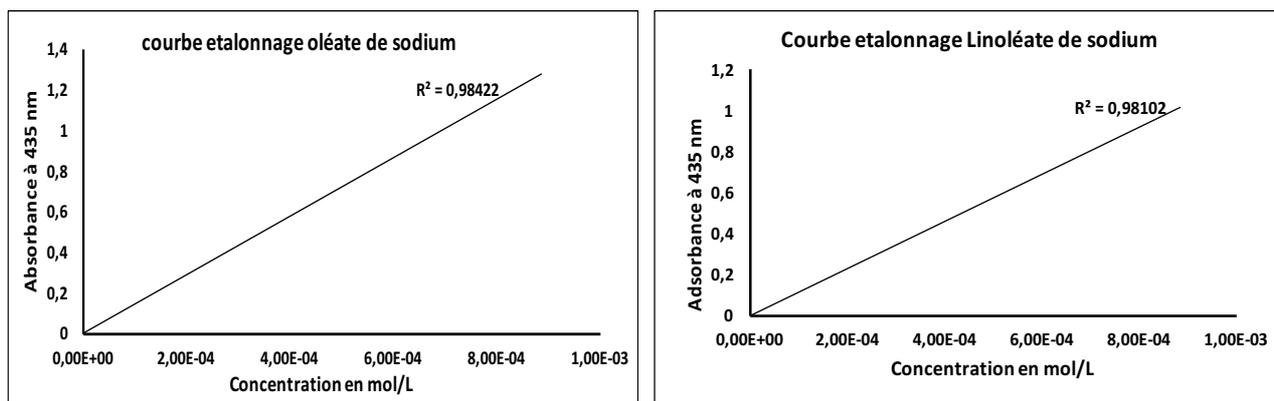


Figure 24. Courbes d'étalonnages de l'oléate et le linoléate de sodium obtenu par le spectrophotométrie UV à 435 nm.

Un étalonnage de l'acide oléique et l'acide linoléique est représenté dans la Figure 24 et montre une adhésion étroite à la loi de Beer-Lambert. Les courbes d'étalonnage obtenus vont permettre le calcul de la quantité adsorbée de chaque acide gras suivant la concentration étudiée.

Lorsqu'ils sont tracés sur une base molaire, les étalonnages pour divers agents tensio-actifs anioniques (oléate et linoléate de sodium) sont tous relativement proches les uns des autres. Les valeurs de densité optique citées sont celles données par une solution de l'agent tensio-actif, dans les conditions de la détermination.

III.9.2. Essais d'adsorption

Pour mesurer la quantité de tensioactif adsorbée, trois minéraux ont été utilisés la calcite optique, la calcite orange et l'apatite de Madagascar en présence ou non d'oléate de sodium (OINa) et le linoléate de sodium (LinNa) (Tableau 10). Différentes concentrations (C1, C2, C3...) de collecteur ont été testées pour pouvoir déterminer la concentration adsorbée en présence de 1 g de chaque minéral.

Pour chaque essai d'adsorption, 1g de minéral de classe granulaire comprise entre 20 et 38 μm est placé dans un bécher avec 50 ml de solution de collecteur de concentration initiale C_i ($3,5 \cdot 10^{-5}$; $1,06 \cdot 10^{-4}$; $1,77 \cdot 10^{-4}$; $2,83 \cdot 10^{-4}$; $3,54 \cdot 10^{-4}$; $4,60 \cdot 10^{-4}$; $5,94 \cdot 10^{-4}$; $8,85 \cdot 10^{-4}$) (M/L). Les béchers sont ensuite placés sur un agitateur alternatif à température de 20°C pendant une heure. La séparation liquide-solide est réalisée par centrifugation. Le liquide est récupéré et ensuite analysé par spectrométrie UV pour mesurer la quantité restante. De plus, le solide est analysé en spectroscopie infrarouge (DRIFTS) pour mesurer la quantité adsorbée sur le minéral.

Tableau 10 Caractéristiques des minéraux utilisés pour les essais d'adsorption.

	Surface spécifique (m ² /g)	Surface des micropores (m ² /g)	Granularité (µm)
Calcite optique	0,7 ± 0,4	0,2	+20-38
Calcite orange	0,5 ± 0,3	0	+20-38
Apatite Madagascar	0,8± 0,3	0,17	+20-38

La solution d'extractant utilisé dans cette étude est composée de 80% de cyclohexane et 20% d'isobutanol. Aucune nouvelle amélioration de l'extraction ne se produit après avoir secoué les tubes 40 fois, mais une agitation vigoureuse produit parfois une émulsion relativement stable lorsque plus de $1,7710^{-4}$ M/L d'un collecteur est présent. Le volume de la phase organique après extraction est de 8,5 ml, celle de la phase aqueuse étant augmentée par 1-5 ml (Figure 25).

Tableau 11 Composition des solutions utilisées pour la mesure de la quantité adsorbée.

Composition	
Solution standard (1 L)	0,250 g de collecteur + 200 mL éthanol + 1 mL ammoniac (0,88 sp.gr)
Solution extractant	200 mL isobutanol + 800 mL cyclohexane
Solution de coloration	2 g diéthylammonium diéthylthiocarbamate + 100 mL isobutanol
Solution de réactif (1 L)	((25 g cuivre nitrate trihydrate + 125 mL d'eau) + (16,25 g triethylenetetramine + 125 mL d'eau)) + 250 mL monoethanolamine

Les solutions utilisées dans cette étude sont représentées dans le Tableau 11. Le réactif est préparé avec un léger excès de triethylenetetramine en plus de celui nécessaire pour complexer le cuivre, évitant ainsi la précipitation du cuivre sous forme d'hydroxyde. L'oxyde de cuivre (II) peut se précipiter lentement à partir du réactif lorsque l'on utilise l'hydroxyde de sodium ou de potassium, mais on peut préparer un réactif totalement stable en utilisant de la monoethanolamine comme base. Ceci forme un complexe avec des ions cuivre (II) qui ne réagit pas avec les acides gras saponifiés pour donner des produits extractibles, et est beaucoup moins stable que celui de la triethylenetetramine. La séparation de la phase organique est également beaucoup plus propre lorsque la monoethanolamine est utilisée comme base.

D'une large gamme de liquides organiques essayés, seuls le chloroforme et les alcools aliphatiques immiscibles donnent une approche quelconque de l'extraction complète des acides gras saponifiés. Le chloroforme donne une extraction plus faible que les alcools et ceci n'est obtenu qu'à des valeurs de pH très élevées. Cependant, les alcools ont tendance à donner des extraits troubles contenant une phase aqueuse entraînée. Les témoins de réactif sont également élevés et augmentent à mesure que la force ionique de la phase aqueuse est augmentée. L'effet d'entraînement est moins important avec l'isobutanol, bien que des témoins de réactif particulièrement élevés soient obtenus. L'ajout à l'isobutanol du benzène ou du cyclohexane, qui n'éliminent pas eux-mêmes les acides gras saponifiés, réduit non seulement les témoins de réactif mais empêche également l'entraînement de la phase aqueuse sans affecter la récupération. Parce qu'elle présente une toxicité beaucoup plus faible, l'utilisation du cyclohexane est préférée à celle du benzène.

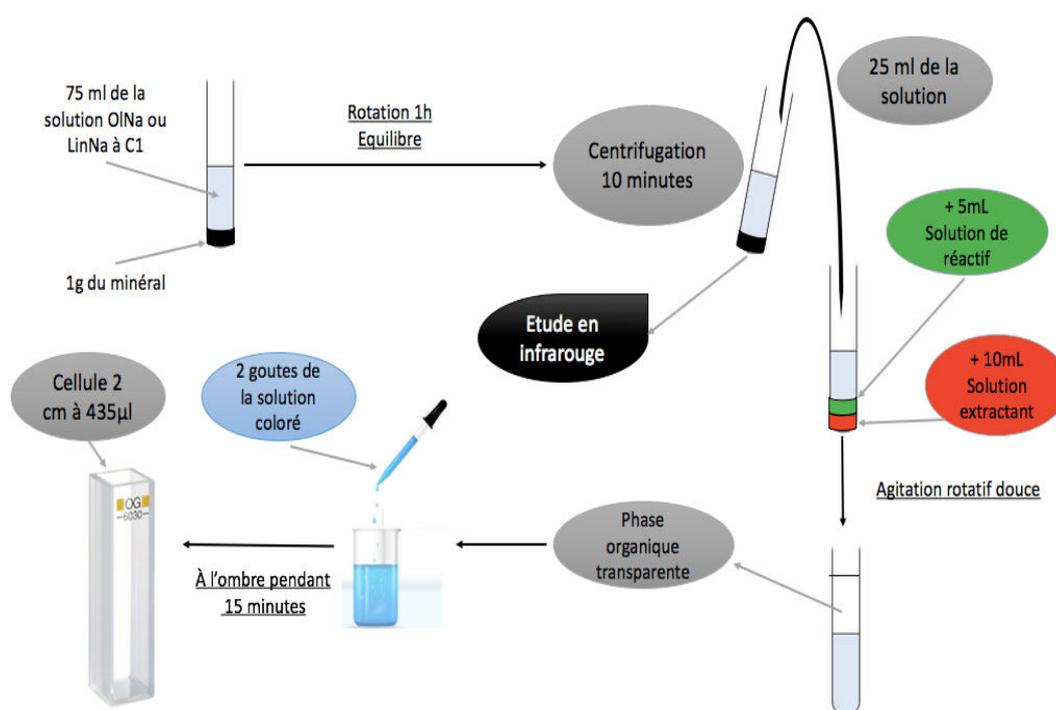


Figure 25 Protocole de mesure de la quantité adsorbée : méthode GREGORY.

Les extractions ont été réalisées dans des tubes de 50 ml équipés de bouchons. Les échantillons qui sont troubles, ou qui contiennent des particules, subissent une centrifugation pendant 10 minutes à 3100 tour/min, jusqu'à ce qu'elles soient claires. Ensuite, un volume de 25 ml de la solution est transféré par pipette dans un tube d'extraction, auquel sera ajouté 5 ml du réactif de cuivre-triéthylentetramine, suivi de 10 ml de l'extracteur isobutanol-cyclohexane. Les tubes sont mélangés et inversés rapidement 100 fois. Après séparation des phases, la couche organique est transférée dans un tube d'essai sec à l'aide d'une pipette à goutte. Enfin, l'extrait est mélangé avec deux gouttes de la solution de diéthylammonium diéthylthiocarbamate. Le mélange est laissé reposer dans un endroit sombre pendant 15 minutes. La densité optique est donc mesurée par

rapport à l'agent d'extraction dans des cellules de 2 cm à une longueur d'onde de 435 nm. Une détermination à blanc doit être faite.

III.9.3. Mesure de la concentration d'équilibre par spectrophotomètre UV

L'appareil utilisé durant cette étude est un UViLine 9100-9400 de chez SECOMAM. La technique de spectrophotomètre UV permet de quantifier et caractériser les phases en solution. Le principe de l'utilisation de la spectrophotométrie pour l'analyse quantitative est basé sur le fait que l'intensité d'absorption (ou d'émission) est fonction de la concentration de la particule qui absorbe (ou qui émet) de la lumière.

Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière émergente I décroît selon une fonction exponentielle lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance est liée à la concentration de l'espèce dans la solution selon la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \varepsilon cl = \log \frac{I_0}{I}$$

avec :

A : Absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale ;

ε : Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde max ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;

c : concentration de la molécule dans le solvant (mol/L) ;

l : le trajet optique du faisceau dans l'échantillon (cm).

Afin de quantifier les phases par spectrophotomètre UV, la loi de Beer-Lambert est utilisée. Cette loi décrit la variation des maximums d'absorbance d'une même molécule comme une fonction linéaire de la concentration de la molécule à caractériser dans le solvant.

III.9.4. Analyse infrarouge par transformée de Fourier en réflexion diffuse des surfaces minérales mise en contact avec le collecteur

Le principe de cette analyse repose sur l'interaction du rayonnement infrarouge avec les niveaux d'énergie vibrationnelle moléculaire. Il existe deux types d'interactions vibrationnelles entre une onde infrarouge et une molécule triatomique :

- Dans la catégorie vibration d'élongation : l'élongation symétrique et l'élongation antisymétrique,
- Dans la catégorie vibration de déformation, les auteurs citent la rotation planétaire, le cisaillement planétaire, le balancement hors plan.

Selon la réponse de la matière à l'excitation d'un rayonnement infrarouge, on définit la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse où le rayonnement diffus est analysé et donc le faisceau infrarouge incident est dispersé dans toutes les directions après avoir atteint l'échantillon présenté sous forme de poudre.

Le minéral qui a été mis en contact avec une solution du collecteur de concentration et pH donnés (pH 9), séché et est ensuite mélangé avec du bromure de potassium (KBr) en poudre. Le faisceau infrarouge arrive sur l'échantillon suivant un certain angle et peut être soit réfléchi, transmis, diffusé ou diffracté par les particules. La distribution d'énergie va être sphérique ou elliptique, et ne correspond qu'au signal diffusé. Une partie du faisceau est adsorbé par les molécules situées à la surface des particules.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER IFS 55 équipé d'un détecteur large bande ($5500-600\text{ cm}^{-1}$) de type MCT (tellure de mercure et cadmium). Les spectres obtenus en mode transmission ont été obtenus grâce à un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré). Enfin, l'acquisition est effectuée, pendant environ 1min30 et la résolution spectrale est de 2 cm^{-1} .

III.10 Essais de flottation sur minéraux purs avec la cellule de laboratoire

La flottation est un procédé de séparation liquide-solide ou liquide-liquide fondé sur les différences existant entre leurs propriétés superficielles. Les bulles d'air vont être dispersés dans une suspension aqueuse de particules solide (pulpe) pour récupérer la suspension minérale à séparer, rendue préalablement hydrophobe par l'ajout d'un collecteur (tensio-actif). L'ensemble eau-bulles-particules hydrophobe est rassemblé sous forme d'une écume.

Les essais de flottation des minéraux purs ont été réalisés dans une cellule de flottation de type rotor-stator MINEMET de 180 ml. Les différentes parties composant cet appareil sont présentés dans la Figure 26.

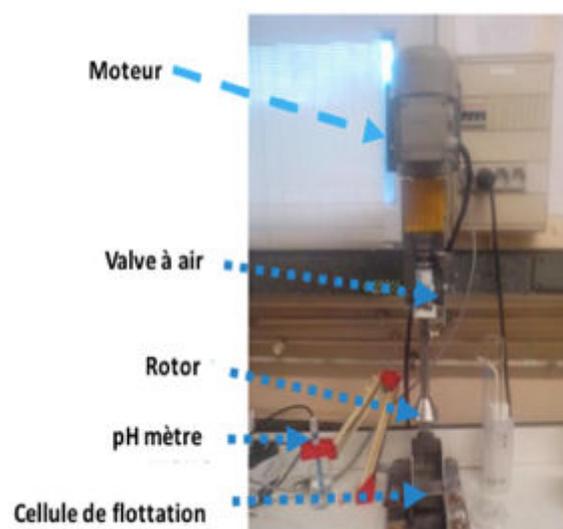


Figure 26 Cellule de flottation mécanique MINIMET.

Les tests de flottation sur les minéraux purs ont été effectués avec 3g d'échantillon de minéral pur de taille comprise entre 38 et 106 μm et 100 mL de solution de collecteur à pH donné. La vitesse du rotor pendant les cinq minutes de conditionnement et les deux minutes de flottation est fixé à 1750 Tr/min. Pendant le conditionnement, le pH a été ajusté par l'ajout de la solution d'HCl ou de NaOH. Enfin les produits flottés et non flottés sont séchés à l'étuve à une température de 40°C et ensuite pesés. L'erreur de manipulation pour l'ensemble des essais réalisés est estimée à 5%.

CHAPITRE 3

IV. Etude des propriétés de surface

L'étude des propriétés de surface a porté sur cinq minéraux purs : une apatite et quatre calcites de différentes origines et couleurs. L'objectif est d'acquérir une meilleure connaissance des interfaces liquide-solide.

La méthode utilisée est basée sur le croisement des résultats de différentes méthodes expérimentales permettant de caractériser les minéraux calciques utilisés. Les principales méthodes abordées sont :

- Analyse élémentaire des minéraux par spectrométrie d'émission au plasma (ICP-OES) ;
- Détermination de la surface spécifique et de la porosité par volumétrie d'adsorption d'un gaz (méthode BET) ;
- Caractérisation de la structure cristallographique par diffraction de rayons X ;
- Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ;
- Analyse des minéraux minérale par spectrométrie infrarouge ;
- Analyse des propriétés électrocinétiques par la mesure du potentiel zêta ;

La première étape du travail a consisté à caractériser le plus précisément possible les minéraux du point de vue cristallographique ou chimique (identification et quantification des impuretés, morphologie et taille des particules de poudre...) ainsi que leur état de surface. Ces paramètres ainsi que les traitements préliminaires de la poudre avant analyse (lavage, dégazage et décarbonatation...) vont influencer fortement la réactivité du solide en solution. L'étape de la caractérisation est donc primordiale.

IV.1 Caractérisation par spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier en réflexion diffuse

La différence de comportement en flottation des minéraux étudiés de la même structure et nature (calcites) peut être expliquée par les substitutions et impuretés présentes et qui ont été identifiées par l'analyse chimique ICP-OES.

Les minéraux étudiés ont été identifiés par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (IR). Les spectres DRX n'ont pas permis de voir la différence entre les calcites. Cependant, l'IR a permis de bien différencier les calcites. Le Tableau 12 présente les principales bandes caractéristiques de minéraux étudiés.

Tableau 12 Bandes d'adsorptions caractéristiques de spectre infrarouge des radicaux les plus importants rencontrés dans les minéraux.

Radical	Fréquence d'onde (cm ⁻¹)
CO₃²⁻	1460-1430 ; 880-850 ; 720-680
HCO₃⁻	2600-2400* ; 1020-980 ; 850-830 ; 720-680 ; 670-650 * (OH ⁻ et HCO ₃ ⁻)
SO₄²⁻	1150-1080 ; 1020-980 ; 680-600 ; 500-420
SiO₄	1250-1200 ; 1100-1050 ; 800-770 ; 620-580 ; 460-440
H₂O (Eau d'hydratation)	3480-3 150 ; 1700-1 600
OH⁻ (Eau de constitution)	3700-3 600

Les spectres IR présentent des vibrations d'absorption fondamentales caractéristiques des groupements CO₃²⁻ vers 1440 cm⁻¹ (ν₃), 876 cm⁻¹ (ν₂) et 713 cm⁻¹ (ν₄) (Figure 27). Les autres bandes les plus intenses à 2983 cm⁻¹, 2875 cm⁻¹, 2512 cm⁻¹ et 1796 cm⁻¹ correspondent aux vibrations harmoniques et/ou combinaisons des groupements CO₃²⁻. La bande située à 713 cm⁻¹ peut correspondre à la fois à la présence de calcite et à celle d'aragonite. La vibration à 1084 cm⁻¹, présente dans la calcite optique est, quant à elle, spécifique à l'aragonite. Le massif centré vers 1440 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation asymétriques de CO₃²⁻. La calcite orange du Mexique présente des bandes supplémentaires vers 1164, 1143 et 669 cm⁻¹ qui correspondent à la présence d'ions sulfates (SO₄²⁻). Les bandes de vibration à 935 cm⁻¹ et 849 cm⁻¹ présentent dans la calcite orange correspondent aux bandes spécifiques de la calcite. La calcite orange présente aussi une bande à 775 cm⁻¹ qui correspond au quartz. Les sulfates présentent de très fortes bandes d'absorption vers 1 110 cm⁻¹ et 668 cm⁻¹. Dans le spectre correspondant on retrouve les fréquences fondamentales de l'ion sulfate SO₄²⁻ qui se situent autour de 1 100, 1000, 640 et 450 cm⁻¹. L'eau du gypse présente une bande très forte, légèrement dédoublée à 3 500 cm⁻¹ et une bande moins intense à 1 610 cm⁻¹.

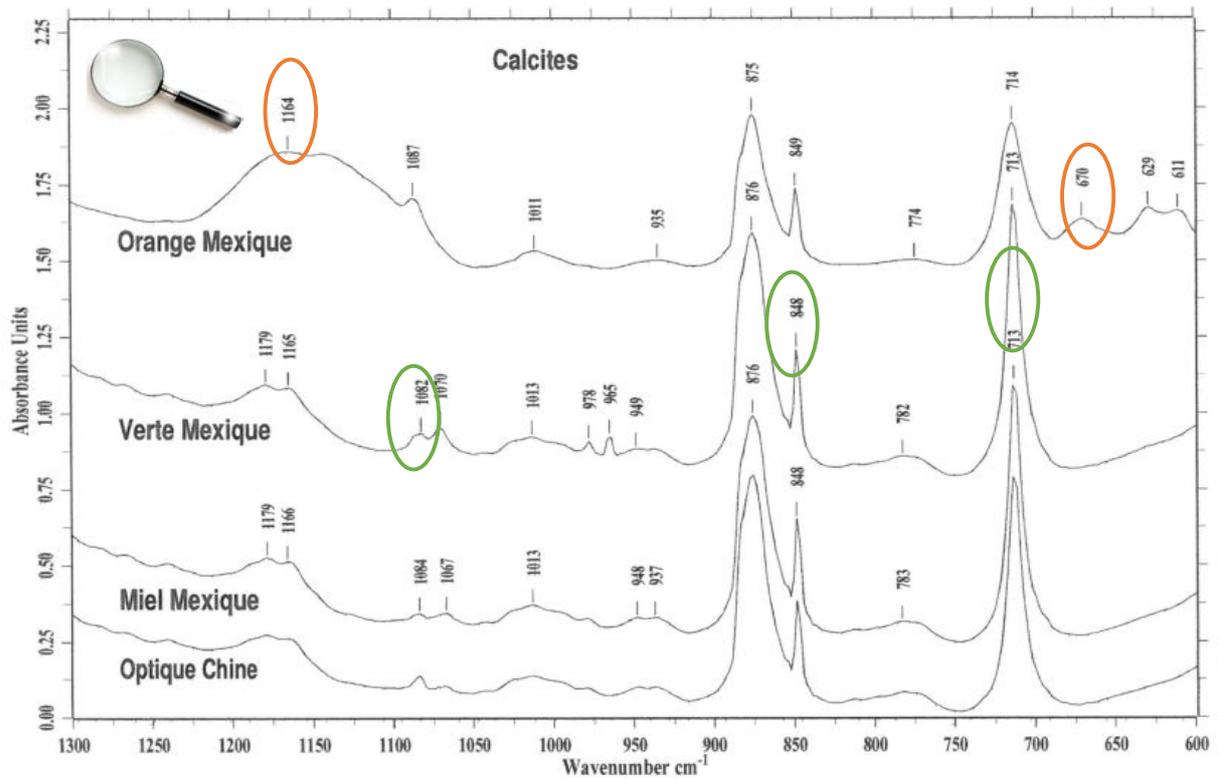
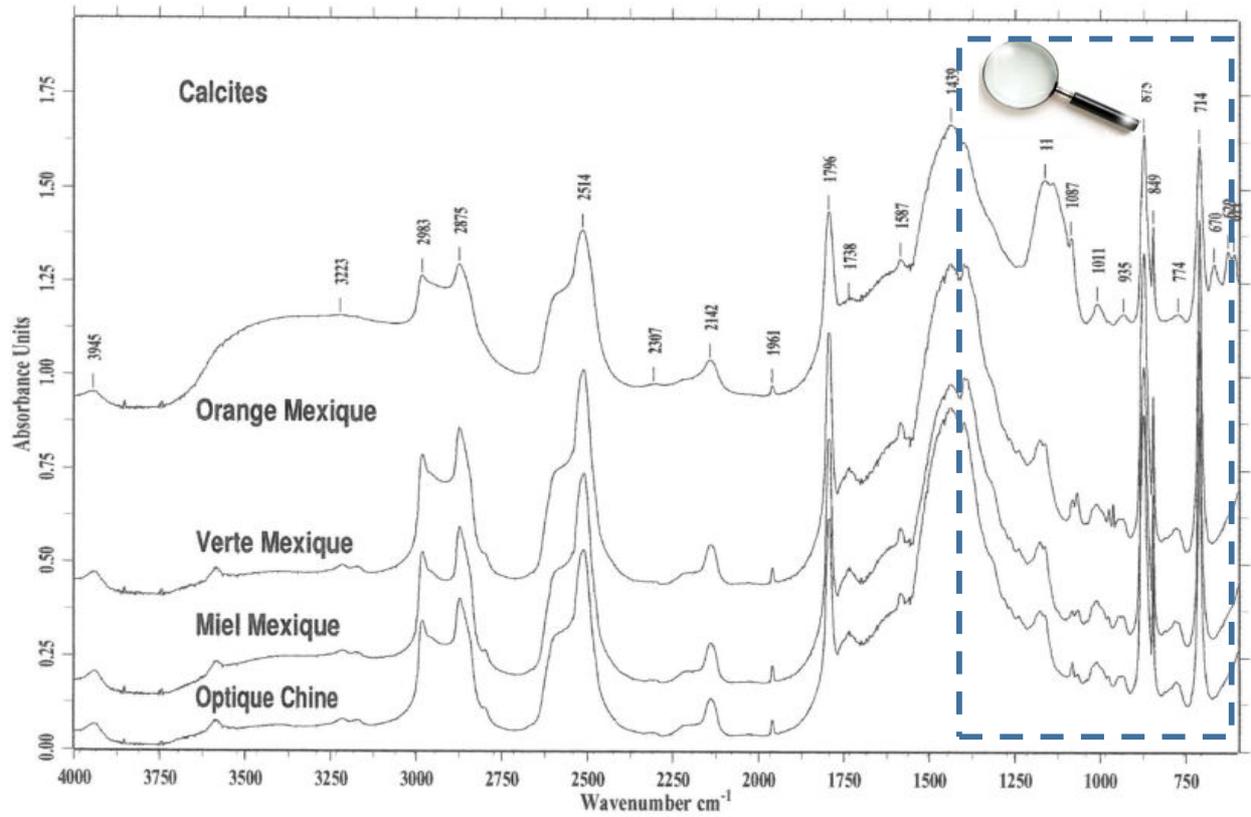
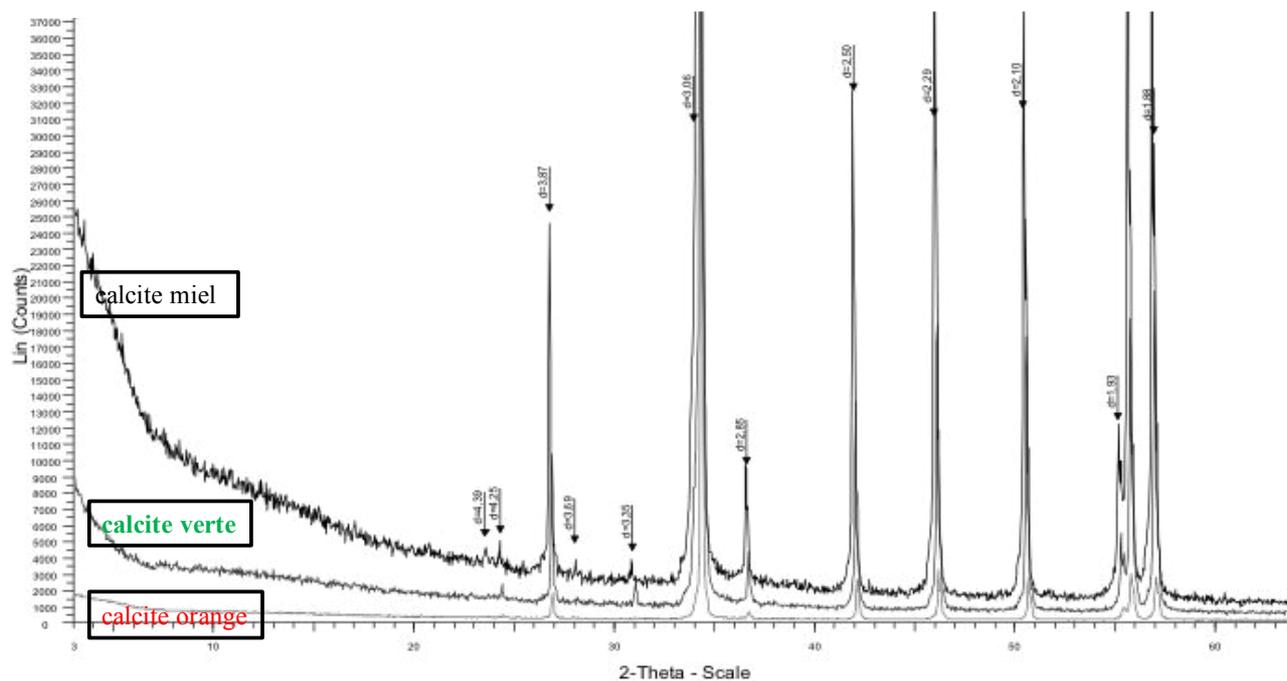


Figure 27. Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse des différentes calcites utilisées.

Ces bandes de vibration témoignent de la présence des impuretés du quartz et d'ions sulfates dans les calcites. Les résultats obtenus par DRX ont confirmé la présence du quartz (Figure 28).



calcite optique Chine

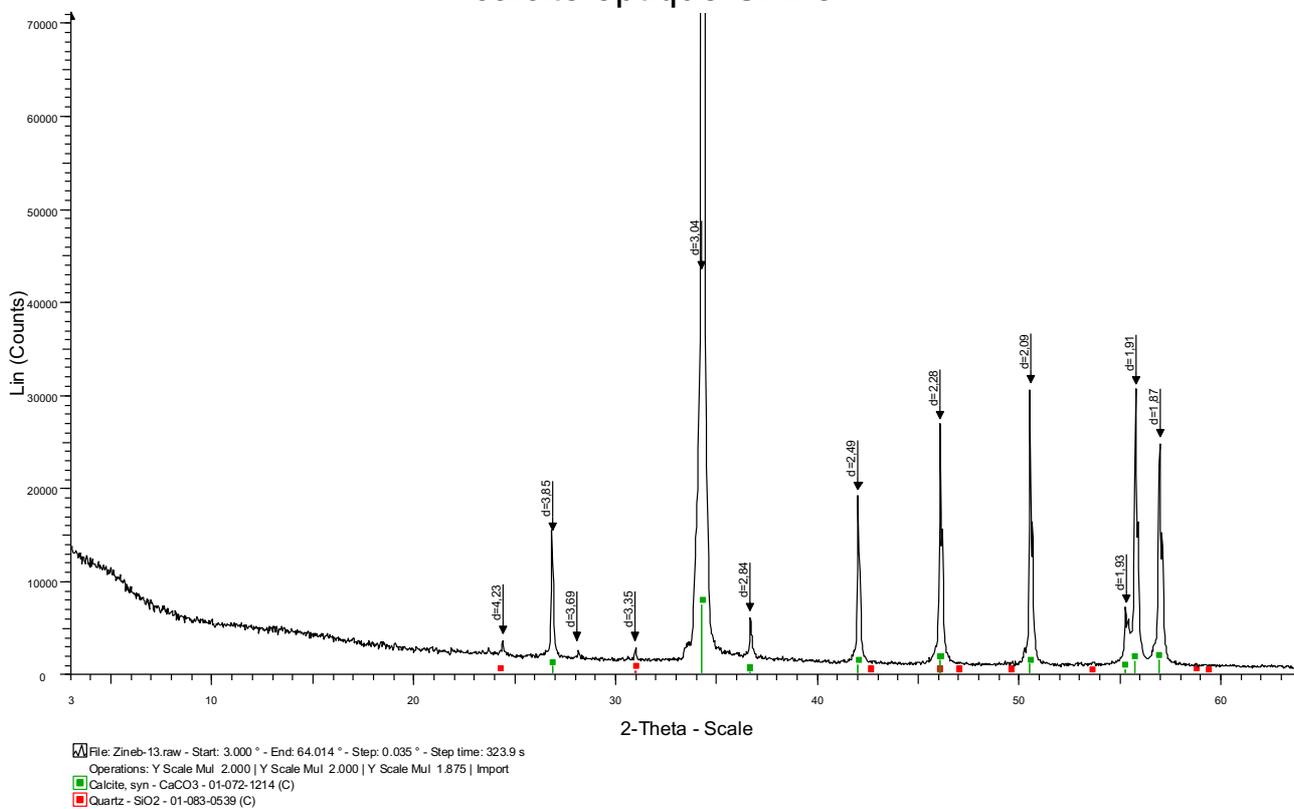


Figure 28. Spectres DRX des quatre calcites utilisées.

En ce qui concerne l'apatite de Madagascar, le spectre infrarouge montre des bandes de vibrations à 964, entre 400-500 cm^{-1} , entre 1000-1300 cm^{-1} , et entre 500-600 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes ν_1 , ν_2 ν_3 et ν_4 des groupements PO_4 . La largeur de ces bandes et la présence des bandes de vibrations des ions CO_3 entre 1450 et 1550 cm^{-1} reflète la mauvaise cristallinité de ce composé.

La mauvaise résolution des bandes d'adsorption du groupement PO_4 a été attribuée à la déformation cristalline due à la substitution des ions CO_3^{2-} . Les bandes ν_2 à 866 cm^{-1} et ν_3 à 1425 et 1454 cm^{-1} sont d'ailleurs attribuables aux vibrations des ions CO_3^{2-} substituant les groupements PO_4^{3-} (Figure 29).

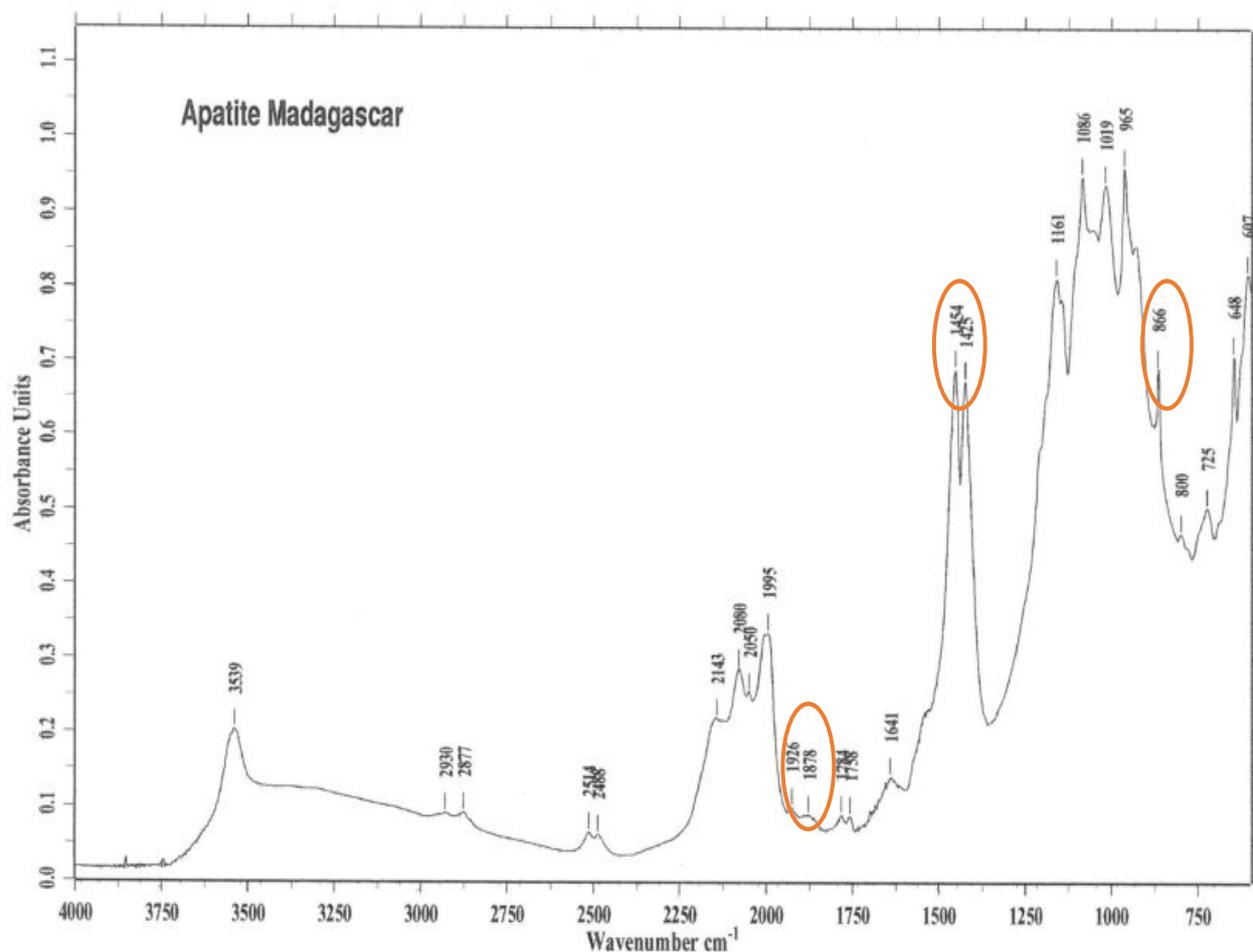


Figure 29. Spectre infrarouge de l'apatite de Madagascar.

On peut toutefois souligner, comme le suggère les résultats de reconstitution minéralogiques obtenus par l'ICP-OES, l'apatite de Madagascar est une fluoroapatite. Le spectre de DRX a confirmé cette hypothèse montrant aussi la présence de quartz (Figure 30).

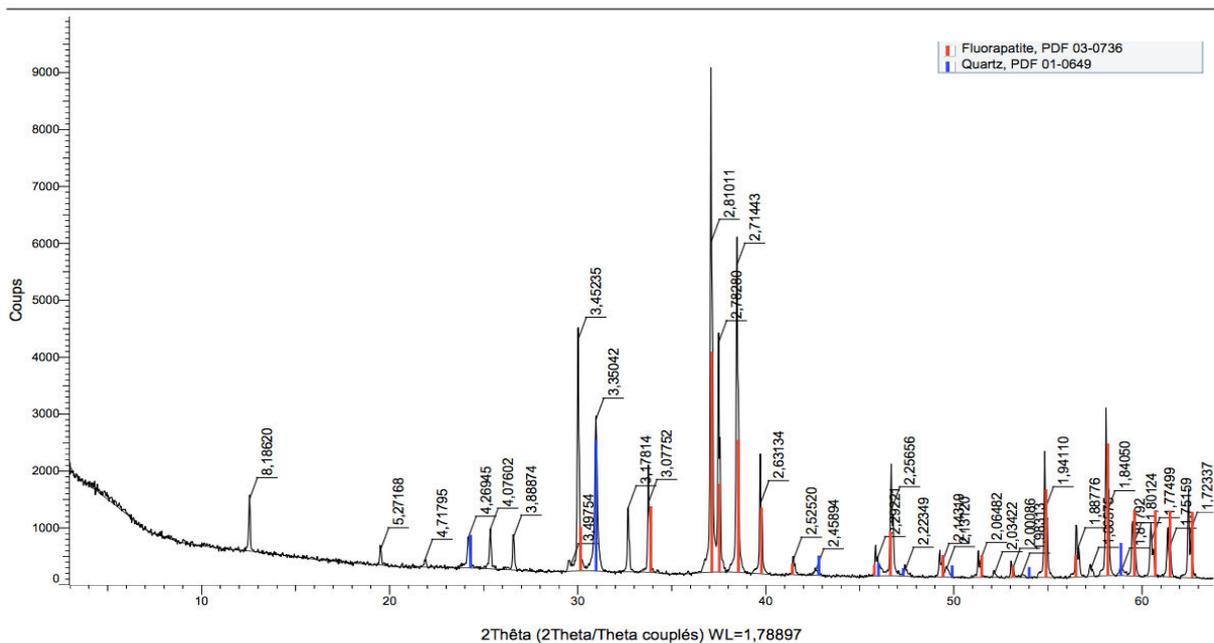


Figure 30. Spectre DRX d'apatite de Madagascar (les traits verticaux bleus et rouges sont caractéristiques du quartz et du fluorapatite respectivement).

IV.2 Caractérisation par XPS

Les analyses XPS ont été effectuées sur les quatre calcites et l'apatite (taille -106+38 μm) pour identifier et quantifier les espèces présentes à la surface. Les spectres des différents éléments détectés par l'analyse XPS sont représentés ci-dessous.

Les spectres XPS, les balayages large et balayage haute résolution de Ca (2p), C (1s), O (1s) de quatre calcites et de deux apatites ont été mesurés. Les proportions de toutes les espèces détectées à la surface et les rapports atomiques Ca / C et O / Ca pour les calcites et Ca/P et O/Ca pour les apatites sont présentés dans les Tableau 14.

Les trois éléments constituant CaCO_3 , à savoir, Ca, C et O, ont été observés. Pour la calcite optique, orange, 0,75% de bore et pour la calcite verte 0,41% de soufre sont présents comme impuretés à la surface. Les résultats de XPS pour les deux apatites sont aussi présentés dans le Tableau 14. Les impuretés de carbonate (14%), soufre (0,6%) et silicium (2,5-2,9%) sont présents à la surface des apatites. La proportion d'hydrocarbure dans le spectre C1s a été soustraite et les proportions de toutes les espèces ont été recalculées afin d'obtenir une proportion totale de 100%.

Tableau 13. Analyse XPS des minéraux de calcium étudiés : Concentration atomique

Concentration atomique ajustée. (%)				
Élément	Calcite optique	Calcite orange	Calcite miel	Calcite verte
O 1s	46,74	47,57	49,44	48,53
Ca 2p	14,01	13,64	14,71	14,12
C 1s	38,50	38,38	35,85	36,18
S 2p	0	0,41	0	0
B 1s	0,75	0	0	1,16
Total	100	100	100	100

Élément	Concentration atomique ajustée. (%)	
	Apatite de Madagascar	Apatite de Brésil
F 1s	2,65	2,23
O 1s	45,12	46,61
Ca 2p	14,16	13,91
C 1s	27,31	25,79
P 2p	7,7	7,91
Si 2p	2,43	2,94
S 2p	0,65	0,61
Total	100	100

Tableau 14. Analyse XPS des minéraux du calcium étudié : rapport O/Ca, O/C, C a/C et Ca/P.

Élément	Calcite optique	Calcite orange	Calcite verte	Calcite miel
O/C	1,21	1,24	1,34	1,38
Ca/C	0,36	0,36	0,39	0,41

Élément	Apatite de Madagascar	Apatite de Brésil
Ca/P	1,84	1,76
O/Ca	3,19	3,35

Les compositions élémentaires de la surface, les rapports atomiques Ca / C et Ca / O des quatre calcites sont résumées dans le Tableau 14 . Toutes les poudres ont des niveaux relativement élevés de carbone organique dû à la contamination à la surface en contact avec l'air (pic à 284,6 eV). En effet, les surfaces de carbonate de calcium ont une énergie de surface élevée. Si nous utilisons les valeurs de % C directement à partir des compositions élémentaires obtenus par XPS, il y'aura donc une erreur de rapports atomiques (surface) Ca / C et Ca / O car cette contamination de carbone organique est différente selon le minérale. Pour corriger cette erreur, nous avons ajusté les valeurs % C obtenues à l'aide de la relation : % C ajusté = % C. (C (1s) carbonate / C (1s)) où %C est le pourcentage atomique total de carbone, tel que mesuré dans les spectres XPS à large bande (Figure 31) et C (1s) carbonate est le pourcentage atomique pour le carbonate à 288,8 eV.

La Figure 31 montre les spectres XPS à haute résolution des niveaux Ca 2p de quatre calcites. Deux pics ont été observés, identifiés comme Ca2p_{3/2} et Ca2p_{1/2}, dans l'ordre croissant des énergies de liaison BE (*Binding Energy* en eV). L'énergie de liaison (BE) de la position de base Ca2p_{3/2} des calcites miel, verte, optique et orange apparaît à 346,5, 346,5, 346 et 346,5 eV respectivement, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour ces composés (Wagner, 1990) . Cependant, les déplacements chimiques entre le niveau de base Ca2p_{3/2} et le niveau de base Ca2p_{1/2} de quatre calcites sont tous autour de 3,5 eV et l'intensité du premier pic est double de celle du deuxième pic, ce qui est caractéristique pour le spectre XPS du calcium (Wagner, 1990).

Le spectre O1s (Figure 32) peut être séparé en 3 pics suivant les énergies de liaison, qui correspondent à différents types de liaison. L'énergie 531,2 eV correspond à l'hydroxyle OH, celle à 532,1 eV est attribuée au carbonyle, carbonate et phosphate et celle à 533,3 eV est attribué à la molécule d'eau (H₂O) adsorbée. Le spectre S2p est identifié à 168,6 eV pour la calcite orange et à 192,32 eV pour la calcite verte. Le spectre du B1s pour la calcite optique est identifié à 192,3 eV. Le spectre du Si2p est identifié à 102,9 eV (Wagner, 1990). La présence de bore dans les calcites optique et verte, de soufre dans la calcite orange et les deux apatites et de silicium dans les deux apatites est liée à la présence des impuretés à la surface de ces minéraux. Il existe une corrélation entre les résultats obtenus par XPS et ceux obtenus par infrarouge, XPS et DRX. En effet, le silicium présent dans l'apatite correspond au quartz identifié par DRX, le soufre présent dans la calcite orange peut être attribué au soufre de silicium identifié par infrarouge ; quant au bore, il peut être dû à une contamination lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS car il n'a pas été détecté par ICP (Tableau 7).

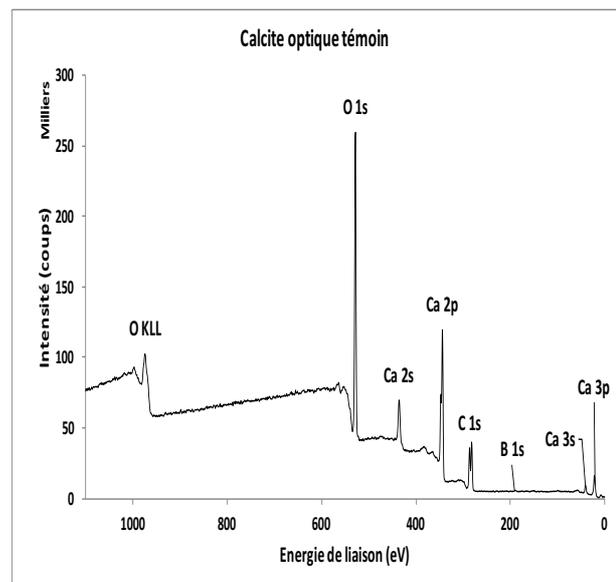
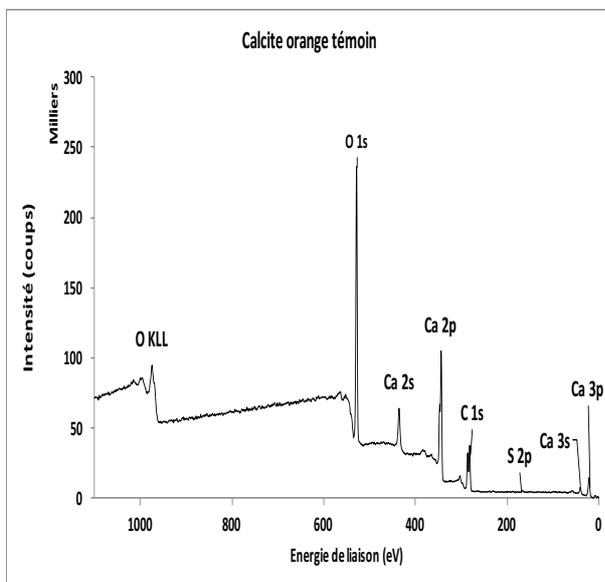
Le spectre C1s peut être séparé en trois pics : à 284,6 eV attribué aux carbones organiques (C-C, H), à 286,1 eV attribué au carbonyle (C=O) et à 288,8 eV attribué aux carboxyles (O-C=O) et carbonates (-CO₃²⁻) (Wagner, 1990). Selon Shaltout et al., (2012), le pic à 284,6 eV correspond aux carbones organiques dus à la contamination de la surface en contact avec l'air. Le carbonate peut aussi provenir de l'adsorption du dioxyde de carbone (Smart et al., 1973). Ainsi, le spectre du Ca2p, montre deux pics identifiés comme Ca2p_{3/2} à 347,5 eV et un deuxième Ca2p_{1/2} à 350,9 eV. Ces deux pics sont attribués aux atomes de calcium des phosphates.

Le spectre F1s montre un seul pic qui apparaît à 684,3 eV. Ce spectre détermine le fluor contenu dans la fluoroapatite. Alors que, le spectre Si2p quant à lui détermine la présence de SiO₂ avec une énergie de liaison de 102,9 qui est liée à une contamination par des minéraux silicatés. Le spectre P2p ne présente qu'un seul pic à 133,2 eV attribué au phosphate (Wagner, 1990).

Tous les minéraux ont des niveaux relativement élevés de carbone (C1s). Comme la proportion des carbones organiques dus à la contamination (%C1s_(C-C ; C-O)) est différente à la surface des minéraux et que l'on est seulement intéressé aux carbonates qui composent la calcite ou qui sont présent dans les apatites en substitution du phosphate ou du fluor (aussi pour le calcul de Ca/C et O/C), la proportion de carbone C1s a été remplacée par la proportion de carbonate (%C1s_(O-C=O ; CO₃)) grâce à la relation :

$$\%CO_3 = \% C \cdot (\%C1s_{(O-C=O ; CO_3)}) / C1s$$

Où % C est le pourcentage atomique total de carbone et %C1s est le pourcentage atomique ajusté total dans de carbone dans le Tableau 13 qui est obtenu après ajustement du carbone pour que le pourcentage total de toutes les espèces soit égal à 100, le Tableau 14 contient aussi les rapports Ca/ C et O/ C pour les calcites et Ca /P et O/ Ca pour les apatites.



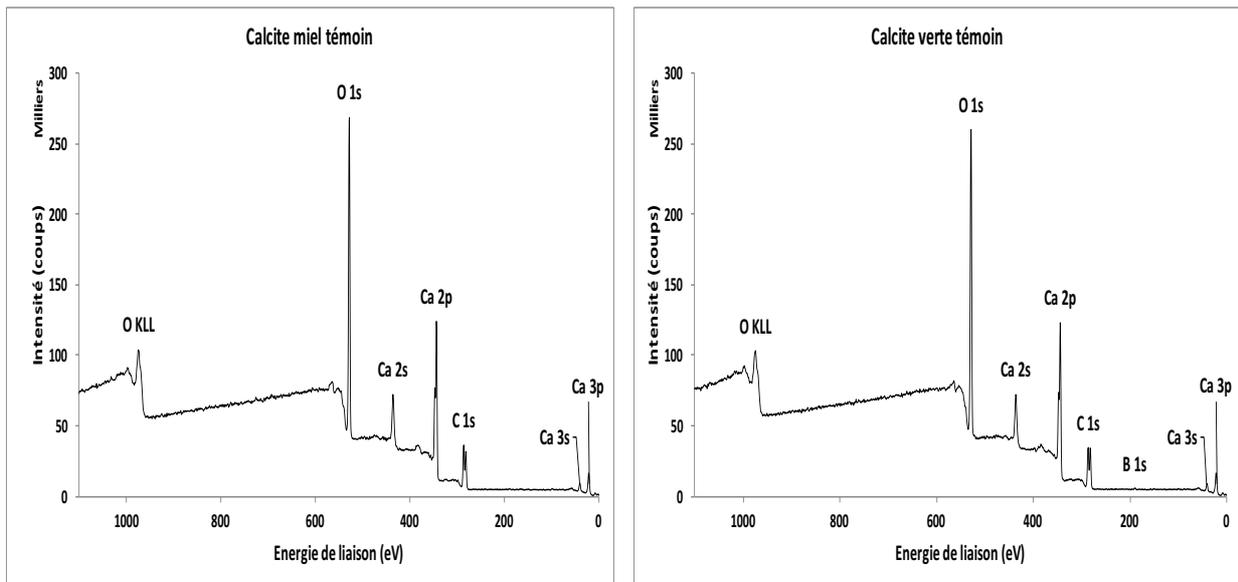
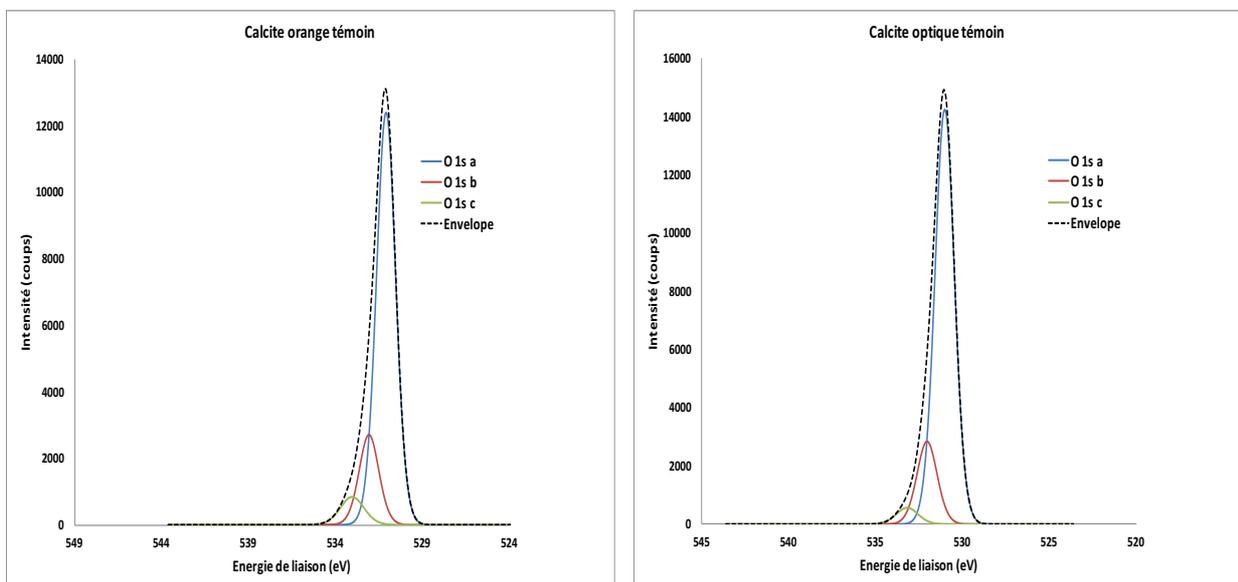


Figure 31. Spectres XPS des quatre calcites en fonction de l'énergie de liaison (eV).

Les spectres XPS O (1s) (Figure 32) et des rapports Ca / P et O / Ca ont été appliquées avec succès pour distinguer les deux apatites qui ont chacune une formule chimique différente. Ainsi, ils sont relativement plus faciles d'être discriminé par XPS. D'autre part, les quatre formes des calcites $CaCO_3$ qui partagent la même formule chimique, sont beaucoup plus difficiles à distinguer. L'arrangement atomique est également différent sur chaque surface de $CaCO_3$ polymorphes, ce qui peut conduire à des différences d'environnement chimiques. Cela nous permet de distinguer les quatre calcites $CaCO_3$ les unes des autres par XPS.



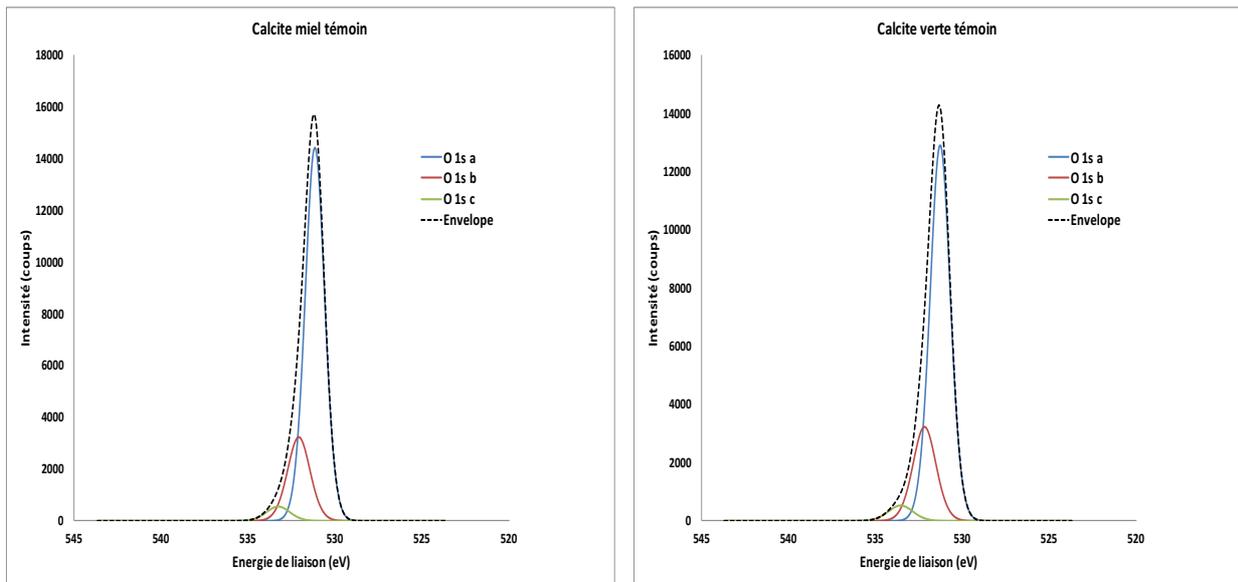
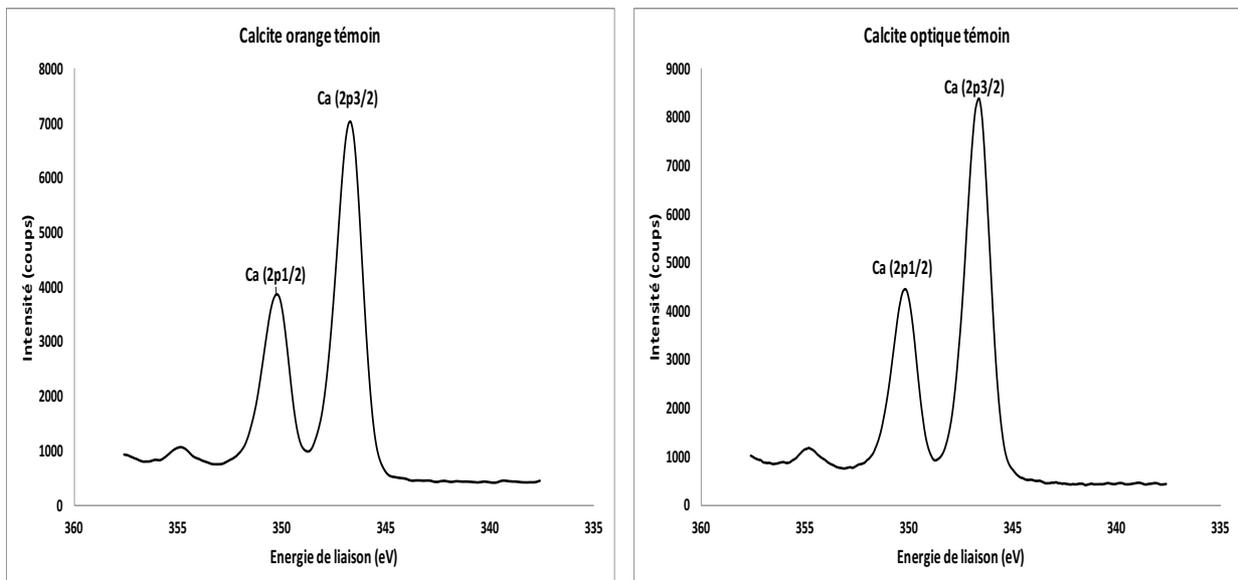


Figure 32. Spectres O 1s des calcites.

Pour les calcites les rapports Ca / CO_3 sont à peu près semblables et varient de 0,36 à 0,41, ce qui est inférieures à la proportion théorique de 1 (Tableau 14). Ceci signifie que les calcites ont une stœchiométrie de surface différentes de leur composition cristalline et sont déficientes en calcium qui pourrait être attribué à l'adsorption du dioxyde de carbone à la surface (Smart et al., 1973). Ceci suggère en outre que l'agencement atomique est différent dans la région proche de la surface. La calcite a un niveau d'énergie de liaison de $Ca 2p_{3/2}$ faible (Figure 33), ceci pourrait être lié au fait que six atomes d'oxygène entourent un atome de calcium dans un réseau de calcite.



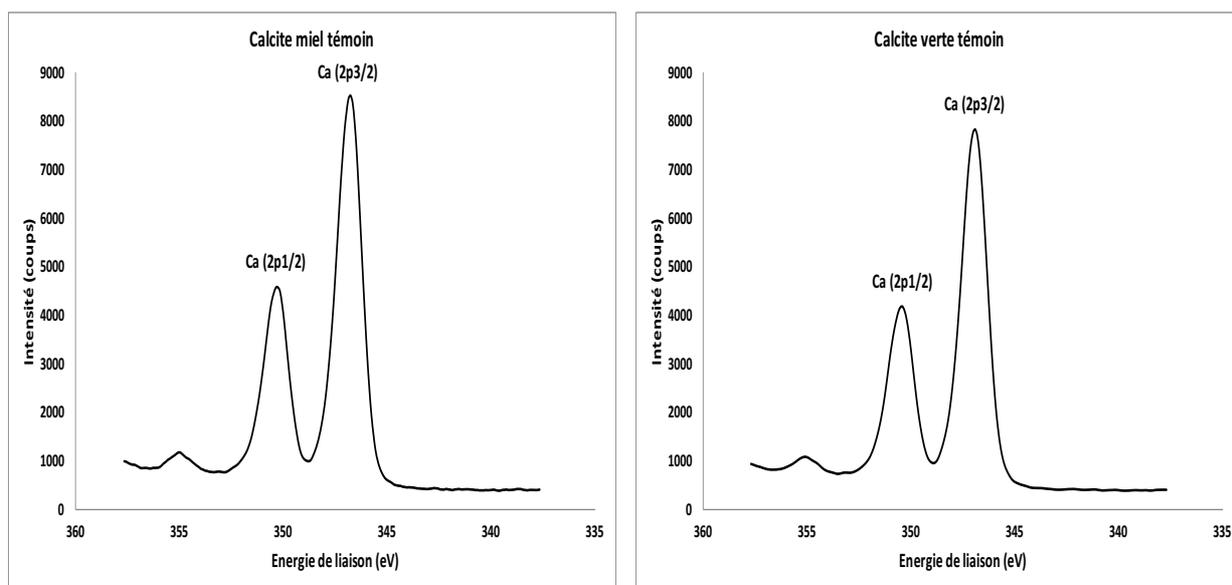


Figure 33. Spectres Ca 2p des calcites

Le rapport Ca/P pour les apatites est de 1,8 comparé à la stœchiométrie théorique $Ca/P=1,67$ (Tableau 14). Le rapport Ca/F est de 5,3 pour l'apatite de Madagascar et de 6,2 pour l'apatite de Brésil comparés à la stœchiométrie théorique $Ca/F=5$. Ces rapports indiquent une légère déficience en phosphate et fluor par rapport au calcium, ce qui pourrait être dus à la substitution du phosphate et fluor par du carbonate comme c'est le cas dans l'apatite carbonée (Hsu et al., 1994; Baig et al., 1996; Chhetry et al., 1999). Les impuretés détectées par ICP-OES (Tableau 7 chapitre 2), comme le magnésium et l'aluminium, ne sont présentes à la surface à part le silicium et donc ne devraient pas affecter les propriétés de surface comme le zêta potentiel ou l'adsorption de réactifs sauf si ces impuretés migrent à la surface lorsque les échantillons sont en contact avec l'eau (les échantillons analysés en XPS sont secs). La proportion de silicium à la surface de deux apatites est non négligeable et confirme la proportion de silicate dans le Tableau 13. Le bore et le soufre à la surface sont en faible proportions et n'ont pas été détectées par l'ICP-OES, il est donc possible qu'ils proviennent d'une contamination durant la préparation des échantillons ou l'analyse XPS.

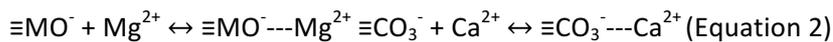
Les différences dans l'énergie de liaison des éléments dans différents états d'oxydation (environnements chimique) sont également connues comme un changement chimique. Les rapports Ca/P et O/Ca ont été appliquées avec succès pour distinguer les deux phosphates. Les deux apatites ont chacune une formule chimique différente. Ainsi, ils sont relativement plus faciles d'être discriminé par XPS. D'un autre côté, les quatre calcites qui partagent la même formule chimique, sont beaucoup plus difficiles à distinguer. L'arrangement atomique est également différent sur chaque surface de calcite, ce qui peut conduire à des différences d'environnement chimiques.

IV.3 ETUDE DES PROPRIETES ELECTROKINETIQUES DE L'INTERFACE MINERAL-SOLUTION AQUEUSE

IV.3.1. La charge de surface minérale

La charge de surface d'un minéral tel que les silicates ou les carbonates apparaît en suspension aqueuse à partir de trois phénomènes :

- Les réactions chimiques à la surface des minéraux: la plupart des solides possèdent des groupements fonctionnels tels que $\equiv\text{MOH}$ (M est un ion métallique comme le calcium ou magnésium et $\equiv\text{M}$ indique que l'ion M est attaché au minéral) et $\equiv\text{CO}_3\text{H}$. La charge de surface va dépendre du degré d'ionisation de ces groupements qui, par des réactions acide-base, vont évoluer vers des formes porteuses d'une charge électrostatique positive, négative ou nulle suivant la nature du minéral et les caractéristiques de la solution en contact (pH, force ionique...) (Equation 1). Par ailleurs, des anions ou des cations, impuretés ou espèces volontairement ajoutées, peuvent se complexer en surface et modifier la charge « intrinsèque » du minéral (Equation 2) ;



- La présence des substitutions élémentaires d'ions dans le réseau cristallin : par exemple dans les argiles si un atome de Si^{4+} est remplacé au centre de la structure tétraédrique par un ion Al^{3+} alors une charge négative apparaît car Al possède un électron de valence de moins que le Si (Equation 3) ;



- La non stœchiométrie des faces résultant d'effets de mobilité différentielle ;
- L'adsorption des surfactants tels que l'acide oléique (RCOOH) : ceci va se manifester par la formation des liaisons spécifiques appelées liaisons chimiques ou bien des liaisons électrostatiques (Equation 4) ;



- La rupture des liaisons de surface durant, par exemple, la dissolution du minéral (Equation 5).



IV.3.2. Etude du potentiel zêta

IV.3.2.1. La double couche électrique

Plusieurs auteurs tels que Helmholtz (1879), Perrin (1904), Gouy (1910), Chapman (1913), Stern (1924) et Grahame (1947) ont développé des modèles de la double couche électrique.

La représentation la plus simple de l'interface entre une plaque chargée dont la charge par unité de surface est donnée par $+\sigma_0$ (C/m^2), et l'électrolyte est donnée par le modèle de Helmholtz (Robins et Fillery-Travis, 1992). Ce modèle montre la distribution des ions dans l'interface et en particulier dans la région proche de la surface de la plaque (Figure 34 (a)). Ainsi, on peut s'apercevoir que les ions ayant une charge opposée (contre-ions) à celle de la plaque, subissent une attraction et se positionnent près de la surface de la plaque, formant une couche compacte appelée couche de Helmholtz.

Le potentiel électrostatique ψ décroît donc linéairement de ψ_0 à la surface de la plaque pour atteindre une certaine valeur ψ_H au niveau du plan extérieur de la couche de Helmholtz. L'inconvénient de ce modèle de type condensateur est qu'il ne prend pas en compte l'agitation thermique des ions.

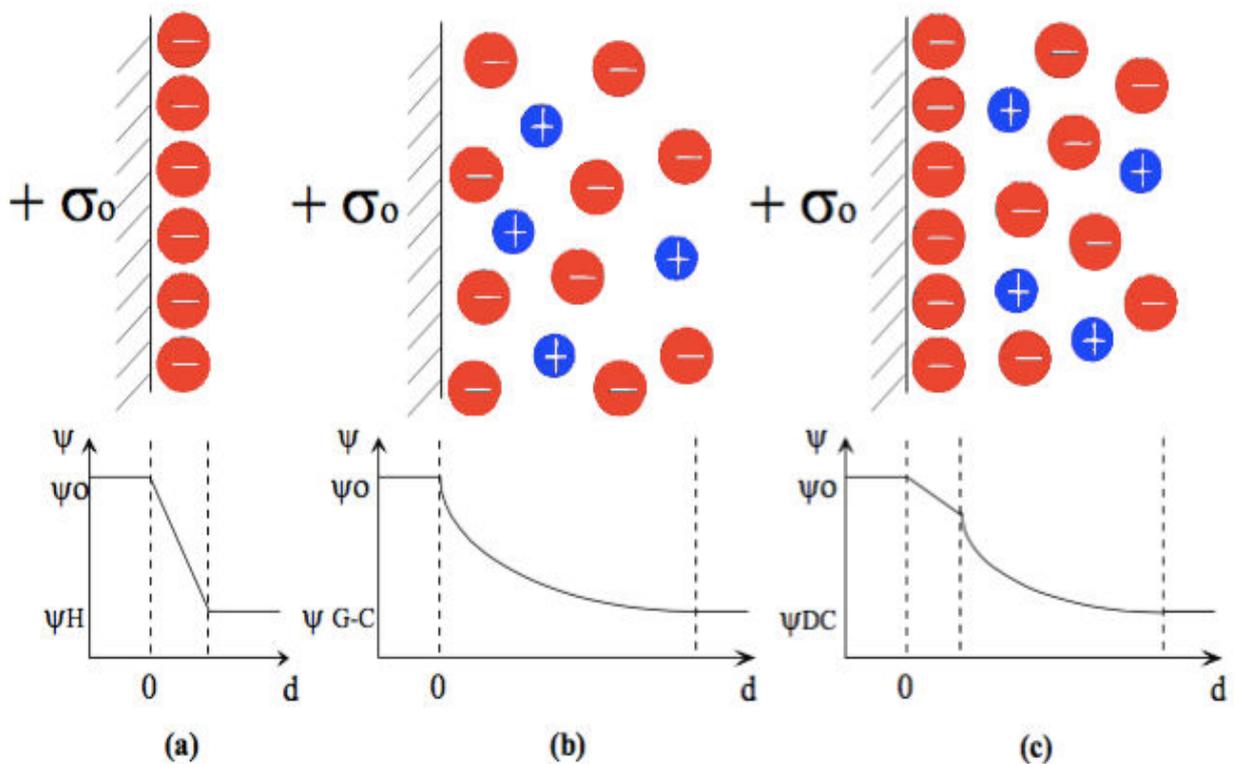


Figure 34. Différents modèles représentant la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée avec les variations du potentiel électrostatique en fonction de la distance. (a) modèle de Helmholtz, (b) modèle de Gouy-Chapman, (c) modèle de Stern (modifiée d'après P.Ney, 1973).

Le deuxième modèle élaboré par Gouy et Chapman (Hunter, 1987) est représenté en Figure 34 (b). Ce modèle prend en compte le désordre créé par l'agitation thermique sans pour autant faire attention à l'arrangement de la structure atomique de la plaque sur les ions localisés très près de la surface. Le potentiel électrostatique va donc décroître exponentiellement le long de cette couche diffuse d'ions pour atteindre une valeur ψ_{G-C} au niveau du plan extérieur de cette couche diffuse.

Enfin le troisième modèle élaboré initialement par Stern et complété ensuite par Grahame (Hunter, 1987), est représenté dans la Figure 34 (c). Ce modèle est la combinaison des deux modèles précédents. Il est constitué d'une première couche compacte appelée couche de Stern, puis d'une deuxième couche diffuse où l'on trouve les ions possédant le même signe que la plaque chargée appelé co-ions et aussi des contre-ions. Le fait que la couche de Stern est constituée des contre-ions permet aux co-ions de subir une attraction et en même temps une répulsion de la part de la plaque.

Les contre-ions vont eux aussi subir une attraction et une répulsion de la part de la plaque et de la couche de Stern respectivement. A cela il faut rajouter l'effet de l'agitation thermique, faisant que cette couche diffuse a des propriétés complexes.

Le modèle de Stern-Grahame est généralement appelé le modèle de la double couche avec une concentration en contre-ions nettement supérieure à celle des co-ions. En ce qui concerne le potentiel électrostatique, on constate une décroissance linéaire dans la couche de Stern, puis une diminution exponentielle dans la couche diffuse jusqu'à atteindre une valeur ψ_{G-C} . Le champ électrostatique continuera à décroître jusqu'à atteindre une valeur nulle dans la solution.

Enfin, à noter que dans la littérature, il existe d'autres modèles plus complexes tels ceux du modèle de la triple couche (Yates et Healy, 1975; Davis et al., 1978) ou encore des modèles à quatre couches (Charmas et al., 1995). On se limitera ici au modèle de la double couche.

Afin de bien décrire le modèle de la double couche, il est important d'établir les équations qui permettent de caractériser la distribution spatiale du potentiel électrostatique en fonction de la concentration des ions. L'équation qui permet d'établir une liaison entre les deux termes est l'équation de Poisson-Boltzmann (Hunter, 1987), définie comme :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp(-z_i e \psi / k_B T)$$

avec :

ϵ_r : la permittivité relative du milieu appelé aussi constante diélectrique ;

e : la charge élémentaire ;

n_i^0 : le nombre d'ion i par unité de volume loin de la surface chargée ;

z_i : la valence associée à l'ion i ;

k_B : Constante de Boltzmann ;

T : Température en Kelvin ;

ϵ_0 : La permittivité de l'espace libre ;

k : représente l'épaisseur de la double couche où son inverse est connu comme la longueur de Debye (K^{-1}). Il est fonction de la force ionique I .

$$k = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_v k_B T} \right)^{1/2} \text{ avec } I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

où C_i est la concentration d'ion du type i exprimé en mol/l (M)

avec $n_i^0 = C_i N_A$ où N_A est le nombre d'Avogadro

Donc la longueur de Debye κ^{-1} s'écrit sous la forme :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 N_A I} \right)^{1/2}$$

Si on définit un système de coordonnées x, y et z avec x perpendiculaire à la plaque, le potentiel électrostatique va varier seulement en x , donc le Laplacien ∇^2 s'écrit d^2/dx^2 . L'équation de Poisson-Boltzmann est une équation différentielle non linéaire. Elle n'est pas applicable sur des valeurs du potentiel électrique >50 mV puisque dans ce cas-là, l'équation prévoit des concentrations d'ions en surface extrêmement élevées.

IV.3.2.2. Aspects influençant le potentiel zêta

Il existe plusieurs éléments d'incidence directe sur les interactions électrostatiques dans la double couche :

- La force ionique : plus on augmente la force ionique (plus κ^{-1} diminue) plus les interactions électrostatiques seront écrantées et donc leurs effets en termes de portée diminueront ;
- L'hétérogénéité au niveau de la charge de surface : elle peut se présenter à l'échelle microscopique comme à l'échelle macroscopique (ex : adsorption de matière organique à la surface) ;
- La rugosité : les surfaces sont souvent rugueuses et par conséquent ces aspérités vont avoir un impact sur les interactions (Bhattacharjee et al., 1998; Shellenberger et Logan, 2002) ;
- Les déformations de surface : apparition de cet aspect lors du rapprochement de deux surfaces des matériaux ayant de faibles modules de Young (surfaces non rigides) ;
- La géométrie et la taille des particules.

Les énergies d'interaction sont exprimées en fonction du potentiel électrostatique qui demeure inaccessible expérimentalement. Pour cette raison la notion du potentiel zêta est introduite et fait l'objet de ce chapitre.

Le déplacement d'une particule chargée dans un liquide en présence de courants ou champs électriques externes crée le phénomène d'électrophorèse. La vitesse électrophorétique v_e représente la vitesse à laquelle la particule se déplace. De même le rapport de l'amplitude de cette vitesse et l'amplitude du champ électrique sont définis comme la mobilité électrophorétique notée u_e ($m^2/V \cdot s$). On parle d'électro-osmose quand c'est le fluide qui se déplace par rapport à des particules sous l'effet d'un champ électrique. L'électrophorèse et l'électro-osmose font partie des phénomènes électrocinétiques (Srdjan, 2007).

Lorsqu'une particule se déplace, elle déplace aussi sa couche de Stern et une partie de sa couche diffuse. Afin de marquer une différence en termes de vitesse de fluide entre la couche de Stern et la couche diffuse, il existe un plan appelé plan de cisaillement ou de glissement hydrodynamique. La vitesse du fluide situé entre ce plan et la surface de la particule est nulle à l'inverse de celle du fluide situé au-delà de ce plan (Srdjan, 2007).

Le potentiel zêta va donc toujours être exprimé ou associé à deux paramètres clés :

- La force ionique ;
- Le pH.

L'influence de la force ionique sur la double couche a été mentionnée précédemment. Lorsque la force ionique augmente, la longueur de Debye diminue ou, autrement dit, l'épaisseur de la double couche diminue et se trouve de plus en plus compressée à mesure que la concentration d'ions dans la solution augmente. Puisque l'épaisseur de la double couche représente la portée des forces électrostatiques, lorsque la force ionique augmente, cette portée diminue.

Le deuxième paramètre qui joue un rôle au niveau du potentiel zêta est le pH grâce à sa grande influence au niveau de la charge de surface. Une diminution du pH va entraîner une diminution des interactions électrostatiques lorsque le pH est supérieur au point isoélectrique. Parmi les ions qui déterminent le potentiel zêta, il existe :

- Les ions provenant de la dissolution du minéral (Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-}) ;
- Les ions de type H^+ et OH^- de la solution aqueuse.

Les ions H^+ et OH^- peuvent modifier l'état de surface d'un minéral par des interactions au niveau des groupements chargés par des réactions d'hydratation (Equation 1). Ces réactions vont donc jouer un rôle sur l'équilibre de dissociation des acides et des bases faibles provenant de ces réactions. En d'autres termes, plus le pH est faible plus la concentration en ions H^+ est élevée ($pH = -\log [H^+]$), et donc plus la valeur absolue de la charge globale de surface sera faible à force ionique constante.

IV.3.2.3. Définition des points isoélectriques

Le point de charge nulle appelé aussi PCN (PZC pour 'point of zero charge') est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité (Pechenyuk, 1999). Dans le cas où

aucune sorption spécifique ne se produit, le PCN correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique nette s'annule (Parks, 1965).

En d'autres termes, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont adsorbées en quantité égale (ou la concentration de surface de toutes les espèces positives est égale à celle de toutes les espèces négatives, $\Sigma[-M_iO^-] = \Sigma[-M_iOH_2^+]$). Toutefois, si le PCN est très élevé ou très faible, la charge de surface est donc respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

Le point isoélectrique appelé aussi PIE (IEP pour 'isoelectric point') correspond au pH où le potentiel zêta est nul. Il est déterminé généralement par des méthodes électrocinétiques (potentiel zêta, électrophorèse) à la différence du point de charge nulle que l'on obtient le plus souvent par des méthodes de titrage.

Notons que pour une surface idéale (plane, non soluble) s'il n'existe pas des charges au plan interne d'Helmholtz et que le plan de cisaillement est confondu avec ce dernier et que la charge de surface est nulle $\sigma_0 = -\sigma_d$. Par conséquent, le point isoélectrique (PIE) est égal au point de charge nulle (PCN).

Toutefois, l'observation d'une différence entre le PIE et le PCN est en fait un bon moyen pour mettre en évidence la sorption spécifique et de bien détecter les impuretés de type anionique ou cationique se trouvant à la surface (provenant de la substitution d'ions de charges différentes (Equation 3) ou de l'adsorption d'espèces chargées de la solution (Equations 2 et 4) qui se traduira soit par une diminution soit par une augmentation du point isoélectrique (PIE) par rapport au PCN.

Plusieurs études ont montré que le PIE d'un minéral devenait plus acide après l'adsorption à sa surface d'une espèce chargée négativement ou plus basique après l'adsorption d'une espèce chargée positivement, comme avec un surfactant ou polymère (Mao et al., 1999; Foundas et al., 2015 (a) et (b)).

Un troisième point peut être déterminé par des titrages potentiométriques, il s'agit du point sans effet de sel ou « *point of zero salt effect* » (PZSE). Selon la théorie, l'ensemble des courbes de charges obtenues pour différentes forces ioniques se coupent en un point commun qui correspond au PZSE ou CIP, 'commun intersection point' dans la littérature (Lyklema, 2000; Keizer et al., 1990).

En principe le PZSE correspond au PCN dans les titrages potentiométriques. En effet, au point de charge nulle, la quantité de groupements positifs est égale à celle de groupements négatifs, par conséquent la surface est globalement neutre. Néanmoins, un changement de force ionique ou, en d'autres termes, un changement de concentration de l'électrolyte doit laisser la charge de surface invariante pour le pH de PZSE. Il en est autrement pour les autres pH puisque dans ce cas la charge de surface se trouve écrantée plus ou moins fortement par les contre-ions de l'électrolyte et donc la charge de surface qu'on mesure sera modifiée (Sadek et al., 1970).

Quant aux mesures du potentiel zêta, un point commun d'intersection (CIP ou PZSE) des courbes de potentiel zêta en fonction du pH, autre que le PIE, a été rapporté dans plusieurs études sur l'adsorption de polymères

chargés sur le talc en fonction de la concentration de ces polymères (Mao et al., 1999; Foundas et al., 2015 (a)). Ce PZSE a été trouvé à des potentiels zêtas négatifs pour l'adsorption de polymères chargés négativement et à des potentiels zêtas positifs pour l'adsorption de polymères chargés positivement. L'explication donnée dans ces études pour l'observation d'un PZSE est l'association de deux effets qui sont proportionnels à la concentration de polymère adsorbé, mais agissent à l'opposé sur le potentiel zêta du minéral : l'un est lié à l'augmentation du potentiel zêta à cause de l'adsorption du polymère chargé négativement ou positivement et l'autre à la diminution du potentiel zêta à cause de l'épaisseur du polymère adsorbé qui éloigne le plan de cisaillement de la surface, où le potentiel zêta est mesuré (Figure 34). Pour des polymères de petites tailles ou surfactants, le deuxième effet n'est pas observé.

Plusieurs auteurs ont utilisé ce point PZSE afin de recalibrer les courbes de charge obtenus à différentes forces ioniques (Keizer et al., 1990). Ces auteurs attribuent une charge nulle pour $\text{pH}=\text{PZSE}$, alors que le calcul des courbes de charge donne une valeur non nulle pour ce pH. Pour compenser une acido-basicité initiale due à une impureté ou à une sorption comme il a été mentionné dans l'exemple du décalage des courbes pour des courbes de titrage en présence des phosphates.

Il existe plusieurs facteurs qui jouent un rôle sur le PIE et le PCN, parmi ces facteurs :

- L'acidité qui peut être liée aux caractéristiques de cation M^{2+} constituant du minéral. D'après le modèle électrostatique de Parks, (1965), le PCN pourrait être approché par une fonction linéaire décroissante du rapport charge formelle (Q_s)/rayon ionique (R_s) ;
- La structure cristalline et la morphologie des particules : les propriétés acido-basiques des surfaces varient selon la quantité et la nature des groupes hydroxylés présents sur les différentes faces cristallines des particules (Barrón et Torrent, 1996) ;
- Les traitements physico-chimiques et thermiques subis par le minéral (modification de l'état d'hydroxylation ou d'hydratation de surface). Par exemple, selon Parks, (1965) l'hydratation des surfaces de Fe_2O_3 ou Al_2O_3 provoque une augmentation du PIE de l'ordre de une à deux unités de pH. En revanche, toute déshydratation ou toute augmentation de la perfection cristalline abaisse la valeur de PIE ;
- Les paramètres thermodynamiques, comme la température (Machesky et al., 2001; Cheng, 2001).

La détermination expérimentale des valeurs des points isoélectriques (PIE) dépend fortement des conditions de préparation des échantillons, de leur pureté et des caractéristiques cristallographiques de la poudre. En effet, les écarts de PIE observés peuvent résulter des conditions de mesure comme la présence d'impuretés. Ces paramètres expliquent donc la forte dispersion des résultats rapportés dans la littérature sur le potentiel zêta et plus précisément sur le PIE (Somasundaran et Agar, 1967).

IV.3.3. Résultats et discussion

Le potentiel zêta dépend de plusieurs paramètres, mais surtout, ce potentiel est toujours exprimé ou associé à deux paramètres clés : la force ionique et le pH.

L'influence de la force ionique sur la double couche a déjà été décrite plus haut. Les variations de la force ionique se traduisent par un changement de la position du plan de cisaillement et donc de la valeur du potentiel zêta. De plus, les caractéristiques morphométriques des particules, leur rugosité et les impuretés vont aussi influencer la valeur du potentiel zêta. Par exemple, la substitution d'atomes tels que Al(III) ou Fe(III) pour Si(IV) produit une charge négative pour les argiles (Olphen, 1977).

Les mesures de potentiel zêta ont été faites à l'aide d'un Zêtamètre CAD. Pour toutes les mesures, le pH a été contrôlé par une solution HCl et NaOH (1%), tandis que trois forces ioniques d'une solution électrolyte KCl (10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M) ont été étudiées.

Plusieurs auteurs ont lié la dissolution et la cinétique de croissance des minéraux carbonatés à des calculs de la spéciation de surface. En particulier, la dépendance au pH de la cinétique de dissolution a été expliquée en termes de changements dans la spéciation de surface pour les minéraux carbonatés comme la calcite (Cappellen et al., 1993), la magnésite (Pokrovsky et al., 1999a) et la dolomite (Pokrovsky et al., 1999b).

Des études chimiques humides montrent que le point de charge nulle de la calcite varie avec l'histoire de l'échantillon et la composition de la solution. Les mesures de mobilité électrophorétique indiquent que les ions déterminant le potentiel ne sont pas H^+ et OH^- , mais plutôt Ca^{2+} et CO_3^{2-} (ou HCO_3^- ou $H_2CO_3^0$). Ce conflit apparent est résolu par une légère modification du modèle de double couche électrique (Stipp, 1999).

Tout d'abord, à titre de comparaison, la Figure 35 montre la variation du potentiel zêta de la calcite orange, la calcite optique et des apatites de Madagascar et du Brésil en fonction du temps dans une solution de KCl à 10^{-2} M pour un pH initial de 9,0. Le potentiel zêta de ces minéraux à un pH de 9,0 est négatif et le potentiel zêta de la calcite orange est supérieur en valeur absolue à celui de l'apatite du Brésil, de l'apatite de Madagascar et de la calcite optique.

Le potentiel zêta semble diminuer en amplitude au cours des 10 premières minutes de conditionnement avant de devenir constant. Somasundaran et Agar, (1967) ont aussi décrit que le potentiel zeta de leur calcite en contact avec une solution à pH 8,2-9,9 diminuait aussi durant les 100 premières heures de conditionnement. La seule différence est que leurs potentiels zêtas étaient positifs à ces pHs.

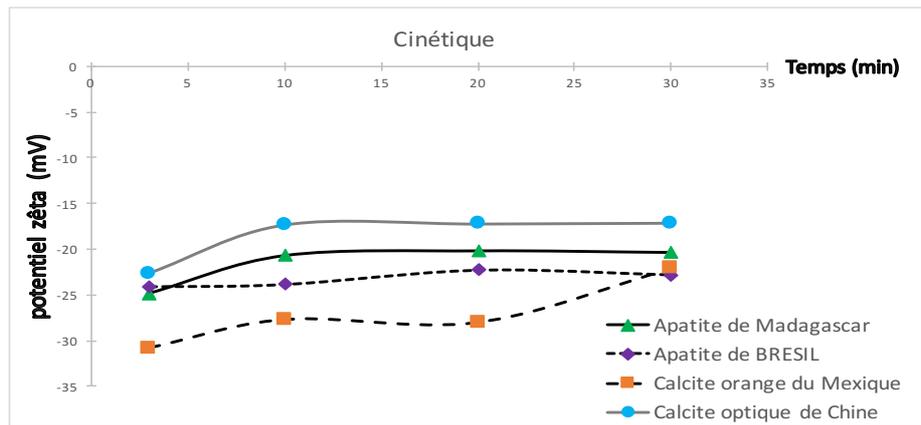


Figure 35. Variation en fonction du temps du potentiel zêta de la calcite et l'apatite dans une solution de KCl 10^{-2} M à un pH initial de 9.

D'après Pokrovsky et Schott, (2002), en fonction du pH quatre mécanismes de dissolution des minéraux calciques peuvent être observés :

- Au pH acide, leur vitesse de dissolution dépend de la concentration du site du métal (Me) doublement protonné $\equiv\text{MeOH}_2^+$;
- À un pH légèrement supérieur, la vitesse de dissolution dépend de l'hydrolyse des centres métalliques de surface et devient indépendante du pH ;
- À un pH encore plus haut, le taux de dissolution de protons promus est contrôlé par la concentration de $\equiv\text{CO}_3\text{H}^0$;
- À pH basique, la vitesse de dissolution est à nouveau indépendante du pH, car tous les groupes de surface sont entièrement protonnés.

L'étude du comportement cinétique des minéraux de calcium a été élargie dans cette thèse pour plusieurs échantillons de calcite et d'apatite d'origines différentes. Cette étude vise à savoir si la tendance de l'évolution du potentiel zêta suivrait le même modèle en dépit de l'origine différente du minéral, et de déterminer la relation entre le potentiel zêta et les propriétés texturales et la présence des impuretés dans les échantillons de calcite et d'apatite (Tableau 7).

Pour mieux comprendre la différence des PIE obtenus entre les calcites utilisées, une étude de la solubilisation a été faite. La Figure 36 montre que le pH de la solution, initialement à un pH 9, diminue très rapidement (<30 sec) lorsque l'on ajoute de la calcite ou de l'apatite puis augmente lentement avant d'atteindre une valeur constante après les 30 premières minutes de conditionnement. La diminution initiale du pH est plus forte pour la calcite optique que pour la calcite orange, l'apatite du Brésil, la calcite verte et l'apatite de Madagascar, dans cet ordre. Somasundaran et Agar, (1967) ont rapporté une augmentation similaire du pH avec le temps de conditionnement de la calcite jusqu'à ce qu'une valeur de pH à l'équilibre ait été atteinte lorsque les valeurs de pH initiales étaient acides ou neutre, tandis que le pH a diminué à une valeur du pH d'équilibre similaire lorsque

le pH initial était basique. Cette valeur de pH d'équilibre obtenue à 8,2 a été associée au point de charge nulle, PCN de la calcite.

Les mêmes auteurs ont expliqué que pour la calcite à des pH acides, le carbonate résultant de la dissolution de la calcite ou à sa surface consomme des protons ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$), ce qui entraîne une augmentation du pH, tandis qu'à des pH basiques, le calcium dissout de la calcite ou à sa surface consomme des ions hydroxydes ($\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CaOH}^+$) provoquant donc une diminution du pH. Dans toutes les suspensions, le pH a augmenté durant le temps de conditionnement de la calcite.

On peut envisager que la très rapide diminution de pH (du pH initial de 9,0) observée dans la Figure 36 (<30 sec) est due à une rapide dissolution du minéral qui entraîne la consommation d'ions hydroxydes par les ions calcium dissouts (la dissolution du calcium et du carbonate à pH 8,2-9,9 est confirmée dans l'étude de Somasundaran et Agar (1967)). Avec cette hypothèse, on peut conclure que plus de dissolution a lieu avec la calcite optique et moins de dissolution a lieu pour l'apatite de Madagascar. Comme le pH est devenu plus acide, 7.6-8.0 (au lieu de 9.0), l'ion carbonate ou phosphate, qui est aussi dissous, n'est plus stable (diagramme de stabilité des carbonates et des phosphates en fonction du pH, Figure 6) et consomme donc des protons pour former l'espèce la plus stable, HCO_3^- ou HPO_4^{2-} , ce qui peut expliquer la lente augmentation du pH observée dans la Figure 36. Ce lent changement de pH peut être dû à une lente diffusion des protons à la surface de ces minéraux (Somasundaran et Agar, 1967). Quant à la diminution du potentiel zêta observée dans la Figure 35, on peut l'associer à la dissolution du minéral et l'attribuer à l'augmentation de la force ionique de la solution à cause de la dissolution du calcium et du carbonate. La seule conclusion qui pourrait être déduite est que les potentiels zêta mesurés ne sont toujours pas en équilibre. Par conséquent, ils sont déterminés plutôt par des concentrations de Ca^{2+} et CO_3^{2-} dans la solution.

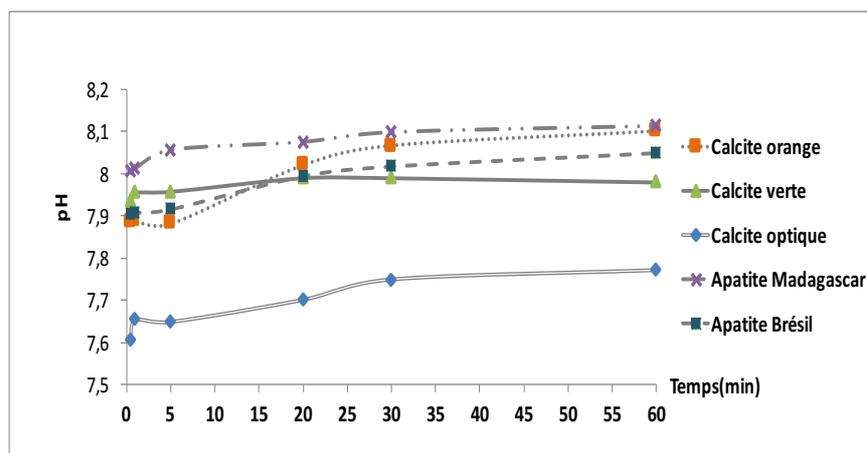


Figure 36. Variation du pH en fonction du temps des minéraux purs dans une solution KCl 10^{-2} M à un pH initial de 9.

Les analyses en ICP-OES ont permis d'estimer le pourcentage des impuretés dans les échantillons de calcite et apatite et d'évaluer les substitutions atomiques (Tableau 7, chapitre 2). Les impuretés détectées dans les échantillons sont les suivantes : Mg, Fe, Sr et Si. Les spectres infrarouges obtenus en DRIFTS, ainsi que les

diffractogrammes obtenus en DRX confirment la présence de ces impuretés. L'impureté la plus récurrente est le quartz. Dans tous les groupes d'échantillons, les quatre calcites présentent des vibrations d'absorption fondamentales caractéristiques des groupements CO_3^{2-} vers 1440 cm^{-1} (ν_3), 876 cm^{-1} (ν_2) et 713 cm^{-1} (ν_4). La calcite optique présente également une vibration à 1084 cm^{-1} qui est spécifique à l'aragonite.

La calcite orange du Mexique présente des bandes supplémentaires vers 1164 , 1143 et 669 cm^{-1} qui correspondent à la présence d'ions sulfates (SO_4^{2-}). Enfin, les deux apatites sont des carbonato-fluoro apatites. La substitution majeure de cette apatite est celle des ions phosphates PO_4^{3-} par des ions carbonates CO_3^{2-} . La présence de quartz est également détectée dans ces deux apatites.

Ces impuretés présentes dans les différents échantillons de la calcite et de l'apatite (Tableau 7, Chapitre 2) peuvent affecter le potentiel zêta de ces minéraux et leur dissolution. Il a été montré que la présence de l'ion Fe^{2+} dans la solution rend le potentiel zêta de la calcite positif (Chibowski et al., 2003), tandis que l'ion SO_4^{2-} le rend négatif. L'effet de Mg^{2+} sur le potentiel zêta est moins clair et semble pouvoir former des isomorphes. Ainsi, l'effet des ions Fe^{2+} et SO_4^{2-} sur le potentiel zêta du carbonate de calcium résulte probablement de leur adsorption spécifique sur sa surface hydrolysée, en comparant le potentiel zêta et les changements de pH respectifs.

Les sites superficiels de la calcite peuvent être assimilés à deux types de sites : $\equiv\text{CaOH}^0$ et $\equiv\text{CO}_3\text{H}^0$ qui sont produits par les réactions de protonation et d'hydratation des sites de surface de calcite en milieu aqueux, et qui contrôlent la réactivité de surface de la calcite. En effet, à un $\text{pH} < 5$, la dissolution de la calcite due à la présence d'ions H^+ en solution peut s'expliquer par la protonation des groupes de surface du carbonate permettant la formation du groupe $\equiv\text{CO}_3\text{H}^0$ tandis que, pour un $\text{pH} > 6$, l'hydratation des sites métalliques complètement hydratés ($\equiv\text{CaOH}^{2+}$) régit la dissolution de la calcite (Pokrovsky et al., 2000).

Les potentiels zêta de la calcite optique, orange, miel et verte et de l'apatite de Madagascar et du Brésil sont représentés dans la Figure 37 en fonction du pH et de la concentration en KCl. Les potentiels zêta mesurés sont dispersés pour un pH supérieur à 10. On suppose que cette dispersion est liée à la précipitation de la calcite provoquée par la diminution de la perméabilité. Les minéraux (calcite et apatite) ont un potentiel zêta négatif en absence de collecteurs, compte tenu de la prévalence des espèces chargées négativement dans la couche Stern de la double couche électrique.

Premièrement, on observe une augmentation du potentiel zêta (valeur absolue) pour des pH au-dessus du PIE qui peut être le résultat, selon Wolthers et al., (2008), de la déprotonation des sites carbonates ($\equiv\text{CO}_3\text{H}^0 + \text{OH}^- \leftrightarrow \equiv\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$) et des sites d'oxyde de calcium ($\equiv\text{CaOH}^0 + \text{OH}^- \leftrightarrow \equiv\text{CaO}^- + \text{H}_2\text{O}$) à la surface de la calcite, tandis qu'à un pH inférieur au PIE, ces sites à la surface de la calcite sont chargés positivement ($\equiv\text{CO}_3\text{H}^0 + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{CO}_3\text{H}_2^+$ et $\equiv\text{CaOH}^0 + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{CaOH}_2^+$). Pour l'apatite, en plus du site d'oxyde de calcium, il faut ajouter les sites du phosphate et du fluor avec les réactions de protonation ($\text{pH} < \text{PIE}$) et de déprotonation ($\text{pH} > \text{PIE}$) telles que : $\equiv\text{PO}_4\text{H}^0 + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{PO}_4\text{H}_2^+$ et $\equiv\text{PO}_4\text{H}^0 + \text{OH}^- \leftrightarrow \equiv\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$.

Deuxièmement, les résultats montrent que pour les apatites le PIE reste à peu près le même (considérant la reproductivité des mesures) lorsque la concentration en KCl augmente de 10^{-3} à 10^{-1} M (2,5 et 3 pour l'apatite du Brésil et de Madagascar, respectivement), mais ce n'est pas le cas pour les calcites ou le PIE augmente avec la concentration en KCl (pour des concentrations de KCL de 10^{-3} et 10^{-1} M le PIE augmente de 2,5 à 4,3 pour la calcite optique, de $\sim 1,5$ à 2,0 pour la calcite orange, de 3,0 à 3,4 pour la calcite miel, de 2,8 à 3,9 pour la calcite verte et entre 2,5 et 3,0 pour les deux apatites.

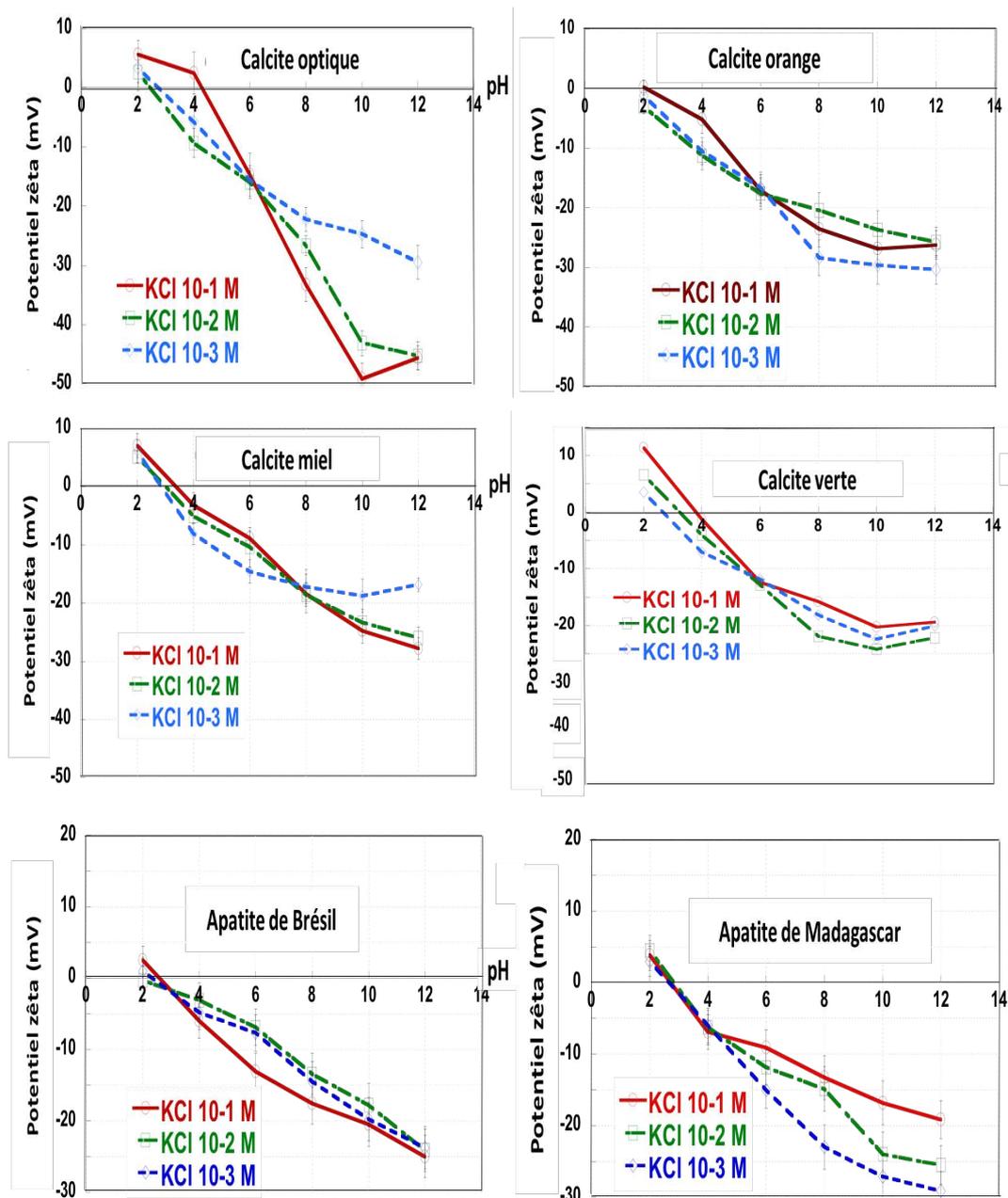


Figure 37. Potentiel zêta de calcites et d'apatites en fonction du pH et de la concentration en KCl. Les barres d'erreurs représentent l'écart type pour les mesures effectuées.

Troisièmement, le potentiel zêta ne diminue pas avec une augmentation de la concentration en KCL, sauf pour l'apatite de Madagascar qui semble se comporter comme un minéral 'idéal' au point de vue de son potentiel zêta (PIE reste le même et le potentiel zêta à de pHs>PIE diminue lorsque la concentration en sel augmente).

Quatrièmement, pour les calcites, on note la présence d'un point commun d'intersection des courbes qui se trouve à des potentiels zêta négatifs et à une valeur supérieure au PIE. Ce point commun ou point sans effet de sel (PZSE) est estimé à environ 6 pour la calcite orange, optique et verte et à 8 pour la calcite miel.

La cinquième observation est que les valeurs du PIE à de faibles concentrations en KCl sont toutes comprises entre 2 et 3, ce qui est très inférieur aux PIEs que l'on trouve dans la littérature pour la calcite (Wolthers et al., 2008) et l'apatite (Amankonah et al., 1985). La présence de silicate et du quartz dans ces minéraux et surtout à la surface de l'apatite pourrait être à l'origine d'un PIE à un pH aussi bas.

Les différentes hétérogénéités, impuretés, solubilités et cristallinités des minéraux de calcite et d'apatite pourraient bien expliquer la large gamme des valeurs de PIE observées pour ces minéraux dans la littérature et dans cette étude (Figure 38). Il est possible qu'une différence entre la dissolution du calcium et des carbonates puisse produire une surface de la calcite riche en carbonate et pauvre en calcium et donc négative. Ceci est le cas pour les sulfures métalliques, comme la chalcopryrite ou les ions du cuivre sont plus solubles que les ions sulfures et leur PIE est proche de celui du soufre natif à environ 2 (Fairthorne et al., 1997). De plus, les minéraux dans cette étude contiennent des impuretés et d'autres cations divalents et trivalents (Tableau 7 chapitre 2) qui peuvent remplacer dans le réseau les atomes composant la calcite et l'apatite et, par conséquent, modifier les différentes constantes d'équilibre de protonation et de déprotonation, ce qui peut entraîner une diminution du PIE (Parks, 1965). On sait aussi que les constantes d'équilibre de protonation et de déprotonation sont dépendantes de la force ionique (effet sur le coefficient d'activité des ions se trouvant dans la solution, qui augmente avec la concentration en sel) et ceci pourrait expliquer l'augmentation du PIE des calcites avec la concentration en KCl, surtout à 10^{-1} M.

La différence entre les valeurs de PIE et de PZSE indique la présence d'une adsorption spécifique et donc la présence d'impuretés sur les échantillons. Compte tenu du sens de variation du PIE par rapport aux PZSE, cette impureté doit être de nature anionique puisqu'on note une charge effective négative au PZC.

D'après les analyses ICP/OES réalisées sur les minéraux, nous savons que les principales impuretés en surface du solide sont des sulfates, du calcium et des carbonates. Cependant les sulfates en tant qu'espèces anioniques, sont connus pour abaisser les valeurs du PIE. Parks, (1965) mentionne entre autre les travaux de Mattson et Pugh, (1934) qui observent une variation du PIE de l'ordre de $-1,6$ unités de pH en présence d'ions SO_4 (impureté de l'ordre de 1,4%). Les carbonates contribuent également à l'abaissement des PIE et sont généralement à l'origine des variations de PZC (PZSE) les plus importantes.

L'observation d'un PZSE dans les courbes de potentiel zêta de la calcite en fonction du pH (Figure 35) implique l'existence de deux effets du KCl ayant un effet inverse sur le potentiel zêta mais d'amplitude similaire (l'un des effets est la diminution du potentiel zêta avec l'augmentation en sel). Ceci est particulièrement le cas pour le potentiel zêta de la calcite optique et de la calcite miel où les différences de potentiel zêta (~ 30 mV) entre les courbes pour des pHs > PZSE sont bien plus grandes que l'écart-type de la reproductivité des mesures ($\sim 2,5$).

Pour ces deux calcites à des pHs > PZSE, le potentiel zêta augmente (devient plus négatif) avec la concentration en KCL (de même pour le PIE). Ces résultats sur l'effet du sel sont complexes et difficiles à expliquer. En outre, il n'y a pas dans la littérature des mesures de potentiel zêta de la calcite en fonction de la concentration en sel avec lesquelles on peut comparer les résultats de la Figure 36. Il est possible qu'une augmentation en sel augmente la dissolution de la calcite ou l'adsorption/précipitation des espèces en solution.

Les calcites dans cette étude contiennent des impuretés, et d'autres cations divalents ou trivalents qui remplacent Ca dans le réseau. La distribution des sites de ces impuretés dépend de facteurs externes qui prévalent au moment de la formation, tels que la température, le pH et la composition du fluide. Toutes les interactions entre les atomes non électrostatiques sont habituellement considérées chimiques. Ce terme comprend de nombreux types d'interactions : covalente, van der Waals, hydrophobe, la liaison hydrogène, etc. Quand une impureté est intrinsèquement présente dans le système ou un dopant est ajouté, de nouvelles interactions apparaissent, parmi lesquelles les interactions chimiques qui sont les plus fortes et spécifiques. Par conséquent, elles sont responsables de la plupart des changements qui se produisent dans le système.

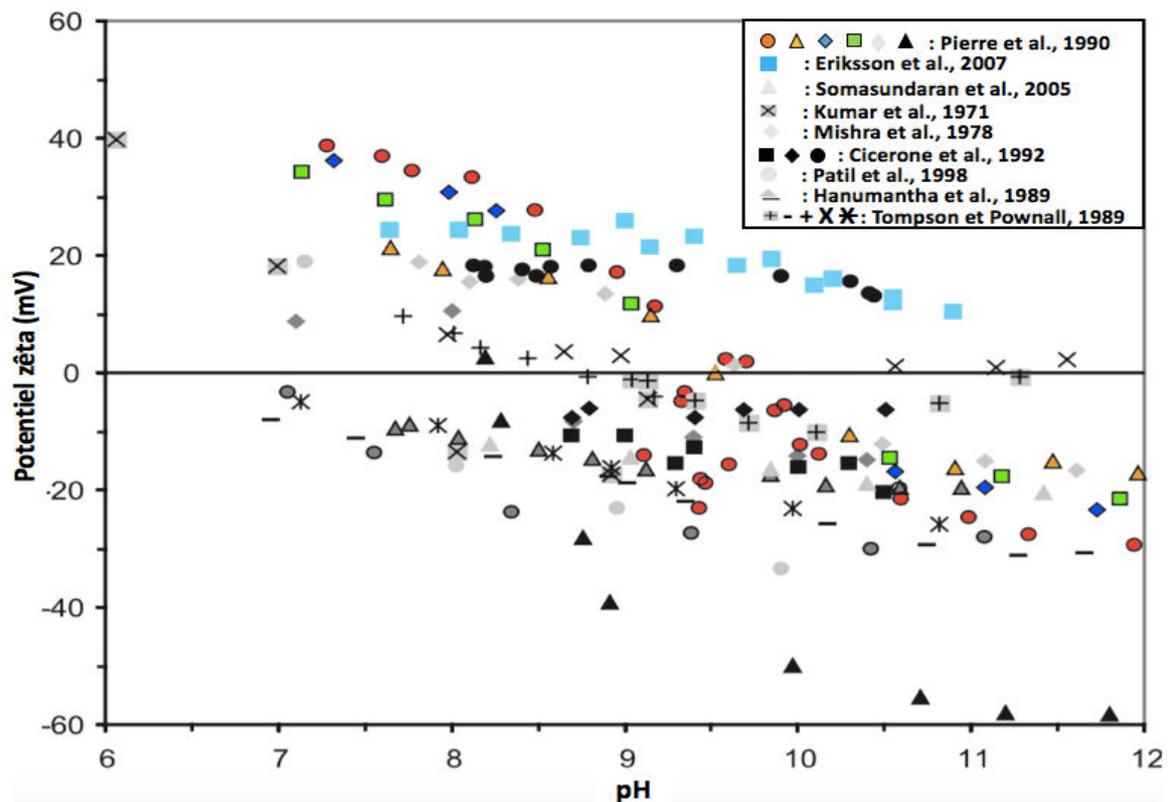


Figure 38. Potentiel zêta de la calcite selon la littérature (Wolthers et al., 2008).

En général, les propriétés interfaciales sont plus sensibles à la présence d'impuretés en raison de leur tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces présentes. En particulier, la nucléation et la croissance cristalline dépendent de la structure d'interface de phase cristal-mère. Par conséquent, ces deux processus dépendent fortement de la présence d'impuretés. Les propriétés volumiques sont également modifiées par la présence d'impuretés,

mais dans une moindre mesure que les propriétés de surface, à moins qu'une concentration élevée (quelques pour cent) de l'impureté soit ajoutée au système.

La différence entre les valeurs du point isoélectrique et celles du PZSE indique la présence d'une sorption spécifique et donc la présence d'impuretés. Compte tenu de variations du PIE par rapport au PZSE, ces variations doivent être de nature anionique puisqu'on note une charge effective négative au point de charge nulle.

IV.3.1. Conclusion

L'étude de la composition de quatre calcites et deux apatites d'origine différente par ICP-OES a montré la présence d'impureté de type et de proportion différentes dans chaque minéral. De plus, l'étude par spectroscopie infrarouge de ces minéraux a confirmé la présence de silicate dans les calcites et l'apatite, la présence du quartz et de carbonate dans les apatites qui pourraient donc être des carbonato- fluoro apatites.

L'analyse des spectres XPS de ces minéraux a aussi confirmé la présence de silicate et des carbonates à la surface de deux apatites. Le rapport des concentrations atomiques à la surface des calcites Ca/CO_3 , indique une déficience en calcium par rapport au carbonate qui pourrait être attribué à une dissolution préférentielle du calcium ou de carbonate du dioxyde de carbone à la surface. Le rapport des concentrations atomiques à la surface des apatites, Ca/P et Ca/F , indique une légère déficience en phosphate et fluor par rapport au calcium, ce qui pourrait être dû à la substitution du phosphate et le fluor par du carbonate comme c'est le cas dans le carbonato-fluoro apatite.

L'étude électrocinétique de ces minéraux en fonction du pH et de la concentration en KCl a montré que seulement l'apatite de Madagascar se comportait comme un minéral « idéal » au point de vue des courbes de potentiel zêta en fonction du pH, avec un point isoélectrique qui reste constant et le potentiel zêta qui diminue lorsque la concentration en sel augmente à des pHs supérieurs au point isoélectrique.

En ce qui concerne les calcites, un point où les courbes se coupent est observé et appelé point zéro à effet de sel (PZSE). Ce PZSE est observé à des potentiels zêta négatifs et la valeur du point isoélectrique dépendra alors de la concentration en sel. De plus, les points isoélectriques de tous les minéraux (à faible concentration de sel) sont observés à des pH entre 2 et 3, bien inférieurs à ceux rapportés dans la littérature. Ce comportement est difficile à expliquer et pourrait être dû aux impuretés présents dans les minéraux telles que les silicates (PIE est de ~ 2) à la surface des apatites, une influence de ces impuretés qui se sont substitués aux atomes dans les minéraux sur la protonation/déprotonation des espèces de surface, ou une dissolution préférentielle du calcium (qui aussi dépend de la concentration de sel), le temps de contact de l'échantillon avec la solution (qui est ici de 30 minutes mais dans certaines littératures le temps de contact peut aller jusqu'au 24h) ou le CO_2 atmosphérique qui n'a pas été contrôlé durant cette étude.

Les propriétés électrocinétiques pourraient déterminer le type de collecteur ionique choisi pour la séparation des minéraux du calcium. L'adsorption de collecteur ionique est généralement liée aux charges de la surface à l'interface minéral-solution aqueuse. Cette propriété permet donc de déterminer le type de collecteur à employer pour la flottation des minéraux mais surtout leur séparation sélective et de décider du pH optimal de séparation des minéraux étudiés. Malheureusement, cette étude a montré que les surfaces des calcites et aussi des apatites sont chargées négativement pour les pHs supérieurs à 4 ce qui rend difficile une séparation de ces minéraux par flottation avec des collecteurs cationiques (chargés positivement).

CHAPITRE 4

V. Etude de flottabilité des minéraux

Les essais de flottation des minéraux ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique de 180 ml selon le protocole expérimental reporté précédemment (Chapitre 2, section III.10). Durant cette étude, le potentiel zêta a été utilisé pour déterminer la zone de pH optimal pour réaliser une séparation entre la calcite et l'apatite grâce à la détermination des points isoélectriques (PIE) et des points communs d'intersection (PCN ou PZSE) (Figure 37, Chapitre 3).

L'utilisation des acides gras en tant que collecteurs fournit une récupération réussie de phosphate par la méthode de flottation. L'acide oléique est le collecteur le plus commun et il est traditionnellement utilisé pour les minéraux du calcium. Cependant, l'utilisation d'acide oléique peut nécessiter des températures élevées, ce qui augmente le coût de traitement. De nombreux nouveaux collecteurs ont été proposés et testés, parmi lesquels, les acides aminés ont été proposés comme collecteurs pour la flottation de l'apatite (Gordejev et Hirva, 1999). En raison de leur coût élevé et d'un processus de synthèse complexe, ces collecteurs, bien qu'ils aient contribué à une meilleure flottation des phosphates, ont une utilité limitée dans l'industrie. Les types de collecteurs anioniques les plus largement utilisés sont des acides gras à longue chaîne, principalement de l'acide oléique et l'acide linoléique. La température de fusion est un paramètre très important. Il est directement lié au nombre de carbones mais aussi, dans le cas qui nous intéresse, au nombre de doubles liaisons et de carbones. Plus il y en a, plus la température de fusion est basse et donc plus le produit est soluble pour une température fixée (Tableau 15).

Tableau 15. Comparaison des températures de fusion de quelques acides gras saturés et insaturés (Gregory, 1966).

Nom commun	Formule simplifiée	Point de fusion
Ac myristique	C14 : 0	+ 54°C
Ac. palmitique	C16 : 0	+ 63°C
Ac. stéarique	C18 : 0	+ 70°C
Ac. oléique	C18 : 1 c(n-9)	+ 13,7°C
Ac. élaidique	C18 : 1 t(n-9)	+ 46°C
Ac. linoléique	C18 : 2 c(n-6)	- 9°C
Ac. α -linoléinique	C18 : 3 c(n-3)	- 17°C
Ac. arachidonique	C20 : 4 c(n-6)	- 50°C

Les minéraux étudiés peuvent libérer des cations et anions dans la solution, et notamment des ions Ca^{2+} . Les complexes linoléate de calcium et oléate de calcium peuvent donc se former. Ces sels d'acides gras participent

à l'abstraction des collecteurs et sont très peu solubles avec des constantes de solubilité de $10 \cdot 10^{-124}$ (Perrone et al., 2002).

Ces deux acides gras (acide oléique et linoléique) saponifiés possèdent le même nombre de carbone et environ le même volume moléculaire (ce qui est important pour étudier l'adsorption à la surface des minéraux) mais le linoléate de sodium possède une deuxième liaison double cis. Il est clair que les liaisons hydrophobes ou de Van der Waals entre les chaînes aliphatiques seront plus solides dans le cas d'assemblage d'acides gras saturés que dans le cas d'un mélange acide gras saturé/ insaturé et qu'il y a un meilleur arrangement des molécules et donc plus d'adsorption dans le premier cas que dans le deuxième. Il semblerait donc, qu'avec le linoléate plus recourbé que l'oléate, la disposition des collecteurs sur la surface des minéraux se fasse de façon moins optimisée. Cette différence de solubilité joue sûrement un rôle dans la sélectivité des collecteurs. Cette double liaison supplémentaire provoque donc un repliement supplémentaire de la molécule sur elle-même.

V.1 Influence du pH sur la flottabilité des minéraux

Les acides gras sont utilisés comme collecteurs dans les procédés de flottation des minéraux de calcium semi solubles tels que la calcite et l'apatite. Pour des séparations efficaces, l'adsorption sélective des collecteurs à l'interface minérale / eau est essentielle. Le mécanisme de l'adsorption des collecteurs à base d'acides gras sur ces minéraux a été largement étudié et une analyse approfondie sur ce sujet a été publiée par .

Le pH est un paramètre essentiel gouvernant la flottation de ces minéraux, car les réactifs autant que les surfaces des minéraux peuvent voir leur spéciation différer selon le pH auquel ils sont soumis et l'adsorption des réactifs sur les groupements superficiels peut s'effectuer différemment. Comme décrit dans les chapitres précédents, selon le pH de la solution, plusieurs espèces du calcium se forment à la surface de la calcite. En effet, ont montré la formation de $\equiv\text{CaOH}_2^+$, $\equiv\text{CaCO}_3^-$, $\equiv\text{CaHCO}_3^0$ et $\equiv\text{CO}_3\text{Ca}^+$ à partir des sites d'hydratation primaires $\equiv\text{CaOH}^0$.

L'oléate de sodium est le collecteur le plus étudié dans la littérature (Hanna et Somasundaran, 1976; Marinakis et Kelsall, 1987; Finkelstein, 1989). Trois mécanismes de son adsorption en surface des minéraux calciques ont été proposés dans la littérature :

- La chimisorption qui résulte de l'interaction directe entre les molécules d'oléate et l'ions Ca^{2+} à la surface du minéral ;
- La précipitation à la surface de sorte que des ions Ca^{2+} interagissent avec les molécules d'oléate immédiatement après avoir quitté le réseau minéral, l'oléate de calcium formé précipite alors à la surface du minéral ;
- La précipitation en vrac qui suppose que l'interaction entre les ions Ca^{2+} et le collecteur a lieu dans la solution. Les colloïdes d'oléates calciques formés peuvent couvrir les particules

minérales (hétérocoagulation) selon les conditions régies par la théorie DLVO (Finkelstein, 1989; Hanna et Somasundaran, 1976).

Très peu d'études concernant la transformation des minéraux se réfèrent à l'influence de la solubilité / dissolution sur la réponse en flottation des minéraux peu solubles (Amankonah et al., 1985; Marinakis et Shergold, 1985a). De plus, Marinakis et Shergold, (1985a) ont constaté que l'addition d'oléate de sodium inhibe les dissolutions de l'apatite, de la fluorine et de la calcite, probablement en raison du recouvrement de la surface du minéral par l'oléate de calcium.

La flottation de la calcite et de l'apatite avec l'acide oléique et l'acide linoléique, sera donc influencée par un paramètre qui affecte la formation et la stabilité du précipité de surface. Le pH sera l'un de ces paramètres en raison de son effet sur la solubilité des trois minéraux et l'hydrolyse de l'anion en solution oléate.

L'effet de la concentration en collecteur (oléate et linoléate de sodium) a été tout d'abord étudié sur deux minéraux comme l'apatite et la calcite (Figure 39). Cette étude a révélé qu'avec une concentration de collecteur de 10^{-6} M, la récupération des minéraux est très faible (elle ne dépasse pas le 20%), et qu'avec des concentrations supérieures à 5.10^{-5} M de collecteur, la récupération est très forte et peut atteindre le 90%. La concentration de 10^{-5} M en collecteur est donc la concentration avec laquelle nous avons obtenu une récupération moyenne entre 50 et 70%. C'est pour cela que dans cette étude, la concentration 10^{-5} M en collecteur a été donc utilisée.

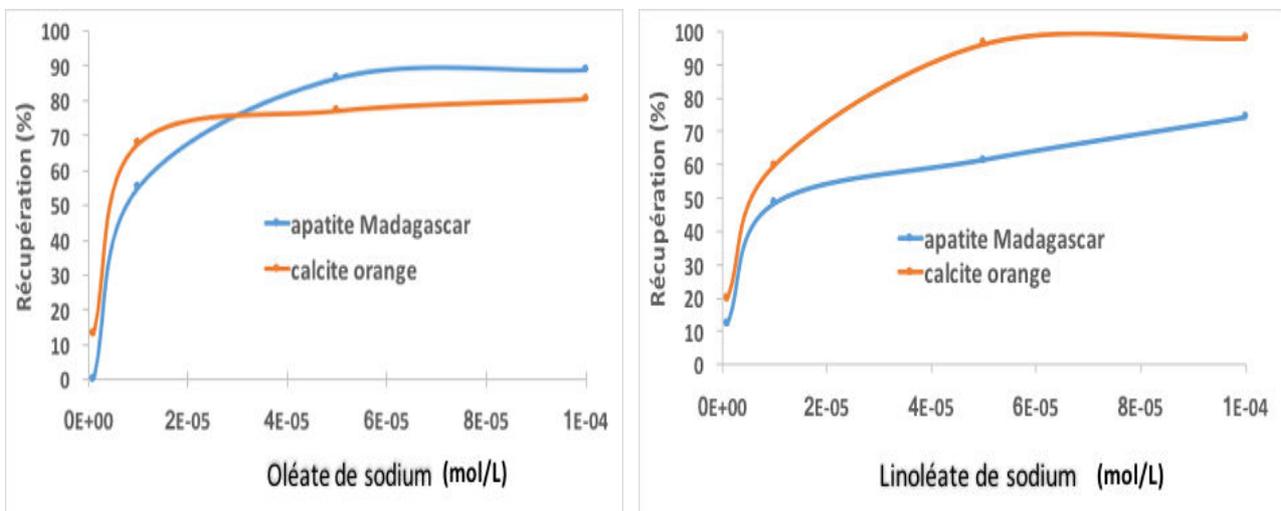


Figure 39. Effet de la concentration de collecteurs (oleate et linoléate de sodium) sur la récupération des minéraux calciques (apatite de Madagascar et calcite orange).

La flottation a été étudiée à un pH compris entre 5 et 11 pour tous les minéraux avec une concentration en collecteurs oléate de sodium et linoléate de sodium de 10^{-5} M. Les résultats obtenus sont présentés dans sur la Figure 40 (a) et (b) respectivement. En dépit d'une structure relativement similaire entre l'oléate de sodium et le linoléate de sodium, une faible différence est observée dans l'efficacité de flottation entre eux. En général,

la récupération des calcites avec l'oléate diminue avec une augmentation des pHs, de 70-80% à pH 5 jusqu'à 50% pour les calcites verte, orange et miel et seulement 30% pour la calcite optique à pH 11.

Avec le linoléate, la récupération des calcites peut atteindre 60% pour la calcite orange, 63% pour la verte, 65% pour la miel et 50% pour la calcite optique à pH 5. On remarque aussi qu'à pH 9, la récupération des calcites peut atteindre son maximum avec 82% pour la calcite orange, 78% pour la verte, 65% pour la miel et 52% pour la calcite optique pour enfin diminuer jusqu'à 40-50% à pH 11. A faible pH, les deux collecteurs conduisent à une bonne récupération des calcites, et en particulier avec la calcite optique et la calcite miel l'utilisation de l'oléate de sodium montre une meilleure récupération de flottation qu'avec le linoléate de sodium, ce qui correspond à une réaction chimique entre les ions de l'oléate et le cation du réseau.

Comme ça été dit précédemment (Chapitre 2), ces deux tensioactifs, en fonction du pH, peuvent ressembler soit au groupe des électrolytes forts, soit aux huiles insolubles dans l'eau. Comme le montre le diagramme de solubilité (Chapitre I, Figure 10), l'acide oléique présente une très faible solubilité égale à $2,5 \times 10^{-8}$ M (Jung, 1976), dans le large intervalle des concentrations d'oléate de sodium. De telles gouttelettes d'émulsion sont chargées électriquement et présentent un point isoélectrique d'environ 2-2,5 (Vurdela et Laskowski, 1987).

La seule différence entre le diagramme de domaine pour l'acide oléique et celui pour l'acide linoléique est une plus petite zone de précipité colloïdal dans le cas de l'acide linoléique résultant de sa plus grande solubilité. A un pH plus élevé, la tendance est inversée, montrant une meilleure récupération avec le linoléate de sodium (Figure 40). Pour l'apatite de Madagascar, l'allure des courbes de récupération en fonction du pH est inverse de celles pour les calcites avec une augmentation de la récupération avec le pH, de moins de 2% à pH 5 jusqu'à 20% pour l'oléate et 50% pour le linoléate de sodium à pH 11.

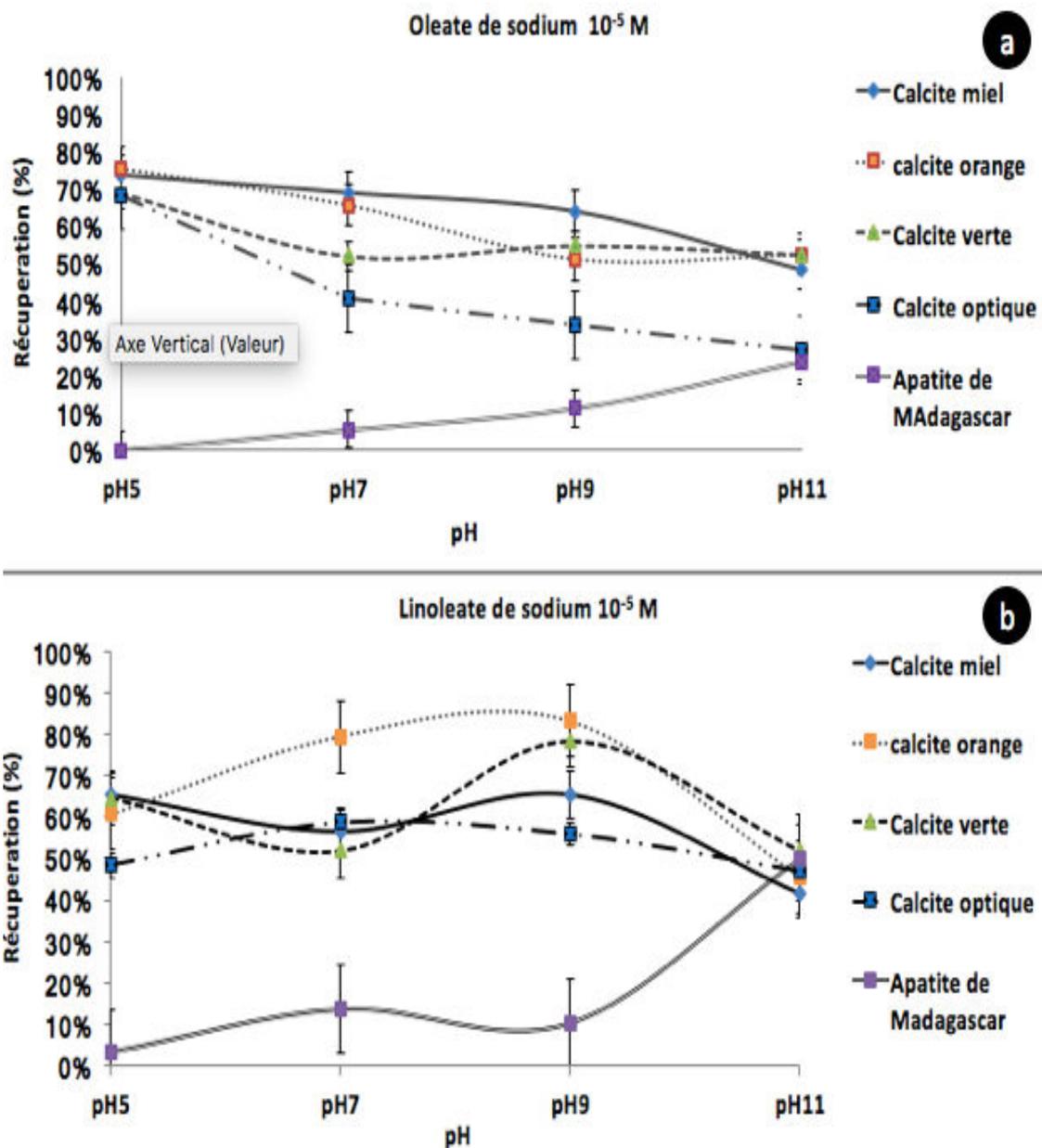


Figure 40. Récupération des minéraux calciques après 2 minutes de flottation selon le pH en présence de 10^{-5} M d'oléate de sodium (a) et linoléate de sodium (b).

Le mécanisme d'adsorption de ces collecteurs sur la calcite et l'apatite est attribué à une chimisorption de l'oléate sur les cations du calcium à la surface de ces minéraux. De plus, le pH intervient dans la nature ionique du collecteur et aussi sur la stabilité de celui-ci. A pH acide, les collecteurs anioniques peuvent se protonner et perdre ainsi leur caractère ionique.

Le diagramme de stabilité de l'acide oléique mentionné précédemment (Figure 12, chapitre I) montre que c'est jusqu'à pH 8,2, l'espèce protonnée et neutre RCOOH est la plus stable avec une solubilité très faible $7,9 \cdot 10^{-9}$ M ($\text{RCOOH}_{(\text{aq})}$). Pour les pH supérieurs à 8,2, c'est l'espèce déprotonnée et négative RCOO^- qui est la plus stable avec aussi le dimère $(\text{RCOO})_2^{2-}$. La stabilité de l'autre espèce moins stable $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$ augmente avec le pH jusqu'à pH 8,2 avant de diminuer à des pH plus élevés.

Pour les minéraux, il a été montré dans la Figure 37 qu'ils sont tous chargés négativement à des pH supérieurs à 4 et que la charge négative augmente avec le pH, ce qui élimine toutes interactions électrostatiques avec les collecteurs. Une interaction chimique avec le site de calcium à la surface $\equiv CaOH + OH^- \leftrightarrow \equiv CaO^- + H_2O$ est donc à privilégier pour former des espèces $\equiv CaOOCR$ tel qu'avec la réaction $\equiv CaOH + RCOOH \leftrightarrow \equiv CaOOCR + H_2O$. La faible flottation de l'apatite par rapport à celle des calcites à des pH acides et la diminution de la récupération des calcites avec une augmentation du pH sont des indices pour les divers mécanismes d'adsorption de l'oléate de sodium. En effet, la dissolution de l'apatite (exemple : fluoroapatite), qui présente une constante de solubilité K_s égale à $10^{-116,3}$ à 25°C (Jaynes et al., 1999) est très inférieure à celle de la calcite qui quant à elle possède un K_s à $10^{-8,48}$ à 25°C selon Dorange et al (1990) et que la dissolution du calcium diminue avec l'augmentation du pH (Somasundaran et al., 1985). Il est possible d'envisager que le calcium dissout Ca^{2+} présent dans la double couche électrique du minéral réagisse avec l'acide oléique $RCOOH$ qui lui est présent à l'interface minéral-eau pour former le complexe $(RCOO)_2Ca$ qui précipite à la surface qui devient alors hydrophobe ($Ca^{2+} + 2RCOOH \leftrightarrow (RCOO)_2Ca + 2H^+$). Comme la dissolution de l'apatite est relativement faible et la dissolution des minéraux de calcium diminue avec une augmentation de pH ($CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$), moins de complexe $(RCOO)_2Ca$ sera ainsi formé et précipitera à la surface de l'apatite et lorsque le pH augmente.

Un autre mécanisme d'interaction de l'acide oléique est à envisager pour expliquer l'augmentation de la récupération de l'apatite avec le pH et pourquoi la récupération de la calcite à pH 11 n'est pas nulle si on se base seulement sur le mécanisme précédent. A des pH élevés, où la dissolution des minéraux est très faible, nous pouvons envisager l'interaction chimique de l'oléate avec les sites de calcium à la surface de l'apatite mais aussi celle de la calcite, comme indiqué précédemment. Avec une augmentation de pH, ce sont les espèces négatives de l'acide oléique $RCOO^-$ et $(RCOO^-)_2$ qui sont les plus stables (Figure 12) et qui vont s'adsorber. Les deux mécanismes d'adsorption de l'acide oléique sur les deux minéraux peuvent donc expliquer l'allure des courbes de récupération de la calcite (diminution avec une augmentation du pH) et de l'apatite (augmentation avec le pH). Les deux mécanismes ont lieu sur la calcite mais seulement le deuxième mécanisme existe sur l'apatite car le produit de solubilité de l'apatite est relativement faible. En effet la concentration de Ca^{2+} dissout des calcites est supérieur de celle dissout de l'apatite et favorise donc une adsorption de deux formes de l'oléate.

Ces deux mécanismes peuvent aussi expliquer la récupération des minéraux avec le linoléate de sodium, sauf le maximum de récupération autour de pH 9 pour les calcites. Les changements de l'adsorption des acides gras ne peuvent à présent être attribués qu'à une augmentation des solubilités dû à la présence d'une deuxième double liaison. Il est possible que cette dernière entraîne certainement une diminution de la longueur de chaîne efficace de la molécule, le degré d'agrégation de l'acide gras lui-même peut être différent dans chaque cas. Pour les acides gras saturés, le maximum d'hydrolyse se déplacent vers des concentrations plus élevées lorsque

la longueur de chaîne diminue, et cet effet peut se produire avec l'augmentation de l'insaturation (Powney et Jordan 1938).

La différence de récupération entre les quatre calcites peut s'expliquer par les substitutions réticulaires identifiées en analyse chimique ICP-OES et spectroscopie infrarouge. On note que la récupération de la calcite optique est relativement plus faible surtout à des pH élevés où l'oléate de sodium est chargé négativement et s'adsorbe sur les sites de calcium à la surface.

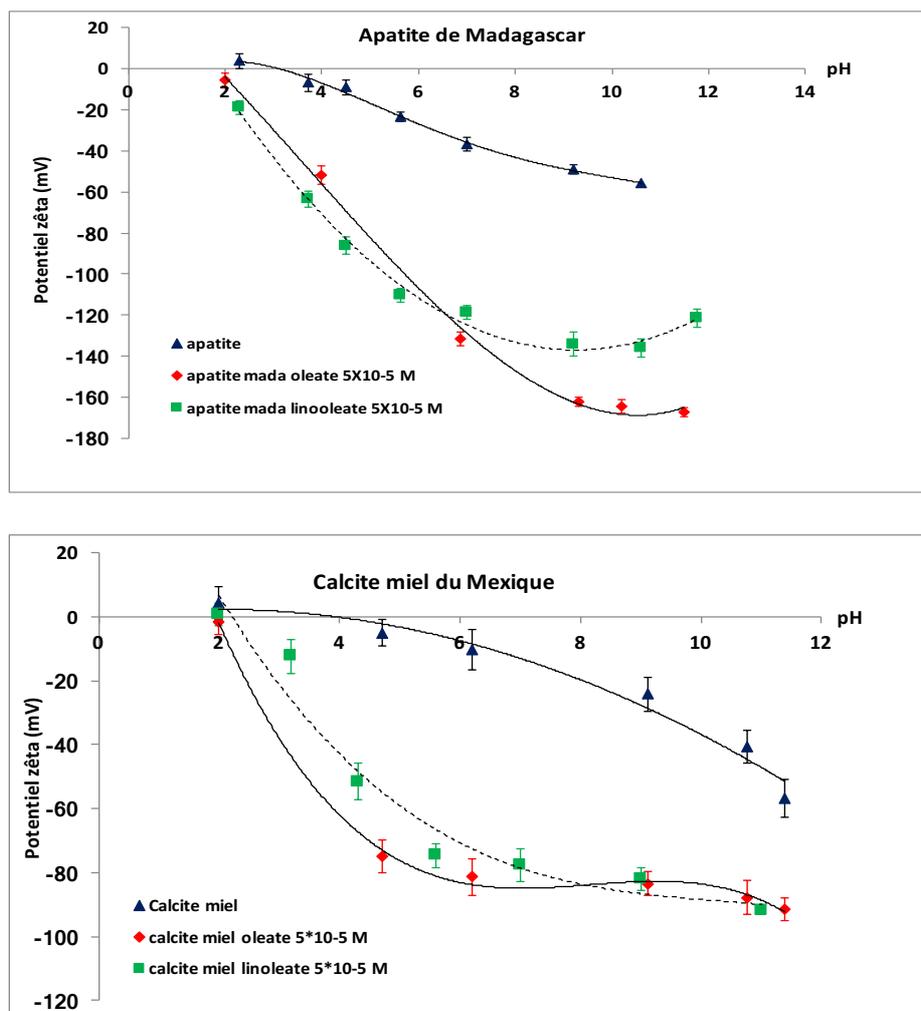


Figure 41. Potentiel zêta de la calcite miel du Mexique et l'apatite de Madagascar en fonction du pH en présence de 5.10^{-5} M d'oléate et de linoléate de sodium.

La Figure 41 présente les résultats des valeurs du potentiel zêta de la calcite optique et l'apatite de Madagascar selon le pH, en présence de 5.10^{-5} M d'oléate ou de linoléate de sodium. L'augmentation du potentiel zêta avec le pH est due à une augmentation des sites de surface négativement chargés tels qu'avec les réactions $\equiv CaOH + OH^- \leftrightarrow CaO^- + H_2O$ et $\equiv CaCO_3H + OH^- \leftrightarrow CaCO_3^- + H_2O$. Après l'addition des collecteurs, les points isoélectriques restent à peu près inchangés mais les potentiels zêta de deux minéraux deviennent plus négatifs. Ceci était prévu pour l'adsorption d'une espèce chargée négativement sur une surface minérale. La différence entre les courbes de potentiel zêta sans et avec collecteur augmente avec le pH, indiquant que plus

de collecteur chargé négativement (RCOO^- et $(\text{RCOO})_2^{2-}$ qui sont plus stables à des pH plus élevés) s'adsorbe en augmentant le pH. Selon les résultats de flottation, l'oléate et le linoléate s'adsorbent sur la surface minérale par interaction chimique avec des ions calcium en solution suivie d'une précipitation à des valeurs de pH faibles sur des sites calciques hydroxylés de la surface minérale, à des pH élevés.

La solubilité de la calcite et les études électrocinétiques concernant le potentiel zêta ont été largement étudiée (Somasundaran et Agar, 1967). Si le pH de la solution est plus basique que le point de charge nulle (PCN), les ions négatifs et complexes seront prédominants à l'interface et la surface est chargée négativement. Si le pH de la solution est plus acide que le PCN, les espèces positives prédominent et la surface est chargée positivement. En conséquence, la correspondance étroite entre le point isoélectrique (PIE) de la solution et le point de charge nulle (PCN) du solide suggère qu'ils sont régis par le même mécanisme d'équilibre qui peut être évalué à partir des données thermodynamiques de solubilité (Parks et de Bruyn 1962). Le PCN peut aussi être déterminé à partir de la réponse des solides à la flottation lorsqu'ils sont traités avec des collecteurs anioniques et cationiques physiquement adsorbés.

Le complexe collecteur de calcium adsorbé / précipité à la surface minérale à faibles valeurs de pH n'est pas chargé ($\text{Ca}(\text{RCOOH})_2$) et ne devrait donc pas influencer le potentiel zêta, tandis qu'à des valeurs élevées du pH, les espèces oléate / linoléate sont chargées négativement (RCOOH^- , RCOOH_2^{2-}). Ces espèces s'adsorbent donc et devraient faire augmenter (en valeur absolue) le potentiel zêta comme observé en Figure 37. En outre, la concentration de ces espèces oléate / linoléate chargées négativement augmente avec le pH, ce qui est en accord avec la plus forte augmentation du potentiel zêta observée à une valeur de pH supérieure en présence du collecteur. On note que dans la Figure 41, les courbes de potentiel zêta en fonction du pH sont similaires avec l'oléate et le linoléate de sodium compte tenu des erreurs expérimentales, sauf pour l'apatite à des pH supérieurs à 7 où le potentiel zêta est plus négatif avec l'oléate qu'avec le linoléate de sodium.

L'adsorption des anions d'acides gras sur la calcite a été décrite comme un procédé d'échange d'anions (Fuerstenau, 1956) ; l'agent tensio-actif entre donc en compétition avec les anions CO_3^{2-} à la surface de la calcite. La différence du potentiel de la calcite est probablement plus due à l'affinité de la surface pour un certain type de collecteur qu'à la surface spécifique de l'échantillon.

L'ion impliqué dans l'adsorption anionique de réactif est Ca^{2+} , présent dans tous les minéraux calciques. En générale, la valeur du potentiel zêta mesurée après un traitement à un pH acide traduit une diminution de la charge de surface, qui résulte d'un déficit de charge positive et / ou un excès de la charge de surface négative. L'épuisement du calcium par échange d'ions $\text{Ca}^{2+} / \text{H}^+$ est suivi par la pénétration d'une partie des protons dans le réseau cristallin.

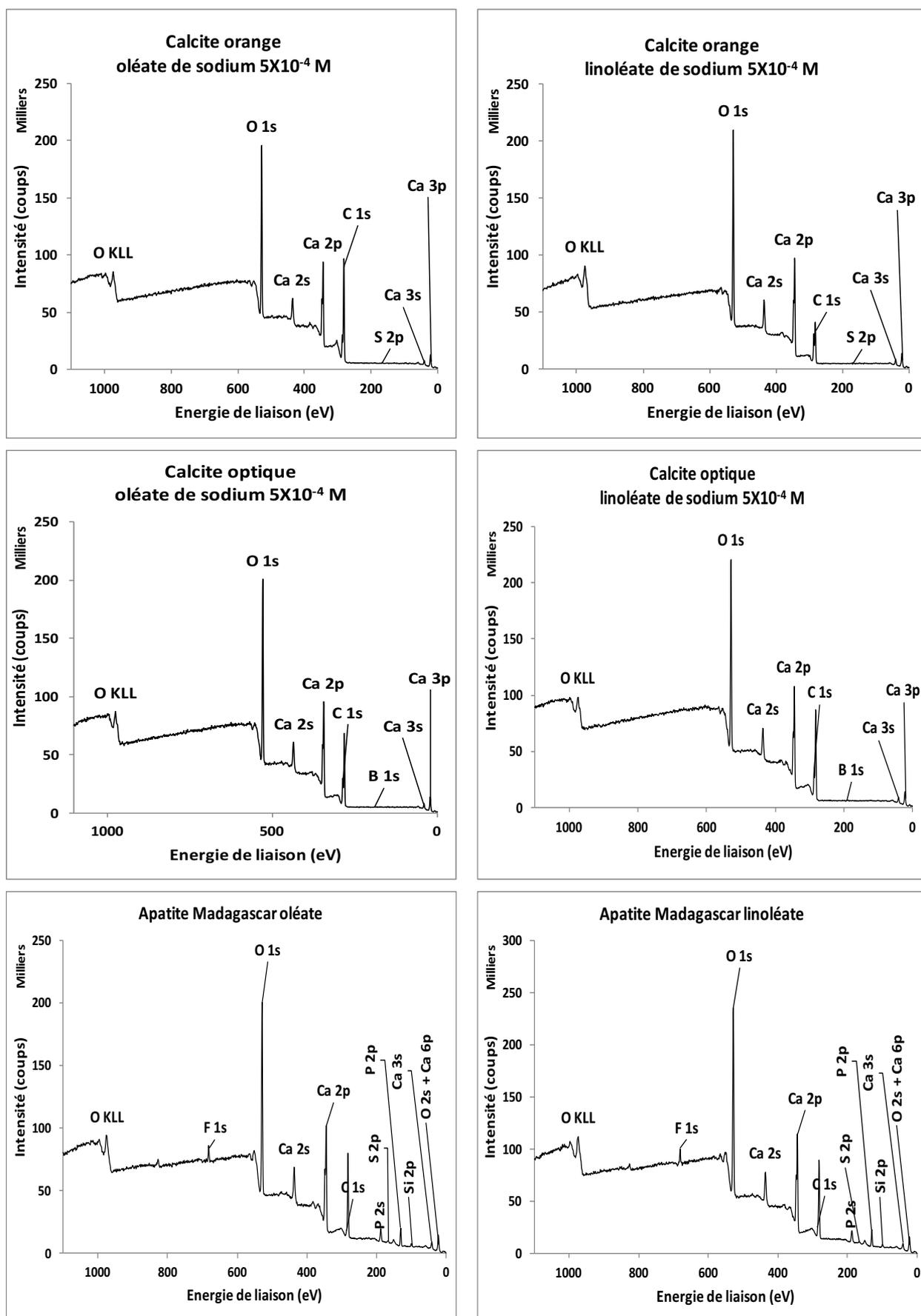


Figure 42. Spectres XPS de la calcite orange et optique, et l'apatite de Madagascar en présence d'oléate ou linoléate de sodium à pH 9.

Les spectres XPS (Figure 42) et spectres de haute résolution O 1s (Figure 43) et spectres C 1s (Figure 44) pour les calcites optique, et orange et l'apatite de Madagascar en présence d'oléate ou linoléate de sodium à pH 9 peuvent expliquer le phénomène observé dans le potentiel zêta. Les analyses expérimentales de la charge de surface de la calcite ont conclu que les collecteurs réduisent la charge positive de la calcite jusqu'à la rendre négative indépendamment de sa composition et de sa structure (Andersen et Brečević, 1991).

Selon Fuerstenau et Pradip, (2005), les collecteurs chimisorbés peuvent induire la flottation même lorsque le collecteur et la surface minérale sont chargés du même signe. En outre, l'utilisation d'acide gras dans la flottation affecte les propriétés de la solution comme le pH. Selon le diagramme de distribution pour l'oléate (Somasundaran et al., 1984), les espèces dominante à un pH <5 sont des molécules d'acides neutres (RCOOH). A $5 < \text{pH} < 9$, la solution d'oléate a les plus fortes concentrations d'ions de RCOOH et RCOO⁻ et des complexes ion-molécule H(RCOOH)₂⁻, tandis qu'à pH > 9, les ions dominants sont RCOO⁻ et les dimères RCOO₂²⁻ (Figure 12).

De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que l'adsorption des ions d'agents tensio-actifs, orientés la tête polaire vers le solide, se produit à des concentrations très faibles en raison du faible degré de dissociation. Ainsi, les collecteurs chimisorbés sur le solide par leur tête polaire, avec la chaîne hydrocarbonée tournée vers la solution aqueuse rendent la surface minérale hydrophobe. La Figure 39 indique une adsorption des ions oléate / linoléate dans la plage de pH 7 à 9 (Somasundaran et al., 1984). Les valeurs de potentiel zêta de l'oléate de linoléate de sodium sont pratiquement superposées, ceci peut être expliqué par un recouvrement avoisinant de la surface monocouche et / ou de l'encombrement stérique. Cependant, il existe une différence pour le potentiel zêta observée à pH 9-11 (Figure 41) qui peut expliquer l'allure des courbes de flottation obtenus (Figure.39). En effet, avec une concentration de 10⁻⁵ M, il y aura une compétition entre les ions OH⁻ et les molécules oléate qui peuvent former des complexes et donc il y aura une adsorption uniquement des formes ioniques de l'oléate.

L'adsorption sélective des collecteurs est, en général, interprétée par l'utilisation de différents paramètres qui permettent de quantifier la double couche électrique, tels que l'ampleur de la charge de surface, le point de charge nulle du minéral, l'adsorption spécifique des collecteurs et des ions. Par exemple, dans notre cas, les calcites utilisés présentent des substitutions à la surface tels que les ions Mg²⁺ qui peuvent se retrouver dans la couche octaédrique, du cristal ; la surface porte une charge négative résiduelle constante, indépendante des composition de la solution (Fuerstenau et Healy, 1972). En outre, lorsque le potentiel électrochimique de ces ions (ions déterminant du potentiel) est constant dans tout le système, le système atteint l'équilibre (Fuerstenau et Pradip, 2005).

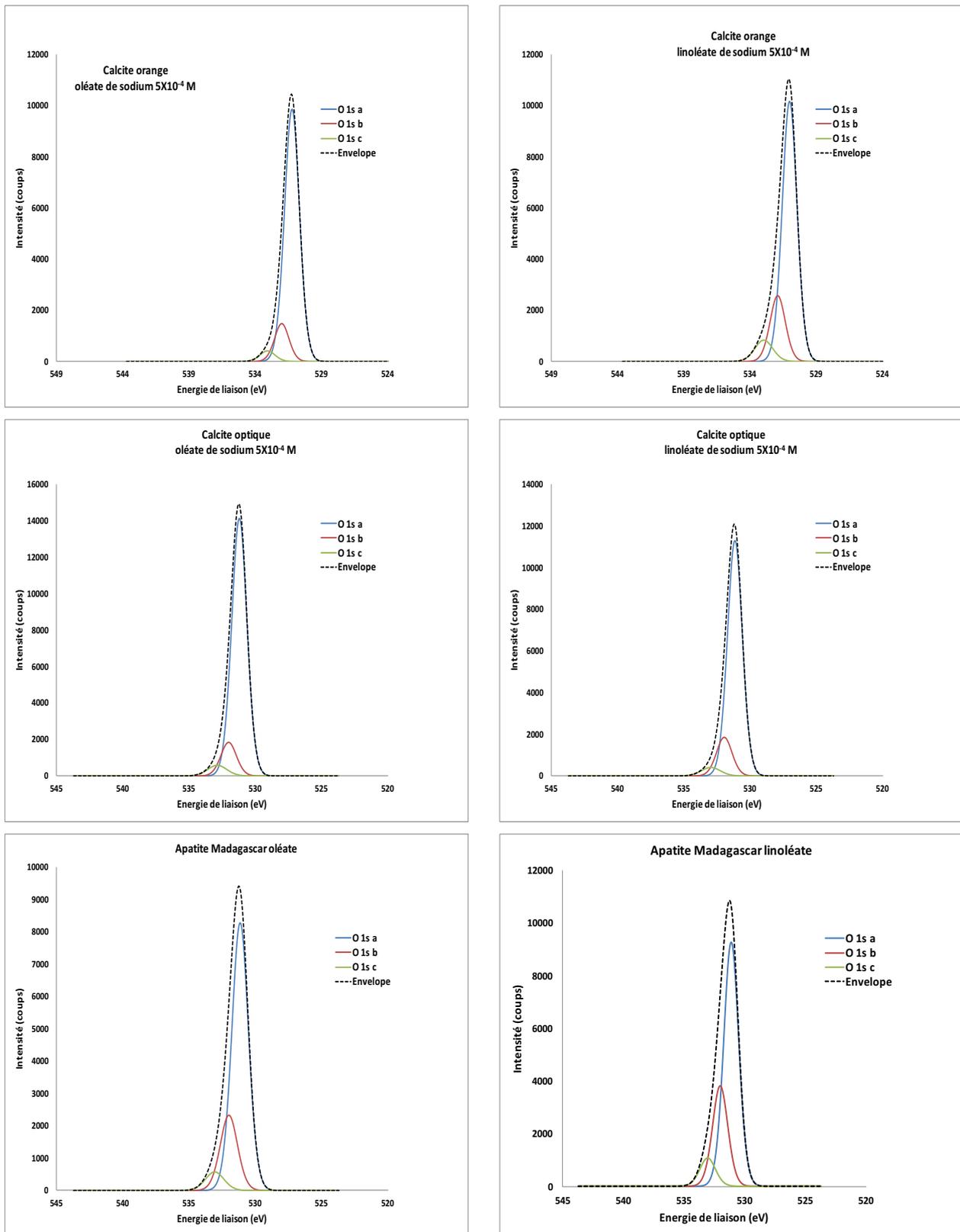


Figure 43. Spectres XPS O1s de la calcite orange et optique, et apatite de Madagascar en présence d'oléate (gauche) ou linoléate (droite) de sodium (5×10^{-4} M) à pH 9.

La mesure du potentiel zêta effectuée auparavant est utilisée pour évaluer l'action des collecteurs sur la surface minérale. La relation établie entre la flottabilité et les changements des paramètres électrocinétiques permet de déterminer la fixation du réactif sur la surface minérale.

Le pH a été ajusté pendant l'étape de conditionnement par l'ajout d'acide sulfurique ou de soude. Le pH auquel la flottation de l'apatite est maximale a été un sujet très controversé. Plusieurs chercheurs comme Sun et al., (1957) et Fleming et Robinson, (1960) affirment que le pH 9,0 est le pH le plus approprié pour flotter de l'apatite en présence d'acide gras. D'autre part, selon Orphy et al., (1968), pour une apatite égyptienne de la région de la Mer Rouge, la récupération maximale est obtenue à des valeurs de pH comprises entre 8,0 et 9,0. Pour un minerai de phosphate marocain, la flottation maximale s'observe entre pH 4,0 et 7,0 atteignant 11,5 en présence de l'oléate de sodium comme collecteur (Smani et al., 1975).

L'effet de l'addition d'oléate de sodium sur le potentiel zêta et la récupération a été étudiée à un pH compris entre 3 et 11. Le potentiel zêta de l'apatite de Madagascar en présence d'oléate de sodium (Figure.39) montre une adsorption de l'oléate à la surface de l'apatite. A pH 3,2 lorsque cette apatite est chargée positivement (à pH 3), la présence d'oléate de sodium a changé le signe du potentiel zêta.

Un comportement similaire a été noté dans le cas d'apatite – dodécylamine (Mishra, 1978). Cependant, il est à noter que la quantité d'oléate de sodium nécessaire pour atteindre 100% de récupération des particules d'apatite est moindre à pH 8,5 qu'à pH 5,0 et 11,0. Ce comportement confirme les données électrocinétiques qui montrent un maximum de potentiel à un pH proche de 8,0 pour le système apatite - oléate de sodium.

L'augmentation de la valeur négative du potentiel zêta avec l'addition d'électrolyte anionique suggère une adsorption spécifique des ions oléate à la surface de la calcite chargée négativement. À des valeurs de pH inférieures à 8,2 (PIE de la calcite dans la littérature) ou inférieurs à 3 (PIE pour les minéraux utilisés dans cette étude), l'adsorption pourrait être due à des forces coulombiennes appelées aussi des forces électrostatiques entre la surface de la calcite chargée négativement et les ions d'oléate, assistés par leur chimisorption. La différence des points isoélectrique des minéraux étudiés par rapport à celles rapportés dans la littérature, peut-être dû à différents paramètres tels que le temps de mise en contact entre l'échantillon et la solution, les impuretés présentes sur les minéraux étudiés (Tableau 7) et le CO₂ atmosphérique non contrôlé dans cette étude. D'autre part, lorsque la surface de la calcite possède une charge négative nette (pH > PIE) l'augmentation de la valeur du potentiel zêta de la calcite en présence d'oléate de sodium pourrait être attribuée à la chimisorption de ce dernier au niveau des surfaces des calcites.

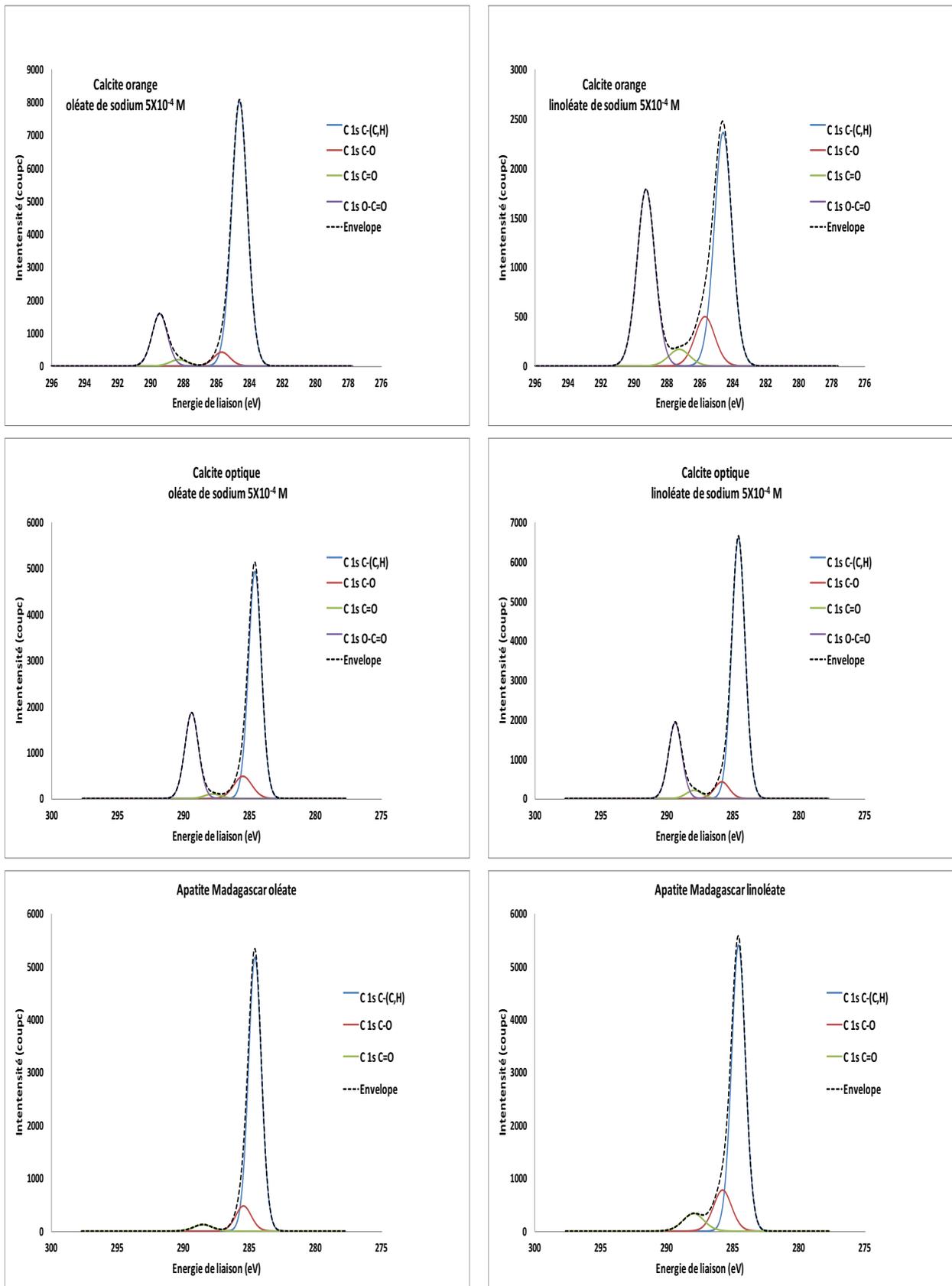


Figure 44. Spectres XPS C1s de la calcite orange et optique, et apatite de Madagascar en présence d'oléate (gauche) ou linoléate (droite) de sodium (5×10^{-4} M) à pH 9.

Le mode d'adsorption de l'oléate semble être le même à la surface minérale de la calcite qu'à celle de l'apatite. À des pH inférieurs aux points isoélectriques de ces minéraux, l'adsorption peut être attribuée aux forces physiques ou à la combinaison de forces physiques et chimiques.

L'adsorption des ions oléate dus aux forces de Coulomb (forces électrostatiques) ne peut pas produire des changements de ce type pour le potentiel zêta dans un environnement à force ionique constante. Cela indique une certaine forme de chimisorption. De plus, puisque l'interaction chimique entre des espèces phosphatées ou carbonatées avec l'oléate peut être exclue, un complexe chimique entre les espèces du calcium présentes à la surface et les ions oléate pourrait être responsable de l'adsorption de l'oléate au niveau des surfaces de l'apatite et de la calcite. Cependant, la différence de flottabilité de l'apatite et de la calcite avec l'oléate ou le linoléate de sodium en tant que collecteurs suggère qu'à un pH contrôlé et une concentration en oléate de sodium connue, ces minéraux peuvent être séparés par flottation.

Dans le Tableau 16 on trouve respectivement les rapports des concentrations atomiques des éléments de surface et les concentrations atomiques des espèces présentes à la surface des calcites et de l'apatite. Il faut noter qu'il n'est pas possible d'isoler la contribution du collecteur des 3 pics XPS attribués aux carbones organiques (C-C, C-H) à 284,6 eV, au carbonyle (C-O) à 285,7-286,0 eV et au carboxyle (O-C=O) et carbonate (CO_3^{2-}) à 288,3-289,0 eV car les collecteurs contiennent les mêmes groupements (C-C, C-H, O-C=O) que dans les minéraux (Figure 44).

La grande différence dans les spectres de haute résolution du C1s (Figure 44) est que le rapport des pics dus aux carbones organiques (C-C, C-H) à 284,6 eV et au carboxyle (O-C=O)/ carbonate (CO_3^{2-}) à 288,3-289,0 eV augmentent après l'addition du collecteur, ce qui n'est pas surprenant vu la contribution de 17 carbones des espèces C-C et C-H et seulement un carbone pour l'espèce O-C=O dans le collecteur. Les rapports O/C et Ca/C pour la calcite et Ca/C, O/C, Ca/F et Ca/P pour l'apatite sont montrés dans le Tableau 16.

Tableau 16. Rapports O/C, Ca/C, Ca/P et Ca/F en absence (brute) et présence de 5.10^{-5} et 5.10^{-4} M d'oléate ou linoléate de sodium pour les calcites orange et optique (a) et l'apatite de Madagascar (b) à pH 9.

Calcite optique					
(a)	Brut	Oléate		Linoléate	
		5.10^{-5} M	5.10^{-4} M	5.10^{-5} M	5.10^{-4} M
Ca/C	0,36	0,21	0,19	0,3	0,18
O/C	1,25	0,67	0,62	0,99	0,57

Calcite orange			
		Oléate	Linoléate

	Brut	5.10^{-4} M	5.10^{-4} M
Ca/C	0,35	0,14	0,13
O/C	1,22	0,46	0,46

Apatite de Madagascar					
(b)	Brut	Oléate		Linoléate	
		5.10^{-5} M	5.10^{-4} M	5.10^{-5} M	5.10^{-4} M
Ca/C	0,52	0,34	0,28	0,36	0,26
O/C	1,65	1,13	0,84	1,25	0,84
Ca/F	5,34	5,93	5,98	5,73	6,46
Ca/P	1,45	1,68	1,81	1,77	1,76

Pour les deux calcites et l'apatite, on observe dans le Tableau 16 une forte diminution des rapports O/C et Ca/C avec la concentration de l'oléate ou du linoléate de sodium, ce qui pourrait être dû à une plus grande concentration de carbone à la surface de ces deux minéraux après l'adsorption des collecteurs. On peut conclure que ces rapports sont à peu près semblables pour l'oléate et le linoléate de sodium (5.10^{-4} M) pour le même minéral. Par contre, ces rapports sont plus faibles pour la calcite orange (O/C = 0,46 et Ca/C = 0,13, Tableau 16) que pour la calcite optique (O/C = 0,57 et Ca/C = 0,18, Tableau 16) ce qui suggère que plus de collecteurs (oléate ou linoléate) sont adsorbés à la surface de la calcite orange que sur la calcite optique en accord avec les résultats de flottation ce qui est en accord avec la récupération de la calcite orange qui est plus élevée que celle de la calcite optique à pH 9 (Figure 40). De même, ces rapports sont plus faibles pour les calcites que pour l'apatite, ce qui suggère que plus de collecteurs (oléate ou linoléate de sodium) sont adsorbés à la surface des calcites que sur l'apatite, ce qui est en accord avec la récupération de la calcite qui est bien plus grande que celle de l'apatite à pH 9 (Figure.40).

Pour l'apatite, les rapports Ca/F et Ca/P augmentent avec la concentration des collecteurs, ce qui pourrait indiquer que la proportion de calcium à la surface a augmentée. Cette augmentation de calcium à la surface est sans doute due à l'adsorption/précipitation/accumulation à la surface du complexe $\text{Ca}-(\text{RCOO})_2$ qui, par sa présence, masque les atomes de fluor et phosphore (XPS est une méthode analytique qui détecte seulement les éléments de surface à une profondeur de moins de 10 nm).

V.2 Effet du mélange oléate / linoléate de sodium à différents pH

Les propriétés d'un mélange de collecteurs sont plus remarquables que celles des collecteurs seuls, du point de vue des propriétés physicochimiques et de flottation (Chen et al., 2002). Parmi les divers types de systèmes

d'agents tensioactifs binaires, les mélanges des tensio-actifs cationiques / anioniques présentent des effets synergiques qui peuvent être dus aux fortes interactions entre deux molécules tensio-actives avec les têtes chargées de manière opposée (Sohrabi et al., 2008). De tels effets synergiques conduisent à une réduction de la quantité totale de tensio-actif, nécessaire, dans une application particulière, ce qui réduit à la fois le coût et l'impact environnemental (Zhao et al., 2010). Par conséquent, ils sont importants pour un grand nombre de phénomènes où ils sont impliqués tels que le moussage, l'émulsification et la solubilisation (Bera et al., 2013). La synergie peut être obtenue même si les molécules ont été mélangées d'une façon équimolaire dans une large gamme de rapports (Paria et al., 2004). Cependant, les systèmes tensioactifs mixtes ont la restriction qu'ils forment des précipités ou une séparation de phases en solution aqueuse, en particulier pour des mélanges équimolaires (Kume et al., 2007).

Une grande surface de particules fines favorise également l'adsorption de l'acide oléique et réduit ainsi la sélectivité de flottation (Hernáinz et al., 2004). Une quantité importante d'ions de calcium introduits dans la pulpe par la dissolution des minéraux du calcium et aussi par l'eau de recyclage (Zhang et al., 1999) peut réagir avec l'acide oléique et précipiter le dioléate de calcium, conduisant à une forte consommation de ce collecteur. En outre, l'utilisation de l'acide oléique nécessite des températures élevées, ce qui entraîne des coûts élevés de traitement (Sis et Chander, 2003).

Afin d'atténuer les inconvénients de l'acide oléique mentionnés ci-dessus, de nombreux nouveaux collecteurs ont été développés. Il a été rapporté qu'un collecteur acide hydroxamique était efficace et sélectif pour flotter les phosphates (Miller et al., 2002). Une autre approche pour améliorer la performance de l'acide oléique est d'utiliser les effets synergiques obtenus dans les mélanges des réactifs hétéropolaires et non ioniques. Ces réactifs pourraient améliorer l'adsorption des ions oléate à l'interface liquide / air et à la surface de phosphate (Sis et Chander, 2003).

La flottation de la calcite optique du Mexique et de l'apatite de Madagascar a été étudiée à pH 5 et pH 9, en utilisant un mélange d'oléate et linoléate de sodium à différents ratios molaires. Le mécanisme d'adsorption des acides gras sur les surfaces de la calcite et de l'apatite a été attribué à leur chimisorption sur des sites de surface des minéraux. Free et Miller (1996) ont rapporté qu'à pH acide, des ions et des complexes ion-molécule d'acide gras présentes dans les solutions, peuvent s'adsorber sur la surface de l'apatite, ce qui augmente considérablement son hydrophobie. Cependant, à un pH supérieur à 10, les principales espèces se présentent sous forme de dimères quand les deux acides gras sont disposés en sens inverse par suite d'interaction chaîne-chaîne. Une diminution de l'angle de contact a été observée dans le cas d'un dimère d'acide gras adsorbé à la surface de l'apatite (Cao et al. 2015).

Comme le montre la Figure 45 à pH 5, l'apatite semble flotter moins bien que la calcite ; ceci suggère d'effectuer une flottation inverse. A ce pH, la concentration de linoléate faible montre une légère différence de flottation entre ces minéraux. Ainsi, ces résultats montrent que lorsque le ratio oléate/linoléate augmente, les deux

minéraux flottent plus. Cela donne à penser qu'il existe une synergie entre les acides gras adsorbés qui favorise la flottation. Ainsi, pour obtenir un contraste net entre la calcite et l'apatite, le mélange oléate / linoléate 2 : 1 s'avère le meilleur pour une flottation à pH acide. Le rapport 1 :0 donne un meilleur contraste de séparation.

Cependant, à un pH 9, la flottation de l'apatite est plus forte qu'à pH 5, ce qui peut être dû à un taux de recouvrement de collecteur plus élevé à la surface (voir aussi résultats dans la figure 40). D'après Pokrovsky et al., (2000), à des valeurs de pH au-dessus de 8,2 (point isoélectrique à une pression partielle de CO₂ (10-3,5 atm), la surface de la calcite est composée principalement par le groupe CaCO₃⁻, donc le collecteur ne pourra pas se fixer et la calcite flottera moins. Ainsi, à pH 9, le meilleur contraste de séparation entre les deux minéraux est obtenu avec le mélange oléate / linoléate 1 :1 (Figure.45).

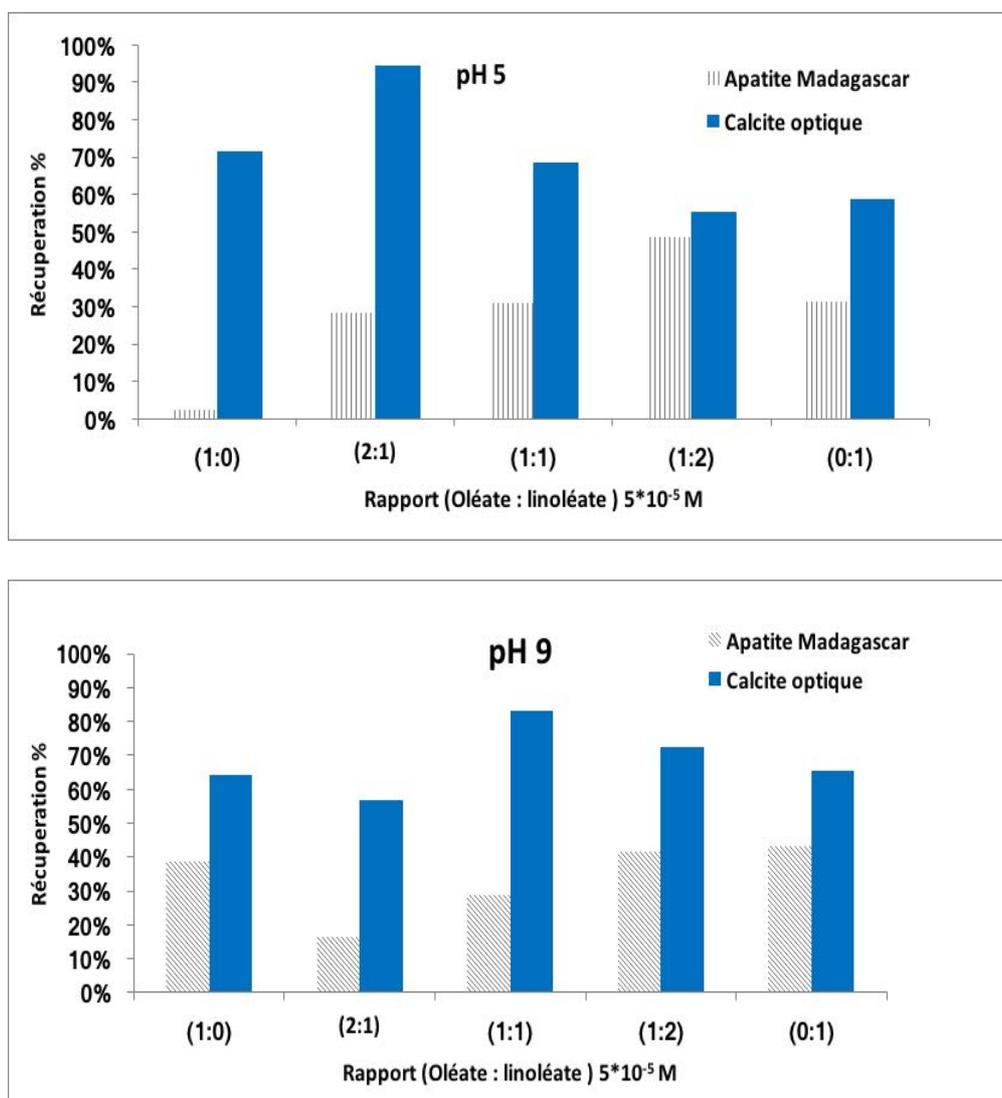


Figure 45. Flottation de la calcite optique du Mexique et de l'apatite de Madagascar avec différents rapports molaire oléate/ linoléate de sodium à 10^{-5} M à pH 5,0 et 9,0.

La densité du site Ca^{2+} à la surface de ces minéraux est presque la même. Les espèces chimiques les plus courants en surface de ces deux minéraux sont Ca^{2+} et HCO_3^- . Ensuite, Ca^{2+} est plus importante proportionnellement à pH 8,0 à la surface de la calcite, tandis que sur la surface de l'apatite c'est l'ion HCO_3^- .

Selon le diagramme de distribution des espèces de l'acide oléique (Figure 12 et Somasundaran et al., 1985), on peut constater que les concentrations de monomère et dimère ionique oléique restent à peu près constantes au-dessus du pH de précipitation et diminuent nettement en dessous.

V.3 Effet synergique de l'ajout d'un collecteur non ionique en présence de déprimant

L'utilisation de mélange de collecteurs type ionique-ionique ou ionique-non-ionique augmente de façon conséquente la flottation, la sélectivité et donc le taux de recouvrement de la surface minérale, le taux d'adsorption du collecteur principal (Rao et Forssberg, 1997) et donc la sélectivité. La présence d'un deuxième collecteur, non ionique en l'occurrence, diminue la distribution de la taille des bulles. Ceci conduit à un effet secondaire qui consiste en (Rosen et Hua, 1982) :

- La diminution du taux de retour des particules de la mousse vers la pulpe ;
- La stabilisation du liquide autour des bulles ;
- L'inhibition de la coalescence des bulles ;
- L'aide à l'attachement des particules aux bulles dans la phase liquide ;
- Le retard de drainage du liquide de la surface des bulles dans la mousse.

Les améliorations de la flottation et de la sélectivité peuvent être expliquées par le rôle du collecteur non ionique sur la densité de la couche adsorbée en évitant une surconsommation du collecteur principal, surtout pour les systèmes avec une forte proportion de particules fines. L'augmentation de l'adsorption du collecteur principal sur la surface minérale peut être expliquée par la diminution des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des réactifs ioniques. Les interactions hydrophobes latérales entre les chaînes alkyl des collecteurs stabilisent la couche, augmentent l'adsorption mixte et l'effet d'hydrophobie du réactif non ionique sur la surface minérale. De plus, il a été prouvé que lors de l'ajout d'un tensioactif non ionique, l'angle de contact du collecteur ionique augmente de 10° - 20° ce qui a pour effet une augmentation de l'hydrophobie de surface du minéral que l'on veut séparer (Lu et al., 1997). En outre, les mélanges des réactifs ionique et non ionique favorisent la floculation sélective des fines particules qui a pour conséquence d'augmenter la constante cinétique de flottation (Filippov et Houot, 1997).

Enfin, la présence d'une molécule non ionique de type alcool, non soluble, avec un collecteur ionique soluble en milieu aqueux, permet de diminuer ou d'augmenter la concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif ionique (Chavda et Bahadur, 2011). L'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, affecte la stabilité micellaire en altérant la constante diélectrique de l'eau et permet des contacts des chaînes alkyls avec la surface des micelles. Dans le cas d'alcools à chaîne alkyl plus longue, la CMC du tensioactif ionique est diminuée par une augmentation de la stabilité des

micelles. Par conséquent, ces alcools ont un effet important qui se manifeste par une diminution de la densité de surface de charge micellaire et par l'incorporation des chaînes hydrocarbonées des alcools sous la surface des micelles. Ceci va diminuer aussi la répulsion électrostatique des têtes polaires chargées des tensioactifs ioniques selon le même principe que l'ajout de contre-ions dans les solutions aqueuses (Graciani et al. 2010).

La présence d'un collecteur non ionique permet d'améliorer l'adsorption du collecteur ionique grâce aux interactions latérale entre chaînes et permet aussi de réduire la répulsion électrostatique entre les têtes ioniques, qui sont couverts par la molécule d'agent tensioactif non ionique (Filippov et Filippova, 2006). Lors de la flottation, la stabilité de la mousse a été améliorée en utilisant un mélange de réactif ionique / non ionique (Sis et Chander, 2003).

Plus la chaîne hydrocarbonnée d'un collecteur est longue, plus la répulsion envers l'eau est forte et la solubilité est moindre. Les activités de surface de l'acide oléique et de l'acide linoléique sont dues à la chaîne hydrocarbonnée non polaire (Yu et al., 2015). Il est presque impossible de séparer les minéraux du calcium par flottation en utilisant seulement des acides gras non associés à un déprimant sélectif. Pour améliorer la sélectivité entre les minéraux faiblement solubles, deux déprimants ont été utilisés dans cette étude : les silicates de sodium et l'amidon.

V.3.1. Silicates de sodium

Le silicate de sodium est souvent utilisé pour améliorer la sélectivité entre les minéraux de calcium. Cependant, son rôle n'est pas complètement identifié en raison de son processus de dissolution complexe, mais l'effet de la dépression est connu pour être sensible à la polymérisation, qui dépend du pH, du rapport silice / soude et de la concentration (Rao et al., 1989). Le procédé d'hydrolyse du silicate de sodium en solution est très complexe, produisant de nombreux monomères, polymères et des espèces colloïdales.

Fuerstenau et al., (1969) ont rapporté, sur des échantillons purs, que les silicates de sodium abaissent la flottation de la calcite alors que l'apatite conserve sa flottabilité. De plus, la flottation d'un mélange de minéraux montre une dépression à la fois des silicates, et de l'apatite à cause de la présence d'espèces dissoutes à partir de carbonate minéral en solution (Parsonage et al., 1984; Mishra, 1982). Le mécanisme d'adsorption du silicate de sodium a été suggéré par Fuerstenau et Healy, (1972), mettant en évidence les ions de silicate et une chimisorption. Cependant, l'interprétation de la littérature est difficile parce que les auteurs ne précisent pas le type de silicate de sodium utilisé, sa concentration initiale et le procédé d'addition.

Des solutions de silicate de sodium frais ont été préparées ici par dilution d'une solution mère. Cette étude est conduite pour déterminer la concentration optimale à utiliser en silicates de sodium pour déprimer les minéraux purs. Les tests ont été effectués dans plusieurs systèmes de collection uniquement sur l'apatite de Madagascar (Figure 46) et la calcite optique du Mexique (Figure 47), en ajoutant 5.10^{-5} M d'oléate ou de

linoléate de sodium en présence d'un collecteur non ionique (PX4852) avec la même concentration à pH 9-9,5. Différents rapports molaire des collecteurs ionique/ non-ionique ont été testés (1/1, 1/2 et 2/1).

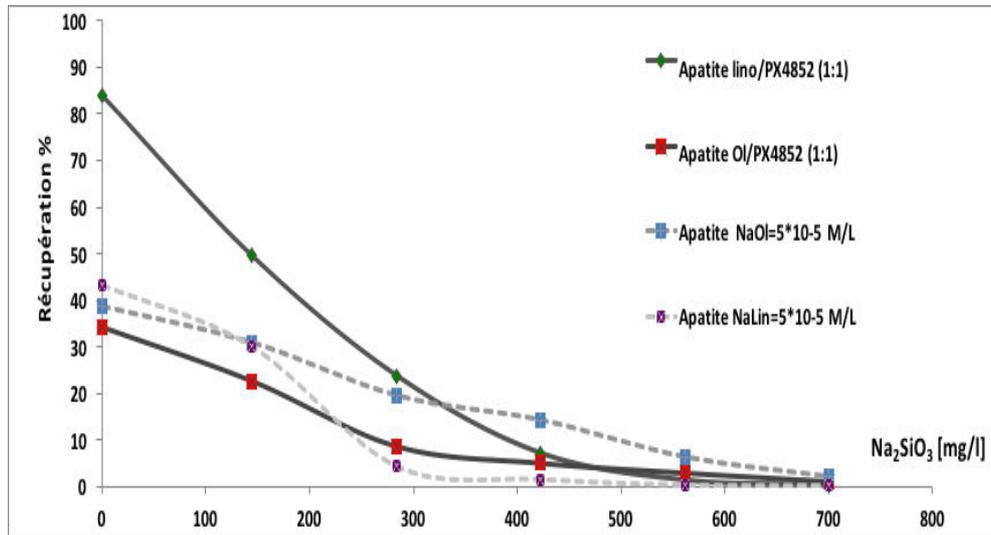


Figure 46. Influence de la concentration en silicate de sodium, à pH initial de 9, sur la flottation de la calcite optique du Mexique en présence d'oléate de sodium, linoléate de sodium, oléate de sodium/ PX4852 et linoléate de sodium/PX4852.

La Figure 46 permet de déterminer la concentration optimale d'utilisation de silicate de sodium afin de déprimer les minéraux purs. Avec l'oléate de sodium, la concentration en silicate doit être supérieure ou égale à 200 mg / l afin d'avoir l'effet de dépression. Avec le linoléate de sodium, la récupération est meilleure jusqu'à 400 mg / l pour la calcite optique et 200 mg / l pour l'apatite de Madagascar.

Le système CaO-SiO₂-H₂O a été largement étudié et il ressort que le CaO et SiO₂ peuvent former une série colloïdale de composés hydratés dans des solutions relativement concentrées à des valeurs de pH élevées (Qi et al., 1993). Les mélanges oléate/PX4852 et linoléate/PX4852, toujours avec un rapport équimolaire et une concentration finale de 5 10⁻⁵M, ont été aussi étudiés, montrant, pour la calcite, une meilleure flottation avec le mélange de collecteurs linoléate/PX4852 jusqu'à une concentration en silicate de sodium de 300 mg/L (Figure 46). Au-dessus de cette concentration en silicate de sodium, une dépression totale de la calcite a été observée. En ce qui concerne l'apatite, l'ajout de collecteur non-ionique PX4852 améliore la flottation en présence de linoléate de sodium, même jusqu'à des concentrations très fortes en silicate de sodium (Figure 47).

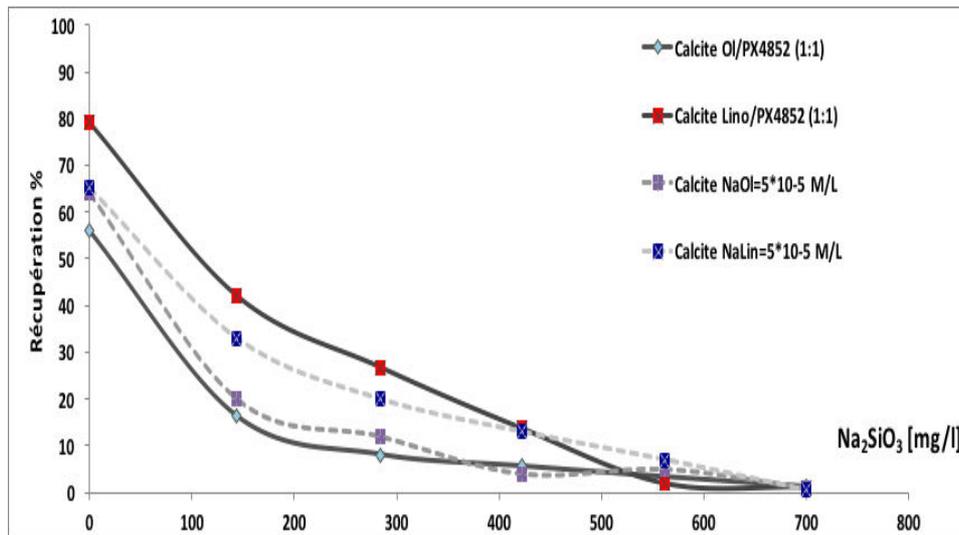


Figure 47. Influence de la concentration en silicate de sodium, à pH initial de 9, sur la flottation de la calcite optique du Mexique en présence d'oléate de sodium, linoléate de sodium, oléate de sodium/ PX4852 et linoléate de sodium/PX4852.

Le silicate de sodium a un effet déprimant à la fois sur l'apatite et sur la calcite. La récupération de calcite diminue rapidement avec l'augmentation de la dose en silicate de sodium. En solution aqueuse, les silicates de sodium ont trois espèces majeures : $\text{Si}(\text{OH})_4$ (gel de silice non chargé) à un $\text{pH} < 9,4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ à un $\text{pH} > 9,4$ et $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^-$ à un $\text{pH} > 12,6$. Certes, les ions métasilicate s'adsorbent sur des sites cationiques de surface et les empêchent donc de réagir avec des espèces oléate ou linoléate. En outre, l'adsorption de la silice inhibe la dissolution des minéraux et réduit le potentiel de surface négatif. En général, la flottation de l'apatite et de la calcite, en utilisant comme collecteur l'oléate ou le linoléate de sodium est réduite en présence de silicate de sodium. Cependant, on remarque que la flottation de la calcite avec le linoléate de sodium reste importante même à de fortes concentrations de silicate de sodium (Figure 47). Ceci est peut-être dû à la compétition entre le linoléate de sodium et le silicate de sodium chimisorbé sur la surface minérale. Il existe donc un ratio optimum entre les deux réactifs permettant la dépression des minéraux du calcium. Ainsi, la dépression par le silicate de sodium peut être attribuée à l'inhibition de l'adsorption de l'oléate et linoléate.

Comme le montre les Figures 46 et 47, les effets synergiques d'un mélange de réactifs ioniques (oléate ou linoléate de sodium) avec des non-ionique (PX 4852) ont été observés, le contraste de séparation entre la calcite et l'apatite est augmenté. La combinaison de PX4852 avec l'oléate de sodium a montré la diminution de la flottation sur la calcite et de l'apatite en présence de différentes concentrations de silicate de sodium. Cependant, la combinaison de PX4852 avec le linoléate de sodium augmente la récupération de la calcite ou l'apatite et donc nécessite plus de silicate de sodium pour déprimer ces minéraux. Des effets synergiques ont été également mis en évidence en utilisant différents ratios d'un mélange d'oléate de sodium/PX4852 et linoléate de sodium/PX4852, augmentant le contraste de séparation entre l'apatite de Madagascar et la calcite optique du Mexique avec une concentration égale à 144 mg/L en silicate de sodium (Figure 48).

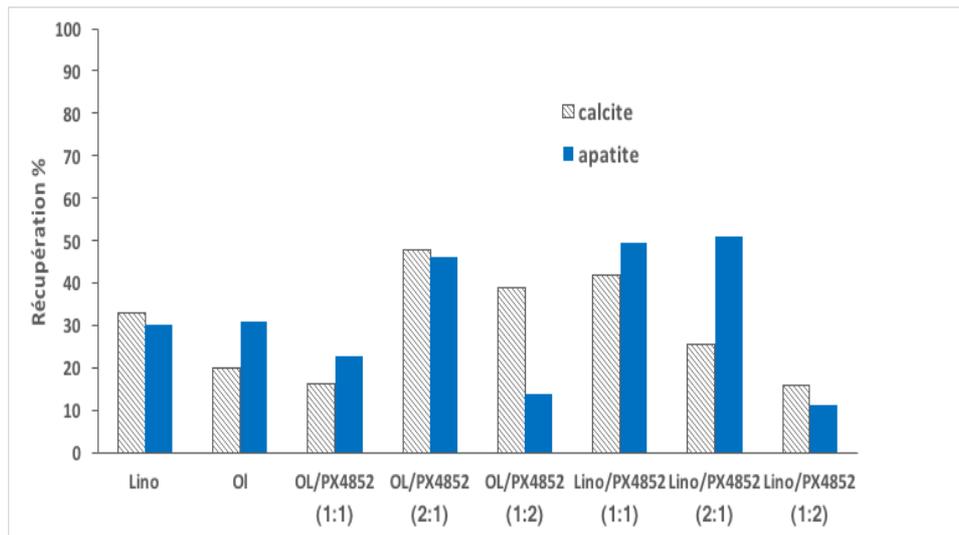


Figure 48. Contraste de séparation entre la calcite et l'apatite en présence de différents ratios de mélange de collecteurs ionique/non ionique (5.10^{-5} M) avec une concentration en silicate de sodium de 144 mg/L à pH 9.

Les résultats de la Figure 48 montrent que dans les conditions utilisées, la récupération des deux minéraux est similaire en présence de seulement le collecteur ionique. D'après les résultats obtenus par le mélange des collecteurs ionique/ anionique, le meilleur contraste de séparation entre ces deux minéraux (calcite et apatite) est obtenu avec les conditions suivantes : linoléate/PX4852 (2 :1) qui produit une récupération relativement forte de l'apatite et une faible récupération de la calcite ou avec le mélange oleate/PX4852 (1:2) pour une récupération inverse de ces deux minéraux..

V.3.2. Amidon

Selon Somasundaran, (1969), l'hydrophobie des particules minérales en présence d'oléate a été observée comme significativement affectée par l'addition de déprimants comme l'amidon.

La flottation de la calcite avec des collecteurs tels que l'oléate de sodium ou le linoléate de sodium, par exemple, diminue de manière significative dans certaines conditions lors de l'addition d'amidon (Blazy et al., 1964). Ceci suggère que la présence d'amidon dans la solution empêche l'oléate de sodium de rendre la surface de la calcite hydrophobe. Un but de ce travail est d'élucider la nature de l'interaction de l'amidon et l'agent tensio-actif avec la surface minérale, responsable de l'abaissement de l'hydrophobie de la calcite.

Le système actuel est composé de plusieurs variables tels que les concentrations des espèces Ca^{2+} , $CaOH^+$, $CaHCO_3^+$, CO_3^{2-} et HCO_3^- (Somasundaran, 1969), l'ionisation des constituant de l'amidon et la charge de surface de la calcite. En effet les constituants de l'amidon forment des composés avec le calcium (Corbishley et Miller, 1984). L'association par adsorption du tensioactif sur l'amidon où la partie hydrophobe de tensioactif est orientée vers l'amidon, peut être exclue pour le présent système puisque, s'il est ajouté après addition du tensioactif, l'amidon ne semble pas s'adsorber sur une surface hydrophobe due à l'adsorption du tensioactif dessus. On peut également exclure l'association par ion-ion car les charges sur les ions d'amidon et d'oléate

sont du même signe. La formation d'un composé d'amidon avec des espèces superficielles du calcium pourrait être en partie responsable de l'adsorption de l'amidon sur la calcite. Une diminution de l'adsorption de l'amidon avec l'augmentation du pH est alors à prévoir étant donné que les concentrations de $\equiv\text{Ca}^+$, $\equiv\text{CaOH}$ et $\equiv\text{CaHCO}_3$ à la surface de la calcite diminuent régulièrement avec une augmentation de pH de la solution (Somasundaran et Agar, 1967). La formation d'un composé entre l'amidon et le calcium, en plus d'améliorer l'adsorption de l'amidon sur la calcite, devrait aussi entraîner une augmentation de la quantité totale de calcium dans la solution. En effet, l'ionisation d'hydroxyles d'amidon ($\text{pK} \sim 12$) (Knight et Olson, 1984), en particulier de ceux qui sont dans la position C-2 et C-6 des unités de glucose, contribuerait également au développement de la charge sur l'amidon.

L'adsorption électrostatique de l'amidon sur des sites superficiels positifs de la calcite (PIE de 9,5 à 10,8) est alors possible (Somasundaran et Agar, 1967). Les études de potentiel zêta de Blazy et al., (1964) sur la fluorine (CaF_2) et la barytine (BaSO_4) ont également montré des changements significatifs dans le potentiel zêta de ces minéraux lorsqu'ils sont mis en contact avec des solutions d'amidon ou de ses dérivés. Ainsi, le potentiel zêta de la fluorine baisse et devient négatif, de +19 à -7 mV, avec l'ajout de 125 mg / litre de déprimant (dextrine).

L'ajout d'amidon va permettre la dépression de la flottation des minéraux même en absence des collecteurs seules ou en mélange. La **Erreur ! Nous n'avons pas trouvé la source du renvoi.49** montre l'effet de l'ajout de l'amidon sur la flottation de l'apatite de Madagascar en présence des mélanges des collecteurs ionique-ionique et ionique/ non-ionique. L'ajout d'un deuxième collecteur ionique en présence d'amidon semble ne pas avoir beaucoup d'influence (10% de récupération de différence qui peut être dû aux erreurs de manipulation). Cependant, l'ajout d'un collecteur non-ionique au mélange ionique montre une augmentation de la flottation de l'apatite en absence d'amidon (81% au lieu de 30-40 %) et une dépression de ce minéral à partir d'une concentration en amidon égale à 10 mg/L.

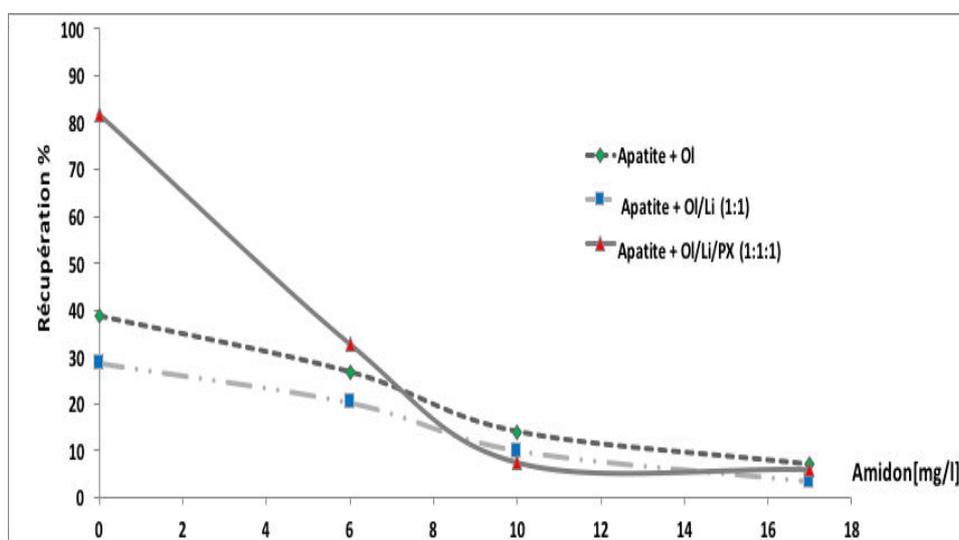


Figure 49. Influence de la concentration en amidon, à pH initial de 9, sur la flottation de l'apatite de Madagascar en présence des différents rapports d'oléate de sodium (ou linoléate de sodium) / PX4852

La Figure 50 montre l'effet de l'addition progressive d'amidon sur la flottation de la calcite optique en présence de différents ratios de collecteurs ionique et/ou non-ionique. Cette étude montre que, pour la calcite optique du Mexique, l'utilisation d'un mélange oléate/ linoléate (1/1) avec une concentration totale de 5.10^{-5} M permet d'augmenter le rendement de la flottation à la même concentration en amidon par rapport à l'oléate seul. Aussi, l'ajout d'un réactif non-ionique (PX4852) au mélange oléate/linoléate avec un rapport équimolaire (concentration totale 5×10^{-5} M) permet d'augmenter encore le rendement de flottation de la calcite en présence d'amidon. La flottation de l'apatite de Madagascar est meilleur avec l'oléate de sodium seul par rapport au mélange oléate/ linoléate de sodium (Figure 49). En revanche, lorsque PX4852 est ajouté au mélange oléate/ linoléate, une augmentation de rendement de flottation est donc constatée.

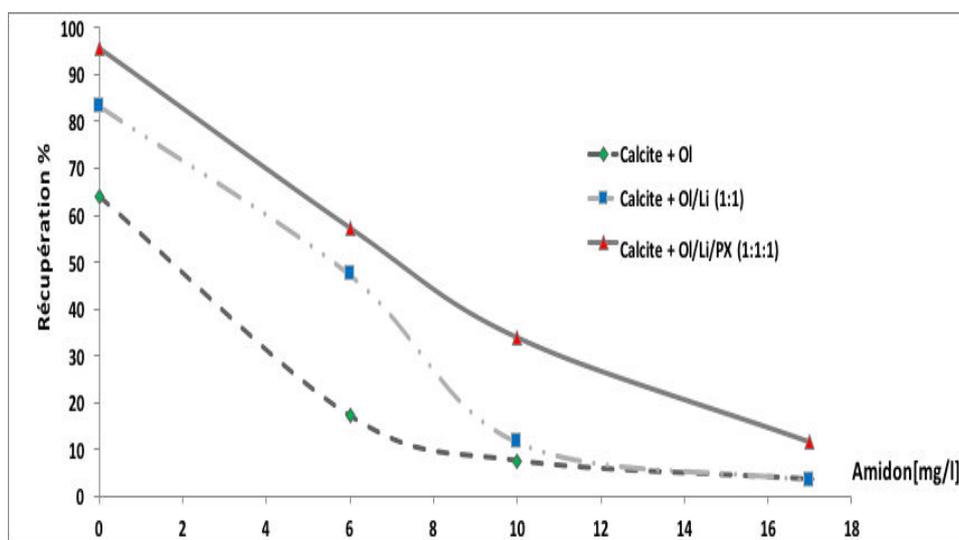


Figure 50. Influence de la concentration en amidon, à pH initial de 9, sur la flottation de la calcite optique du Mexique en présence des différents rapports d'oléate de sodium/ PX4852 ou linoléate de sodium/PX4852 ou le mélange de trois collecteurs.

L'adsorption de l'amidon à la surface de la calcite, en raison de la liaison hydrogène, est également à prendre en considération, mais une telle adsorption est probablement relativement négligeable puisque nous avons constaté que l'apatite de Madagascar (fluoroapatite) qui devrait former des liaisons hydrogène avec l'amidon plus qu'avec la calcite, adsorbe moins d'amidon que la calcite. Selon Somasundaran, (1969), l'amidon adsorbé sur des particules de fluoroapatite de taille 37-74 μm à partir d'une solution contenant 75 ppm d'amidon résiduel à pH 7 et 11, était de 920 et de 680 $\mu\text{g/gm}$, respectivement, par rapport à 1240 et 710 $\mu\text{g/gm}$ sur la calcite dans les mêmes conditions. L'association par adsorption du collecteur (oléate ou linoléate de sodium) sur l'amidon avec la partie hydrophobe de l'agent tensio-actif orienté vers l'amidon, peut être écartée pour le présent système, car l'efficacité de l'amidon pour déprimer des minéraux est diminuée s'il est ajoutée après l'addition de l'agent tensio-actif (Iwasaki et Lai, 1965). Donc l'amidon ne semble pas s'adsorber sur une surface qui est hydrophobe en raison de l'adsorption de l'agent tensio-actif sur lui ; sous cette condition utilisée, l'agent tensioactif est agrégé à la surface sous forme d'hémi-micelles et se désagrège assez lentement. Etant donné

que les tensio-actifs non polaires et plusieurs amyloses forment des complexes entre eux, il a été suggéré que la liaison entre l'amidon et des agents tensioactifs peut être d'un type non polaire. Cette liaison non polaire entre l'amidon et les collecteurs n'est alors possible que si les molécules ou les ions tensio-actifs occupent une position à l'intérieur de l'hélice de l'amidon avec leurs grands axes parallèles à l'axe de l'hélice. Un tel mécanisme de l'oléate tenue à l'intérieur de l'hélice d'amidon peut également expliquer l'adsorption observée de l'oléate à la surface de la calcite en présence d'amidon sans rendre la surface de la calcite hydrophobe (Somasundaran, 1969).

Toute interaction chimique entre l'oléate de sodium et le calcium lié à l'amidon ou l'interaction dipôle-ion tel que celui présent entre la cellulose et les tensioactifs anioniques, permet d'améliorer la co-adsorption de l'oléate et de l'amidon sur la calcite. Mais, si l'oléate est adsorbé de la manière ci-dessus, il faudrait que sa partie hydrophobe soit exposée à la solution pour rendre hydrophobe la calcite. L'adsorption de l'oléate directement sur la calcite contribuerait également de façon similaire à l'hydrophobie des particules minérales. Cependant, lorsque l'amidon est ajouté, étant donné que la flottation de la calcite et de l'apatite baisse, on peut conclure que la fraction de l'oléate adsorbée par ces deux mécanismes soit très faible, soit physiquement masquée par les espèces d'amidon massives. Par ailleurs, il est possible qu'il y ait relativement moins d'adsorption chimique de l'oléate sur la calcite en présence d'amidon puisque ce dernier déprime l'interaction chimique de l'oléate avec la calcite et l'apatite. Il convient de noter qu'il est possible de récupérer la nature hydrophobe de la calcite ou de l'apatite, du moins en partie, en augmentant la concentration de collecteur utilisé.

V.4 Conclusion

Pour pouvoir séparer les minéraux de calcium peu solubles, tels que la calcite et l'apatite qui sont largement concentrés par des procédés de flottation, les acides gras tels que l'acide oléique et l'acide linoléique sont utilisés comme collecteurs. Pour des séparations efficaces, l'adsorption sélective des collecteurs à l'interface minéral / eau est essentielle. Le pH est un autre paramètre d'importance dans la flottation de ces minéraux. Les collecteurs comme les surfaces des minéraux peuvent avoir une spéciation différente selon le pH de la suspension où ils se trouvent. Ainsi, l'adsorption des réactifs sur les sites chargés de la surface minérale peut se réaliser de façon différente. À pH acide, les deux collecteurs conduisent à une bonne récupération des calcites, et avec la calcite optique et la calcite miel l'utilisation de l'oléate de sodium montre une meilleure récupération de flottation qu'avec le linoléate de sodium. Une réaction chimique entre les ions de l'oléate et le cation du réseau a été postulée. A $\text{pH} > 9$, la tendance est inversée montrant une meilleure récupération avec le linoléate de sodium. La diminution de la flottation des calcites avec une augmentation du pH est attribuée à une diminution de leur dissolution, donc moins d'ions calcium sont présent pour réagir avec l'oléate. Pour l'apatite sa récupération augmente avec le pH. Sa récupération est plus petite que celle de la calcite à des pH acides à cause de sa plus faible dissolution.

L'utilisation des mélanges de collecteurs ioniques à différents rapports molaire montre que lorsque la concentration de linoléate de sodium augmente dans les solutions, la calcite flotte plus. Cela donne à penser qu'il existe une synergie entre les acides gras adsorbés qui favorise la flottation de la calcite. Ainsi, pour obtenir un meilleur contraste entre la calcite et l'apatite, le mélange oléate / linoléate 2 : 1 est optimal pour avoir une meilleure flottation à un pH acide. Cependant, à pH égale à 9,0, la flottation de la calcite est faible, ce qui peut entraîner une diminution de la force d'adsorption des collecteurs sur le minéral. Cependant, un meilleur contraste de séparation est observé avec le rapport molaire oléate de sodium / linoléate de (1/1) à pH 9 avec une plus forte récupération de l'apatite que de la calcite. L'utilisation d'un collecteur non ionique augmente de façon conséquente la flottation, la sélectivité et donc le taux de recouvrement de la surface minérale et le taux d'adsorption du collecteur principal, on peut donc parler d'une co-adsorption de deux collecteurs. Pour améliorer la sélectivité entre les minéraux faiblement solubles, deux déprimants ont été utilisés, en présence des collecteurs ionique et non ionique : le silicate de sodium et l'amidon.

Le silicate de sodium a un effet de dépression à la fois sur l'apatite et sur la calcite. La récupération de la calcite diminue rapidement avec l'augmentation du dosage en silicate de sodium. En général, la flottation de l'apatite et de la calcite à l'aide d'oléate ou du linoléate de sodium est réduite en présence du silicate de sodium. Cependant, la flottation de la calcite avec le linoléate de sodium reste importante même à de fortes concentrations de silicates de sodium. Ceci est peut-être dû à la compétition entre le linoléate de sodium et le silicate de sodium qui s'adsorbe sur la surface minérale par chimisorption. Il existe donc un ratio optimum entre les deux réactifs permettant la dépression des minéraux du calcium. Ainsi, la dépression par le silicate de sodium peut être attribuée à l'inhibition de l'adsorption de l'oléate et du linoléate. De plus, la combinaison du tensioactif non-ionique PX4852 avec l'oléate de sodium ou le linoléate de sodium a montré la diminution de la flottation sur la calcite et l'apatite en présence de différentes concentrations de silicate de sodium. Enfin, il existe un contraste de séparation entre la calcite et l'apatite en utilisant un mélange oléate de sodium/PX4852 (2/1) et linoléate de sodium/PX4852 (1/2) en présence d'une concentration de 144mg/L de silicate de sodium. Ceci indique que ce mélange de collecteurs s'accompagne d'effets synergiques permettant d'abaisser la consommation de collecteur.

L'ajout d'un réactif non-ionique (PX4852) au mélange oléate/linoléate avec un rapport équimolaire (concentration totale 5.10^{-5} M) permet d'augmenter encore le rendement de la flottation de la calcite en présence de l'amidon. En ce qui concerne l'apatite, on remarque qu'en présence d'amidon, la flottation est meilleure avec l'oléate de sodium seul et que l'ajout de PX4852 permet d'augmenter le rendement en présence des deux collecteurs ioniques (oléate de sodium + linoléate de sodium). L'amidon améliore donc l'adsorption de l'oléate de sodium sur la surface de la calcite. Cette amélioration mutuelle de l'adsorption par l'oléate et de l'amidon suggère, en effet, une sorte d'association entre les deux. Preuve de l'association entre les tensioactifs et l'amidon.

CHAPITRE 5

VI. ETUDES DE L'ADSORPTION D'UN COLLECTEUR IONIQUE ET EFFET SYNERGIQUE DE L'AJOUT D'UN COLLECTEUR NON IONIQUE

La structure cristallochimique des minéraux joue un rôle important en flottation. En effet, elle détermine la mouillabilité des surfaces, donc leur tendance à l'hydratation, qu'il faut vaincre pour réaliser la flottation. En premier lieu, la flottation est conditionnée par les propriétés superficielles des minéraux après leur immersion dans l'eau. La surface du solide subit une hydratation dont une des principales conséquences est la création d'une charge superficielle avec un intérêt primordial pour étudier l'adsorption des réactifs de flottation.

Qualitativement, l'adsorption peut être définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide dont le mécanisme implique des attractions des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon leur nature (Weber et Morris, 1963).

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface (mol/m^2), qui est souvent traduite en taux de recouvrement statistique de la surface.

Les effets synergiques entre deux types de collecteur ionique et non-ionique à pH 9 a été mis en évidence dans le chapitre précédent. Pour comprendre les mécanismes d'adsorption du réactif ionique (oléate de sodium ou linoléate de sodium) sur la surface minérale, une étude d'adsorption à pH 9 de ces derniers a été réalisée à l'aide de la spectrophotométrie UV et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse. Ces études d'adsorption ont été réalisées selon le protocole expérimental reporté dans le chapitre 2.

VI.1 Adsorption des acides carboxyliques sur la surface minérale

VI.1.1. Mécanismes d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales dépendent tout d'abord des propriétés physico-chimiques de l'interface solide/liquide, telles que la composition chimique, la structure cristalline, la charge de surface et la surface spécifique. Ces mécanismes d'adsorption sont également fonction des caractéristiques des collecteurs utilisés comme la longueur de la chaîne carbonée, le groupement fonctionnel, le pouvoir complexant et la concentration de collecteur.

D'autres paramètres importants sont à considérer lors de mesure de la quantité adsorbé comme le pH et le temps de conditionnement. En effet l'adsorption des collecteurs sur la surface minérale résulte de certain nombre de forces liées à l'existence d'interactions de type électrostatiques, covalentes, hydrogène ou de Van der Waals.

VI.1.1.1. L'adsorption électrostatique

Certains tensio-actifs ioniques peuvent s'adsorber sur les surfaces minérales grâce à une liaison électrostatique entre la tête polaire de l'ion collecteur et la charge de surface du solide qui est mesurée par le potentiel zêta à

un pH donné. Pour des pH supérieurs au point de charge nulle, le solide peut fixer des collecteurs cationiques. Pour des pH inférieurs au point de charge nulle, les collecteurs anioniques peuvent être adsorbés. Les forces qui guident ce type d'adsorption réversible sont dues aux interactions électrostatiques de polarisation sans modification de la structure moléculaire. Ce type de mécanisme a été observé à la surface de certaines argiles. Il existe une altération de la neutralité de l'édifice des phyllosilicates, lorsque les cations sont substitués par des cations de moindre valence tels que Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} ; Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} et Mg^{2+} par Li^+ . Ces substitutions engendrent des charges permanentes négatifs appelés charges réticulaires au niveau des feuillets (Brigatti et al., 2006; Das et al., 2006). Ces charges sont donc responsables des interactions électriques entre certains cations notamment les métaux lourds et les smectites.

D'autres chercheurs ont mis en évidence ce type d'adsorption dans le cas de la goethite en présence de dodécylsulfonate de sodium (Iwasaki et al. 1960 a), du béryl (Fuerstenau et al., 1965) et des apatites (Smani et al., 1975). De la même façon, le chlorhydrate de dodécylamine échange le même type de liaison avec le quartz (Gaudin et Fuerstenau, 1955) et l'apatite (Smani et al., 1975).

L'utilisation de l'octadécylsulfate ou du chlorhydrate d'octadécylamine (chaîne d'hydrocarbure C_{18}) permet de flotter l'hématite dans un domaine de pH beaucoup plus étendu que celui observé pour les composés correspondants ayant des chaînes d'hydrocarbure moins longues comme le C_{12} (Iwasaki et al., 1960 b). Pour une même concentration de collecteur cationique ou anionique, la barrière électrostatique est franchie de 4 unités de pH. Cet accroissement de réactivité des collecteurs en C_{18} par rapport à ceux en C_{12} laisse supposer d'autres origine que la simple interaction électrostatique, des paramètres gouvernant ce processus d'adsorption. En effet, l'utilisation des concentrations faibles en collecteur C_{18} conduit à des résultats de flottation avoisinant celles du composé en C_{12} pour lequel la barrière électrostatique a une influence majeure. L'excès de collecteur C_{18} se traduit par le déplacement des courbes de récupération de part et d'autre du point de charge nulle. Ceci montre qu'il existe des interactions latérales forte entre les chaînes hydrocarbonées en C_{18} alors qu'elles sont plus faibles avec les composés en C_{12} , ce qui a pour effet de maintenir la tête polaire au niveau de la surface.

Le franchissement de la barrière électrostatique peut aussi être dû également à l'hétérogénéité de la surface minérale où des sites des charges opposées à celle indiquée par rapport à la valeur moyenne mesurée par le potentiel zêta existent sur le solide et vont permettre une adsorption initiale par effet électrostatique. Cette adsorption est renforcée par une association moléculaire ou par des interactions chaîne/chaîne. De ce fait, l'existence des liaisons covalentes entre le collecteur et la surface minérale, laisse penser qu'il existe plus qu'une simple interaction électrostatique.

VI.1.1.2. L'adsorption chimique

L'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales à des pH où les têtes polaires du tensio-actif et la charge de surface du solide sont de même signe, ne peut pas être expliquée par une simple interaction électrostatique. L'adsorption chimique appelé aussi chimisorption est un processus qui résulte d'une réaction chimique entre des molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Certains collecteurs ont été mis en évidence pour leurs capacités à donner, en présence des ions en solution, des complexes stables ou non. Ainsi, l'anion oléate réagit avec de nombreux cations métalliques tels Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...avec des pks élevés. La liaison entre le tensio-actif et l'ion métallique engage ici un transfert de charge.

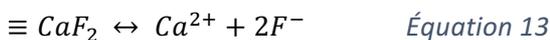
La présence des collecteurs avec une surface minérale porteuse d'ions métalliques susceptibles d'être complexés permet d'établir une liaison énergétique entre l'adsorbat et l'adsorbant à condition que l'interface soit stable c'est à dire que le minéral soit peu soluble. Dans ce cas, l'énergie de liaison est plus forte que dans le cas d'une interaction purement électrostatique. On parle donc d'une chimisorption pour marquer la différence avec les interactions engageant de plus faible énergie et que l'on qualifie de physisorption qui se traduit essentiellement par les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption a été mis en évidence par plusieurs études montrant ainsi que la chimisorption de l'oléate sur la calcite, la fluorine et la baryte se déroule grâce à un processus d'échange d'ions au cours duquel les anions oléate remplacent une quantité équivalente d'anions du réseau cristallin (Bahr et al., 1968; Peck et Wadsworth, 1965).

L'adsorption de l'oléate de sodium sur les minéraux calciques peut être résumée comme suit selon (Finkelstein, 1989) avec :

- \equiv qui représente la surface minérale ;
- $\{\text{CaOl}_2\}$ qui représente l'oléate de calcium ;
- (CaOl_2) qui représente l'agrégat de molécules d'oléate de calcium.

Une des premières réactions est la réaction de dissolution (Equation 13) suivie par la réaction de précipitation (Equation 14) :



L'adsorption par physisorption est considérée comme un précurseur logique de la chimisorption. De ce fait, l'oléate est donc adsorbé sur la surface minérale sous forme d'oléate de sodium ou sous forme ionique sans qu'il y ait une réaction chimique avec la surface comme le montre les réactions suivantes (Equation 15 et 16).



La fixation de l'oléate sur la surface minérale par la chimisorption a lieu grâce à des fortes liaisons chimiques entre une molécule d'oléate avec chaque atome de calcium du réseau. Cette chimisorption est présentée par les réactions ci-dessous (Equation 17 et 18). Ce phénomène peut être confirmé par l'apparition, dans le spectre d'infrarouge, du groupement carbonyle de l'oléate chimisorbée et aussi par l'irréversibilité de l'adsorption.



La précipitation de l'oléate de calcium sur la surface minérale se produit lorsqu'il y a formation d'une surface d'oléate de calcium sur la première couche d'oléate chimisorbée. En effet, la spectrométrie infrarouge a permis d'identifier un doublet d'adsorption dû à la vibration asymétrique du groupement carbonyle qui correspond à la présence d'oléate de calcium de surface. Etant donné que ce spectre est identique à celui de l'oléate de calcium, il n'y a donc aucune raison de douter que chaque calcium est lié à deux molécules d'oléate.



Concernant l'apatite, des études d'adsorption ont aussi été réalisées en présence de l'oléate de sodium et à des pH basiques. Ces études ont montré que la charge négative du minérale empêche l'adsorption du collecteur sauf si des ions Na^+ sont adsorbés en quantité suffisante (Rao et al., 1990) ; (Cases et al., 1989). L'adsorption du collecteur va donc se faire, sans négliger la mono association avec le calcium, principalement par l'intermédiaire de ces ions selon la réaction suivante (Equation 22).

$$p_i = X_i^l \cdot K_{Hi} \quad \text{Équation 22}$$

Cette relation peut être utilisée pour le gaz. Il est donc possible d'obtenir des informations sur la force des interactions initiales grâce à la constante de Henry. Lorsque des espèces adsorbées sont en faible concentration à la surface d'un solide, on suppose que celles-ci ne subissent que le champ de force produit par l'adsorbant et qu'il n'y a pas d'interaction latérales entre molécules adsorbées voisines. De plus, les atomes se trouvant en surface du solide possèdent une énergie plus élevée que ceux non adsorbés. Les atomes superficiels sont soumis à une tension de surface qui diminue lors de la formation d'une couche adsorbée en surface. Ce phénomène est décrit par la pression d'étalement Π du film adsorbé et par la différence de tension de surface du solide avant et après adsorption via l'équation suivante (Equation 23).

$$\Pi = \gamma^{s,0} - \gamma^s \quad \text{Équation 23}$$

avec :

$\gamma^{s,0}$ et γ^s sont les tensions de surface du solide, respectivement sous vide et en équilibre avec la phase gazeuse.

$\gamma_s \cdot 0 = \frac{\partial F_s}{\partial A} \cdot 0 \frac{\partial A}{\partial T, V}$ $\gamma_s = \frac{\partial F_s}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial T, V}$ Équation 24 où F est l'énergie libre du système et A est l'aire de surface du solide à la température T et au volume V constants.

$$\gamma^{s,0} = \left(\frac{\partial F^{s,0}}{\partial A} \right)_{T,V} \quad \gamma^s = \left(\frac{\partial F^s}{\partial A} \right)_{T,V} \quad \text{Équation 24}$$

Ainsi, pour un faible recouvrement, la concentration d'excès de surface Γ peut être définie par l'équation suivante (Equation 25) :

$$\Gamma = \frac{n^a}{A} \quad \text{Équation 25}$$

avec n^a la quantité adsorbée.

Il est possible de décrire la pression d'étalement comme une fonction de la pression d'équilibre selon la relation suivante (Equation 26) :

$$\Pi A = n^a RT \quad \text{Équation 26}$$

La constante de Henry, noté K_H , est donc la constante qui relie la pression du gaz à l'équilibre à la quantité adsorbée. Quand les concentrations des espèces adsorbées sont faibles ou en d'autres termes quand la pression de l'isotherme d'adsorption est au plus bas, une variation linéaire entre les quantités adsorbées n^a et la pression p est obtenue (Equation 27). Cette linéarité est véritable graphiquement et permet de déterminer la constante de Henry en traçant $\ln\left(\frac{n^a}{p}\right)$ en fonction de n^a .

$$n^a = K_H p \quad \text{Équation 27}$$

VI.1.1.3. Isotherme de Langmuir

Selon Foo et Hameed, (2010), plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce modèle. Parmi ces hypothèses, on retrouve :

- Une adsorption localisée c'est à dire que la molécule adsorbée est située sur un site bien définie de l'adsorbant;
- Chaque site n'est successible de fixer qu'une molécule ;
- Quand on atteint l'adsorption maximale, une seule monocouche est formée. Les molécules de l'adsorbat ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées ;
- La réaction de l'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

Si on considère une réaction d'adsorption réversible entre un site de surface de l'adsorbant S et une espèce à adsorber A, la constante d'équilibre (K_{Ads} dans l'équation 29) de cette réaction donnée par la loi d'action de masse peut s'écrire suivant l'équation 28 où [SA] est la concentration de l'espèce A dans le solide, [S] est la

concentration en site de surface, [A] celle de l'espèce A dans la solution et [S_T] est la concentration maximale de sites de surface ([S_T] = [S] + [SA]).



$$K_{Ads} = \frac{[SA]}{[S][A]} = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}_{Ads}}{RT}} \quad \text{Équation 29}$$

La quantité de molécules fixées sur l'adsorbant à l'équilibre (SA) est notée q_e . C_e est la concentration en molécules dans la solution et V le volume de la solution. Le principe de conservation de la matière montre que la totalité des sites actifs libres (S) et occupée (SA) à l'équilibre est égale à la quantité de sites actifs initiale. Par ailleurs, un site ne pouvant adsorber qu'une seule molécule, la quantité initiale de sites est égale à la capacité maximale de l'adsorbant q_m . De ce fait, la quantité de sites libres à l'équilibre est donc égale à la différence entre la quantité initiale de sites (q_m), et la quantité de sites occupées (q_e). L'expression de la constante d'adsorption (K_L) s'écrit comme suit :

$$K_L = \frac{\frac{q_e}{V}}{\frac{(q_m - q_e)C_e}{V}} = \frac{q_e}{C_e(q_m - q_e)} \quad \text{Équation 30}$$

Un réarrangement de l'équation précédente donne l'équation de Langmuir :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{Ads}C_e}{1 + K_{Ads}C_e} \quad \text{Équation 31}$$

avec :

- q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre ;
- q_m la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre ;
- C_e la concentration à l'équilibre ;
- K_L est la constante de Langmuir ou la constante d'équilibre de la réaction de fixation d'une molécule libre sur un site de l'adsorbant.

L'intérêt de l'isotherme de Langmuir est de prévoir l'existence d'une limite supérieure pour les fortes concentrations. De plus, la valeur de K_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme étant totalement recouverte par une couche mono moléculaire.

VI.1.1.4. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Le modèle développé par Brunauer, Emmett et Teller, en 1938, permet de décrire l'adsorption multicouche. L'équation BET est une généralisation du modèle de Langmuir et permet une description quantitative des isothermes d'adsorption qui admettent la formation de multicouches d'adsorbant. La surface est définie comme un ensemble de sites localisés présentant une distribution homogène. Nous pouvons donc considérer que la monocouche de Langmuir sert de site d'adsorption pour la couche suivante. Il existe donc une énergie

d'adsorption relative à la première couche et une seconde pour la formation des couches suivantes. La surface de l'adsorbant peut être décrite comme la somme des parties de surface couverte par la monocouche de molécules adsorbées.

VI.1.1.5. Isotherme de Temkin

L'intérêt de l'isotherme de Temkin est sa capacité de représenter les résultats sur de gammes des concentrations étendues et permettre d'accéder à la variation d'énergie d'adsorption (Ferrandon et al., 1995). Ceci peut résulter de la diminution linéaire de l'affinité et de l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse de l'affinité est liée à des interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est homogène. En revanche, si la surface de l'adsorbant est non uniforme, les interactions entre les molécules peuvent se superposer à celles dues à l'hétérogénéité de la surface (Temkin et Pyzhev, 1940). Le modèle de Temkin est décrit par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln k_0 C_e \quad \text{Équation 32}$$

avec :

- $k_T = k_0 e^{\frac{\Delta Q}{RT}}$: constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption ;
- ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température en Kelvin ;
- $\theta = \frac{q}{q_m}$: le degré de recouvrement des sites ;
- q_m : la capacité d'adsorption dont la valeur a été déterminée par les équations de Langmuir et Freundlich ($q_m > q$).

VI.1.2. Les aspects thermodynamiques de l'adsorption

Lorsqu'une molécule se rapproche de la surface pour atteindre un minimum appelé puits d'énergie potentielle à une certaine distance d'un site d'adsorption, l'énergie de cette molécule varie. Ce puits de potentiel est caractérisé par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{Équation 33}$$

avec :

- ΔG_{ads} : l'énergie d'adsorption de Gibbs ;
- ΔH_{ads} : la variation de l'enthalpie qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante ;

- ΔS_{ads} : la variation de l'entropie qui représente la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

Entre la physisorption et la chimisorption, le caractère spontané du processus d'adsorption implique que l'énergie de Gibbs (ΔG_{ads}) soit négative. Par ailleurs, pendant l'adsorption, la variation de l'entropie de la molécule (ΔS_{ads}) est nécessairement négative, puisqu'un composé à l'état condensé est plus ordonné qu'en solution aqueuse. L'entropie de l'adsorbant restant constante, l'entropie du système adsorbat-adsorbant est donc négative. Cela implique que la variation de l'enthalpie accompagnant la réaction d'adsorption est négative (ΔH_{ads}), en d'autres termes le phénomène d'adsorption est exothermique (Figure 51).

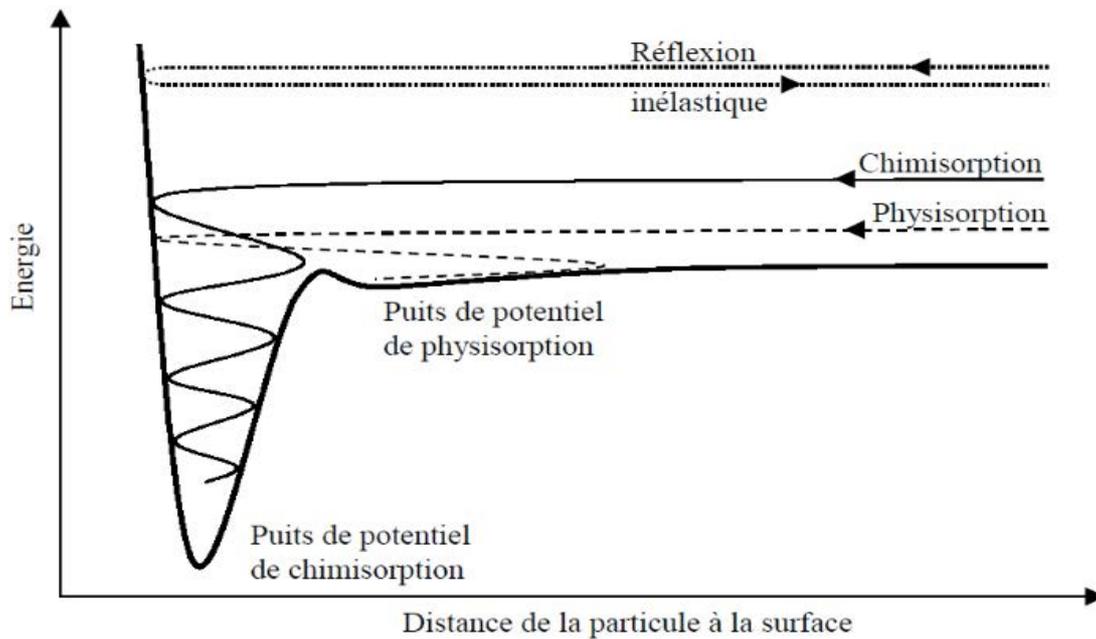


Figure 51. Diagramme de Lennard-Jones représentant une réflexion inélastique, une chimisorption et une physisorption (Bisson, 2004).

Par ailleurs, la variation de l'enthalpie est plus grande pour les ions adsorbés en surface par des interactions électrostatiques, alors que les molécules non polaires s'adsorberont grâce à des interactions de Van-deer-Waals. La variation de l'entropie, comparée à celle de l'enthalpie, est donc plus grande pour les molécules non polaires que pour les ions. L'enthalpie, est donc plus grande pour les molécules non polaires que pour les ions.

VI.2 Résultats

La granularité des échantillons utilisés ici est comprise entre $-20+38 \mu\text{m}$ ce qui diffère de celle utilisée pour les essais de flottation ($-38+106 \mu\text{m}$). Les différentes surfaces spécifiques de trois minéraux étudiés sont rapportées dans le Chapitre I, Tableau 3. Pour chaque essai d'adsorption, 1g de minéral a été mis en contact avec une concentration donnée de collecteur. Comme mentionné dans le chapitre II, la mesure de la concentration de molécules adsorbées à la surface minérale après contact ou la concentration restante dans la solution aqueuse a été réalisée par le spectrophotométrie UV.

L'ensemble des essais a été réalisé à température ambiante (20°C), à pH 9. A ce pH, les oléate et linoléate de sodium sont sous formes ioniques, et le réactif non ionique (PX4826) est moléculaire.

Le but de cette étude du mécanisme d'adsorption est de comprendre l'effet de l'ajout d'un réactif non-ionique (PX4826) sur l'adsorption d'un collecteur ionique (oléate ou linoléate de sodium) sur la surface des calcites orange et optique, et de l'apatite de Madagascar. Le choix de ces trois minéraux a été fait par rapport aux résultats de flottation obtenus (une meilleure flottation pour la calcite orange que pour la calcite optique). Le protocole expérimental utilisé pour l'étude d'adsorption (chapitre I) n'est pas applicable pour le réactif PX4852 (formation d'un mélange non miscible), pour cela un autre réactif non-ionique a été utilisé : PX4826. Une étude de l'angle de contact a été tout d'abord faite pour bien comprendre le mécanisme d'adsorption de ces collecteurs, et des tests de flottation ont confirmés ces résultats.

VI.2.1. Angle de contact

Nous avons mesuré l'évolution de l'angle de contact en fonction de la concentration des collecteurs ioniques (oléate et linoléate de sodium). Ces résultats ont été comparés à ceux de la flottation dans les mêmes conditions. L'angle de contact a été mesuré par la méthode « sessile drop » (Figure 52).

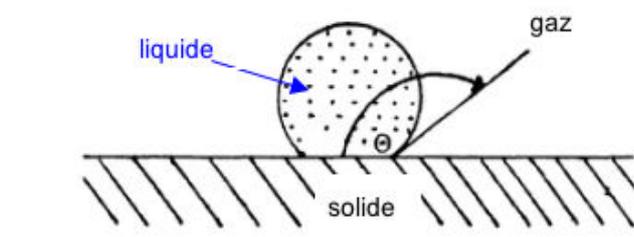


Figure 52. Schéma représentatif de la méthode utilisée pour le calcul de l'angle de contact.

D'après la Figure 52, plus l'angle de contact θ augmente plus la surface du minéral est hydrophobe. La récupération par flottation est directement liée à l'angle de contact. En effet, la flottabilité d'un minéral et donc sa récupération par flottation dépend de l'hydrophobie de sa surface. Une mesure de l'angle de contact a donc été faite sur les trois minéraux utilisés pour étudier le mécanisme d'adsorption (Figure 53).

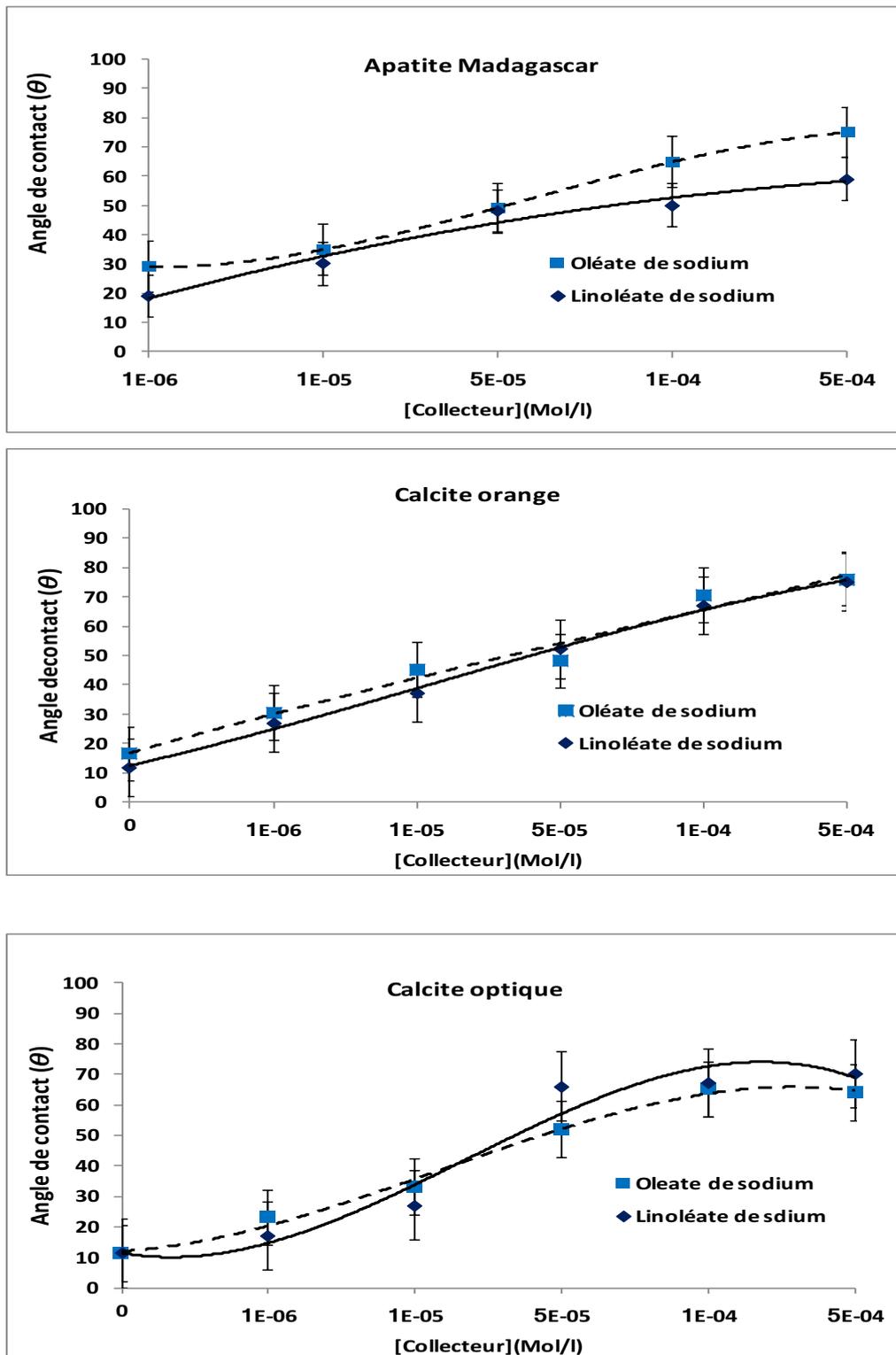


Figure 53. Effet de la concentration de collecteurs ioniques (oléate et linoléate de sodium) sur l'angle de contact sur l'apatite de Madagascar et sur les calcites orange et optique.

Les résultats présentés sur la Figure 53, montrent que l'angle de contact augmente plus ou moins de façon linéaire avec la concentration de collecteur, de 10-20° en l'absence de collecteur jusqu'à 60-80° avec 5×10^{-4} M de collecteur. De plus, en comparant l'angle de contact de deux calcites avec la même concentration, nous

observons un angle de contact légèrement plus élevée pour la calcite orange que pour celui de la calcite optique.

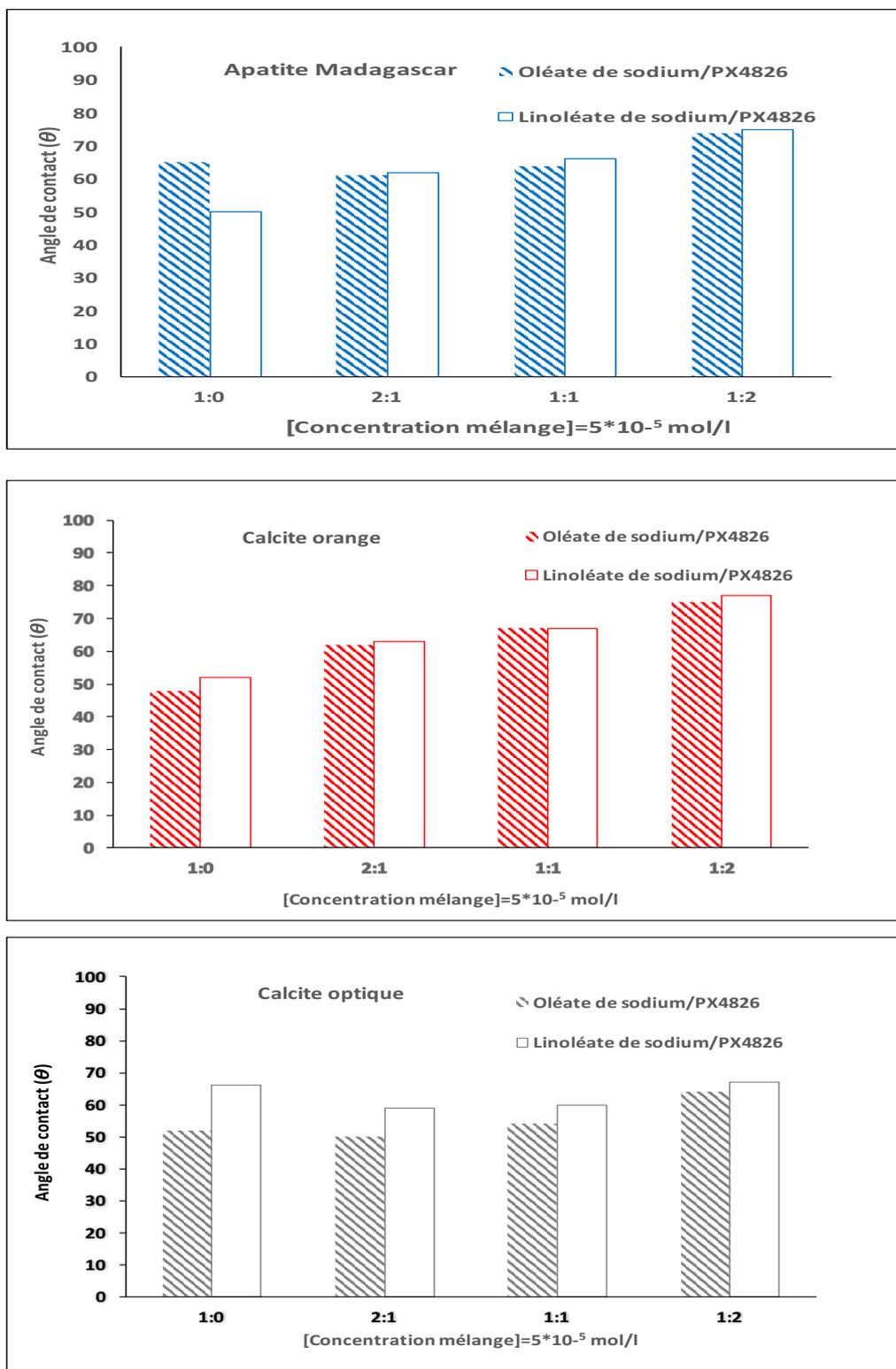
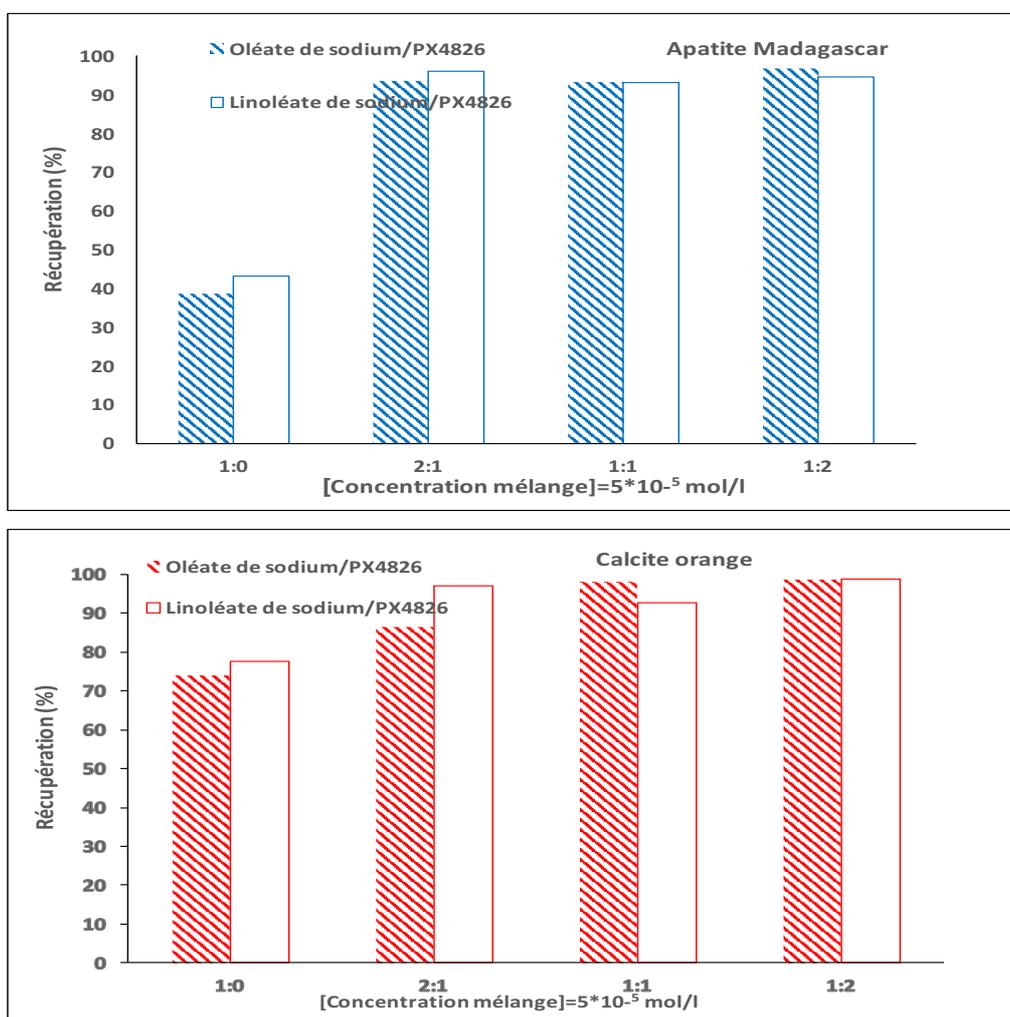


Figure 54. Etude de l'angle de contact des différents minéraux en fonction des différents rapports molaire ionique/non-ionique (5×10^{-5} M).

D'après le Figure 55, nous remarquons que la récupération de flottation pour la calcite optique, orange et l'apatite de Madagascar augmente en présence d'un collecteur non-ionique (PX4826) ; les différentes

proportions de collecteurs ionique et non-ionique n'ont pas d'influence sur la récupération, dans la marge d'erreur expérimentale. La Figure 54 montre une légère augmentation de l'angle de contact en présence du collecteur non-ionique pour l'apatite et la calcite orange. C'est le rapport molaire (1 :2) en oléate/PX4826 ou linoléate/PX4826 qui produit une plus grande augmentation de la récupération et aussi une augmentation de l'angle de contact. Le PX4826 en présence de l'oléate ou linoléate de sodium augmentera donc l'hydrophobie de la surface du minéral étudié. Il existe donc des effets synergiques entre le collecteur PX4826 et le collecteur ionique. En effet, le PX4826 est un collecteur de type alcool capable en présence de collecteur ionique (oléate ou linoléate de sodium) de réduire la répulsion entre les têtes polaires de ces derniers, favorisant alors l'association des chaînes non polaires.



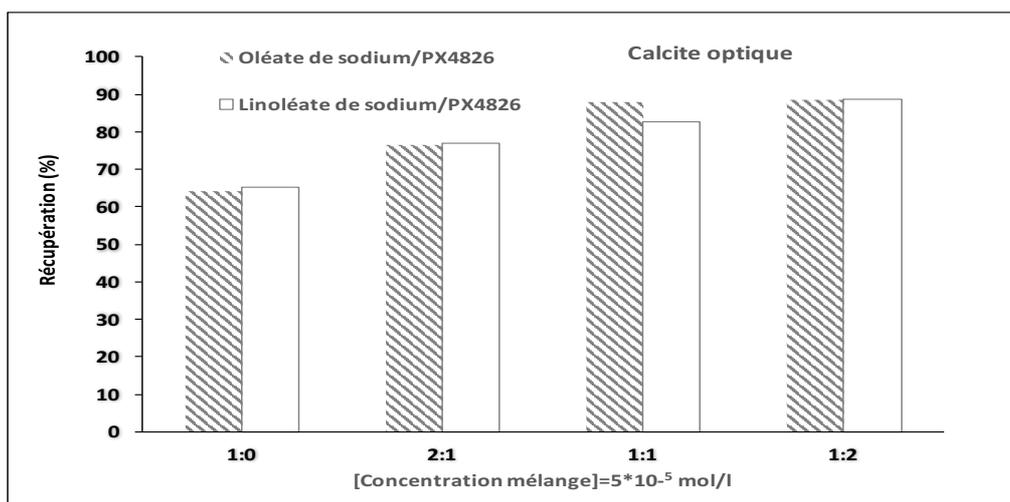


Figure 55. Etude de la récupération de flottation des différents minéraux en fonction des différents rapports molaire ionique/non-ionique (5×10^{-5} M).

Ces résultats peuvent donc confirmer qu'en présence d'un mélange des collecteur ionique/ non-ionique (PX4826), il est possible d'avoir une co-adsorption entre ces deux derniers. L'augmentation de l'angle de contact en augmentant le rapport moléculaire (Figure 54) et aussi l'augmentation de la récupération des minéraux (Figure 55) laisse supposer l'existence de cette co-adsorption.

VI.2.2. Etude de l'adsorption par la méthode de spectrophotométrie UV

Les analyses ont été effectuées sur les calcites orange et optique et sur l'apatite de Madagascar. Le choix de ces trois minéraux est lié à la différence de récupération observée lors de l'étude de flottation en présence de l'oléate ou le linoléate de sodium (Figure 40). En effet, une meilleure récupération a été observée pour la calcite orange comparée à la calcite optique. Les isothermes d'adsorption du collecteur sont obtenues selon le protocole expérimental reporté au chapitre I.

En prenant en compte la quantité de solide utilisée pour l'ensemble des essais d'adsorption sur les minéraux de 1g et les surfaces spécifiques de chacun des minéraux, le calcul de la surface mise en jeu par ces minéraux pour l'adsorption est faisable. La corrélation entre la flottation et l'adsorption ne peut pas être établie à cause de la faible surface spécifique et donc la granularité utilisée est faible aussi afin d'avoir une réactivité inchangée. La surface spécifique est de 0,5 , 0,7 et 0,8 m^2/g pour la calcite orange, optique et l'apatite respectivement (Tableau 9). Généralement, il est considéré que 1 m^2 de surface de minérale est nécessaire pour disposer d'une sensibilité suffisante pour détecter l'adsorption du collecteur.

D'après la Figure 56, la calcite optique montre une meilleur adsorption des oléate ou/et linoléate de sodium que la calcite orange jusqu'à $2-3 \times 10^{-5}$ M de collecteur ; les résultats sont inverses à de plus fortes concentrations. Nous remarquons donc une augmentation de l'adsorption de ces collecteurs tout en augmentant la concentration initiale. Ces résultats confirment donc le comportement observé lors de la

flottation de la calcite (Figure 39). La différence d'adsorption entre les deux calcites peut être expliquée par la quantité de sites Ca^{2+} à la surface des calcites.

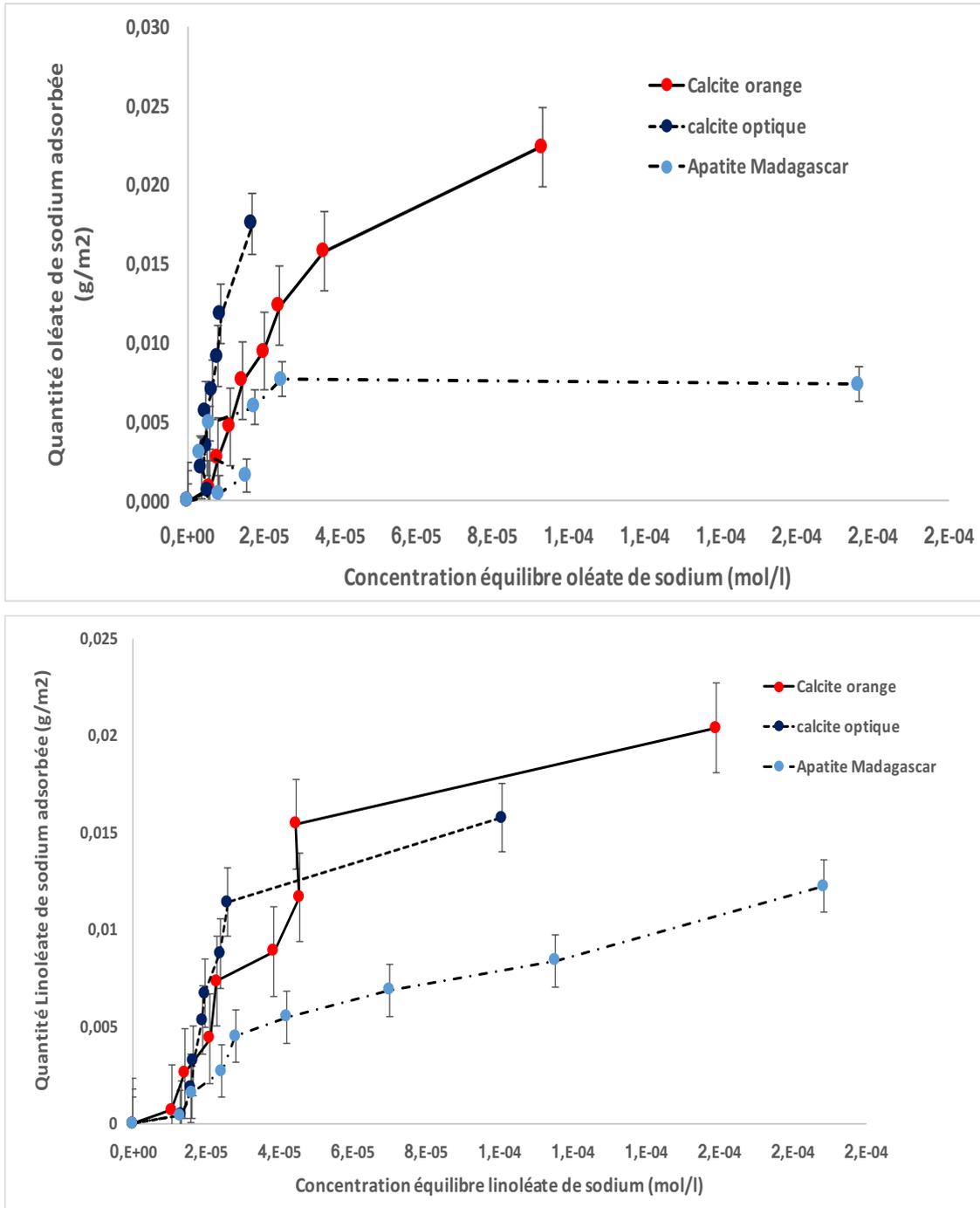


Figure 56. Quantité adsorbée d'oléate (haut) et de linoléate (bas) de sodium sur la surface de la calcite orange, optique et l'apatite de Madagascar à pH 9.

Il a été cependant remarqué que la quantité adsorbée de linoléate de sodium sur la surface de deux calcites est relativement supérieure à celle de l'oléate de sodium. L'adsorption de collecteur sur l'apatite de Madagascar est plus faible et présente un « pseudo plateau » à partir d'une concentration $3 \cdot 10^{-5}$ M en oléate de sodium indiquant une saturation des sites d'adsorption. Deux causes peuvent expliquer ce phénomène de saturation

qui parfois est accompagné par l'association des espèces présentes dans la solution sous forme de pseudo-micelles sans s'adsorber à l'interface :

- Réduction des sites Ca^{2+} disponible sur la surface de l'apatite à cause de sa faible solubilité ;
- Présence des phases consommateur des sites Ca^{2+} (diagramme de spéciation de surface)

Cette augmentation de la quantité adsorbée sur les deux calcites avec la concentration initiale de l'isotherme peut être expliqué comme l'a suggéré Cases, (1979) par la condensation bidimensionnelle du collecteur sur une surface hétérogène.

La Erreur ! Nous n'avons pas trouvé la source du renvoi.56 montre donc que la quantité adsorbée d'oléate ou linoléate de sodium sur la surface des minéraux sont soit des isothermes linéaires, soit des isothermes de Freundlich. Ces isothermes décrivent l'adsorption sur la base d'un ensemble de conditions chimiques comme le pH ou la concentration en espèces.

Contrairement aux isothermes de Langmuir, ce modèle peut être appliqué aux surfaces hétérogènes et ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré, ainsi l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples avec interaction entre molécules adsorbées. Les constantes de ce modèle n'ont aucune justification physique et sont purement mathématiques. Cependant, des études ont montré qu'il est possible de relier l'exposant de l'équation de Freundlich (n) à l'affinité des matériaux adsorbants pour la molécule considérée (Fitter et Sutton, 1975). Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation suivante (Equation 34) :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{nf}} \quad \text{Équation 34}$$

Avec :

- q_e est la quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre ;
- C_e est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption ;
- K_f est la constante de Freundlich qui indique la capacité d'adsorption du matériau ;
- $1/nf$ est le facteur d'hétérogénéité.

L'adsorption est linéaire si le facteur $1/n$ est égale à l'unité. En d'autres termes, cela signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes du point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce phénomène est représenté par le modèle de Langmuir.

Cependant, l'adsorption est dite favorable seulement si la valeur de $1/n$ est plus petite que 1. Dans ce cas, la capacité d'adsorption augmente et donc des nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.

Enfin, si la valeur de $1/n$ est plus grande que 1, on parle d'une adsorption défavorable donc le lien d'adsorption devient faible en raison de diminutions de capacité d'adsorption (Kim et al., 2003).

En ce qui concerne l'isotherme d'adsorption du linoléate de sodium, la figure 56 montre que la quantité adsorbée sur la surface de la calcite optique et l'apatite de Madagascar est linéaire montrant ainsi que le linoléate de sodium s'adsorbe sous forme d'une monocouche à la surface de ces deux minéraux. Cependant, l'adsorption sur la surface de la calcite orange montre la présence des 4 régions :

- La région 1 montre que la quantité adsorbée augmente linéairement avec la concentration à l'équilibre en collecteur quand celles-ci sont très faibles. Ceci peut être expliqué par la formation d'une monocouche résultant de la condensation bidimensionnelle du collecteur sur une surface hétérogène comme l'explique certaines études (Cases 1979). D'autres chercheurs (Lovell et al., 1974; Hu et al., 1986) montrent que le collecteur est mono coordonné avec un atome de calcium du réseau (Finkelstein, 1989). Cependant, Sivamohan et al., (1990) et Rao et al., (1991) indiquent qu'il y'aurait deux types d'oléate au niveau de la surface minérale :
 - ✓ Des ions oléates qui s'adsorbent sur la surface minérale par l'intermédiaire des ions sodium en neutralisant une partie des charges négatives de la surface minérale : interaction de type électrostatique ;
 - ✓ D'autres ions oléates réagiraient directement avec les atomes de calcium de la surface afin de donner une liaison de type électrostatique.
- La région 2 correspond à la formation d'une deuxième couche. En effet, les molécules de linoléate s'adsorbent physiquement par suite des interactions chaîne/chaîne sur une surface redue quasiment homogène par suite de remplissage de la première couche. Cette couche est, selon Cases et al., (1975; 1982; 1986), dans un état de cristal liquide.
- Dans la région 3 aucune fixation de collecteur sur la surface minérale n'est observée alors que la concentration en équilibre dans la solution augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que les espèces en solution s'associent sous forme de pseudo-micelles sans s'adsorber à l'interface.
- Quant à la région 4, une formation d'une phase condensé tridimensionnelle est observée. Cette phase correspond à la précipitation de linoléate de calcium. Ce phénomène ne peut se produire que lorsque le produit de solubilité de linoléate de calcium est atteint.

Ces résultats obtenus sur la calcite orange peuvent être lié au fait que cette calcite présente des ions magnésium à sa surface sous forme de MgOH à pH 9, ceci va donc influencer l'adsorption des collecteurs à la surface allant même vers une adsorption supérieure à celle des autres calcites. Deux modèles de l'adsorption de l'oléate et/ou linoléate de sodium en présence ou absence de réactif non-ionique ont été proposés dans la Figure 57.

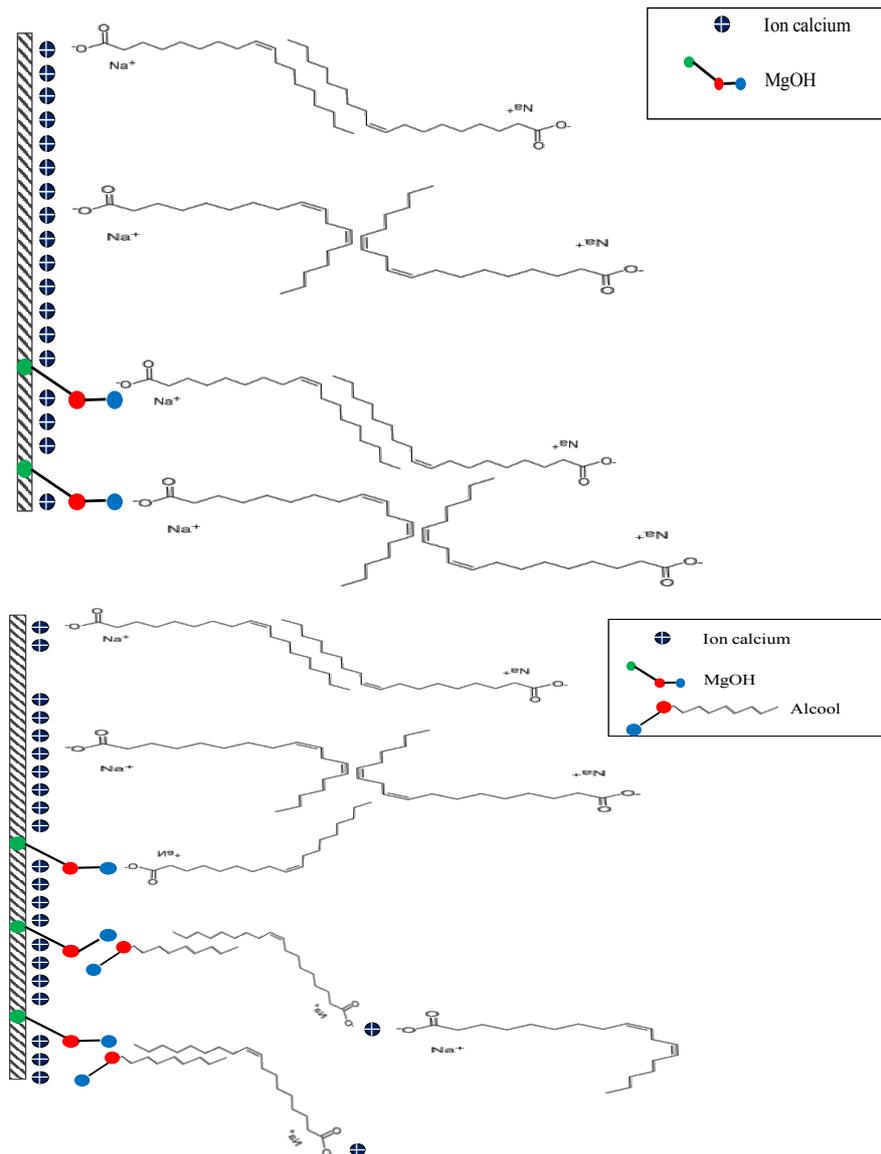


Figure 57. Modèle d'adsorption du mélange oléate et linoléate de sodium (en haut) et mélange oléate de sodium/ non-ionique (alcool) (en bas) sur la calcite orange.

La quantité adsorbée sur les trois minéraux d'un mélange oléate/ linoléate à différents rapports molaires et concentration initiale de $5,9 \cdot 10^{-4}$ M et à pH 9 a aussi été mesurée (Figure 58). L'addition d'un deuxième collecteur au collecteur principal augmente de façon conséquente la récupération des minéraux par flottation et de ce fait le taux de recouvrement de la surface minérale, le taux d'adsorption de collecteur principal et l'augmentation de l'angle de contact du collecteur principal. Ces effets sont aussi observés pour d'autres types de mélange ionique/ionique ou ionique/non-ionique (Sis et Chander, 2003).

D'après la **Erreur ! Nous n'avons pas trouvé la source du renvoi.58**, à une concentration de collecteur de 6×10^{-4} M, l'adsorption de chaque collecteur est plus grande sur la calcite orange que sur la calcite optique et que sur l'apatite. De plus, pour les trois minéraux étudiés, la quantité adsorbée de collecteur augmente en présence du mélange oléate/linoléate de sodium (2 :1) et aussi (1 :2). La flottation de la calcite optique et l'apatite de

Madagascar à pH 9, avec les mêmes mélanges ionique/ioniques, a montré une meilleure récupération de ces minéraux avec le mélange oléate/ linoléate (1 :2).

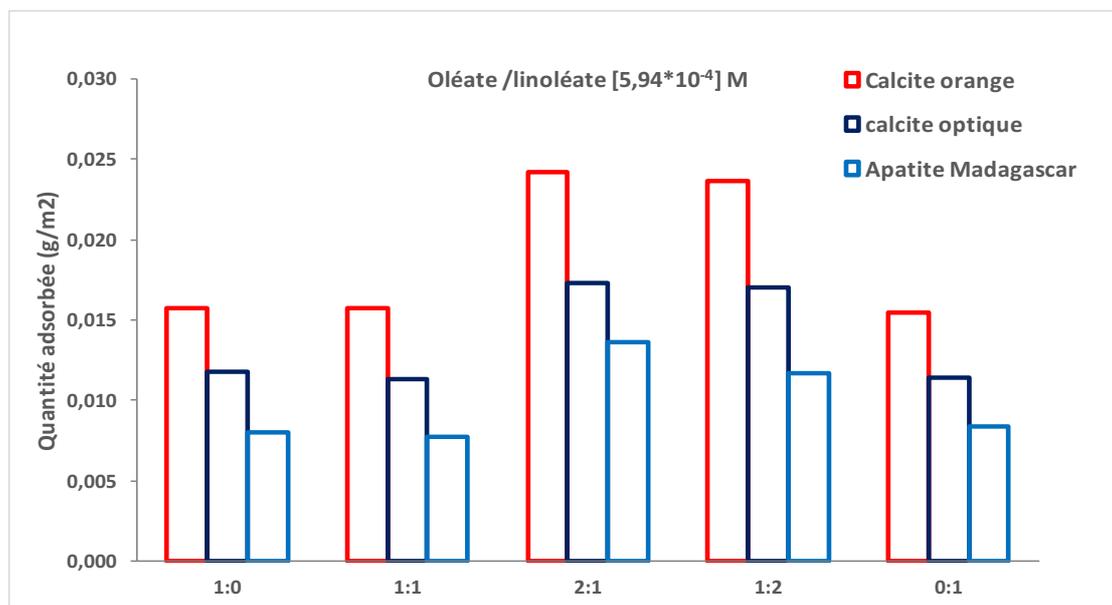


Figure 58. Etude de la quantité adsorbée d'un mélange oleate/linoléate de sodium à différents rapports molaires (concentration totale $5,94 \times 10^{-4}$ M) sur la surface des calcites orange et optique, et de l'apatite de Madagascar à pH 9.

L'augmentation d'adsorption du collecteur principal en présence de collecteur non-ionique peut s'expliquer par la diminution des répulsions électrostatiques des têtes polaires du réactif ionique entre elles. Les effets synergiques ont été aussi étudiés en présence d'un mélange des collecteurs ionique/ non-ionique. Les études effectuées ont montré que le mélange de tensioactifs a un nombre important d'avantages synergiques par rapport à l'utilisation d'un seul tensioactif (Sis et Chander, 2003). Pendant la flottation, l'utilisation d'un deuxième collecteur en l'occurrence non-ionique améliore les propriétés de la mousse et diminue la distribution des tailles de bulles ce qui permet d'éviter la coalescence des bulles. De plus, d'après Rosen et Hua, (1982), le mélange de collecteurs type ionique/non-ionique améliore l'activité de surface qui résulte de l'interaction particulière entre les tensio-actifs dans la solution.

Deux mélanges de type oléate ou linoléate de sodium/PX4826 ont été étudiés à différents rapports molaire montrant une augmentation de la récupération de la flottation dès l'ajout de PX4826 (Figure 60). Ceci confirme donc que l'ajout d'un collecteur non-ionique à un collecteur ionique permet d'augmenter la récupération du minéral par flottation comme l'avait montré d'autres études précédentes (Polat et al., 1999).

D'après la Figure 59, nous remarquons que la quantité adsorbée d'oléate dans le mélange oléate/PX4826 sur la surface de l'apatite ou de la calcite ne varie pas énormément avec les différents rapports molaires utilisés. Pour le mélange linoléate/PX4826, la quantité de linoléate adsorbée diminue en présence de collecteur non-ionique, surtout avec le rapport (2:1). Cependant les résultats de la flottation (Figure 60) montrent une

augmentation de la récupération avec les trois mélanges et une meilleure récupération avec le mélange oléate/PX4826 (1 :2). Il est important de souligner que la méthode UV utilisée (section III.9.2) ne détecte que la présence de collecteur ionique, oléate ou linoléate, donc si la concentration totale de collecteurs (ionique + non-ionique) reste la même dans les mélanges, forcément la concentration d'oléate ou linoléate est de moitié dans le mélange 1:1, de 2/3 dans le mélange 2:1 et de 1/3 dans le mélange 1:2. On peut donc conclure que l'augmentation de l'angle de contact (Figure 54) et de récupération des minéraux (Figures 55 et 60) observée avec le mélange de collecteurs ionique et non-ionique est due à une plus forte adsorption du collecteur ionique (concentration d'oléate adsorbée reste la même malgré sa plus faible concentration dans le mélange ; Figure 59) et à la co-adsorption de collecteur non-ionique.

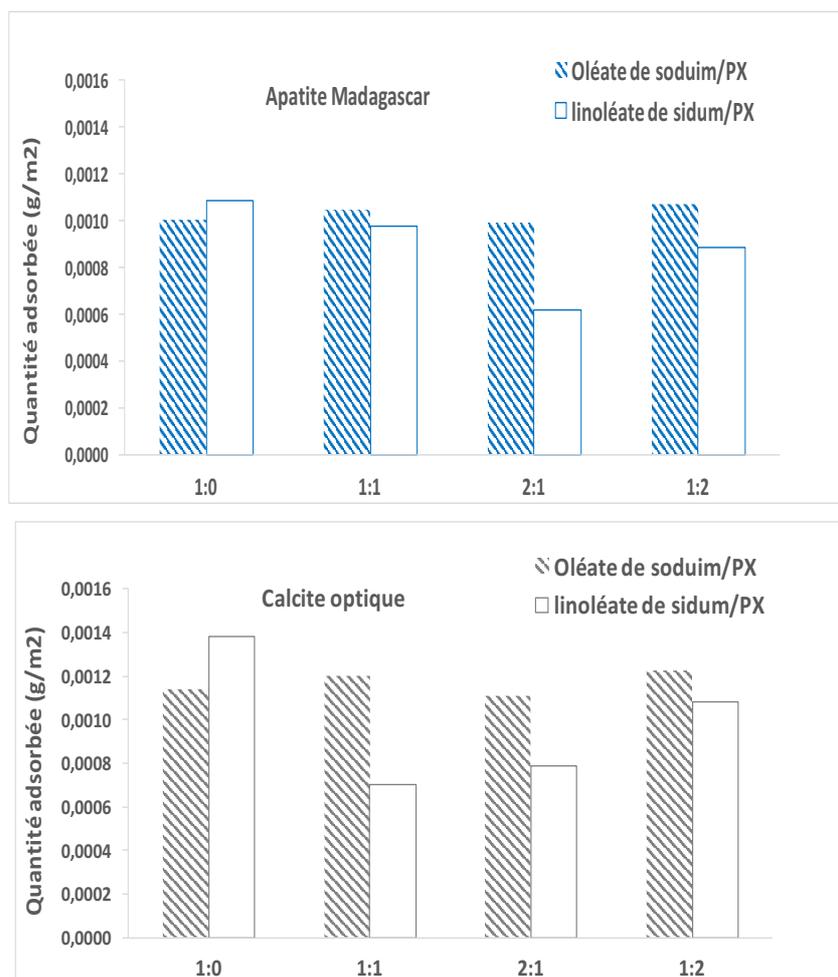


Figure 59. Etude de la quantité d'adsorption d'un mélange ionique/non-ionique (oléate ou linoléate de sodium/PX4826) à différents rapports molaires avec une concentration totale de 8.10^{-5} M sur la surface de la calcite optique et l'apatite de Madagascar à pH 9.

Les effets synergiques qui existent entre les collecteurs peuvent intervenir dans l'amélioration de la flottation, de la sélectivité, de l'adsorption du collecteur principal et l'augmentation de l'angle de contact du collecteur principal. La figure 59 montre aussi une diminution de l'adsorption concernant le mélange linoléate/ PX, Il existe donc une compétition entre l'adsorption de linoléate de sodium et le PX4826.

L'amélioration de la flottation observée dans la **Erreur ! Nous n'avons pas trouvé la source du renvoi.**, peut être expliquée par le fait que l'ajout d'un collecteur non-ionique (PX4826) ne change pas l'adsorption du collecteur principal (oléate ou linoléate de sodium). On propose un mécanisme d'adsorption de l'oléate qui consiste en co-adsorption du collecteur secondaire (famille alcool aliphatique) à la suite de formation des liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyle de la surface ($\text{Ca}(\text{OH})^+$,...) L'ajout de ce collecteur non-ionique permet aussi de conserver l'action du collecteur principal avec les ions en solution tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} provenant de la dissolution des minéraux étudiés.

Cependant, on propose une compétition entre le linoléate et l'alcool pour s'adsorber sur l'apatite ou la calcite. La Figure 60 montre donc une meilleure adsorption avec l'oléate de sodium qu'avec le linoléate, les molécules d'oléate ou linoléate font donc une distinction entre les interactions latérales du collecteur ioniques et celle du collecteur non-ionique. L'hypothèse qui peut être déduite est que l'ajout de PX4826 augmente l'adsorption de collecteur ionique par réduction des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires de ces réactifs par l'intercalation des têtes non-ioniques entre deux molécules de réactif ionique. Ceci est vrai dans le cas où la concentration hemimicellaire critique des réactifs ne dépasse pas celle du réactif principal employé seul.

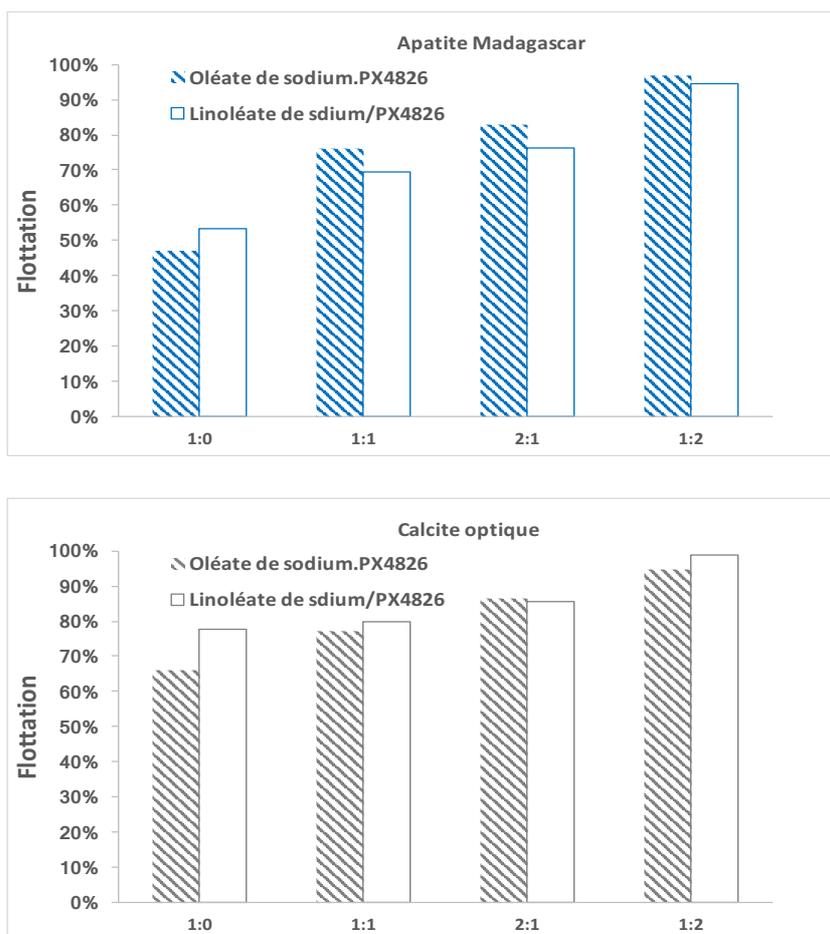


Figure 60. Etude de la Flottation d'un mélange ionique/non-ionique (oléate ou linoléate de sodium/PX4826) à différents rapports molaires avec une concentration final de 8×10^{-5} M sur la surface de la calcite optique et l'apatite de Madagascar.

Les résultats obtenus pour l'adsorption des oléate et linoléate de sodium confirment bien les résultats de flottation. Une étude de la surface de ces minéraux par spectroscopie infrarouge pourra permettre de comparer les résultats obtenus par spectroscopie UV et donc conclure sur l'effet de l'ajout d'un réactif non-ionique suivant le type de minéraux étudiés.

VI.2.3. Etude de l'adsorption des collecteurs par spectroscopie infrarouge (IR)

L'adsorption de tensioactif à l'interface solide-liquide joue un rôle important dans de nombreuses applications technologiques et industrielles. Le comportement des tensioactifs à l'interface est déterminé par le nombre des interactions, y compris l'attraction électrostatique, la liaison covalente, la liaison hydrogène, la liaison hydrophobe et la solvataion de diverses espèces. Pour les tensioactifs ioniques, les interactions électrostatiques sont presque les facteurs majeurs. Si le tensioactif et l'adsorbant sont chargés de manière opposée, le processus d'adsorption est rapide. Dans le cas d'un tensioactif et d'un adsorbant chargés de manière similaire, le processus est lent ou même peut être interdit.

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption par infrarouge, l'aire de surface des bandes attribuées aux vibrations des groupes $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ de l'oléate et linoléate de sodium entre 3045 et 2750 cm^{-1} , calculé en soustrayant le spectre de référence de chaque minéral au spectre du minéral traité avec les collecteurs, permettra de donner une information qualitative sur la différence d'adsorption des collecteurs entre les différents essais (Figure 61).

Durant l'étude d'adsorption par infrarouge, seule la région des bandes caractéristiques des groupements $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ des chaînes alkyles des réactifs adsorbés à la surface de l'apatite de Madagascar, calcite optique et orange a été étudiée.

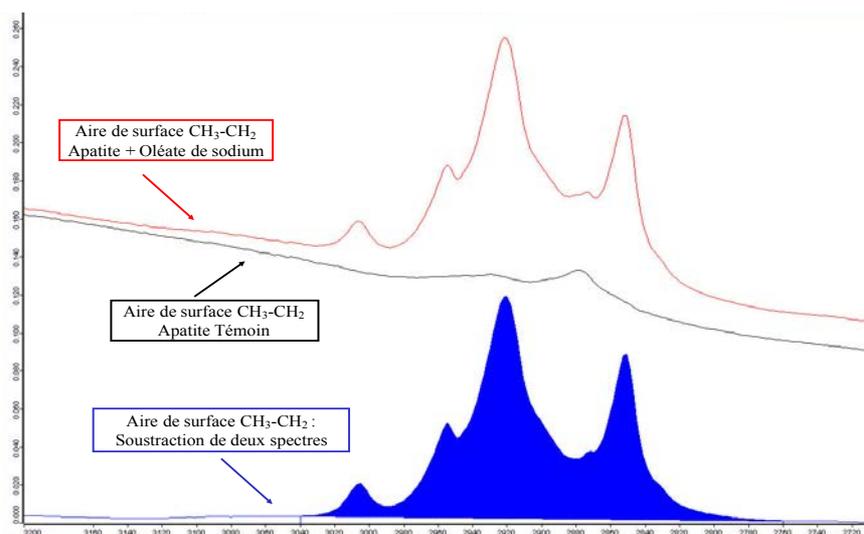


Figure 61. Illustration de calcul de l'aire de surface $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ utilisée en infrarouge.

L'adsorption de l'oléate et linoléate de sodium par la « méthode IR » complète les résultats obtenus par les mesures de l'angle de contact, le potentiel zêta et la flottation. Le mécanisme d'adsorption dépend généralement du pH.

La caractérisation des acides gras utilisés dans cette étude (acide oléique et linoléique) montre une adsorption large et intense due à l'élongation de la liaison O-H entre 2500 et 3300 cm^{-1} , la bande est centrée sur 3000 cm^{-1} . Les bandes C-H sont plus faibles et 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 C-O qui absorbe en infrarouge. De plus, les ponts hydrogènes et la résonance affaiblissent la liaison C-O, ce qui entraîne une absorption des fréquences inférieures par rapport au monomère. Le groupe C-O dans les acides carboxyliques dimérisés absorbe entre 1706 et 1720 cm^{-1} . En ce qui concerne l'ion carboxylate, deux bandes vont apparaître : une forte bande d'élongation asymétrique entre 1650 et 1550 cm^{-1} , et une bande symétrique plus faible vers 1400 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges des bandes $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, à différentes concentrations en oléate et linoléate de sodium sur la surface de l'apatite de Madagascar sont représentés dans la Figure 62. En effet, plus l'aire de surface $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ est importante, plus la concentration du groupement correspondant, et donc la quantité du collecteur adsorbés sont plus grandes.

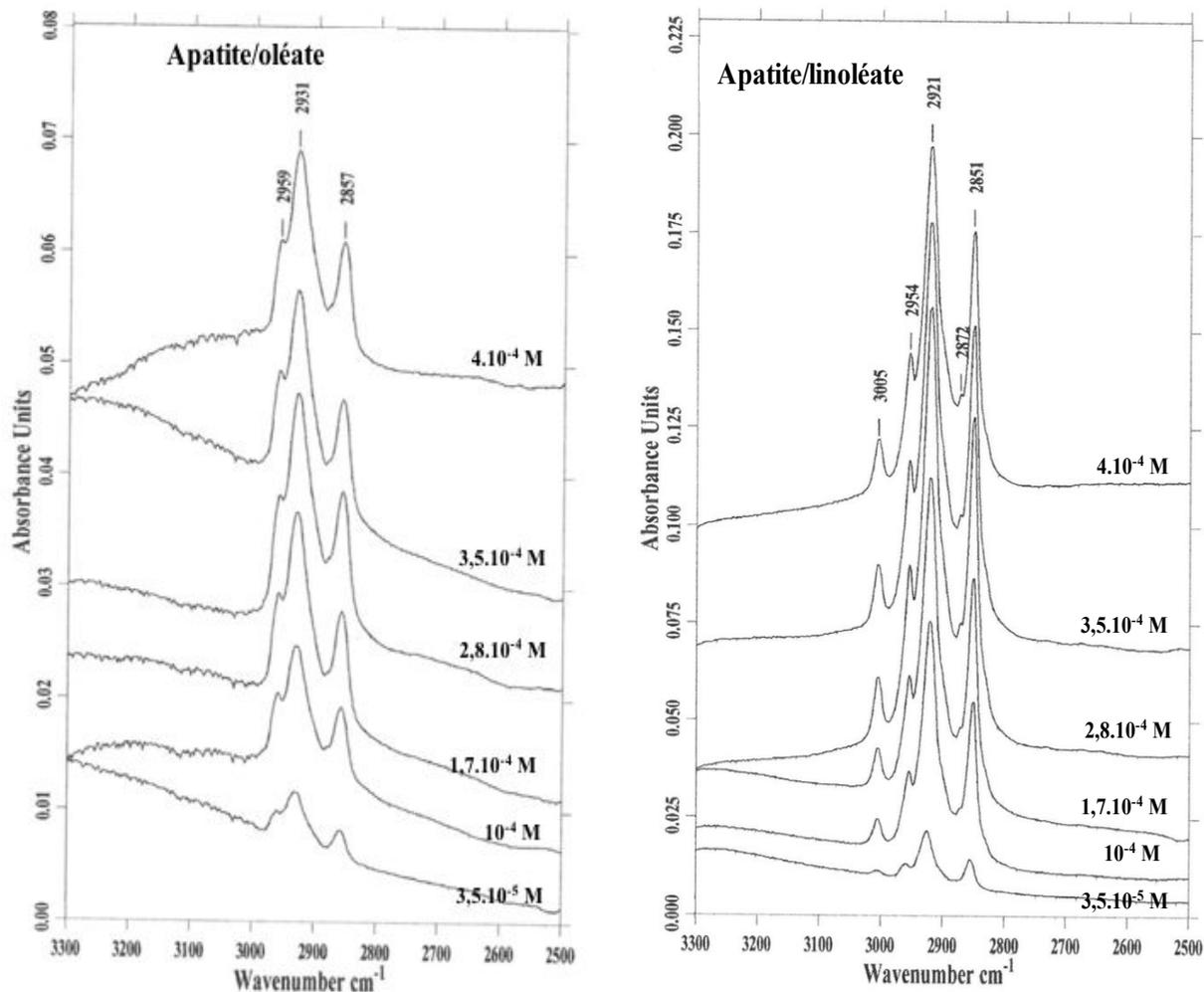


Figure 62. Spectres infrarouges de différentes concentrations de l'oléate et linoléate de sodium sur la surface de l'apatite de Madagascar à pH 9.

L'étude de l'adsorption des différentes concentrations en oléate et linoléate de sodium par infrarouge a été réalisée sur l'apatite des Madagascar et les calcites optique et orange (Figure 63). Le calcul de l'aire de surface des bandes CH₃-CH₂ a montré une augmentation plus ou moins linéaire pour les deux calcites et surtout une aire de surface plus élevée avec le linoléate de sodium qu'avec l'oléate de sodium. Ceci indique une meilleure adsorption du linoléate de sodium sur la surface de ces trois minéraux à pH 9. Une grande différence d'adsorption de ces deux collecteurs est observée surtout avec l'apatite de Madagascar ($[\text{linoleate}]_{\text{ads}} > [\text{oleate}]_{\text{ads}}$). En effet, le linoleate de sodium va s'adsorber jusqu'à une concentration de $2,8 \cdot 10^{-4}$ M sur l'apatite, au-delà de cette concentration une saturation est observée indiquant la concentration maximale micellaire. Cependant, l'adsorption de l'oléate de sodium sur l'apatite de Madagascar atteint cette saturation très vite, à partir d'une concentration égale à 10^{-4} M.

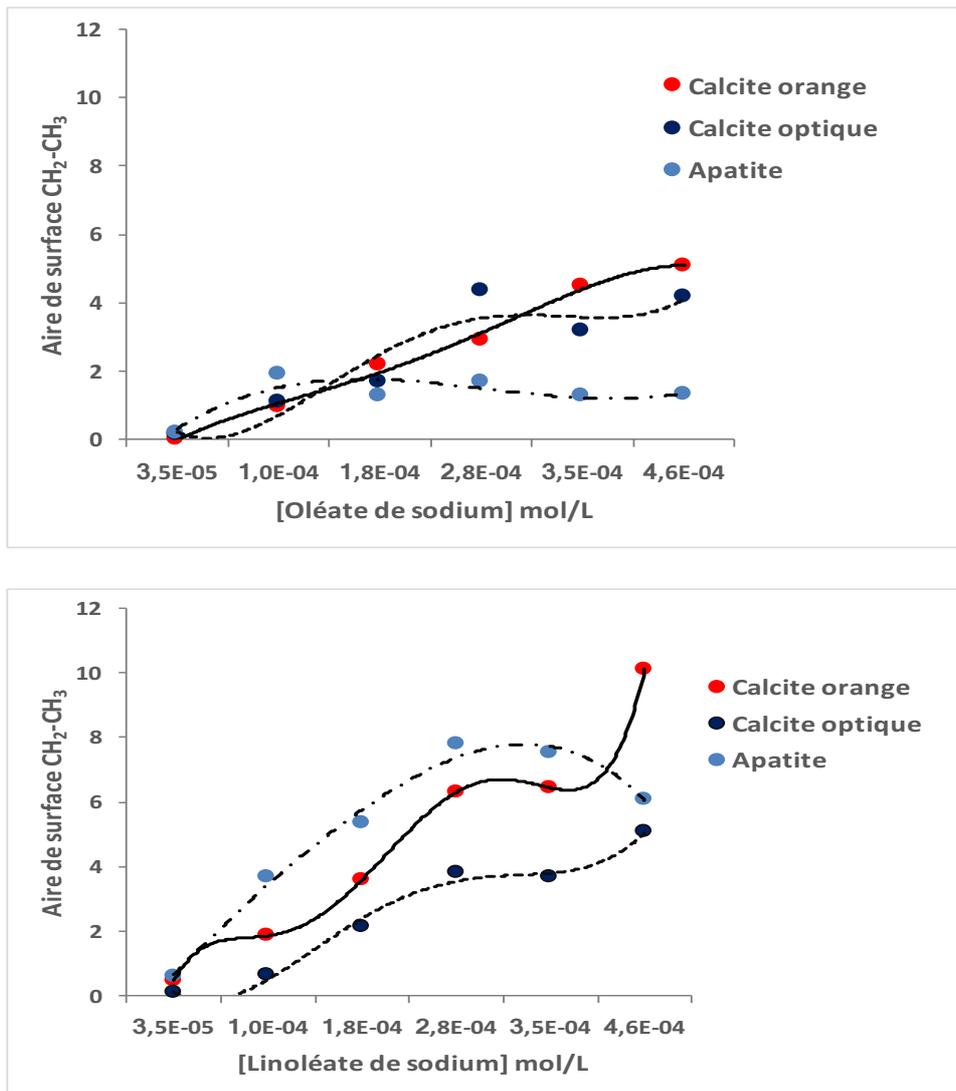


Figure 63 Aire de surface des bandes IR des vibrations du CH₃-CH₂ pour l'oléate et le linoléate de sodium sur l'apatite et les calcite optique et orange a pH 9.

La Figure 63 montre la différence d'adsorption entre l'oléate et le linoléate de sodium. En présence d'oléate de sodium, la saturation est observée uniquement pour l'apatite de Madagascar confirmant donc l'hypothèse de la présence d'une monocouche d'oléate à partir de cette concentration. Cependant, la calcite orange présente une aire de surface linéaire et donc une adsorption linéaire.

Les essais de flottation sur l'apatite de Madagascar et les deux calcites ont montré une meilleure flottation avec le linoléate de sodium qu'avec l'oléate de sodium à pH 9. En effet, le linoléate de sodium présente une meilleure adsorption à ce pH. De plus, les calculs de l'aire de surface des bandes IR du CH₃-CH₂ montrent une aire de surface plus élevée pour le linoléate que pour l'oléate de sodium. L'aire de surface des bandes IR de la chaîne alkyl augmente donc avec les concentrations croissantes, ceci confirme l'hypothèse citée précédemment qui suggère une adsorption de ces réactifs et la formation d'une couche plus compacte de ces derniers.

L'intérêt de cette étude est qu'à l'heure actuelle, très peu de littérature rapporte des données sur l'adsorption de mélange oléate ou linoléate de sodium avec un réactif non-ionique à pH 9 par spectroscopie infrarouge. Il a été mis en évidence que l'utilisation d'un réactif non-ionique en présence des concentrations plus faibles en réactif anionique permet de former une couche d'adsorption plus compacte et donc une surface minérale plus hydrophobe. La co-adsorption de molécules d'alcools (PX4826) permet généralement de former une couche compacte de réactifs à la surface.

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet du mélange de types de réactifs, tels que les types anionique-non ionique ou anionique-cationique. En effet, trois effets ont été constatés suite à cette étude, tels que l'amélioration de la récupération des minéraux, l'amélioration de l'adsorption du collecteur principal sur la surface minérale et surtout l'amélioration de la sélectivité de l'adsorption (Pinto et al., 1991; Somasundaran et al., 1991).

Rao et al., (1991) ont étudié le mécanisme d'adsorption de l'oléate sur un échantillon de fluorine synthétique à différents rapports solide / liquide dans des solutions alcalines. Ils ont montré que la chimisorption de l'oléate sur les espèces calciques est suivie d'une adsorption physique des chaînes hydrocarbonées (formation de bicouche) et précède la précipitation de l'oléate de calcium en solution. Le mécanisme d'adsorption des acides gras sur la calcite et l'apatite est attribué à la chimisorption sur les sites de surface de calcite et d'apatite (Miller et Misra, 1984; Marinakis et Shergold, 1985). Ce mécanisme a été étudié par Pokrovsky et al., (2000), en se basant sur l'électrocinétique et la titration de surface par la formation des espèces suivantes dans l'ordre décroissant: $CaOH_2^+$ > $CaCO_3^-$ > $CaHCO_3^0$ > CO_3Ca^+ du site d'hydratation primaire $\equiv CaOH^0$ sur la surface de la calcite.

Filippov et al., (2002) et Filippov et Filippova, (2006) ont montré que lorsqu'on utilise un mélange d'un réactif non-ionique type Exol et de collecteurs ioniques pour récupérer des minéraux calciques, l'adsorption d'iso-alcools (C_{12}) par des liaisons hydrogènes domine la surface de la calcite et que l'alcool et les collecteurs anioniques forment donc une couche d'adsorption mixte. Dans l'étude présente, les résultats de flottation montrent une meilleure récupération dès l'ajout de collecteur non-ionique sans pour autant observer une différence entre l'oléate ou linoléate de sodium. Cependant, les résultats obtenus par l'étude d'adsorption par infrarouge ont montré que l'adsorption est meilleure avec le mélange oléate de sodium/PX4826 qu'avec le linoléate de sodium. Selon Filippov et Filippova, (2006), l'oléate de sodium adsorbe moins sur la surface de la calcite lorsque l'alcool était présent dans le système. En d'autres termes, la présence d'alcool empêche partiellement l'adsorption de l'oléate sur la calcite (Figure 64).

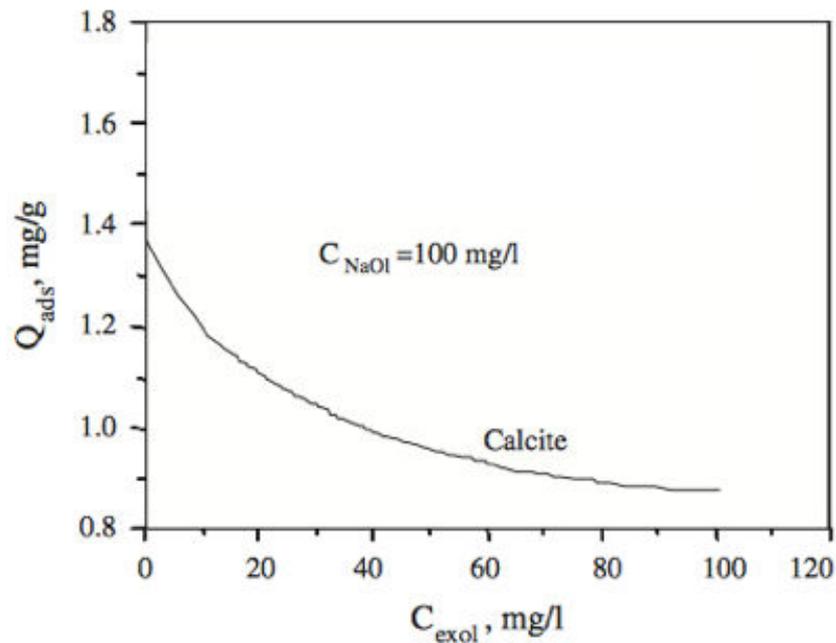


Figure 64. Quantité adsorbée de l'oléate sur la calcite en fonction de la concentration de collecteur non-ionique (Cexol) (Filippov et Filippova 2006)

Cependant, l'hydrophobie de la surface de la calcite a été augmentée en raison de la co-adsorption de l'oléate et de l'alcool sur la surface, comme le montre la spectroscopie infrarouge. L'adsorption de l'oléate de sodium diminue sur la surface de la calcite en présence de réactifs non ioniques tels que l'Exol qui est un iso-alcool aliphatique. D'après le spectre infrarouge (Figure 65), deux bandes sur la surface de la calcite ont été identifiées ; une bande caractéristique de carboxyle ($\nu(C=O)$) à 1740 cm^{-1} et une autre caractéristique du carboxylate à 1566 cm^{-1} .

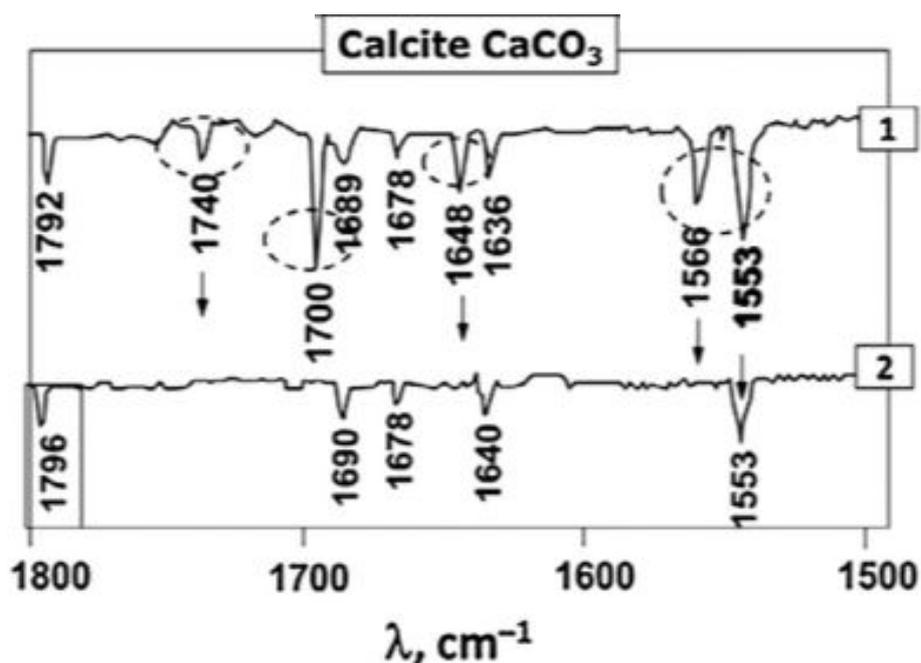
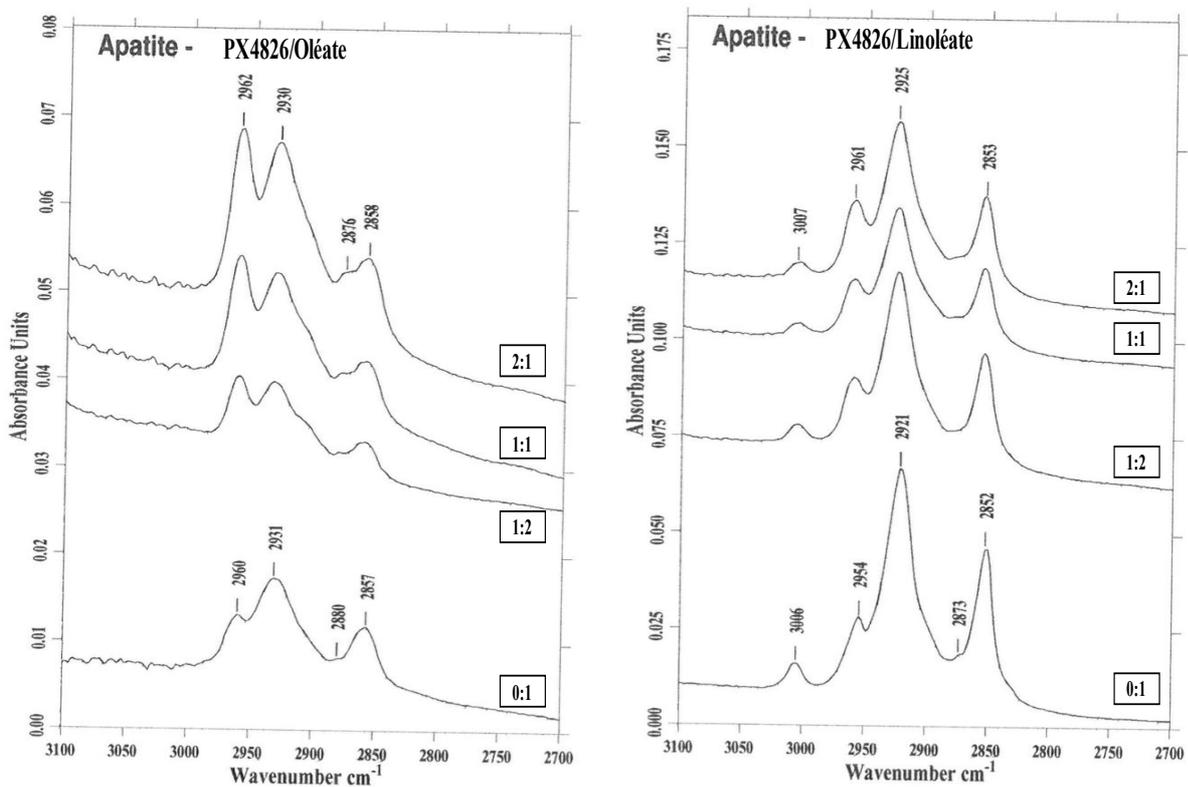


Figure 65. Spectre infrarouge de la surface de la calcite en présence d'un réactif anionique seule (1) ou du mélange anionique/non-ionique (2) à pH 9 (Filippov et al., 2002).

Dans le système de calcite mélangée avec l'oléate de sodium et l'Exol, ces bandes caractéristiques de la forme moléculaire de l'oléate de sodium ont disparu. Seules les formes ioniques de l'oléate ont été détectées, ce qui s'explique par le fait qu'en présence de réactifs non-ioniques, la forme moléculaire de l'oléate de sodium n'a pas été adsorbée sur la surface de la calcite. Le réactif non-ionique prend la place de la forme moléculaire de l'oléate de sodium (Figure 66).

La Figure 66 montre les spectres infrarouges de l'apatite de Madagascar et la calcite optique en présence du mélange d'oléate ou linoléate de sodium avec PX4826 à différents ratios molaires à pH 9. Pour l'apatite et le mélange oleate-PX4826, les pics IR de l'oléate à 2960, 2931 et 2857 cm^{-1} sont présents et ne changent pas trop de position en présence de PX4826. On note cependant l'apparition d'un nouveau pic, peu distinct, à 2876 cm^{-1} et que l'intensité du pic à 2960 cm^{-1} augmente par rapport à celui des deux autres pics, ce qui pourrait être dû à la contribution du PX4826. Pour le mélange linoleate-PX4826, les quatre pics IR du linoléate à 3006, 2954, 2921 et 2852 cm^{-1} sont présents et ne changent pas trop de position et d'intensité relative en présence de PX4826 à part le pic à 2954 cm^{-1} qui se déplace à 2961 cm^{-1} et qui augmente en intensité par rapport aux autres pics. Pour la calcite, les pics IR sont moins bien définis en présence de PX4826 et donc plus difficiles à analyser qu'avec l'apatite. On note toutefois l'apparition d'un nouveau pic (ou d'un pic qui a augmenté en intensité) à environ 2880 cm^{-1} pour l'oléate et le linoléate en présence de PX4826.



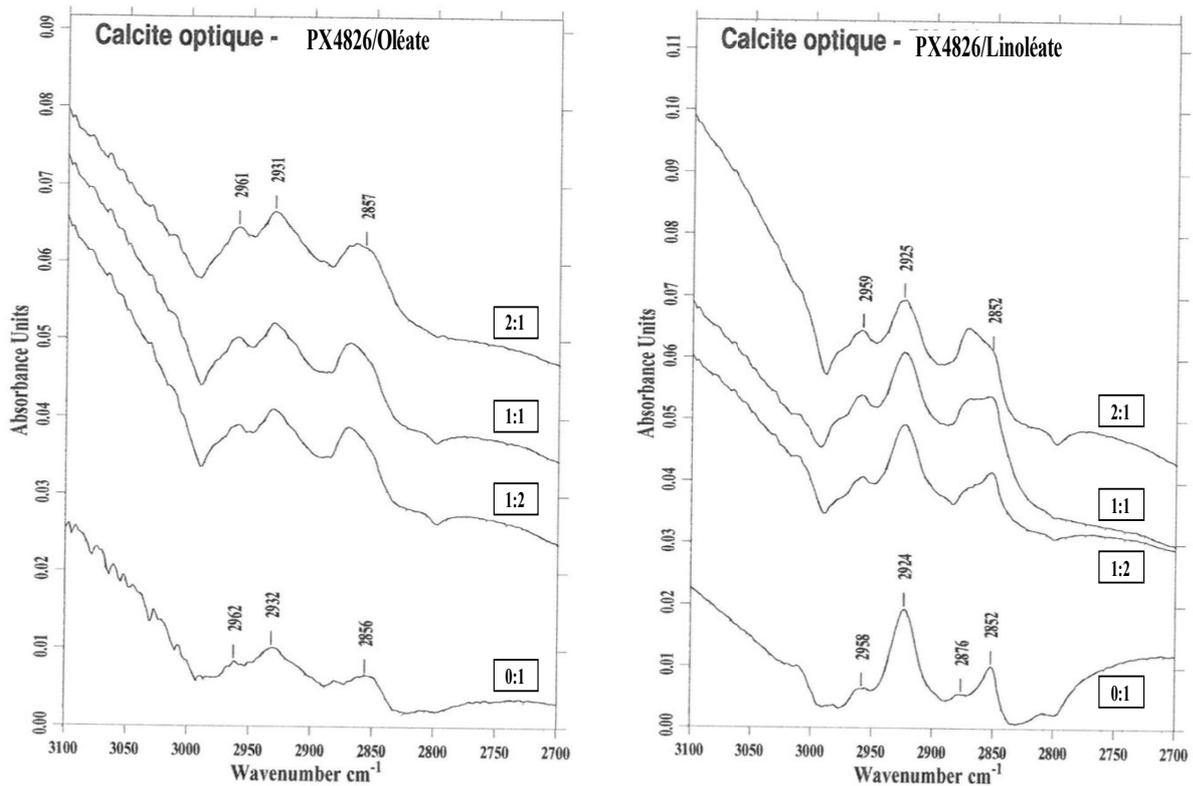


Figure 66. Spectres infrarouges représentant les bandes caractéristiques des groupements des chaînes alkyl $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ de l'oléate et du linoléate de sodium en présence de PX4826 sur les surfaces de l'apatite de Madagascar et de la calcite optique.

La Figure 67 67 montre l'aire de surface de la bande IR du $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ pour le mélange anionique/non-ionique sur la surface de l'apatite et la calcite. Une meilleure adsorption est observée avec le mélange de collecteurs ionique/ non-ionique et pour le mélange linoléate de sodium/PX4826 qu'avec l'oléate de sodium/PX4826. Aussi, plus de collecteur est adsorbé sur l'apatite que sur la calcite. Le mélange linoléate de sodium/PX4826 avec un rapport molaire (1 :2) présente une meilleure adsorption pour la calcite et l'apatite.

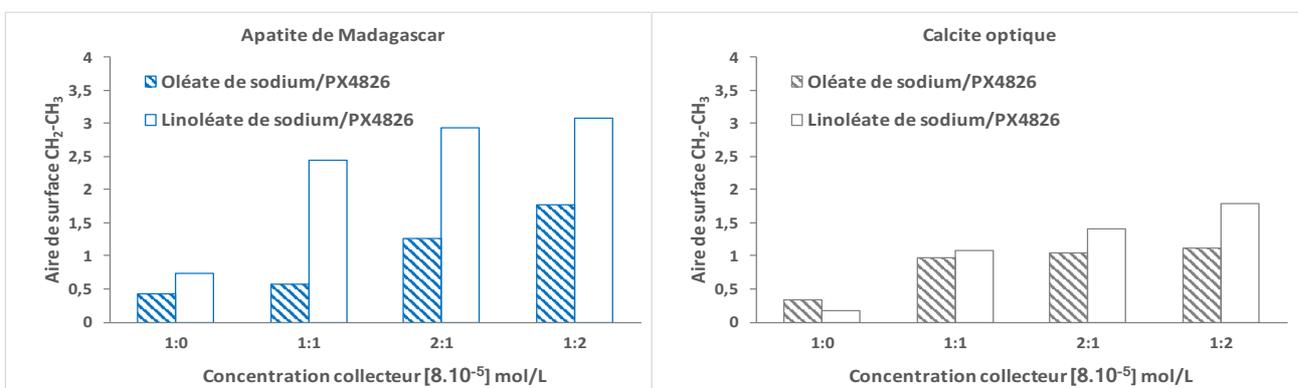


Figure 67. Représentation graphique de l'aire de surface des bandes IR du $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ pour différents rapports du mélange oléate ou linoléate de sodium avec le non-ionique sur l'apatite et la calcite optique par infrarouge (pH 9).

Les principaux mécanismes de l'amélioration de l'adsorption du réactif ionique sur la surface minérale lorsqu'un mélange de réactifs ioniques et le réactif non ioniques ont été utilisés peuvent être décrits comme suit :

- Interactions hydrophobes entre les chaînes aliphatiques ;
- Réduction de la répulsion électrostatique entre les têtes ioniques par la présence du Non ionique.

Les effets synergiques d'un mélange de ces réactifs anioniques avec des réactifs non ioniques ont été étudiés pour améliorer le contraste de séparation entre la calcite et l'apatite. La sélectivité de l'adsorption de ces collecteurs pour les minéraux calciques permet leur séparation.

VI.3 Conclusion

L'adsorption peut être définie qualitativement comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissout à celui adsorbé. Ce mécanisme implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies très variables selon la nature de ces interactions. D'une manière quantitative, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface (g/m^2), cette quantité adsorbée sur la surface est souvent traduite en taux de recouvrement statistique de la surface. La description de l'adsorption peut reposer sur trois ensembles expérimentaux :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption ;
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique.

La mesure de la quantité adsorbée des collecteurs utilisés a permis de constater :

- Spectrophotométrie UV :
 - ✓ L'adsorption de linoléate de sodium sur la calcite orange présentent différentes régions : adsorption en multicouche résultant de la condensation bidimensionnelle du collecteur sur une surface hétérogène ;
 - ✓ L'adsorption de l'oléate de sodium sur la calcite orange est linéaire ;
 - ✓ L'apatite de Madagascar et la calcite optique présentent une saturation des sites d'adsorption à partir d'une concentration 3.10^{-5} M en oléate de sodium : Concentration Micellaire Critique (CMC) ;
 - ✓ La quantité adsorbée de collecteur augmente en présence du mélange oléate/linoléate de sodium (2 :1) et aussi (1 :2) : à pH 9, les ions et les complexes ion-molécule d'acides gras sont tous deux présents dans les solutions de collecteur. Ces espèces peuvent s'adsorber sur l'apatite et la calcite, ce qui améliore significativement leurs hydrophobicité (Free et Miller, 1996). Cependant, à un pH supérieur à 10, les dimères d'acides gras sont devenus l'espèce principale dans laquelle deux ions d'acides gras sont disposés en sens inverse (Vučinić et al.,

2010). Par conséquent, lorsqu'un dimère d'acide gras est adsorbé sur un minéral, la tête polaire d'une molécule dans le dimère doit être en face de la solution, ce qui entraîne une diminution de l'angle de contact.

- Etude infrarouge :
 - ✓ Plus l'aire de surface $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ est importante, plus la concentration du groupement correspondant est élevée ;
 - ✓ Une meilleure adsorption de linoléate de sodium sur ces trois minéraux à pH 9 qui peut être expliquée par la présence de formes ioniques à la surface ;
 - ✓ L'utilisation d'un réactif non-ionique en présence de concentrations plus faibles en collecteur anionique permet de former une couche hétéro-polaire plus compacte et donc une surface minérale plus hydrophobe ;
 - ✓ Le mélange linoléate de sodium/PX4826 (1 :2) présente une meilleure adsorption pour la calcite et l'apatite montrant ainsi que l'ajout de réactif non-ionique abaisse la concentration en collecteur anionique pour former une couche compacte de réactif à la surface des minéraux.

Les principaux mécanismes d'adsorption lors de l'utilisation d'un mélange d'oléate ou linoléate de sodium et de réactifs non ioniques (PX4826) peuvent être décrits comme suit :

- L'adsorption de tensioactifs ioniques est renforcée par la présence de tensioactifs non ioniques, ceci est dû à des interactions de chaîne hydrophobe et à la réduction de la répulsion électrostatique entre des groupes de têtes ioniques qui sont protégés les uns des autres par les molécules tensioactives non ioniques,
- Interaction de réactifs non ioniques à faible polarité par liaison hydrogène du groupe hydroxyle avec des ions Ca^{2+} à la surface minérale, modifiant la structure de la couche adsorbée.

VII. CONCLUSION GENERALE

Le double objectif de ce travail était : d'une part, de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes et mécanismes régissant la flottabilité des minéraux calciques. Ceci passe par l'identification et la caractérisation des espèces superficielles qui gouvernent les propriétés hydrophobes/ hydrophiles des calcites et de l'apatite. Cette recherche fondamentale s'est articulée autour d'une triple approche :

- Chimie de surface et caractérisation structurale ;
- Propriétés électrochimiques des minéraux ;
- Flottation avec des collecteurs ioniques et non-ionique ;
- Etude d'adsorption des collecteurs sur la surface minérale.

VII.1 Résultats marquants

Nous avons débuté ce travail par une étude des propriétés de surface qui a porté sur cinq minéraux purs : une apatite et quatre calcites de différentes origines et couleurs. L'objectif est d'acquérir une meilleure connaissance des interfaces liquide-solide et de différents mécanismes d'adsorption.

Premièrement, nous avons commencé par caractériser le plus précisément possible les minéraux du point de vue cristallographique ou chimique. Différentes méthodes ont été utilisées pour identifier et quantifier les impuretés présentes, ainsi que leur état de surface. Ces paramètres jouent un rôle important dans la réactivité du solide en solution.

L'étude des propriétés électrocinétique de ces minéraux en fonction du pH et de la concentration en KCl a montré que les points isoélectriques de tous les minéraux (à faible concentration de sel) sont observés à des pH entre 2 et 3, bien inférieurs à ceux rapportés dans la littérature. Cette différence pourrait être due aux impuretés présentes dans les minéraux telles que les silicates (PIE est de 2) à la surface des apatites, une influence de ces impuretés qui se sont substitués aux atomes dans les minéraux (comme le magnésium sur la calcite orange) sur la protonation/déprotonation des espèces de surface, une dissolution préférentielle du calcium (qui dépend aussi de la concentration de sel), le temps de contact de l'échantillon avec la solution ou le CO₂ atmosphérique qui n'a pas été contrôlé durant cette étude.

L'étude des propriétés électrocinétiques des minéraux calciques ainsi que la dissolution de ces derniers, en utilisant des collecteurs anioniques, ont permis de déterminer que le pH 9 est approprié pour effectuer une séparation entre les minéraux calciques et l'apatite.

Pour pouvoir séparer les minéraux calciques, tels que la calcite et l'apatite, l'acide oléique et l'acide linoléique ont été utilisés comme collecteurs :

- À pH acide, les deux collecteurs conduisent à une bonne récupération des calcites, alors qu'avec la calcite optique et la calcite miel l'utilisation de l'oléate de sodium montre une meilleure

récupération de flottation qu'avec le linoléate de sodium, ce qui correspond à une réaction chimique entre les ions de l'oléate et le cation du réseau.

- À pH basique, la tendance est inversée montrant une meilleure récupération avec le linoléate de sodium. La diminution de la flottation des calcites à un pH inférieur à 9 est due à sa dissolution. A des valeurs de pH inférieures à 8 l'oléate existe en solution essentiellement sous la forme de molécules d'acide oléique neutre et on précipite l'acide oléique.

La charge globale de surface de la calcite est négative pour un pH 9. Cependant, la surface de la calcite peut contenir des groupements chargés négativement tels que CO_3^{2-} ... L'adsorption de l'oléate et de linoléate de sodium sur la surface des minéraux calcique à pH 9 est de type chimisorption entre les cations positifs de type Ca^{2+} se trouvant dans la double couche électrique des particules minérales et les groupes carboxyliques négatifs de l'oléate/ linoléate de sodium (forme majoritaire de ces réactifs).

L'étude de l'effet des mélanges de collecteurs ioniques à différents rapports molaire (oléate/ linoléate de sodium) montre qu'il existe une synergie entre les acides gras adsorbés qui favorise la flottation de la calcite ou de l'apatite. Ainsi, pour obtenir un contraste de séparation entre la calcite et l'apatite, le mélange oléate / linoléate 2 : 1 est optimal pour une meilleure flottation à pH acide. Cependant, à pH 9, la flottation de la calcite est faible, à cause d'une diminution de la force d'adsorption des collecteurs sur le minéral. Il reste qu'un contraste de séparation est observé avec le rapport molaire oléate de sodium / linoléate de (1/1) à pH 9.

L'ajout d'un réactif non ionique à un réactif ionique tel que l'oléate ou linoléate de sodium, permet la formation d'une couche d'adsorption plus compacte de réactif sur la surface du minéral du fait des interactions latérales entre les chaînes hydrocarbonées des réactifs ionique et non ionique pour une concentration moindre en réactif ionique. Ceci a été mis en évidence par l'utilisation d'un collecteur non ionique PX4852 qui a augmenté de façon conséquente la flottation, la sélectivité et donc le taux de recouvrement de la surface minérale et le taux d'adsorption du collecteur principal, on peut donc parler d'une co-adsorption de deux collecteurs. Afin d'améliorer la sélectivité entre les minéraux faiblement solubles, deux déprimants ont été utilisés, en présence des collecteurs ionique et non ionique :

- Le silicate de sodium : en présence d'oléate de sodium, la concentration en silicate doit être supérieure ou égale à 200 mg / l afin d'avoir l'effet de dépression. Tandis qu'avec le linoléate de sodium, la récupération est meilleure jusqu'à 400 mg / l pour la calcite optique et 200 mg / l pour l'apatite de Madagascar :
 - ✓ L'effet de mélange ionique/ non-ionique a aussi été étudié montrant que pour la calcite, une meilleure flottation avec le mélange de collecteurs linoléate/PX4852 est observée jusqu'à une concentration en silicate de sodium de 300 mg/L. Au-dessus de cette concentration, une dépression totale de la calcite a été observée. En ce qui concerne l'apatite, l'ajout de collecteur

non-ionique PX4852 améliore la flottation en présence de linoléate de sodium, même jusqu'à des concentrations très fortes en silicate de sodium.

- ✓ Des effets synergiques ont été également mis en évidence en utilisant différents ratios d'un mélange d'oléate de sodium/PX4852 et linoléate de sodium/PX4852, augmentant le contraste de séparation entre l'apatite de Madagascar et la calcite optique du Mexique avec une concentration égale à 144 mg/L en silicate de sodium.
- ✓ Le meilleur contraste de séparation entre les deux minéraux est obtenu avec les conditions suivantes : linoléate/PX4852 (2 :1) ou avec le mélange oleate/PX4852 (1:2).
- L'amidon : pour la calcite optique du Mexique, l'utilisation d'un mélange oléate/ linoléate (1/1) permet d'augmenter le rendement de la flottation. L'ajout d'un réactif non-ionique (PX4852) au mélange oléate/linoléate avec un rapport équimolaire permet aussi d'augmenter encore le rendement de flottation de la calcite en présence d'amidon. De faibles concentrations d'amidon sont nécessaire pour la déprimer la calcite, mais des doses très élevées sont nécessaires pour une dépression raisonnable de l'apatite.

En combinant les résultats obtenus de l'étude des propriétés électrocinétiques des minéraux purs et celle de leurs flottabilités, une étude de l'adsorption des collecteurs ioniques et non-ionique sur la surface minérale a été réalisée par spectrophotométrie UV et spectroscopie infrarouge. La flottation différentielle des minéraux ainsi que les effets synergiques des réactifs peuvent être compris par les explications suivantes :

- L'apatite de Madagascar et la calcite optique présentent une saturation des sites d'adsorption à partir d'une concentration 3.10^{-5} M en oléate de sodium : Concentration Micellaire Critique (CMC). Quant à la calcite orange, une adsorption linéaire est observée avec l'oléate de sodium ;
- L'adsorption de linoléate de sodium sur la calcite orange présente différentes régions : adsorption en multicouche résultant de la condensation bidimensionnelle du collecteur sur une surface hétérogène ;
- La quantité adsorbée de collecteur augmente en présence du mélange oléate/linoléate de sodium (2 :1) et aussi (1 :2) : Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à pH 9, les ions et les complexes ion-molécules d'acides gras sont tous deux présents dans les solutions de collecteur.

VII.2 Perspectives scientifiques

En conclusion, ce travail a apporté des informations importantes tant d'un point de vue expérimental qu'interprétatif pour répondre aux objectifs posés au départ. Bien sûr, dans sa poursuite, de nombreux aspects pourront être développés tels que :

- Etudier l'effet de l'ajout d'autres collecteurs ioniques : acide linoléique, acide palmitique...
- Etudier la flottation des mélanges des minéraux calciques en présence des collecteurs ioniques et non-ioniques ;

- Etudier le mécanisme d'adsorption sur le reste des calcites pour les comparer entre eux et bien comprendre les différences de flottation observées ;
- Afin de vérifier ces résultats, il serait intéressant de travailler sur un minerai riche en minéraux calciques en utilisant l'oléate et linoléate de sodium ainsi que le mélange de ces derniers à différents rapports molaires.

VIII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel-Khalek, N.A., Yassin K.E., Selim K.A., Rao K.H. and Kandel A.H. (2012). - Effect of Starch Type on Selectivity of Cationic Flotation of Iron Ore. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C*, **121**, (2): 98–102.
- Abouzeid, A.Z.M. (2008). - Physical and Thermal Treatment of Phosphate Ores — An Overview. *International Journal of Mineral Processing* **85**, (4): 59–84.
- Al-Barrak K. and Rowell D.L. (2006). - The solubility of gypsum in calcareous soils. *Geoderma*, **136**, (3–4): 830–37.
- Alkan M., Tekin G. and Namli H. (2005). - FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes. *Microporous and Mesoporous Materials*, **84**, (1–3), 75–83.
- Al-Thyabat S. (2009). - Empirical Evaluation of the Role of Sodium Silicate on the Separation of Silica from Jordanian Siliceous Phosphate. *Separation and Purification Technology*, **67**, (3), 289–94.
- Amankonah J. Ofori P. Somasundaran P. and Ananthapadmabhan K.P. (1985). - Effects of Dissolved Mineral Species on the Dissolution/ Precipitation Characteristics of Calcite and Apatite. *Colloids and Surfaces* **15**, 295–307.
- Andersen F.A. and Brečevi L.J. (1991). - Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. *Acta Chem*, **45**, 1018–24.
- Bahr A., Clement M. and Surmatz H. (1968). - On the effect of inorganic and organic substance on the flotation of some non-sulfide minerals by using fatty-acid type collectors. 8th Int Mineral Processing Congress, Leningrad, Paper S-11, 12.
- Baig Arif A., Jeffrey L. Fox J. H., Zeren W., Makoto O., William I. H. and Le Geros R.Z. (1996). - Effect of carbonate content and crystallinity on the metastable equilibrium solubility behavior of carbonated apatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, (2), 608–17.
- Barrón V. and Torrent J. (1996). - Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **177**, (2), 407–10.
- Barros L.A.F., Ferreira E.E. and Peres A.E.C. (2008). - Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore. *Selected Papers from Flotation '07. Minerals Engineering*, **21**, (12–14): 994–99.
- Behrens G., Kuhn L.T., Ubig R. and Heuer A.H. (1995). - Raman spectra of vateritic calcium carbonate. *Spectroscopy Letters*, **28**, (6), 983–95.
- Bell, L.C.A., Posner M. and Quirk J.P. (1973). - The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **42**, (2), 250–61.
- Bera A., Ojha K. and Mandal A. (2013). - Synergistic effect of mixed surfactant systems on foam behavior and surface tension. *Journal of surfactants and detergents*, **16**, (4), 621–30.

- Bhattacharjee S., Ko C.H. and Elimelec M. (1998). - DLVO interaction between rough surfaces. *Langmuir*, **14**, (12), 3365–75.
- Bisson R. (2004). - Interaction de L'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats. Ecole polytechnique.
- Blazy P., Houot R. and Cases J. (1964). - Recovery and selectivity in treatment of fluorite. 7th Intern. Mineral Processing Conf. 1: 209.
- Brigatti, M.F., Galan E. and Theng B.K.G. (2006). - Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science*, Theng B.K.G., Lagaly G. and Faïza Bergaya Eds. *Handbook of Clay Science*. **1**, 19–86
- Bulatovic S.M. (2007). - *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice*. Elsevier.
- Bulut E., Özacar M., and İ. Ayhan Şengil. (2008). - Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, **115**, (3), 234–46.
- Butler J.N. (1964). - *Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach*. Reading, Mass.: Addison-Wesley.
- Cao Q., Cheng J., Wen S., Li C., Bai S. and Liu D. (2015). - A mixed collector system for phosphate flotation. *Minerals Engineering*, **78**, 114–121.
- Cases, J. M. (1979). - Adsorption Des Tensio-Actifs à L'interface solide-liquide : Thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants. *Bull. Minéral*, 684.
- Cases J.M., Doerler N., Poirier J.E. and Canet D. (1982). - Adsorption des tensio-actifs ioniques à chaîne alkyle à l'interface solides-solutions aqueuses. In "*Studies in Surface Science and Catalysis*". J. Rouquerol and K.S.W. Sing Eds. *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface*. Proceedings of an International Symposium held in Aix-En-Provence, **10**, 21–53.
- Cases J.M., Goujon G. and Smani S.M. (1975). - Adsorption of n-alkylamine chlorides on heterogeneous Surfaces. *Aiche Symposium Series*, **71**, 100–109.
- Cases J. M, Jacquier P., Smani S.M., Poirier J.E. and Bottero J.Y. (1989). - Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité. *Industrie Minérale - Mines et Carrières - Les Techniques*, **71**, 1–89.
- Cases J.M, Levitz P. and J.E Poirier. (1986). - Adsorption of ionic and nonionic surfactants on mineral solids from aqueous solutions. *Advances in Mineral Processing*, **171**, 88.
- Chander S. and Fuerstenau D.W. (1982). - On the dissolution and interfacial properties of hydroxyapatite. *Colloids and Surfaces*, **4**, (2), 101–20.
- Charmas R., Piasecki W. and Rudzinski W. (1995). - Four-layer complexation model for ion adsorption at electrolyte/oxide interface: theoretical foundations. *Langmuir*, **11**, (8), 3199–3210.
- Chavda S. and Bahadur P. 2011. "Micellization of a cationic gemini surfactant in aqueous solutions with different alkanols and alkanediols as additives: effect of nonpolar chain and position of hydroxyl groups.

Journal of Molecular Liquids, **161**, (2), 72–77.

Cheng K.L. (2001). - Counterion Triple Layer in solid/solution interface: Stirring and temperature Effects on pH Measurements. Journal of Colloid and Interface Science, **239**, (2), 385–90.

Chen L., Xiao J.X., Ruan K. and Ma J. (2002). Homogeneous solutions of equimolar mixed cationic–anionic surfactants. Langmuir, **18**, (20), 7250–52.

Chhetry A, Wang Z., Hsu J., Fox J.L., Baig A.A., Barry A.M., Zhuang H., Otsuka M. and Higuchi W.I. (1999). - Metastable equilibrium solubility distribution of carbonated apatite as a function of solution composition. Journal of Colloid and Interface Science, **218**, (1), 57–67.

Chibowski E., Hotysz L. and Szcze A. (2003). - Time dependent changes in zeta potential of freshly precipitated calcium carbonate. *Physicochemical and Engineering Aspects*. A collection of papers presented at the International Symposium on Electrokinetic Phenomena, Cracow, Poland, August 18-22, Colloids and Surfaces A, **222**, (1–3), 41–54.

Corbishley D.A., and Miller W. (1984). - Tapioca, Arrowroot, and sagosrarches production A2 - Whistler, Roy L. In “*Starch: Chemistry and Technology (Second Edition)*”. Academic press. San Diego. J.N. Bemuller and E.F. Paschall eds. Food Science and Technology, **XIII**, 469–78.

Das J., Patra B.S., Baliarsingh N. and Parida K.M. (2006). - Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. Applied Clay Science, **32**, (3–4), 252–60.

Davis J.A., James R.O. and Leckie J.O. (1978). - Surface ionization and complexation at the oxide/water Interface. Journal of Colloid and Interface Science, **63**, (3), 480–99.

Dědek, J. 1966. *Le Carbonate de Chaux*.

Duval, Y., Mielczarski, J.A., Pokrovsky, O.S., Mielczarski, E., Ehrhardt, J.J., 2002, Evidence of the existence of three types of species at the quartz: Aqueous solution interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling, The Journal of physical chemistry. B, 106, 11, 2937-2945.

Dobias B. and Spurny J. (1960). Surface Active Substances. Proc. 3rd Int. Cong., Köln, **4**, 396–403.

Dorange G., Marchand A. et Le Guyader M. (1990). - Produit de solubilité de la calcite et constantes de dissociation de CaHCO_3^+ et CaCO_3 entre 5 et 75 °C. Revue des sciences de l’eau, **3**, (3), 261.

El-Jallad I.S, Abouzeid A.Z.M. and El-Sinbawy H.A. (1980.) - Calcination of phosphates: reactivity of calcined phosphate. Powder Technol, **26**, 187–97.

Fairthorne G., Fornasiero D. and Ralston J. (1997). - Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopryrite. International Journal of Mineral Processing, **49**. (1–2), 31–48.

Ferrandon O., Bouaban H. and Mazet M. (1995). - Contribution à l’étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l’adsorption de solutés sur charbon actif. Revue des sciences de l’eau, **8**, (2), 183.

Filippova I.V., Filippov L.O., Duverger A. and Severov V.V. (2014). - Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH. Minerals Engineering, Froth Flotation, **66–68**, 135–44.

Filippov L.O., Duverger A., Filippova I.V., Kasaini H. and Thiry J. (2012). - Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: the role of non-ionic reagent on cationic flotation. *Minerals Engineering, SI: Froth Flotation*, **36–38**, 314–23.

Filippov L.O. and Filippova I.V. (2006). - Synergistic effects in mix collector systems for non-sulfide mineral Flotation. *Proceedings of XXIIIth Int. Min. Proc. Cong.* Onal G. et al. eds Istanbul, Turkey, 3-8, 631–34.

Filippov L.O., Filippova I.V. and Severov V.V. (2010a). - The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: the role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering*, **23**, (2), 91–98.

Filippov L.O., Filippova I.V. and Severov V.V. (2010b). - New technology for producing hematite concentrate from wastes generated in the processing of iron quartzites. *Metallurgist*, **54**, (5-6), 268–72.

Filippov L.O. and Houot R. (1997). - Synergistic effects of a nonionic reagent with heteropolar collectors on the non sulphide ores flotation. *Proc. XXth Int. Min. Proc. Cong.* Aachen, Germany Hoberg, H., von Blottnitz, H. Eds, 3, 427–36.

Filippov L.O., Samyguin V.D. and Ignatkina V.A. (2002). - Reacting conditions of selective flotation and flocculation with low-polarity nonionic additives. *Tsvetnye Metally*, **1**, 23–32.

Filippov L.O., Shokhin V.N., Yenbaeva L.I. and Ignatkina V.A. (1993). - Improvement of engineering data for flotation of scheelite using combination of sodium oleate and Exol-B. *Svetnye Metally*, **1**, 60–64.

Finkelstein N.P. (1989). - Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors. *IMM, Sec.*, 157.

Fitter A. H. and Sutton C.D. (1975). - The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *Journal of Soil Science*, **26**, (3), 241–46.

Fleming M.G. and Robinson A.J. (1960). - Development of a process for the concentration of Sukulu apatite. *Int. Miner. Process. Congr., Inst. Mm. Metall.*, 47.

Foo K.Y. and Hameed B.H. (2010). - Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**, (1), 2–10.

Foundas M., Britcher L.J., Fornasiero D. and Morris G.E. (2015). - Effects of polyethyleneimine–phosphonate–carboxylic copolymers on the dispersion of boehmite particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **466**, 10–17.

Foundas, M., Britcher L.G., Fornasiero D. and Morris G.E. (2015). - Boehmite suspension behaviour upon adsorption of methacrylate–phosphonate copolymers. *Powder Technology*, **269**, 385–91.

Free M.L. and Miller J.D. (1996). - The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite/oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry analysis. *International Journal of Mineral Processing*, **48**, (3), 197–216.

Free M.L., Wang W. and Ryu D.Y. (2003). - The application of equations to predict corrosion inhibition in

aqueous media based upon surfactant properties and solution ionic strength. NACE International.

Fuerstenau D.W. (1956). - Streaming potential studies on quartz in solutions of aluminium acetate in relation to the formation of hemi- micelles at the quartz-solution interface. **60**, (7), 981–85.

Fuerstenau D.W, Harper J.D. and Miller J.D. (1970). - Hydroxamate vs. fatty acid flotation of iron oxide: IR - UScholar Works. American Institut of Mining Engineers, **247**, 69–73.

Fuerstenau D.W. and Healy T.W. (1972). - Principles of mineral flotation A2-. Adsorptive Bubble Separation Techniques, Academic Press, Lemlich, Robert ed. **6**, 91–131.

Fuerstenau D.W. and Pradip (2005). - Zeta Potentials in the Flotation of Oxide and Silicate Minerals. Advances in Colloid and Interface Science, dedicated to the memory of Dr Hans Joachim Schulze, **114–115**, 9–26.

Fuerstenau M.C, Gutierrez G. and Elgillani D.A. (1969). - The influence of sodium silicate in nonmetallic flotation systems. The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 5.

Fuerstenau M.C, Miller J.D. and Gutierrez G. (1967). - Selective flotation of iron oxide. American Institut of Mining Engineers. **238**, (200).

Fuerstenau M.C, Somasundaran P. and Fuerstenau D.W. (1965). - Metal ion hydrolysis and surface charge in beryl flotation. Bull. Inst. Min. and Met., **701**, 381–93.

Fullston D., Fornasiero D. and Ralston J. (1999). - Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **146**, (1–3), 113–21.

Gaudin A.M. and Fuerstenau D.W. (1955). - Quartz flotation with anionic collectors. Trans. AIME, **202**, (1), 66–72.

Gordeijev J. and Hirva P. (1999). - Theoretical studies on the interaction of oleoyl sarcosine with the surface of apatite. Surface Science, **440**, (3), 321–26.

Goujon G., Cases J.M. and Mutaftschiev B. (1976). - On the adsorption of n-dodecylammonium chloride on the surface of synthetic calcite. Journal of Colloid and Interface Science, **56**, (3), 587–95.

Graciani M.M., Rodríguez A., Martín V.I. and Moyá M.L. (2010). - Micellization and micellar growth of alkanediyl-bis (dimethyldodecylammonium bromide) surfactants in the presence of medium-chain linear alcohols. Journal of Colloid and Interface Science, **342**, (2), 382–91.

Gregory G.R.E.C. (1966). - The determination of residual anionic surface-active reagents in mineral flotation liquors." Analyst, **91**, (1081), 251–57.

Guo F. and Li J. (2010). - Separation strategies for jordanian phosphate rock with siliceous and calcareous gangues. Int. J. Miner. Process., **97**, 74–78.

Hadioui M. (2007). - Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. PhD, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier.

Hanna H.S. and Somasundaran P. (1976). - Flotation of salt-type minerals. Flotation, A.M, Gaudin memorial volume, M.C. Fuerstenau ed.

- Hanumantha R., K., Antti B.M. and Forssberg E. (1989). - Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier. *International Journal of Mineral Processing*, **26**, (1), 123–40.
- Hanumantha R., K. and K. Forssberg S.E. (1997). - Mixed collector systems in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, **51**, (1), 67–79.
- Hernáinz F., Calero M. and Blázquez G. (2004). - Flotation of low-grade phosphate ore. *Advanced Powder Technology*, **15**, (4), 421–33.
- Hsu J., Fox J.L., Higuchi W.I., Powell G.L., Otsuka M., Baig A. and Le Geros R.Z. (1994). - Metastable equilibrium solubility behavior of carbonated apatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **167**, (2), 414–23.
- Hu J.S., Misra M. and Miller J.D. (1986). - Effect of temperature and oxygen on oleate adsorption by fluorite. *International Journal of Mineral Processing*, **18**, (1), 57–72.
- Huang, C.P., 1981, The surface acidity of hydrous solids, in: M.A. Anderson, A.J. Rubin (Eds.), *Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interface*, Ann Arbor Science, Michigan.
- Hunter J. (1987). - *Foundations of Colloid Science*. Oxford Science publications. Vol. 1.
- Hu Y, and Xu Z. (2003). - Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation. *International Journal of Mineral Processing*, SI. to honor professor D.W. Fuerstenau, **72**, (1–4), 87–94.
- Iwasaki I., Cooke S.R.B, and Choi H.S. (1960). - Flotation characteristics of hematite, goethite, and activated quartz with 18-carbon aliphatic acids and related compounds. *American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Transactions*, **217**, 237–44.
- Iwasaki I. and La R.W.M. (1965). - Starches and starch products as depressants in soap flotation of activated silica from iron ores. Report of Institute of Mines Experiment Station, University of Minnesota, Minneapolis.
- Iwasaki I., Colombo A.F. and Cooke S.R.B. (1960). - Flotation characteristics of goethite. Report of investigations / United States Department of the Interior, Bureau of Mines; 5593. Washington D.C. [//catalog.hathitrust.org/Record/005981547](http://catalog.hathitrust.org/Record/005981547).
- Jasinski S.M. (2014). - Phosphate rock. U.S. Geological Survey: Reston VA, USA, 118–19.
- Jaynes W.F., Moore P.A. and Miller D.M. (1999). - Solubility and ion activity products of calcium phosphate minerals. *Journal of Environmental Quality*, **28**, (2), 530–36.
- Jones J.H. (1945). *Association of Official Agricultural Chemists*, **28**, 398.
- Jung R.F. (1976). - Adsorption at the goethite water interface. M.Sc, University of Melbourne.
- Kar B, Sahoo H., Rath S.S. and Das B. (2013). - Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. *Minerals Engineering* **49**, 1–6.
- Keizer A. de, Böhmer M.R., Mehrian T. and Koopal. L.K (1990). - Adsorption of organic ions at the solid-electrolyte interface. Interpretation of common intersection points. *Colloids and Surfaces* **51**, 339–57.

Kim C., Lee Y. and Ong S.K. (2003). - Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, **51**, (9), 845–53.

Kissa E. (2001). *Fluorinated Surfactants and Repellents*, Second Edition, CRC Press.

Knight J.W. and Olson R.M. (1984). - Wheat starch: production, modifications and uses A2 PR - Whistler, Roy L. *Starch: Chemistry and Technology (Second Edition)*, J.N. Bemiller and E.F. Paschall Eds. Food Science and Technology. San Diego: Academic Press, **XV**, 491–506.

Kume G., Gallotti M. and Nunes G. (2007). - Review on anionic/cationic surfactant mixtures. *Journal of Surfactants and Detergents*, **11**, (1), 1–11.

Latimer W.M. (1952). - *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions*. Prentice-Hall Chemistry Series; W.M. Latimer, Editor. New York: Prentice-Hall, Inc.

Leja J. (1982). *Surface chemistry of froth flotation*. Plenum Press, New York.

Lin, J., Raghavan, S., Fuerstenau, D.W., 1981, The adsorption of Fluoride Ions by Hydroxyapatite from Aqueous Solution, *Colloids Surfaces*, **3**, 357-370.

Longwell J. and Maniece W.D. (1955). Determination of anionic detergents in sewage, sewage effluents and river waters. *Analyst*, **80**, 167.

Lovell V.M., Goold L.A. and Finkelstein N.P. (1974). - Infrared studies of the adsorption of oleate species on calcium fluoride. *International Journal of Mineral Processing*, **1**, (3), 183–92.

Lu Y., Drelich J. and Miller J.D. (1997). - Wetting of francolite and quartz and its significance in the flotation of phosphate rock. *Minerals Engineering*, **10**, (11), 1219–31.

Lyklema J. (2000). - *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Liquid-Fluid Interfaces*, Academic Press.

Machesky M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A. and Ridley M.K. (2001). - On the temperature dependence of intrinsic surface protonation equilibrium constants: an extension of the revised MUSIC model. *Journal of Colloid and Interface Science*, **239**, (2), 314–27.

Mao M., Fornasiero D., Ralston J. and Smart R.St. (1999). - Use of depressants in the separation of zircon from rutile and ilmenite. *The Use of Polymers in Mineral Processing*. The Metallurgical Society of CIM, 219–29.

Marinakos K.I. and Kelsall G.H. (1987). - The surface chemical properties of scheelite (CaWO₄) I. The scheelite/water interface and CaWO₄ Solubility. *Colloids and Surfaces*, **25**, (2), 369–85.

Marinakos K.I. and Shergold H.L. (1985a). - Influence of sodium silicate addition on the adsorption of oleic acid by fluorite, calcite and barite. *International Journal of Mineral Processing*, **14**, (3), 177–93.

Marinakos K.I. and Shergold H.L. (1985b). - The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and carite." *International Journal of Mineral Processing*, **14**, (3), 161–76.

Mattson S. and PUGH A.J. (1934). - The laws of soil colloidal behavior XIV. The electrokinetics of hydroxides

and their ionic exchange. *Soil Science*, **38**, 299–314.

McClellan G.H. and Van Kauwenbergh S.J. (1990). - Mineralogy of sedimentary apatites. Geological Society, London, Special Publications, **52**, (1), 23–31.

McConnell D. (1938). - A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *Am. Min.*, **54**, 1379–91.

Miller J.D. and Hiskey J.B. (1972). - Electrokinetic behavior of fluorite as influenced by surface carbonation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **41**, (3), 567–73.

Miller J.D. and Misra M. (1984). - Hydrophobic character of semi soluble salt minerals with oleate as collector: IR - UScholar Works. *Mintek*, **1**, 259–267.

Miller J.D, Wang X. and Li M. (2002). - Bench scale flotation of sedimentary phosphate rock with hydroxamic acid collectors. Proceedings of the Engineering Foundation Conference on Beneficiation of Phosphate III, St. Pete Beach, Florida, Littleton, Colorado, 93–101.

Mishra S.K., (1978). - The electrokinetics of apatite and calcite in inorganic electrolyte environment. *International Journal of Mineral Processing*, **5**, (1), 69–83.

Mishra S.K., (1982). - Electrokinetic properties and flotation behaviour of apatite and calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*, **9**, (1), 59–73.

Montel G, Bonel G.T, Heughebaert J.C. and Rey C.H. (1980). - Progrès dans de domaine de La chimie des composes phosphorés solides à structure d'apatite. Application à la biologie et au traitement des minerais. *Pure & Appi. Chem*, **52**, 973-987.

Moulin P. and Roques H. (2003). - Zeta Potential Measurement of Calcium Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**, (1), 115–26.

Ney von P. (1973). - Zeta-Potential and flotierbarkeit von mineralen. *Applied Mineralogy*. **6**. New York: von Herausgegeben.

Ni X., Parrent M., Cao M., Huang L., Bouajila A. and Liu Q. (2012). - Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb Ores. *Minerals Engineering, SI: Froth Flotation*, **36–38**, 111–18.

Olphen Van H. (1977). - An Introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists. Wiley.

Orphy M.K, Yousef A.A. and Hanna H.S. (1968). Beneficiation of low grade phosphate ore. Orphy et al. *Mln. Miner. Eng.*, 44–50.

Paria S., Manohar C. and Khilar K.C. (2004). Effect of cationic surfactant on the adsorption characteristics of anionic surfactant on cellulose surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **232**, (2–3), 139–42.

Parks G.A. and de Bruyn PL. (1962). - The zero point of charge of oxides. *Phys. Chem.*, **66**, (6), 967–73

- Parks G.A. (1965). - The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, **65**, (2), 177–98.
- Parsonage P., Melven D., Healey A.F. and Watson D. (1984). - Depressant function in flotation of calcite, apatite and dolomite. *Reagents in Mineral Industry*, 473–92.
- Pechenyuk S.I. (1999). - The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides. *Russian Chemical Bulletin*, **48**, (6), 1017–23.
- Peck A.S. and Wadsworth M.E. (1965). - IR studies of the effect of F⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ ions on chemisorption of oleate, fluorite and barite. *Proceedings 7th International Mineral Processing Congress, N. Arbitier (Ed.)*, Gordon and Breach, 259–67.
- Pereira D.D., Ferreira Rocha S.D. and Mansur M.B. (2007). - Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid). *Separation and Purification Technology*, **53**, (1), 89–96.
- Perrone J., Fourest B. and Giffaut E. (2002). - Surface characterization of synthetic and mineral carbonate fluoroapatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**, (2), 441–52.
- Pinto C.A.F, Yarar B. and Araujo A.C. (1991). - Apatite flotation kinetics with conventional and new collectors. *SME Anual Meeting*, 25–28.
- Pokrovsky O.S., Golubev S.V. and Schott J. (2005). - Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 Atm pCO₂. *Geochemical aspects of CO₂ sequestering. Chemical Geology*, **217**, (3–4), 239–55.
- Pokrovsky O.S., Golubev S.V., Schott J. and Castillo A. (2009). - Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 Atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *CO₂ geological storage: integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological processes from the pore to the reservoir scale, Chemical Geology*, **265**, (1–2), 20–32.
- Pokrovsky O.S. and Schott J. (2001). - Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited. *American Journal of Science*, **301**, (7), 597–626.
- Pokrovsky O.S., Schott J., and Thomas F. (1999a). - Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. I. a surface speciation model for magnesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, (6), 863–80.
- Pokrovsky O.S., Schott J., and Thomas F. (1999b). - Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, (19–20), 3133–43.
- Pokrovsky O.S., Mielczarski J.A., Barrès O. and Schott J. (2000). - Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir*, **16**, 2677–88.

- Pokrovsky O.S. and Schott J. (2002). - Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science & Technology*, **36**, (3), 426–32.
- Polat H., Polat M. and Chander S. (1999). - Kinetics of oil dispersion in the absence and presence of block copolymers. *AIChE Journal*, **45**, (9), 1866–74.
- Powney J. and Jordan D.O. (1938). - Part V, the hydrolysis of soaps as determined from glass electrode pH measurements. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, (0), 363–71.
- Pradip and Fuerstenau D.W. (1983). - The adsorption of hydroxamate on semi-Soluble minerals. Part I: adsorption on barite, calcite and bastnaesite. *Colloids and Surfaces*, **8**, (2), 103–19.
- Pradip and Fuerstenau D.W. (1985). - Adsorption of hydroxamate collectors on semi soluble minerals, Part II: effect of temperature on adsorption. *Colloids and Surfaces*, **15**, 137–46.
- Qi G.W., Klauber C. and Warren L.J. (1993). - Mechanism of action of sodium silicate in the flotation of apatite from hematite. *International Journal of Mineral Processing*, **39**, (3), 251–73.
- Rao KH., Antti B.M. and Forssberg E. (1990). - Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals, Part II. adsorption and electrokinetic studies of apatite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*, **28**, (1), 59–79.
- Rao K.H., Cases J.M., De Donato P. and Forssberg K.S.E. (1991). - Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, **145**, (2), 314–29.
- Rao K.H., Cases J.M. and Forssberg K.S.E. (1991). - Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, **145**, (2), 330–48.
- Rao M., Raja B. (1968). *Purushka and Prakrita (God and Nature)*. 1st Ed. 1968. Raja Rao.
- Robins M. and Fillery-Travis. A. (1992). - Colloidal dispersions. Russel W.B. Saville D.A. Schowalter W.R. Eds, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1989, XVII, 506 pp., ISBN 0 521 34188 4. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **54**, (2), 201–2.
- Roland B. Description détaillée de la spectroscopie de photoélectrons X et accès à une base de données pour l'interprétation des liaisons chimiques.
- Rosen M.J. and Hua X.Y. (1982). - Synergism in binary mixtures of surfactants: II. Some experimental data. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **59**, (12), 582–85.
- Sadek H., Helmy A.K., Sabet V.M. and Tadros Th.F. (1970). - Adsorption of potential-determining ions at the aluminium oxide-aqueous interface and the point of zero charge. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*; **27**, (2), 257–66.
- Scott J.L. and Smith R.W. (1991). - Diamine flotation of quartz. *Minerals Engineering*, **4**, (2), 141–50.
- Setreset. (2012). - Ressources éducatives libres - Data.abuledu.org | Les ressources libres du projet abulÉdu.
- Shaltout A.A., Afify H.H. and Ali S.A. (2012). - Elucidation of fluorine in SnO₂: F sprayed films by different

- spectroscopic techniques. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **185**, (5–7), 140–45.
- Shariati S., Ramadi A. and Salsani A. (2015). - Beneficiation of low-grade phosphate deposits by a combination of calcination and shaking tables: southwest Iran. *Minerals*, **5**, 367–79.
- Shellenberger K. and Logan B.E. (2002). - Effect of molecular scale roughness of glass beads on colloidal and bacterial deposition. *Environmental Science & Technology*, **36**, (2), 184–89.
- Sis H. and Chander S. (2003). - Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering*, **16**, (7), 577–85.
- Sivamohan R, De Donato P. and Cases J.M. (1990). - Adsorption of oleate species at the fluorite-aqueous solution interface. *Langmuir*, **6**, 637–44.
- Slansky M. (1980). - Géologie des phosphates sédimentaires. Éditions du B.R.G.M. <https://www.leslibraires.fr/livre/1312608>.
- Smani M.S., Cases J.M. and Blazy P. (1975). - Beneficiation of sedimentary phosphate ores-part 3 selective flotation and recovery. *Am. Inst. Mm. Eng*, **258**, 176–80.
- Smart R.St.C., Slager T.L., Little L.H. and Greenler R.G. 1973. - Carbon monoxide adsorption on magnesium oxide. *Journal of Physical Chemistry*, **77**, (8), 1019–23.
- Smith R.W. and Scott J.L. (1990). - Mechanisms of dodecylamine flotation of quartz. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **7**, (2), 81–94.
- Sohrabi B., Gharibi H., Tajik B., Javadian S. and Hashemianzadeh M. (2008). - Molecular interactions of cationic and anionic surfactants in mixed monolayers and aggregates. *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**, (47), 14869–14876.
- Soldati A.L., Jacob D.E., Glatzel P., Swarbrick J.C. and Geck J. (2016). - Element substitution by living organisms: the case of manganese in mollusc shell aragonite. *Scientific Reports*, **6**, 22514.
- Somasundaran P. (1969). - Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **31**, (4), 557–565.
- Somasundaran P. and Agar G.E. (1967). - The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **24**, (4), 433–440.
- Somasundaran P., Amankonah J.O. and Ananthapadmabhan K.P. (1985). - Mineral-solution equilibria in sparingly soluble mineral systems. *Colloids and Surfaces*, **15**, 309–333.
- Somasundaran P. and Ananthapadmabhan K.P. (1979). - Solution chemistry of surfactants and the role of it in adsorption and froth flotation in mineral-water systems. Henry Krumb School of Mines Columbia University.
- Somasundaran P, Ananthapadmanabhan K.P. and Ivanov I.B. (1984). - Dimerization of oleate in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **99**, (1), 128–35.
- Somasundaran P, Xiao L. and Vasudevan T.V. (1991). - Separation of salt-type minerals by flotation using

structurally modified collectors. Proceedings of the XVIIth International Mineral Processing Congress, Bergakademie, **2**, 379–91.

Sposito G. (1984). *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press.

Stipp S.L.S. (1999). - Toward a conceptual model of the calcite surface: hydration, hydrolysis, and surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, (19–20), 3121–31.

Stumm W., Morgan J.J. and others. (1970). - *Aquatic Chemistry; an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*.

Sun, S.E, Snow R.E. and Purcell V.I. (1957). - Flotation characteristics of a Florida leached zone phosphate ore with fatty acids. *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **208**, 70–75.

Taggart A. and Arbiter N. (1944). - The chemistry of collection of non-metallic minerals by amine type collectors. AIME.Tech. Pub, 1685.

Temkin M. and Pyzhev V. (1940). - Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica URSS*, **12**, 217–22.

USGS (2016). - Phosphate rock." U.S. Geological Survey.

Van Cappellen P., Charlet L., Stumm W. and Wersin P. (1993). - A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, (15), 3505–3518.

Vieira, A.M. and Peres A.E.C. (2007). - The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz. Selected papers from Reagents '06, Cape Town, South Africa, November 2006. *Minerals Engineering*, **20**, (10), 1008–1013.

Vučinić, Dušica R., Dragan S. Radulović, and Slaven Đ. Deušić. (2010). - Electrokinetic properties of hydroxyapatite under flotation conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **343**, (1), 239–245.

Vurdela R.M. and Laskowski J.S. (1987). - Positively charged colloidal species in aqueous anionic surfactant solutions. *Colloids and Surfaces*, **22**, (1), 77–80.

Wagner C.D. (1990). - Photoelectron and Auger energies and the Auger parameter. A data set. *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M.P. Seah eds, 1:595–634.

Wang, Y.H., 1975, Zeta-Potential Studies on Hydroxyapatite, M.S. Thesis, Columbia University, New York, NY.

Weber W.J. and J. Morris J.C. (1963). - Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89**, (2), 31–60.

Weisseborn P.K., Warren L.J., and Dunn J.G. (1995). - Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **99**, (1), 11–27.

Wen Q.G., Parentich A., Little L.H. and Warren L.J. (1992). - Selective flotation of apatite from iron oxides.

International Journal of Mineral Processing, **34**, (1), 83–102.

Wolthers M., Charlet L. and Van Cappelle P. (2008). - The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential critical data using the charge distribution multi-site ion complexation model. American Journal of Science, **308**, 905–41.

Xian. (2016). - Engrais Phosphatés. UNIFA. Accessed August 10. <http://fertilisation-edu.fr/production-ressources/engrais-phosphates.html>.

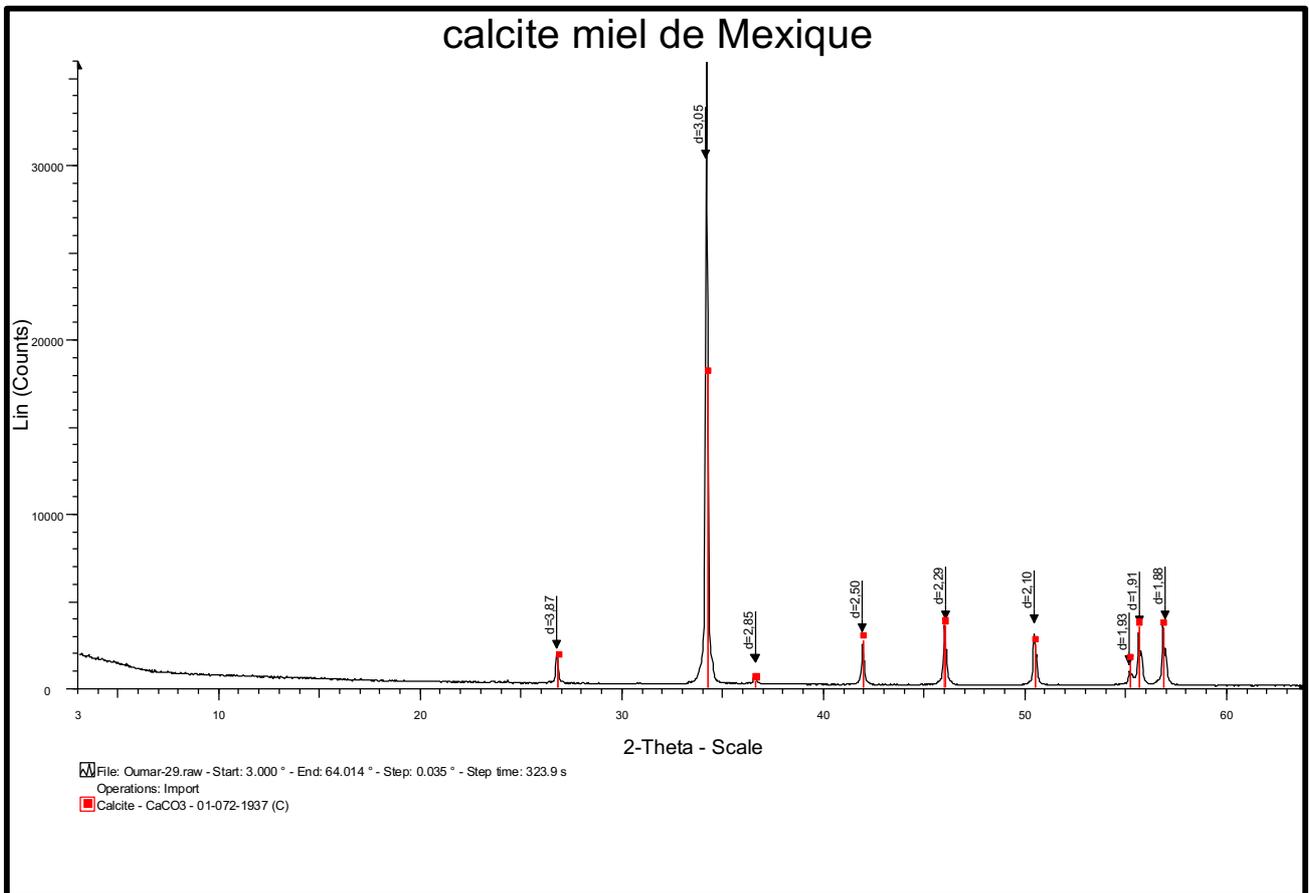
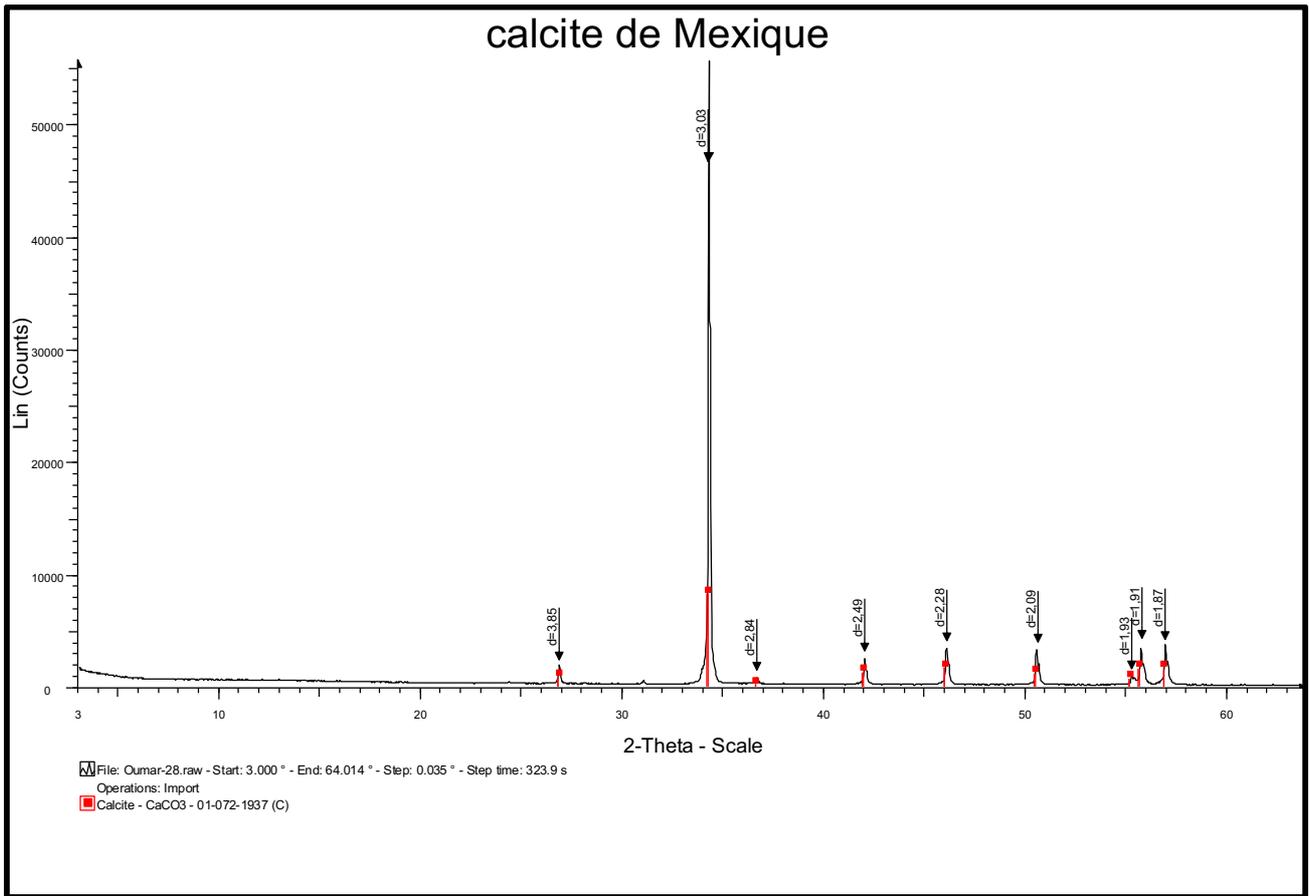
Yates D.E. and Healy T.W. (1975). - Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces. Journal of Colloid and Interface Science, **52**, (2), 222–28.

Yu F., Wang Y., Zhang L. and Zhu G. (2015). - Role of oleic acid ionic-molecular complexes in the flotation of Spodumene. Minerals Engineering, **71**, 7–12.

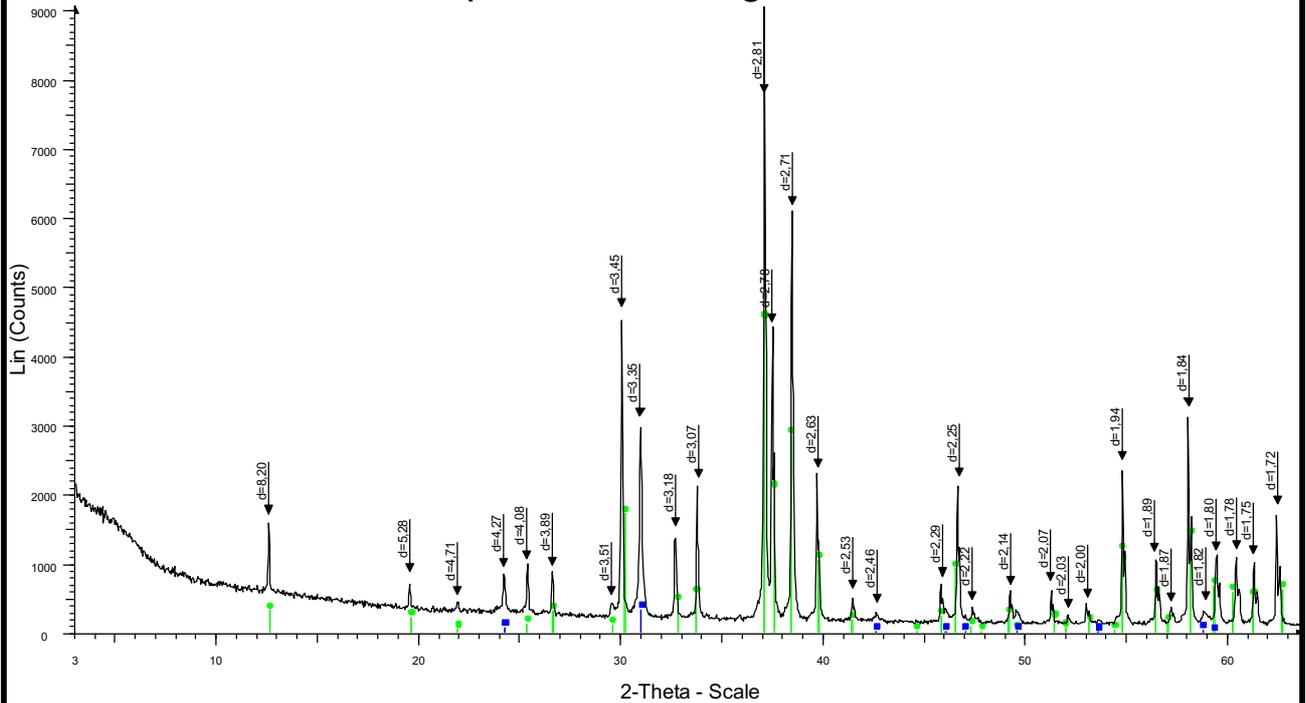
Zhang, Hanson P., Snow H., Yu R. and Yingxue. (1999). - Fundamentals and practical implications of the role of polymers in separating silica from phosphate. Organization: Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 12.

Zhao S., Zhu H., Li X., Hu Z. and Cao D. (2010). - Interaction of novel anionic gemini surfactants with cetyltrimethylammonium bromide. Journal of Colloid and Interface Science, **350**, (2), 480–85.

Annexes

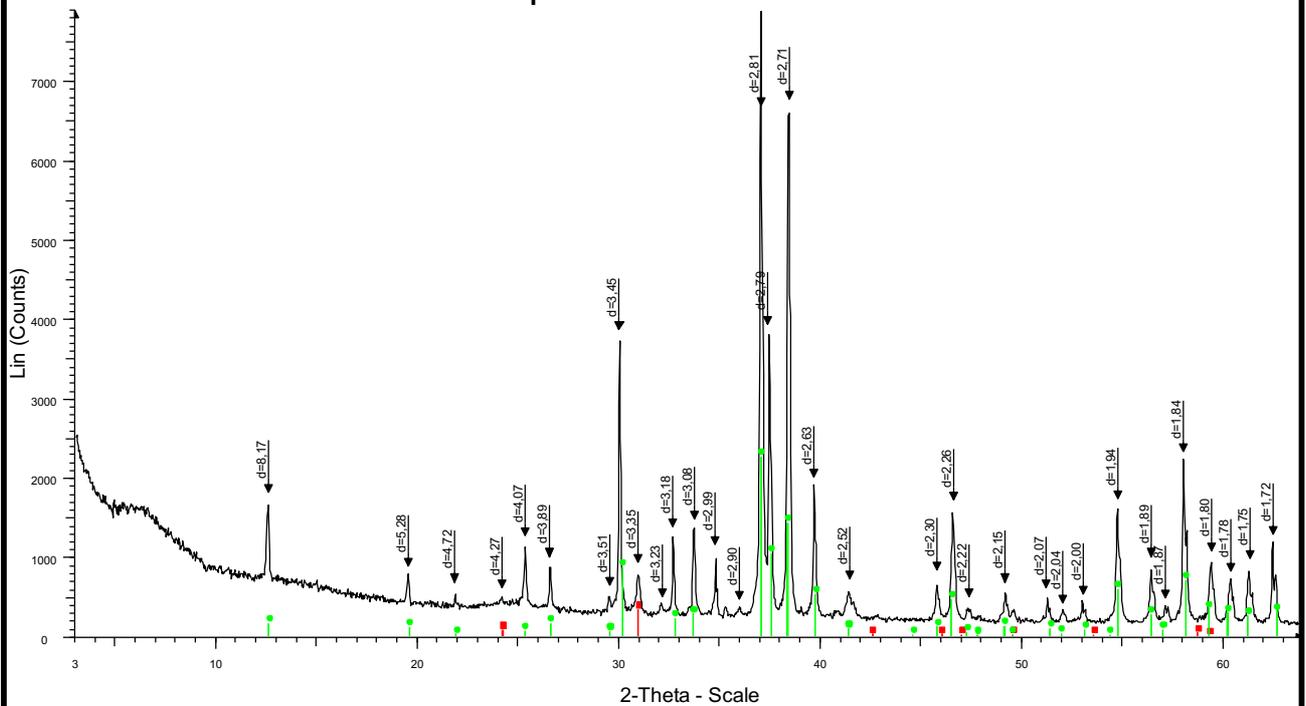


apatite de Madagascar

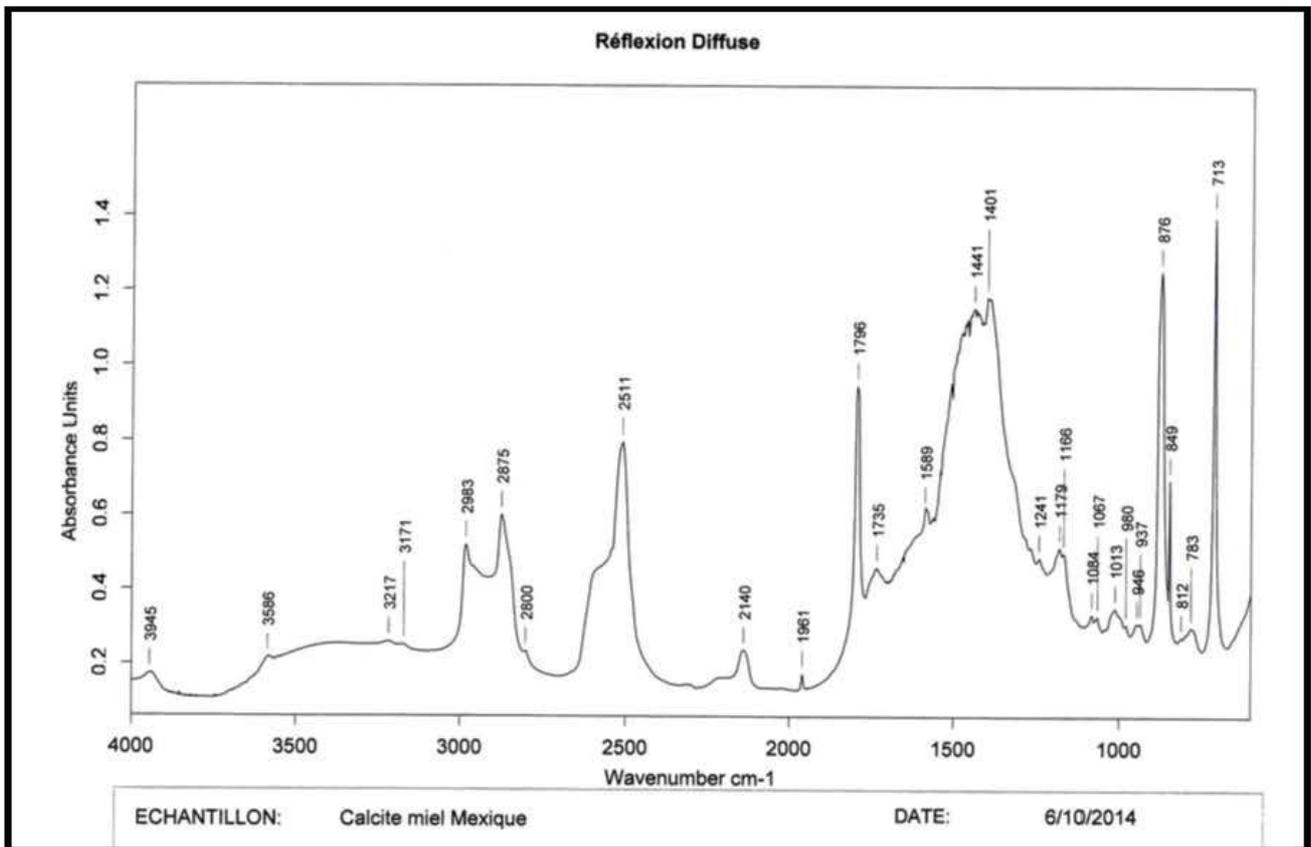
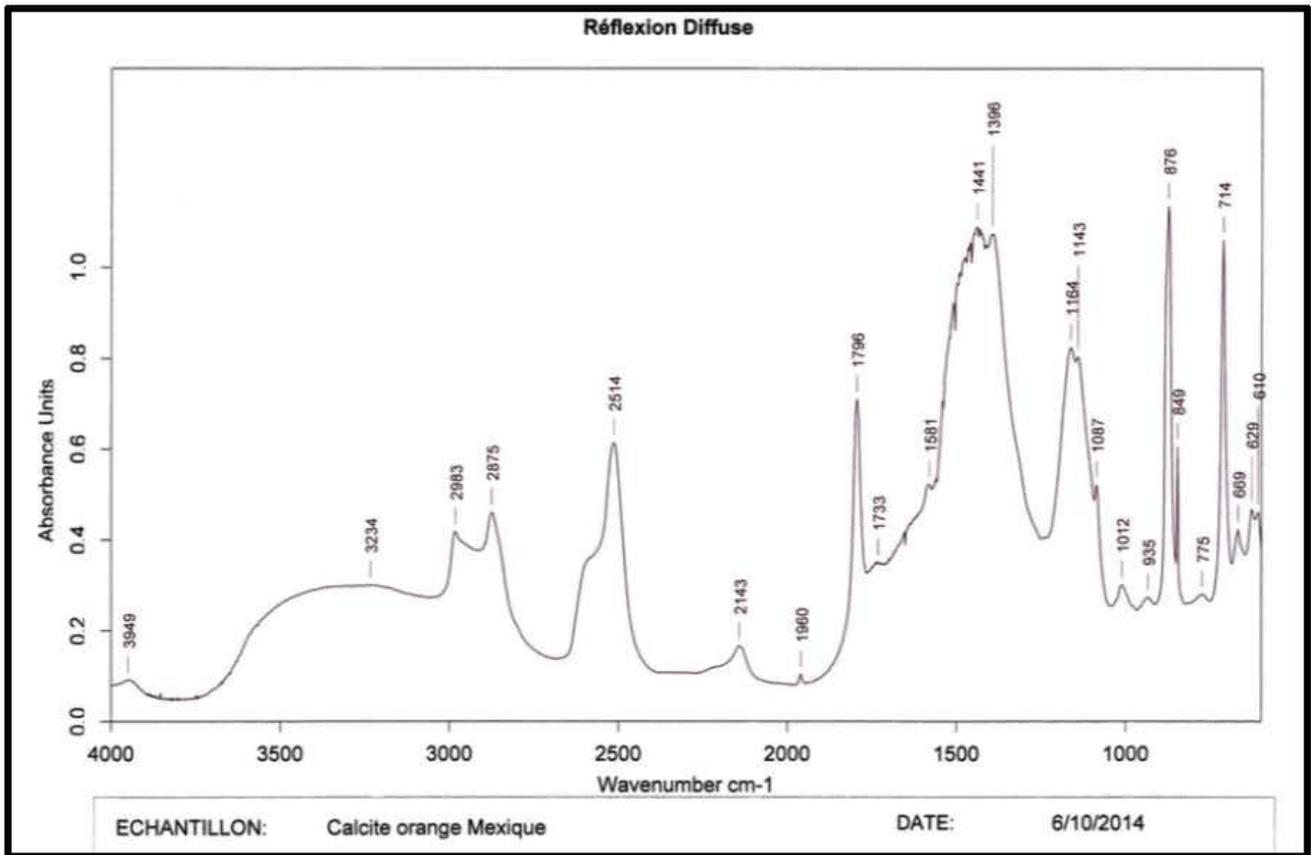


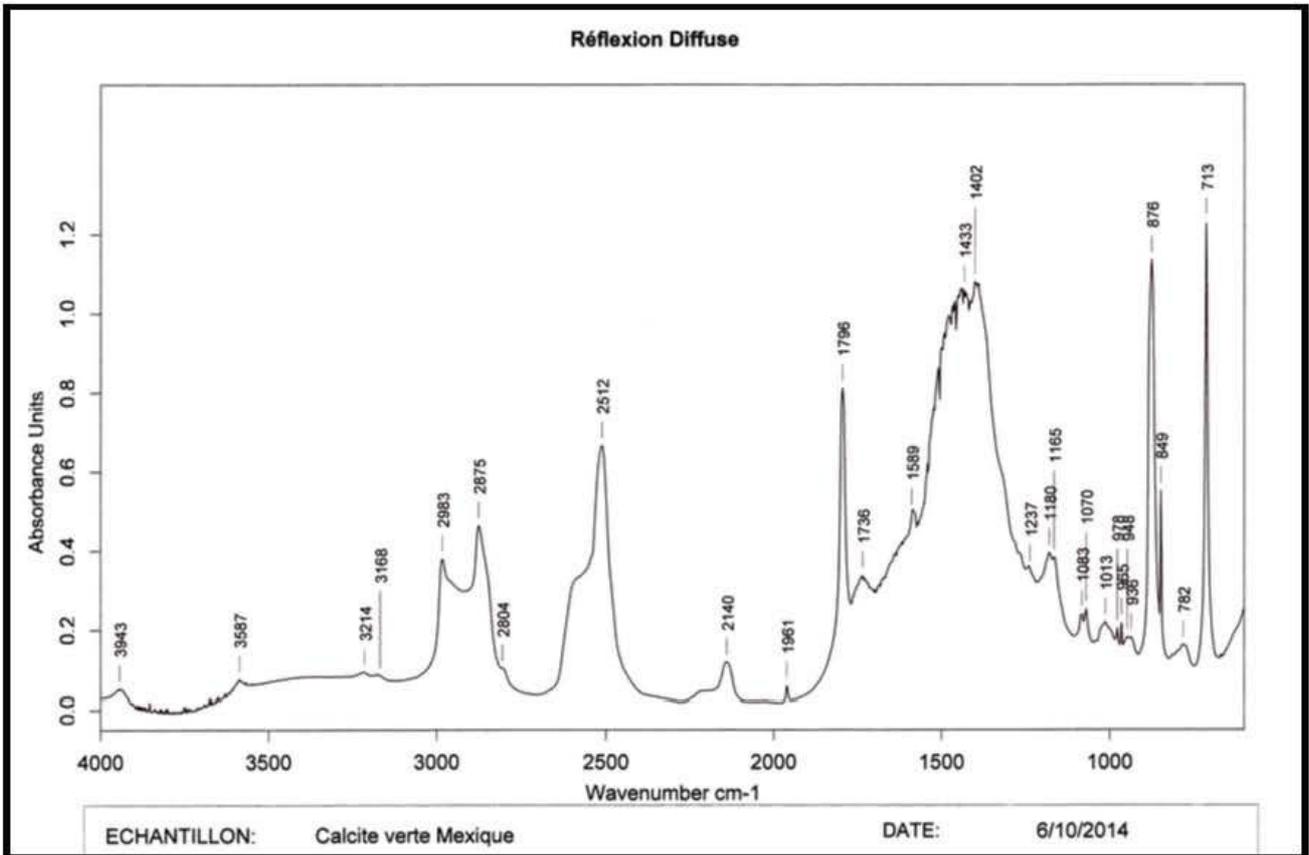
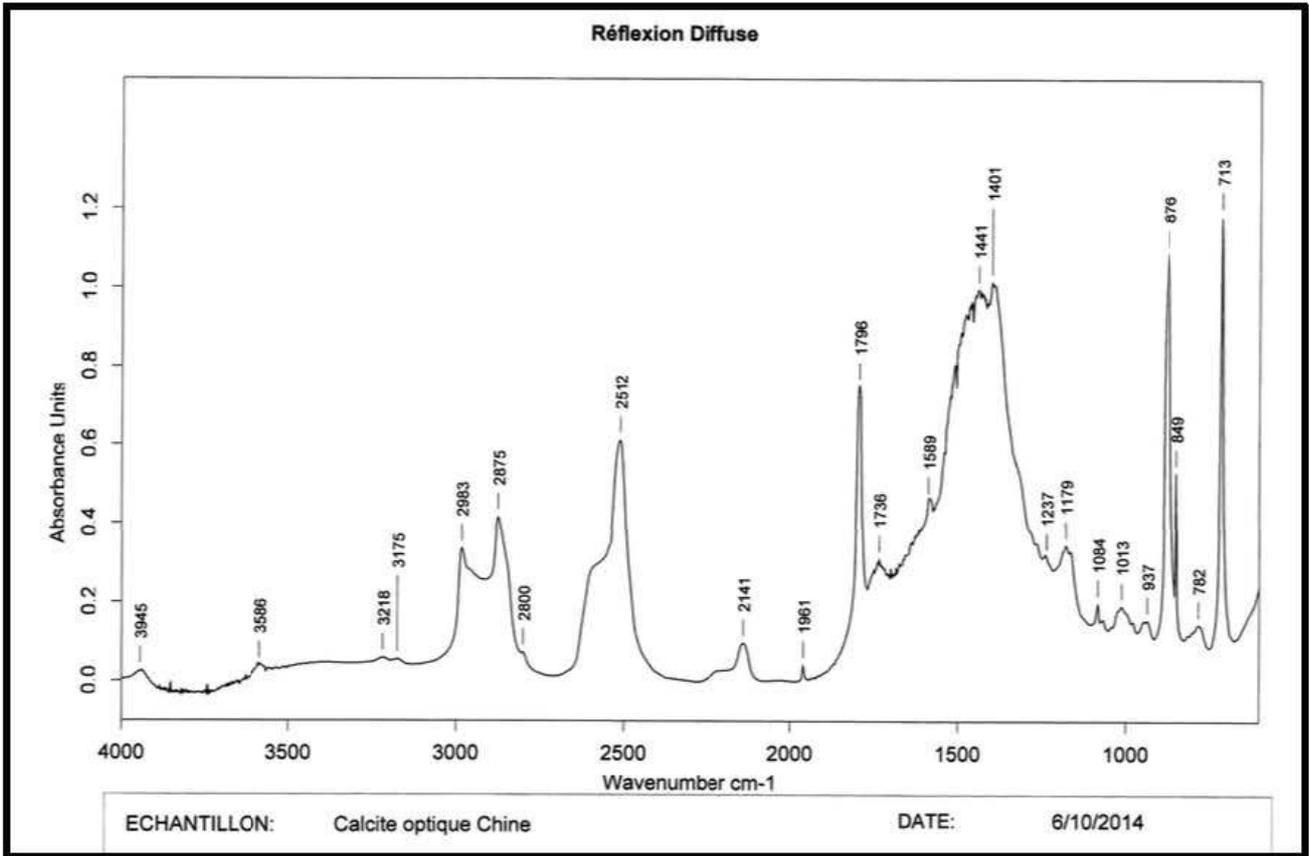
File: Oumar-30.raw - Start: 3.000 ° - End: 63.807 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 323.9 s
 Operations: Import
 Fluorapatite - Ca₄.895(PO₄)₂.995Cl₂3F₇.77(OH)₁.35 - 01-070-0796 (C)
 Quartz - SiO₂ - 01-083-0539 (C)

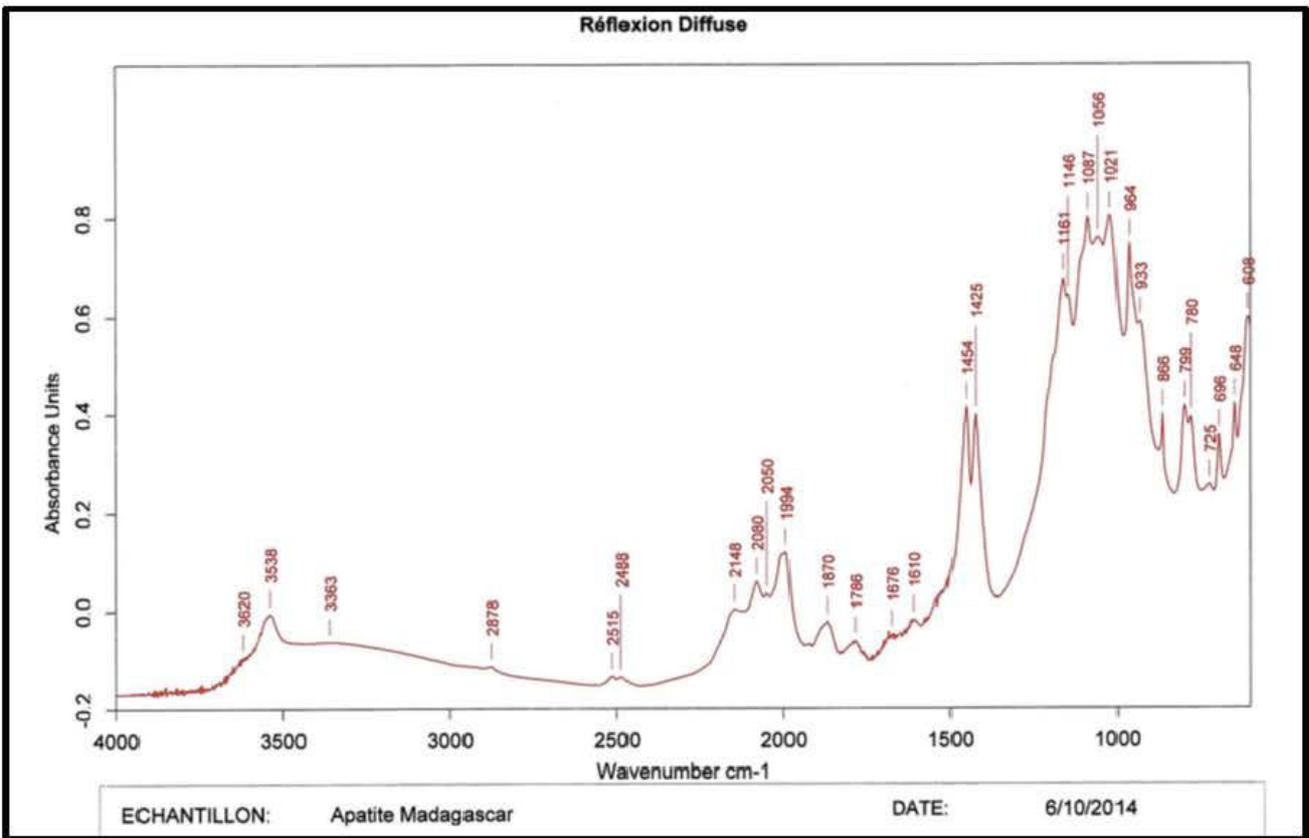
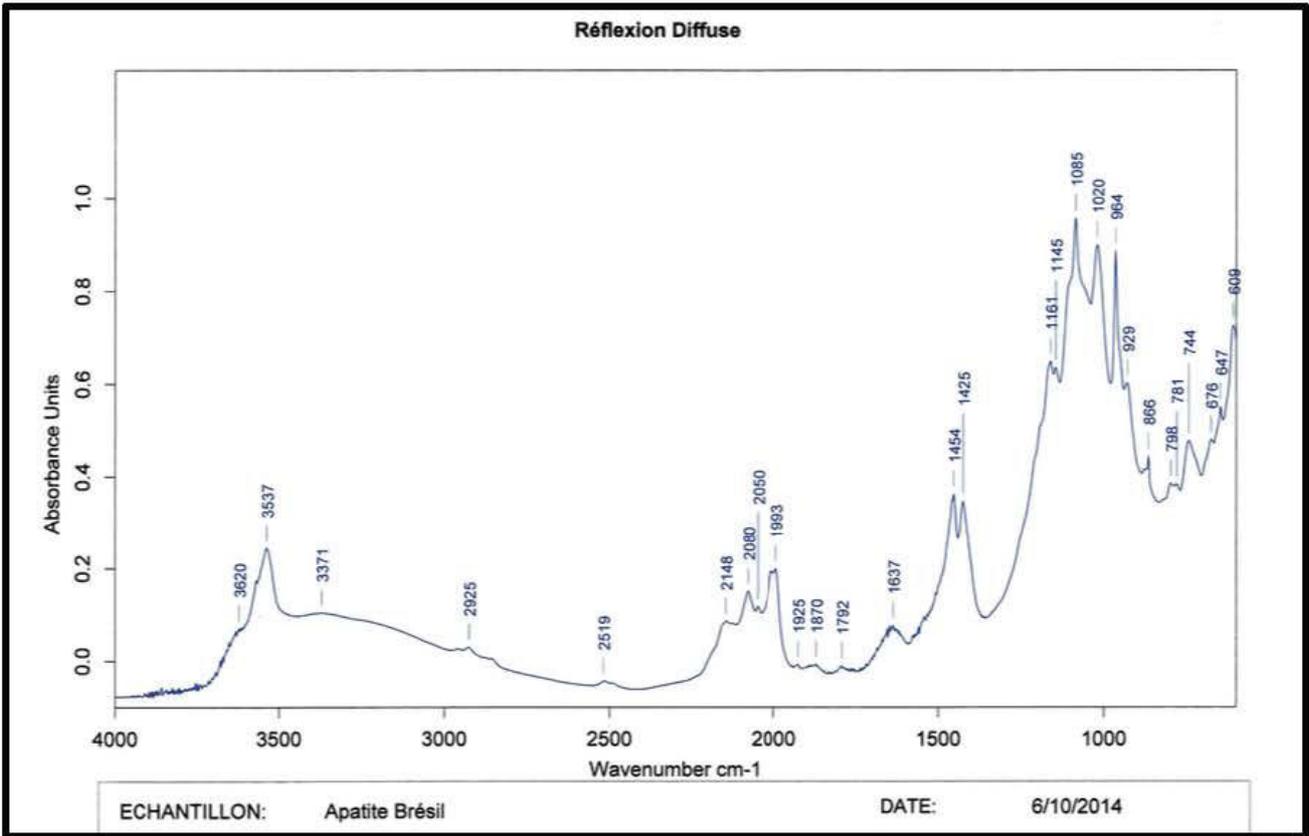
apatite de Brésil

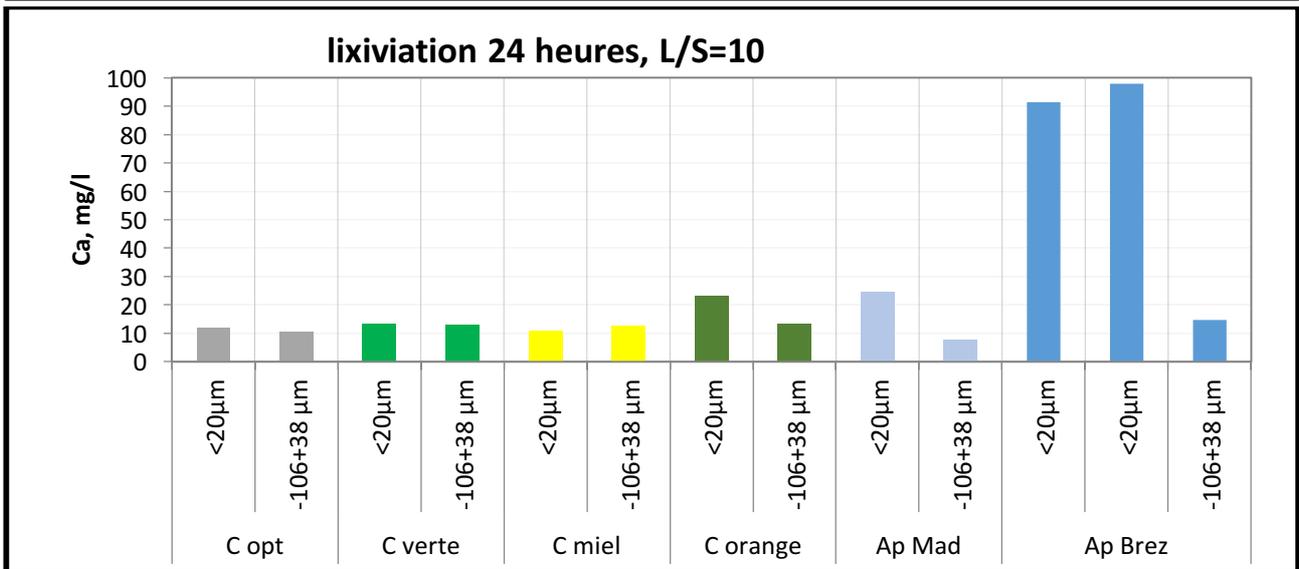
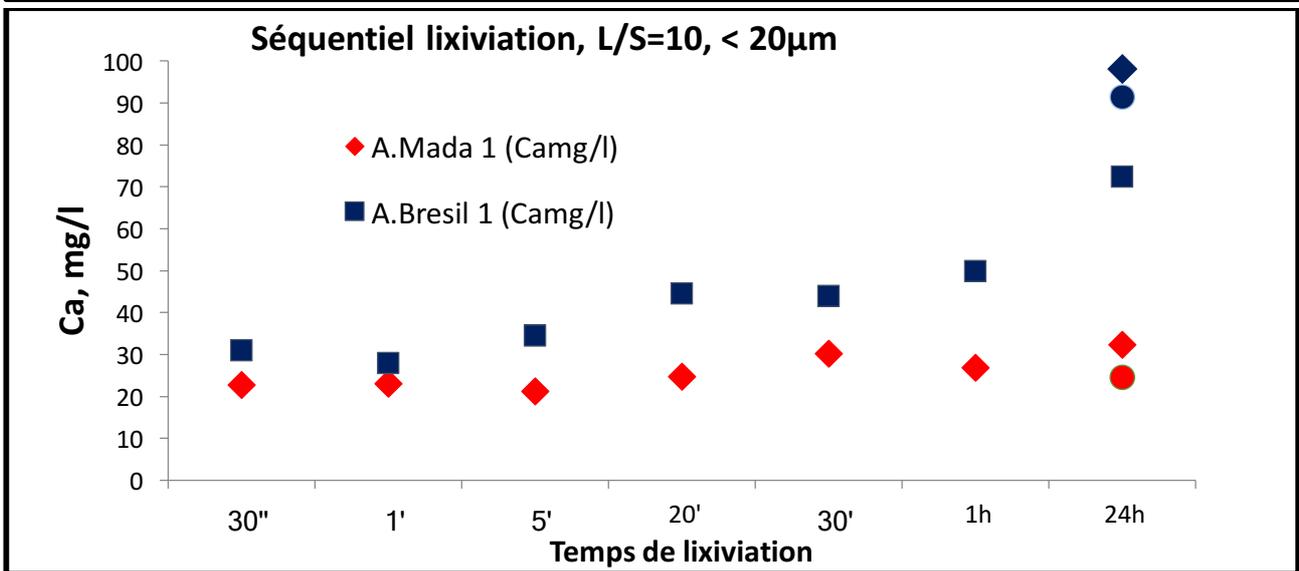
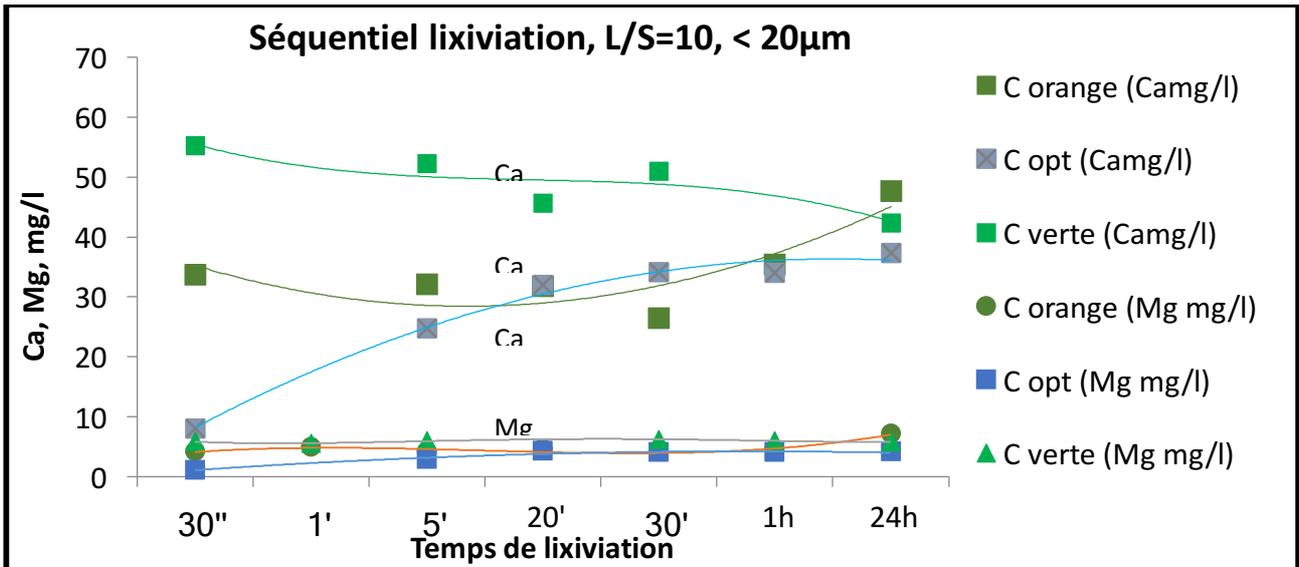


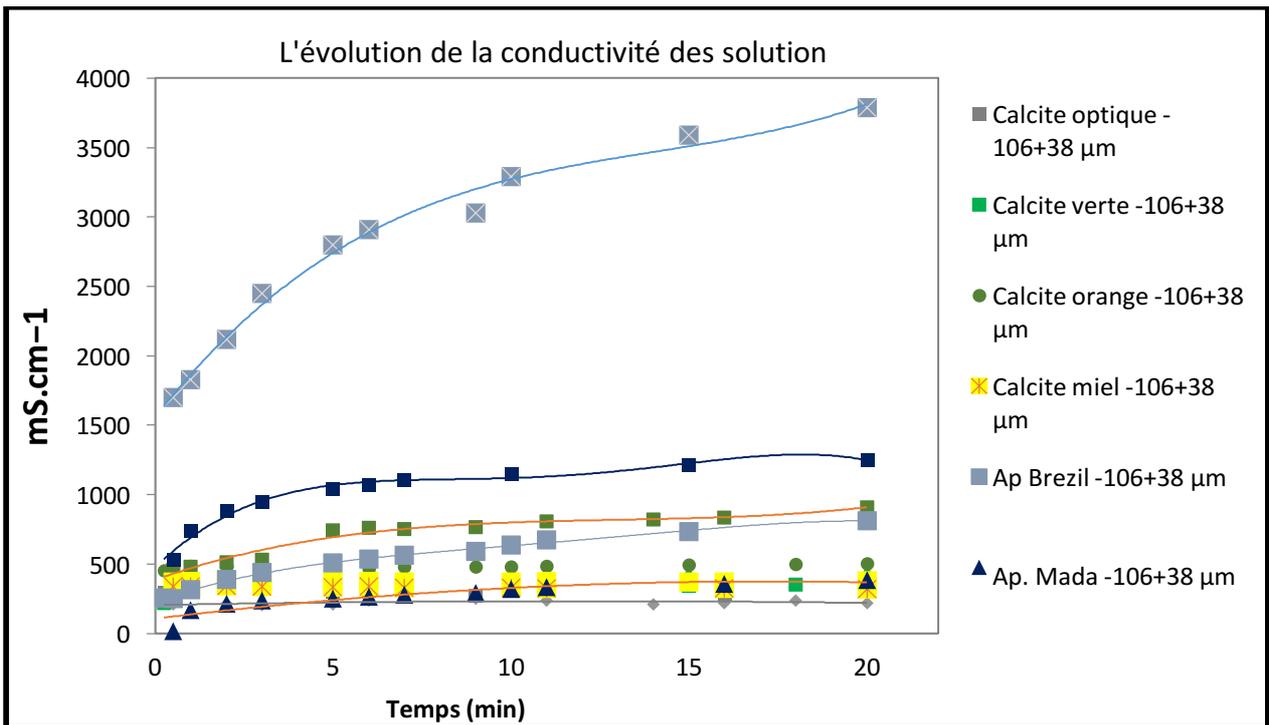
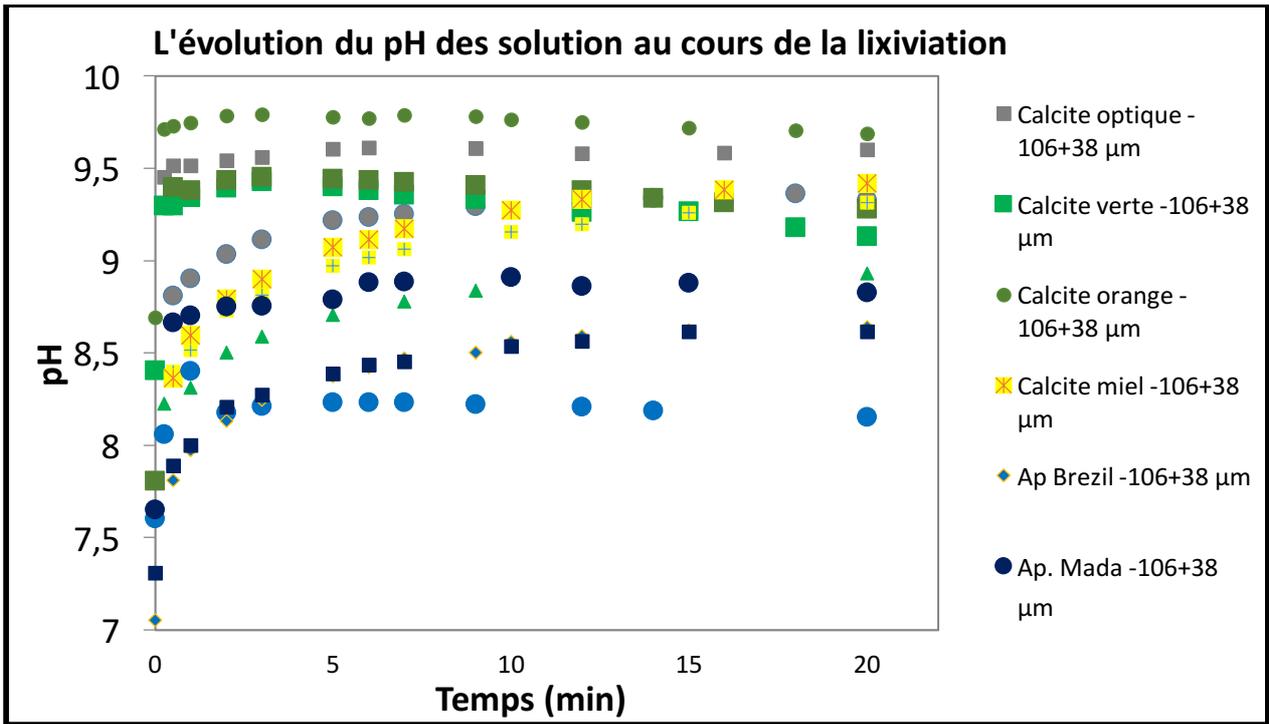
File: Oumar-31.raw - Start: 3.000 ° - End: 64.014 ° - Step: 0.035 ° - Step time: 323.9 s
 Operations: Import
 Fluorapatite - Ca₄.895(PO₄)₂.995Cl₂3F₇.77(OH)₁.35 - 01-070-0796 (C)
 Quartz - SiO₂ - 01-083-0539 (C)

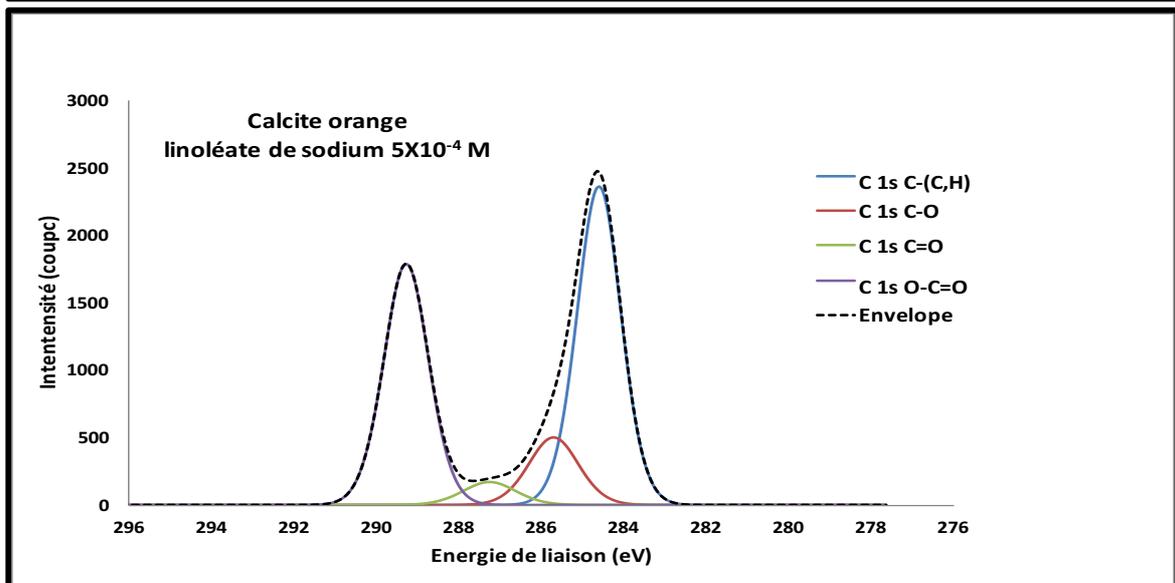
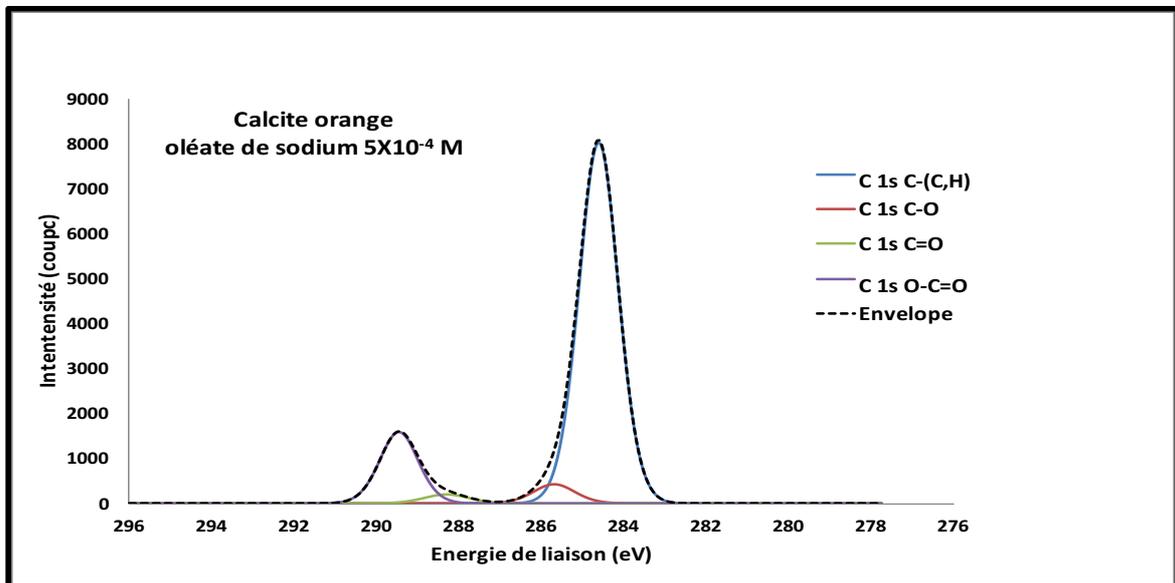
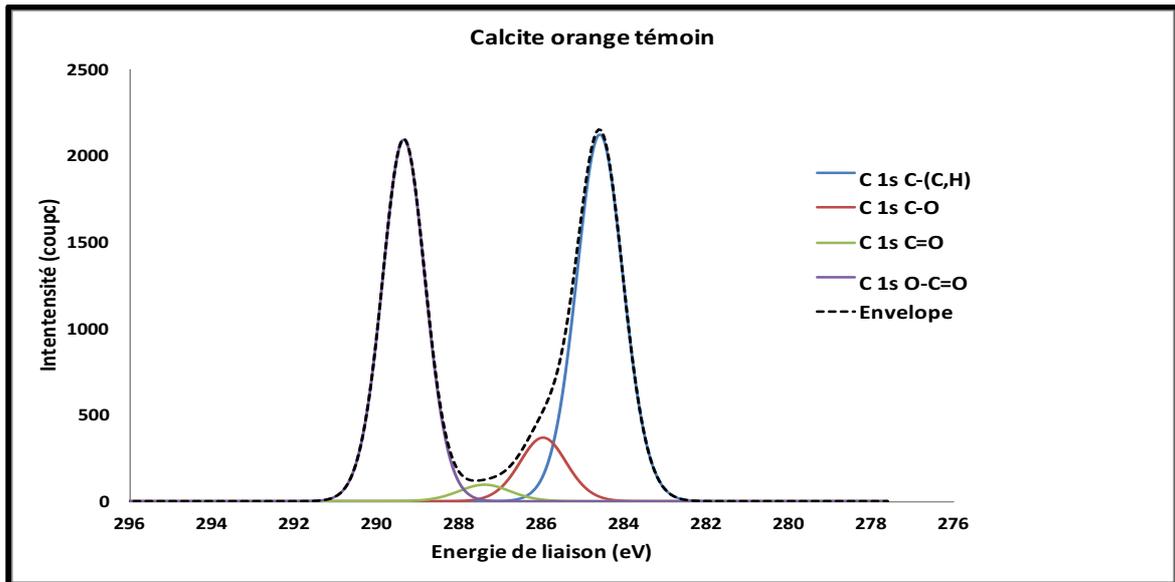


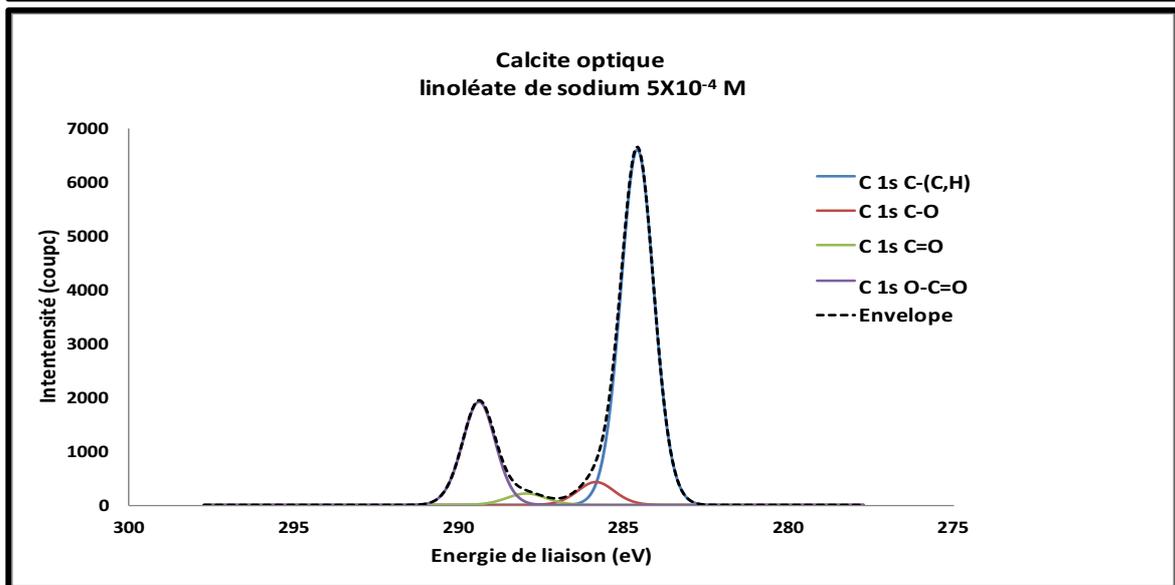
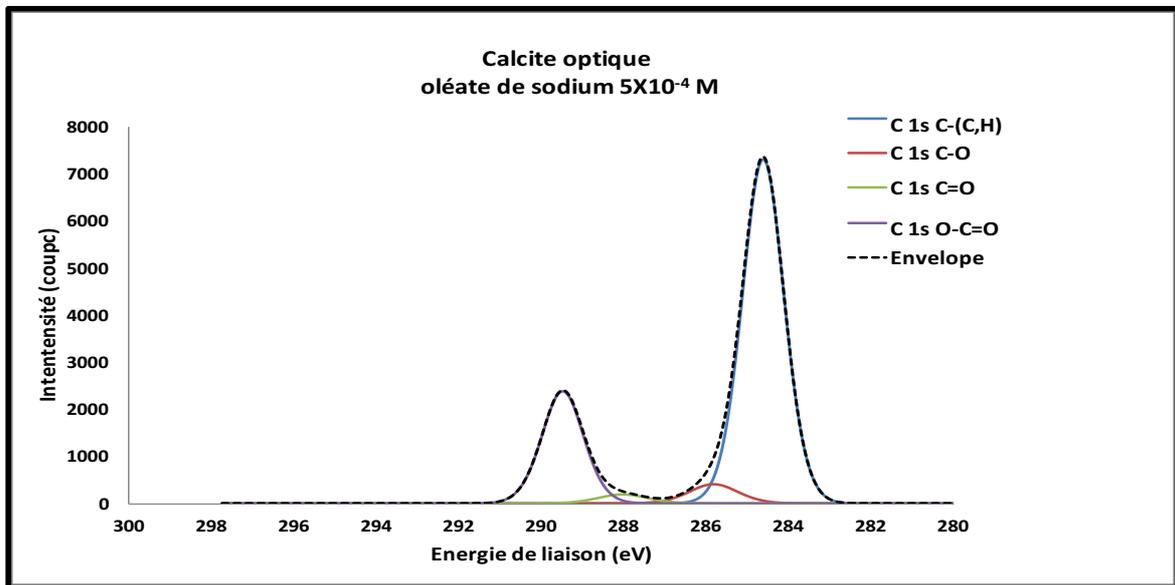
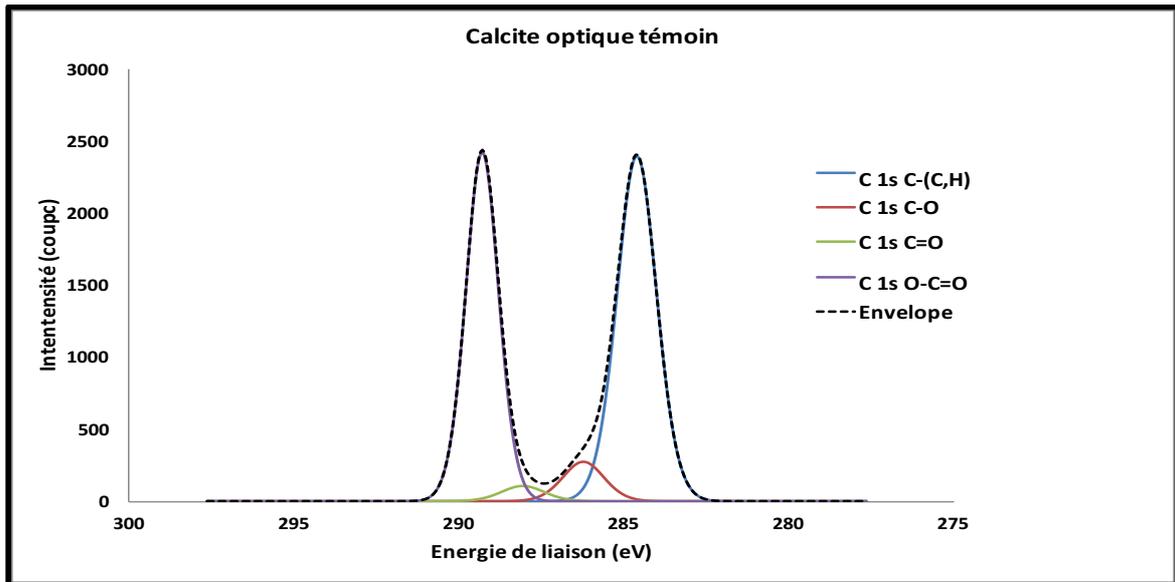


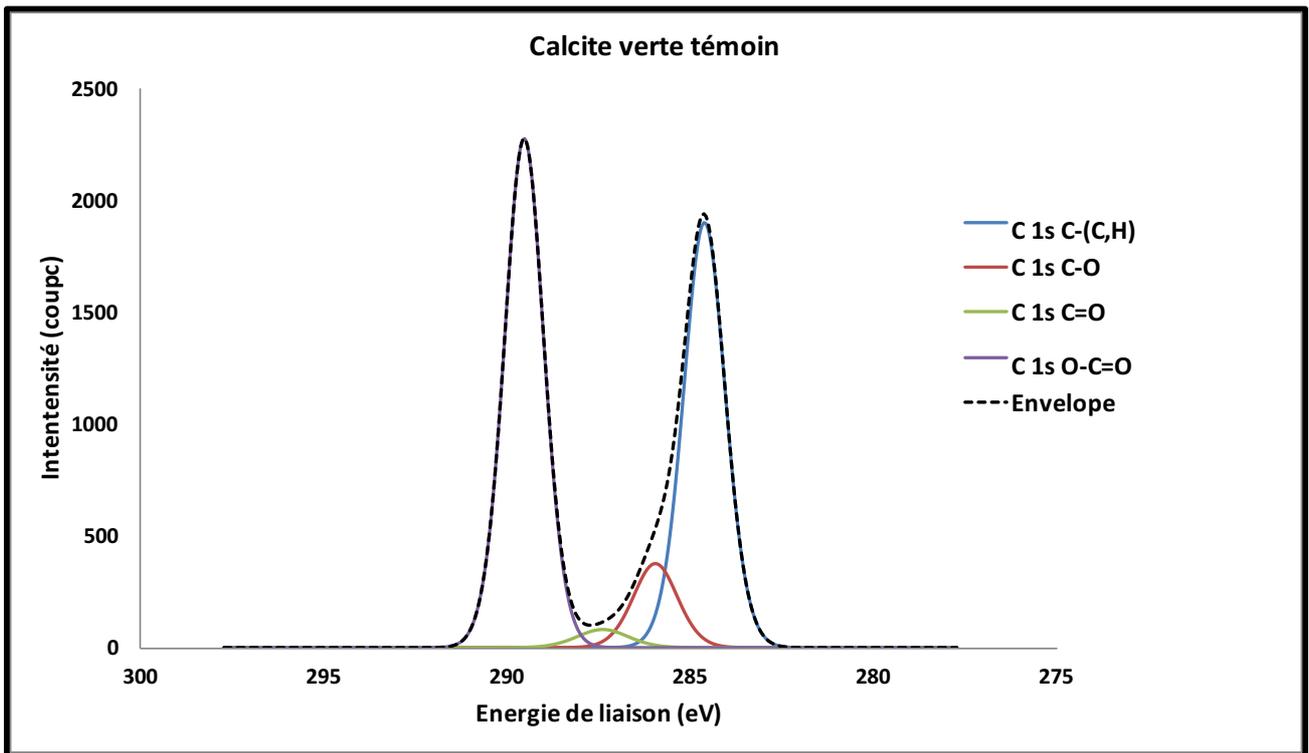
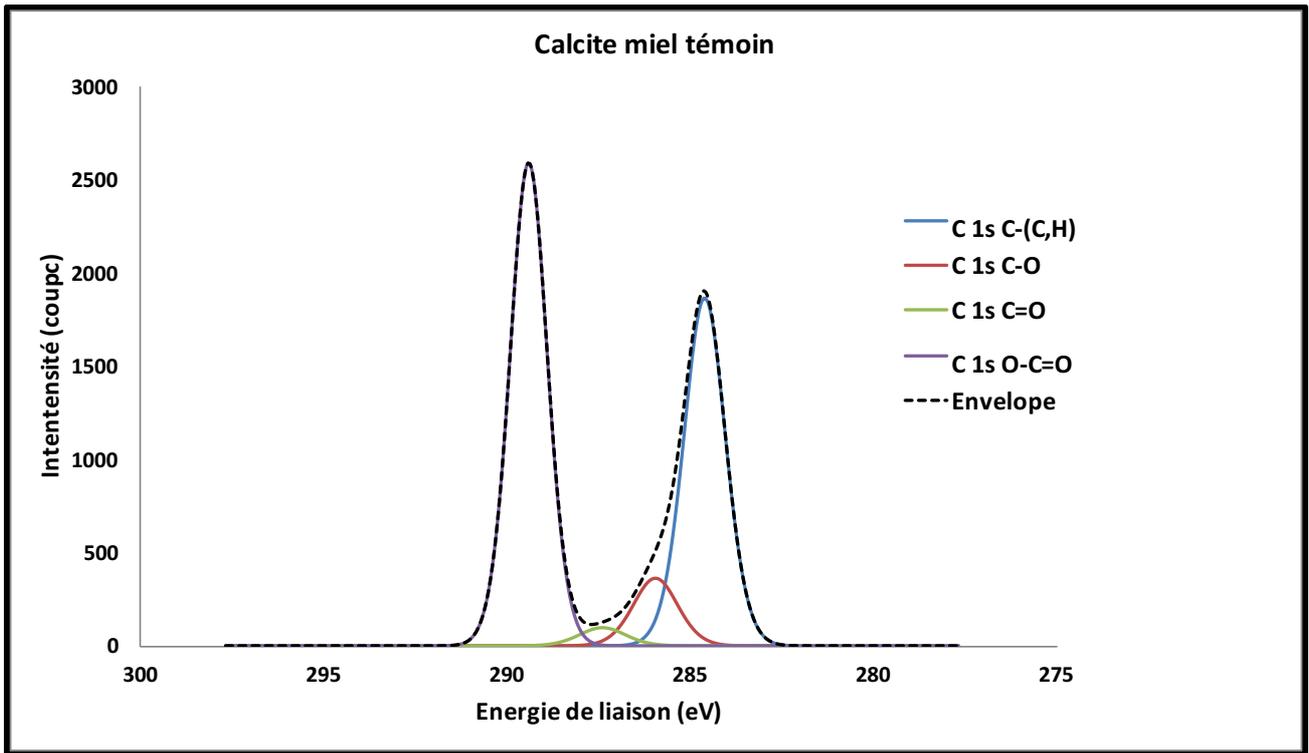


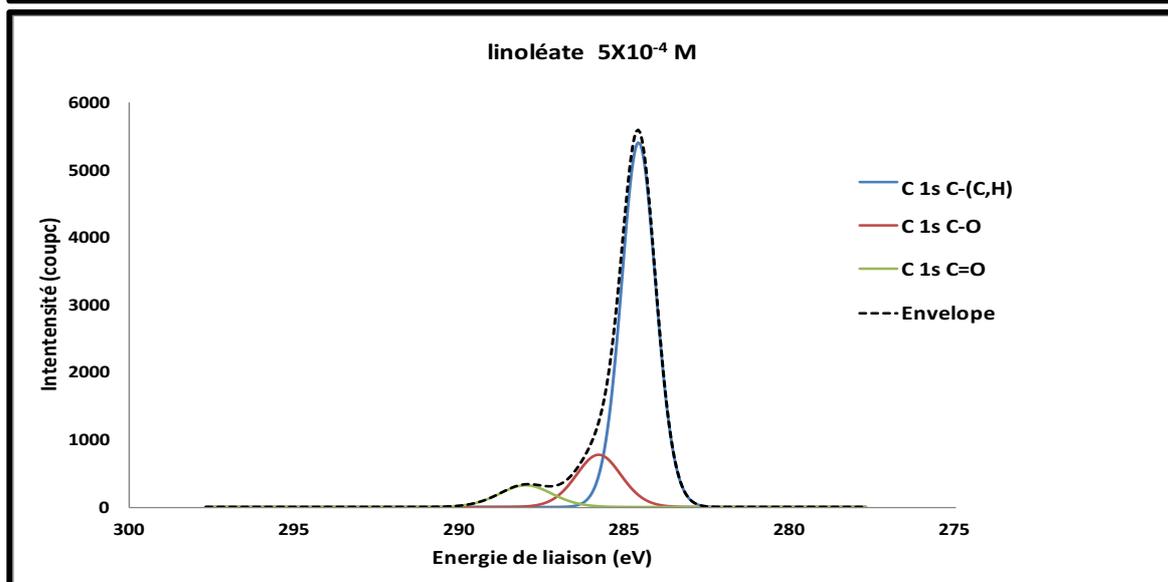
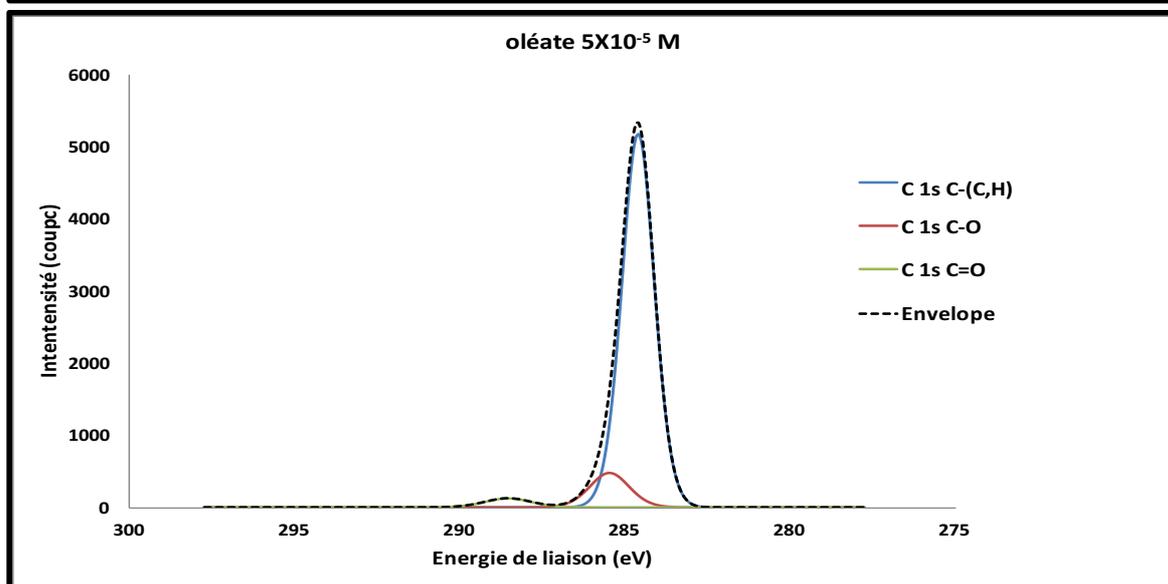
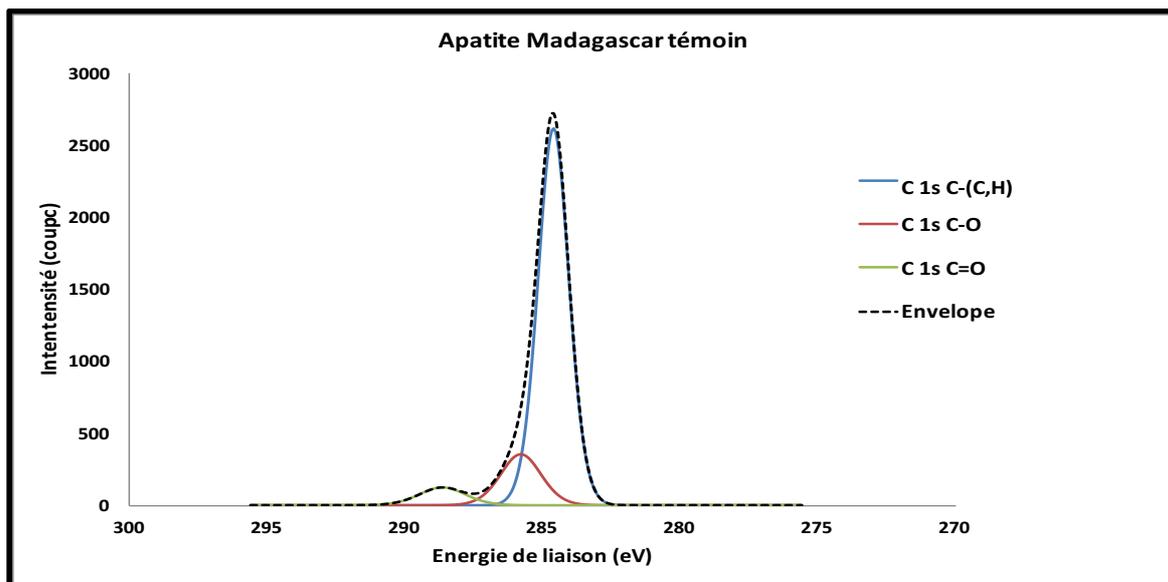




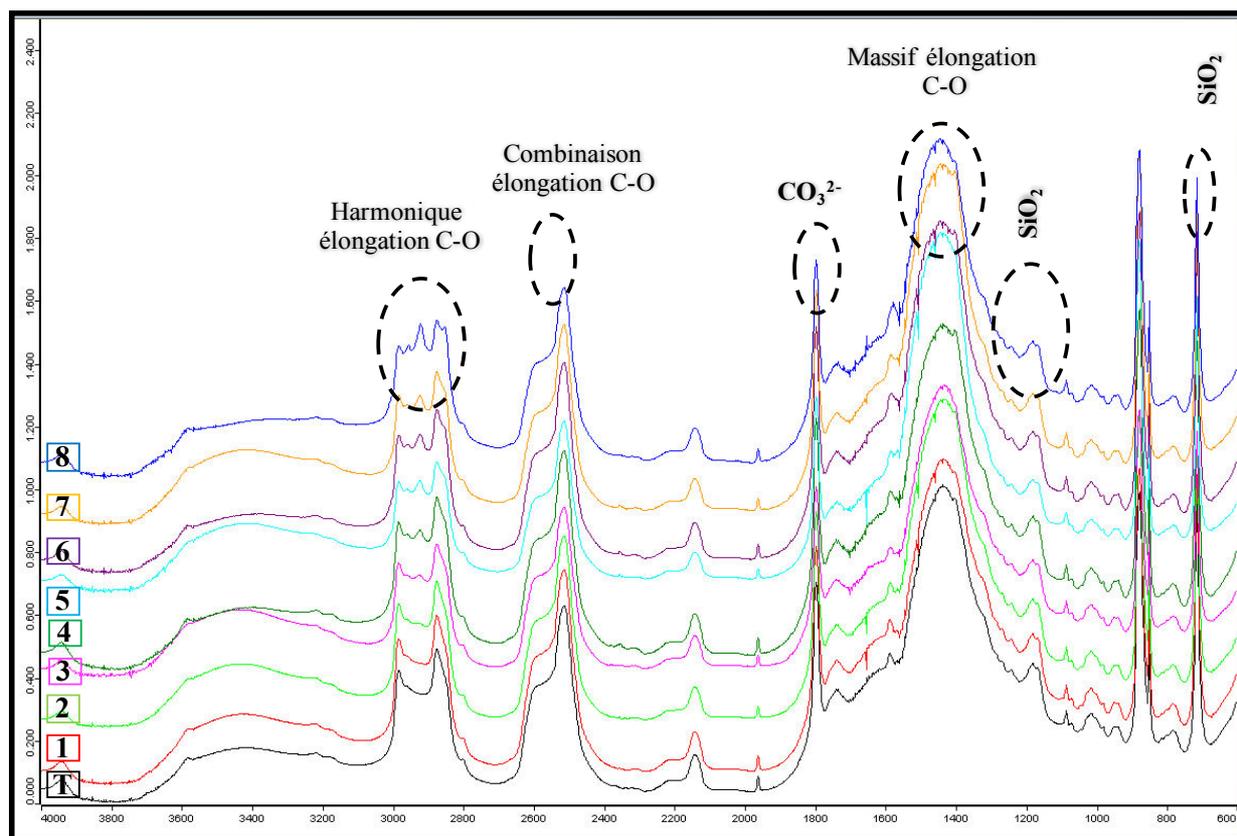




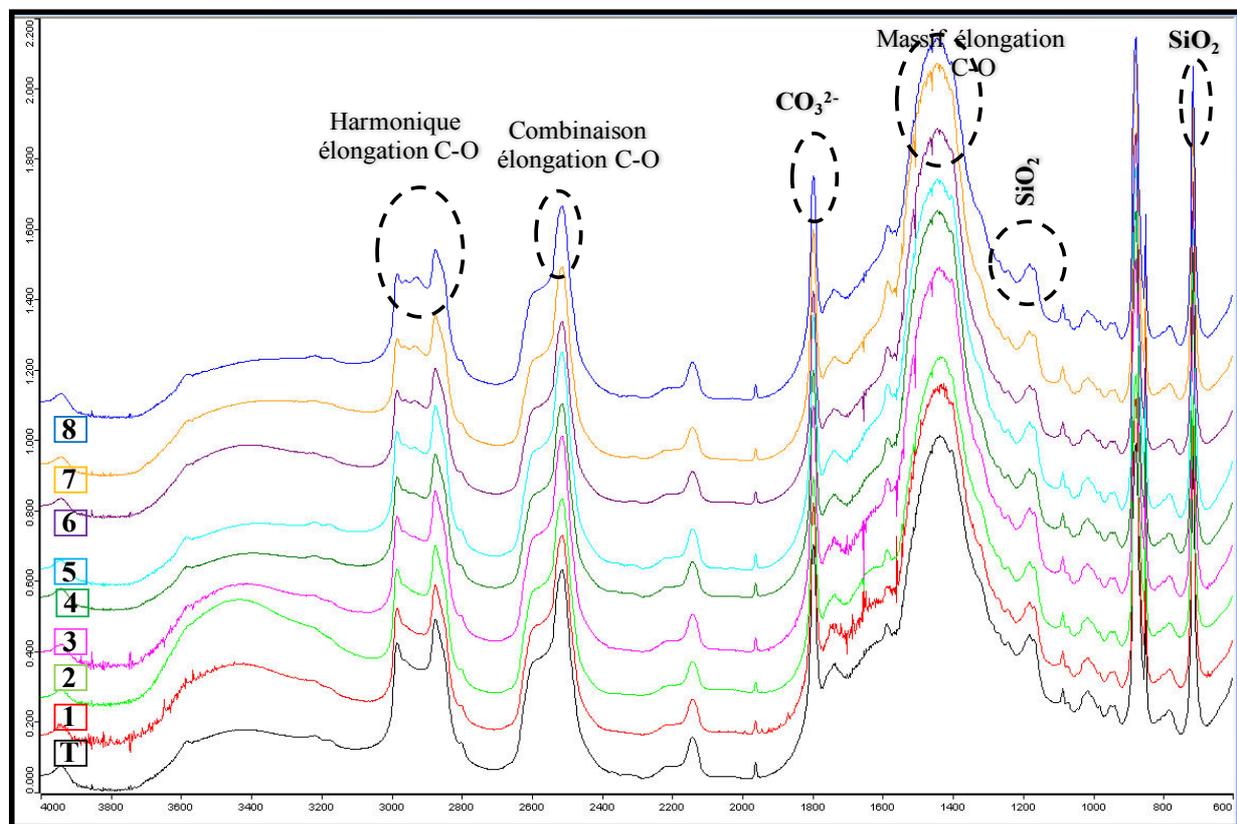




Calcite optique + [oléate de sodium]

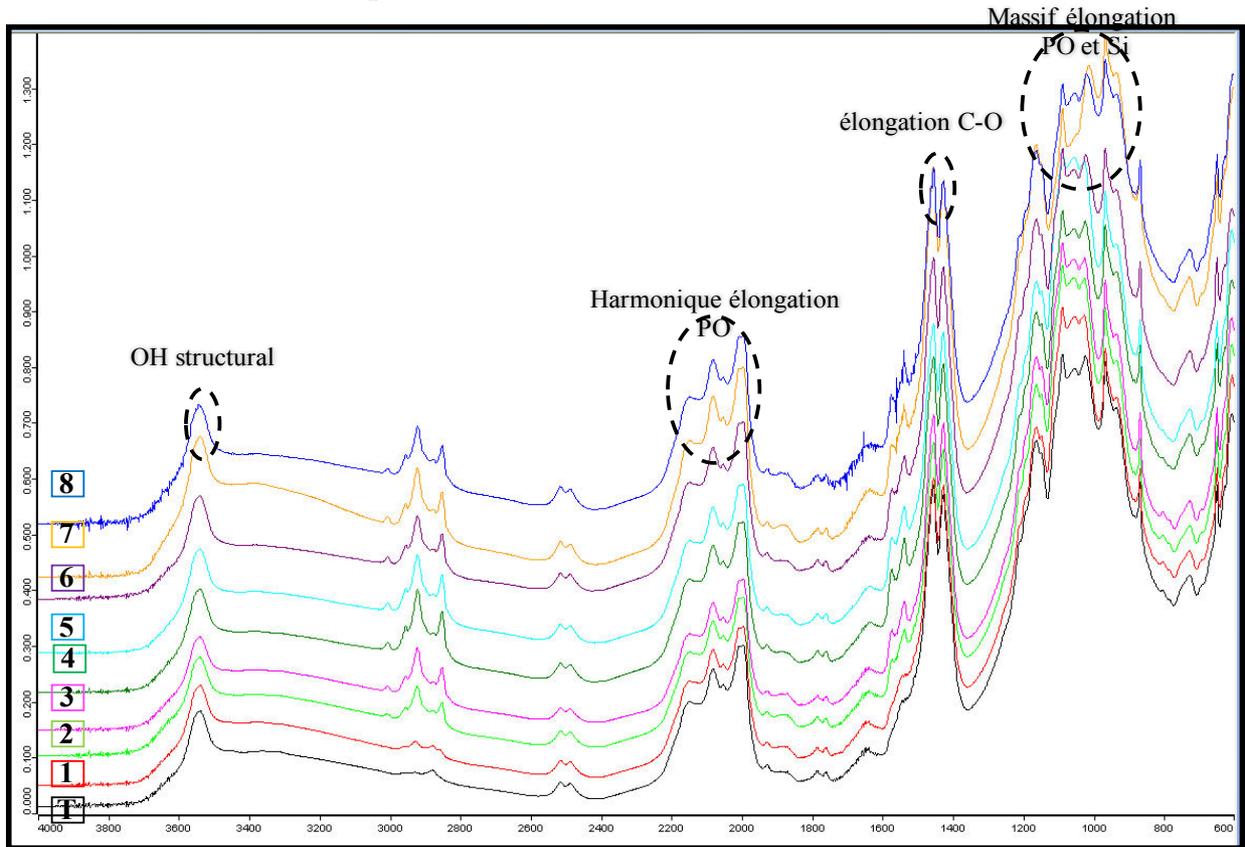


Calcite optique + [linoléate de sodium]

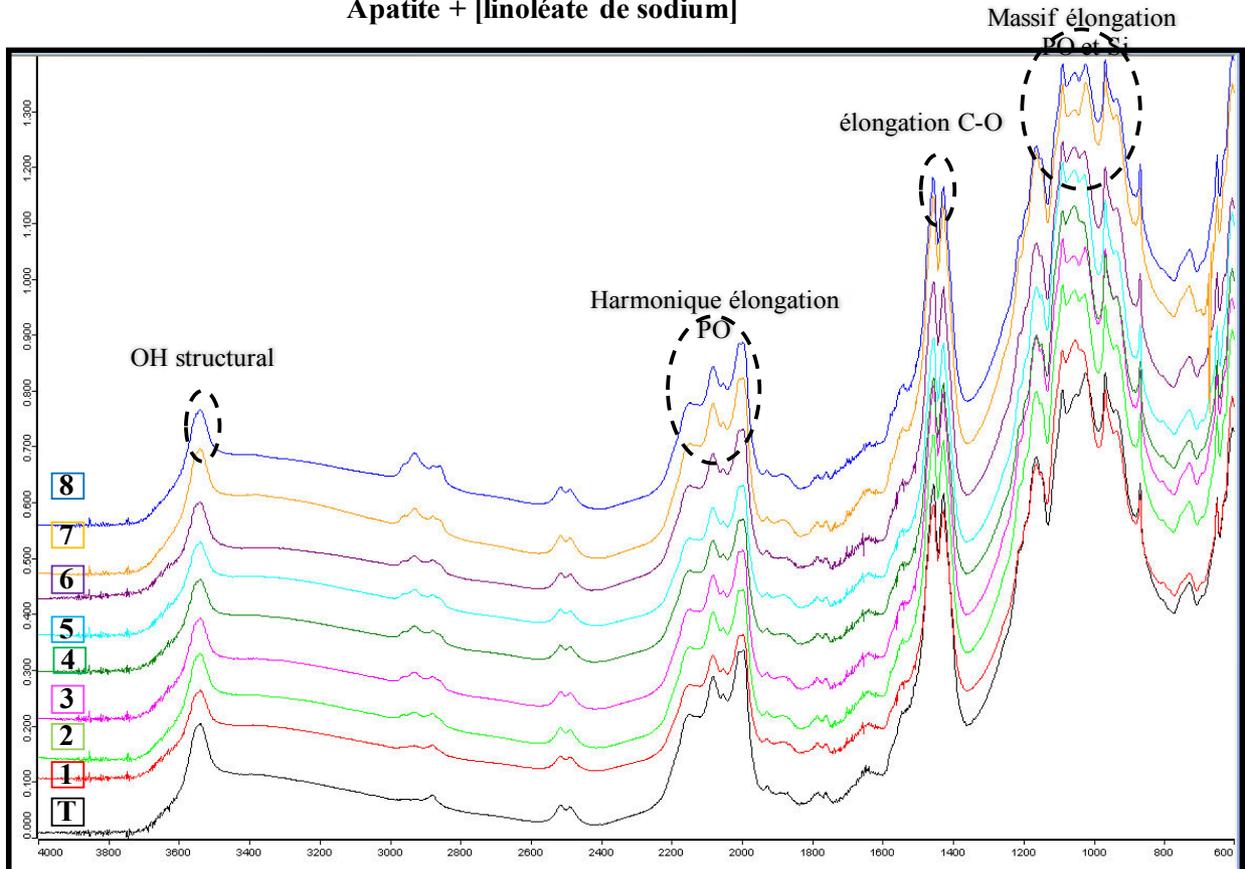


T (0 mol/L)	3,5 X 10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	1,7 X 10 ⁻⁴	2,8 X 10 ⁻⁴	3,5 X 10 ⁻⁴	4,6 X 10 ⁻⁴	5,9 X 10 ⁻⁴	8,8 X 10 ⁻⁴
-------------	------------------------	------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

Apatite + [oléate de sodium]

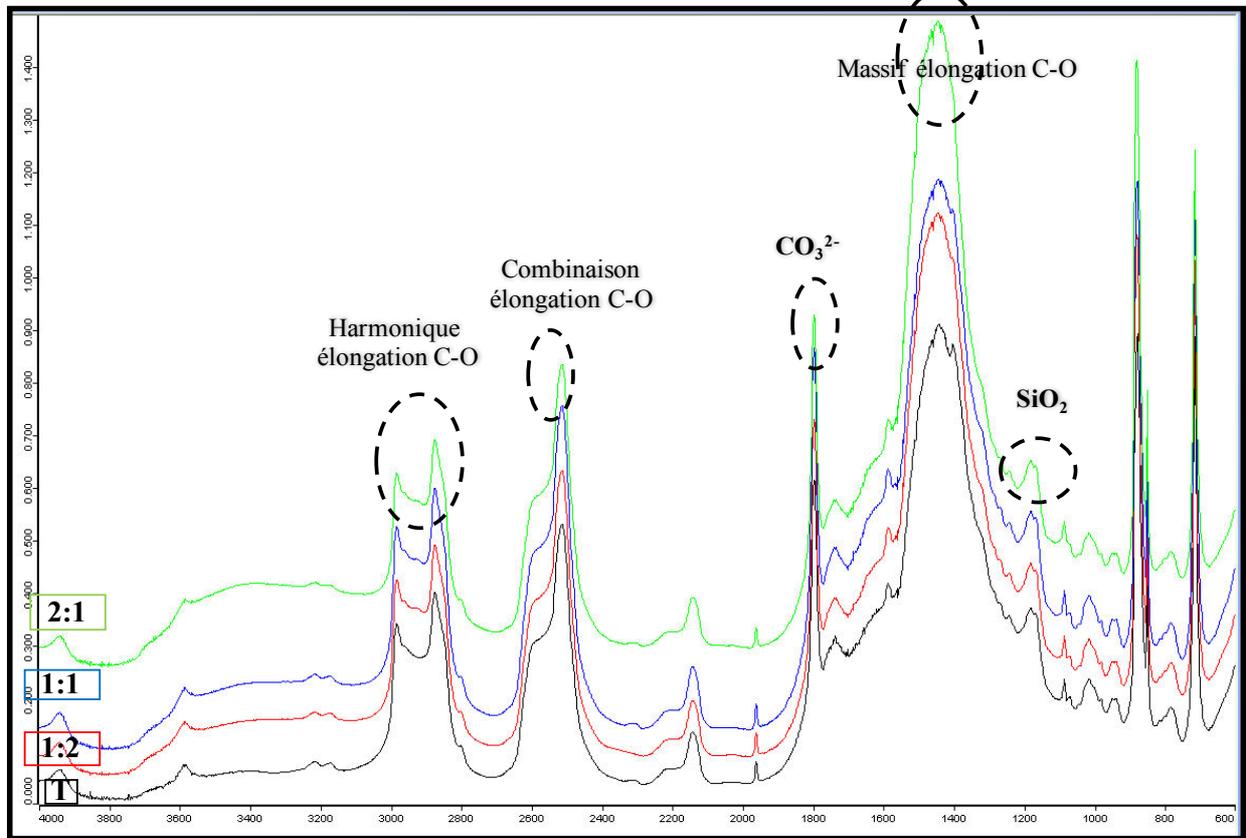


Apatite + [linoléate de sodium]

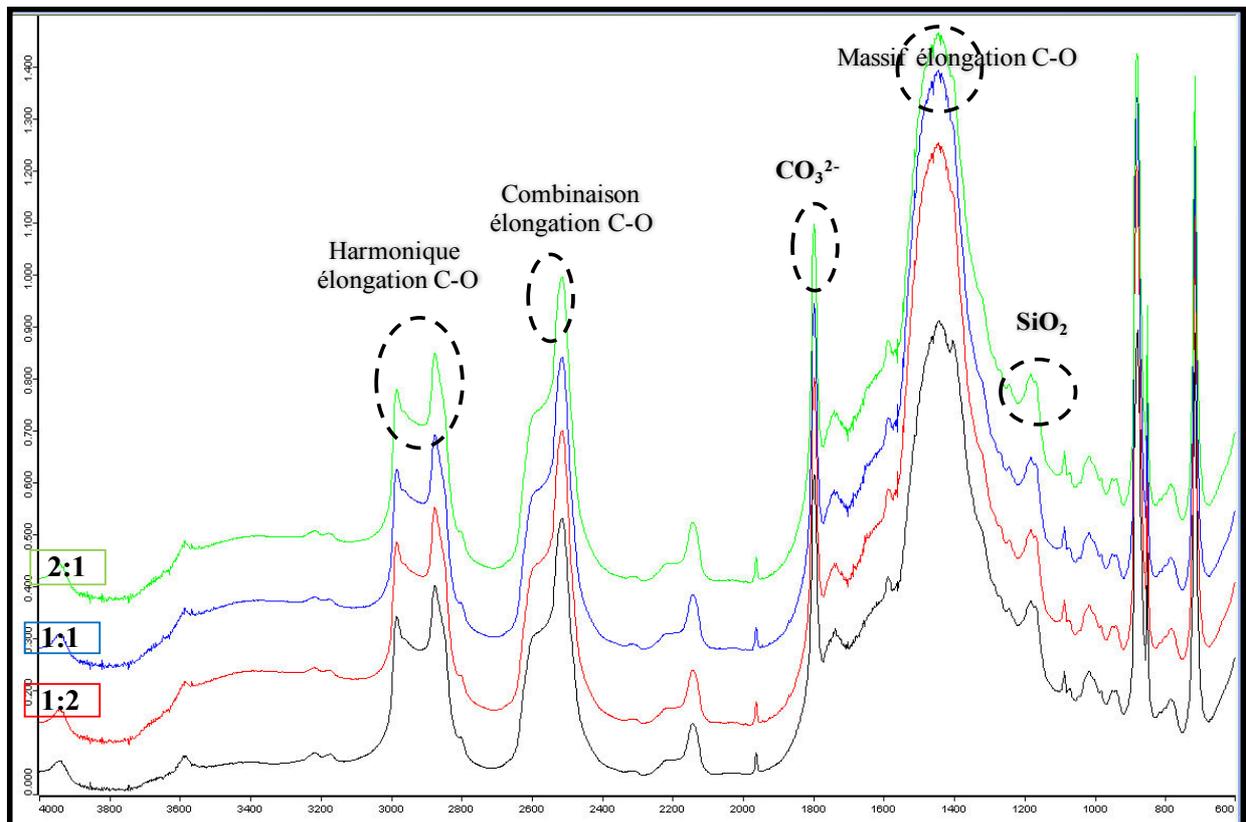


T (0 mol/L)	$3,5 \times 10^{-5}$	10^{-4}	$1,7 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-4}$
-------------	----------------------	-----------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

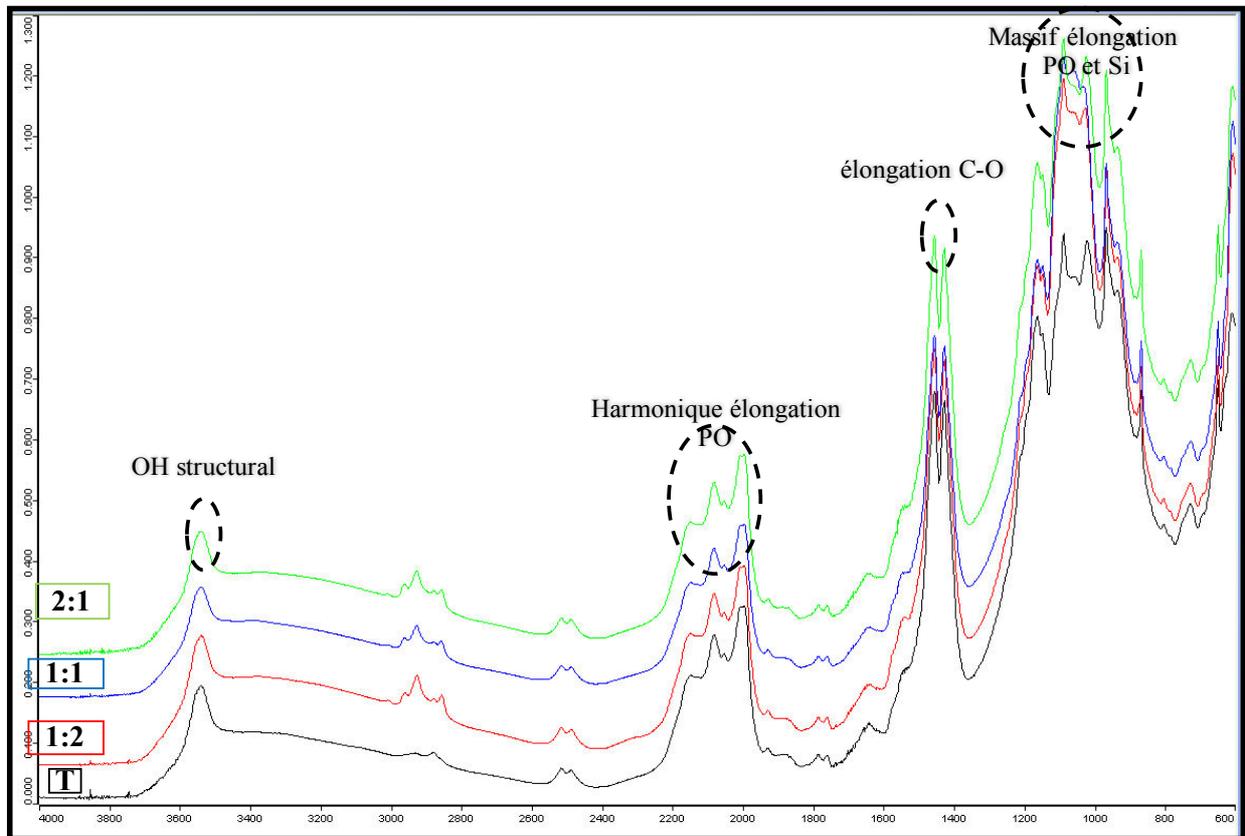
Calcite optique + rapport PX/oléate de sodium [8×10^{-5}]



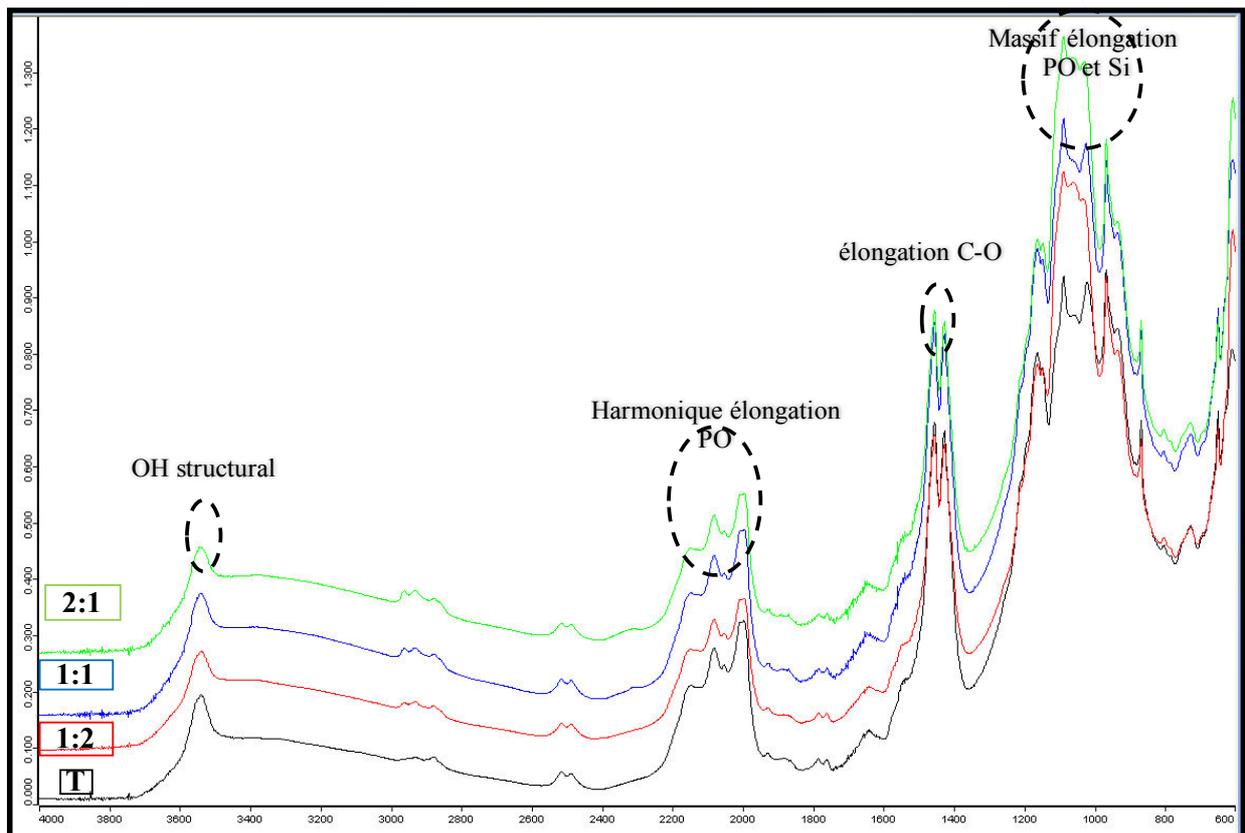
Calcite optique + rapport PX/linoléate de sodium [8×10^{-5}]



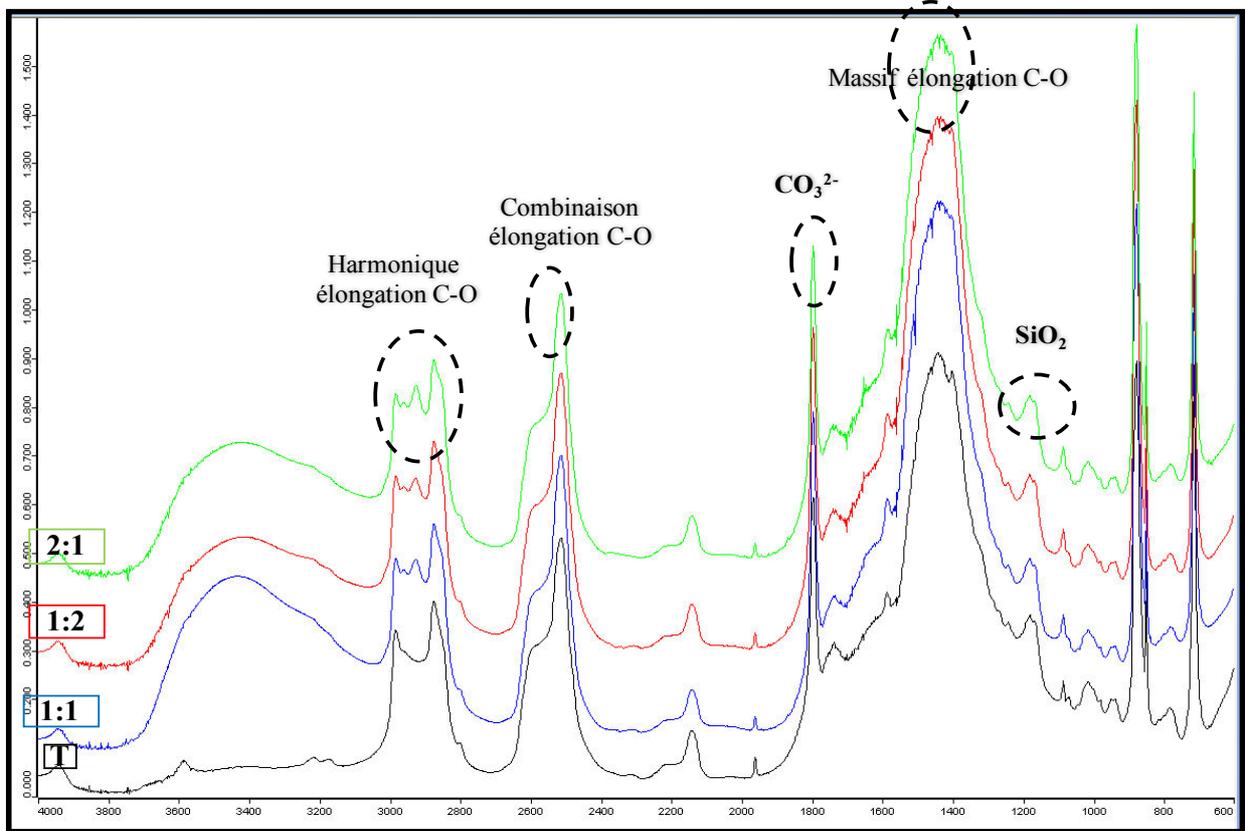
Apatite+ rapport PX/oléate de sodium [8 X 10⁻⁵]



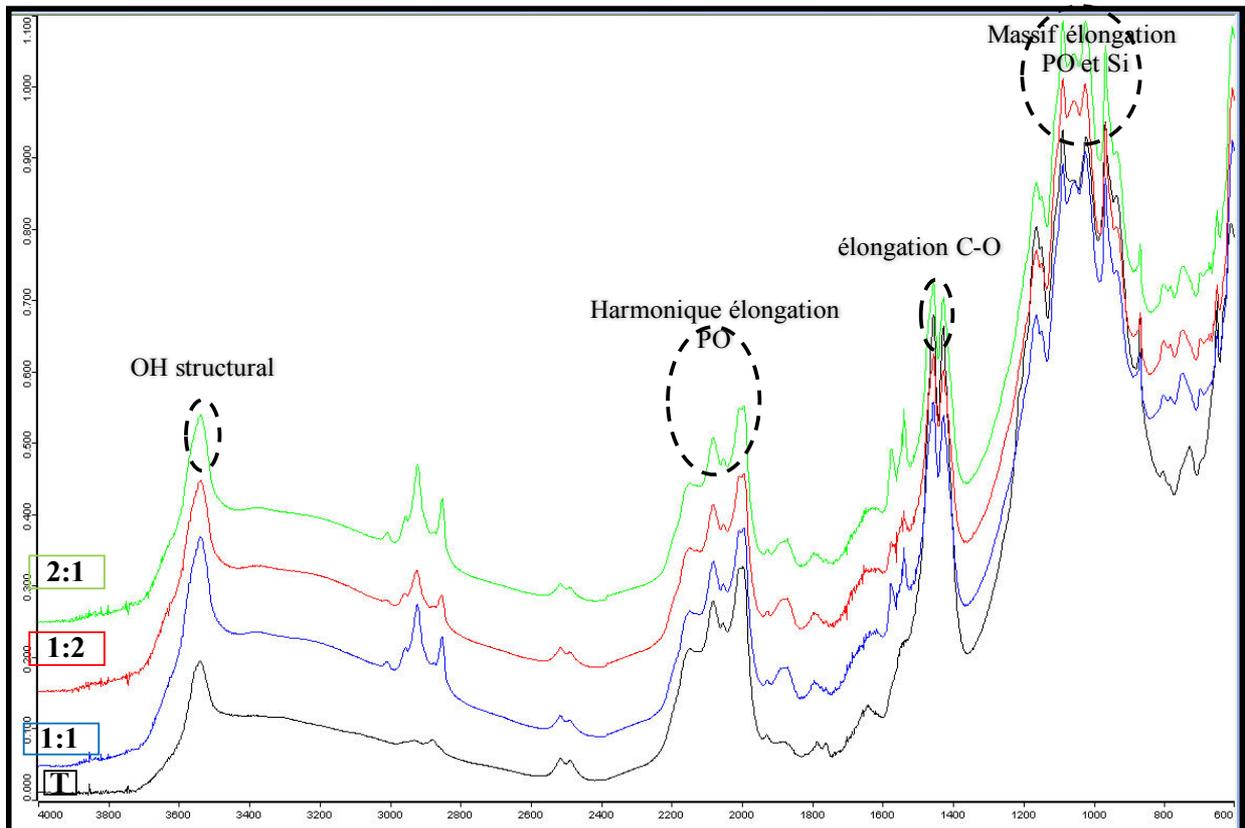
Apatite+ rapport PX/linoléate de sodium [8 X 10⁻⁵]



Calcite optique + rapport oléate/linoléate de sodium [5,5 X 10⁻⁴]



Apatite+ rapport oléate/linoléate de sodium [5,5 X 10⁻⁴]



Titre : Augmentation du contraste de séparation des minéraux calciques semi-solubles à l'aide de combinaisons de réactifs carboxyliques et non-ionique.

Résumé

La valorisation des minéraux calciques est un problème mondial. La flottation est une technique utilisée pour séparer ces minéraux puisqu'elle joue sur leurs propriétés superficielles. Cependant, c'est un défi scientifique important puisque les propriétés de surface des minéraux calciques sont très proches. Les difficultés de séparation de ces derniers sont donc dues, aux similitudes entre leurs propriétés chimiques de surface, mais aussi leurs propriétés électrocinétiques et leur stabilité en milieu aqueux.

L'application des résultats de recherche fondamentale porte sur les minéraux purs dont 4 calcites et une apatite d'origines différentes. L'objectif principal est d'étudier les propriétés et les paramètres impliqués dans les mécanismes de séparation des minéraux calciques tels que l'importance de la solubilité, la spéciation de surface du minéral, la charge globale de la surface du minéral et la densité d'adsorption des tensio-actifs. Les propriétés électrocinétique permettent de déterminer le type de collecteur à employer pour faire flotter sélectivement les minéraux et pour choisir le pH optimal de séparation. Deux collecteurs, l'oléate et le linoléate de sodium (structure de la chaîne hydrocarbonée différente) ont été utilisés pour étudier la flottation des minéraux calciques. Une étude des mélanges de ces deux collecteurs avec différents ratios molaires ont montré un contraste de séparation à pH 5 avec le ratio molaire 2 :1 à pH 5 et le ratio 1 :1 à pH 9. De plus, Les effets synergiques entre collecteur ionique (oléate ou linoléate de sodium) et non-ionique (PX type alcool) en présence ou non des déprimants tels que l'amidon et le silicate de sodium ont été étudiés pour améliorer la sélectivité de la séparation calcite apatite.

Les isothermes d'adsorption de l'oléate et du linoléate de sodium, en présence ou non d'un collecteur non-ionique, obtenus par la méthode de Gregory mettent en évidence leurs co-adsorption sur la surface de la calcite et de l'apatite. Ceci a aussi été confirmé par les déplacements des bandes de vibration symétriques et asymétriques des groupements $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ sur les spectres infrarouges en réflexion diffuse. L'adsorption du linoléate de sodium sur la calcite orange présente différentes régions, ce qui peut être expliqué par une adsorption en multicouche résultant de la condensation bidimensionnelle du collecteur sur une surface hétérogène. Cependant, l'adsorption de l'oléate de sodium sur l'échantillon de calcite avec les impuretés de Mg est linéaire. L'apatite de Madagascar et la calcite optique présentent une saturation des sites d'adsorption à partir d'une concentration 3.10^{-5} M en oléate de sodium (CMC).

Title: Enhancing of separation contrast of calcium mineral using a mix of carboxylic and non-ionic collectors.

Abstract

Valorization of calcium minerals is a global problem. Flotation is a technique used for the separation of these minerals since it plays on their surface properties. However, this is an important scientific challenge because the surface properties of calcium minerals are very similar. The difficulties of separation of these minerals are then due to the similarities between their chemical surface properties, but also their electrokinetic and their stability in aqueous solutions.

The application of the basic research results will focus on 4 calcites and one apatite of different origins. The main objective is to study the properties and parameters involved in the separation mechanisms of calcium minerals such as the importance of the solubility, the surface speciation of the mineral, the overall loading of the mineral surface and the density of adsorption of surfactants. The electrokinetic properties therefore make it possible to determine the type of collector to be used to selectively float the minerals and to choose the optimum separation pH. Two collectors, sodium oleate and linoleate (different semi-developed formula), were used to study the flotation of calcium minerals. The mixture of these two collectors with different molar ratios was also studied showing a separation contrast at pH 5 with the molar ratio 2: 1 and the ratio 1: 1 at pH 9. In addition, the synergistic effects between ionic collector (oleate or sodium linoleate) and non-ionic (PX alcohol type) in the presence or absence of depressants such as starch and sodium silicate have been studied to improve recovery and selectivity.

The adsorption isotherms of sodium oleate and linoleate, in the presence or absence of a non-ionic collector, obtained by the Gregory method demonstrate their co-adsorption on the surface of calcite and apatite. This was also confirmed by the displacements of the symmetric and antisymmetric vibration bands of the CH₂-CH₃ groups on the infrared spectra in diffuse reflectance. The adsorption of sodium linoleate on one of the calcite minerals (calcite orange) shows different regions which can be explained by multi-layer adsorption resulting from the two-dimensional condensation of the collector on a heterogeneous surface. However, the adsorption of sodium oleate on calcite orange is linear. The apatite from Madagascar and calcite optical have a saturation of the adsorption sites from a concentration of $3 \cdot 10^{-5}$ M in sodium oleate (CMC).