

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

8/95

وزارة التربية الوطنية
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : Genie - chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Etude de la precipitation du phosphate
dicalcique à partir de la chaux et de
l'acide phosphorique

Proposé par :
BENJAMA

Etudié par :
Berkati Riad

Dirigé par :
Bendjama

PROMOTION 94 - 95

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : ~~Genie - Chimique~~

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Etude de la précipitation du phosphate

dicalique à partir de la chaux et de

l'acide phosphorique

Proposé par :

A. BENDJAMA

Etudié par :

Berkati Riad

Dirigé par :

A. BENDJAMA

PROMOTION 94 - 95

Sommaire

<i>Titre</i>	<i>N° Page</i>
Introduction	1
I. Eléments de zootechnique	2
I.1. Considérations générales	2
I.2. Le phosphore dans l'alimentation du bétail	3
I.3. Emploi du phosphore et de ses dérivés	4
II. Les phosphates naturels	7
II.1. Les phosphates dans le monde	8
II.2. Les phosphates Algériens	9
II.3. Usage des phosphates	9
III. Les phosphates de la chaux	11
III.1. Les phosphates monocalciques	11
III.2. Les phosphates bicalciques	12
III.3. Les phosphates tricalciques	15
IV. Evaluation de l'efficacité biologique des phosphates	17
IV.1. L'acide phosphorique	18
V. Etude de l'aspect cinétique de la réaction	20
V.1. Description de l'installation	20
V.2. Protocol expérimental	24
V.3. Influence de la température et de la concentration	24
V.4. Résultats et discussion	24
V.5. Variation du PH de la solution en fonction de la masse de la chaux	29
V.6. Cinétique de déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté	30
VI. Mesure de l'efficacité biologique du phosphate dicalcique	31
VI.1. Méthode de détermination de la solubilité	31
VI.2. Propriétés et caractéristiques des résines utilisées	33
VI.3. Résultats et discussion	35
VII. Etude thermodynamique de la réaction	37
VIII. Analyse de la composition du produit final	38
VIII.1. Analyse à l'infrarouge	38
VIII.2. Analyse par diffractométrie à rayons 'X'	39
IX. Conclusion générale et perspectives	44
Bibliographie	45
Annexes	

Abstract

Nowadays, almost of phosphate fertilisers used in agriculture comes from lime salts and phosphoric acid, in this context we propose the study of the dicalcium phosphate fabrication from phosphoric acid and lime, the optimisation of the temperatures and concentrations conditions and the characteristics of this product.

Sujet

De nos jours, la quasi-totalité Des engrais phosphatés utilisée dans l'alimentation du bétail ont pour point de départ les laits de chaux et l'acide phosphorique, c'est dans ce contexte que nous proposons d'étudier la fabrication du phosphate bicalcique à partir de l'acide phosphorique et de la chaux, l'optimisation des conditions de températures et de concentrations, ainsi que les caractéristiques du produit par différent tests et analyses et enfin les opérations industrielles utilisées pour la fabrication du produit.

ملخص

إن إنتاج معظم الأسمدة الفوسفاتية المستعملة في تغطية التربة يتم إنتاجها انطلاقاً من حمض الفوسفور وأملاح الجير، وفي السياق اقترحنا هذه الدراسة لفوسفات ثنائي الكالسيوم انطلاقاً من الحمض الفوسفوري والجير، وذلك بتعيين ظروف الحرارة والتراكيز الملائمة وكذا خصائص المادة المنتجة.



Dédicaces



A la mémoire de mon cher père

A ma très chère mère.

A mes frères et sœurs.

A mes amis

Je dédie ce modeste travail



Remerciement

Je remercie monsieur Bendjamaa de m'avoir guidé et aidé à effectuer ce travail.

Ces remerciements s'adressent particulièrement au Professeur Bejah de l'université de Bab-Ezzouar ainsi qu'à Madame Rebah pour leurs précieuses aides.

Je remercie aussi Mlle Guellil Khadija de m'avoir permis d'utiliser le diffractomètre à rayon x de l'E.R.E.M.

Je remercie également les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail à savoir :

Mme F. Meziani -	examinatrice
M. A.I TOUDERT	président

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Introduction (1)

Le phosphore d'alimentation est un élément nutritif capital entrant dans les régimes des animaux domestiques et de la volaille.

Les composés du phosphore constituent les tissus osseux, musculaires et nerveux de l'homme et des animaux.

La matière première servant à la fabrication des engrais phosphatés, du phosphore et de tous ses composés sont les phosphorites et les apatites. Le meilleur marché des engrais phosphatés est la phosphorite finement moulue, la farine du phosphore. Aussi les phosphorites ne sont elles pas assimilables par toutes les plantes et surtout les sols. La plupart des minerais phosphatés extraits sont transformés par des procédés chimiques en substance assimilables par toutes les plantes sur n'importe quel sol. Ce sont les phosphates de calcium hydrosolubles: phosphates monocalcique, faisant partie du super phosphate, l'ammophos, mélange de $NH_4H_2PO_4$ et $(NH_4)_2PO_4$ et le phosphate dicalcique, faiblement soluble dans l'eau et qui est l'objet de notre étude. Ce produit même que notre pays importe actuellement à forts coût de devises. Notre travail consiste essentiellement à préparer ce produit à l'échelle du laboratoire par voie humide et cela à partir des produits suivants, forte heureusement disponibles dans notre pays:

1. L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ou à partir de la chaux (CaO).
2. L'acide phosphorique disponible et qui est produit par A.S.M.I.D.A.L.

suivant la réaction globale suivante:



On essayera d'optimiser le processus de fabrication moyennant l'étude des différents paramètres qui influent sur la réaction et voir les caractéristiques de notre produit.

Chapitre I

Élément de zootechnique.

I.1. **Considérations générales: [11]**

Jusqu'à la fin du XIX siècle, il était admis que les besoins nutritifs devaient être couverts par l'apport des trois éléments essentiels: protides, glucides et lipides. L'utilisation de principes alimentaires purifiés chez les animaux d'expérience permet de constater que l'animal à besoin de recevoir autre chose pour rester en bonne santé.

Dés 1873, Forster avait démontré expérimentalement que les animaux nourris de régimes privés de matières minérales succombaient rapidement.

Des recherches en physique, en chimie et en physiologie ont permis de mettre définitivement en évidence, la présence et le rôle primordiales des éléments minéraux dans le fonctionnement de l'organisme animale.

Ces rôles sont variés:

- **Rôle métabolique.**
- **Rôle physico-chimique.**
- **Rôle physiologique.**

Cependant, tous les éléments minéraux n'ont pas la même importance quantitative aussi, parle-t-on de macro élément, lorsque les besoins sont exprimés en grammes; calcium, phosphore, sodium, magnésium, chlore et potassium, micro éléments ou obligelements ou éléments- traces lorsqu'ils sont exprimés en mg: manganèse; fer; cuivre; cobalt; iode; zinc...

Les produits élaborés par l'animal (lait, viande, laine...) sont riches en éléments minéraux. Ces différents productions se traduisent par des exportations qu'il faut compenser par un apport alimentaire dans la ration de base.

Dans l'organisme, on trouve les éléments minéraux soit en forme de sels (phosphates; chlorures, sulfates...) soit sous forme de combinaison organique (acides aminés soufrés....).

Le corps des animaux domestiques renferment en moyenne 4% de cendre. Cette teneur varie avec l'état d'engraissement (tableau 1).

Tableau 1: teneur en matière minérale des bovins (% MM)

Veau gras	3,86
Boeuf demi-gras	4,66
Boeuf gras	3,92
Agneau gras	2,94
Mouton maigre	3,16
Mouton gras	2,81

1.2. Le phosphore dans l'alimentation animale:

1.2.A. Les besoins en phosphore du bétail: [3]

Le bétail subit annuellement une disette consécutive a la mauvaise qualité des aliments mises à sa disposition, et dont le contenu en matières azotées, minéraux et vitamines est très notoirement insuffisant à la nutrition normale de bétail.

Un amaigrissement intense les frappe toutes particulièrement durant les mois chaudes précédant le retour des pluies.

La carence en phosphore a des conséquences directes sur la croissance qui se trouve très retardée. Mais elle a aussi des conséquences indirectes, la suppression de cette carence évite l'apparition des maladies mortelles du bétail.

1.2.B. Les sources en phosphore du bétail: [4]

Il peut paraître que les phosphates solubles dans l'eau sont plus hautement assimilables que d'autres. En effet, la différence est faible, car la digestion stomacale, en milieu acide {PH#2} permet la solubilité de nombreux sels.

Les coefficients d'utilisation digestif des divers sources de phosphore s'établissent comme suit:

◆	Phosphates monocalciques et autres sels solubles.....	80 %
◆	Phosphates bicalciques.....	65 %
◆	Phosphate tricalciques et apatite.....	50 %
◆	Phosphates alumino-calcique.....	15 à 20 %
◆	Pyrophosphate de calcium.....	15 à 20 %

1.2.C. Les différents rôles du phosphore en alimentation du bétail:

On peut considérer deux aspects du phosphore :

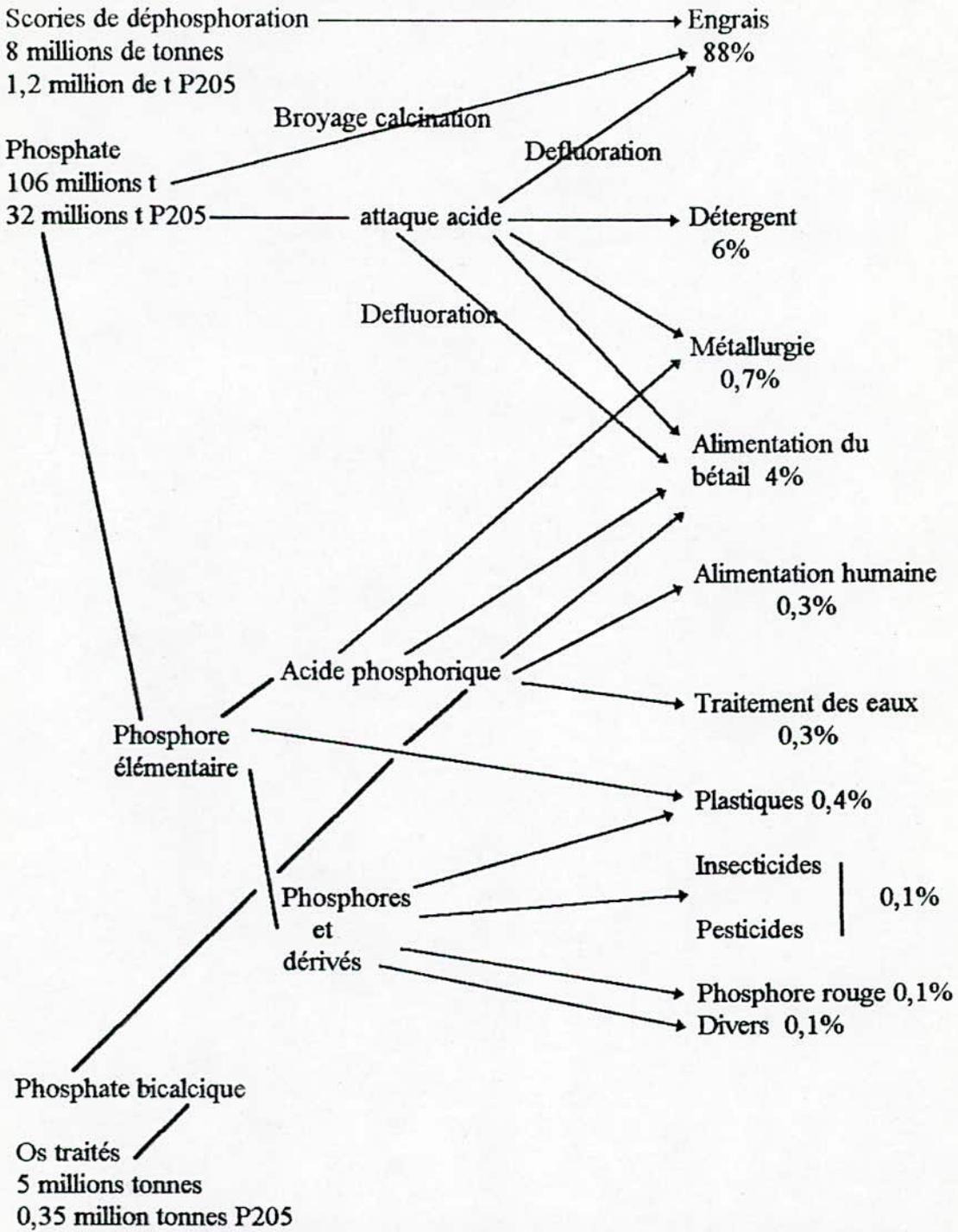
- ◆ Aspect dynamique : participant à de nombreuses réactions du métabolisme et d'ailleurs indispensable à ces réactions.
- ◆ Aspect plastique : il contribue à la constitution de nombreux tissus, en particulier, le tissu osseux.

Il lui confère des propriétés tout en constituant une réserve permettant d'assurer du phosphore sanguin.

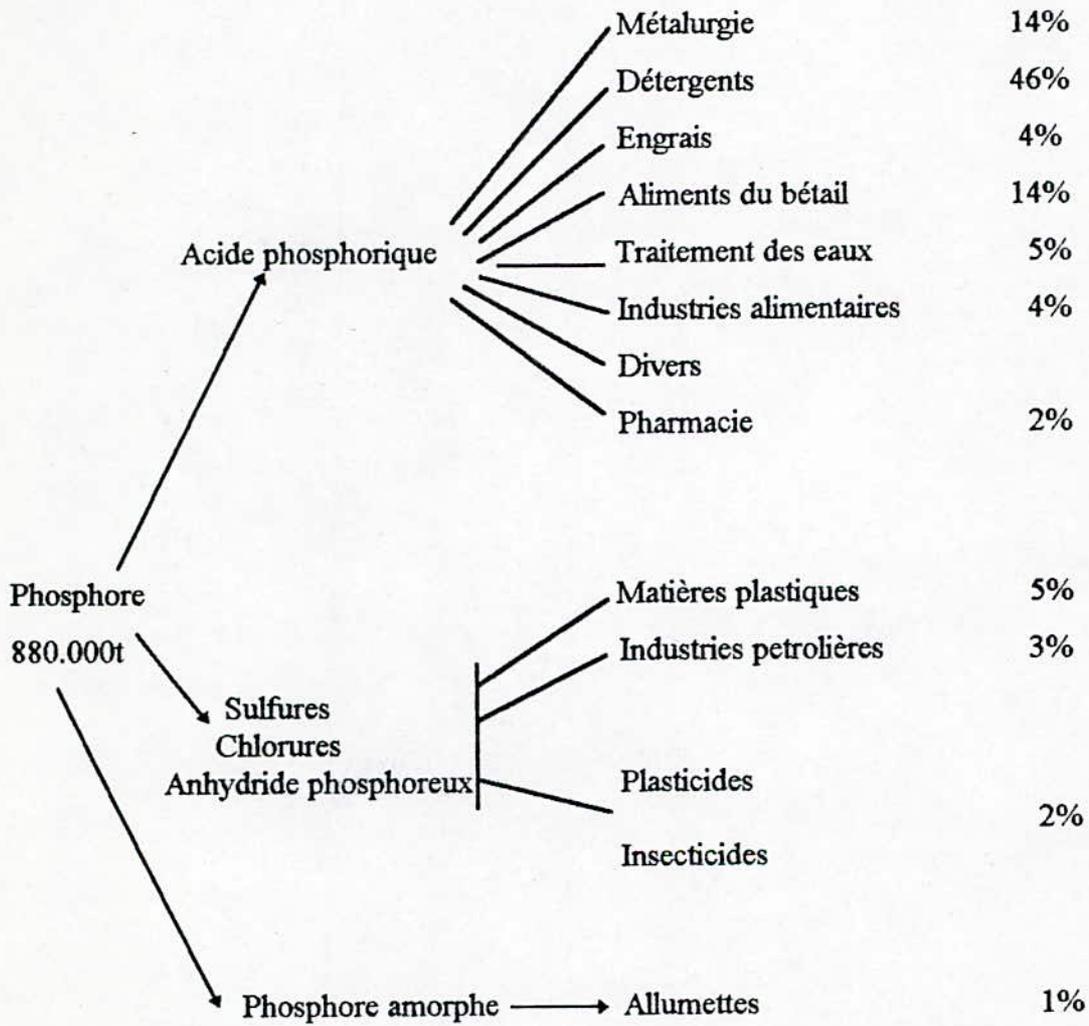
1.3. **Emploi du phosphore et de ses dérivées: [5]**

L'industrie moderne du phosphore est née au début de ce siècle mais j'usqu'en 1948 la consommation était restée faible; le phosphore servait à la fabrication des allumettes, de plastifiants, d'acide très purs, mais les engrais phosphatés, gros consommateur de P_2O_5 était produits par attaque e minerais par l'acide sulfurique. C'est à partir de 1948 que le phosphore est devenu une base d'industrie importante(détergents) ou` très élaborée (dopes pour lubrifiants, plastifiants, pesticides, catalyseurs, etc...

Les deux schémas synoptiques ci-après nous permettent de saisir mieux le rôle et les applications industrielles du phosphore et de ces dérivés. [6]



Répartition approximative des applications des dérivés du Phosphore dans le monde en 1985



Répartition des emplois du phosphore élémentaire dans le monde en 1985

Chapitre II

Les phosphates naturels

II. LES PHOSPHATES NATURELS: [7]

Les phosphates se classent parmi les minéraux les plus indispensables à notre civilisation. Ils sont devenus la source d'un élément d'une importance considérable.

Si une quinzaine d'éléments paraissent nécessaires à la vie, quatre d'entre eux: calcium, oxygène, hydrogène et azote se rencontrent largement dans le milieu qui nous entoure.

Avec le phosphore nous touchons au premier élément fondamental dont la distribution dans le monde est loin d'être aussi exubérante mais grâce aux gisements de phosphate cette rareté peut être corrigée.

L'apatite est l'origine de tout les dépôts de phosphates terrestres, elle existe sous forme apatite fluorée et apatite chlorée.

Apatite fluorée $3[Ca_3(PO_4)_2]CaF_2$ est la formule qui se présente le plus souvent.

Elle cristallise dans un système régulier et contient à l'état pur :

42,216 % de P_2O_5 ; 53,94 % de CaO ; 3,8 % de F .

Economiquement elle est la plus important

II.1. Les phosphates dans le monde: [8]

II.1.A. Ressources mondiales:

Les ressources de phosphates les plus grandes se trouvent aux USA, URSS, en AFRIQUE (Maroc, Tunisie, Egypte, Algérie, Sénégal...), au proche orient et en Amérique centrale.

Les réserves mondiales sont évaluées à 50 billions de tonnes de phosphates. Environ ce tiers de ces réserves serait aux USA qui sont les premiers producteurs et consommateurs de phosphates.

II.1.B. Production du phosphate dans le monde: [9]

production mondiale de phosphates et capacité prévisionnelle en 10^3 d'après W.F Stowasser (1979), M Slousky (1980).

Tableau N°2

	Production En 1977	Capacité prévisionnelle		
		1977	1978	1980
Amérique du nord				
U.S.A	47256	50000	51600	56200
Autres	279	300	300	400
Amérique du sud	754	800	1000	1500
Europe				
U.R..S.S	24200	25000	27000	33000
Autres	143	150	150	150
Afrique				
Algérie	1055	1200	1200	1200
Maroc	17027	21000	24000	27000
Sénégal	1869	2000	2000	2000
Afrique du sud	2403	2500	2500	3000
Togo	2857	3000	3000	3000
Tunisie	3614	4500	5000	6000

II.2. Les phosphates algériens: [10]

L'Algérie recèle de grands gisements de phosphates. Dès 1873, Thomas avait constaté l'existence dans la région sud du tell algérien d'un étage suessonien riche en phosphate de chaux. En 1886, le même géologue publia ses premiers travaux sur les phosphates de chaux. Il avait surtout examiné le gisement des environs de GAFSA (Tunisie), en faisant pressentir leur continuation dans toute la région sud algérien. Situé à proximité de la frontière algero-tunisienne (une trentaine de km), près de Bir-el-atter (à 100 km environ du sud de Tebessa), le gisement de phosphates du djbel-onk (qui n'est que le prolongement des gisements Tunisiens), est lié à Annaba par voie ferrée de 340 km. Ce gisement comprend cinq gîtes:

- ◆ Djbel Djemidjma;
- ◆ Djbel Tarfaya;
- ◆ Djbel Fouris;
- ◆ Kef Sennoun;
- ◆ Rass Mergueb-Ettir.

Le phosphate de ce gisement est constitué essentiellement de fluoro-apatite $Ca_{10}F_2(PO_4)_2$ ou $3(PO_4)_2 Ca_3 CaF_2$ et de carbonate de chaux ($CaCO_3$). Il contient aussi:

- ◆ Les carbonates de magnésie
- ◆ Les sulfates et les chlorures:
 - ◆ de sodium;
 - ◆ de potassium;
 - ◆ de chaux;
- ◆ la silice;
- ◆ le fer et l'aluminium sous forme d'oxydes
- ◆ les matières organiques (très peu);

Les réserves globales du gisement sont estimées à 500 millions de tonnes.

II.3. Usage des phosphates: [11]

L'utilisation essentielle de phosphates consiste en la fabrication d'engrais pour l'agriculture; en effet:

- ◆ 90% de la production sont utilisées dans la fabrication des divers engrais.

- ◆ 5% sont utilisées dans la sidérurgie des minerais de fer peu phosphateux.
- ◆ 5% vont à l'industrie chimique pour la production du phosphore et des produits phosphorés divers (détergents, industries alimentaires ou pharmaceutiques).

Chapitre III

Les phosphates de la chaux

III. LES PHOSPHATES DE CHAUX: [12]

La chimie des phosphates de chaux est extrêmement complexe et de très nombreux ouvrages n'ont pas encore épuisé le sujet.

A côté des phosphates naturels, minerais qui sont à base de phosphate tricalcique et qui, traités de multiples façons, conduisent à la fabrication des engrais courants sans passer par l'élaboration du phosphore, on trouve divers phosphates de chaux industrielles (ou alimentaires). Correspondant à une neutralisation plus au moins poussée des différentes acidités de l'acide phosphorique, ce sont les trois familles d'orthophosphates.

III.1. Les phosphates monocalciques:

Le phosphate monocalcique se présente sous plusieurs formes, toutes monohydratées, cristallisées, en poudre fine atomisée ou en granulés.

III.1.A. Préparation:

Le phosphate monocalcique monohydraté se prépare en dissolvant de l'oxyde de calcium dans l'acide phosphorique en excès. Par évaporation à basse température, le phosphate monocalcique se cristallise. Les cristaux sont essorés lavés et chauffés sans dépasser 100°C.

On le prépare également par l'action de l'acide phosphorique sur le phosphate dicalcique ou l'action de l'acide chlorhydrique sur le phosphate tricalcique. En opérant avec un grand excès d'acide chlorhydrique, on peut éviter la présence du phosphate dicalcique qui accompagne presque toujours le monocalcique d'après le procédé de LARSON.

III.1.B. Propriétés physico-chimiques :

Le phosphate monocalcique cristallise dans le système triclinique avec des rapports d'axes suivants $a/b/c = 1.9250/1/0.7332$ et des angles $\alpha = 86^\circ 34'$ $\beta = 91^\circ 8'$ $\gamma = 96^\circ 17'$ sa densité à 15°C est $d = 2,546$ les indices de réfraction $\alpha = 1,547$; $\beta = 1,580$ $\gamma = 1,601$.

L'enthalpie de formation est $\Delta H^\circ_f = -744 \text{ kcal /mole}$.

Le phosphate monocalcique monohydraté se présente sous formes de cristaux blancs orthorhombiques qui sont stables à l'air lorsqu'ils sont exempts d'acides phosphoriques, sa densité à 15°C est $d=2,22$.

Les indices de réfraction pour la raie D du sodium sont $\alpha = 1,496$; $\beta = 1,515$; $\gamma = 1,527$.

L'enthalpie de formation est $\Delta H^\circ_f = -818 \text{ kcal /mole}$.

III.2. Les phosphates bicalciques: **[CaHPO₄,2H₂O]**

Le phosphate dicalcique ou le précipité est un phosphate de calcium contenant jusqu'à 40% en P_2O_5 soluble dans les citrates le composant principal est le phosphate dicalcique dihydraté $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

III.2.A. Préparation:

Le précipité est obtenu sous forme de cristaux blancs ou crèmes à partir des solutions d'acide phosphorique avec des suspensions de carbonates ou des laits de chaux.

La préparation du phosphate dicalcique passe par deux étapes:

1. Préparation de la solution contenant le H_3PO_4 .
2. Préparation du $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les solutions initiales du DCPH sont l'acide phosphorique, qui peut être obtenu par les différents procédés thermiques ou humides précédemment cités.

La multiplicité des méthodes de fabrication du DCPH est le résultat de plusieurs facteurs:

- ◆ La concentration des solutions acides initiales en P_2O_5 .
- ◆ Le type de précipitants qui peut être soit $CaCO_3$, soit la chaux $(Ca(OH)_2)$.
- ◆ Le but d'utilisation alimentaire ou fertilisants, le schéma technologique dépend essentiellement de la pureté de l'acide phosphorique.

La précipitation se fait en une seule étape si l'acide utilisé est de voie thermique ou de voie humide suivie de procédés de défluoration, sinon elle se fait en deux étapes, dans la première on obtient le (DCPH) moins pur utilisé dans l'agriculture et dans la deuxième étape on obtient le (DCPH) pour être utilisé dans l'alimentation du bétail et de la volaille.

III.2.B. Propriétés physico-chimique du phosphate dicalcique: [13]

Le phosphate dicalcique peut exister sous deux formes:

1. Forme anhydre $[CaHPO_4]$ appelé monettite $\{\rho = 2,89 \text{ g/cm}^3\}$.
2. Forme hydratée $[CaHPO_4 \cdot 2H_2O]$ appelé bruchite $\{\rho = 2,81 \text{ g/cm}^3\}$.

Dans un système $CaO-P_2O_5-H_2O$ [Fig. III.1] à la température inférieure $36^\circ C$ dans le graphique à $25^\circ C$ dans le domaine des faibles concentrations en CaO et forte en P_2O_5 la forme hydratée est la plus stable.

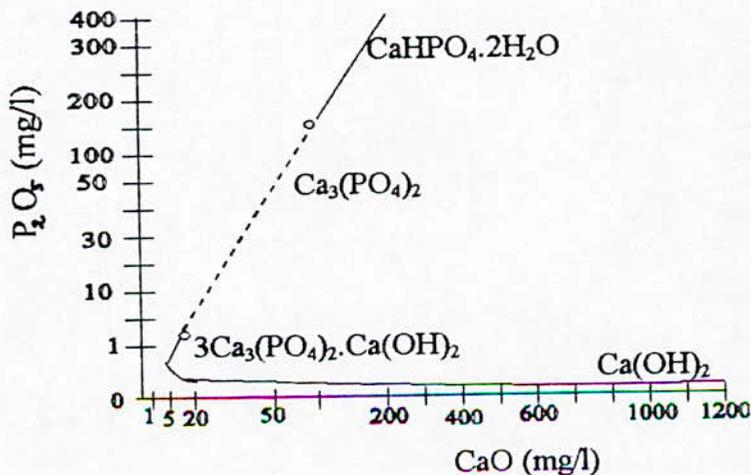


Fig III.1 : Système $CaO - P_2O_5 - H_2O$ à $25^\circ C$ dans le domaine des faibles concentrations

Entre 30 et 50°C la forme bruchite se précipite, à une température supérieure c'est le monetite qui se précipite [18] .

La transformation polymorphique de la phase métastable $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la phase stable CaHPO_4 à température constante est fonction de la concentration en P_2O_5 est élevée et plus la vitesse de transformation est grande, ce phénomène provoque une perte de la forme soluble dans les citrates jusqu'à 50% et par conséquent la qualité du produit est baissé.

[Fig III.2].

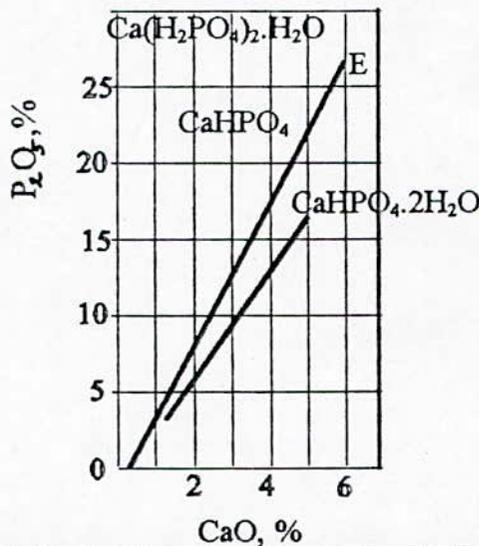


Fig III.2 : Solubilité de la phase métastable de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de la phase stable CaHPO_4 dans le système $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ à 40°C

Le phosphate dicalcique technique (alimentaire ou fertilisant) contient de 35% à 48% en P_2O_5 soluble dans les citrates et de 3 à 8% dans l'eau, selon la pureté de la matière première avec laquelle on produit le phosphate dicalcique.

Le phosphate dicalcique est un sel peu hygroscopique [à 2%] de l'humidité il l'est absolument même à 100% de l'humidité relative de l'air.

III.2.C. Utilisation du phosphate dicalcique:

Dans l'agriculture en tant qu'engrais, il possède plusieurs points positifs:

1. Haute concentration en P_2O_5 assimilable, il est aussi bon comme le superphosphate du point de vue agro-chimique, sur tous les types de sols et pour toutes les cultures.
2. Il améliore la qualité des terres acides l'activité vitale des organismes utiles diminue fortement, les propriétés physiques de ces sols sont altérées, ils laissent mal passer l'eau l'air atmosphérique.



L'acidité ayant diminué, la structure du sol change aussi les sols s'ameublissent et deviennent plus perméables à l'eau et à l'air, étant donné que l'agglutination des particules d'argiles est empêchée.

1. Il est neutre, donc il se conserve longtemps sans dégradation de son emballage.
2. Il est bon pour la préparation de mélange d'engrais ou d'engrais complexes.

Son point négatif c'est qu'il a une technologie plus complexe par rapport aux superphosphates, car il nécessite l'utilisation des matières premières exemptes des éléments toxiques surtout le fluor dont la teneur ne doit en aucun cas dépasser (0,2%) dans le produit alimentaire, et par conséquent le prix revient de P_2O_5 assimilable par rapport au P_2O_5 du superphosphates est de l'ordre de 2,2 fois supérieure.

La présence élevée des impuretés tels que, les phosphates de magnésium, de fer, aluminium, sulfates et carbonates dégradent la qualité du phosphate dicalcique car ils baissent l'efficacité agrochimique, même à une solubilité invariable, c'est pour cette raison qu'il faut purifier l'acide phosphorique de ses impuretés, selon GOST 1175-48, l'utilisation pour but alimentaire du phosphate dicalcique doit vérifier:

- ♦ La teneur en F (Fluor) $\leq 0,2\%$
- ♦ As (Arsenic) $\leq 0,001\%$

III.3. Phosphate tricalcique: $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$

Il existe sous trois formes:

1. Forme hydraté ou α .
2. Forme β .
3. Forme γ .

On l'obtient par neutralisation de l'acide phosphorique par l'eau de chaux. On aboutit en général, par cette méthode à un phosphate possédant le rapport moléculaire théorique $\text{Ca/P} = 1,5$.

On le produit également à partir du phosphate dihydraté traité par la chaux en milieu aqueux puis par filtration et séchage.

Le phosphate tricalcique est en général très mal cristallisé, fut longtemps considéré comme amorphe. En réalité, on lui reconnaît aujourd'hui une structure apatite hexagonale.

Par chauffage, le phosphate tricalcique α , perd de l'eau jusqu'à 700°C sans changer de structure. Son indice de réfraction: 1,619; il fond à 1730°C et a pour densité $d=3,08$.

Chapitre IV

Evaluation de l'efficacité biologique des phosphates

IV. EVALUATION DE L'EFFICACITE BIOLOGIQUE DES PHOSPHATES: [14]

Les expériences de digestibilité sur animaux étant très longues et coûteuses, certains auteurs ont essayé d'apprécier l'efficacité biologique des phosphates au moyen de tests de solubilité, par analogie avec la détermination du phosphore assimilable dans les engrais.

Les tests les plus utilisés, qui semblent donner des résultats valables sont basés sur la solubilité du phosphore dans l'acide chlorhydrique dilué (en général 0,4 %) et dans l'acide citrique.

Les produits insolubles dans Hcl à 0,4 % sont en général inutilisables comme source de P pour les animaux. Toute fois, ces méthodes ne constituent qu'un moyen très grossier d'apprécier la valeur d'un phosphate. Plusieurs facteurs influent sur la digestibilité du phosphore entre autre:

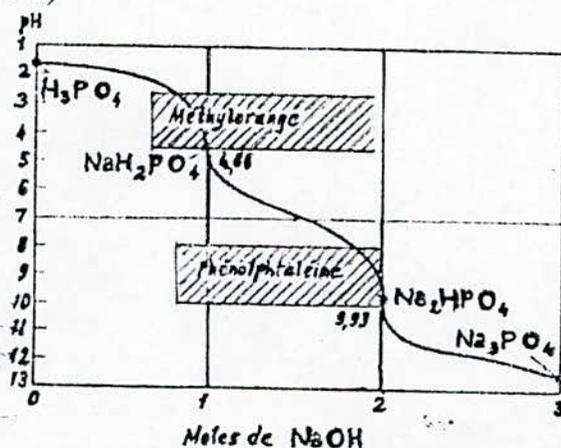
1. La finesse des particules
2. La forme chimique et le degré de polymérisation.
3. La forme cristalline.
4. La pureté des phosphates (problème du fluor).

Le problème du fluor intervient par sa toxicité propre, or ce fluor provient essentiellement dans notre cas de l'acide phosphorique utilisé ce qui nous amène à parler de ce produit et de sa defluoration.

IV.1. L'acide phosphorique: H_3PO_4 [15]

C'est un triacide fort, sa courbe de neutralisation nous permet de voir les trois points d'équivalence de cette acide. Fig. (IV-1)

Fig IV.1 : Courbe de neutralisation de l'acide phosphorique



IV.1.A. fabrication de l'acide phosphorique [15]

Les acides phosphoriques industriels sont de deux qualités très différentes suivant leur mode de fabrication.

1. Voie humide

à partir de l'apatite fluoré et par attaque d'acide sulfurique



L'acide sulfurique d'attaque possède une concentration voisine de 100% notamment égale à 98%. Ce procédé est largement utilisé de nos jours pour son avantage économique.

1. Voie thermique:

Cette voie est arrivée depuis plus de 20 ans. Elle permet surtout de produire un acide phosphorique très pur. Cette voie consiste à oxyder le phosphore pur suivant la réaction suivante:



Moyennant cette voie, on obtient un acide phosphorique très pur, mais à fort coûts d'énergie, ce procédé est de plus en plus délaissé, la voie humide est de plus en plus privilégiée car elle est plus rentable.

IV.1.B. Purification de l'acide phosphorique: [16]

Les acides phosphoriques industriels sont de deux qualités très différentes suivant leur mode de fabrication. Avec la voie humide on obtient un acide phosphorique dit < vert > qui contient beaucoup d'éléments solubilisés qu'on doit éliminer. Pour cela on utilise des solvants organiques pour extraire les impuretés entre autre le fluor. Les solvants ayant des propriétés intéressantes, sont rassemblés en quatre groupes principaux.

- [1]. Solvant capable de précipiter une partie des impuretés contenues dans l'acide vert.
- [2]. Solvant échangeur d'ions.
- [3]. Solvant extrayant les impuretés organiques.
- [4]. Solvant extrayant l'acide phosphorique.

Chapitre V

Etude de l'aspect cinétique de la réaction

V. ETUDE DE L'ASPECT CINÉTIQUE DE LA RÉACTION:

Il existe plusieurs méthodes pratiques pour suivre l'évolution d'une cinétique d'une réaction quelconque à savoir: la colorimétrie, le titrage volumétrique, la conductimétrie, la PH-métrie, ...etc.

Notre choix s'est porté sur le PH-mètre pour deux raisons:

- ◆ La réaction que nous étudions est une réaction de neutralisation acide-base, donc une diminution des ions H^+ fournis par l'acide phosphorique en fonction du temps et le PH-mètre nous permet de suivre indirectement cette évolution avec la variation du PH de la solution.
- ◆ Disponibilité de cet appareil dans notre laboratoire.

V.1. Description de l'installation:

Pour étudier la réaction de précipitation du phosphate bicalcique d'un point de vue cinétique, nous avons monté l'installation schématisée dans la figure V-1-1.

Cette installation comprend l'appareillage suivant:

- ◆ Un bain thermostaté pour maintenir l'eau à la température désirée;
- ◆ Un agitateur électrique pour réaliser un mélangeage parfait de la solution;
- ◆ Un PH-mètre relié à une électrode type TBC 12HS schématisée par la figure V-1-2;
- ◆ Un bécher de 500ml jouant le rôle de réacteur.

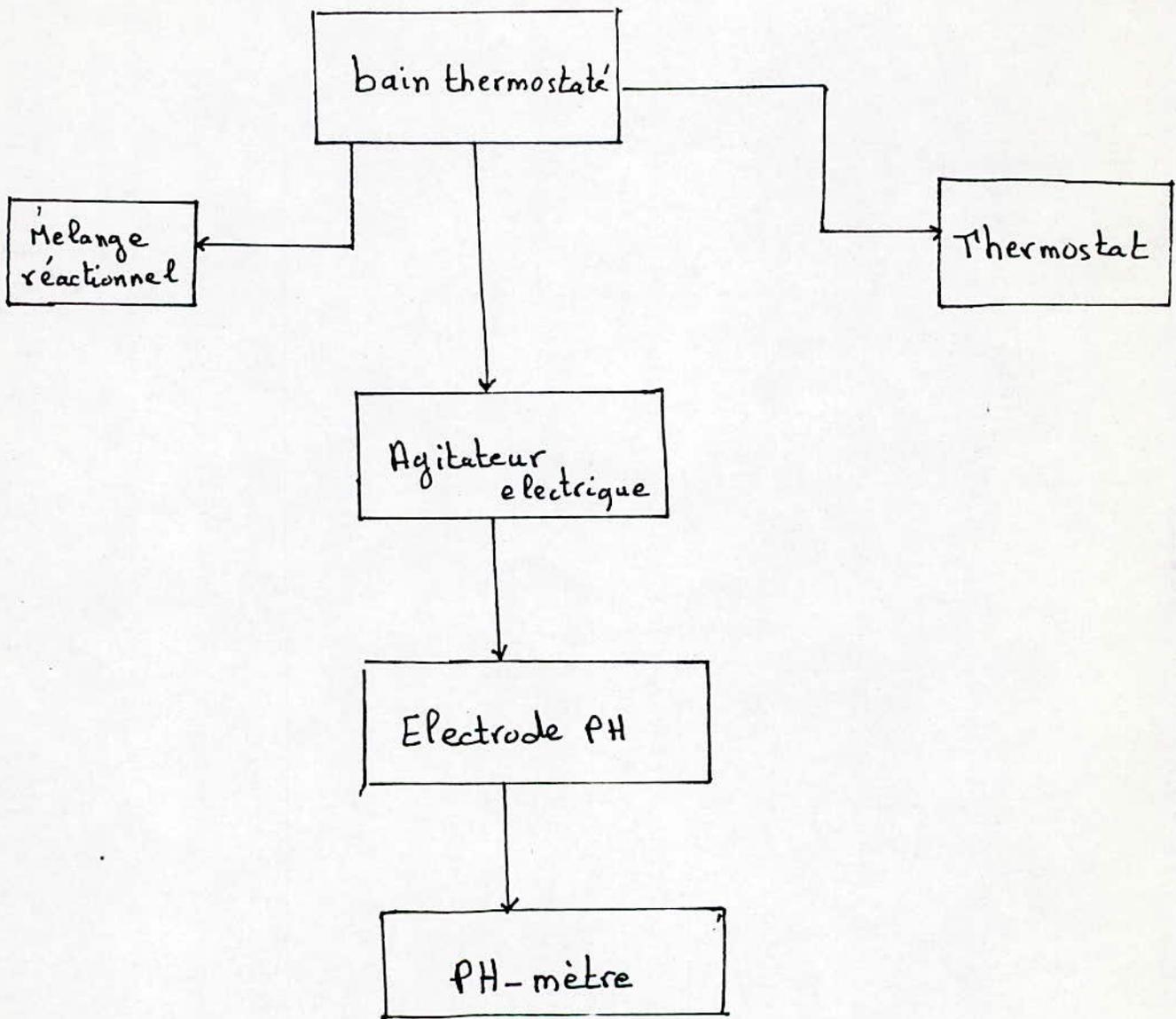


Fig VI.1 SCHEMA DE L'INSTALLATION

LEGENDE DU SCHEMA

1. Bain thermostaté;
2. Agitateur électrique;
3. Mélange réactionnel;
4. Thermostat;
5. Electrode PH;
6. PH-mètre.

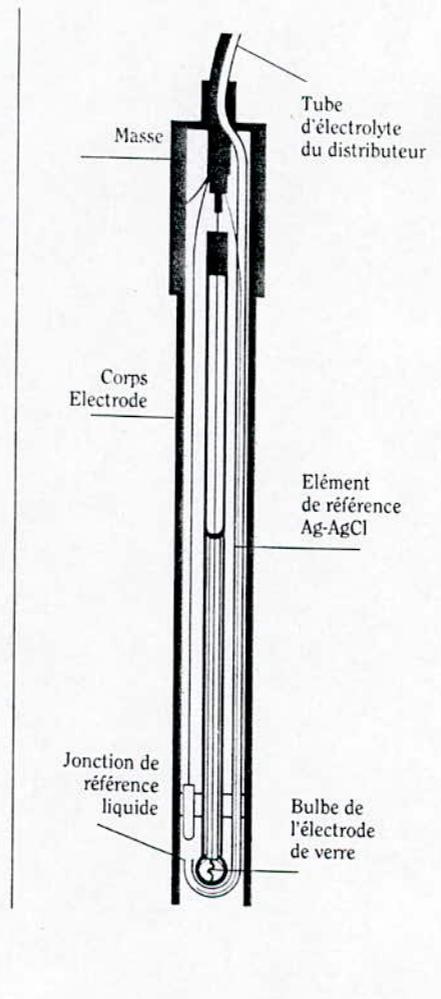


Fig V.1.2 *ELECTRODE PH (TBC 12 /HS)*

V.2. protocole experimental:

Nous avons utilisé le réactif suivant:

- ♦ L'acide phosphorique pur de densité $\alpha = 1.71$
- ♦ De la chaux de synthèse $\alpha = 2.24$

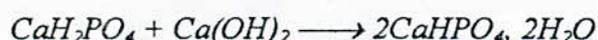
Nous avons fixé la concentration de la chaux à 50g/L, à chaque fois, on prend une masse de 7g de Ca(OH)_2 , on lui ajoute la quantité d'eau nécessaire pour avoir une concentration de 50g/L, on agite le mélange avec un agitateur magnétique jusqu'à obtenir un lait de chaux. On le met ensuite dans le bain thermostaté, on plonge l'électrode dans le becher, on lit la valeur du PH puis on ajoute la quantité d'acide phosphorique équivalente stœchiométriquement et on le note la valeur du PH en fonction du temps en changeant à chaque fois la concentration de l'acide phosphorique, on suit l'évolution jusqu'à avoir un PH constant dans le temps indiquant la fin de la réaction.

A noter qu'on a étalonné le PH -mètre avec des solutions étalon et que pour chaque expérience nous avons effectué deux essais pour vérifier la reproductibilité des résultats.

V.3. influence de la température et de concentration de l'acide:

En réalité, on obtient de phosphate dicalcique en deux étapes à partir de l'acide phosphorique et de la chaux, on obtient d'abord de monocalcique suivant la réaction suivante: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{Ca(H}_2\text{PO}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$

et au fur et à mesure que l'acide se neutralise, le monocalcique formé se décompose dans la solution on libérant le dicalcique qui se précipite.



Un excès de la chaux par rapport à la masse stœchiométrique conduit à la formation de monocalcique [18]. Parallèlement le monocalcique réagit avec la chaux pour donner le dicalcique.

V.4. resultats et discussions:

On sait que la température supérieure à 50°C on a formation d'un mélange de dicalcique et de monocalcique en forte proportion, or le monocalcique est peu soluble dans le milieu digestif de l'animal ce qui conduit à un engrais de qualité moindre que dans le cas où on obtient que le bicalcique, aussi il a été constaté qu'à température inférieure à 30°C la réaction est très lente, ce qui nous a amené à étudier la réaction pour deux températures 30 et 40°C [18] pour des valeurs de concentration allant de 10% à 60%, nous obtenons les résultats illustrés par les tableaux et les figures, V.4.1 et V.4.2.

Tableau V.4.1 variation du PH de la solution en fonction du temps à T=30°C

[H ₃ PO ₄] =10%		[H ₃ PO ₄] =20%		[H ₃ PO ₄] =30%		[H ₃ PO ₄] =40%		[H ₃ PO ₄] =50%		[H ₃ PO ₄] =60%	
PH	t (mn)										
1.1	0	1.1	0	1.1	0	1.1	0	1.1	0	1.1	0
2.5	1	2.7	1	2.9	6	2.5	1	2.2	1	2.2	1
2.7	2	2.9	2	3.1	5	2.7	2	2.5	2	2.4	2
2.8	5	3.0	6	3.2	8	2.9	3	2.9	4	2.8	4
2.9	10	3.2	10	3.4	15	3.1	4	3.1	5	3.0	6
3.1	16	3.3	15	3.6	20	3.4	5	3.3	8	3.4	10
3.2	20	3.4	21	3.7	25	3.6	8	3.6	12	3.6	14
3.3	25	3.5	27	3.8	30	3.9	12	3.9	16	3.9	18
3.5	32	3.6	32	3.9	35	4.2	15	4.1	21	4.1	23
3.7	40	3.7	35	4.2	40	4.4	20	4.3	25	4.3	27
4.1	50	4.0	40	4.4	45	4.6	24	4.5	32	4.5	35
4.4	55	4.1	43	4.7	50	4.8	30	4.6	35	4.7	41
5.0	68	4.2	48	5	55	5	35	4.8	40	4.9	46
5.2	82	4.3	50	5.1	60	5.2	40	4.9	43	5.0	52
5.4	90	4.6	53	5.4	65	5.4	46	5.1	47	5.1	55
5.7	100	4.8	57	5.55	70	5.6	50	5.2	52	5.2	62
5.8	112	4.9	60	5.8	75	5.7	57	5.25	56	5.4	67
5.9	120	5.2	65	5.9	80	5.8	65	5.3	61	5.6	71
6.2	145	5.3	68	6.1	87	5.9	72	5.4	65	5.9	75
6.4	160	5.5	71	6.2	95	6.1	83	5.6	70	6	82
6.6	174	5.6	76	6.3	102	6.3	87	5.85	75	6.1	85
6.6	190	5.7	81	6.5	114	6.4	95	6	81	6.2	96
6.6	206	5.8	86	6.6	121	6.6	98	6.1	87	6.3	104
6.6	220	5.9	101	6.6	125	6.6	105	6.2	94	6.5	109
		6.0	107	6.6	130	6.6	110	6.3	101	6.6	118
		6.1	116			6.6	120	6.4	105	6.6	120
		6.3	125			6.6	140	6.6	110	6.6	125
		6.45	134			6.6	150	6.6	120	6.6	140
		6.5	141					6.6	130		
		6.6	145					6.6	150		
		6.6	160								
		6.6	210								

Fig. V.4.1 variation du PH de la solution en fonction du temps à T= 30

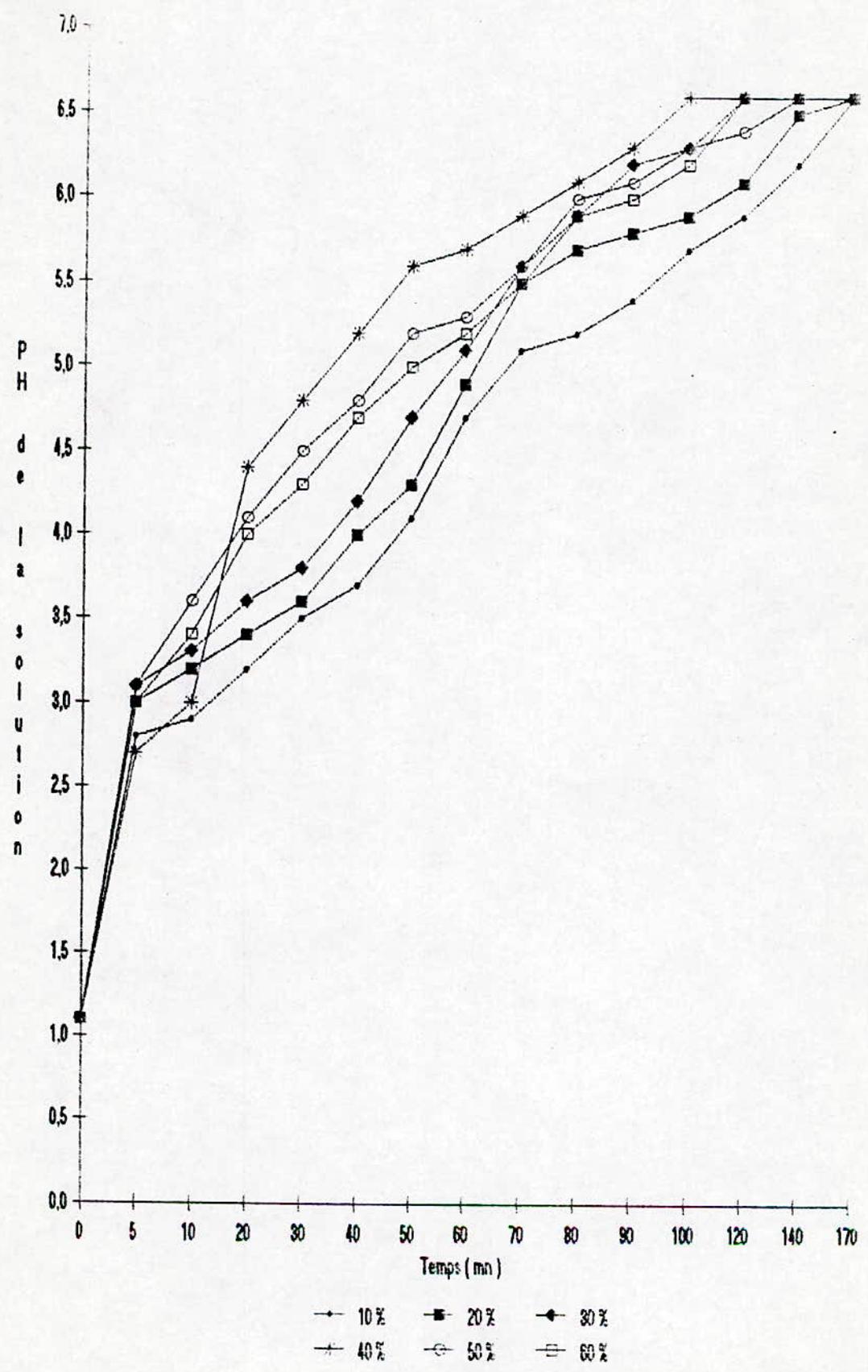


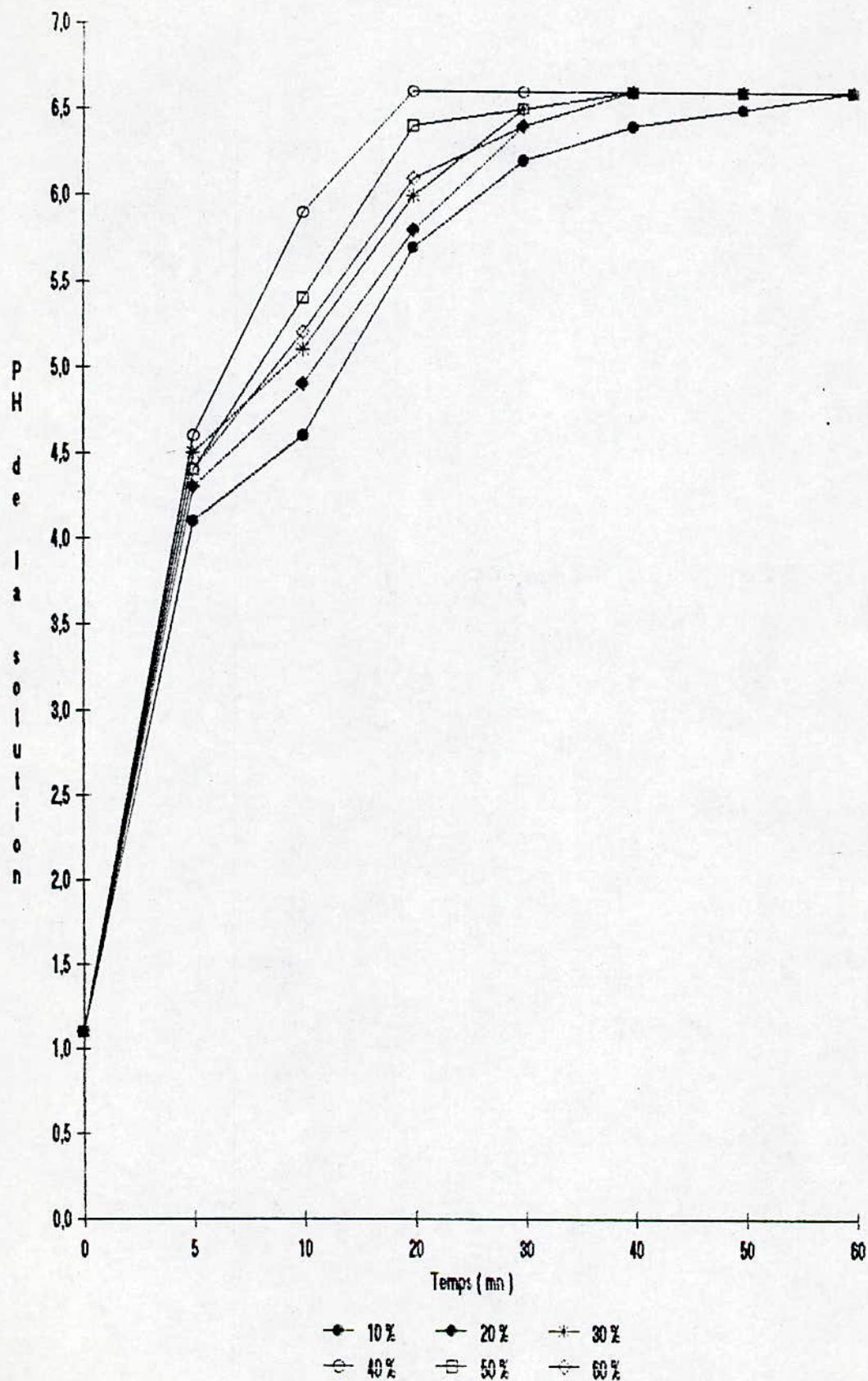
Tableau V.4.2 variation du PH de la solution en fonction du temps à T=40°C

[H ₃ PO ₄] =10%		[H ₃ PO ₄] =20%		[H ₃ PO ₄] =30%		[H ₃ PO ₄] =40%		[H ₃ PO ₄] =50%		[H ₃ PO ₄] =60%	
PH	t (mn)										
1.1	0	1.1	0	1.1	0	1.1	0	1.2	0	1.1	0
2.8	1	2.9	1	3	1	3.1	1	3	1	2.9	1
3.2	2	3.3	2	3.1	2	3.6	2	3.5	2	3.4	2
3.4	3	3.5	3	3.8	3	4.1	3	4	3	3.6	3
3.6	4	3.9	4	4	4	4.6	5	4.4	5	4.2	4
4.1	6	4.35	6	4.5	6	5.4	8	4.6	6	4.4	5
4.4	8	4.6	8	4.8	8	5.9	10	5.2	8	4.6	6
4.6	10	4.9	10	5.1	10	6.2	12	5.4	10	5	8
4.9	12	5.1	12	5.3	12	6.4	14	5.7	12	5.2	10
5.1	14	5.2	14	5.5	14	6.5	16	5.9	14	5.5	12
5.3	16	5.4	16	5.7	16	6.6	20	6.2	16	5.7	14
5.5	18	5.7	18	5.9	18	6.6	22	6.4	18	5.8	16
5.7	20	5.8	20	6.0	20	6.6	30	6.5	22	5.9	18
5.8	22	5.9	22	6.1	22	6.6	50	6.5	24	6.1	20
6.0	24	6.1	24	6.2	24	6.6	60	6.6	26	6.2	22
6.1	26	6.2	26	6.3	26			6.6	28	6.3	24
6.2	28	6.3	28	6.5	28			6.6	30	6.4	28
6.25	30	6.4	30	6.5	30			6.6	40	6.5	32
6.3	34	6.5	35	6.55	32			6.6	50	6.6	34
6.4	40	6.6	40	6.6	34			6.6	60	6.6	38
6.5	50	6.6	60	6.6	40			6.6	80	6.6	50
6.6	60	6.6	80	6.6	80			6.6	120	6.6	80
6.6	80	6.6	120	6.6	120						

L'examen de ces résultats montre qu'à température constante, la meilleure cinétique est observée pour une concentration massique de 40% d'acide phosphorique et que, pour cette concentration, la température de 40°C active mieux la réaction que 30°C.

Pour les faibles concentrations telles que 10% et 20%, la réaction est très lente surtout à 30°C.

Fig. 4.2 variation du PH de la solution en fonction du temps à T= 40 C

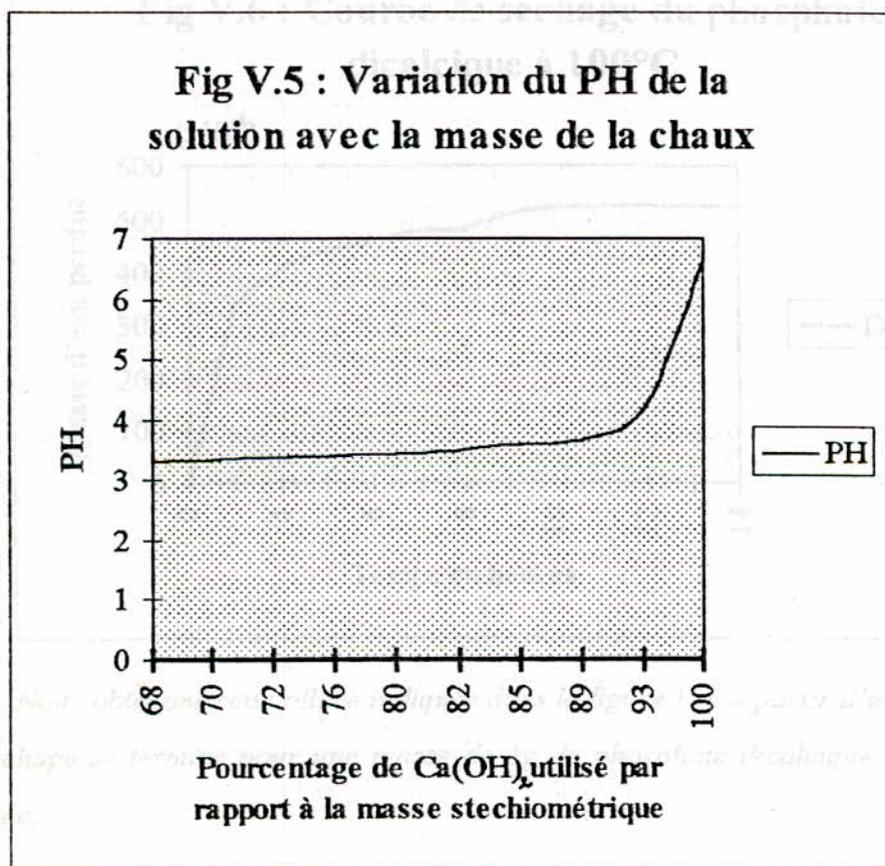


V.5. Variation du PH de la solution en fonction de la masse de la chaux:

Pour une masse donnée d'acide phosphorique (9,3g) on a voulu voir comment varie le PH de la solution en fonction de la masse de chaux ajoutée par rapport à la masse stœchiométrique. Ainsi, on fait réagir 68% de la masse stœchiométrique puis 70%, jusqu'à 100%; On obtient alors les résultats schématisés par le tableau de la figure V-5

Tableau V-5 : Variation du PH de la solution en fonction de la quantité de chaux ajoutée.

m%	68	70	72	76	80	82	85	89	93	97.5	98.5	99.4	100
PH	3.3	3.35	3.38	3.4	3.42	3.5	3.6	3.65	4.2	4.6	4.8	5.6	6.6



Chapitre VI

Mesure de l'efficacité biologique du phosphate synthétisé

VI. MESURE DE L'EFFICACITE BIOLOGIQUE DU PHOSPHATE SYNTHETISE:

la mesure de l'efficacité du phosphate synthétisé repose sur la détermination de la solubilité du produit dans la solution d'acide chlorhydrique de concentration massique 0,4%.

Cette méthode in vitro qui est la plus usitée nous permet de connaître à peu près le degré de digestibilité des engrais.

Un engrais est considéré comme digestible si sa solubilité est comprise entre 35% et 60%.

VI.1. Methode de la détermination de la solubilité: [18]

VI.1.A. Les réactifs:

- ◆ Phosphate dicalcique dihydraté
- ◆ Solution d'acide chlorhydrique
- ◆ L'eau distillée.
- ◆ Solution d'hélianthine obtenue en dissolvant 0,01g d'hélianthine dans 100ml d'eau distillée.
- ◆ Solution de phénophtaléine obtenue par dissolution de 0,01g de phénophtaléine dans 100ml d'alcool éthylique.
- ◆ Résine duolite C-20

VI.1.B. Appareillage:

- ◆ Burettes (25, 200 ml)

- ◆ Pipettes
- ◆ Balance (precision 0,1mg)
- ◆ Becher de 400 ml
- ◆ Chronomètre
- ◆ Fioles jaugés(500,100ml)
- ◆ Mortier en verre avec son pilon.

VI.1.C. principe de la methode [18]

En faite, on mesure la solubilité de P_2O_5 contenu dans le phosphate dicalcique dans une solution d'acide chlorydrique 0,4%, qu'on estime être une image du liquide présent dans l'estomac de l'animal.

a) P_2O_5 total

C'est la quantité de l'anhydride phosphorique dans le phosphate dicalcique.

b) Principe de l'attaque par l'acide chlorydrique:

L'attaque du phosphate dicalcique en poudre finement broyé et en milieu aqueux par l'acide chlorydrique donne de l'acide phosphorique et du chlorure de calcium.

Le processus réactionnel est:

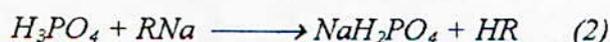


c) Choix du mode d'extraction.

La methode utilisée est une methode chromatographique de séparation des ions PO_4^{3-} . Cette methode est fondée sur l'absorption de tous les cations presents dans la solution quand on fait passer celle-ci sur une colonne de résine HR cationique quelconque. Tous les anions restent alors dans la solution à l'état d'acides libres.

La résine que nous utiliserons est la résine RNa où R est l'anion.

L'acide phosphorique réagit avec la résine en donnant:



La majeure partie d'acide phosphorique passe sous la forme des phosphates monosodiques, après quoi, la détermination du P_2O_5 dans la solution est déterminée par un titrage avec la soude.



Dans la pratique, on aura dans la solution à titrer: ' NaH_2PO_4 ' et une petite quantité de H_3PO_4 et de HCl qui n'ont pas réagi avec la résine RNA.

d) Titrage :

Le dosage du mélange de ces deux acides est déterminée par le titrage volumétrique. La possibilité de doser H_3PO_4 en présence de deux indicateurs différents permet de doser cet acide en mélange avec l'acide chlorhydrique.

Au virage de l'héliantine qui vire au jaune pour un intervalle de PH compris entre 3,1 et 4,4, la première acidité phosphorique est neutralisée avec HCl .

Au virage de la phtaléine, la deuxième acidité faible est la plus importante de l'acide phosphorique, elle est cependant neutralisée pour un PH=9. La neutralisation sera mise en évidence par la phténophtaléine qui vire de l'incolore au rouge pour un PH compris entre 8,2 et 10.

VI.2. Propriétés et caractéristiques des résines utilisées:

La résine duolite C-20 est une résine cationique fortement acide. Elle capable d'échanger d'une manière réversible un cation [Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , etc...] contre un cation H^+ lié au groupement actif ou contre tout cation préalablement fixé sur le groupement.

Elle est utilisée surtout, en traitant de l'eau, aussi bien en déminéralisation qu'en adoucissement. Elle est caractérisée principalement par:

- ◆ Une excellente stabilité physique, chimique et thermique.
- ◆ Une grande vitesse d'échange ionique.
- ◆ Une forte capacité d'échange.

(1) Propriétés:

- ◆ Squellette: Copolymère styrène - Divinyl benzène.

- ◆ Groupement fonctionnel : SO_3H .
- ◆ Aspect: Billes translucides, jaunes-or.
- ◆ Densité réelle: 1,27 (sous forme Na).
- ◆ Masse volumétrique apparente: 850g/l.
- ◆ Capacité d'échange totale: 2,2cq/l.
- ◆ Température maximum tolérée: 120°C.

(a) **Granulométrie:**

Diamètre en mm	% du volume total
0,4	max 15
0,4 - 0,6	10 - 40
0,6 - 0,8	20 - 40
0,8 - 1,0	10 - 25
1,0	max 10

Réactions caractéristiques:

Le fonctionnement de la résine duolite C-20, en cycle hydrogène est illustrée dans les réactions suivantes:

Service:



Regénération:



Préparation de la résine (Mode d'activation de la duolite C-20):

Après la mise en colonne, on fait subir à la résine un prétraitement afin d'éliminer d'éventuelles impuretés ayant pu s'incruster au cours des diverses manipulations depuis sa fabrication jusqu'à ce jour. Le prétraitement consiste à:

Préparation de la résine RNa:

Dans une colonne, on met (25 - 50g) de la résine, et à travers la résine, on passe une solution de NaCl de (4%) à une vitesse de 80 à 100gouttes/mn. La saturation de la résine est déterminée par un test à l'indicateur méthyl-orange. On lave la résine sodique avec H₂O distillée jusqu'à disparition totale du Cl⁻, avec le nitrate d'argent.

On filtre la résine saturée au filtre sous vide, (on la sèche à l'air et on la réserve dans un récipient fermé).

Ainsi, les deux résines se trouvent saturées respectivement en ions H⁺, et Na⁺, et sont prêtes pour les différents échanges.

Description et mise en service de la colonne de séparation chromatographique:

Notre colonne est constituée d'un tube en verre de 25Cm de diamètre, et de 25Cm de hauteur. Celle-ci est étranglée à sa partie inférieure. Au dessous de l'étranglement, on place de la laine de verre afin de soutenir les grains de résines et les empêcher de fuir par la partie terminale.

Le remplissage de la colonne par la résine se fait en versant dans le tube une suspension de grains dans l'eau. La résine se dépose ainsi par décantation et le sur-plus de liquide est évacué. On prendra soins au cours de cette opération d'éviter l'emprisonnement entre les grains de bulles d'air qui viendrait perturber les opérations en colonne. Pour cela, on agite continuellement la résine dans l'eau pendant sa décantation afin d'obtenir un dépôt uniforme. Et enfin, pour immobiliser la couche supérieure de la résine et la maintenir horizontale, on la couvre d'une rondelle de laine de verre.

VI.3. Résultat et discussion :

Le pourcentage de P₂O₅ % totale = 41,4%

On a, d'après la réaction (4), 1Cm³ de soude correspond avec 0,00715g de P₂O₅.

Chapitre 27 : Mesure de l'efficacité biologique du phosphate synthétisé

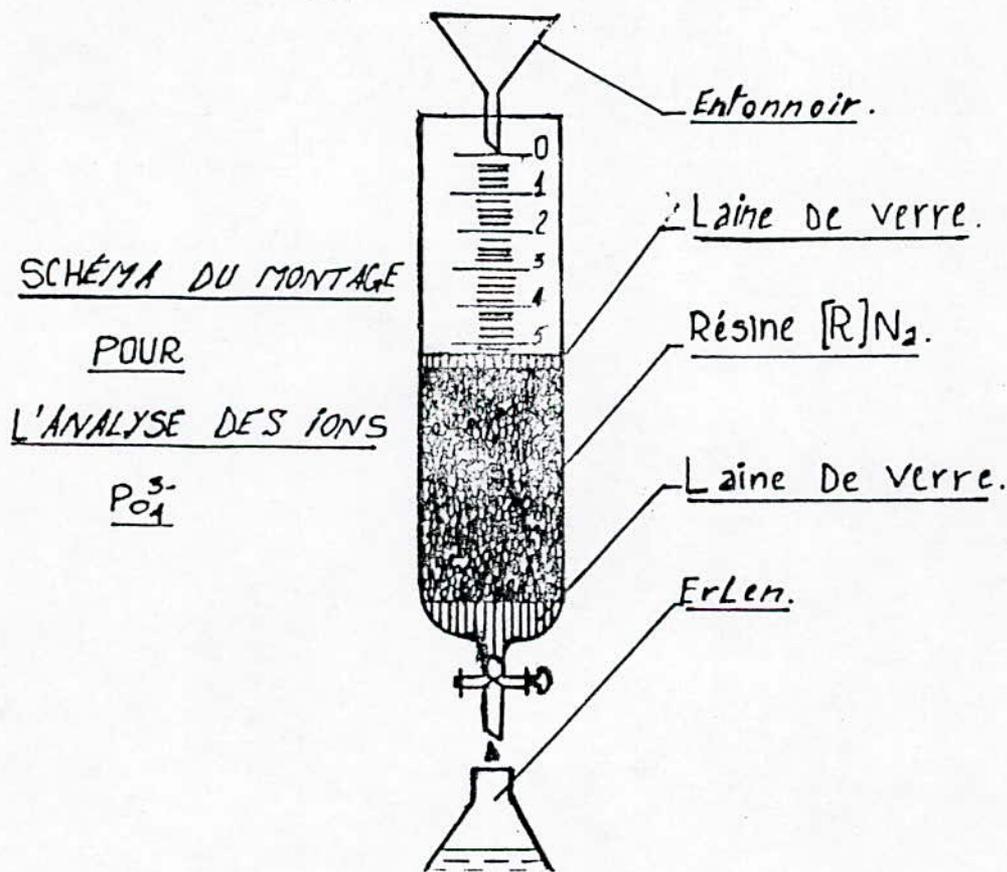
V_1 : Volume de neutralisation de H_3PO_4 et de HCl qu'on trouve égal à 4,9ml.

$V_2 - V_1$: le volume ayant servi à neutraliser NaH_2PO_4 .

On trouve $V_2 = 7,2ml$ et P_2O_5 % final = 22,8%

Donc on a $P_2O_5 / P_2O_5\text{total} = 22,8/41,4 = 55\%$.

La solubilité du phosphate dicalcique synthétisé est de 55% donc on peut le considérer comme un bon engrais qui servira d'aliment pour le bétail.



Chapitre VII

Etude thermodynamique de la réaction

VII. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION:

On se propose de calculer théoriquement la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par cette réaction qui pourra être utile dans la détermination du bilan thermique lors du dimensionnement d'un réacteur.

Nous possédons les données thermodynamiques suivantes: [19]

- ◆ Chaleur de formation de la chaux: $\Delta H^{\circ}_f = 305,329 \text{ Kcal/mole}$.
- ◆ Chaleur de formation du phosphate dicalcique dihydraté: $-576,0 \text{ Kcal/mole}$.

ΔH°_R (de la réaction est calculé d'après la loi de Hess:

$\Delta H^{\circ}_R = -576 - [-235,8 - 305,29] = -34,91 \text{ Kcal/mole}$, donc la réaction est exothermique.

La chaleur de la réaction qui nous intéressera est celle calculée dans les conditions optimales; c'est-à-dire à 40°C .

On a les données thermodynamiques suivantes:

- ◆ Chaleur spécifique de la chaux éteinte: $c_p = 21,3564 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{C}$ pour des températures allant de 3 à 100°C .
- ◆ Chaleur spécifique de l'acide phosphorique: $c_p = 68,306 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{C}$.

D'après la loi de Kirchoff, on aura:

$$\Delta H_R(40^{\circ}\text{C}) = \Delta H_R(25) + \int_{298}^{313} \Delta c_p dt$$

On trouve la chaleur échangée à cette température égale à $-36,61 \text{ Kcal/mole}$.

Chapitre VIII

Analyse de la composition du produit final

VIII. ANALYSE DE LA COMPOSITION DU PRODUIT FINAL: [19]

Ces analyses se révèlent primordiales pour savoir s'il n'y a pas de nouveaux composés autre que celui désiré dû à des réactions parasites ou des impuretés de départ.

VIII.1. Analyse à l'infrarouge:

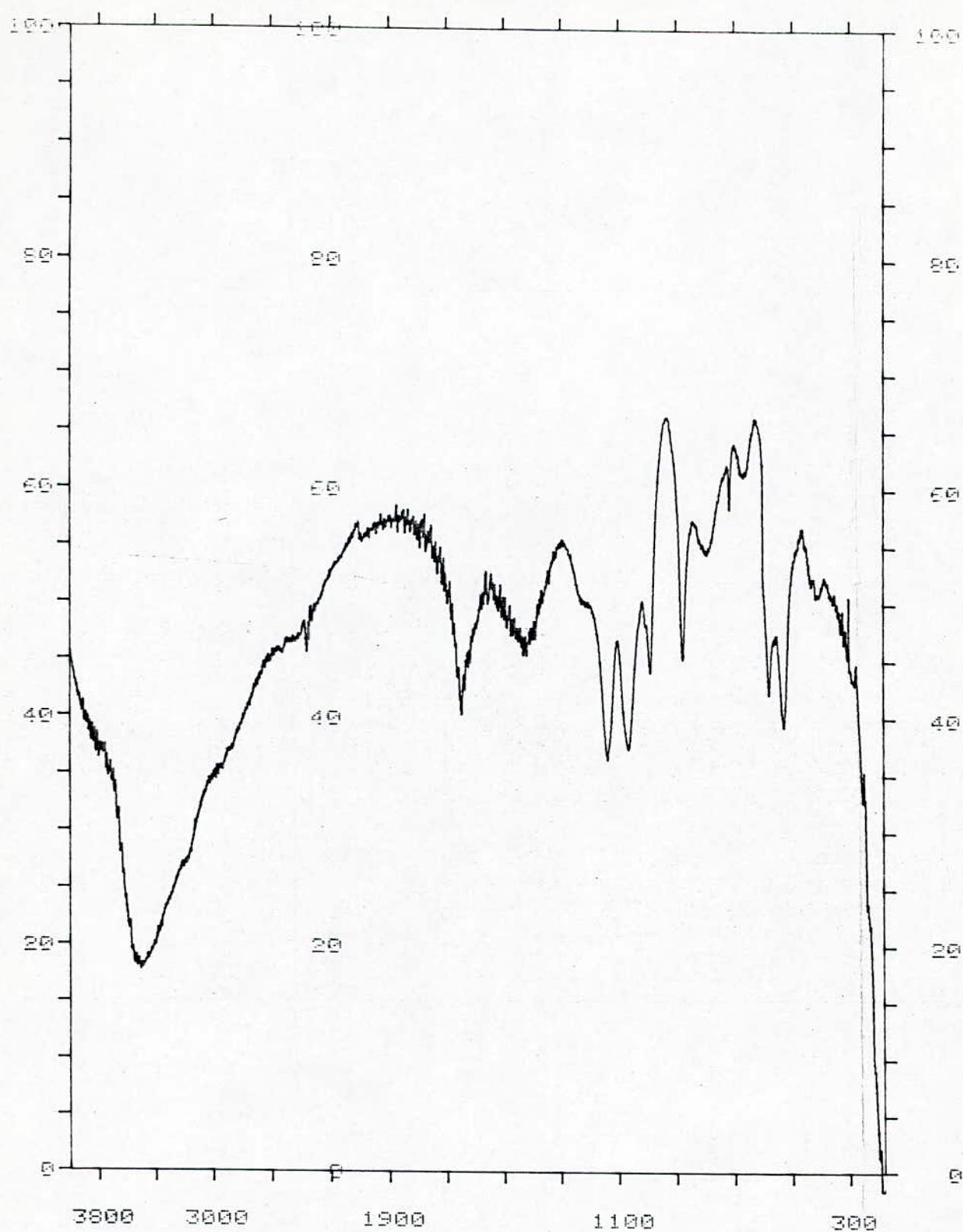
Les échantillons du phosphate dicalcique dihydraté ont été analysées par infrarouge avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer.983.

VIII.1.A. Les conditions opératoires de l'appareil:

- ◆ Scan Mode 4
- ◆ Noise Filter 1
- ◆ Résolution 3.0
- ◆ Ordinate Mode T%
- ◆ Ordinate High 66.30
- ◆ Ord Low 0.05
- ◆ Rance 4000 - 100
- ◆ ABS - Scale 0.25

Nous obtenons le spectre schématisé par la figure VIII.1.

Le dépouillement du spectre révèle la présence des groupements suivants avec leurs bandes d'absorption respectives:



Spectre du phosphate analysé par infrarouge

Bande d'absorption (Cm^{-1})	Groupement associé
3439	H_2O de constitution
2857 - 2350	P-O-H
1712	P=O
1693 - 1632	P=O d'élongation
1135	PO_4^{-3}
895	P-O
406	HPO_4^{-2}

Cette analyse qui nous permet de connaître les groupements et les différentes liaisons entrant dans la constitution du phosphate obtenu nous nous permet pas de conclure que notre produit est pur. Pour cela nous procédons à un autre type d'analyse qui est l'analyse au rayon 'X' par diffractométrie.

VIII.2. Analyse par diffractométrie à rayon 'X':

VIII.2.A. Principe:

On utilise un rayonnement 'X' monochromatique et un échantillon polycristallin. En admettant que la partie irradiée de la préparation contienne un grand nombre de cristallites à orientation parfaitement statistique, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présentent au faisceau une famille de (hkl) donnée, sous une incidence θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n, c'est-à-dire:

$$\sin\theta = n\lambda/2dhkl$$

Le lieu des rayons diffractés est un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident et pour demi-angle au sommet l'angle 2θ

VIII.2.B. Exploitation des diagrammes:

En faite, il existe deux méthodes de diffractométrie:

La méthode dite debye-sherrer ou le diagramme se présente sous forme de raies symétriques, mesurées dans le plan équatorial du diagramme obtenu à l'aide d'une chambre D-S de rayons. La figure VIII.2.1 montre que $2S=4r\theta$

On obtient : $d_m = dhkl/n = \lambda/2\sin\theta$

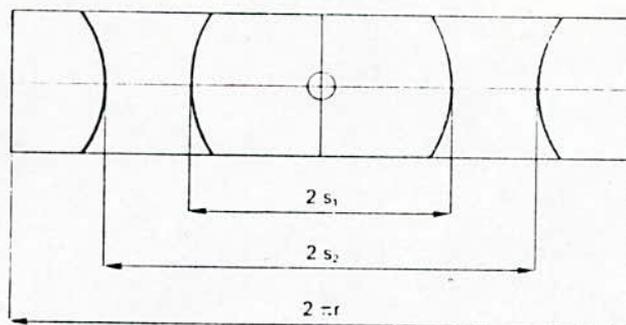


Fig VIII.2.1 : Interprétation d'un diagramme Debye-Sherrer

La méthode du papier et non pas du film où on obtient des pics différents en fonction des angles de diffraction θ . On choisit le pic le plus intense, on lui attribut la valeur de 100%, on détermine sa distance réticulaire (dm) correspondante, on consulte le répertoire des données qui donne, suivant les pages, la distance maximale (dm) du pic le plus intense. Puis, on prend les deux autres pics les plus intenses ($d2$) et ($d3$) et on cherche le composé qui vérifie ces trois distances à $0,1A^\circ$ près.

Une fois le composé identifié, on consulte sa fiche correspondante qui donne son spectre total et on doit vérifier que pour tous les pics on obtient une correspondance totale des deux tableaux: l'expérimental et la fiche étalon. [20]

VIII.2.C. Equipement utilise:

On utilise:

- ◆ Un diffractomètre Philips composé d'un générateur de haute tension PW1830, tension 40KV, 30mA.
- ◆ Un tube scellé en anticathode en cuivre $\lambda = 1,54A^\circ$.
- ◆ La vitesse d'analyse est de 0,02deg/s.
- ◆ La durée d'analyse est de 54mn.
- ◆ L'angle de balayage 2θ est de 5° à 65° .
- ◆ Baie de mesure électronique PW1710 et un logiciel d'exploitation.

Le schéma ci-dessous illustre l'équipement utilisé:

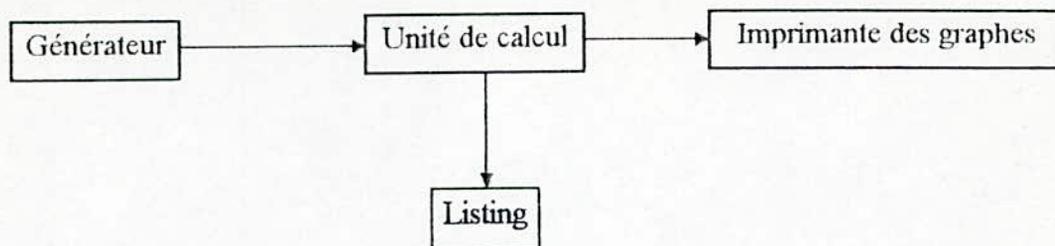


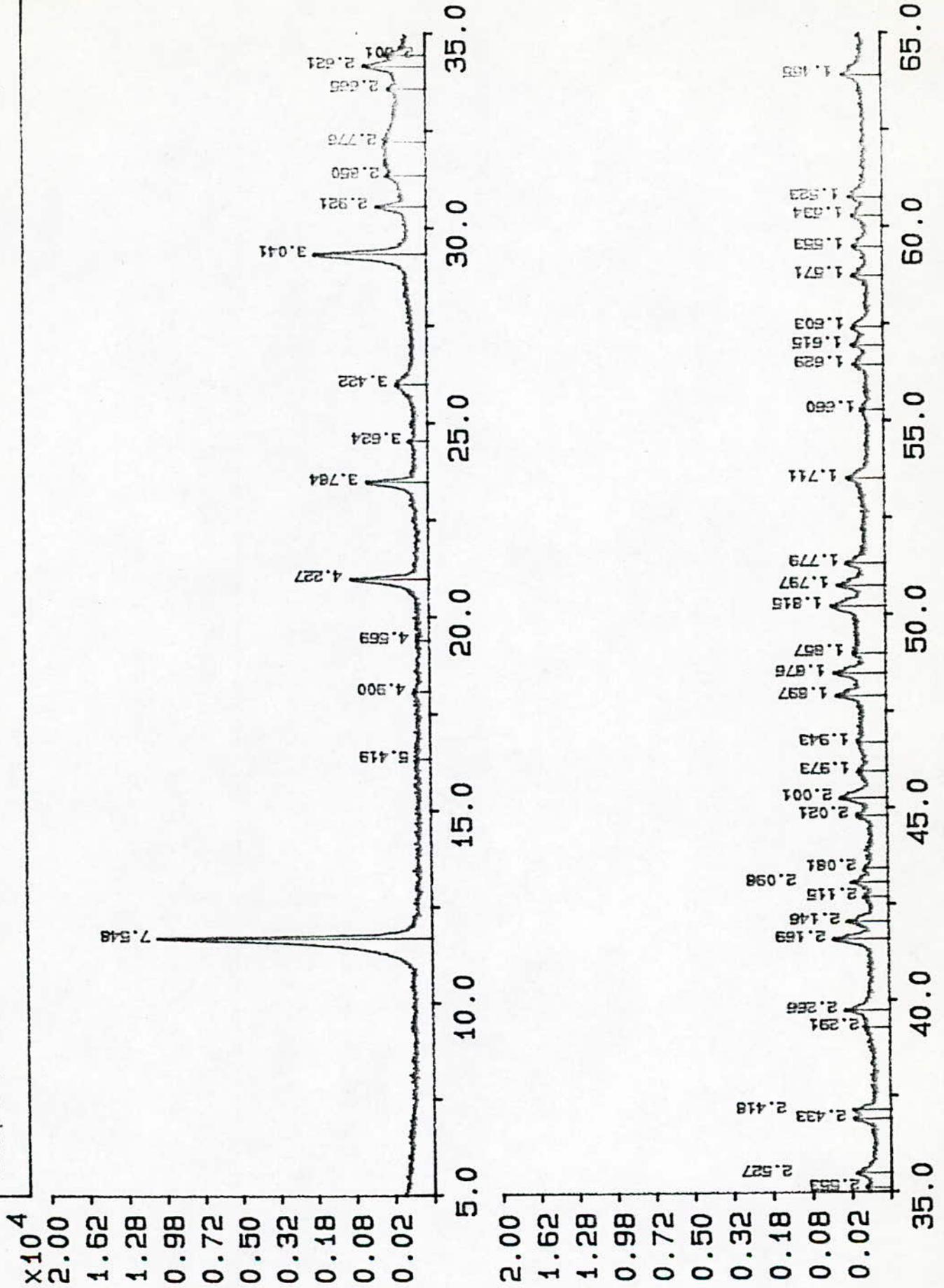
Schéma illustratif de l'équipement utilisé

VIII.2.D. Résultats et discussion:

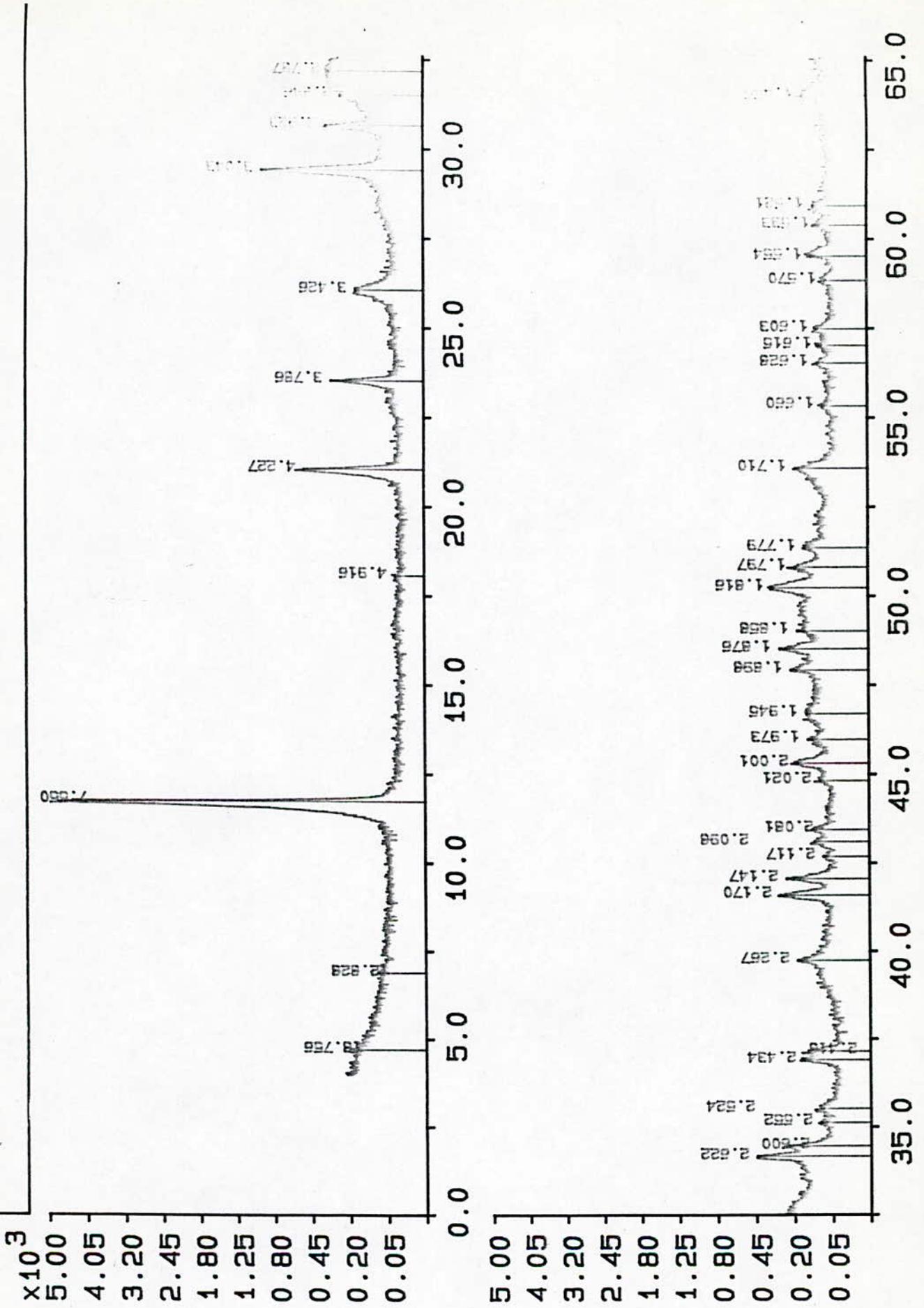
L'analyse plus poussée au rayon 'X' nous a permis de déceler des quantités infimes de la chaux ainsi que de la calcite que l'analyse infrarouge n'a pas permis de déterminer.

Nous attribuons cela aux impuretés présentes probablement dans la chaux utilisée qui n'est pas pure à 100%; cette présence peut être mise en évidence en faisant réagir le produit avec l'acide chlorydrique qui produit une effervescence due à la présence de la calcite. Alors qu'une trace du fluor (élément toxique) n'a pas été décelée et le produit s'agit bien de la bruchite. Les deux spectres réalisés, l'un par un phosphate dicalcique pur, l'autre est pour le produit synthétisé pour voir la différence.

Par contre, on ne peut déterminer la structure de notre cristal car il existe deux phases (impuretés), or la règle primordiale pour identifier la structure d'un cristal est que le corps à étudier soit pur et ne contient qu'une phase.



Spectre du produit pur analysé par rayons 'X'



Spectre du produit analysé par rayons 'X'

Conclusion Générale et perspectives

IX. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES:

Notre étude a mis en évidence l'influence de la concentration de l'acide phosphorique sur la cinétique de la réaction de production du phosphate dicalcique utilisé comme aliment pour le bétail et cela pour des températures de 30°C et 40°C; En effet, le temps joue un rôle très important dans l'industrie.

L'analyse aux rayons 'X' et à l'infrarouge nous a permis de ne déceler aucune trace de fluor dont on doit toujours vérifier la non présence. Aussi, nous avons vérifié l'efficacité biologique du produit synthétisé.

Nous proposons, afin de parfaire ce travail, d'étudier la production de cet engrais à l'échelle industrielle en exploitant les données cinétiques et thermodynamiques que nous avons déterminé à l'échelle du laboratoire et par calcul.

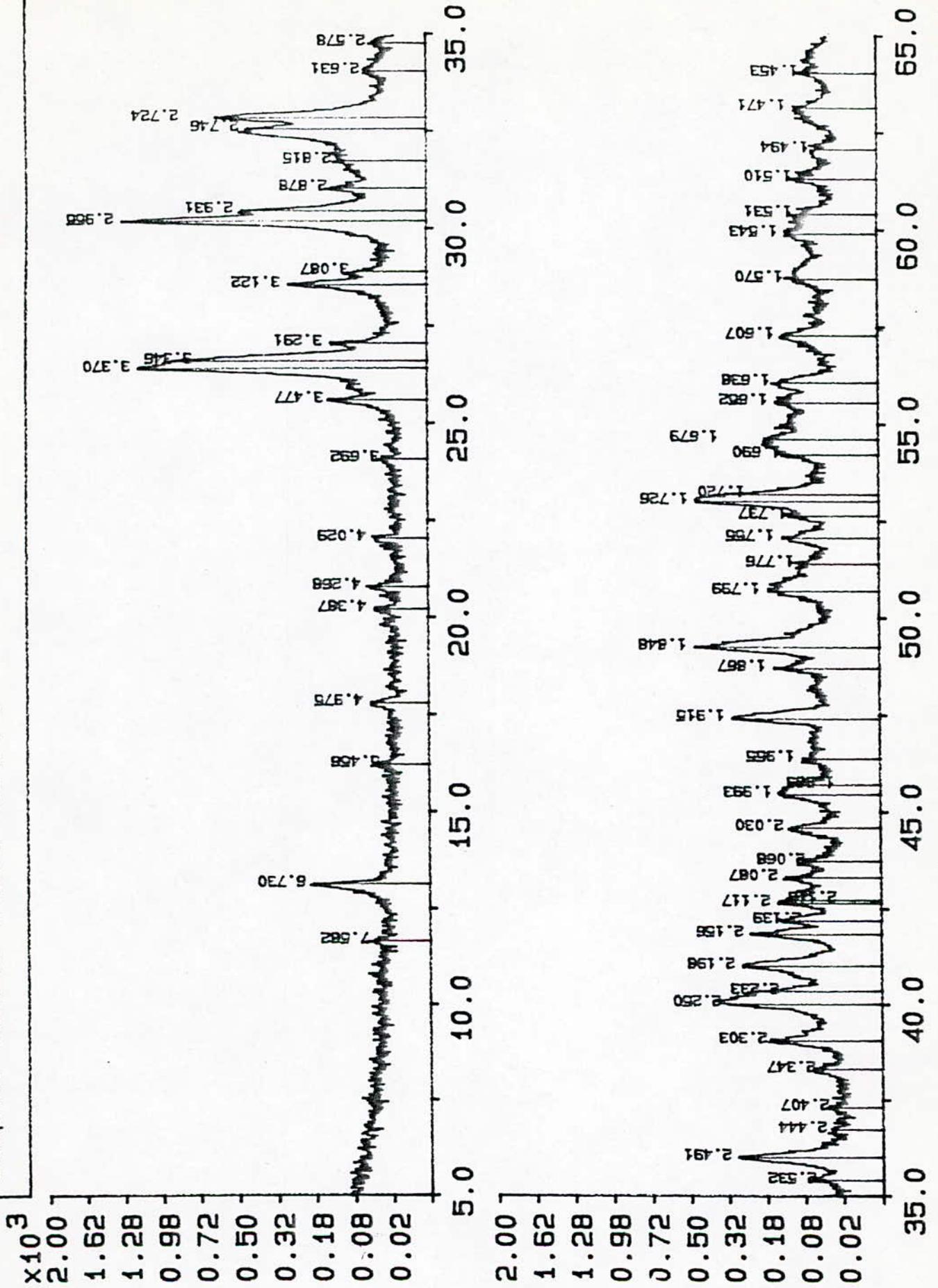


Bibliographie

1. **R. Dumon**
Le phosphore et les composés phosphoriques
Edition masson, Paris, 1980
2. **R. Gervy**
Les phosphates et l'agriculture
Edition Dunod, Paris, 1970
3. **A. Lawrence**
Les mineraix
I.N.A, Alger, 1985
4. **H. Waggaman**
Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers
Edition Reinhold, New-York, 1952
5. **A. Bakati**
Contribution à l'étude de la terminaison des condition optimales de la production du superphosphate triple.
Projet de fin d'étude, E.N.P, 1985
6. **L. Taibi**
Etude de l'assimilabilité des thermophosphates obtenus avec les phosphates de Djebel-Onk.
Doctorat 3^{ème} cycle, U.S.T.A, 1978
7. **P. Duyleux et A.S. Dupin**
Contribution à l'étude cinétique de la déshydratation du phosphate bicalcique
Bulletin de la société chimique de France n°3, 1967
8. **T.S.Lee, L. Gunnarsillen**
Chemical equilibrium in analytical chemistry
Interscience publishers, New-York, 1959
9. **Y. Khodakov, D. Epstein, P. Gloriosov**
Chimie minérale
Edition MIR, Moscou, 1982
10. **V. Alexeev**
Analyse qualitative et quantitative
Edition MIR, Moscou, 1981
11. **L. Ladj**
Contribution à l'étude de la solubilité des phosphates Algériens defluorés
Projet de fin d'étude, E.N.P, 1989

12. **Claude Ghirardi, Pierre Lerch**
Précipitation en milieu dilué des orthophosphates calciques basiques
Bulletin de la société chimique de France n°242, 1967
13. **L. Benbahmed**
Adoucissement de la résine échangeuse d'ions: Duolite C-30
Projet de fin d'étude E.N.P, 1987
14. **E.B. Melnikov**
Technologie des matériaux non organiques
Edition MIR, Moscou, 1968
15. **Robert Bauwens, Claude Blaquièrè**
Procédé de fabrication continue et directe par voie humide d'acide phosphorique concentré.
Brevet d'invention n°1.498.272, 1967
16. **I. Gueguen**
Valeur comparée des phosphates minéraux comme source de phosphore pour les animaux.
Annales zootechniques, Paris, 1961
17. **Vincent Sauchelli**
Chemistry and technology of fertilizers
American chemical society, Reinhold publishing corporation, Baltimore, 1960
18. **L.Z. Arseneev**
La technologie des sels minéraux
Tome II, 3^{ème} édition, Edition Chimie, Moscou, 1970
19. **G. Socrates**
Infrared characteristics group frequencies
Johley and Sows, 1980
20. **Powder diffraction file inorganic phases**
International center diffraction data, 1990

Annexes



Spectre à rayons 'X' du phosphate bicalcique totalement déshydraté (Monéite)

*Les différentes données détaillant les diagrammes à rayons 'X' ainsi que les
fiches A.S.T.M correspondants à chaque composé analysé*

9- 80: CaHPO₄ MONETITE, SYN Inorg Min J

D spacing	I	D spacing	I	D spacing	I	D spacing	I
2.95813	100	3.34965	74	3.37105	70		
6.73812	14	2.91260	4	2.23450	10	1.86916	6
5.43158	4	2.88147	8	2.21611	4	1.85031	20
4.98996	4	2.86607	4	2.19928	12	1.83513	4
4.48037	2	2.84316	2	2.18952	4	1.79938	6
4.38044	4	2.76299	10	2.16054	12	1.79253	4
4.27036	4	2.75386	20	2.13874	6	1.77213	2
4.03129	4	2.72129	34 B	2.11718	8	1.75529	6
3.70021	4	2.58057	4	2.10515	4	1.73747	4
3.48096	14	2.53237	4	2.08922	6	1.72532	20 B
3.37105	70	2.49976	16 B	2.06949	4	1.70340	2
3.34965	74	2.48847	2	2.03188	6	1.69145	6
3.33079	16	2.44233	2	2.01271	2	1.68388	6
3.30045	10	2.41110	2	1.99623	6	1.67849	6
3.13049	20	2.35152	4	1.98617	6	1.66668	4
3.10049	6	2.30537	10	1.95874	2	1.65175	6
2.98630	2	2.28633	2	1.93657	2	1.64326	6
2.95813	100	2.25163	16	1.91466	16	1.62011	2
2.93624	34	2.24162	6	1.88461	2	1.60863	6

72 lines in pattern from 1990 PDF data base: APDINO:

Accessed 13 times

Copyright JCPDS

9- 77: CaHPO₄.2H₂O BRUSHITE, SYN Inorg Min *

D spacing	I	D spacing	I	D spacing	I	D spacing	I
7.56970	100	4.24016	100	3.04996	74		
7.56970	100	2.66984	4	2.25163	2	1.89897	2
4.93036	2	2.64716	4	2.17154	20	1.88819	4
4.24016	100	2.62302	50	2.14825	16	1.87746	14
3.80031	8	2.60253	30	2.11986	2	1.85854	8
3.74977	1 S	2.55384	4	2.09982	6	1.85501	1 S
3.63028	2	2.53237	2	2.08394	10	1.81890	20
3.04996	74	2.51927	4	2.02163	4	1.79938	10
2.92833	50	2.43448	14	2.00129	10	1.78004	4
2.85458	10	2.42042	16	1.97615	6	1.74747	2
2.79619	2	2.26746	4	1.94271	2		

39 lines in pattern from 1990 PDF data base: APDINO:

Accessed 14 times

Copyright JCPDS

4- 733: Ca(OH)₂ PORTLANDITE, SYN

Inorg Min I

D spacing	I	D spacing	I	D spacing	I	D spacing	I
2.62817	100	4.90098	74	1.92680	42		
4.90098	74	1.63376	1	1.17640	3	0.93722	1
3.11116	23	1.55722	3	1.14333	11	0.89761	1
2.62817	100	1.48431	13	1.12777	2	0.88416	2
2.44706	3	1.44923	13	1.06004	12	0.87578	1
1.92680	42	1.31391	8	1.03621	5	0.86240	2
1.79595	36	1.22835	1	1.01415	7	0.84911	6
1.68712	21	1.21065	1	0.95495	4	0.81425	5

28 lines in pattern from 1990 PDF data base: APDINO:

Accessed 6 times

Copyright JCPDS

5- 586: CaCO₃ CALCITE, SYN

Inorg Min *

D spacing	I	D spacing	I	D spacing	I	D spacing	I
3.03543	100	2.28487	18	2.09451	18		
3.86054	12	1.58688	2	1.24704	1	1.01161	2
3.03543	100	1.52496	5	1.23457	2	0.98960	1 S
2.84506	3	1.51796	4	1.17989	3	0.98452	1
2.49492	14	1.51000	3	1.15374	3	0.97860	1
2.28487	18	1.47255	2	1.14247	1	0.97691	3
2.09451	18	1.43958	5	1.12432	1 S	0.96508	2
1.92680	5	1.42231	3	1.06089	1	0.96339	4
1.91344	17	1.35633	1	1.04727	3	0.95579	1 S
1.87509	17	1.33872	2	1.04471	4	0.94313	2
1.62640	4	1.29658	2	1.03536	2	0.93722	2
1.60447	8	1.28389	1	1.02348	1 S		

43 lines in pattern from 1990 PDF data base: APDINO:

Accessed 369 times

Copyright JCPDS

Listed DI file name : CAHC.DI

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/Imax (%)	Type			Sign
							A1	A2	Ot	
1	11.6625	0.12	12.	31.	7.5818	1.01	X	X		1.32
2	13.1450	0.10	164.	26.	6.7298	13.53	X	X		3.16
3	16.2325	0.20	12.	17.	5.4561	1.01	X	X		0.81
4	17.8150	0.20	28.	16.	4.9748	2.32	X	X		2.04
5	20.2250	0.12	20.	14.	4.3871	1.67	X	X		1.48
6	20.7975	0.16	32.	14.	4.2676	2.68	X	X		1.95
7	22.0425	0.16	29.	14.	4.0293	2.41	X	X		1.74
8	24.0850	0.16	18.	12.	3.6921	1.46	X	X		1.10
9	25.6025	0.14	123.	12.	3.4766	10.17	X	X		3.09
10	26.4300	0.10	1142.	12.	3.3696	94.34	X	X		4.47
11	26.6200	0.10	900.	12.	3.3459	74.32	X	X		1.51
12	27.0750	0.10	106.	12.	3.2907	8.76	X	X		2.00
13	28.5700	0.12	237.	12.	3.1218	19.58	X	X		4.27
14	28.9025	0.12	59.	12.	3.0867	4.90	X	X		1.07
15	30.2175	0.16	1211.	12.	2.9553	100.00	X	X		18.62
16	30.4775	0.08	441.	12.	2.9307	36.41	X	X		1.20
17	31.0450	0.10	119.	12.	2.8784	9.81	X	X		1.58
18	31.7575	0.32	88.	12.	2.8154	7.30	X	X		0.95
19	32.5775	0.10	424.	12.	2.7464	35.04	X	X		1.26
20	32.8575	0.12	581.	12.	2.7236	47.96	X	X		4.47
21	34.0450	0.24	37.	12.	2.6313	3.07	X	X		1.07
22	34.7750	0.12	28.	12.	2.5777	2.32	X	X		1.15
23	35.4250	0.10	48.	12.	2.5319	3.93	X	X		0.85
24	36.0250	0.20	259.	12.	2.4911	21.40	X	X		10.23
25	36.7500	0.12	23.	12.	2.4436	1.90	X	X		0.81
26	37.3250	0.16	21.	12.	2.4072	1.75	X	X		0.93
27	38.3225	0.24	46.	12.	2.3468	3.82	X	X		3.02
28	39.0750	0.10	149.	12.	2.3034	12.29	X	X		1.62
29	40.0400	0.12	310.	12.	2.2500	25.58	X	X		1.51
30	40.3625	0.16	199.	12.	2.2328	16.42	X	X		0.98
31	41.0250	0.10	250.	12.	2.1983	20.61	X	X		1.55
32	41.8600	0.08	213.	12.	2.1563	17.60	X	X		1.66
33	42.2175	0.08	123.	12.	2.1389	10.17	X	X		1.05
34	42.6675	0.08	119.	12.	2.1174	9.81	X			0.91
35	42.7600	0.16	108.	12.	2.1130	8.93	X	X		4.07
36	43.3275	0.06	114.	12.	2.0866	9.45	X	X		1.20
37	43.7425	0.20	64.	12.	2.0678	5.28	X	X		2.04
38	44.6100	0.12	96.	12.	2.0296	7.93	X	X		1.20
39	45.4675	0.20	123.	12.	1.9933	10.17	X	X		2.04
40	45.7250	0.24	98.	12.	1.9826	8.09	X	X		1.35
41	46.3975	0.24	52.	12.	1.9555	4.28	X	X		0.79
42	47.4350	0.14	276.	12.	1.9151	22.75	X	X		4.37
43	48.7250	0.10	114.	12.	1.8674	9.45	X	X		1.20
44	49.2650	0.12	420.	12.	1.8481	34.70	X	X		4.27
45	50.7050	0.24	137.	12.	1.7990	11.30	X	X		2.57
46	51.4150	0.24	69.	12.	1.7758	5.69	X	X		0.83
47	52.0825	0.20	106.	12.	1.7546	8.76	X	X		2.40
48	52.6525	0.12	88.	12.	1.7369	7.30	X	X		1.48
49	53.0225	0.10	433.	12.	1.7257	35.72	X			2.09
50	53.2025	0.10	346.	12.	1.7245	28.57		X		1.00
51	54.2275	0.12	110.	12.	1.6901	9.10	X	X		0.81
52	54.6275	0.32	154.	12.	1.6787	12.70	X	X		3.72
53	55.5800	0.08	132.	12.	1.6522	10.92	X			0.79
54	56.0850	0.28	128.	12.	1.6385	10.54	X	X		5.13
55	57.2900	0.20	112.	12.	1.6069	9.28	X	X		2.29
56	58.7450	0.16	86.	12.	1.5705	7.14	X	X		0.83
57	59.9125	0.24	100.	12.	1.5426	8.26	X	X		2.57
58	60.4325	0.32	71.	12.	1.5306	5.83	X	X		1.48
59	61.3375	0.10	85.	12.	1.5102	6.99	X			0.85
60	62.0825	0.24	42.	12.	1.4938	3.49	X	X		0.79
61	63.1550	0.20	77.	12.	1.4710	6.39	X	X		1.55
62	64.0500	0.20	56.	12.	1.4526	4.64	X	X		1.10