

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} Djebbari Fatima Zohra

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique
Spécialité: Physique des matériaux

Thème :

Traitement d'un minerai de fer par des liquides ioniques

Soutenu le :08/07/2019

Devant le jury:

- | | | | |
|-----------------|-----|-------------------------------|----------------------|
| • M. DEBDAB M. | Pr. | Université I. KHALDOUN Tiaret | Président |
| • M. MOUMEN T. | MCA | Université I. KHALDOUN Tiaret | Examinateur |
| • M. HADDED B. | Pr | Université Moulay Tahar Saida | Invité |
| • M. BELARBI H. | Pr | Université I. KHALDOUN Tiaret | Directeur de mémoire |

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018/2019



Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

*Mon cher grand-père Djelbari Benamour qui nous a
quittés cette année : et a laissé la vertu de sa prière*

pour nous :

*Ma mère qui m'a encouragé et m'a appris l'amour de la
science :*

Mon père qui m'a appris la persévérance dans la vie :

*A mes chers frères et tous les membres de ma famille
Djelbari et Raba :*

Pour tous mes amis au travail et à l'étude :

Tous ceux qui me sont chers.

Fatima Zohra.



Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire synthèse et catalyse de l'université

IBN KHALDOUN de TIARET.

Je tiens à remercier vivement Monsieur BELARBI El-habib Professeur à l'université IBN KHALDOUN TIARET pour avoir dirigé cette étude et m'avoir fait partager son savoir faire et sa rigueur scientifique, ainsi que ses multiples compétences.

Je voudrais remercier Monsieur le professeur DEBDAB Mansour de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret qui m'a fourni l'échantillon de liquide ionique et qui a bien voulu participer à ce jury.

Je tiens également à remercier Monsieur MOUMEN T. MCA à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret d'avoir bien voulu user de son temps pour examiner ce travail et participer au jury de ce mémoire.

Je ne saurais oublier Monsieur HADDAD B. Professeur à l'Université de Saida pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir bien voulu participer au jury de ce mémoire.

Je remercie le Directeur de la fonderie de Tiaret M. KHENFAR O. ainsi que M. AZIZI A. pour m'avoir fourni le minerai de fer brut et pour l'intérêt qu'ils ont exprimé quant à la réalisation de ce travail.

Il est également venu le temps de remercier tous les gens qui m'ont conseillée, m'ont aidée et m'ont encouragée de ma famille et mes amis (es).

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.



Sommaire

Sommaire

	<i>Page</i>
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralité sur le minerai de fer	
I.1. Introduction	03
I.2. Définition	04
I.3. Les types de minerais de fer	04
I.3.1. Classification pratique	05
I.3.1.1. Les minerais à hématite	05
I.3.1.2. Les minerais à magnétite	05
I.3.1.3. Les limonites	06
I.3.1.4. Les sidéroses	06
I.3.1.5. Les Pyrites	07
I.4. Minéraux de fer	07
I.5. Impuretés	07
I.6. Traitement d'un minerai de fer	10
I.6.1. Equipements utilisés dans le traitement du minerai de fer	10
I.9. Conclusion	20
Références bibliographiques	21
Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques	
II. 1. Introduction	23
II. 2. Définition	23
II .3. Historique	24
II. 4. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques	26
I. 5. Propriétés Physico-chimiques des liquides ioniques	27

II. 5.1. Densité et Viscosité	27
II. 5. 2. Température de fusion	28
II. 5. 3. Solubilité	28
II. 5. 3. 1. Solubilité dans l'eau	29
II. 5. 3. 2. Solubilité dans les solvants organiques	30
II. 5. 4. Stabilité chimique	30
II. 6. Propriétés électrochimiques des liquides ioniques	30
II. 6. 1. Conductivité	30
II. 6. 2. Stabilité thermique	31
II. 6. 3. Stabilité électrochimique	31
II. 7. Purification et pureté des LI	32
II. 8. Toxicité et dangers	33
II. 9. Les applications des liquides ioniques	33
II. 9. 1. Applications dans le domaine des procédés de séparation	34
II. 9. 1. 1. Extraction liquide-liquide	35
II. 9. 2. Applications en électrochimie	36
II. 9. 3. Liquides ioniques en synthèse organique	37
II. 10. Conclusion	38
Références bibliographiques	39

Chapitre III : Techniques expérimentales

III .1. Introduction	45
IV .2. Définition des échantillons et réactifs	45
III.2.1. Le minerai de fer brut	45
III.2.2. Les échantillons et réactifs	45

III.2.3. Synthèse de chlorure de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazol-3-ium	46
III.3. Traitements Physico-chimiques	47
III.3.1. Broyage	47
III.3.2. Agitation	48
III.3.3. Flottation	48
III.3.4. Ultrason	49
III.4. Le protocole expérimental	51
III.5. Diffraction des rayons X (DRX)	52
III.5.1. Principes de la diffraction des rayons X sur poudre	52
III.6. Spectroscopie UV/VIS	54
III.6.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre	54
Références bibliographiques	57

Chapitre IV :Résultats et discussion

IV.1. Introduction	58
IV.2. Les résultats du DRX	58
IV.2.1. Oxyde de fer pur	58
IV.2.2. Le minerai de fer brut	60
IV.2.3. Le minerai de fer traité par différents réactifs	62
IV.2.3.1. Le minerai de fer traité par l'acide chlorhydrique	63
IV.2.3.2. Le minerai de fer traité par l'acétonitrile	65
IV.2.3.3. Le minerai de fer traité par l'acide sulfurique	69
IV.2.3.4. Le minerai de fer traité par LI	72
IV.2.4 Tailles des cristallites des échantillons traités	74
IV.3. Les résultats d'analyse UV-Visible	75
IV.3.1. Courbe d'étalonnage	75

IV.3.2. Mesures de la concentration massique de l'oxyde de fer dans les échantillons de minerais de fer	76
IV.4 Conclusion	77
Conclusion générale	78

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Les pays producteurs de minerai de fer [1].

Tableau I-2 : la teneur en fer des minerais employés [1].

Tableau I.3 : Principaux minéraux présents dans les minerais de fer sédimentaires [6].

Tableau I.4 : Phases prédominantes dans les frittages de minerai de fer [6].

Chapitre II

Tableau II.1 : Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques [07].

Tableau II.2 : Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante [30].

Tableau II.3 : Solubilité du binaire liquide ionique / eau à 25 °C.

Chapitre III

Tableau III.1 : Les échantillons et les réactifs utilisés pour traités le minerai de fer.

Chapitre IV

Tableau IV.1:Les positions des pics de l'oxyde de fer pur

Tableau IV.2:les positions des pics du minerai de fer brut

Tableau IV.3: Pics du minerai de fer traité par l'acide chlorhydrique (HCl) 0,2M

Tableau IV.4 : les positions des pics du minerai de fer traité par l'acide chlorhydrique (HCl) 0,4M

Tableau IV.5 :les positions des pics du minerai de fer traité par l'acetonitrile pure

Tableau IV.6 : les positions des pics du minerai de fer traité par l'acetonitrile0.2M" filtré par papier filtre whatmann 4 " résidu"

Tableau IV.7: les positions des pics du minerai de fer traité par l'acetonitrile0.2M" filtré par papier filtre ordinaire "résidu"

Tableau IV.8 :les positions des picsdu minerai de fer traité parl'acide sulfurique0.2M « résidu ».

Tableau IV.9 :les positions des pics du « précipité» du minerai de fer traité par l'acide sulfurique 0.2M

Tableau IV.10: Tailles des cristallites des échantillons du minerai de fer.

Tableau IV.11: Concentrations massiques de l'oxyde de fer dans les différents échantillons de minerai de fer.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 :(a) Hématite Cet échantillon montre des cristaux, de couleur noir, (b) Hématite rouge [1].

Figure I.2: magnétite. Cet échantillon montre des cristaux caractéristiques octaédriques, aux faces striées, de couleur gris fer à noir [1].

Figure I.3: Les limonites [1].

Figure I.4: Sidérite ou sidérose [1].

Figure I.5 : La Pyrite [1].

Figure I.6 : Répartition de Al et Fe dans les différentes phases dans un minerai de fer riche en goethite [6].

Figure I.7 : La géométrie de Bragg – Brentano utilisée dans les diffractomètres modernes [6].

Figure I.8: minerai de fer : a) Tronçonneuse, b) enrobeuse, c) Polisseuses À Moteur [10].

Figure I.9: Concassage dans les mines [13].

Figure I.10: cyclone séparateur [14].

Figure I.11: Séparateurs magnétiques de faible intensité (LIMS) pour l'enrichissement du minerai [6].

Figure I.12: Séparation magnétique entre le fer et les billes en céramique. ●, boule de fer, ○, boule de céramique, S, pôle sud de l'aimant, N, pôle nord de l'aimant, fm, force magnétique, G, gravité, H, Intensité du champ magnétique [6].

Figure I.13: Cellule de flottation dans une usine de valorisation de la province du Sichuan [6].

Figure I.14: Lixiviation du minerai [27].

Figure I.15: Schéma de bas-fourneau [28].

Figure I.16 : Schéma de Haut-fourneau [28].

Chapitre II

Figure II.1 : Cations fréquemment rencontrés dans les liquides ioniques avec des cations aromatiques [9].

Figure II.2 : Schéma représentatif de Quelques exemples d'anions.

Figure II.3 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques .

Figure II.4 : diverses applications des liquides ioniques [61].

Figure II.5 : Réaction avec le [C₄min] [hfac] (a) en contact avec une solution de cobalt (b).

Figure II.6 : Structure cristalline de [C₄min] [Co(hfac)₃]

Figure II.7 : TOMATS

Figure II.8 : Extraction du cuivre par TOMATS

Figure II.9 : Electrodeposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET.

Chapitre III

Figure III.1 : Réaction de quaternisation d'amine [1].

Figure III.2 : Réaction de métathèse anionique [1].

Figure III.3 : Chlorure de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazol-3-ium [1].

Figure III.4 : Dihydrogénophosphate de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazol-3-ium [1].

Figure III.5 : broyage du minerai de fer

Figure III.6 : a) Agitation magnétique d'une solution (réactif + minerai de fer), b) Table d'agitation

Figure III.7 : Processus de sédimentation d'un minerai de fer dans de l'eau distillée

Figure III.8 : Appareil nettoyeur ultrasonique avec panier chauffant.

Figure III.9: Protocole de traitement du minerai de fer brut

Figure III.10 : Diffractomètre DRX : appareil rigaku Mini Flex 600

Figure III.11: Le spectre électromagnétique.

Figure III.12 : Principe de la diffraction de rayons X selon la loi de Bragg.

Figure III.13 : Absorption

Figure III.14 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Visible [7]

Figure III.15 : UV-Vis Spectrophotomètre SHIMADZU UV-1650 PC.

Chapitre IV

Figure IV.1 : La DRX sur poudre d'oxyde de fer

Figure IV.2 : les positions des pics d'oxyde de fer pur.

Figure IV.3 : Diffractogramme d'un échantillon de minerai de fer brut.

Figure IV.4 : a) Diffractogrammes d'oxyde de fer et du minerai de fer brut,

b) comparaison des pics principaux d'oxyde de fer et ceux du minerai de fer.

Figure IV.5 : Diffractogrammes des poudres d'oxyde de fer pur et des échantillons de minerai de fer brut et traités par différents réactifs, montrant les positions des pics des principaux minéraux. Un chevauchement important des pics est apparent.

Figure IV.6 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acide chlorhydrique (HCl) 0,2M

Figure IV.7 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acide chlorhydrique (HCl) 0.4M

Figure IV.8 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acetonitrile pure

Figure IV.9 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acetonitrile 0,2M « filtré par papier filtre whatmann 4 « résidu »

Figure IV.10 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acetonitrile 0,2M "filtré par papier filtre ordinaire "résidu".

Figure IV.11 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acide sulfurique 0,2M « résidu ».

Figure IV.12 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acide sulfurique 0,2M « précipité».

Figure IV.13 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par le liquide ionique.

Figure IV.14 : Courbe d'étalonnage.

Liste des abréviations

MF : Minerai de fer.

DRX : diffraction de rayons X

UV-Vis : Ultraviolet et visible

FRX : Fluorescence X

AAS : Spectrométrie d'absorption atomique (Atomic absorption spectroscopy en anglais)

FAAS : Absorption atomique avec flamme

GFAAS : spectrométrie d'absorption atomique par four graphite

SOV : Solvants organiques volatils.

ILs : Liquides ioniques.

RTILs: Room temperatures ionic liquids.

[IM]: Imidazolium.

[MIM]:1-méthylimidazolium.

[C5MIM+] [Br-]: Bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium.

[C7MIM+] [Br-] : Bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium.

Introduction
Générale

Introduction générale

Pour comprendre les propriétés du minerai de fer, sa minéralogie et ses procédés en amont, il faut comprendre les phénomènes qui se produisent lors du traitement en aval du minerai, tels que le frittage, la granulométrie et l'extraction du fer. En fait, cela est devenu de plus en plus important à un moment où le marché est si exigeant et compétitif, avec un accent particulier mis sur l'adaptation des produits aux besoins des utilisateurs finaux. Bien que l'industrie du minerai de fer soit parfois considérée comme une simple exploitation de carrière, elle est extrêmement compétitive sur le plan international et subit au fil des ans des pressions considérables pour améliorer sa productivité et réduire son empreinte environnementale. C'est particulièrement le cas pour l'industrie de l'acier.

Actuellement, il y a tendance à utiliser des minerais moins riches en fer vu l'épuisement des ressources. On utilise les minerais complètement oxydés comme l'hématite et partiellement oxydés comme la magnétite.

La flottation est la meilleure option dans le cas des grands tonnages pour éliminer les silices, les silicates et l'oxyde d'aluminium. Pour le soufre, s'il s'agit de sulfure la méthode est aussi bien adaptée s'il s'agit de sulfure de fer, il sera éliminé avec les sulfures cependant s'il s'agit d'oxyde de soufre ou la barite par exemple, ce n'est pas évident de l'éliminer par flottation.

Concernant le phosphore, s'il s'agit de phosphore non contenue dans une autre phase comme l'apatite, la flottation ne convient pas.

Dans notre étude, nous nous sommes proposé de purifier un minerai de fer utilisé dans l'industrie locale en employant un liquide ionique synthétisé dans le laboratoire synthèse et catalyse. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par les autres méthodes, en particulier les méthodes chimiques telles que le traitement avec les acides ou autres solvants.

Le choix d'un liquide ionique est justifié par le fait que dans les méthodes classiques de séparations, l'utilisation des solvants organiques est parfois une source significative de pollution; et depuis quelques années, les liquides ioniques sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternatifs aux SOV (solvants organiques volatils) dans le contexte de la « chimie verte » et du développement durable malgré que des études récentes ont prouvé la toxicité de certains liquides ioniques, en particulier ceux à base de l'imidazolium. Ces liquides connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs remarquables propriétés telles que : Volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur, Stabilité thermique élevée,

Ininflammabilité, Grande capacité à dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques, tolérance aux acides forts, Densité ionique élevée.

Ces propriétés sont modulables, il suffit en effet de changer la nature du cation ou de l'anion pour modifier l'une des caractéristiques.

Notre mémoire est subdivisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude du minerai de fer, le deuxième aux liquides ioniques et leurs applications. Les techniques expérimentales sont rassemblées dans le troisième chapitre. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans chapitre quatre. La conclusion générale retrace l'essentiel des objectifs atteints.

Chapitre I

Généralités

sur

le Minerai de Fer

Généralité sur le minerai de fer

I.1. Introduction

Le minerai de fer est l'élément rocheux très abondant et constitue environ 5% de la croûte terrestre. Les minéraux contenant du fer les plus utilisés et qui permettent d'extraire les composés du fer comprennent: l'hématite Fe_2O_3 ; la magnétite Fe_3O_4 et beaucoup moins d'importance: la limonite, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; sidérite FeCO_3 ; pyrite FeS_2 , où ces pourcentages de fer sont à l'état pur [1].

La caractérisation d'un minerai est une étape très importante à réaliser avant tout traitement. Elle consiste en une détermination de la quantité, de la teneur ou de la qualité, des densités, de la forme et des caractéristiques physiques, afin de permettre l'application appropriée de paramètres techniques et économiques à l'appui de la planification et de l'évaluation de la production, la viabilité économique des gisements[2].

Les réserves mondiales de minerai de fer sont d'environ 150 milliards de tonnes [3]. D'autre part en Algérie; L'exploitation du gisement de Gara Djebilet dans la wilaya de Tindouf est devenue une nécessité. Le minerai de fer de Gara Djebilet n'est pas exploité à cause de sa teneur élevée en phosphore et surtout du fait de sa structure oolithique. Les réserves de ce gisement pourraient être d'un immense apport à l'économie du pays si ce minerai est enrichi en fer et sa teneur en phosphore est réduite par des procédés adéquats. Le gisement de Gara Djebilet est situé à environ 140 km au sud-est de Tindouf. Il est formé de 3 zones : Est, Ouest et centre. Les ressources estimées dans les années soixante-dix sur le gisement de Gara Ouest approchent le milliard de tonnes [4].

pays	production (millions de t)	principaux gisements ou mines	observations
Algérie	1,2	Ouenza, Bou-Khadra, Gara Djebilet	
Argentine	0,5	province de Jujuy (Zapla)	
Australie	147,2	Mount Newman, Mount Tom Price, Robe River, Paraburdoo, Mount Goldsworthy, Savage River, Iron Prince, Iron Baron, Iron Monarch	
Autriche	0,7	Steirischer Erzberg	
Brésil	180	Ferteco, Samarco, Itabasco, Minas Gerais (Cave, Conceição, Carajás, Capanema), Aguas Claras, Mutuca, Germano	le pays a vu sa production fortement augmenter au cours de ces dernières années
Bulgarie	0,3	Kremikovci, Martinovo	
Canada	25,0	Wabush, Fire Lake, Carol Lake, Schefferville, Mount Wright	ressent fortement la concurrence des minerais australiens ; sa production a baissé depuis 1979, où elle avait atteint le chiffre de 60 Mt
Chili	5,5	Algarrobo, El Romeral, Santa Fe, Los Colorados	la plus grande partie de la production est exportée au Japon
Chine	250,0	provinces de Liaoning, Hebei, Hubei, Shanxi, Nei Mongol, Hunan, Sichuan, Shenyang, Xinjiang, Uygur	les minerais de type Bayan Obo (province de Nei Mongol) contiennent des terres rares

Tableau I-1 : Les pays producteurs de minerai de fer [1].

I.2. Définition

Le minerai de fer est une roche contenant du fer, généralement sous la forme d'oxydes. Les minerais de fer ont une teneur en fer variable selon le minéral ferrique. Les minéraux de minerai de fer actuellement utilisés comme minerais sont l'hématite, la magnétite, la limonite et la sidérite, mais aussi occasionnellement d'ankérite, de goethite et de turgite. L'hématite est le minerai de fer le plus important [5]. Par rapport à leur teneur en fer, les minerais sont classés en :

minerais pauvres : $Fe \leq 30\%$, minerais moyens : $30\% < Fe < 50\%$, minerais riches : $Fe > 50\%$

I.3. Les types de minerais de fer

Les espèces minéralogiques constituant la masse essentielle des minerais de fer sont peu nombreuses et assez différenciées du point de vue physique pour être aisément reconnues. Une classification pratique s'est donc naturellement mise en place, fondée sur l'espèce

ferrifère dominante. Elle donne globalement une indication sur plusieurs caractéristiques du minerai : dureté, porosité, teneur en fer, teneur en produits volatils [1].

I.3.1. Classification pratique

On distingue :

I.3.1.1. Les minerais à hématite (Fe_2O_3) : l'espèce dominante est l'oligiste ou l'hématite rouge. Ils sont généralement rocheux ou pulvérulents, à perte au feu très faible, souvent fragiles, et présentant une porosité non négligeable. Il est à remarquer que c'est sous une dénomination très semblable que l'on a coutume d'appeler les minerais à faible teneur en phosphore. On dit dans ce cas les « minerais hématites » (voire **Figure I.1**) [1].

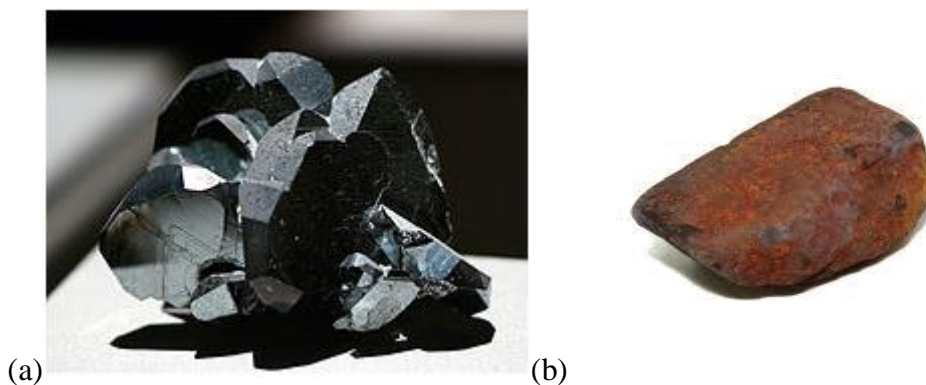


Figure I.1 :(a) Hématite Cet échantillon montre des cristaux, de couleur noir, (b) Hématite rouge [1].

I.3.1.2. Les minerais à magnétite(Fe_3O_4): Est le minéral de fer le plus riche en métal, qui cristallise dans les roches magmatiques basiques (**Figure I.2**). Le magnétisme de la magnétite, dû aux atomes de fer qu'elle contient, est stable à basse température. Elle est souvent associée à l'hématite dans le même gîte, mais des gîtes de magnétite pure sont aussi connus. Elles sont habituellement durs, massifs, compacts. Sa couleur est noire, éclat métallique, souvent accompagnée d'impuretés comme la silice, l'alumine et le phosphore[1].



Figure I.2: magnétite. Cet échantillon montre des cristaux caractéristiques octaédriques, aux faces striées, de couleur gris fer à noir [1].

I.3.1.3. Les limonites ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): La limonite (ou hématite brune) (**Figure I.3**) est un mélange d'hydroxydes de fer à l'état microcristallin. Ces hydroxydes constituent le « chapeau de fer ». Il s'agit d'un minerai d'origine sédimentaire. Les limonites sont fragiles, scoriacées, poreuses, à forte perte au feu [1].



Figure I.3: Les limonites [1].

I.3.1.4. Les sidéroses (FeCO_3): massifs, compacts, durs, non poreux, ces minerais présentent une perte au feu considérable ordinairement accompagnée d'une fragilisation et même d'une désagrégation du produit [1] (voire **Figure I.4**).



Figure I.4: Sidérite ou sidérose [1].

On utilise parfois des combinaisons de ces termes pour définir des minerais à plusieurs phases ferrifères de même importance [1].

I.3.1.5. Les Pyrites (FeS_2): La pyrite (**Figure I.5**), bisulfure de fer à l'éclat métallique jaune, jadis appelé « or des fous » en raison de la confusion que sa découverte pouvait faire

naître chez les chercheurs d'or, est essentiellement exploitée pour l'extraction du soufre et pour la fabrication de l'acide sulfurique[1].



Figure I.5 : La Pyrite [1].

I.4. Minéraux de fer

La teneur en fer élémentaire des principaux minéraux de fer varie dans les limites typiques suivantes :

Minéral	Formule chimique	Contenu théorique en fer dans le minéral (en %)
Hématite	Fe_2O_3	69,96
Magnétite	Fe_3O_4	72,4
Limonite	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	60
Sidérite	$FeCO_3$	48,3
Pyrite	FeS_2	46,6

Tableau I-2: la teneur en fer des minerais employés.

I.5. Impuretés

Certaines impuretés abaissent la valeur des minerais de fer ou peuvent même les rendre sans valeur. Le soufre dans le minerai va en partie dans le fer et l'acier et les rend cassants. Bien qu'il soit possible d'éliminer le soufre en grillant le minerai et par d'autres moyens, la présence de toute quantité considérable de ces impuretés sera inacceptable. Elle ne doit pas

dépasser 0,4% pour un minerai contenant 52% de fer. Le phosphore dans l'acier le rend fragile. Pour l'acier, la limite pour le phosphore est de un centième pour dix pour cent de fer dans le minerai; c'est ce qu'on appelle la limite de Bessemer. Un Bessemer ou 52% de fer ne doit pas contenir plus de 0,52% de phosphore et le soufre ne doit pas dépasser 0,4%. Mais puisque la présence de phosphore dans la fonte brute augmente la fluidité et tend à faire des coulages sonores, les minerais riches en phosphore sont utilisés dans la fabrication de la fonte. Les utilisateurs de minerais de fer n'apprécient pas la présence du titane, car on dit qu'il produit un laitier pâteux et interfère d'une autre manière avec le bon fonctionnement du haut fourneau. À l'heure actuelle, les minerais contenant plus de 5% ou 6% d'oxyde de titane (TiO₂) ne sont pas vendables [5].

Le pourcentage de fer contenu dans le minerai extrait ne doit pas être inférieur à 50% s'il doit être utilisé sans être au préalable amélioré (enrichi) par enrobage, lavage, calcination, ou concentration magnétique ou autre procédé. Le minerai pauvre en fer se trouve en très grande quantité; et dans une situation favorable, il peut être enrichi par un processus de concentration [5].

Les minéraux présents dans tous les principaux minerais de fer ainsi que leurs formules et les impuretés élémentaires les plus importantes sont présentés dans le **tableau I.3**. Ces impuretés, en particulier l'aluminium et le magnésium dans les principaux minéraux ferri-fères, l'hématite, la magnétite et la goethite, sont des facteurs importants à considérer dans la valorisation des minerais de fer à faible teneur [6].

En calcination, les principales phases qui se forment sont énumérées dans le **Tableau I.4**. Les principales des impuretés qui affectent l'intensité de rétrodiffusion des électrons, en particulier de la magnétite et de l'hématite, inhibant leur quantification à l'aide de méthodes basées sur les MEB [6].

Dans le cas de l'enrichissement du minerai de fer, les quantités de minéraux contenues dans les minerais sont essentielles pour établir le degré de valorisation qui peut être atteint. Dans une étude sur l'élimination de l'aluminium dans les minerais de fer goethiques, les calculs du bilan massique ont grandement contribué à l'évaluation des concentrations maximales de quantité d'Al qui peut être éliminée sans perte appréciable de fer, principalement à partir de l'alimentation en fer goethite. Ceci est illustré graphiquement à la **figure I.6**, qui montre que 68 % de l'aluminium l'échantillon est distribué dans la goethite. La goethite contient

également 60 % du fer contenu dans les goethites et ne peuvent pas être retirés. Par conséquent, si Al doit être éliminé, seules la kaolinite et la gibbsite doivent être éliminées. La gibbsite peut être éliminée sans perte importante de fer, et seulement 22 % de l'Al peut être enlevé par flottation ou par d'autres méthodes [6].

Nom du minéral	Formule	Impuretés
Hématite	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ et OH
Magnétite	Fe ₃ O ₄	MgO et Al ₂ O ₃
Goethite	FeOOH	Al ₂ O ₃ et adsorbé P ₂ O ₅
Greenalite	(Fe ²⁺ ,Fe ³⁺) ₂₋₃ Si ₂ O ₅ OH ₄	MgO
Stilpnomelane	K(Fe ²⁺ ,Mg,Fe ³⁺) ₈ (Si,Al) ₁₂ (O,OH) ₂₇ × n(H ₂ O)	
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Presque pur
Annite	KFe ₃₂ +AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	
Gibbsite	Al(OH) ₃	Presque pur
Quartz	SiO ₂	pur

Tableau I.3 : Principaux minéraux présents dans les minerais de fer sédimentaires [6].

Phase	Formule	Impuretés
Hématite	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ et OH
Magnétite	Fe ₃ O ₄	CaO, MgO, et Al ₂ O ₃
SFCA (silico-ferrite de Ca et Al)	(Ca,Mg) ₃ (Fe,Al) ₁₀ SiO ₂₀	MnO
SFCA-I	Ca ₃ (Fe,Al) ₁₇ O ₂₈	MnO
SFCA-II	Ca ₅ (Fe,Al) ₂₉ O ₄₈	MnO
Larnite (C ₂ S)	Ca ₂ SiO ₄	FeO

Tableau I.4 : Phases prédominantes dans les frittages de minerai de fer [6].

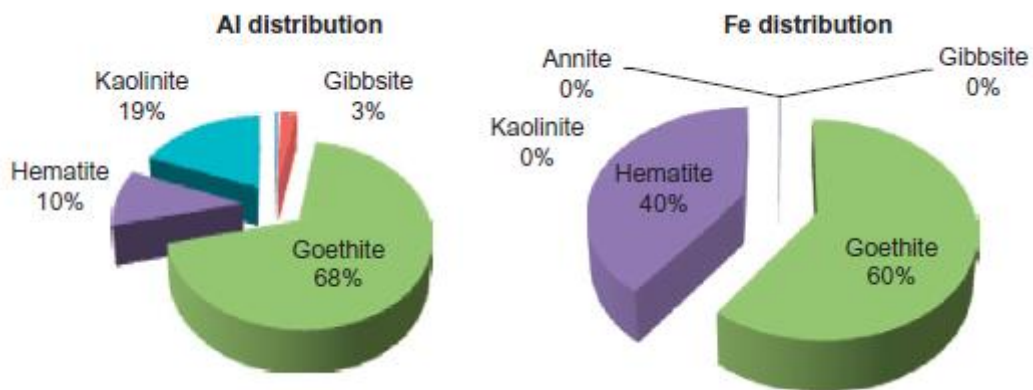


Figure I.6 : Répartition de Al et Fe dans les différentes phases dans un minerai de fer riche en goethite [6].

I.6. Traitement d'un minerai de fer

Dans les pays disposant de gisements de minerai de fer, de nombreux instituts et laboratoires de recherche se sont focalisés sur le développement de procédés innovants et intensifiés dans l'objectif d'enrichir ces minerais en fer et d'éliminer les impuretés afin d'atteindre les normes souhaitées.

Les procédés proposés sont basés sur des traitements permettant l'enrichissement du minerai et la libération des impuretés liés au fer en disloquant les oolithes. Ils peuvent être classés en 4 catégories :

* Procédés d'enrichissement : séparation gravimétrique - calcination réductrice - séparation magnétique basse et haute intensité, flottation

* Procédés de déphosphoration : lixiviation acide ou basique, flottation, calcination avec « agents déphosphorant » suivi de flottation ou lixiviation

* Procédé de réduction directe avec agent « déphosphorant » suivi de séparation magnétique

* Autres techniques contribuant à la dislocation des oolithes non encore développées : ultrasons, microondes [4].

I.6.1. Equipements utilisés dans le traitement du minerai de fer

L'industrie sidérurgique est confrontée à une diminution des teneurs et à une augmentation des niveaux d'impuretés, ainsi qu'à une accumulation de déchets de qualité inférieure qui doivent être valorisés. Pour résoudre ces problèmes, il est nécessaire de connaître les phases et leurs niveaux d'impuretés afin de pouvoir concevoir les mesures les plus appropriées.

Parmi les techniques les plus utilisées dans les études du minerai de fer, on peut citer :

A) Les techniques d'analyse et de caractérisation des minerais de fer oolithique phosphoreux :

- **DRX (diffraction des rayons X) [4]**

La diffraction des rayons X sur poudre (XRD) a une capacité unique de distinguer les différentes phases en fonction de leur structure cristalline et de leur composition chimique. Cette méthode a été largement utilisée après la mise au point d'instruments appropriés et a conduit à la caractérisation et à l'examen des matériaux en poudre ou à grains fins pour leur composition en phases. La compilation des données dans une base de données des

diagrammes de diffraction connus a conduit à l'acceptation généralisée de la méthode de diffraction des rayons X sur poudre pour l'identification de phases. L'une des principales limites était toutefois le manque de capacités quantitatives.

Elle est de plus en plus utilisée dans le domaine du traitement des minéraux pour les caractériser, suivre leur comportement et optimiser la performance des procédés métallurgiques. Elle est rapide, ne nécessite aucune préparation spéciale de l'échantillon, à l'exception du broyage fin, et avec des méthodes statistiques, elle peut fournir des informations précieuses. C'est généralement la première méthode, avec la fluorescence des rayons X et la microanalyse, à être utilisée pour la caractérisation des minerais de fer et des produits issus de leur traitement [6].

La **figure I.7** montre la configuration la plus utilisée concernant l'équipement de rayons X et qui est celle de Bragg-Brentano.

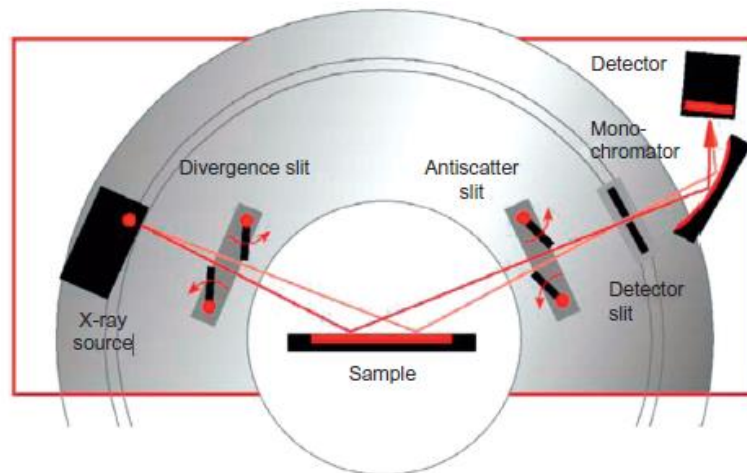


Figure I.7 : La géométrie de Bragg – Brentano utilisée dans les diffractomètres modernes [6].

- **L'observation microscopique (lames minces) MEB ou SEM (microscope électronique à balayage) doté de sonde [4] :**

Les méthodes d'observation au MEB utilisées pour la quantification des minéraux ne sont pas bien adaptées à la distinction de l'hématite et de la magnétite dans les minerais et en particulier dans les minerais frittés, c'est pourquoi, là encore, la méthode DRX est la méthode de choix pour la quantification de phases [4,6].

- **Techniques d'analyses Fluorescence X (FRX), absorption atomique (AAS), voie humide [4].**

La spectrométrie à fluorescence X est une méthode d'analyse qui nous permet de quantifier les éléments chimiques présents dans la matière analysée. Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers, ceux de faible numéro atomique comme l'hydrogène (H) et le lithium (Li). Et pour ce qui est des éléments chimiques comme le béryllium (Be), le bore (B), le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O) et le fluor (F), la mesure est délicate [7].

La spectroscopie d'absorption atomique AAS, est la technique la plus utilisée pour la détermination des métaux. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de rayonnement absorbée pour les atomes de l'échantillon à l'état fondamental. La décomposition de l'échantillon en atomes (ou atomisation) est effectuée soit par une flamme (FAAS) soit par atomiseur électrothermique (GFAAS). Des déterminations AAS sont généralement faites par FAAS quand la concentration de l'élément à l'analyse est important, ou par GFAAS quand la concentration est faible [8].

La minéralisation par voie humide par ajout d'un ou plusieurs réactifs, généralement des acides concentrés. Pour les éléments réfractaires, il est souvent nécessaire de chauffer les échantillons afin d'augmenter l'efficacité de la minéralisation de chauffage qui peut se faire à l'aide de plaque ou de bloc chauffants ou encore par minéralisation assisté par micro-ondes à pression atmosphérique ou sous pression [9].

- **Kits de préparation des échantillons (Figure I.8) : (tronçonneuse, enrobeuse, polisseuse, métalliseur, ...) [4].**

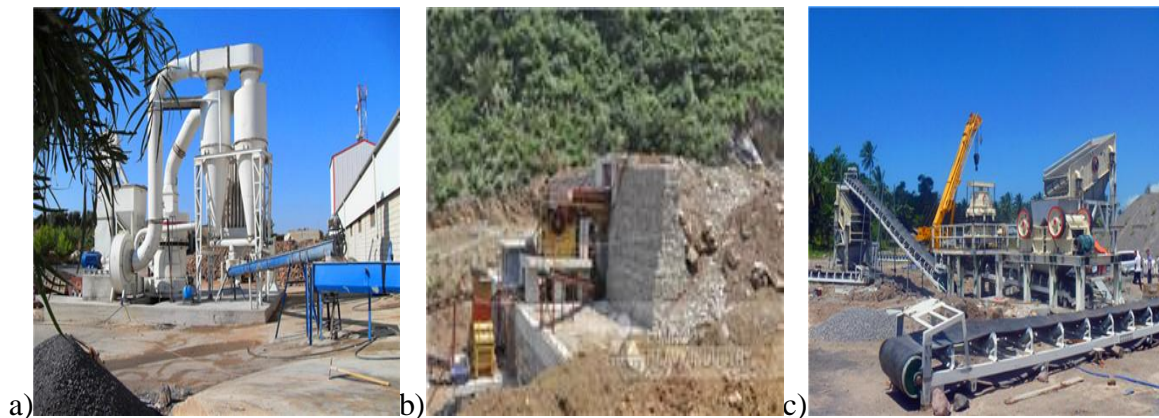


Figure I.8: minerai de fer : a) Tronçonneuse, b) enrobeuse, c) Polisseuses À Moteur [10].

- **Granulomètres [4]**

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, telles que poudres, sables, etc., et

la définition des fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié [11]. La distribution granulométrique est la représentation sous forme de tables, de nombres ou de graphiques, des résultats expérimentaux de l'analyse granulométrique. On associe parfois à l'analyse granulométrique l'analyse de la distribution statistique de la forme des grains, il s'agit de la granulomorphie.

B) Les traitements d'enrichissement et de déphosphoration

- **Concasseur** [4]

C'est l'opération de fragmentation de la roche ou du minerai [12] (voire **Figure I.9**).



Figure I.9: Concassage dans les mines [13].

- **Broyeurs** [4]

Le broyage est une technique de séparation des particules minérales individuelles de la roche des déchets et d'autres particules minérales. Le broyage est normalement effectué dans de l'eau avec la suspension résultante appelée la pâte. La pâte est traitée dans les cellules de flottation, qui agitent le mélange et introduit de l'air sous forme de petites bulles.

- **Equipements de classification (à spirale, hydrocyclone, cyclone,..)** [4]

Un cyclone (**Figure I.10**) est une unité technologique imposant une rotation rapide avec un flux de gaz afin de séparer les fines particules solides qui y sont mélangées. Il existe également des variantes de cyclones, conçues pour la séparation d'un mélange de particules solides dans un flux liquide, appelés hydrocyclones qui est un dispositif qui utilise la force centrifuge pour séparer des particules plus lourdes que l'eau.

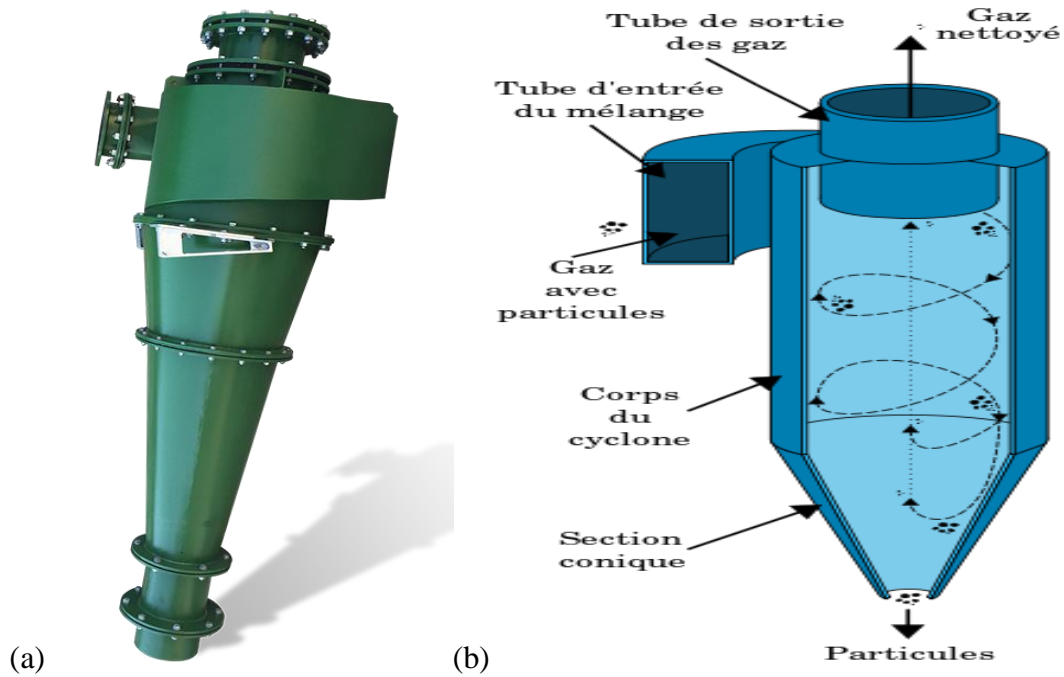


Figure I.10: cyclone séparateur [14].

- **Séparateurs magnétiques (faible intensité et haute intensité)[4]**

Diverses méthodes d'enrichissement sont utilisées en fonction de la composition chimique et la minéralogie du gisement de minerai, y compris la séparation magnétique de faible intensité (LIMS) pour la récupération de la magnétite (voir **Figure I.11**).

La technologie de séparation magnétique joue un rôle important dans la valorisation des minerais de fer à faible teneur, car les séparateurs magnétiques possèdent les avantages combinés d'une grande capacité et d'un faible coût d'exploitation et sont respectueux de l'environnement [6].



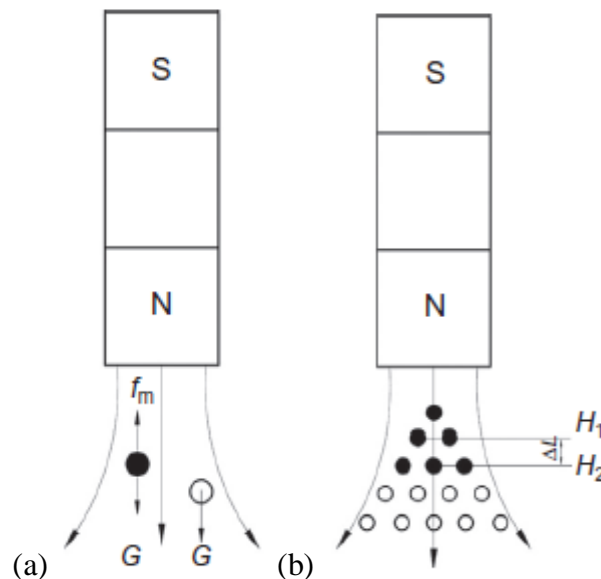
Figure I.11: Séparateurs magnétiques de faible intensité (LIMS) pour l'enrichissement du minerai [6].

Différents matériaux possèdent des propriétés magnétiques différentes grâce auxquelles ils peuvent être séparés. La **Figure I.12 .a** montre que lorsqu'un aimant est placé près d'une boule

de fer et une boule en céramique, la boule en fer sera attirée par l'aimant et la boule en céramique ne le sera pas. La **FigureI.12.b** montre que lorsqu'un aimant placé près d'un groupe de minuscules particules de fer mélangées et des billes de céramique, la plupart des billes de fer y seront attirées, mais la plupart des billes de céramique n'y seront pas attirées.

Les boules qui ne sont pas attirées tomberont à cause de la gravité. De cette façon, d'innombrables particules minérales différentes peuvent être séparées à l'aide de séparateurs magnétiques. Ici, la force magnétique et la gravité sont les deux forces concurrentes. Si la force magnétique agissant sur une particule est plus forte que la force gravitationnelle, la particule se déplace vers l'aimant [6].

La plupart des processus de séparation des minéraux s'effectuent dans l'eau ou dans une boue, de sorte que les forces de traînée des fluides et la tension inter faciale de surface sont également des forces concurrentes. Ce n'est que si la force magnétique agissant sur une particule est plus forte que la somme de toutes les forces concurrentes que la particule se déplace vers l'aimant [6].



FigureI.12: Séparation magnétique entre le fer et les billes en céramique. ●, boule de fer, ○, boule de céramique, S, pôle sud de l'aimant, N, pôle nord de l'aimant, f_m , force magnétique, G, gravité, H, Intensité du champ magnétique [6].

Le champ magnétique peut être fourni par un aimant permanent ou par l'activation d'une bobine. La force magnétique agissant sur une particule peut être calculée comme suit:

$$f_m = m \cdot \chi_0 \cdot \mu_0 \cdot H \cdot \text{grad}(H) \quad (\text{Eq. I. 1})$$

f_m est la force magnétique agissant sur une particule en Newton.

m la masse de la particule (kg),

χ_0 la susceptibilité magnétique de la particule (m^3/kg),

μ_0 la perméabilité du vide, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{H}}{\text{m}}\right)$

H l'intensité du champ magnétique (A/m)

$\text{grad}(H)$ le gradient de champ magnétique; $\text{grad}(H) = (H_2 - H_1)/\Delta L$; $\Delta L \rightarrow 0$ (A/m^2),
et ΔL the distance entre deux points quelconques du champ magnétique.

L'équation (I.1) permet de conclure que la force magnétique est proportionnelle à quatre facteurs clés, à savoir la masse de la particule, la susceptibilité magnétique de la particule, l'intensité et le gradient du champ magnétique [6].

Dans la séparation magnétique, comme la masse et la susceptibilité magnétique de la particule sont fixes, seule l'intensité ou le gradient du champ magnétique peut être modifiés pour modifier la force magnétique. C'est pourquoi il est extrêmement important de créer un champ magnétique de haute intensité pour les minerais de fer oxydés afin d'obtenir une meilleure récupération du fer [6].

- **Equipements de flottation (cellules ou colonnes) :**

La séparation magnétique et la flottation (**Figure I.13**) inverse sont les techniques les plus efficaces qui ont été largement utilisées pour la séparation et l'élimination des phases gangue dans les minerais d'oxyde de fer[15,16,17]. La flottation inverse des minerais d'oxyde de fer peut être réalisée par des collecteurs anioniques et cationiques, tandis que les oxydes de fer sont supprimés par divers produits chimiques (amidon, verre soluble, humât de sodium, dextrine, carboxyméthyl sodium, etc.)[18,19]. Il a été montré que les dépresseurs recouvrent généralement la surface des minéraux en induisant un film hydrophile et empêchent la formation de bulles de particules [20].

Les dépresseurs peuvent agir simultanément comme modificateurs de pH ou flocculant. Il a été rapporté que l'amidon dans la flottation industrielle de l'hématite inversée du quartz peut être utilisé comme dépresseur et flocculant [18,21]. Parmi les minéraux de gangue que l'on trouve dans les minerais d'oxyde de fer, les minéraux phosphoreux (principalement sous forme de groupe apatite) sont les minéraux associés les plus indésirables pour le processus de fabrication de l'acier.

Le phosphore diminue la ductilité des aciers en augmentant leur fragilité [22]. Là où il existe de nombreuses mines de fer à haute teneur en phosphore dans le monde [23,24,25], la flottation anionique inverse, la flottation anionique, la flottation flottante des minéraux phosphorés et l'abaissement des oxydes de fer par le silicate de sodium (SS), est la principale méthode traditionnelle pour séparer les minéraux ferreux et éliminer le phosphore contenu.



Figure I.13: Cellule de flottation dans une usine de valorisation de la province du Sichuan [6].

- Lixiviation

La lixiviation (**Figure I.14**) permet d'extraire des éléments constitutifs de minéraux en faisant dépasser une solution aqueuse à travers le sol permettant la dissolution des matières solides qui y sont contenues. Cette technique est couramment utilisée dans le secteur minier pour récupérer des métaux précieux ou de valeur (argent, or, cuivre, uranium, zinc...) à partir de matériaux géologiques.

La lixiviation est une réaction de formation de complexes entre les éléments des lixiviants de la solution et le métal contenu dans la roche. C'est une réaction lente limitée par la distribution des réactifs dans le solide et des produits de la réaction dans la solution [26].

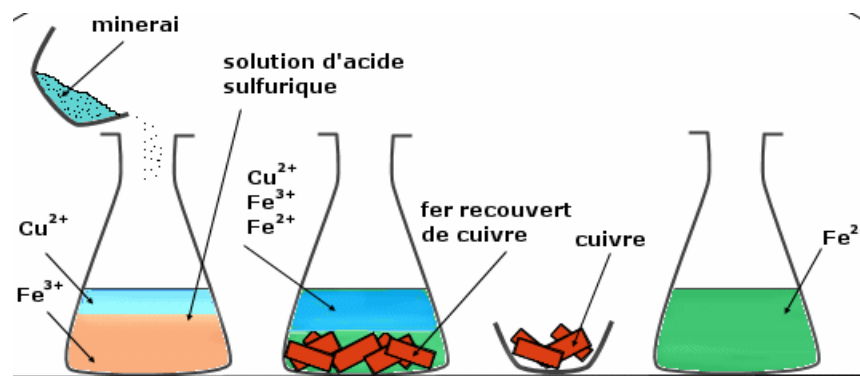


Figure I.14: Lixiviation du minerai [27].

- Four de réduction fixe et rotatif avec dispositif d'injection de gaz réducteur

Un four est une enceinte maçonnée (ou un appareil, muni d'un système de chauffage), qui transforme par la chaleur, les produits et les objets. Dans un processus de production d'objets, le four permet le traitement d'objets par la chaleur : poteries, céramiques, verres, métaux...

Fourneau : Grand four où l'on fond le verre ou les métaux. En métallurgie on distingue :

Bas-fourneau (**Figure I.15**), c'est un four à combustion interne qui a servi, depuis l'âge du fer, à transformer le minerai de fer (hématite, limonite, etc.) en fer métallique.

Le bas-fourneau se présente comme une cheminée de briques (ou terre cuite, pierre...) dans laquelle on dispose en alternance une couche de minerai de fer et une couche de charbon de bois. Sous l'action du feu qui vient réduire le minerai, on obtient du fer métal.

Les impuretés qui accompagnent le minerai forment les scories et/ou le laitier, qui s'écoulent au bas du fourneau [28].

Dans le bas du fourneau s'accumule un solide spongieux, composé de métal et de scories, que l'on appelle massiot, loupe, ou masset. Le métal obtenu par ce procédé est très hétérogène.

La loupe doit être épurée par martelage répété, afin de retirer la scorie et de rendre le métal homogène. Il reste quand même des inclusions de scories dans la matrice métallique. On obtient après ce long processus, un bloc de métal qui pourra être mis en forme par le forgeron (fabrication de socs de charrue, serpes, dailles, cerclages de roue, clous... armes...) [28].

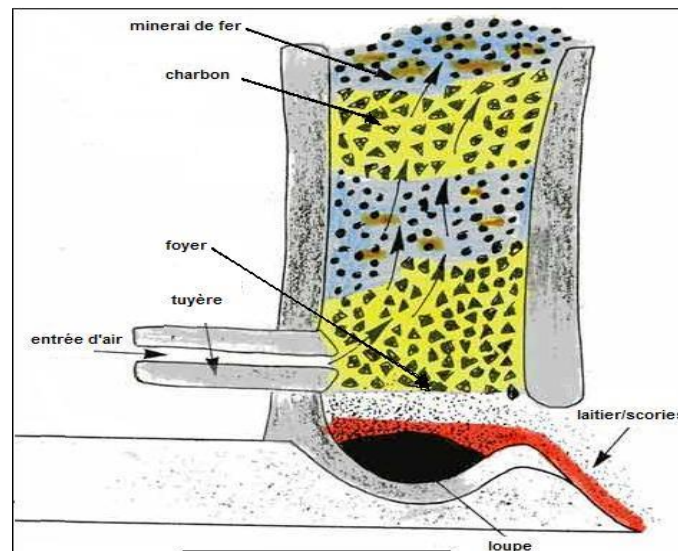


Figure I.15: Schéma de bas-fourneau [28].

Haut-fourneau (**Figure I.16**), c'est un four à combustion interne, destiné à la fonte du minerai de fer, ce qui permet l'obtention de fonte à partir du minerai de fer. Le charbon de bois est remplacé par du charbon de terre. Cette fonte est ensuite affinée par chauffage ce qui permet de produire de l'acier et des dérivés ferreux.

La température de fusion (environ 1 200°) est nettement inférieure à celle du fer pur, mais permet d'obtenir de la fonte liquide au bas du fourneau.

Compte tenu de la forte présence de carbone au cours du processus, le produit obtenu est un alliage fer-carbone de type fonte (taux de carbone supérieur à 2.1 %).

Les différentes parties d'un haut fourneau :

La cuve, de forme cylindrique élargie dans le 1/4 de sa base, est constituée de briques réfractaires soutenues par une armature extérieure en tôle cerclée. Le chargement s'effectue par le haut (minerai de fer, et charbon...). La récupération de la fonte s'opère par coulée au bas du four. Une injection d'air est effectuée au plus large du four par une tuyère, afin d'entretenir la combustion du charbon, permettant ainsi la fusion de tous les éléments.

La coulée de laitier, qui correspond aux scories issues de la fusion des stériles du minerai, se fait après la coulée de fonte (le laitier flottant sur la fonte, ou le métal en fusion)

La température est variable en fonction de la hauteur dans la cuve (de haut en bas) :

300 °C au niveau du gueulard, phase de dessiccation ;

400 °C à 800 °C, phase de réduction ;

900 °C à 1 200 °C, phase de carburation ;

1 200 °C, phase de fusion ;

1 600 °C, phase de liquéfaction, lieu des coulées [28].

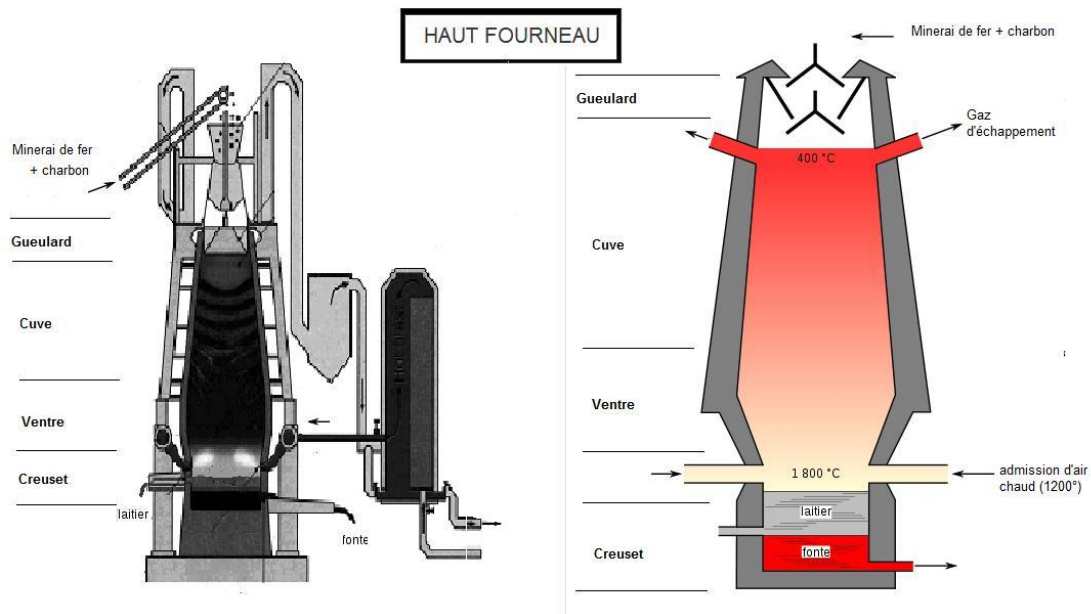


Figure I.16 : Schéma de Haut-fourneau [28].

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présentés le minerai de fer, ses types, les impuretés qu'il peut renfermer et la façon de les éliminer. Les principales impuretés qui peuvent être fatale pour l'utilisation du minerai de fer dans la fabrication de l'acier sont le soufre et le phosphore et qui doivent être présentes avec un taux très faible ne dépassant pas 0,4%. L'enrichissement du minerai de fer peut être réalisé grâce à plusieurs techniques différentes telles que la flottation, la lixiviation, la séparation magnétique etc. La diffraction des rayons X est une technique indispensable dans l'étude du minerai de fer car elle permet d'identifier le minerai ainsi que les impuretés (les phases) qu'il peut contenir.

Références bibliographiques

- [1] E. Universalis, « FER - Minerais de fer », *EncyclopædiaUniversalis*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/fer-minerais-de-fer/>. [Consulté le: 12-juin-2019].
- [2] J. J. Kiptarus et A. M. Muumbo, « Characterization of Selected Mineral Ores in the Eastern Zone of Kenya: Case Study of Mwingi North Constituency in Kitui County.(2015). », 2015.
- [3] A. K. Biswas, « Principles of Blast FurnaceIronMaking, SBA publication, Kolkata », 1981.
- [4] « PROJET, Traitement du minerai de Gara Djebilet, Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie Département de programmation des Projets de Recherche, Code du Projet : PEM012017. - Recherche Google ». [En ligne]. [Consulté le: 12-juin-2019].
- [5] « Different Types of Iron Ore ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.911metallurgist.com/blog/different-types-of-iron-ore>. [Consulté le: 12-juin-2019].
- [6] L. Lu, *Iron ore: Mineralogy, processing and environmental sustainability*. Elsevier, 2015.
- [7] « Fluorescence X (FRX) - Centre de caractérisation des matériaux (CCM) - Université de Sherbrooke ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.usherbrooke.ca/ccm/francais/les-techniques/analyses-chimiques/fluorescence-x-frx/>. [Consulté le: 01-juill-2019].
- [8] D. C. RAVELO, « Détection et caractérisation par rayons X des éléments traces dans les fruits et légumes. », PhDThesis, INSA de Lyon, 2007.
- [9] « Principe général de l'analyse en laboratoire - INRS www.inrs.fr/dms/inrs/pdf/metropol-analyse-principe.pdf 1 oct. 2015 - la minéralisation par voie humide - Recherche Google ». [En ligne]. [Consulté le: 01-juill-2019].
- [10] « <https://www.marbrerie-schott.eu/5506/minerai-de-fer-enrobeuse-vale.html> - Recherche Google ». [En ligne]. [Consulté le: 01-juill-2019].
- [11] E. Universalis, « GRANULOMÉTRIE », *EncyclopædiaUniversalis*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/granulometrie/>. [Consulté le: 01-juill-2019].
- [12] « Traitement des minerais ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.geowiki.fr/index.php?title=Traitement_des_minerais. [Consulté le: 02-juill-2019].
- [13] « CARRIÈRE du Vieux Moulin », *Lingenheld*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.lingenheld.fr/societes/carriere-du-vieux-moulin/>. [Consulté le: 02-juill-2019].
- [14] « Cyclones | Multotec Canada ». [En ligne]. Disponible sur: <http://multotec.ca/fr/produits/cyclones>. [Consulté le: 02-juill-2019].
- [15] M. Farahat, T. Hirajima, K. Sasaki, et K. Doi, « Adhesion of Escherichia coli onto quartz, hematite and corundum: Extended DLVO theory and flotation behavior », *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, vol. 74, n° 1, p. 140–149, 2009.
- [16] A. Tohry et A. Dehghani, « Effect of sodium silicate on the reverse anionicflotation of a siliceous–phosphorus iron ore », *Separation and Purification Technology*, vol. 164, p. 28–33, 2016.

- [17] X. Ma, M. Marques, et C. Gontijo, « Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore », *International journal of mineral processing*, vol. 100, n° 3-4, p. 179–183, 2011.
- [18] I. Iwasaki, « Iron ore flotation, theory and practice », *Mining Engineering*, vol. 35, n° 6, p. 622–631, 1983.
- [19] I. D. Dos Santos et J. F. Oliveira, « Utilization of humic acid as a depressant for hematite in the reverse flotation of iron ore », *Minerals Engineering*, vol. 20, n° 10, p. 1003–1007, 2007.
- [20] S. Pavlovic et P. R. G. Brandão, « Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz », *Minerals Engineering*, vol. 16, n° 11, p. 1117–1122, 2003.
- [21] S. Chander et R. R. Klimpel, « Advances in coal and mineral processing using flotation », *Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc.*, p. 177–190, 1989.
- [22] B. Básica et V. CHIAVERINI, « Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos e principais tipos. 7. edição », *Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, 2008.
- [23] A. P. L. Nunes, C. L. L. Pinto, G. E. S. Valadão, et P. R. de Magalhães Viana, « Floatability studies of wavellite and preliminary results on phosphorus removal from a Brazilian iron ore by froth flotation », *Minerals Engineering*, vol. 39, p. 206–212, 2012.
- [24] K. Yu, Y. Yu, et X. Xu, « Separation behavior and mechanism of hematite and colophane in the presence of collector RFP-138 », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, n° 2, p. 501–507, 2013.
- [25] A. Tohry, A. Dehghani, et M. Hosseini-Nasab, « Removal of fine gangue minerals from Chadour-malu iron concentrate using hydroseparator », *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 53, 2017.
- [26] D. ELBAR, « Lixiviation du Minerai du Zinc de Chaabet El Hamra et Extraction Sélective des Métaux par la Salicylidèneaniline. », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [27] « <http://www.maxicours.com/soutien-scolaire/chimie-specialite/terminale-s/200971.html> ». [En ligne]. [Consulté le: 01-juill-2019].
- [28] « Fours ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.geowiki.fr/index.php?title=Fours>. [Consulté le: 02-juill-2019].

Chapitre II

Généralités

Sur les

Liquides Ioniques

Généralités sur les liquides ioniques

II.1. Introduction

Depuis quelques années, les liquides ioniques sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternatifs aux SOV (solvants organiques volatils) dans le contexte de la « chimie verte » et du développement durable.

Les liquides ioniques à une température ambiante (RTILs) ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [1,2]. C'est pourquoi, les liquides ioniques ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [3,4]. Principalement basés sur leur tension de vaporisation négligeable, les liquides ioniques sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [5]. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthyl-imidiazonium jumelé avec une grande variété d'anions organiques et inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adapté pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirés.

II. 2. Définition

Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante, appelée RTIL [6].

Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses [7]. A l'heure actuelle, les liquides ioniques les plus utilisés ont une structure composée de cations centrés sur l'azote (tétraalkylammonium, alkylpyridinium, alkylimidazolium), le phosphore (phosphonium), ou le soufre (sulfonium). Les anions ont la plus grande diversité structurale peut être trouvée et sont régulièrement employés comme des ions halogénures, acétate, trifluoroacétate, triflate, bitrifilimide, alkylsulfate, sulfonate, tétrafluoroborate, tétraarylborate, hexafluorophosphate, etc... [8].

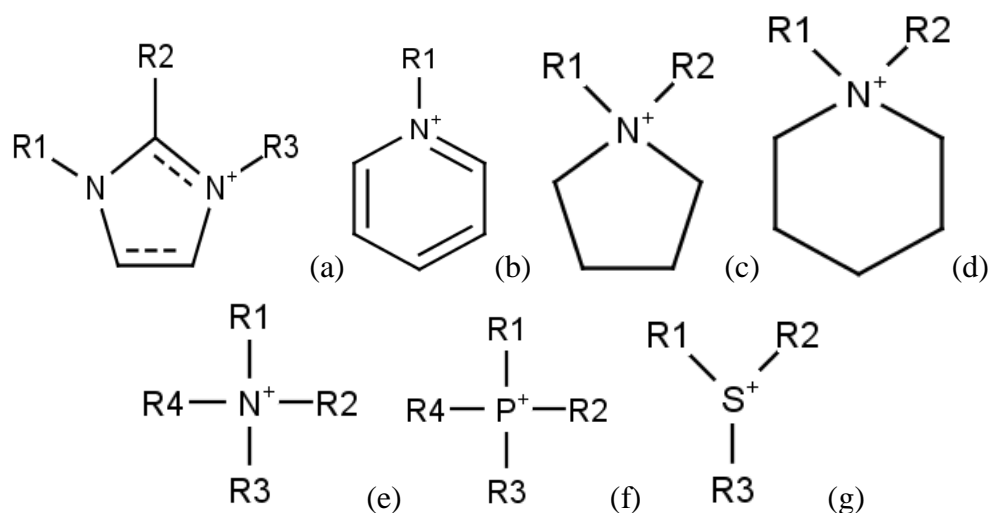


Figure II.1: Cations fréquemment rencontrés dans les liquides ioniques avec des cations aromatiques : Imidazolium (a), Pyridinium (b), pyrrolidinium (c) et pipéridinium (d) et aliphatiques : Ammonium quaternaire (e), phosphonium (f) et sulfonium (g). Avec R1, R2, R3 et R4 des radicaux alkyles [9].

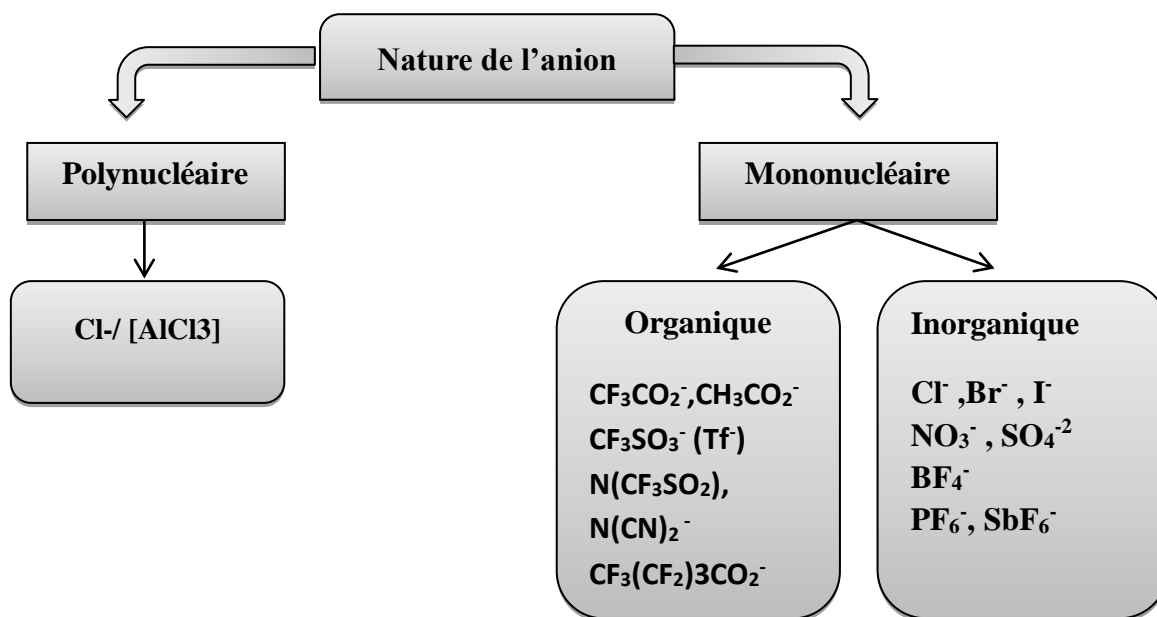


Figure II.2 : Schéma représentatif de Quelques exemples d'anions.

II. 3. Historique

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon quasi exponentielle (**Figure II.3**) [10]. L'engouement que suscitent ces produits, sortis de l'ombre depuis les années 70 va plus loin que la simple curiosité scientifique. Ces sels ont la particularité d'être à l'état liquide à température ambiante. De fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels.

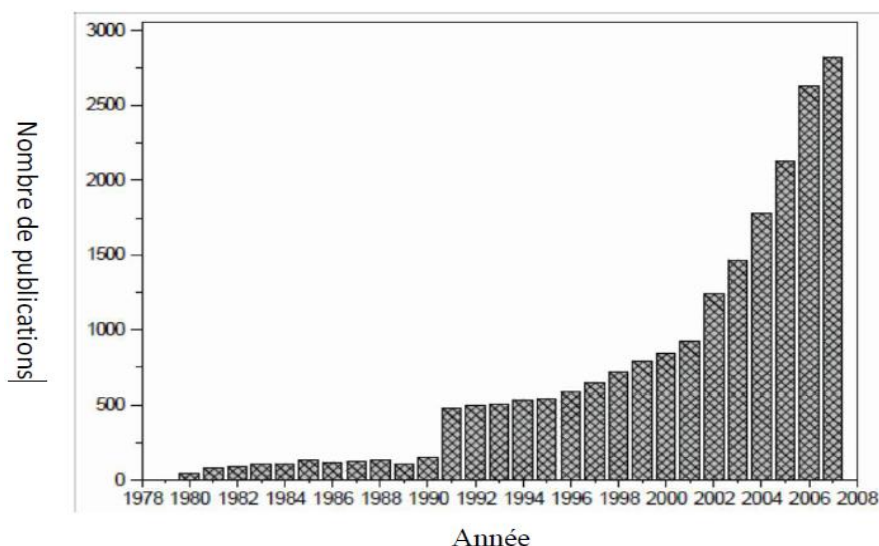


Figure II.3: Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques.

Le premier liquide ionique a été rapporté il y a presque un siècle par Walden (1914) [11], qui a protoné l'éthylamine avec de l'acide nitrique pour conduire au nitrate d'éthylammonium (EtNH_3^+ , NO_3^-), qui a un point de fusion de 14°C . Un programme sera lancé pour développer ce type de composé dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [12].

Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par le Pr. John Yoke de l'Université d'Etat de l'Oregon quant à la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation:



Ce n'est qu'à la fin des années 70 que des liquides ioniques composés d'anions comme les chloroaluminates ou de cations tels que les alkylphosphoniums furent synthétisés. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre-ion AlCl_4^- ou $\text{Al}_2\text{Cl}_7^{1-}$, mais comportent un inconvénient majeur du fait de ne pas être stables à l'air. Depuis, de nombreux développements ont permis de résoudre ce point sensible de la stabilité chimique des LI, ce qui a permis d'élargir leur champ d'application à tous les domaines de la chimie.

L'intérêt des liquides ioniques n'est apparu qu'après la découverte des liquides ioniques binaires formés à partir de mélanges de chlorure d'aluminium et de N^+ alkylpyridinium [13] ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium [14].

En 1992, des liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air, basés sur le cation 1^-

éthyl-3-méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions ont été synthétisés par Wilkes et Zaworotko [15].

D'autres liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que PF_6^- , trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), bis(trifluorométhanesulfonyl)amide $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthide $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ ont été développés [16-18]. Ces liquides ioniques ont reçu une attention intense, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique.

Ces dernières années, le remplacement des solvants organiques nocifs et volatils traditionnellement utilisés dans l'industrie par les liquides ioniques est devenu d'un intérêt important, comme partie de la chimie verte. Par conséquent, les nouveaux composés LIs sont examinés de manière approfondie. La modification de cation et le choix d'anion aussi bien que l'énorme nombre de leurs combinaisons possibles ont laissé améliorer leurs propriétés physiques et chimiques.

Beaucoup de travaux ont été effectués récemment afin d'estimer leur toxicité.

Certaines questions importantes telles que le cycle de vie d'un liquide ionique: la pureté, la stabilité, la biodégradabilité et la régénération ont été intensément étudiées. De plus en plus, les liquides ioniques devenant disponibles dans le commerce, montrent les perspectives prometteuses dans des applications diverses comprenant la catalyse, la science des matériaux, et la technologie de séparation, etc... [19].

II. 4. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques

La dénomination des cations imidazolium (R1R2R3IM) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Nom du cation	acronyme	R1	R2	R3
1-ethyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH_3	H	C_2H_5
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH_3	H	C_4H_9
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH_3	H	C_6H_{13}
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH_3	H	C_8H_{17}
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH_3	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C_4H_9	H	C_4H_9
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH_3	CH_3	C_4H_9

Tableau II - 1 : Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques [7].

Les anions bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, dicyanamide ($N-(CN)_2$), trifluorométhylsulfonate et tri (pentafluoroéthyl)trifluorophosphate seront respectivement désignés par NTf₂, DCA, TfO et eFAP .

II. 5. Propriétés Physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physico-chimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée: leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique (qui les placent avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température) ainsi qu'une pression de vapeur saturante négligeable qui les rend non inflammables [20]. Cela présente l'inconvénient d'empêcher une purification par distillation, mais en revanche il est possible de séparer rapidement les produits de réactions du solvant par cette même opération de distillation.

Les propriétés des LI sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène [1]. Les interactions de Van Der Waals sont un des paramètres importants qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu. On peut ainsi noter que les liquides ioniques ayant un anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ont une viscosité plus faible que ceux possédant un contre-ion hexafluorophosphate (PF_6^-).

II. 5. 1. Densité et Viscosité

Les LI sont généralement plus denses que l'eau (à l'exception des tétraalkylborates) avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. La densité des LI diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente. En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue [21, 22]. En effet, la viscosité d'un LI augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion.

Si les solvants traditionnels ont des viscosités autour de 1cP, les LI présentent des valeurs allant de 20 à plus de 600 cP. Il a été constaté que, tout comme pour les températures de fusion, la viscosité des LI est fortement dépendante de la nature des deux ions. Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes [23, 24]. En plus, la symétrie de l'anion inorganique a été considérée comme un paramètre additionnel. La viscosité diminue dans l'ordre $Cl^- > [PF_6]^- > [BF_4]^- > [TFSI]^-$ pour les anions et pyrroldinium > imidazolium pour les cations [25]. D'autre part, l'augmentation des interactions de Van Der Waals entraîne la diminution des interactions Coulombiennes provoquant ainsi la diminution de la fluidité (l'inverse de la viscosité) [26].

II. 5. 2. Température de fusion

L'augmentation de la taille de l'anion fait baisser la température de fusion [27]. De faibles interactions intermoléculaires et une bonne distribution de la charge dans le cation abaissent également la température de fusion [28].

Celle-ci est réduite par l'augmentation de la taille des cations du nombre de substitutions asymétriques et l'augmentation de la taille de l'anion en gardant la même charge fait diminuer la température de fusion. La force des liaisons carbonehétéroatome et de la liaison hétéroatome-hydrogène limite la stabilité thermique des liquides ioniques qui sont généralement stable à des températures plus hautes que les solvants organiques et analytique [29].

Des propriétés physiques pour quelques liquides ioniques, à température ambiante, sont récapitulées dans le **Tableau (II.2)**.

Liquide ionique	Point de Fusion(°C)	Densité (g.ml-1)	Viscosité (cP)
1-Butyl-3-methylimidazolium			
Hexafluorophosphate	10	1,373	450
Tetrafluoroborate	-81	1,208	219
Trifluoroacetate		1,209	73(20°C)
Trifluoromethanesulfonate	16	1,290	90(20°C)
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,429	52
Octylsulfate		1,064	34
1-Ethyl-3-methylimidazolium			
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-39	1,470	37
Trifluoromethanesulfonate	-9	1,390	45(20°C)
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)
Tetrafluoroborate	6	1,248 (20°C)	67(20°C)
Ethylsulfate		1,238	98
1-Hexyl-3-methylimidazolium			
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,377	71
Hexafluorophosphate	-61	1,304	585
Tetrafluoroborate	-82	1,208	314
1-Octyl-3-methylimidazolium			
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-86	1,310	87
Tetrafluoroborate	-79	1,110	439
Hexafluorophosphate	-70	1,238	682

Tableau II.2: Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante [30].

II. 5. 3. Solubilité

Les LI possèdent un grand pouvoir solvatant, qui leur permet de solubiliser une large gamme de composés organiques, inorganiques et également organométalliques, et sont liquides dans une large gamme de température. Ces deux dernières propriétés permettent de les envisager facilement comme solvants de réaction.

II. 5. 3. 1. Solubilité dans l'eau

Les LI à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau [31]. Des travaux, pour prévoir la solubilité mutuelle des liquides ioniques et l'eau, ont été suggérés par Seddon et col. [32]; les sels de 1,3-Dialkylimidazolium avec des anions d'halogénure, d'éthanoate, de nitrate et de trifluoroacétate sont en général complètement miscibles à l'eau. Les sels formés avec les anions d'hexafluorophosphate et de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide sont généralement non-miscibles à l'eau, alors que les sels formés avec le tétrafluoroborate et le trifluorométhylsulfonate ont une solubilité à l'eau qui change jusqu'à la non-miscibilité selon la longueur des chaînes alkyls du cation.

Une collection utile de données de solubilité pour les liquides ioniques dans l'eau a été préparée par Ranke et col [33]. Des données représentatives pour la solubilité mutuelle des liquides ioniques avec l'eau et à température ambiante sont récapitulées dans le (Tableau II.2).

Liquide ionique	Solubilité de LI dans l'eau		Solubilité de l'eau dans le LI	
	Fraction molaire	Pourcentage Massique (%)	Fraction molaire	Pourcentage massique (%)
1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide Tetracyanoborate	8,38 x 10 ⁻⁴	1,81 4,2	0,298	1,94 11,7
1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Tricyanomethane Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide Tris(trifluorométhylsulfonyl)méthide	1,21 x 10 ⁻³ 6,22 x 10 ⁻³ 3,07 x 10 ⁻⁴	2,0 0,72 0,11	0,272 0,857 0,257	2,3 1,48 0,53
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	8,17 x 10 ⁻⁴	1,60 0,61		
1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	4,34 x 10 ⁻⁴ 9,58 x 10 ⁻⁵	0,24	0,229 0,208	1,05
1-Octyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Tetrafluoroborate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	1,27 x 10 ⁻⁴ 1,17 x 10 ⁻³ 3,36 x 10 ⁻⁵	0,7 1,8 0,09	0,205 0,63 0,187	1,3 10,8 0,87
1-Méthyl-3-propylpyridinium Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	3,75 x 10 ⁻⁴		0,236	

Tableau II.3: Solubilité du binaire liquide ionique / eau à 25 °C.

II. 5. 3. 2. Solubilité dans les solvants organiques

La plupart des liquides ioniques sont entièrement ou partiellement miscibles avec des solvants organiques polaires (par exemple, méthanol, acétonitrile, tétrahydrofurane, dichlorométhane, acétone, etc.). Des systèmes biphasés sont généralement formés avec des solvants organiques de la basse polarité (par exemple, hexane, toluène, éthers alkylés).

II. 5. 4. Stabilité chimique

La manipulation des liquides ioniques dépend de la stabilité de l'anion vis-à-vis de l'hydrolyse [34]. La pureté des liquides ioniques est très importante pour le déroulement des réactions. Les liquides ioniques ne peuvent être distillés et doivent être synthétisés de manière pure. On ne peut mesurer la constante diélectrique d'un solvant ionique [35].

Les liquides ioniques « stables à l'air et à l'eau » sont beaucoup plus faciles à utiliser et à stocker. Néanmoins, certains de ces liquides ioniques, notamment ceux associés à des anions de types PF_6^- et BF_4^- , s'hydrolysent partiellement pour former de l'acide fluorhydrique (HF), composé très corrosif et toxique [36, 37]. Les liquides ioniques de type imidazolium qui portent un proton en position β (entre les deux azotes) se déprotonent en milieu basique pour donner un carbène instable.

II. 6. Propriétés électrochimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie.

À l'origine, le développement basé sur des chloroaluminates est intimement lié à l'amélioration des propriétés électrochimiques des sels fondus, notamment dans le cadre d'applications pour les batteries [38, 39]. Cependant, il est apparu très rapidement que le principal frein au développement des applications des ILs étaient le manque de données sur les propriétés physicochimiques des ILs, particulièrement la stabilité thermique et la conductivité.

II. 6. 1. Conductivité

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des liquides ioniques, elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique.

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [40]: imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est controversée. Par ailleurs, la conductivité ionique apparaît fortement corrélée à la viscosité [41]. Enfin, la conductivité augmente avec la température et ces variations peuvent suivre une loi d'Arrhenius [42], mais ceci est loin d'être toujours vérifié. Ainsi, selon plusieurs auteurs, [EMIM⁺][BF₄⁻] suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius.

Dans ce dernier cas, la loi de Vogel-Tammam-Fulcher est employée avec succès [43]. La conductivité sera d'autant plus importante que la dissociation entre le cation et l'anion sera plus marquée. Ce sont donc les liquides ioniques possédant les interactions intermoléculaires les plus faibles qui seront les plus conducteurs.

II. 6. 2. Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion [7]. Le tableau cidessous illustre les températures de décompositions de quelques ILs.

II. 6. 3. Stabilité électrochimique:

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3 V et 5,4 V et peuvent atteindre 6 V pour des tétraalkylammonium, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazolium [44].

Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé [45]. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion [46].

On trouvera dans la référence [47] des indications sur les réactions d'électrolyse de [BMIM+][BF₄⁻]. Plus précisément, la limite cathodique est déplacée dans les sens (1) : pyridinium < imidazolium < sulfonium < ammonium.

Cependant, Bonhôte en 1996 ainsi que Mac Farlane et al. en 1998 [48,49] montrent également que cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle dans la famille des imidazolium, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias[50]. Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : [EMIM+][NTf₂⁻] : 4,1 V et [EMMIM+][NTf₂⁻] : 4,7 V. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures < BF₄⁻ < PF₆⁻ < CF₃SO₃⁻ < Tf₂N⁻, mais les différences d'un anion à l'autre peuvent être minimes.

Enfin, notons que l'ordre de stabilité anodique obtenu pour des tétraalkylonium (qui sont essentiellement des composés ioniques plutôt que des liquides ioniques) ne recoupe que partiellement l'ordre précédent [49].

II. 7. Purification et pureté des LI

La pureté des LI est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI. Comme les LI sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères [50]. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires[51]. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [52].

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LI par dosage Karl-Fischer, par spectroscopie infra-rouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [53,54]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique, ou par électrophorèse capillaire [55,56]. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre [57].

II. 8. Toxicité et dangers

Selon la littérature la toxicité des LI est mal connue ; ainsi certaines études ont été entreprises pour évaluer quelques propriétés toxicologiques. Des études systématiques, s'intéressant principalement aux LIs à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment. **Ranke et col** [58]. démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du LI est grande. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. En revanche, aucune tendance n'a pu être dégagée quant à l'influence de la nature du cation : imidazolium, pyridinium, ou ammonium quaternaire, même si les cations non-aromatiques paraissent moins toxiques que les cations aromatiques [59].

II. 9. Les applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse. Plus récemment, de nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés de l'analyse, et plus particulièrement dans les sciences séparatives.

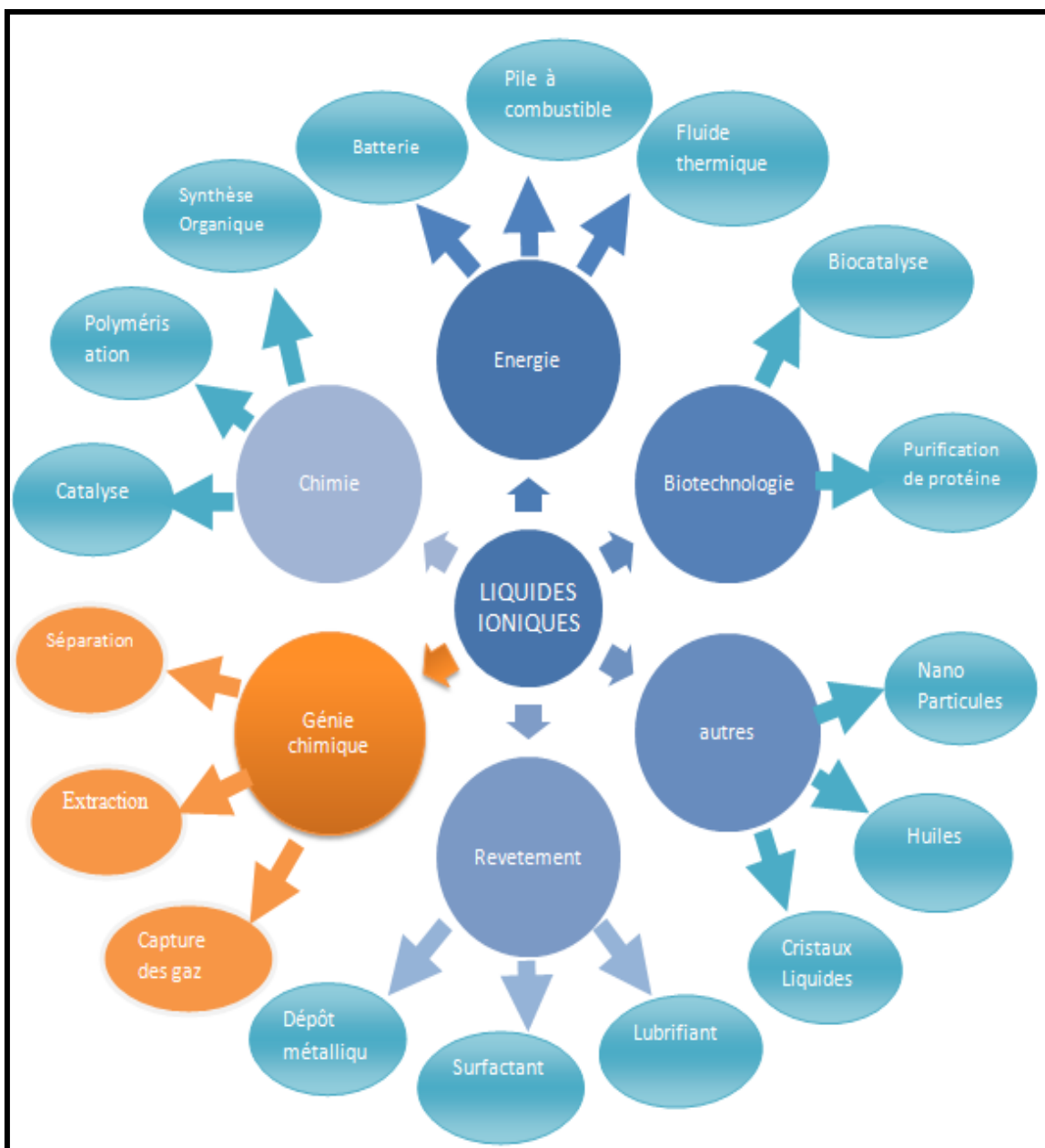


Figure II.4 : diverses applications des liquides ioniques [60].

II. 9. 1. Applications dans le domaine des procédés de séparation

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives.

L'extraction liquide-liquide, l'extraction des produits organiques du soluté, l'extraction en métal à partir de soluté, séparation du gaz et séparations de membrane [61,62], est certainement les domaines dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années.

II. 9. 1. 1. Extraction liquide-liquide

L'évaluation des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques, a porté dans un premier temps sur l'étude de l'extraction de composés inorganiques ioniques. Dai et coll. ont été les premiers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du [BMIM,PF₆] et [BMIM,NTf₂] dans l'extraction du Sr²⁺ avec l'utilisation de l'éther-couronne dicyclohexano-18-6 comme agent extractant [63]. De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion...) [64-65]. Wei et coll. ont réalisé l'extraction des composés Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ dans du [BMIM,PF₆] avec de la dithizone comme agent Chélatant [66]. Mehdi et Coll. [67], ont étudiés la réaction à l'interface entre [C₄min] [hfac] et d'une solution de cobalt. Ils ont observé deux phases et un changement de couleur pour le liquide ionique instantanément après l'addition du complexe de cobalt. (**Figure II.5**).

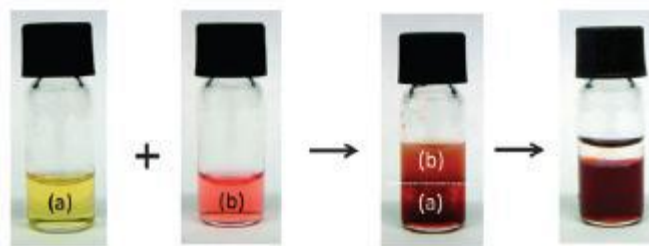


Figure II.5: Réaction avec le [C₄min] [hfac] (a) en contact avec une solution de cobalt (b).

Une structure cristalline a été formée, montrant que l'ion cobalt (II) est octaédrique entouré de trois anions hexafluoroacétylacétonate: (**Figure II.6**).

Des résultats de meilleures qualités ont été trouvés avec l'extraction des métaux lourds par Lethiosalicylate de trioctylméthylammonium (TOMATS) (**Figure II.7**).

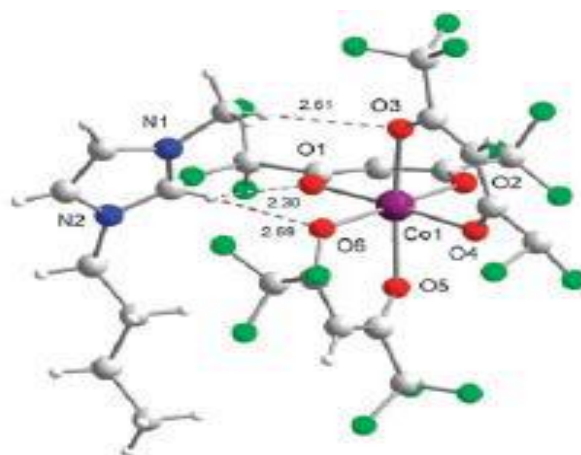


Figure II.6: Structure cristalline de [C₄min] [Co(hfac)₃]

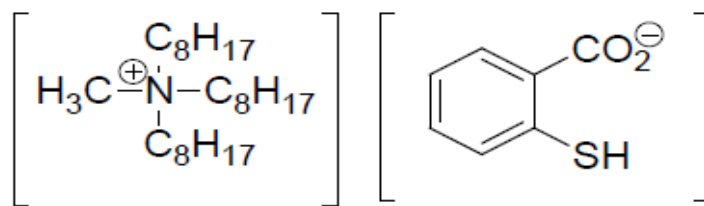


Figure II.7:TOMATS.

La première application est l'extraction du cuivre à partir d'une phase aqueuse de Cu^{2+} Tétramine [68]. Après l'addition de TOMATS, deux phases sont considérées (**Figure (II.8)**): avec formation de deux phases, une sans cuivre et l'autre supérieure contenant du cuivre foncé. Après agitation et séparation des phases, tout le cuivre est extrait dans la phase supérieure (troisième tube de test).

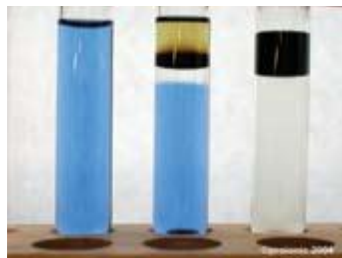


Figure II.8:Extraction du cuivre par TOMATS.

Les liquides ioniques ont aussi été appliqués à de nombreuses extractions de composés organiques comme les dérivés de benzène substitués [69] ou les hydrocarbures polyaromatiques (HAP) [70]. Carda-Broch et coll. ont évalué en détail les propriétés du [BMIM,PF₆] et ont déterminé le coefficient de distribution [BMIM,PF₆]/eau et [BMIM,PF₆]/heptane de quarante composés à différents pH [71]. Une comparaison faite avec le coefficient de partage octanol/eau a montré une meilleure affinité des composés aromatiques basiques (amines aromatiques) pour la phase liquide ionique et une moins bonne affinité des composés acides (dérivés d'acides aromatiques et phénols) pour la phase liquide ionique.

II. 9. 2. Applications en électrochimie

IONMET (New ionic Liquidssolvent Technology to Trans form Metal Finishing. Products and Process) est un réseau composé de 33 entreprises créé en 2005, et dont l'objectif vise à promouvoir les applications des liquides ioniques dans les procédés de revêtement de surfaces par les métaux. Déjà deux projets d'IONMET sont en cours d'expérimentation et bientôt prêts à être transposés à l'échelle industrielle. L'un de ces projets concerne l'électrodéposition d'aluminium sur surface d'acier dans un liquide ionique de type imidazolium. Ce projet, actuellement en cours de développement

permet l'obtention de revêtements d'aluminium adhérents, uniformes et résistants à la corrosion [72]. IONMET veut étendre l'application des liquides ioniques à d'autres procédés de revêtement de surfaces (**Figure II.9**).

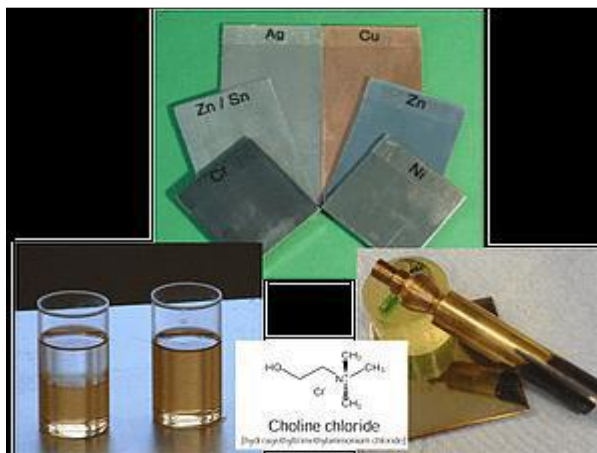


Figure II.9: Electrodeposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET.

De nombreux travaux de recherche décrits dans la littérature traitent l'électrodéposition de nombreux métaux dans les liquides ioniques y compris l'électrodéposition des métaux réactifs comme l'aluminium, le tantale, le silicium, le sélénium, le lithium etc [73,74].

II. 9. 3. Liquides ioniques en synthèse organique

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [75,76].

D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la regioselectivité par rapport aux solvants organiques. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques (aspect environnemental).

II. 10. Conclusion

Le grand manque de connaissances accumulées sur les propriétés de ces nouveaux composés, laisse des lacunes sur les avantages de ces derniers par rapport aux solvants organiques traditionnels dont les propriétés peuvent être aussi bien rationalisées.

De fait, de très nombreux travaux sont actuellement en cours, ce qui est avéré par le nombre croissant de publications les concernant paraissant dans les revues scientifiques.

Cette étude bibliographique a souligné les avantages des liquides ioniques(un point de fusion variable en fonction des ions choisis, une viscosité modulable [similaire à l'huile d'olive], une grande stabilité thermique, une grande stabilité chimique, une faible pression de vapeur saturante, une solubilité adaptable...), les propriétés physico-chimiques et électrochimiques...

Ces Propriétés ont éveillé un grand intérêt du à leurs applications Potentielles dans des nombreux domaines industriels. Parmi ces applications, les procédés des séparations sont au cœur de l'industrie chimique tel que la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide.

Références bibliographiques

- [1] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 8, p. 2071–2084, 1999.
- [2] S. Mallakpour et M. Dinari, « Ionic liquids as green solvents: progress and prospects », in *Green Solvents II*, Springer, p. 1–32, 2012.
- [3] R. D. Rogers et K. R. Seddon, « Ionic liquids IIIA: fundamentals, progress, challenges, and opportunities », in *ACS Symposium Series*, vol. 901, p. 134–149, 2005.
- [4] X. Han et D. W. Armstrong, « Ionic liquids in separations », *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, n° 11, p. 1079–1086, 2007.
- [5] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, et B. Jastorff, « Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids », *Chemical Reviews*, vol. 107, n° 6, p. 2183–2206, 2007.
- [6] S. Chowdhury, R. S. Mohan, et J. L. Scott, « Reactivity of ionic liquids », *Tetrahedron*, vol. 63, n° 11, p. 2363–2389, 2007.
- [7] Revelli, Anne-Laure, « Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement ». Diss. *Institut National Polytechnique de Lorraine*, 2010.
- [8] P. Dunod. (2010), « Liquide Ioniques ». <http://www.perso.univrennes1.fr/mathieu.Pucheault/-PDF/Publis/2010-Pucheault>. - Recherche Google ». [En ligne]. [Consulté le: 20-juin-2019].
- [9] E. Billy, « Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte », PhD Thesis, Grenoble, 2012.
- [10] S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li, X. Zhang, et S. Li, *Ionic liquids: physicochemical properties*. Elsevier, 2009.
- [11] P. I. Walden, « Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze », *Известия Российской академии наук. Серия математическая*, vol. 8, n° 6, p. 405–422, 1914.
- [12] J. S. Wilkes, « A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents », *Green Chemistry*, vol. 4, n° 2, p. 73–80, 2002.
- [13] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, et R. A. Osteryoung, « Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 97, n° 11, p. 3264–3265, 1975.
- [14] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, et C. L. Hussey, « Dialkylimidazolium

- chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis », *Inorganic Chemistry*, vol. 21, n° 3, p. 1263–1264, 1982.
- [15] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 13, p. 965–967, 1992.
- [16] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 1168–1178, 1996.
- [17] D. R. Macfarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, et M. Forsyth, « Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n° 20, p. 4164–4170, 1999.
- [18] M. S. A. T. BENDIAB, « LES LIQUIDES IONIQUES & LE D2EHPA/TBP DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Zn (II), Cd (II) & Hg (II) », PhD Thesis, Université de Tlemcen, 2014.
- [19] J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. He, Q. Ren, et M. Guo, « Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid », *Biomacromolecules*, vol. 5, n° 2, p. 266–268, 2004.
- [20] J. Liu, G. Jiang, et J. Åke Jönsson, « Application of ionic liquids in analytical chemistry », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, n° 1, p. 20–27, 2005.
- [21] S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids », *ChemPhysChem*, vol. 3, n° 2, p. 161–166, 2002.
- [22] F. Endres et S. Z. El Abedin, « Air and water stable ionic liquids in physical chemistry », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, n° 18, p. 2101–2116, 2006.
- [23] C. Chiappe et D. Pieraccini, « Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity », *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 275–297, 2005.
- [24] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, et C. A. Afonso, « Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids », *Chemistry—A European Journal*, vol. 8, n° 16, p. 3671–3677, 2002.
- [25] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, et R. D. Rogers, « Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation », *Green chemistry*, vol. 3, n° 4, p. 156–164, 2001.
- [26] C. A. Angell, N. Byrne, et J.-P. Belieres, « Parallel developments in aprotic and protic

- ionic liquids: Physical chemistry and applications », *Accounts of chemical research*, vol. 40, n° 11, p. 1228–1236, 2007.
- [27] « Chengshuai Lin a,b,c, Fnabi Lib,*, Xiaomin Li a,b,c, oan zhang a, yaouk kurng a ,The effet of iron oxides and oxalate on the photodegradation of mercaptboenzothiazole - Recherche Google ». [En ligne]. [Consulté le: 06-juill-2019].
- [28] « Minna. K, Manu .L, Jussi .V, Preparation and characterization of new low melting ammonium-based ionic liquids with ether functionality. *Journal of Molecular Structure* 922 (2009) 64–76 - Recherche Google ». [En ligne]. [Consulté le: 06-juill-2019].
- [29] R. E. Del Sesto *et al.*, « Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 491, n° 1-2, p. 118–120, 2009.
- [30] C. F. Poole et S. K. Poole, « Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids », *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, n° 16, p. 2268–2286, 2010.
- [31] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 23, p. 5192–5200, 2001.
- [32] K. R. Seddon, A. Stark, et M.-J. Torres, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », *Pure and applied chemistry*, vol. 72, n° 12, p. 2275–2287, 2000.
- [33] J. Ranke, A. Othman, P. Fan, et A. Müller, « Explaining ionic liquid water solubility in terms of cation and anion hydrophobicity », *International journal of molecular sciences*, vol. 10, n° 3, p. 1271–1289, 2009.
- [34] R. Fortunato, C. A. Afonso, M. A. M. Reis, et J. G. Crespo, « Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms », *Journal of Membrane Science*, vol. 242, n° 1-2, p. 197–209, 2004.
- [35] V. Strehmel, R. Lungwitz, H. Rexhausen, et S. Spange, « Relationship between hyperfine coupling constants of spin probes and empirical polarity parameters of some ionic liquids », *New Journal of Chemistry*, vol. 34, n° 10, p. 2125–2131, 2010.
- [36] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, « A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1, 3-dialkylimidazolium salts ». *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, n° 23-24, p. 2698-2700, 1996.
- [37] C. Villagrán, M. Deetlefs, W. R. Pitner, C. Hardacre, « Quantification of Halide in Ionic Liquids Using Ion Chromatography ». *Analytical Chem*, vol.76, n° 7, p. 2118-2123, 2004.
- [38] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, "Ionic liquids are not always green:

- hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate." *Green Chemistry*, vol. 5, n° 4, p. 361-363, 2003.
- [39] C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, n° 18, p. 5264-5265.
- [40] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, vol. 5, n° 61, p. 1015-1060, 2005.
- [41] H. Boumediene, « Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium: Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique », PhD Thesis, 2012.
- [42] Krause, C., Sangoro, J.R., Iacob, C., Kremer, F, « Charge transport and dipolar relaxations in imidazolium-based ionic liquids ». *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, n° 1, p. 382-386, 2009.
- [43] J. G. Huddleston, A. E. Visser, V. M. Reichert, H, « Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, vol. 3, n° 4, p. 156-164, 2001.
- [44] C. Chiappe, D. Pieraccini, J, « Daniela. Kinetic study of the addition of trihalides to unsaturated compounds in ionic liquids. Evidence of a remarkable solvent effect in the reaction of ICl_2 ». *The Journal of organic chemistry*, vol. 69, n° 18, p. 6059-6064, 2004.
- [45] P. C. Trulove, H. C. DeLong, R. A. Mantz, (Eds), *Electrochem. Soc. Proceedings (Molten Salts XIII)*, 973, 2002.
- [46] 141 H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, *Chem. Lett*, 922, 2000.
- [47] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. DeLong, D. Haworth, « The properties of ionic liquids ». *Chem. Commun*, p. 299-300, 1994.
- [48] J.J. Golding, D.R. MacFarlane, L. Spiccia, M, « Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts». *Chemical communications*, no 15, p. 1593-1594, 1998.
- [49] P. Bonhôte, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts ». *Inorganic chem*, vol. 35, no 5, p. 1168-1178, 1996.
- [50] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, et al. « The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* », vol. 439, n° 7078, p. 831, 2006.
- [51] P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mrozik, et B. Buszewski, « Usefulness of π ... π aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 385, n° 8, p. 1483–1491, 2006.

- [52] H. Olivier-Bourbigou, C. Vallee, In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley- VCH: Weinheim, 413-431, (2005).
- [53] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 23, p. 5192–5200, 2001.
- [54] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, et P. Neta, « Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 377, n° 1, p. 159–164, 2003.
- [55] I. Billard *et al.*, « Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate », *Inorganic chemistry*, vol. 42, n° 5, p. 1726–1733, 2003.
- [56] D. Berthier *et al.*, « Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids », *Analyst*, vol. 129, n° 12, p. 1257–1261, 2004.
- [57] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, et R. Wareing, « A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors », *Green Chemistry*, vol. 3, n° 1, p. 33–36, 2001.
- [58] J. Ranke *et al.*, « Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays », *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 58, n° 3, p. 396–404, 2004.
- [59] S. Stolte *et al.*, « Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 9, n° 11, p. 1170–1179, 2007.
- [60] Toubakh Meriem, « Etude de l'utilisation des liquides ioniques comme éco-solvants pour la récupération des composés organiques à l'échelle industrielle », *UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA*, p 9, 2012.
- [61] J. Liu., G. Jiang. J. AAKEJönsson. Application of ionic liquids in analytical chemistry , *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, n° 1, p. 20–27, 2005.
- [62] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, et G.-T. Wei, *Ionic liquids in analytical chemistry*. ACS Publications, vol. 78, n° 9, p. 2892–2902, 2006.
- [63] S. Dai, Y. H. Ju, et C. E. Barnes, « Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids », *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n° 8, p. 1201–1202, 1999.
- [64] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, et R. D. Rogers, « Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown

- ethers in room-temperature ionic liquids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 10, p. 3596–3604, 2000.
- [65] D. Villemin et M. A. Didi, « Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium (A Review) », *Oriental Journal of chemistry*, vol. 29, n° 4, p. 1267–1284, 2014.
- [66] G.-T. Wei, Z. Yang, et C.-J. Chen, « Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions », *Analytica Chimica Acta*, vol. 488, n° 2, p. 183–192, 2003.
- [67] H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, et P. Nockemann, « Hydrophobic ionic liquids with strongly coordinating anions », *Chemical Communications*, vol. 46, n° 2, p. 234–236, 2010.
- [68] ChemFiles 2006–2008, « Ionic Liquids », *Sigma-Aldrich*, vol 6, number 9, 2006.
- [69] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, et R. D. Rogers, « Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction », *Chemical Communications*, n° 16, p. 1765–1766, 1998.
- [70] J. Liu, Y. Chi, J. Peng, G. Jiang, et J. Åke Jönsson, « Ionic liquids/water distribution ratios of some polycyclic aromatic hydrocarbons », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 49, n° 5, p. 1422–1424, 2004.
- [71] S. Carda–Broch, A. Berthod, et D. W. Armstrong, « Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 375, n° 2, p. 191–199, 2003.
- [72] A. P. Abbott, K. S. Ryder, et U. König, « Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids », *Transactions of the IMF*, vol. 86, n° 4, p. 196–204, 2008.
- [73] S. Legeai *et al.*, « Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition », *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n° 11, p. 1661–1664, 2008.
- [74] S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, et F. Endres, « Electrodeposition of nano- and microcrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids », *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, vol. 7, n° 7, p. 1535–1543, 2006.
- [75] X. Hu *et al.*, « Active species formed in a Fenton-like system in the medium of triethylammonium acetate ionic liquid for hydroxylation of benzene to phenol », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 342, p. 41–49, 2011.
- [76] H. Olivier-Bourbigou et L. Magna, « Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182, p. 419–437, 2002.

Chapitre III

Techniques Expérimentales

Techniques expérimentales

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques et appareils expérimentaux que nous avons utilisés dans notre étude pour le traitement du minerai de fer.

Le traitement du minerai de fer consiste à neutraliser les impuretés telles que la silice et l'aluminium, le soufre et le phosphore etc. et à s'approcher de l'oxyde de fer pur.

III.2. Définition des échantillons et réactifs

III.2.1. Le minerai de fer brut

Le minerai de fer étudié nous a été fourni par la fonderie de Tiaret. C'est une poudre de couleur rougeâtre qui contient principalement de l'hématite.

III.2.2. Les échantillons et réactifs

Les réactifs utilisés sont des produits commerciaux purs et sont consignés dans le tableau suivant :



Echantillons et réactif	Caractéristiques	Fabricant
Oxyde de fer III (Fe₂O₃) 	M=159.69g/mol Poudre, <5µm, ≥99%	Sigma-Aldrich
Eau distillée (H₂O)	M=18g/mol	
Acide sulfurique (H₂SO₄)	M=98.08g/mol densité : 1.84g/ml	Aldrich
Acide chlorhydrique (HCl)	M=36.46g/mol à 38%	
Acetonitrile (C₂H₃N)	M=41.05g/mol ; ≥99.9% point d'ébullition : 81.8°C point de fusion : -45.7°C densité(20°C) : 0.79g/cm ³	Lab-honeywell, France
LI (C₆H₁₃N₂O₅P) 	M _{LI} =224.15g/mol	laboratoire synthèse et catalyse

Tableau III.1 : Les échantillons et les réactifs utilisés pour traités le minerai de fer.

Le liquide ionique utilisé a été synthétisé au laboratoire synthèse et catalyse. Ce liquide ionique est soluble dans l'eau distillée mais n'est pas soluble dans l'acétonitrile.

III.2.3. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-(2-hydroxyéthyl)-1 méthylimidazol-3 ium

La synthèse du liquide ionique utilisé a été effectuée au laboratoire synthèse et catalyse par l'équipe de M. Debdab dans le cadre d'un autre travail de master.

a) Réaction de quaternisation d'amine :

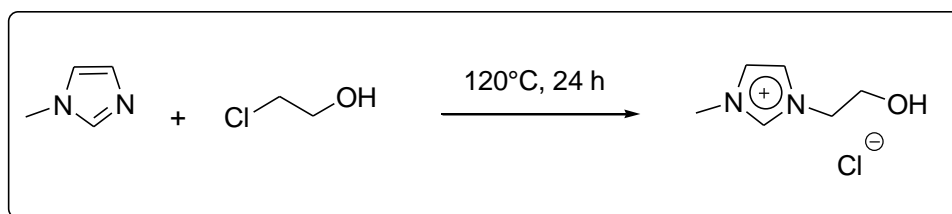


Figure III.1 : Réaction de quaternisation d'amine [1].

Un mélange équimolaire de 2-chloroéthanol (0.0252 mol, 1,7 ml) et de 1-méthylimidazole (0.0252 mol, 2 ml) est porté à 120°C (milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique. Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (cristallin à température ambiante) est finement broyé, lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 80 ml) puis filtré sur verre fritté de porosité N°4. Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant [1].

b) Réaction de métathèse anionique :

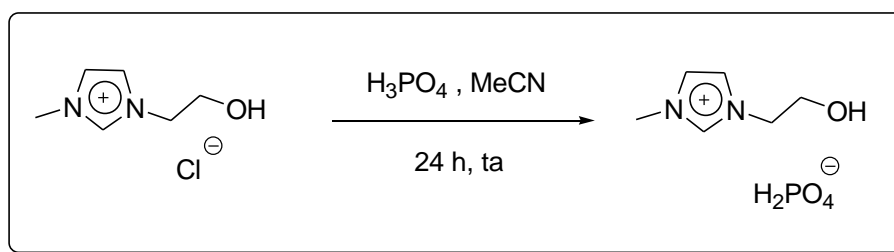


Figure III.2 : Réaction de métathèse anionique [1].

Un mélange de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (5 g, 0.0252 mol) et de l'acide ortho_ phosphorique (08 ml, 0.062 mol) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 24 heures à température ambiante et à l'abri de l'air. Le brut est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite, puis le résidu d'évaporation est séché sous pression réduite pendant 3 heures à 25°C puis stocké sous atmosphère inerte [1].

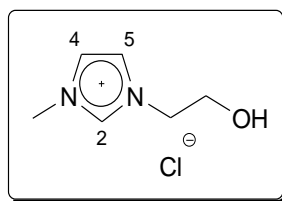


Figure III.3 : Chlorure de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazol-3-ium [1].

Rdt (%): 98

Aspect physique : Solide beige

Tf (°C): 57-59

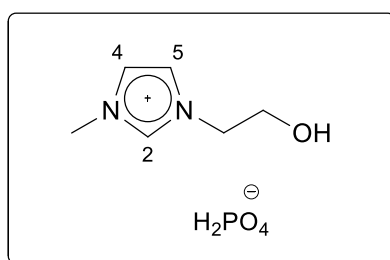


Figure III.4 : Dihydrogénophosphate de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazol-3-ium [1].

Rdt (%): 98.

Aspect physique : Liquide jaune [1].

III.3. Traitements Physico-chimiques

Le matériau brut a subi plusieurs traitements physico-chimiques afin de le rendre exploitable et de pouvoir l'analyser et le caractériser.

III.3.1. Broyage

Le broyage est nécessaire pour la libération des minerais à faible teneur, de sorte que la teneur en fer peut être améliorée par l'élimination de la gangue. Cela nécessite un broyage d'une taille telle que l'épaisseur de l'objet à broyer les minéraux de fer et la gangue sont présents sous forme de grains séparés. Nos échantillons ont été finement broyés dans un mortier en verre (voir figure III.5) puis tamisé à l'aide d'un tamis (0,25 mm).

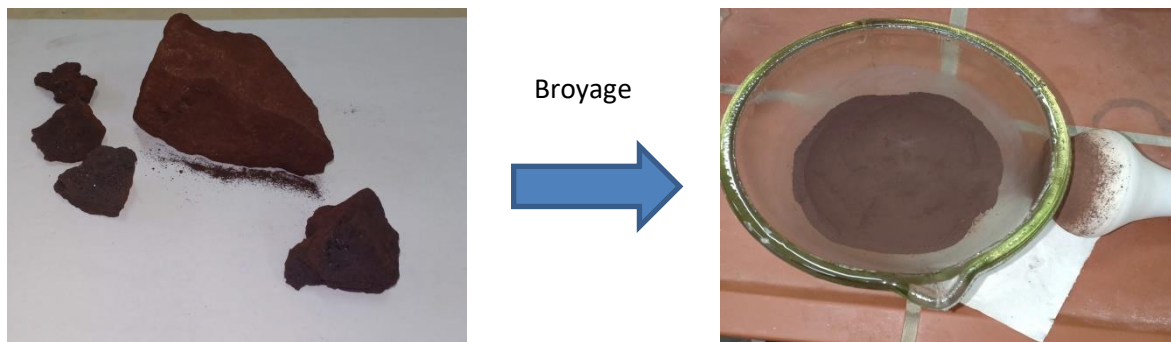


Figure III.5 : broyage du minerai de fer

III.3.2. Agitation

L'agitateur permet d'agiter une solution en utilisant la force magnétique ou des oscillations mécaniques.

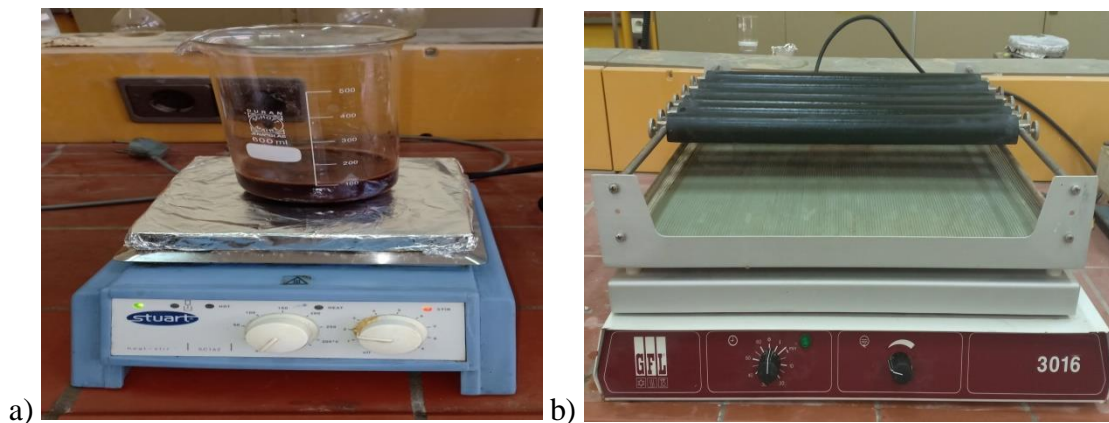


Figure III.6 : a) Agitation magnétique d'une solution (réactif + minerai de fer), b) Table d'agitation

Il est constitué d'un aimant mis en rotation par un moteur à vitesse variable dans le but d'assurer l'homogénéisation d'un milieu (**Figure III.6.a**). Il existe différents types d'agitateur en fonction du milieu, de la configuration de l'unité et de l'effet désiré.

III.3.3. Flottation

La flottation est une technique efficace qui a été largement utilisée pour la séparation et l'élimination des phases gangue dans les minerais d'oxyde de fer.

Il y a deux types de flottation normale où l'oxyde de fer est éliminé des impuretés ou inversé lorsqu'un type d'impuretés est éliminé de l'oxyde de fer.

Il est préférable de flotter immédiatement après le broyage dans des solutions de pH différent pour chaque impureté.

Les impuretés qui sont éliminées ou minimisées par flottation sont les suivantes:

- * Silice plus étroitement associée au minerai de fer, quartz.
- * Le phosphore est considéré comme un défaut pour la minerai car il le rend fragile.
- * Le soufre est rejeté par séparation magnétique.

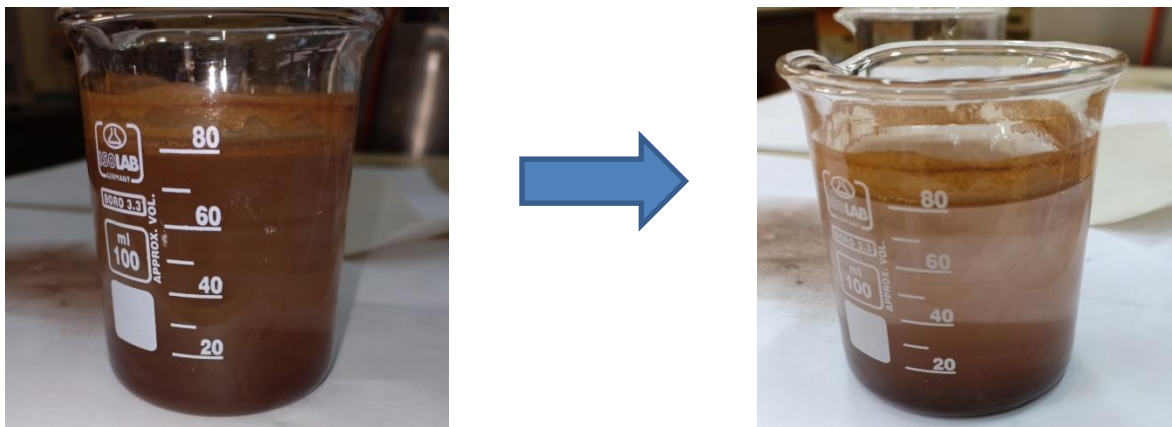


Figure III.7 : Processus de sédimentation d'un minerai de fer dans de l'eau distillée

Dans la **Figure III.7**, nous avons agités une masse de minerai de fer $m= 5g$ dans un volume d'eau distillée $V=80ml$ pendant 15 min, puis nous avons déposé pendant 20 min, puis éliminé l'eau et séché pendant 1h à température $T=100^{\circ}C$. L'échantillon a été analysé par DRX et comparé au minerai brute

III.3.4.Ultrason

Les sons sont classés en quatre catégories, selon leur fréquence: Infrasons 0-20 Hertz Sons audibles 20 Hz-20 kHz ; Ultrasons 20 kHz-1 GHz ; Hypersons $>1GHz$

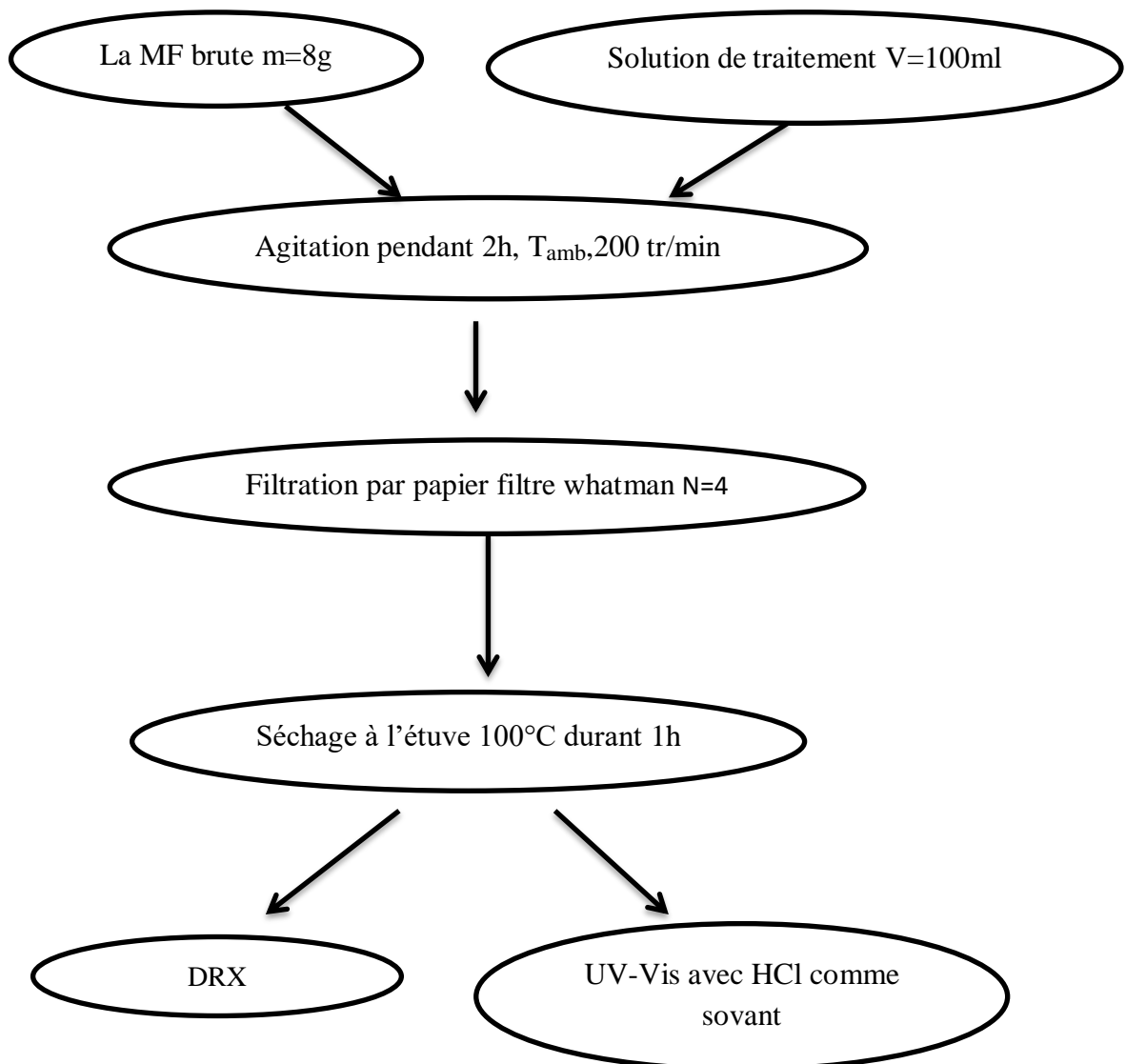
Un ultrason est une onde mécanique, de même nature que les ondes sonores, mais dont la gamme de fréquence se situe entre 16 000 et 10 000 000 Hertz. Cette gamme est trop élevée pour que l'oreille humaine puisse la percevoir [2]. Les sons perçus par l'oreille humaine se situent entre 16 et 20.000 hertz [3].



Figure III.8 : Appareil nettoyeur ultrasonique avec panier chauffant.

Le nettoyage à ultrasons ou ultrasonique (**Figure III.8**) est une procédure accélérée de nettoyage de pièces ou de dissolution de produits par l'effet mécanique d'ondes ultrasonores, il s'effectue par immersion de la pièce à nettoyer dans un bain. De l'eau ou un autre solvant (pour dégraisser), auxquels s'ajoutent éventuellement des produits détergents remplissent la cuve. Ce liquide transmet les ultrasons, en même temps qu'il effectue le nettoyage. Sur les parois (internes ou externes) ou au fond de la cuve, un transducteur reçoit de l'énergie électrique à fréquence ultrasonique par l'oscillation des transducteurs piézoélectriques. Le transducteur génère des phases successives de compression et de décompression. Ces phases sont des ondes ultrasonores, qui génèrent dans ce liquide une grande quantité de bulles microscopiques par le phénomène de cavitation. L'implosion de ces bulles, pendant la phase de compression, provoque des turbulences au niveau de la pièce à nettoyer ou du produit à dissoudre. Ces turbulences détachent et éloignent les impuretés de la pièce ou accélèrent la dissolution [3].

III.4. Le protocole expérimental

**Figure III.9:** Protocole de traitement du minerai de fer brut

III.5. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons analysé l'oxyde de fer par diffraction rayons X afin de l'exploiter comme référence et le comparer aux échantillons traités. Tous les échantillons de minerai de fer étudiés ont été analysés par DRX à toutes les étapes de traitement grâce à un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 (Figure III.10).



Figure III.10 : Diffractomètre DRX : appareil rigaku MiniFlex 600

III.5.1. Principes de la diffraction des rayons X sur poudre

Les rayonnements X sont des rayonnements électromagnétiques (Figure III.11) de très courte longueur d'onde et donc très pénétrants.

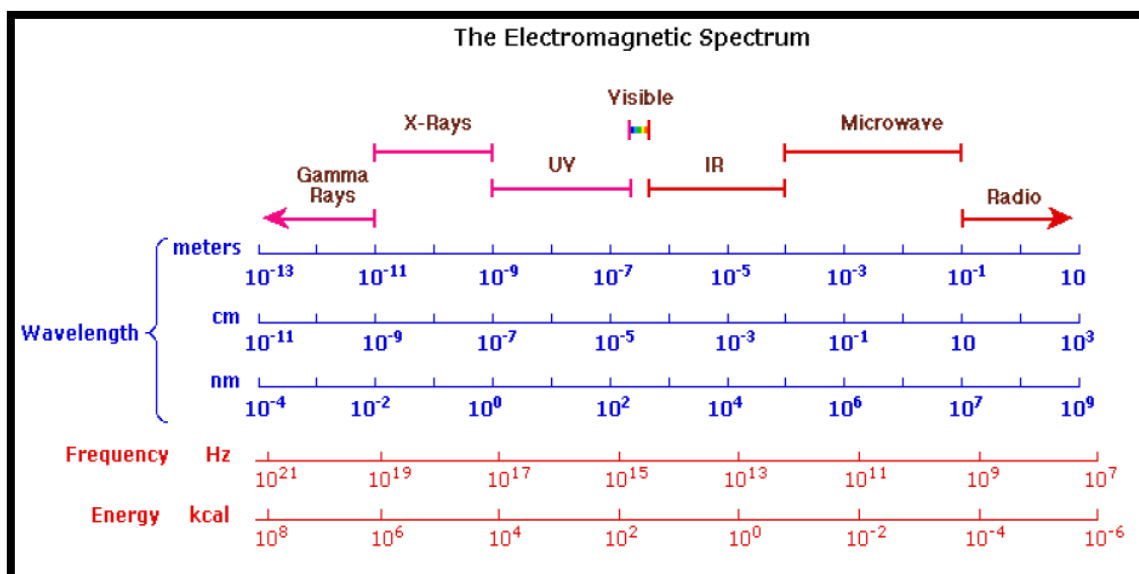


Figure III.11: Le spectre électromagnétique.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (XRD) utilise un faisceau monochromatique de rayons X pour irradier un échantillon avec la source de rayons X et le détecteur faisant des angles variables avec normalement un échantillon plat. Les rayons X diffractés des plans cristallins dans les phases pulvérulentes qui seront mesurées par un détecteur apparaîtront comme des pics d'intensité variable à des angles de diffraction spécifiques. Chaque phase ou minéral aura un modèle de diffraction unique qui est fonction de sa structure cristalline, de sa taille de cristallite et de sa tension de réseau, le cas échéant [4].

Lorsque les atomes ou molécules possèdent une organisation dans l'espace, si la condition de Bragg est satisfaite, la diffusion à un angle égal à l'angle d'incidence s'effectue sous forme d'interférences constructives, donc avec une intensité beaucoup plus importante. Pour que la condition de Bragg soit remplie, il faut que la différence entre les chemins optiques parcourus par deux ondes réfléchies par des atomes ou molécules situés sur des plans parallèles et équidistants (distance entre plan réticulaire d), soit égale à un nombre entier (n) de fois la longueur d'onde du rayonnement (Loi de Bragg) [5].

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X (en Å),

d : distance de deux plans réticulaires(en Å),

θ : angle d'incidence des rayons X (en degré).

n : est un nombre entier représentant l'ordre de la réflexion.

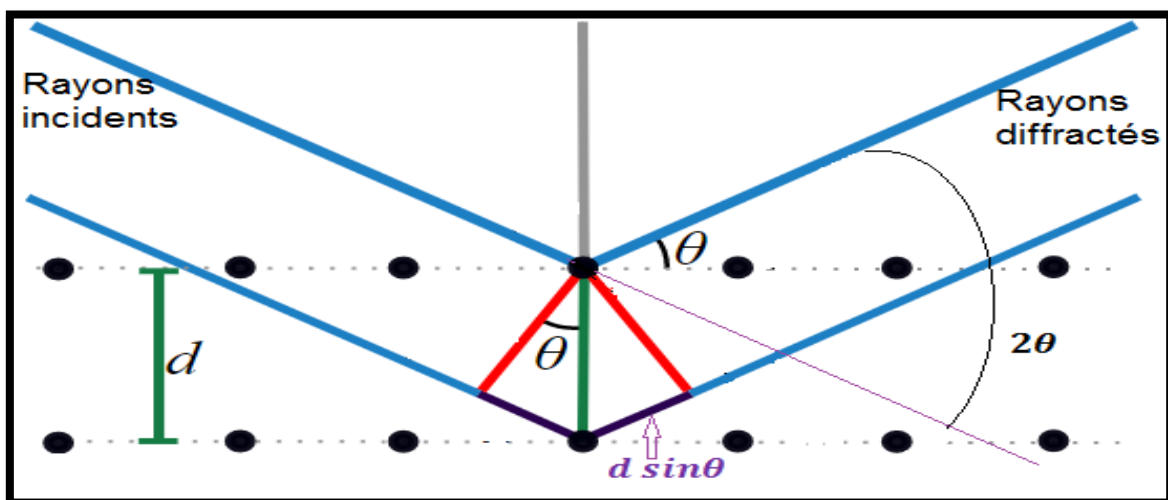


Figure III.12 : Principe de la diffraction de rayons X selon la loi de Bragg.

III.6. Spectroscopie UV/VIS

Interactions entre les rayonnements électromagnétiques et les électrons des orbitales moléculaires, et plus spécifiquement les électrons π et les paires libres.

Longueur d'onde : Lointain UV 10 - 200nm ; Proche UV 200 - 400nm ; Visible 400 - 800nm.

L'absorption d'énergie est quantifiée : passage des électrons d'orbitales de l'état fondamental vers des orbitales d'un état excité d'énergie supérieur (transitions entre niveaux électroniques).

Il y a transition si $\Delta E = E_2 - E_1$

$$h\nu = hc/\lambda$$

Un photon a été absorbé de longueur d'onde :

$$\lambda_{12} = hc / \Delta E$$

L'électron passe du niveau E_1 au niveau E_2

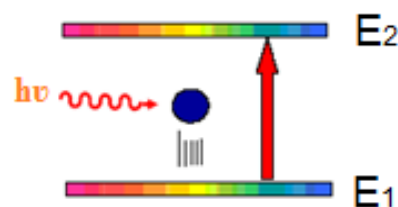


Figure III.13 : Absorption

L'absorbance UV-vis, dans certaines conditions, est fonction de la concentration suivant la loi de Beer-Lambert : $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon * l * C$

Transmission : $T = I/I_0$

ε : le coefficient d'extinction à une longueur d'onde donnée, pour une famille de composés donnée.

l : le trajet optique.

C : la concentration de la solution étudiée [6]

III.6.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

Dans un spectrophotomètre (**Figure III.14**), la solution contenant une espèce colorée est éclairée par un faisceau considéré comme monochromatique de longueur d'onde λ choisie. Dans notre cas nous avons choisi une longueur d'onde $\lambda_{\max}=201\text{nm}$ pour analyser l'oxyde de fer présent dans nos échantillons.

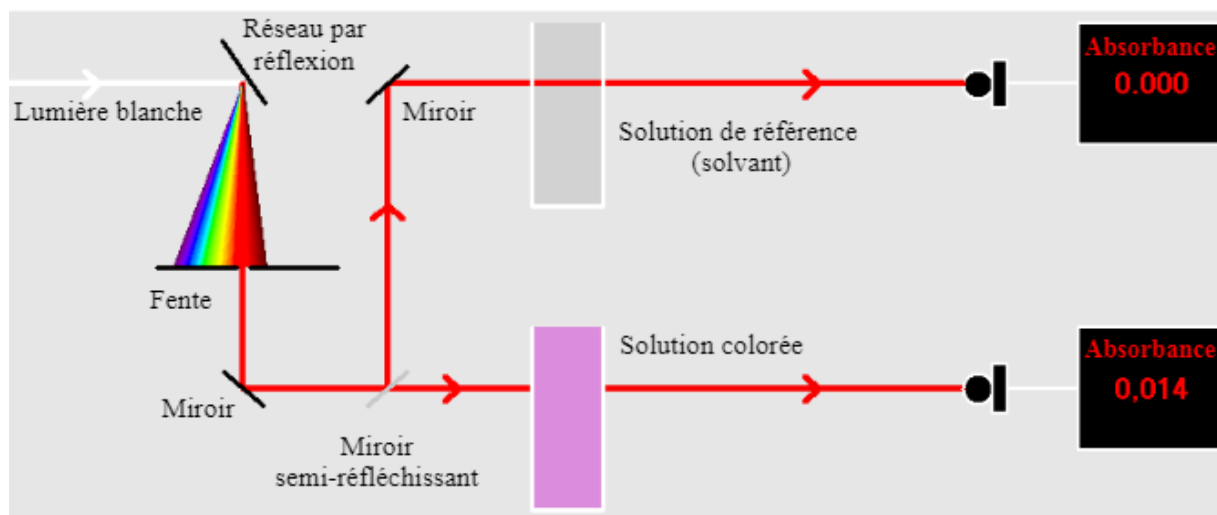


Figure III.14 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Visible [7]

Pour chaque longueur d'onde choisie, l'appareil mesure une grandeur appelée Absorbance à partir de la comparaison de l'intensité lumineuse mesurée dans le cas d'un échantillon colorée et de l'intensité lumineuse mesurée pour un échantillon de référence (le solvant en général). L'absorbance est un nombre sans unité [7]. L'appareil utilisé dans notre travail est un Spectrophotomètre SHIMADZU UV-1650 PC UV-Vis (voir **Figure III.15**).



Figure III.15 : UV-Vis Spectrophotomètre SHIMADZU UV-1650 PC.

Une solution 0,02 M d'oxyde de fer est préparée afin d'étalonner les mesures de concentration de cet oxyde dans nos échantillons.

La masse requise d'oxyde de fer pour 20 ml d'eau est obtenue à partir de la formule suivante:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \Leftrightarrow m = C * M * V$$

Où C est la molarité, M la masse molaire et V le volume.

$$m = 0,02 * 159,69 * 20 * 10^{-3} = 0,0639g$$

Plusieurs concentrations de la solution sont obtenues par dilutions successives (0,01M, 0,0067M, 0,005M et 0,004M). Ces solutions sont à chaque fois analysées par UV-Vis, où nous enregistrons leurs absorptions. Nous obtenons ainsi les coordonnées de cinq points qui nous permettent de tracer la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en oxyde de fer.

Nous utilisons cette courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration de l'oxyde de fer dans le minerai traité qui aurait subi des mesures d'absorption UV/VIS.

Références bibliographiques

- [1] MAZOUZ El-hadj et BERKANE Zineb (2016). Etude et préphase de réalisation d'un biocapteur à base de glucose oxydase et liquides ioniques. Master de Chimie, Université IBN KHALDOUN Tiaret.
- [2] Futura, « Ultrason », *Futura*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-ultrason-14915/>. [Consulté le: 13-juin-2019].
- [3] « Soigner grâce aux ultrasons », *Allo docteurs*, 01-févr-2016. [En ligne]. Disponible sur: https://www.allodocteurs.fr/se-soigner/examens-medicaux/echographie/soigner-grace-aux-ultrasons_18517.html. [Consulté le: 17-juin-2019].
- [4] Lu, L. (Ed.). (2015). Iron ore: Mineralogy, processing and environmental sustainability. Elsevier.
- [5] DJILALI Ahmed et KADOUM Benaouda. (2016). Étude vibrationnelle des liquides ioniques par spectroscopie RAMAN et FTIR/ATR. Master de Chimie, Université IBN KHALDOUN Tiaret.
- [6] « Spectroscopie UV-visible ». [En ligne]. Disponible sur: <https://webcache.googleusercontent.com/search>. [Consulté le: 17-juin-2019].
- [7] docplayer.fr/16068134-Tp-1-spectrophotometrie-uv-visible-correction.html

Chapitre IV

Résultats

et

Discussions

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Dans la 1ère partie: Nous présentons les résultats obtenus par la diffraction des RX, qui donnent des diffractogrammes qui représentent l'oxyde de fer pur et les impuretés présentes dans le minerai de fer.

Dans la 2ème partie: Nous présentons les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption UV-Vis, Ce qui est utile pour déterminer la concentration massique d'oxyde de fer pur dans les échantillons du minerai de fer traités.

IV.2. Les résultats du DRX

IV.2.1. Oxyde de fer pur

L'oxyde de fer pur est fourni par SIGMA-ALDRICH , il est pur à plus de 99%. C'est une poudre rouge dont le diamètre des grains ne dépasse pas 5 μm . Les mesures de DRX avec une longueur de d'onde $\text{Cu-}\alpha\lambda = 1,54059\text{\AA}$ ont permis d'obtenir le diffractogramme suivant :

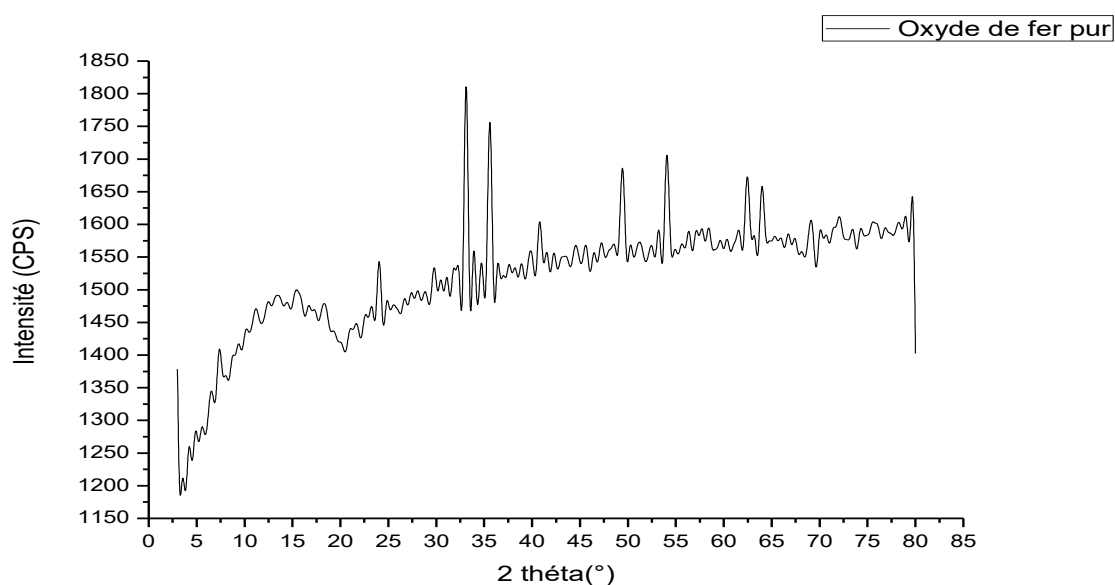


Figure IV.1 : La DRX sur poudre d'oxyde de fer.

Les positions des pics principaux et leur indexations sont donnés dans la figure IV.2 et le tableau IV.1. L'indexation a été faite en identifiant les pics de l'hématite en les comparant à une fiche de référence fournie par la base de données COD (Cristallography Open Database).

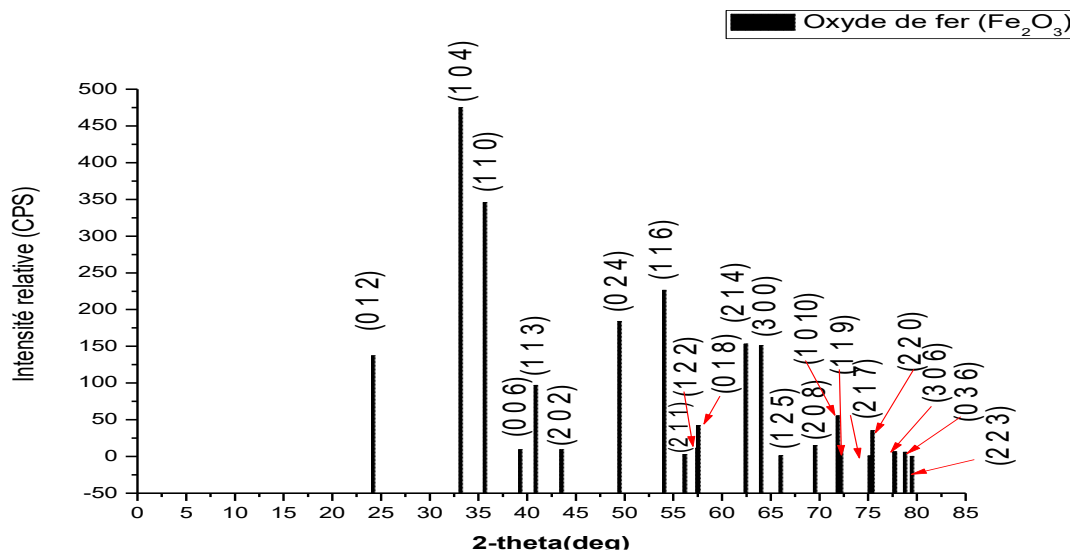


Figure IV.2 : les positions des pics d'oxyde de fer pur.

2 théta(°)	Intensités (CPS)	distance d (Å)	(h k l)	Phase
24,12	137,26	3,68	(0 1 2)	Fe ₂ O ₃
33,11	474,89	2,70	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
35,60	345,79	2,51	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
39,21	9,34	2,29	(0 0 6)	Fe ₂ O ₃
40,82	97,04	2,20	(1 1 3)	Fe ₂ O ₃
43,47	9,14	2,07	(2 0 2)	Fe ₂ O ₃
49,41	183,93	1,84	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
54,00	226,42	1,69	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
56,12	2,75	1,63	(2 1 1)	Fe ₂ O ₃
57,40	11,44	1,60	(1 2 2)	Fe ₂ O ₃
57,50	42,39	1,60	(0 1 8)	Fe ₂ O ₃
62,38	153,33	1,48	(2 1 4)	Fe ₂ O ₃
63,95	151,07	1,45	(3 0 0)	Fe ₂ O ₃
65,97	1,41	1,41	(1 2 5)	Fe ₂ O ₃
69,50	15,22	1,35	(2 0 8)	Fe ₂ O ₃
71,82	55,33	1,31	(1 0 10)	Fe ₂ O ₃
72,17	10,11	1,30	(1 1 9)	Fe ₂ O ₃
75,10	0,84	1,26	(2 1 7)	Fe ₂ O ₃
75,40	35,14	1,25	(2 2 0)	Fe ₂ O ₃
77,65	6,32	1,22	(3 0 6)	Fe ₂ O ₃
78,71	5,94	1,21	(0 3 6)	Fe ₂ O ₃
79,43	0,33	1,20	(2 2 3)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.1: Les positions des pics de l'oxyde de fer pur

L'échantillon étudié étant très pur avec une pureté qui dépasse les 99%, aucune autre phase n'a été identifiée.

Cet échantillon servira de référence pour la suite de l'étude.

IV.2.2. Le minerai de fer brut

Le minerai de fer brut nous a été fourni par la fonderie de Tiaret. Il sert comme additif dans la fabrication de certains aciers faiblement alliés pour son rôle catalyseur.

Les résultats de mesure de diffraction des rayons X sont présentés dans le **tableau IV.2**. La **figure IV.3** illustre le diffractogramme du minerai de fer brut.

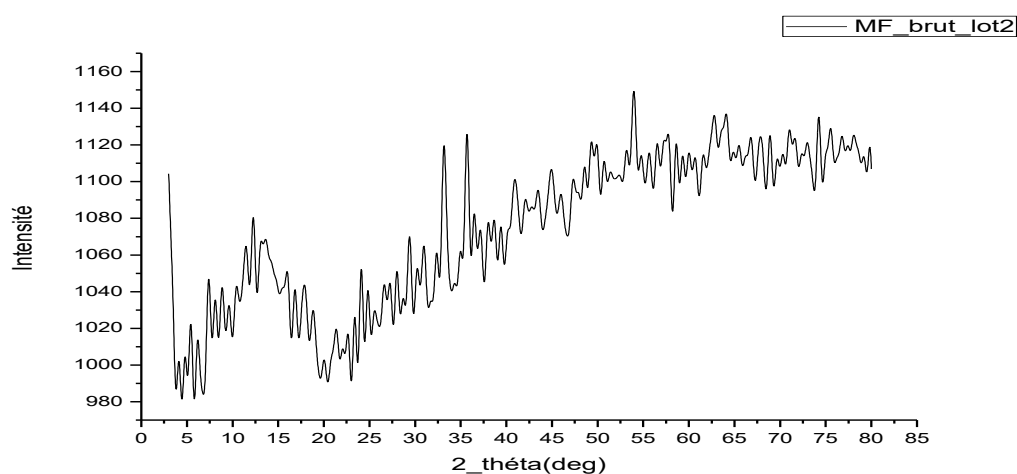


Figure IV.3 : Diffractogramme d'un échantillon de minerai de fer brut.

Les positions des pics du minerai de fer brut ainsi que leurs indexations sont données dans le **tableau IV.2**.

2_θ (°)	Intensité relative	distance d (Å)	(hkl)	Phase
12,15	42,67	7,27	(1 1 1)	S
24,12	33,28	3,68	(0 1 2)	Fe ₂ O ₃
33,11	108,64	2,70	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
35,61	77,79	2,51	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
39,21	2,05	2,29	(0 0 6)	Fe ₂ O ₃
40,82	21,07	2,20	(1 1 3)	Fe ₂ O ₃
43,48	1,95	2,07	(2 0 2)	Fe ₂ O ₃ (S)
49,41	37,58	1,84	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
54,00	44,73	1,69	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
56,12	0,53	1,63	(2 1 1)	Fe ₂ O ₃
57,41	2,2	1,60	(1 2 2)	Fe ₂ O ₃
57,50	8,16	1,60	(0 1 8)	Fe ₂ O ₃
62,38	28,4	1,48	(2 1 4)	Fe ₂ O ₃
63,96	27,63	1,45	(3 0 0)	Fe ₂ O ₃

65,97	0,25	1,41	(1 2 5)	Fe ₂ O ₃
69,50	2,66	1,35	(2 0 8)	Fe ₂ O ₃
71,82	9,49	1,31	(1 0 10)	Fe ₂ O ₃
72,17	1,73	1,30	(1 1 9)	Fe ₂ O ₃
75,10	0,14	1,26	(2 1 7)	Fe ₂ O ₃
75,40	5,84	1,25	(2 2 0)	Fe ₂ O ₃
77,66	1,03	1,22	(3 0 6)	Fe ₂ O ₃
77,66	1,03	1,22	(0 3 6)	Fe ₂ O ₃
78,71	0,96	1,21	(2 2 3)	Fe ₂ O ₃
79,43	0,05	1,20	(1 3 1)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.2: les positions des pics du minerai de fer brut

La figure IV.4 donne la comparaison des diffractogrammes de l'oxyde de fer pur avec le minerai de fer brut. On constate que la majorité des pics appartiennent à la phase de l'hématite. Deux pics seulement représentent probablement le soufre.

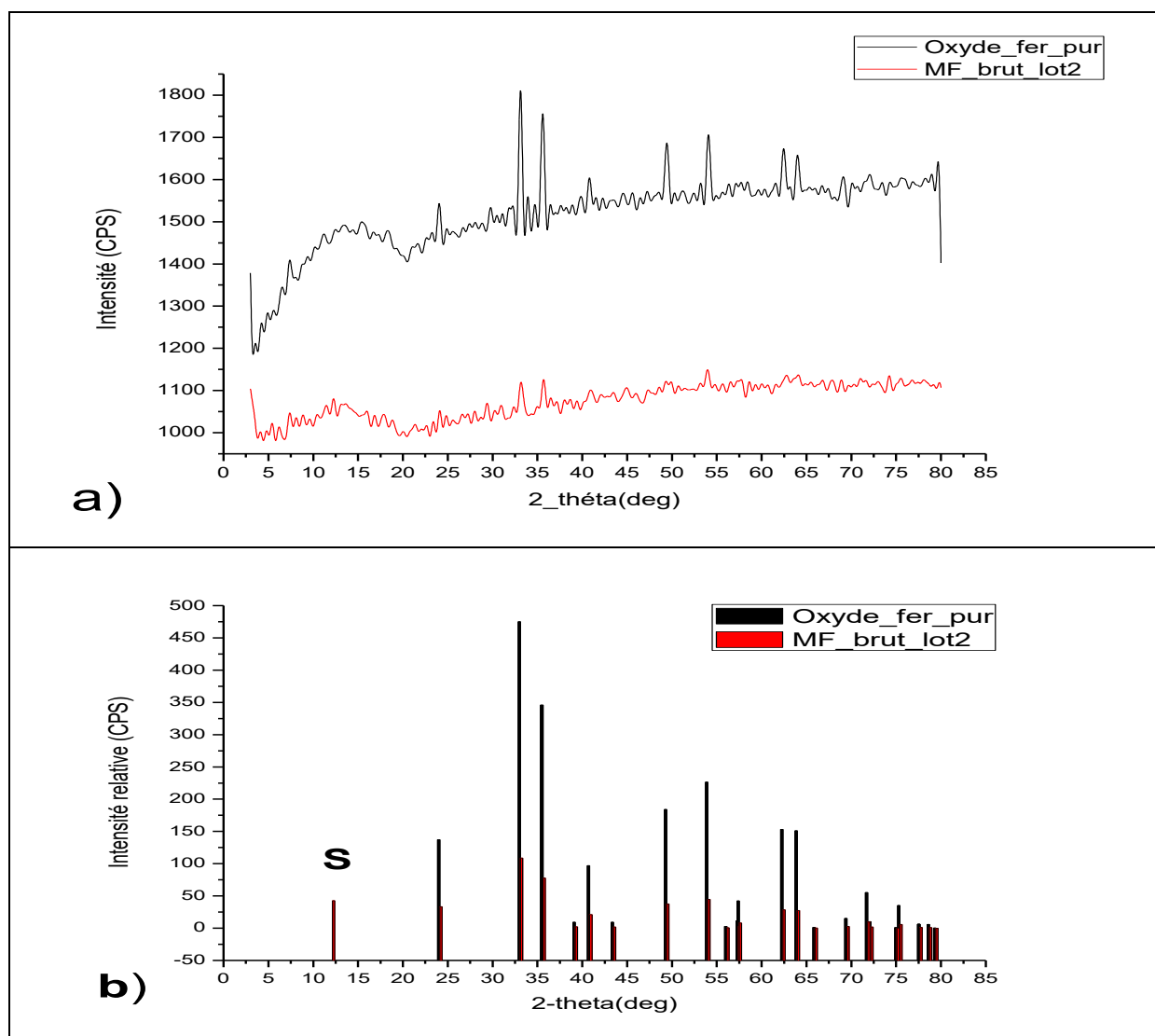


Figure IV.4 : a) Diffractogrammes d'oxyde de fer et du minerai de fer brut,

b) comparaison des pics principaux d'oxyde de fer et ceux du minerai de fer.

Nous remarquons dans cette même figure que les intensités des pics similaires entre l'oxyde de fer pur et ceux du minerai brut sont plus faibles dans le cas du minerai brut. Ceci est dû à la faible teneur d'oxyde de fer dans le cas du minerai brut. Dans la **figure IV.4.b**, nous remarquons la présence de tous les pics de l'hématite dans le minerai de fer en plus d'un pic particulier à la position $2\theta=12,15^\circ$ qui peut être attribué au soufre. Donc on peut confirmer que le minerai de fer étudié contient de l'hématite dont nous avons déterminé la concentration par UV/Visible.

IV.2.3. Le minerai de fer traité par différents réactifs

La **figure IV.5** présente l'ensemble des diffractogrammes obtenus sur les différents échantillons du minerai de fer traités par différents milieux en suivant le protocole décrit dans le **chapitre III**. Il s'agit du minerai de fer traité d'une part par les acides HCl et H₂SO₄ ainsi que par l'acétonitrile pure et diluée dans l'eau, et par le liquide ionique dissout dans l'eau distillée. Ces diffractogrammes sont comparés sur la même figure (**Figure IV.5**) à ceux de l'oxyde de fer pur et du minerai de fer brut. Une analyse fine de ces diffractogrammes permettra de déterminer les phases présentes pour chaque type de traitement.

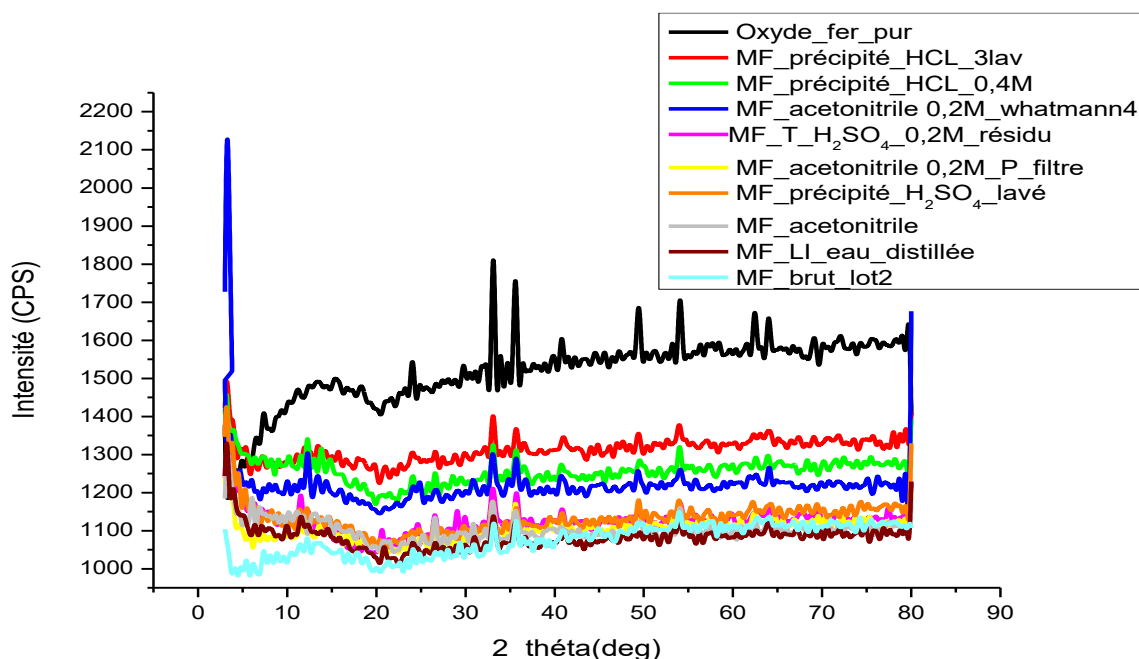


Figure IV.5 : Diffractogrammes des poudres d'oxyde de fer pur et des échantillons de minerai de fer brut et traités par différents réactifs, montrant les positions des pics des principaux minéraux. Un chevauchement important des pics est apparent.

La disparition ou l'apparition de certains pics ou le changement de leur intensité d'un traitement à l'autre par rapport au minerai de fer brut est la signature de la présence ou de l'absence de certaines impuretés qu'on a essayé d'identifier en comparant les diffractogrammes. Dans certains cas, le traitement favorise des orientations préférentielles des cristallites comme il sera expliqué dans le cas du traitement avec certains réactifs. Ce qu'on observe en commun pour tous les diffractogrammes, ceci quel que soit le traitement effectué sur les échantillons, est la présence des pics de l'hématite ce qui un objectif en soi. L'amélioration de la teneur de cette phase dans le minerai sera discutée dans la deuxième partie concernant les mesures par UV/Visible.

IV.2.3.1. Le minerai de fer traité par l'acide chlorhydrique

Le traitement du minerai de fer brut par l'acide chlorhydrique à deux concentrations différentes 0,2M et 0,4M, selon le protocole décrit dans la chapitre III, et les mesures de DRX sur la poudre traitée et séchée à l'étuve à 100 ° durant 2 heures a permis d'obtenir les résultats suivants :

Dans le **tableau IV.3** qui concerne l'échantillon du minerai de fer traité par l'acide chlorhydrique 0,2M, sont présentés les pics de diffractions avec leurs intensités et les distances inter-réticulaires déduites de la relation de Bragg (Eq. IV.1) :

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

L'indexation des raies a été effectuée en comparant les résultats obtenus avec des fiches de référence fournies par la base de données COD (Crystallography Open Database).

2_θ(°)	Intensité relative	distance <i>d</i> (Å)	(h k l)	Phase
13,76	30,14	6,42	(1 1 1)	S
31,80	15,95	2,80	(0 4 4)	S
33,00	77,82	2,71	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
35,64	51,33	2,51	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
40,95	36,88	2,20	(1 1 3)	Fe ₂ O ₃
48,53	15,44	1,87	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
53,87	38,3	1,69	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
69,74	21,56	1,45	(2 0 8)	Fe ₂ O ₃

TableauIV.3: Pics du minerai de fer traité par l'acide chlorhydrique (HCl) 0,2M

Une comparaison de ces pics avec ceux de l'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut est proposée dans la **figure IV.6**. Tous les pics présents représentent l'hématite à l'exception des deux premiers pics, le premier étant dû à la présence probable du soufre avec un

déplacement par rapport à celui identifié dans l'échantillon brut. On remarque aussi que beaucoup de raies de l'hématite ont disparu après traitement. Ceci peut s'expliquer par les orientations préférentielles présentées dans le **tableau IV.3** qu'ont pris les cristallites après traitement à l'acide chlorhydrique.

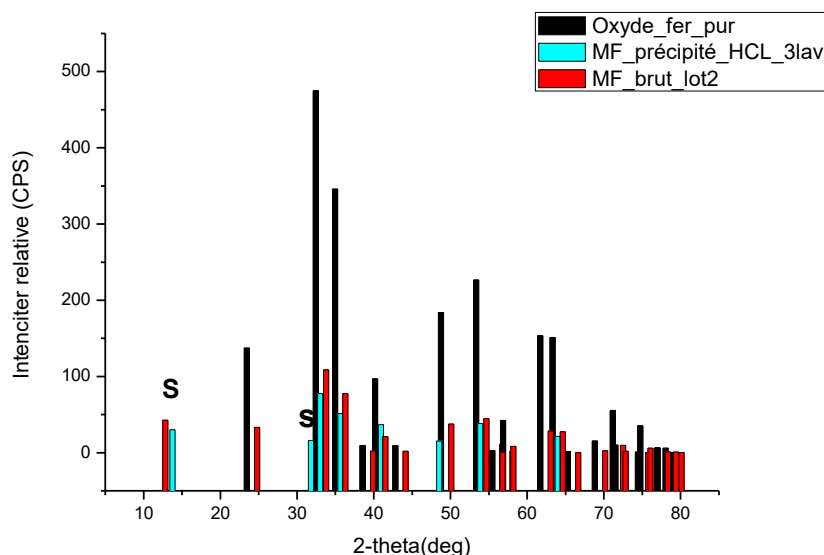


Figure IV.6 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acide chlorhydrique (HCl) 0,2M

Le **tableau IV.4** répertorie les pics principaux de diffraction concernant l'échantillon du minerai de fer traité à l'acide chlorhydrique 0,4M.

2_ théta(°)	Intensité relative	distance d (Å)	(h k l)	Phase
13,06	53,89	6,77	(1 1 1)	S
33,10	73,03	2,70	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
36,42	17,46	2,46	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
49,66	25,01	1,83	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
54,02	59,91	1,69	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
61,28	12,06	1,511	(2 1 4)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.4 : les positions des pics du minerai de fer traité par l'acide chlorhydrique (HCl) 0,4M

On constate dans ce cas aussi la disparition de beaucoup de pics de l'hématite. Ceci est due aux orientations préférentielles. Le premier pic attribué au soufre reste intact avec la disparition du deuxième pic.

La **figure IV.7** illustre les données du **tableau IV.3**

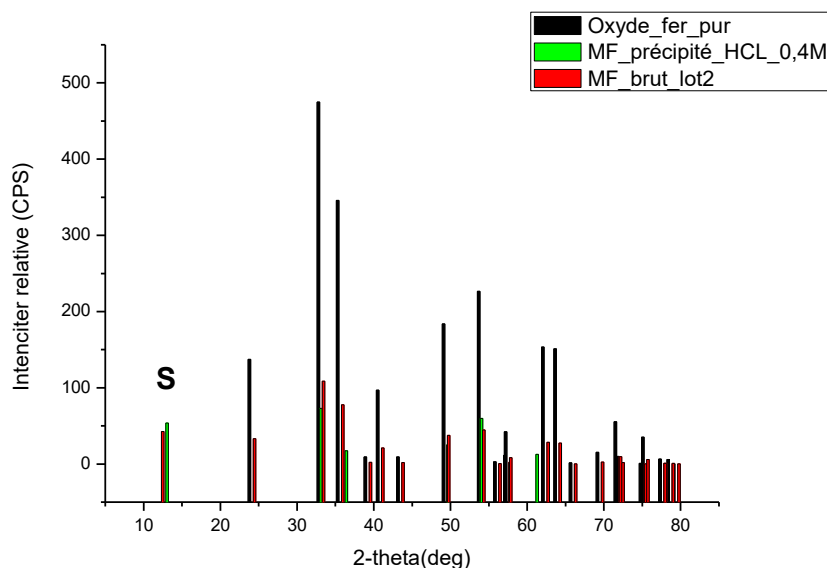


Figure IV.7 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acide chlorhydrique (HCl) 0.4M

IV.2.3.2. Le minerai de fer traité par l'acétonitrile

Le tableau IV.5 présente les pics caractéristiques du minerai de fer traité à l'acétonitrile pure. On remarque que certains pics de l'hématite sont toujours présents mais on constate aussi l'apparition de nouveaux pics qui pourraient être attribués à de nouvelles phases qui se sont formées lors du traitement.

2_ théta(°)	Intensité relative	distance d (Å)	(h k l)	Phase
5,86	118,85	15,05		Non identifiée
22,94	82,97	3,87	(0 1 2)	Fe ₂ O ₃
26,54	117,96	3,35	(3 1 1)	S
28,36	98,87	3,14	(3 1 3)	S
29,28	107,62	3,04	(0 0 8)	S
29,66	84,65	3,00		Non identifiée
29,85	35,02	2,98		Non identifiée
30,78	79,31	2,90	(2 2 6)	S
32,86	76,39	2,72		Non identifié
33,03	100,23	2,70	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
35,64	48,03	2,51	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
39,84	80,82	2,25	(1 1 3)	Fe ₂ O ₃
41,61	116,67	2,16		Non identifié
41,84	57,5	2,15	(1 1 11)	S
42,70	84,87	2,11	(2 0 2)	Fe ₂ O ₃
48,51	59,72	1,87	(5 3 1)	S
49,60	56,58	1,83	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
50,21	58,66	1,81	(1 7 1)	S
50,47	73,24	1,80		Non identifié

51,04	49,69	1,78	(3 5 7)	S
51,20	42,49	1,78	(5 1 7)	S
53,80	79,28	1,70	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
54,04	48,09	1,69	(2 1 1)	Fe ₂ O ₃
57,28	78,68	1,60	(0 1 8)	Fe ₂ O ₃
59,93	28,44	1,54	(4 6 6)	S
63,96	9,99	1,45	(3 0 0)	Fe ₂ O ₃
66,58	68,65	1,40	(1 2 5)	Fe ₂ O ₃
67,61	43,11	1,38	(5 7 1)	S
67,77	149,47	1,38	(2 8 8)	S
70,45	55,11	1,33	(2 0 8)	Fe ₂ O ₃
77,74	16,35	1,22	(3 0 6)	Fe ₂ O ₃
78,39	45,24	1,21	(0 3 6)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.5 : les positions des pics du minerai de fer traité par l'acétonitrile pure

La **figure IV.8** illustre les résultats du **tableau IV.5** en les comparant avec ceux de l'échantillon brut et l'oxyde de fer pur. Les pics attribués à l'échantillon traité à l'acétonitrile sont beaucoup plus nombreux (32 pics) par rapport à l'oxyde de fer pur (22 pics) et le minerai de fer brut (24 pics). Les nouveaux pics sont attribués à de nouvelles phases dues à la complexation du fer et à l'acétonitrile résiduelle. On peut conclure donc que le traitement avec l'acétonitrile pure n'est pas préconisé pour l'enrichissement du minerai de fer.

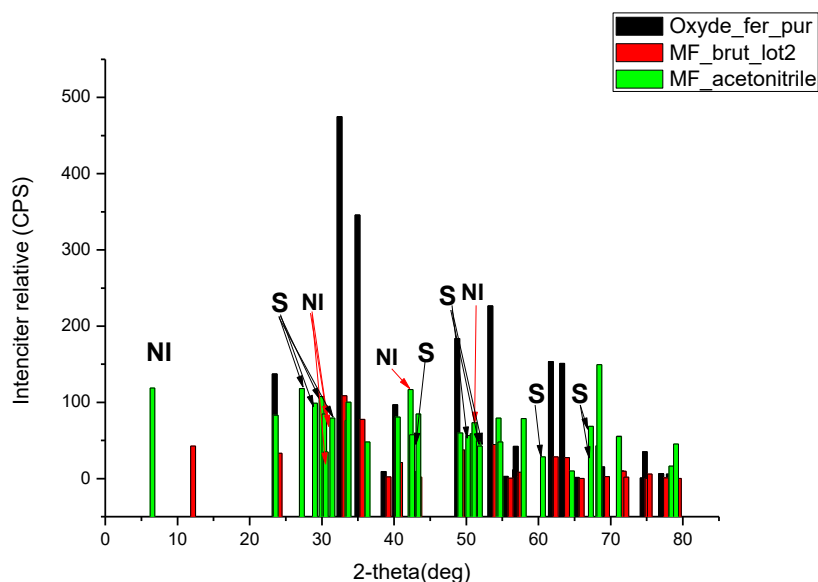


Figure IV.8 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acétonitrile pure

Le tableau IV.6 présente les résultats de diffraction des rayons X obtenus sur le minerai de fer traité avec une solution 0,2M d'acétonitrile diluée dans distillée. On constate que le traitement à l'acétonitrile diluée ne génère pas autant de pics supplémentaires que le traitement à l'acétonitrile pure. Ceci peut nous amener à déduire que la dilution avec l'eau atténue la formation de nouvelles phases et par conséquent l'appauvrissement du minerai de fer.

2_θ(°)	Intensité relative	distance d (Å)	(h k l)	Phase
12,28	118	7,19	(1 1 1)	S
30,90	25,51	2,88	(2 2 6)	S
33,07	100,4	2,70	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
34,88	31,53	2,56	(0 0 4)	Non identifié
35,61	95,1	2,51	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
36,72	41,99	2,44	(1 1 1)	Non identifié
39,11	14,83	2,29	(0 0 6)	Fe ₂ O ₃
40,86	33,57	2,20	(1 1 3)	Fe ₂ O ₃
45,17	19,6	2,00	(5 1 3)	S
49,45	36,15	1,84	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
51,96	17,29	1,75	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
53,99	45,98	1,69	(2 1 1)	Fe ₂ O ₃
55,69	38,19	1,64	(0 1 8)	Fe ₂ O ₃
60,51	12,97	1,52	(2 1 4)	Fe ₂ O ₃
62,24	14,07	1,48	(3 0 0)	Fe ₂ O ₃
63,96	67,94	1,45	(1 2 5)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.6 : les positions des pics du minerai de fer traité par l'acétonitrile 0.2M filtré par papier filtre whatmann 4 " résidu "

La **figure IV.9** illustre les résultats précédents en comparant les trois échantillons : oxyde de fer pur, minerai de fer brut et minerai de fer traité à l'acétonitrile diluée. Sur les 16 pics attribués à l'échantillon, 3 pics correspondent à la présence du soufre, 2 pics restent non identifiés avec les moyens logiciels que nous avons utilisés, le reste des pics est attribué à l'hématite.

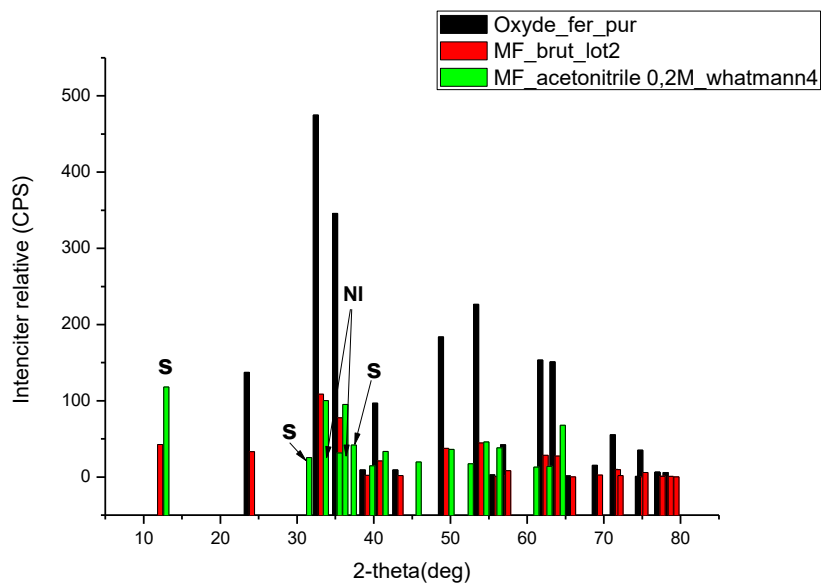


Figure IV.9 : comparaison des pics principaux d’oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l’acetonitrile 0,2M« filtré par papier filtre whatmann 4 « résidu »

Le tableau IV.7 donne les caractéristiques des pics du minerai de fer filtré par un papier filtre ordinaire. On remarque qu’en plus des pics de l’hématite , l’échantillon présente un pic attribué au soufre et un autre pic qui n’a pas été identifié.

2_ <théta(°)< th=""> <th>Intensité relative</th> <th>distance d (Å)</th> <th>(h k l)</th> <th>Phase</th> </théta(°)<>	Intensité relative	distance d (Å)	(h k l)	Phase
33,08	64,71	2,70	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
35,54	94,44	2,52	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
40,80	57,51	2,20	(1 1 3)	Fe ₂ O ₃
49,23	28,22	1,84	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
51,29	96,15	1,77	(1 7 3)	S
53,99	44,77	1,69	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
57,17	12,28	1,60	(1 2 2)	Fe ₂ O ₃
58,93	46,32	1,56		non identifié
62,45	44,06	1,48	(2 1 4)	Fe ₂ O ₃
63,22	22,08	1,46	(3 0 0)	Fe ₂ O ₃
68,90	62,66	1,36	(2 0 8)	Fe ₂ O ₃
72,27	65,46	1,30	(1 1 9)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.7: les positions des pics du minerai de fer traité par l'acetonitrile0.2M" filtré par papier filtre ordinaire "résidu"

La **figure IV.10** illustre le tableau IV.7 et donne une comparaison avec le minerai de fer brut ainsi qu’avec l’oxyde de fer pur. On constate la disparition de 13 pics attribués à l’hématite dans le minerai brut avec la subsistance d’autres pics (10) ce qui prouve la présence de l’hématite dans l’échantillon avec des orientations préférentielles. On constate aussi que le soufre n’est pas complètement éliminé et l’apparition d’un pic non identifié qui pourrait être

la formation d'une nouvelle phase comme c'était le cas dans l'acétonitrile pure avec une plus grande proportion.

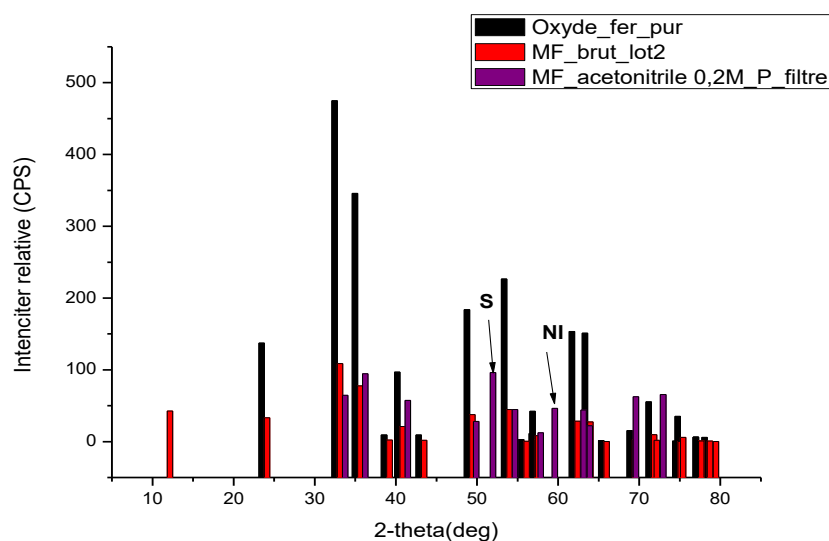


Figure IV.10 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acétonitrile 0,2M "filtré par papier filtre ordinaire "résidu".

IV.2.3.3. Le minerai de fer traité par l'acide sulfurique

a) Echantillon « résidu » du minerai de fer traité à l'acide sulfurique

Le **tableau IV.8** présente les pics caractéristiques de l'échantillon « résidu » traité à l'acide sulfurique selon le protocole décrit dans le **chapitre III**. On constate d'après ce tableau que tous les pics qui sont apparus sont attribués à l'hématite. Aucun pic appartenant à une autre phase cristalline n'a été identifié. Ceci pourrait être le signe d'efficacité du traitement avec ce type d'acide.

2_ théta(°)	Intensité relative	distance d (Å)	(h k l)	Phase
24,23	2,65	3,6681	(0 1 2)	Fe ₂ O ₃
33,04	9,18	2,70779	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
35,98	6,41	2,49298	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
38,81	0,18	2,31751	(0 0 6)	Fe ₂ O ₃
41,06	1,8	2,19555	(1 1 3)	Fe ₂ O ₃
43,85	0,17	2,06186	(2 0 2)	Fe ₂ O ₃
49,64	3,36	1,83405	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
53,95	4,18	1,69737	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
56,72	0,05	1,62091	(2 1 1)	Fe ₂ O ₃
57,05	0,8	1,6124	(1 2 2)	Fe ₂ O ₃
57,97	0,2	1,58885	(0 1 8)	Fe ₂ O ₃
62,82	2,7	1,47733	(2 1 4)	Fe ₂ O ₃

64,68	2,6	1,43932	(3 0 0)	Fe ₂ O ₃
66,32	0,02	1,40756	(1 2 5)	Fe ₂ O ₃
69,32	0,27	1,3539	(2 0 8)	Fe ₂ O ₃
71,14	1,01	1,32357	(1 0 10)	Fe ₂ O ₃
71,79	0,18	1,31326	(1 1 9)	Fe ₂ O ₃
75,26	0,01	1,26102	(2 1 7)	Fe ₂ O ₃
76,30	0,59	1,24649	(2 2 0)	Fe ₂ O ₃
78,06	0,11	1,2227	(3 0 6)	Fe ₂ O ₃
78,06	0,11	1,2227	(0 3 6)	Fe ₂ O ₃
79,53	0,1	1,20372	(2 2 3)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.8: les positions des pics du minerai de fer traité par l'acide sulfurique 0,2M « résidu ».

La figure IV.11 illustre les résultats du tableau IV.8 en proposant une comparaison avec l'échantillon brut et l'oxyde de fer pur. On constate bien que l'échantillon « résidu » traité à l'acide sulfurique ne contient aucun pic d'impureté cristallines. Les intensités des pics restent relativement faibles par rapport à ceux de l'oxyde de fer pur.

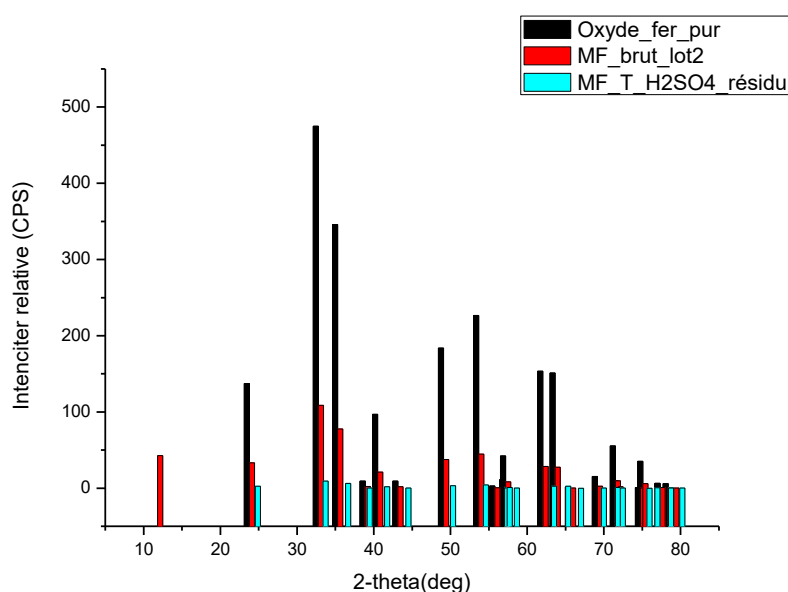


Figure IV.11 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acide sulfurique 0,2M « résidu ».

b) Echantillon « précipité » du minerai de fer traité à l'acide sulfurique.

Le précipité de l'échantillon de minerai de fer traité à l'acide sulfurique et filtré par papier Whatman n°4 a été caractérisé par diffraction des rayons X et a donné les résultats consignés dans le tableau IV.9 qui présente les pics de diffraction avec leurs positions, leurs intensités et leurs indexations. A l'opposé de l'échantillon « résidu », l'échantillon « précipité » contient beaucoup de pics attribués à des impuretés. En particulier le soufre.

2_ <théta(°)< th=""> <th>Intensité relative</th> <th>distance d (Å)</th> <th>(h k l)</th> <th>Phase</th> </théta(°)<>	Intensité relative	distance d (Å)	(h k l)	Phase
9,85	41,68	8,96		Non identifié
12,17	12,44	7,25	(1 1 1)	S
16,18	5,2	5,46		Non identifié
24,13	37,75	3,68	(0 1 2)	Fe ₂ O ₃
26,58	135,61	3,34	(3 1 1)	S
27,99	10,18	3,18	(1 1 7)	S
33,10	125,78	2,70	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
35,38	1,82	2,53		Non identifié
35,63	90,24	2,51	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
36,50	32,09	2,45	(2 2 8)	S
37,59	31,6	2,38	(4 2 2)	S
38,23	29,98	2,35		Non identifié
39,16	2,41	2,29	(0 0 6)	Fe ₂ O ₃
40,83	24,75	2,20	(1 1 3)	Fe ₂ O ₃
43,50	2,3	2,07	(2 0 2)	Fe ₂ O ₃
49,42	45,06	1,84	(0 2 4)	Fe ₂ O ₃
53,14	21,83	1,72	(3 3 11)	S
53,98	54,35	1,69	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
56,16	0,65	1,63	(2 1 1)	Fe ₂ O ₃
57,44	10,02	1,60	(1 2 2)	Fe ₂ O ₃
57,44	2,69	1,60	(0 1 8)	Fe ₂ O ₃
62,40	35,16	1,48	(2 1 4)	Fe ₂ O ₃
64,00	34,29	1,45	(3 0 0)	Fe ₂ O ₃
65,98	0,32	1,41	(1 2 5)	Fe ₂ O ₃
69,46	3,37	1,35	(2 0 8)	Fe ₂ O ₃
71,73	12,13	1,31	(1 0 10)	Fe ₂ O ₃
72,11	2,21	1,30	(1 1 9)	Fe ₂ O ₃
75,09	0,18	1,26	(2 1 7)	Fe ₂ O ₃
75,46	7,49	1,25	(2 2 0)	Fe ₂ O ₃
77,67	1,33	1,22	(3 0 6)	Fe ₂ O ₃
78,76	1,24	1,21	(0 3 6)	Fe ₂ O ₃
79,49	0,07	1,20	(2 2 3)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.9 :les positions des pics du « précipité» du minerai de fer traité par l'acide sulfurique 0.2M

La **figure IV.12** est une illustration des résultats du tableau IV.9 avec une comparaison avec l'oxyde de fer pur et le minerai de fer brut.

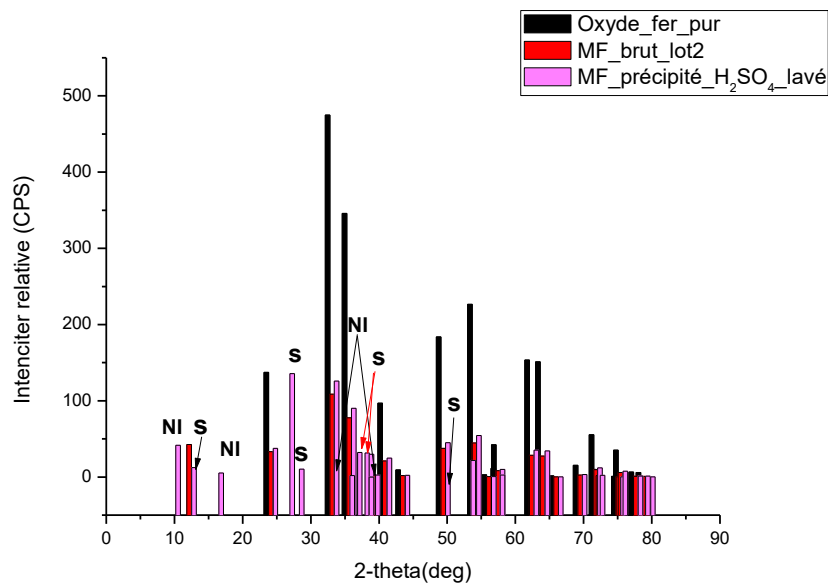


Figure IV.12 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par l'acide sulfurique 0,2M « précipité».

(S : Soufre, NI : Non Identifié)

La comparaison entre le « résidu » et le « précipité » nous laisse conclure que le précipité est plus proche de l'oxyde de fer pur que le résidu. Le résidu est beaucoup plus propre et contient principalement de l'hématite.

IV.2.3.4. Le minerai de fer traité par LI

Le minerai de fer brut a été traité par une solution 0,2M de Dihydrogénophosphate de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazol-3-ium dilué dans l'eau distillée. Le composé dilué est un nouveau liquide ionique, synthétisé au laboratoire synthèse et catalyse Université IBN KHALDOUN Tiaret, par l'équipe de Synthèse 2, dirigé par M. DEBDAB M.

Il faut noter que ce traitement a pour objectif de prouver le potentiel des liquides ioniques pour purifier le minerai de fer.

Les mesures de diffraction des rayons X a permis de déterminer les raies de diffraction qui sont présentées dans le **tableau IV.9**. On observe d'après ce tableau que les seules raies de diffraction présentes sont celles de l'hématite avec un nombre très réduit de pics (5 pics) soit le un cinquième environ du nombre de pics de l'hématite dans l'échantillon brut. Ceci pourrait être la signature d'une meilleure organisation de la structure avec des orientations

préférentielles favorisées par la présence du liquide ionique. La confirmation de cette hypothèse nécessite des investigations supplémentaires.

2_ <théta(°)< th=""> <th>Intensité relative</th> <th>distance d (Å)</th> <th>(h k l)</th> <th>Phase</th> </théta(°)<>	Intensité relative	distance d (Å)	(h k l)	Phase
33,06	69,94	2,70	(1 0 4)	Fe ₂ O ₃
35,57	49,78	2,52	(1 1 0)	Fe ₂ O ₃
53,95	35,17	1,69	(1 1 6)	Fe ₂ O ₃
63,45	12,93	1,46	(2 1 4)	Fe ₂ O ₃
64,04	21,79	1,45	(3 0 0)	Fe ₂ O ₃

Tableau IV.9: les positions des pics du minerai de fer traité par liquide ionique.

La **figure IV.13** est une comparaison graphique des pics de l'échantillon traité au liquide ionique avec ceux de l'oxyde de fer pur et le minerai brut.

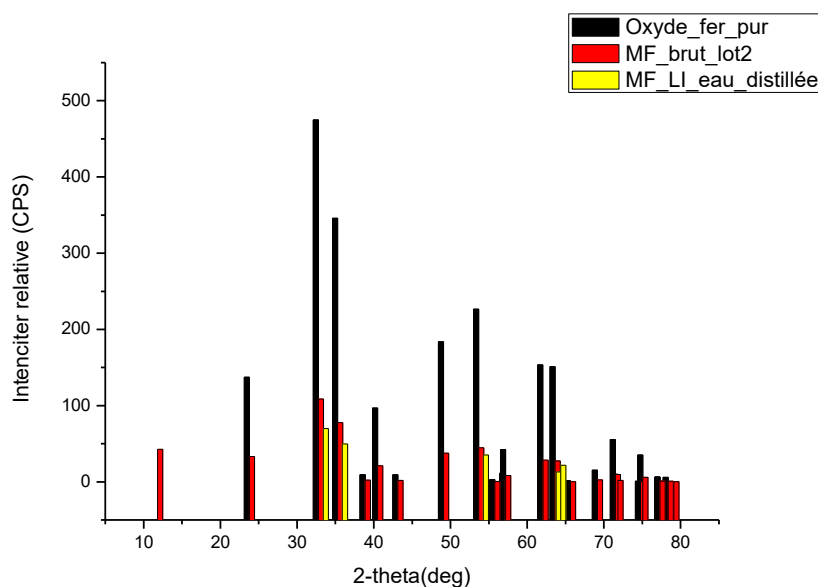


Figure IV.13 : comparaison des pics principaux d'oxyde de fer pur et ceux du minerai de fer brut et celui traité par le liquide ionique.

Les résultats précédents prouvent que le liquide ionique élimine complètement les impuretés cristallines, d'autre part les cristallites de l'oxyde de fer ont dans ce cas des orientations préférentielles et une microstructure très organisée.

IV.2.4 Tailles des cristallites des échantillons traités

Afin d'étudier la granulométrie des échantillons et l'effet du traitement sur la taille des cristallites, nous avons calculé la taille des cristallites des échantillons traités en employant la formule de Sherrer (Eq. IV.2) qui est implémentée dans le logiciel d'analyse PDXL 2.0 de RIGAKU :

$$D = 0.9\lambda / L \cdot \cos(\theta) \quad (\text{Eq. IV.2})$$

λ : longueur d'onde en nm.

L : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.10 suivant :

Echantillon	Taille (nm)
MF traitée avec H ₂ SO ₄ « résidu »	5,79
MF traitée avec Acétonitrile 0.2M « résidu » papier whatman N=4	149,83
MF traitée avec Acétonitrile 0.2M « résidu » papier filtre	165,21
MF traitée avec LI 0.2M	197,87
MF traitée avec HCl 0.2M «3 lav »	200,45
MF traitée avec H ₂ SO ₄ « précipité »	216,45
MF traitée avec HCl 0.4M «1 lav »	314,61
Fe ₂ O ₃ (pur)	373,55
MF brute	469,23
MF traitée avec Acétonitril	561

Tableau IV.10: Tailles des cristallites des échantillons du minerai de fer.

On remarque d'après le tableau IV.10 que le traitement subi par l'échantillon influe énormément sur la taille des cristallites qui varie de 561 nm pour l'échantillon traité à l'acétonitrile jusqu'à 5,79 nm pour l'échantillon traité à l'acide sulfurique. Soit une taille 100 fois plus petite. Il n'y a pas de lien apparent entre le type de traitement et la taille des cristallites. La taille des cristallites sont remarquablement réduites dans le cas du traitement à l'acide sulfurique dans le cas du résidu. Ce même traitement donne une taille moyenne de 216,45 nm dans le cas du « précipité ». L'augmentation de la taille des cristallites dans le cas du traitement du minerai de fer brut avec l'acétonitrile pure est une observation en faveur de la formation de nouvelles phases qui pourraient être dues à la complexations du fer.

IV.3. Les résultats d'analyse UV-Visible.

IV.3.1. Courbe d'étalonnage

Afin de déterminer la teneur de l'hématite dans les différents échantillons commercial, brut et traités, nous avons employé le protocole décrit dans la partie expérimentale afin d'établir une courbe d'étalonnage qui va nous permettre de déterminer la concentration en oxyde de fer à partir des mesures d'absorption UV/Visible. La longueur d'onde choisie est $\lambda=201$ nm.

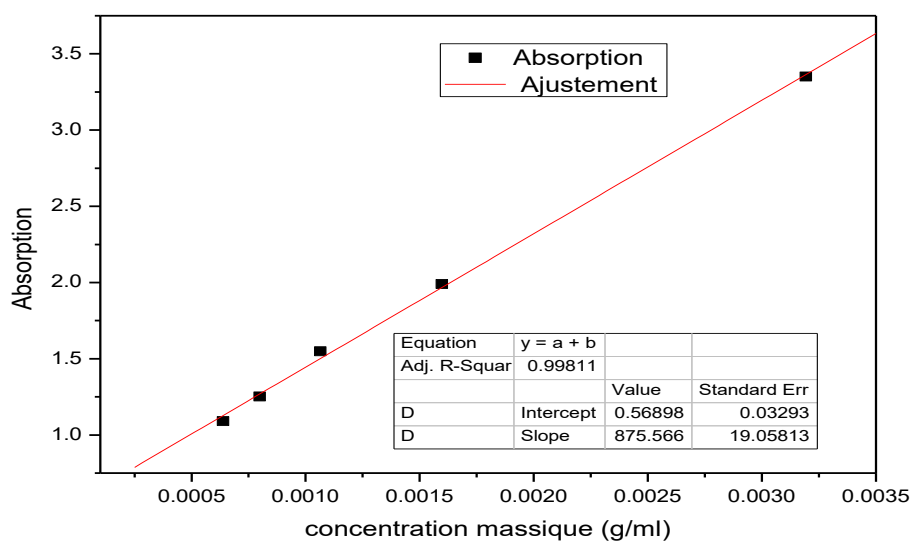


Figure IV.14 : Courbe d'étalonnage.

Les points expérimentaux constituant la droite ont été obtenus à partir des dissolutions successives de 0,063876 g d'oxyde de fer, pesés dans une balance de précision, dans 20 ml d'acide chlorhydrique, le volume étant augmenté chaque fois de 20 ml supplémentaire jusqu'à 100 ml.

La courbe expérimentale a été ajustée par l'équation :

$$y = 875,5662 \cdot x + 0,56898 \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Où y : représente l'absorption et x : la concentration massique

IV.3.2. Mesures de la concentration massique de l'oxyde de fer dans les échantillons de minerai de fer

Afin de mesurer l'absorption de nos échantillons et mesurer leur teneur en oxyde de fer (hématite) nous avons utilisé à chaque fois une masse de 0,063876 g dissouts dans 20 ml d'acide chlorhydrique. Les valeurs observées de l'absorption sont projetées sur la courbe d'étalonnage afin de déterminer la concentration massique correspondante. Les résultats obtenus pour tous les échantillons étudiés sont rassemblés dans le **tableau IV.11**

Echantillons	Abs	C (g/ml)	Fe ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃ (pur)	3.31	31,3.10 ⁻⁴	98,12%
MF traitée avec Acétonitrile 0,2M « résidu » papier filtre	2.87	62,30.10 ⁻⁴	82,46%
MF traitée avec LI 0.2M « précipité »	2.76	25,104.10 ⁻⁴	78,70%
MF traitée avec H ₂ SO ₄ « résidu »	2.65	23,87.10 ⁻⁴	74,83%
MF traitée avec Acétonitrile 0,2M « résidu » papier whatman N=4	2.58	23,06.10 ⁻⁴	72,29%
MF traitée avec HCl 0.2M «3 lav » « précipité »	1.34	8,87449.10 ⁻⁴	27,82%
MF traitée avec H ₂ SO ₄ « précipité »	0.92	4,00906.10 ⁻⁴	12,57%
MF traitée avec HCl 0.4M «1 lav » « précipité »	0.86	3,32379.10 ⁻⁴	10,42%
MF brut	0.78	2,4101.10 ⁻⁴	7,56%
MF traitée avec Acétonitrile pure « précipité »	0.7	1,4964.10 ⁻⁴	4,69%

Tableau IV.11: Concentrations massiques de l'oxyde de fer dans les différents échantillons de minerai de fer.

On remarque d'après ce tableau tout d'abord que le minerai de fer traité est un minerai appartenant à la catégorie des minerais pauvres dont la teneur en oxyde de fer est inférieure à 30%. Ceci à pour conséquence la nécessité de l'enrichir afin de le rendre exploitable industriellement. Un traitement physico-chimique tel que celui pratiqué le long de cette étude est nécessaire. On remarque aussi que l'analyse de l'oxyde de fer pur donnent une teneur de 98,12% ce qui très acceptable dans la limite de l'erreur expérimentale et le degré de pureté donné par le fournisseur (99%). On remarque d'autre part que les meilleures teneurs en

oxyde de fer sont obtenues dans les cas des traitements avec l'acétonitrile diluée, le liquide ionique et l'acide sulfurique. Ces traitements permettent d'obtenir des teneurs en oxyde de fer supérieures à 70% ce qui est la preuve d'un enrichissement important par rapport au minerai brut. Ce qui rend ces échantillons exploitables industriellement en tenant compte évidemment du cout de revient du traitement qui reste une question très importante pour les industriels.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principaux résultats obtenus sur les échantillons de minerai de fer traités avec différents solvants et réactifs. Le traitement à l'acétonitrile diluée, le liquide ionique et l'acide sulfurique restent les meilleurs avec un enrichissement qui dépasse les 70% en hématite.

Le traitement au liquide ionique donne au minerai de fer un degré de pureté assez élevé avec l'avantage d'être, selon le cas, un procédé respectueux de l'environnement si la non toxicité de ces composés est prouvée. Le prix reste en principe prohibitif à l'échelle industrielle, sauf si les liquides ioniques seront fabriqués avec de grandes quantités comme les solvants classiques.

Conclusion
Générale

Conclusion Générale

Dans ce mémoire, nous avons passé en revue, d'une part, les principales propriétés d'un minerai de fer et quels sont les critères importants pour le rendre exploitable à l'échelle industrielle. D'autre part nous avons décrit les liquides ioniques et leurs applications, en particulier dans les méthodes de séparations et de purification.

Les liquides ioniques peuvent constituer des composés de choix pour la purification du minerai de fer. Le liquide ionique utilisé (Dihydrogénophosphate de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazol-3-ium dilué dans l'eau distillée) synthétisé par l'une des équipes du laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université de Tiaret, ne laisse apparaître dans les diffractogrammes des rayons X que les pics de l'hématite ce qui laisse penser que toutes les impuretés cristallines ont été éliminées mais la teneur de l'oxyde de fer dans les échantillons, mesurée par spectrophotométrie UV/Visible, bien qu'elle soit assez importante (78,70%) prouve que d'autres phases subsistent, probablement sous forme amorphe. Pour comparer nos résultats avec ceux obtenus en utilisant des protocoles classiques décrits dans les chapitre I et II, nous avons utilisé des acides tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ainsi que l'acétonitrile. Les meilleurs rendements sont obtenus avec l'acide sulfurique et l'acétonitrile diluée dans l'eau distillée. L'acétonitrile pure donne un rendement d'enrichissement en oxyde de fer très faible (4,67%), plutôt elle appauvrit le minerai brut, ce qui est expliqué par la formation de complexes de fer et d'autres phases dont la signature apparaît sur les diffractogrammes de rayons X.

Afin de s'assurer de la fiabilité de la méthode spectrophotométrique UV/Visible pour déterminer la teneur en oxyde de fer dans nos échantillons, nous avons analysé l'oxyde de fer qui est pur à 99% d'après le fournisseur, le résultat obtenu est 98,12% ce qui est très acceptable dans la limite de l'erreur expérimentale.

Finalement, Le traitement d'un minerai de fer par un liquide ionique en laboratoire est aussi efficace que la purification par des acides et des solvants qui sont parfois des sources significative de pollution. Par conséquent, l'utilisation de certains liquides ioniques dont la non toxicité est prouvée et qui seront respectueux de l'environnement peuvent être inclus en tant que solution de remplacement aux acides dans le processus de purification, indépendamment du prix élevé qui pourra être réduit si ces liquides ioniques seront produits à grande échelle.

ملخص

الغرض من هذا العمل هو توصيف خام الحديد و تحديد نوعه (الهيماتيت ، المغنتيت ، الليمونيت ...؟) و تحديد الشوائب الموجودة في خام الحديد (الكبريت ؟ الفوسفور؟) تنقية الخام بواسطة متفاعلات مختلفة من اهمها السائل الأيوني.

لهذا الغرض قمنا بدراسة اكسيد الحديد النقي لاستعماله كمرجع و مقارنته مع خام الحديد الخام و المعالج. لمعالجة الخام قمنا باستعمال المتفاعلات التالية: حمض الكبريتيك و حمض الهيدروكلوريك الذي تم تخفيفهما. الاسيتونيتريل النقي والمخفف. و السائل الايوني المخفف بالماء المقطر.

لهذا الغرض أيضا قمنا باستعمال عدة تقنيات تجريبية منها : حيود الاشعة السينية لمعرفة المكونات البلورية. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لمعرفة مجال و طول موجة الامتصاص الأقصى (λ_{max}) لأكسيد الحديد النقي لحساب التركيز الكتلي له في عينات خام الحديد الخام و المعالج و منه تحديد نسبته المئوية المتواجدة في كل عينة.

Résumé

L'objectif de ce travail est de caractériser un minerai de fer et d'identifier son type (Hématite, magnétite, limonite...?) ainsi que les impuretés qu'il contient (phosphore? soufre? ...) et de Purifier le minerai brut par différents réactifs, le plus important étant le liquide ionique.

Nous avons étudié l'oxyde de fer pur pour l'utiliser comme référence en le comparant avec le minerai de fer brut et traité. Pour le traitement de minerai de fer brut, nous avons utilisé les réactifs suivants: l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique dilués, l'acetonitrile pure et diluée ainsi qu'un liquide ionique dilué dans l'eau distillée.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales : la diffraction des rayons X pour évaluer leurs phases cristallines, la spectroscopie UV-Vis pour déterminer la longueur d'onde de l'absorbance maximale λ_{max} , et calculer la concentration massique de l'oxyde de fer dans les échantillons de minerai de fer brut et traités, et de déterminer le pourcentage dans chaque échantillon.

Abstract

The objective of this work is to characterize the iron ore and identify its type (hematite, magnetite, limonite...?) and the impurities present (phosphorus? sulphur... ..) and to purify the ore by different reagents, the most important being the ionic liquid.

We studied the pure iron oxide to use it as a reference for comparison with raw and processed iron ore. For the treatment of raw iron ore, we used the following reagents: sulphuric acid, hydrochloric acid which have been diluted, pure and diluted acetonitrile. And an ionic liquid diluted with distilled water.

In order to achieve this objective, we used different experimental techniques: X-ray diffraction to evaluate the crystalline phases, UV-Vis spectroscopy to determine the position of the wavelength of maximum absorbance, and calculate the iron oxide mass concentration in raw and processed iron ore samples, and to determine its percentage in each sample.